



(21) 申请号 202080089442.1

(22) 申请日 2020.10.19

(30) 优先权数据

16/662,616 2019.10.24 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.06.22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2020/056270 2020.10.19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/080901 EN 2021.04.29

(71) 申请人 凯姆克思动力有限责任公司

地址 美国马萨诸塞州

(72) 发明人 A·W·普伦 S·斯里拉穆鲁

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

专利代理师 彭立兵 林柏楠

(51) Int.Cl.

C01G 53/00 (2006.01)

C01G 53/04 (2006.01)

H01M 4/525 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/131 (2006.01)

H01M 10/052 (2006.01)

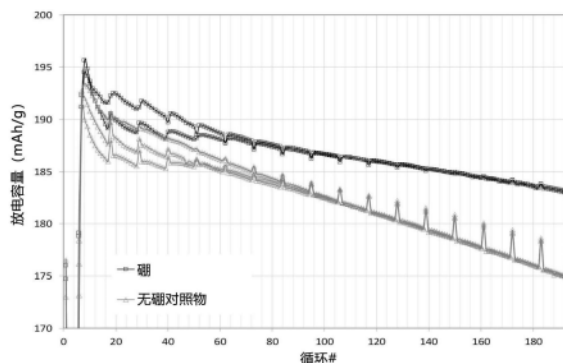
权利要求书2页 说明书11页 附图5页

(54) 发明名称

用于锂离子电池组阴极合成的前体材料

(57) 摘要

提供了用于合成锂离子电池的锂离子阴极活性材料的前体材料的粒子,其包含:式 MO_x 的非锂化镍氧化物粒子,其中M包含80原子%或更多的Ni,并且其中x为0.7至1.2,M任选在 MO_x 晶体结构中不包括硼;和与非锂化镍氧化物粒子互混、涂布在非锂化镍氧化物粒子上、存在于非锂化镍氧化物粒子内或其组合的改性剂氧化物,其中所述改性剂氧化物与非锂化镍氧化物缔合,以致在500°C下煅烧2小时导致2纳米或更小的通过XRD测得的微晶生长。也提供了使用前体镍氧化物形成电化学活性粒子的方法。



1. 一种用作用于合成锂离子电池的锂离子阴极活性材料的前体材料的粒子,其包含:
式 MO_x 的非锂化镍氧化物粒子,其中M包含80at%或更多的Ni,并且其中x为0.7至1.2,M
任选在 MO_x 晶体结构中不包括硼;和

与非锂化镍氧化物粒子互混、涂布在非锂化镍氧化物粒子上、存在于非锂化镍氧化物
粒子内或其组合的氧化硼,其中氧化硼与非锂化镍氧化物缔合,以致在500℃下煅烧2小时
导致2纳米或更小的通过XRD测得的微晶生长。

2. 权利要求1的粒子,其中镍以总M的92原子%或更多存在。

3. 权利要求1的粒子,其中镍以总M的99原子%或更多存在。

4. 权利要求1的粒子,其中氧化硼以相对于非锂化镍氧化物粒子计小于1wt%存在。

5. 权利要求4的粒子,其中氧化硼以0.25wt%或更少存在。

6. 权利要求1的粒子,其中M包含Ni和一种或多种以下元素:Mg、Sr、Co、Al、Ca、Cu、Zn、
Mn、V、Ba、Zr、Ti、Nb、Ta、Cr、Fe、Mo、W、Hf、B或它们的任何组合。

7. 权利要求1的粒子,其中M包含Ni和Co。

8. 权利要求1的粒子,其中所述非锂化镍氧化物粒子具有小于30nm、任选小于25nm、任
选小于20nm的如通过X-射线衍射测得的平均微晶尺寸。

9. 权利要求8的粒子,其中Ni以92原子%或更多存在。

10. 权利要求9的粒子,其中M包含Ni和一种或多种以下元素:Mg、Sr、Co、Al、Ca、Cu、Zn、
Mn、V、Ba、Zr、Ti、Nb、Ta、Cr、Fe、Mo、W、Hf、B或它们的任何组合。

11. 权利要求10的粒子,其中氧化硼以相对于非锂化镍氧化物粒子计小于1wt%存在。

12. 权利要求1的粒子,其不含任何在1大气压和25℃下可溶于水的组分。

13. 一种粒子,其包含式 MO_x 的非锂化镍氧化物,其中M包含80at%或更多的Ni,并且其
中x为0.7至1.2;和

与非锂化镍氧化物互混以形成互混粒子的氧化硼,所述互混粒子通过将氧化硼与非锂
化氢氧化镍在大约600℃或更低的温度下煅烧大约6小时或更短的煅烧时间形成。

14. 权利要求13的粒子,其中所述温度为大约500℃或更低。

15. 权利要求13的粒子,其中所述煅烧时间为大约5小时或更短。

16. 权利要求13的粒子,其中氧化硼以相对于非锂化镍氧化物计小于1wt%存在。

17. 权利要求16的粒子,其中氧化硼以0.25wt%或更少存在。

18. 权利要求13的粒子,其中镍以总M的92原子%或更多、任选99原子%或更多存在。

19. 权利要求13-18任一项的粒子,其中M包含Ni和一种或多种以下元素:Mg、Sr、Co、Al、
Ca、Cu、Zn、Mn、V、Ba、Zr、Ti、Nb、Ta、Cr、Fe、Mo、W、Hf、B或它们的任何组合。

20. 权利要求19的粒子,其中M包含Ni和Co。

21. 权利要求13-18任一项的粒子,其中所述非锂化镍氧化物粒子具有小于30nm、任选
小于25nm、任选小于20nm的如通过X-射线衍射测得的平均微晶尺寸。

22. 一种形成适用于二次电池组的阴极的电化学活性粒子的方法,其包含:

互混氧化硼和式 $\text{M}(\text{OH})_x$ 的非锂化氢氧化镍的粒子,其中M包含80at%或更多的Ni,并且
其中x为1.7至2.3,以形成前体混合物;

在大约600℃或更低的煅烧温度下煅烧所述前体混合物大约6小时或更短的煅烧时间,
以形成第一煅烧产物;

将第一煅烧产物与锂源合并,和煅烧第一煅烧产物和锂源以形成电化学活性粒子。

23. 权利要求22的方法,其进一步包含:

将所述电化学活性粒子浸渍在仅含Co或包含Co和Al的工艺溶液中;在浸渍后干燥所述电化学活性粒子;和

在干燥后热处理所述电化学活性粒子以形成其中晶粒间界中的Co、Al或两者的浓度大于微晶中的Al、Co或两者的浓度的粒子。

24. 权利要求22或23的方法,其中镍以总M的92原子%或更多存在。

25. 权利要求24的方法,其中镍以总M的99原子%或更多存在。

26. 权利要求22或23的方法,其中氧化硼以相对于非锂化镍氧化物粒子计小于1wt%,任选0.25wt%或更少存在。

27. 权利要求22或23的方法,其中M包含Ni和一种或多种以下元素:Mg、Sr、Co、Al、Ca、Cu、Zn、Mn、V、Ba、Zr、Ti、Nb、Ta、Cr、Fe、Mo、W、Hf、B或它们的任何组合。

28. 权利要求22或23的方法,其中M包含Ni和Co。

29. 权利要求22或23的方法,其中第一煅烧产物具有小于30nm、任选小于25nm、任选小于20nm的如通过X-射线衍射测得的平均微晶尺寸。

30. 权利要求29的方法,其中Ni以92原子%或更多存在。

31. 权利要求30的方法,其中M包含Ni和一种或多种以下元素:Mg、Sr、Co、Al、Ca、Cu、Zn、Mn、V、Ba、Zr、Ti、Nb、Ta、Cr、Fe、Mo、W、Hf、B或它们的任何组合。

32. 权利要求31的方法,其中氧化硼以相对于非锂化镍氧化物粒子计小于1wt%存在。

33. 一种电极,其将通过权利要求23-32任一项的方法制成的电化学活性粒子和粘合剂合并,将所述电化学活性粒子和粘合剂涂布到集流体上。

34. 一种锂离子电池组,其包含通过权利要求23-32任一项的方法制成的电化学活性粒子。

用于锂离子电池组阴极合成的前体材料

[0001] 对相关申请的交叉引用

[0002] 本申请基于2019年10月24日提交的第16/662,616号美国专利申请,并要求其优先权,其整个内容经此引用并入本文。

[0003] 领域

[0004] 本公开涉及锂镍氧化物基阴极材料的前体材料。

[0005] 背景

[0006] 已经为锂离子电池组 (battery) 阴极开发了基于层状结构镍酸锂 (LiNiO_2) 的材料,因为它们通常具有比过去占主导地位的 LiCoO_2 阴极材料更低的成本、更高的容量和更高的倍率性能。遗憾地,化学计量的 LiNiO_2 的电化学性能差,性能随着循环而迅速衰退。为了解决这些缺点,已经将非镍元素添加剂(如Co和Mn)配制到 LiNiO_2 中,以便能够实现可再现的合成并改进锂离子电池组中的阴极材料的循环性能。随着对能量密度的要求提高,当前的研究集中于减少稳定剂元素如Co的量,以在保持循环性能的同时获取高Ni材料的容量。但是,具有低Co含量的 LiNiO_2 材料难以合成。所得阴极材料的品质也在很大程度上取决于金属氢氧化物前体材料的品质。

[0007] 由此,需要新型前体材料以解决对具有长循环寿命的高容量材料的需求。

[0008] 概述

[0009] 提供以下概述以利于理解本公开独有的一些创新特征而无意作为完整描述。通过将整个说明书、权利要求书、附图和摘要作为一个整体,可获得对本公开的各种方面的充分认识。

[0010] 提供了可用于合成锂离子电池 (cell) 阴极中所用的最终电化学活性材料的粒子。该粒子包括:式 MO_x 的非锂化镍氧化物粒子,其中M包含80原子%或更多的Ni,并且其中x为0.7至1.2,其中M任选在 MO_x 晶体结构中不包括硼;和与非锂化镍氧化物粒子互混、涂布在非锂化镍氧化物粒子上、存在于非锂化镍氧化物粒子内或其组合的氧化硼,其中氧化硼与非锂化镍氧化物缔合 (associate),以致在500°C下煅烧2小时导致2纳米或更小的通过XRD测得的微晶生长和任选地尺寸小于20nm的微晶。该粒子提供了电化学活性阴极材料的新合成路线,其利用这些材料的优异容量促进高Ni含量的使用,同时促进长循环寿命。

[0011] 附图简述

[0012] 附图中阐述的方面是说明性和示例性的并且无意限制由权利要求书界定的主题。可在联系以下附图阅读时理解示例性方面的以下详述,其中:

[0013] 图1是滴定曲线,其表明硼物质是水溶性的并且不在由本文提供的前体粒子合成的阴极材料的微晶或晶体结构内;

[0014] 图2图解用根据本文提供的一些方面的粒子制成的阴极材料的循环寿命,在具有石墨阳极的钮扣型全电池 (full cell) 中在45°C下测量;

[0015] 图3图解与图2中的循环寿命数据对应的阻抗增加。

[0016] 图4图解使用标准氢氧化物前体但在添加氧化硼的情况下制成的阴极材料的循环寿命,在具有石墨阳极的钮扣型全电池中在45°C下测量;

[0017] 图5图解与图4中的循环寿命数据对应的阻抗增加。

[0018] 详述

[0019] 本文公开了用于合成适用于锂离子电池的电化学活性阴极材料的前体材料。该前体材料含有包含硼的镍基氧化物粒子,所述硼任选作为氧化硼。这样的前体材料可用于合成锂离子电池组的最终锂化阴极材料。已经发现,由含有上列元素的此类镍氧化物制成的阴极材料的电化学性能大幅改进。

[0020] 本文所用的术语“非锂化”(non-lithiated)被定义为在粒子中不存在Li和在粒子中不存在任何先前的锂,以使粒子的所得结晶度不通过结构或组成中的Li的存在界定。

[0021] 通常,金属氧化物不优选作为用于合成锂离子电池组的高镍阴极材料的前体,因为所得阴极材料表现出差的电化学性能。锂源(如LiOH)与金属氧化物的反应可导致形成层状金属氧化物;但是,锂源与金属氧化物的反应速率通常较慢。随着时间和温度的增加,金属氧化物的初级微晶(primary crystallite)尺寸迅速增加。随着金属氧化物的初级微晶尺寸增加,与锂的反应速率进一步降低。因此,由金属氧化物形成的层状锂金属氧化物具有差的结晶质量(具有许多晶体缺陷)。

[0022] 通过在高温下长时间煅烧,可改进层状锂金属氧化物的质量。但是,随着前体材料(和因此阴极材料)的镍含量增加,必须限制最大时间和最大温度以降低层状金属氧化物的分解倾向。由于这些原因,阴极材料的合成通常从沉淀的金属氢氧化物前体开始,其随后与锂源混合并煅烧。

[0023] 甚至在由金属氢氧化物合成锂化氧化物中的煅烧步骤的过程中,也可发生如上所述的类似问题。基本上,在由金属氢氧化物前体合成阴极材料的过程中发生两个平行反应。第一个是金属氢氧化物的脱水以形成金属氧化物,第二个是金属氢氧化物和/或氧化物的锂化以形成层状锂化金属氧化物结构。通常,锂源与金属氧化物的总反应速率比锂与金属氢氧化物的反应速率慢。最初,形成具有一定初级微晶尺寸的金属氧化物。但是,随着时间和温度的增加,金属氧化物的微晶尺寸迅速增加。随着金属氧化物的初级微晶尺寸增加,与锂的反应速率进一步降低。因此,由金属氧化物形成的层状锂金属氧化物的质量比由金属氢氧化物形成的层状锂金属氧化物差(具有许多晶体缺陷)。如上所述,用金属氧化物难以合成优质阴极材料。

[0024] 本发明人现在已经制成可锂化形成锂离子电池组的阴极中所用的电化学活性粒子的金属氧化物粒子,其没有现有材料的缺点,没有发生显著和不理想的晶体生长并且没有表现出晶体缺陷,由此通过能在较低温度下将金属氧化物锂化来改进性能。所提供的材料将硼的氧化物并入脱水金属氧化物材料中。发现硼的并入产生更容易锂化、品质更一致的氧化物粒子,并且是用于合成锂离子电池组的阴极材料的有利材料前体。

[0025] 提供了式 MO_x 的非锂化镍氧化物粒子,其中M包含80原子%或更多的Ni,并且其中x为0.7至1.2。该粒子进一步包括改性剂,其是硼的氧化物,其中改性剂涂布在粒子上、存在于粒子内或它们的组合。本文所用的术语“存在于…内”不包括改性剂并入粒子的晶体结构中。但是,改性剂可存在于晶间空间中,涂布在粒子上或以其它方式与粒子结合。改性剂的存在使得粒子在500℃下煅烧2小时后具有2纳米(nm)或更小的通过XRD测得的微晶生长和/或任选地等于或低于30nm、任选等于或低于20nm的整体微晶尺寸(平均横截面直径)的性质。微晶生长的这种缺失任选遍及整个粒子,或在粒子的一部分内。

[0026] 式 MO_x 中的M包括或者是Ni。Ni以80原子% (at%) 或更多存在于总M中。任选地, M以等于或大于85原子%、任选90原子%、任选91原子%、任选92原子%、任选93原子%、任选94原子%、任选95原子%、任选96原子%、任选97原子%、任选98原子%、任选99原子%、任选99.5原子%、任选99.6原子%、任选99.7原子%、任选99.8原子%、任选99.9原子%存在。

[0027] M任选包括一种或多种附加金属。第二金属任选是Mg、Sr、Co、Al、Ca、Cu、Zn、Mn、V、Ba、Zr、Ti、Nb、Ta、Cr、Fe、Mo、W、Hf、B或它们的任何组合。附加金属任选以大约0.1at%至大约20at%的量存在。任选地, M包括附加金属, 其是或包括钴, 钴浓度在0.1at%至大约20at%的范围内, 任选在1at%至大约15at%的范围内。在一些方面中, 该附加金属是或包括以大约0.1at%至大约20at%的量存在的Mn。任选地, 该附加金属是或包括以大约0.1at%至大约20at%的量存在的Al。

[0028] 在一些方面中, M包括80at%或更多的Ni、0.1at%至20at%的Co和0.1at%至20at%的Mn。任选地, M包括80at%或更多的Ni和0.1at%至20at%的Co。

[0029] 如本文提供的粒子包括改性剂元素, 其是硼的氧化物。在一些方面中, 改性剂元素涂布在粒子上。“涂布在…上”任选是指完全涂布粒子或部分涂布粒子。在一些方面中, 改性剂元素存在于粒子内。“存在于…内”任选以基本均匀方式存在于粒子各处, 或以变化的浓度分布在整个粒子体积的一部分中。任选地, 改性剂元素既涂布在粒子上又存在于粒子内。

[0030] 改性剂元素任选以1重量%或更小的重量% (wt%) 存在于氧化物粒子中。在一些方面中, 改性剂元素以等于或小于0.9重量%、任选0.8重量%、任选0.7重量%、任选0.6重量%、任选0.5重量%、任选0.4重量%、任选0.3重量%、任选0.2重量%、任选0.1重量%的重量%存在。

[0031] 在一些方面中, 存在于镍基氧化物材料中的改性剂元素是水不溶的。

[0032] 如本文提供的粒子可通过合并一种或多种粉末形式的氢氧化物前体材料和改性剂元素氧化物(任选微粉化)并将材料互混制造。氢氧化物前体材料可通过如本领域公认的沉淀或共沉淀法形成。任选可通过如本领域公认的球磨程序或其它研磨程序形成前体材料粉末。然后对互混材料施以在600℃或更低温度下的第一煅烧, 煅烧时间为6小时或更短。所得结晶粒子包括与改性剂元素互混的金属氧化物的晶体。不限于一种特定理论, 但相信当如本文所提供地制备时, 改性剂元素存在于晶间空间内。这种改性剂元素的存在随后独自或在其它所需元素如Li, 例如LiOH存在下减缓在后续煅烧时进一步的或过度的晶体生长速率。

[0033] 为了形成如本文提供的粒子, 对互混粒子施以在600℃或更低的煅烧温度下的第一煅烧。在如本文提供的前体材料的形成中, 不需要第二煅烧(second calcination), 除非或直到形成电化学活性粒子, 例如通过随后与Li一起煅烧, 或用于其它进一步加工。由此, 术语“第一煅烧”(first calcination) 仅为了说明性目的提供。任选地, 第一煅烧温度小于550℃; 任选小于500℃; 任选小于400℃。第一煅烧时间任选小于或等于6小时、任选3小时、任选2小时、任选1小时、任选0.5小时。

[0034] 所得前体粒子的特征在于改性剂元素在粒子内或粒子上的排列, 以致在500℃下第二煅烧2小时导致2纳米或更小的通过XRD测得的额外微晶生长和/或小于40nm、任选小于35nm、任选小于30nm、任选小于25nm、任选小于20nm的所得微晶尺寸。据信, 在后续煅烧过程中发生的这种延缓的晶体生长允许该粒子成功地用作用于在锂离子电池的阴极中形成电

化学活性锂金属氧化物的前体材料。延缓的晶体生长允许形成不含或基本不含晶体缺陷的材料。

[0035] 在一些方面中,该粒子是进一步包括改性剂元素B的镍氧化物。可通过混合氧化硼和含镍的氢氧化物并将所得混合物煅烧到指定温度指定时间来合成含硼的镍氧化物前体。氧化硼与氢氧化镍的重量比可为<1%;<0.75%;<0.5%、<0.25%或<0.1%。第一煅烧的指定温度可为小于600℃;任选小于550℃;任选小于500℃;任选小于400℃。指定时间可为小于6小时、任选小于3小时、任选小于2小时、任选小于1小时、任选小于0.5小时。

[0036] 在一些方面中,前体材料是包含改性剂元素硼的Ni-Co混合氧化物。任选地,Ni的量(相对于Ni和Co的总量计)小于99at%、任选小于95at%、任选小于90at%。任选地,Ni的量(相对于Ni和Co的总量计)等于或大于70at%、任选75at%、任选80at%、任选85at%、任选90at%、任选91at%、任选92at%、任选93at%、任选94at%、任选95at%、任选96at%、任选97at%、任选98at%、任选99at%。

[0037] 在一些方面中,前体材料是包含元素硼的Ni-Co-Mn混合氧化物。Ni的量(相对于Ni、Co和Mn的总量计)等于或小于99at%、任选98at%、任选95at%;任选85at%。任选地,Ni的量(相对于Ni、Co和Mn的总量计)等于或大于70at%、任选75at%、任选80at%、任选85at%、任选90at%、任选91at%、任选92at%、任选93at%、任选94at%、任选95at%、任选96at%、任选97at%、任选98at%、任选99at%。

[0038] 所得非锂化氧化物粒子在粒子的一部分或整体中是微晶的团(grouping)。如通过X-射线衍射测得的平均微晶尺寸任选小于或等于40nm、任选30nm、任选25nm、任选20nm。任选地,在暴露于任选不存在任何外加元素或任选存在Li的第二煅烧时,在500℃下2小时的第二煅烧导致2纳米或更小的通过XRD测得的微晶生长和/或小于40nm、任选小于35nm、任选小于30nm、任选小于25nm、任选小于20nm的微晶尺寸。

[0039] 由此,根据一些方面,本文提供了式 MO_x 的非锂化镍氧化物粒子,其中M包含80原子%或更多的Ni,并且其中x为0.7至1.2,M任选在 MO_x 晶体结构中不包括硼,并具有小于40nm、任选小于30nm、任选小于25nm、任选小于20nm的如通过X-射线衍射测得的平均微晶尺寸。这样的非锂化镍氧化物粒子任选包括相对于总金属计等于或小于99at%、任选98at%、任选95at%;任选85at%的Ni。任选地,Ni的量(相对于总金属计)等于或大于70at%、任选75at%、任选80at%、任选85at%、任选90at%、任选91at%、任选92at%、任选93at%、任选94at%、任选95at%、任选96at%、任选97at%、任选98at%、任选99at%。该粒子任选包括Ni和一种或多种附加金属。附加金属任选是Mg、Sr、Co、Al、Ca、Cu、Zn、Mn、V、Ba、Zr、Ti、Nb、Ta、Cr、Fe、Mo、W、Hf、B或它们的任何组合。附加金属任选以大约0.1at%至大约20at%的量存在。任选地,附加金属是或包括钴,钴浓度在0.1at%至大约20at%的范围内,任选在1at%至大约15at%的范围内。在一些方面中,附加金属是或包括以大约0.1at%至大约20at%的量存在的Mn。任选地,附加金属是或包括以大约0.1at%至大约20at%的量存在的Al。任选地,这样的粒子是包含改性剂元素硼的Ni-Co混合氧化物,任选地,包含改性剂元素硼的Ni-Co-Mn混合氧化物,其中Ni-Co氧化物或Ni-Co-Mn氧化物如本文另行描述。

[0040] 还提供了如本文所述的锂化镍氧化物的氢氧化物前体,由此该氢氧化物前体包括在粒子内的硼,从而在最终锂化镍氧化物粒子的形成过程中也减少氧化物的晶体生长。如上所述,在典型金属氢氧化物的锂化过程中,发生两个竞争反应:一个是金属氢氧化物脱水

成金属氧化物；第二个是，金属氢氧化物/氧化物的同时锂化以形成层状锂化金属氧化物结构。由于锂源与金属氧化物的反应速率比锂与金属氢氧化物的反应速率慢，在烧结反应的过程中发生金属氧化物晶体生长，以产生相对于氢氧化物材料降低与锂的反应速率的晶体。这产生具有晶体缺陷的不均匀锂化产物。本公开以第二种方式解决这一问题——通过形成共沉淀的含硼氢氧化镍，其中硼降低在锂化过程中的氧化物晶体生长速率，以致形成具有更少晶体缺陷的更均匀的锂化粒子。

[0041] 由此，提供了在粒子内包括硼的非锂化氢氧化镍，所述硼被设置为在存在或不存在锂的情况下在后续高温反应的过程中充当氧化物晶体生长抑制剂。非锂化氢氧化镍粒子具有式 $M(OH)_x$ ，其中M包含80原子%或更多的Ni，并且其中x为0.7至1.2。该粒子进一步包括改性剂，其是硼或包括硼，其中改性剂共沉淀以在沉淀后留在粒子内。

[0042] 式 $M(OH)_x$ 中的M包括或者是Ni。Ni以80原子% (at%) 或更多存在于总M中。任选地，Ni在总M中以等于或大于85原子%、任选90原子%、任选91原子%、任选92原子%、任选93原子%、任选94原子%、任选95原子%、任选96原子%、任选97原子%、任选98原子%、任选99原子%、任选99.5原子%、任选99.6原子%、任选99.7原子%、任选99.8原子%、任选99.9原子%存在。

[0043] 式 $M(OH)_x$ 中的M任选包括一种或多种附加金属。第二金属任选是Mg、Sr、Co、Al、Ca、Cu、Zn、Mn、V、Ba、Zr、Ti、Nb、Ta、Cr、Fe、Mo、W、Hf、B或它们的任何组合。附加金属任选以大约0.1at%至大约20at%的量存在。任选地，M包括附加金属，其是或包括钴，钴浓度在0.1at%至大约20at%的范围内，任选在1at%至大约15at%的范围内。在一些方面中，该附加金属是或包括以大约0.1at%至大约20at%的量存在的Mn。任选地，该附加金属是或包括以大约0.1at%至大约20at%的量存在的Al。在一些方面中，式 $M(OH)_x$ 中的M包括80at%或更多的Ni、0.1at%至20at%的Co和0.1at%至20at%的Mn。任选地，M包括80at%或更多的Ni和0.1at%至20at%的Co。

[0044] 金属氢氧化物粒子中的改性剂元素由于在金属氢氧化物粒子的形成中与金属共沉淀而存在于粒子内并分布。硼改性剂任选以基本均匀方式存在于粒子各处，或以变化的浓度分布在整个粒子体积的一部分中。

[0045] 改性剂元素任选以1重量%或更小的重量% (wt%) 存在于氢氧化物粒子中。在一些方面中，改性剂元素以等于或小于0.9重量%、任选0.8重量%、任选0.7重量%、任选0.6重量%、任选0.5重量%、任选0.4重量%、任选0.3重量%、任选0.2重量%、任选0.1重量%的重量%存在。

[0046] 非锂化金属氢氧化物粒子可通过共沉淀法制造，其从水溶液或悬浮液中的一种或多种组分中同时沉淀金属和硼。例如，将镍盐与如本文所述的硼改性剂和任选一种或多种其它金属盐（例如钴盐、锰盐、镁盐）合并，其中任何这样的盐可各自是金属的硫酸盐、硝酸盐、乙酸盐、卤化物、氢氧化物或羟基氧化物。可将碱材料添加到这种溶液或悬浮液中以使硼和金属沉淀成粒子，由此金属基本均匀分布在粒子各处或被设计成以一些其它方式，如以梯度或其它方式分布，由此硼包括在所得氢氧化物粒子中以便在后续锂化反应的过程中可用于减缓金属氧化物的晶体生长。

[0047] 任选地，可由与硼改性剂共沉淀的非锂化金属氢氧化物前体通过煅烧到指定温度指定时间来制造非锂化金属氧化物前体材料。指定温度可为小于600℃；任选小于550℃；任

选小于500℃;任选小于400℃。指定时间可为小于3小时、任选小于2小时、任选小于1小时、任选小于0.5小时。这种前体可随后用于制造如本文另行描述的锂化金属氧化物阴极材料。

[0048] 还提供了形成适用于一次电池或二次电池,例如锂离子电池组的电化学活性粒子的方法,其包括:通过将改性剂元素氧化物和式 $M(OH)_x$ 的非锂化氢氧化镍粒子互混以形成前体混合物,形成如本文提供的前体粒子,其中M包含80原子%或更多的Ni,并且其中x为1.7至2.3;和在大约600℃或更低的煅烧温度下煅烧所述前体混合物大约6小时或更短的煅烧时间,以形成第一煅烧产物(first calcined product),其是含硼的金属氧化物。或者,通过互混或共沉淀反应形成含硼的金属氢氧化物前体。在这样做时,氧化物前体、氢氧化物前体或两者可随后与锂源合并,该方法进一步包括煅烧前体氧化物或氢氧化物和锂源以形成电化学活性粒子。

[0049] 锂源可包括锂盐,如硝酸锂、碳酸锂、氢氧化锂或其组合。

[0050] 将锂源和如本文提供的前体粒子烧结。可通过以大约5℃/分钟的速率加热到大约450℃并在大约450℃下保持大约2小时来进行烧结。温度随后可以大约2℃/分钟提高到大约680℃,并保持大约6小时。然后可允许样品自然冷却至室温。所得电化学活性材料用作锂离子电池的阴极中的活性材料。

[0051] 形成电化学活性材料的方法任选进一步包括用Co和Al的一种或多种富集所得电化学活性粒子的晶粒间界。用Co富集晶粒间界的示例性方法描述在美国专利第9,391,317号中。用Co、Al、或Co和Al富集晶粒间界的方法描述在美国专利申请第16/250,615号中。这样的Co、Al、或Co和Al晶粒间界富集材料可容易地如下制造:煅烧包括LiOH和如本文提供的前体材料粒子的生坯(green body)制剂以形成具有清晰晶粒间界的电化学活性粒子和然后用Co、Al、或Co和Al的组合富集晶粒间界以使所得粒子具有的晶粒间界为:其中晶粒间界中的Co、Al、或Co和Al的浓度大于富集前和任选大于初级微晶(其外表面界定次级粒子(secondary particle)中的晶粒间界的边缘)内。

[0052] 例如,形成适用于二次电池组的阴极的电化学活性粒子的方法进一步包括:将电化学活性粒子浸渍在仅含Co或包含Co和Al的工艺溶液中;在浸渍后干燥电化学活性粒子;和在干燥后热处理电化学活性粒子以形成其中晶粒间界中的Co、Al或两者的浓度大于微晶中的Al、Co或两者的浓度的粒子。

[0053] 晶粒间界富集粒子可通过多步法形成,由此作为与如本文提供的改性剂元素互混的氧化物或氢氧化物形成前体粒子材料,并任选在Li存在下煅烧以建立清晰晶粒间界的形成,任选存在具有很少(如果有的话)晶体缺陷的具有 α -NaFeO₂结构的初级粒子。然后对这些粒子施以液体工艺,其以所需浓度水平施加Co、Al、或Co和Al,然后干燥和然后热处理以使表面处的Co或Al沉淀物质选择性移动到晶粒间界中,由此形成在晶粒间界中的Co和Al浓度高于在微晶中的次级粒子。

[0054] 根据制造次级粒子(作为实例,其以如本文提供的镍氧化物为基础)的方法,形成可包括:合并锂化合物和一种或多种如本文提供的金属或类金属(例如合并的Ni、Co和Mg)的镍氧化物或氢氧化物前体以形成混合物;通过在大约30至大约200℃下第二煅烧而热处理所述混合物以形成干燥混合物;将干燥混合物在大约200至大约500℃下热处理大约0.1至大约5小时;然后在600℃至小于大约800℃下热处理大约0.1至大约10小时以制造锂化的次级粒子。第二煅烧最大温度是相对的并且对氧化物前体中所用的材料是特定的。任选地,

在第二煅烧中,最大温度可等于或小于850℃、任选等于或小于720℃、任选等于或小于715℃、任选等于或小于710℃、任选等于或小于705℃、任选等于或小于700℃。任选地,第二煅烧的最大温度可为大约680℃或更低。任选地,最大温度可为大约660℃或更低。任选地,最大温度可为大约640℃或更低。在再一些方面中,最大温度可为小于大约700℃、大约695℃、大约690℃、大约685℃、大约680℃、大约675℃、大约670℃、大约665℃、大约660℃、大约655℃、大约650℃、大约645℃、或大约640℃。在最大温度下的停留时间任选小于10小时。任选地,在最大温度下的停留时间为小于或等于8小时;任选小于或等于7小时;任选小于或等于6小时;任选小于或等于5小时;任选小于或等于4小时;任选小于或等于3小时;任选小于或等于2小时。

[0055] 在煅烧后,后续加工可包括用研钵和研杵破碎电化学活性材料以使所得粉末经过所需筛子,任选#35筛子。该粉末任选随后在1加仑罐中用2cm drum YSZ介质研磨任选5分钟或足够时间以使该材料可经过任选#270筛子。

[0056] 第二煅烧(或当使用金属氢氧化物前体粒子时为第一煅烧)的电化学活性产物可随后任选在第三煅烧(third calcination)后得到富集晶粒间界的方法中加工。可任选通过将研磨产物任选在大约60℃的温度下悬浮在包含Co、Al或Co/Al和锂化合物的水性浆料中而施加晶粒间界富集用的Co或Al,由此Co和Al以所需浓度存在于水溶液(工艺溶液)中。然后可将该浆料喷雾干燥以形成自由流动粉末,然后施以第三煅烧,其任选具有依循两个斜升/停留(ramp/dwell)过程的加热曲线。第一斜升/停留温度分布可从环境温度(大约25℃)至450℃和任选以5℃/分钟的速率,在450℃下保持1小时。随后,第二斜升/停留可以2℃/分钟的速率从450℃至最大温度,在最大温度下保持2小时。在一些方面中,最大温度为小于大约725℃,任选等于或大约700℃。

[0057] 如下存在于工艺溶液中的Co、Al、或Co和Al的量相对于前体粒子中的总M计。

[0058] 工艺溶液中的Co量为任选0.01at%至10at%、任选9at%或更少、任选8at%或更少、任选7at%或更少、任选6at%或更少、任选5at%或更少、任选4at%或更少、任选3at%或更少、任选2at%或更少、任选1at%或更少、任选0.1至1at%、任选0.5至1at%。

[0059] 工艺溶液中的Al量为任选0.01at%至10at%、任选9at%或更少、任选8at%或更少、任选7at%或更少、任选6at%或更少、任选5at%或更少、任选4at%或更少、任选3at%或更少、任选2at%或更少、任选1at%或更少、任选0.1至1at%、任选0.5至1at%。任选地,工艺溶液中的Al量等于或小于0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4或1.5的原子%。

[0060] 在一些方面中,工艺溶液中的Co量为任选0.01at%至10at%、任选9at%或更少、任选8at%或更少、任选7at%或更少、任选6at%或更少、任选5at%或更少、任选4at%或更少、任选3at%或更少、任选2at%或更少、任选1at%或更少、任选0.1至1at%、任选0.5至1at%;且工艺溶液中的Al量为任选0.01at%至10at%、任选9at%或更少、任选8at%或更少、任选7at%或更少、任选6at%或更少、任选5at%或更少、任选4at%或更少、任选3at%或更少、任选2at%或更少、任选1at%或更少、任选0.1至1at%、任选0.5至1at%。任选地,工艺溶液中的Al量等于或小于0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4或1.5的原子%。

[0061] 通过下列非限制性实施例例示本公开的各种方面。这些实施例用于举例说明而非

限制本发明的任何实施。要理解的是,可以作出变动和修改而不背离本发明的精神和范围。

实施例

[0062] 实施例1:含硼的过渡金属氧化物前体的合成

[0063] 三种过渡金属氢氧化物前体材料(各自含有8at%钴和92%镍,具有5微米D50粒度)与0.25重量%氧化硼混合并在空气中在500℃下烧制5小时。这三种材料来自不同批次或不同制造商。作为对照物,三种金属氢氧化物前体在没有添加任何氧化硼的情况下在500℃下烧制5小时。所得六种黑灰色粉末的粉末XRD分析显示0.25%氧化硼样品的微晶尺寸明显小于在没有氧化硼的情况下形成的那些(表1)。

[0064] 表1:如通过X-射线衍射测定的金属氧化物微晶尺寸

前体	氧化硼	氧化物微晶尺寸(nm)
536-165	0.0%	26.5
536-166	0.0%	24.5
536-167-3	0.0%	24.9
536-165B	0.25%	16.3
536-166B	0.25%	16.8
536-167-3B	0.25%	17.7

[0066] 随后将1克(g)各煅烧样品与10克水混合,并在室温下搅拌20分钟。所有在没有氧化硼的情况下形成的样品的所得pH都高于7。与水混合的用氧化硼形成的样品表现出pH<6,与氧化硼在水中的预期酸度一致。因此,在与氧化硼一起煅烧金属氢氧化物而得到的材料中,氧化硼仍可被水提取。

[0067] 实施例2:用含硼的镍氧化物制备阴极材料

[0068] 通过实施例1中论述的方法制备含有各种硼含量(0.66重量%、1.66重量%或2.62重量%)的镍氧化物。这些镍氧化物然后与LiOH混合并煅烧以形成电化学活性阴极材料。该阴极样品随后用水洗涤(1克(g)样品和10g水摇振5分钟(mins)),离心,上清液经0.45μm注射器式过滤器过滤。上清液随后用0.1N HCl滴定-滴定曲线显示在图1中。随着硼掺杂增加,观察到更多缓冲,与在粒子外部存在可溶性硼酸盐物质相符。

[0069] 在滴定曲线的分析中,将锂化硼酸盐物质的范围设定为7至12.3。为了除去在粒子外部或通过水洗从中提取出的LiOH的滴定,从其它材料中减去在12.3至11.0之间的为对照物滴定的当量。为了除去存在的碳酸盐,从7-12.3当量中减去在7以下滴定的当量。以这种方式,碳酸氢根离子的滴定用于减去碳酸根对7-12.3范围的贡献。

[0070] 当采用4的锂/硼比“LiB”时,计算出的从样品中提取出的硼与配制到该产品中的量一致。这种物质是罕见的 $\text{Li}_8\text{B}_2\text{O}_7$ 。但是,当采用Li:B为3的更常见的原硼酸锂物质 Li_3BO_3 时,发现比配制的硼更明显的硼。基本在12的第一缓冲范围的极高pH表明高度锂化的硼酸盐物质。在任一情况下,清楚的是,通过在pH 9.5附近观察到的硼酸盐缓冲,大部分硼在粒子外部观察到。洗涤水和未洗涤材料的元素分析也支持硼酸盐物质容易作为锂化硼酸盐物质从最终阴极产物中洗出的结论;因此,预计最终产物的硼掺杂非常低。

[0071] 表2:与图1对应的滴定的概要

[0072]	样品	配制	滴定 LiB=3	滴定 LiB=4
	A	0	-	-
	B	0.66%	1.2%	0.89%
	C	1.66%	2.1%	1.55%
	D	2.62%	3.1%	2.30%

[0073] 表3:元素分析以估算制成的最终阴极粒子和洗涤水中的硼量

[0074]	样品	配制	未洗涤固体中的硼	洗涤水中的硼
	A	0.00%	BDL	BDL
	B	0.66%	0.61%	0.57%
	C	1.66%	1.72%	1.31%
	D	2.62%	2.52%	2.35%

[0075] 实施例3:用于锂离子电池组的阴极材料的合成

[0076] 由包含8%钴和92%镍作为总金属的单一过渡金属前体制造两种适用于锂离子电池组的阴极的电化学活性材料。一种样品用作对照物,另一种与0.25重量%微粉化(micronized)氧化硼混合。这两种样品都在500℃下煅烧5小时。在煅烧后,各样品通过首先与微粉化氢氧化锂以化学计算量掺合以制造锂过渡金属氧化物(和对于含硼样品,为 Li_3BO_3)而转化成阴极材料。这两种混合物都随后在无 CO_2 空气下在700℃下煅烧6小时。然后将电化学活性阴极材料研磨并经325目筛子筛分。

[0077] 阴极产物用Co和Al进行晶粒间界富集。由此,将这些粉末掺合在等效质量的含有硝酸钴的水中以使钴为相对于阴极材料的总金属计4at%,且最终锂-过渡金属比为1.01,最终Al含量为阴极材料的最终过渡金属含量的0.064%。将该浆料喷雾干燥并在700℃下热处理2小时以形成最终阴极材料。

[0078] 通过将阴极粉末与NMP、导电碳和PVDF粘合剂掺合并涂布到铝箔上,制造电极。用MCMB阳极构建钮扣电池,并在45℃下循环200个循环。结果显示在图2和图3中。

[0079] 实施例4:从形成的前体粒子中提取硼

[0080] 使用实施例1中描述的方法用含有100%镍的氢氧化物材料形成两种镍氧化物材料。一种在初始配方中与氢氧化物一起具有0.25重量% B_2O_3 ,而另一种不含 B_2O_3 。然后将各自的1克添加到含有10毫摩尔(mM)十二烷基磺酸钠(SDS)的10毫升(mL)硝酸中,搅拌5小时,然后使其静置整夜。然后除去上清液并经0.45 μm 注射器式过滤器过滤和使用ICP-OES测试镍和硼。结果显示在表4中。

[0081] 表4:

[0082]	样品ID	Ni (提取出的mg)	B (提取出的mg)
	A:NiO-B	27	0.6
	B:NiO-B	30	0.5
	C:NiO	21	0.09

[0083] 配制到氧化物中的硼量为1.2mg/g NiO。这种方法提取出大约50%的硼,同时仅除去0.05%的镍。这支持以下结论:硼存在于镍微晶外部而非将它们掺杂。并未提取出所有

硼,因为多孔镍氧化物粒子具有水性提取剂无法进入的极小孔隙。

[0084] 早先结果显示进入所有多孔氧化物粒子是一个问题,其中进行相同实验以提取硼但仅暴露20分钟。在这种情况下,一个样品如上配制,加入10mM SDS,一个样品没有加入SDS配制。SDS样品提取出0.3mg硼,而不含表面活性剂的样品仅提取出0.2mg硼。因此,硝酸提取剂有限进入整个多孔基质预计是成问题的,这通过使用表面张力降低剂如SDS部分减轻。

[0085] 对比例1:氧化硼作为阴极添加剂

[0086] 将过渡金属氢氧化物粉末与足够的氢氧化锂共混以实现锂过渡金属氧化物阴极材料的合成,并在无CO₂空气下在700℃下烧制6小时。在热处理后,将产物研磨并并经325目筛子筛分。

[0087] 然后将产物分成三份,各自晶粒间界富集钴(根据美国专利第9,391,317号)。由此,将阴极材料悬浮在等效质量的含有硝酸钴和硝酸锂的水中。钴为该材料的4at%,最终锂/过渡金属比为1.01。将氧化硼添加到其中两种浆料中,以模拟如实施例2中掺入0.1重量%或0.25重量%氧化硼的配方。向这些溶液中加入额外的锂,以便可形成Li₃BO₃。将各浆料喷雾干燥,然后在无CO₂空气下在700℃下热处理2小时。

[0088] 然后通过与NMP、导电碳和PVDF粘合剂一起制浆并涂布在铝箔上而将最终产物制成电极。最终电极为94%活性,余量均分在粘合剂和导电添加剂之间。然后用MCMB阳极构建钮扣电池,并在45℃下循环。

[0089] 上述材料的容量衰减显示在图4中。所有材料的衰减类似,但含硼的那些材料比对照材料略差。如通过在充电时在恒电压下的时间表示的阻抗增长显示在图5中。在此,在材料之间看出更多的区别。对于用硼添加剂制成的对比材料观察到更大的阻抗增长,硼越多,表现出越高的阻抗增长率。

[0090] 这些结果表明,在钴涂布阶段向阴极材料中加入简单的添加剂导致较差的电化学性能。因为对于氧化物处理法,最初配制的硼全部在阴极合成过程中作为锂氧化物释放,在钴涂布时加入氧化硼应该是化学等效的。尽管如此,观察到更差而非更好的电化学性能。这证明氧化硼改性剂实际上在初始热处理和后续合成中而不是在最终产物中简单作为阴极表面添加剂。确实,观察到硼改性剂方法对产物带来的益处,尽管任何锂化硼酸盐副产物的有害影响保留在最终产物中。

[0091] 特定方面的上文的描述仅是示例性的并且绝对无意限制本公开的范围、其应用或用途,它们当然可变。相对于本文中包括的非限制性定义和术语描述材料和方法。这些定义和术语并非旨在限制本公开的范围或实施,而是仅用于举例说明的目的。尽管方法或组合物以各个步骤的一定顺序或使用具体材料描述,但要认识到,步骤或材料可互换以使本发明的描述可包括以本领域技术人员容易认识到的许多方式布置的多个部分或步骤。

[0092] 要理解的是,尽管在本文中可能使用术语“第一”、“第二”、“第三”等描述各种元件、组分、区域、层和/或区段,但这些元件、组分、区域、层和/或区段不应受这些术语限制。这些术语仅用于将一个元件、组分、区域、层或区段区别于另一元件、组分、区域、层或区段。因此,除非另行说明,下文论述的“第一元件”、“组分”、“区域”、“层”或“区段”可被称为第二(或其它)元件、组分、区域、层或区段而不背离本文的教导。

[0093] 本文所用的术语仅用于描述特定方面并且无意构成限制。除非上下文清楚地另行指明,本文所用的单数形式“一”和“该”意在包括复数形式,包括“至少一种”。“或”是指“和/

或”。本文所用的术语“和/或”包括一个或多个相关列举项的任何和所有组合。还要理解的是，术语“包含”或“包括”在本说明书中使用时指定了所述特征、区域、整数、步骤、操作、元件和/或组分的存在，但不排除一个或多个其它特征、区域、整数、步骤、操作、元件、组分和/或它们的组合的存在或加入。术语“或其组合”是指包括至少一个上述要素的组合。

[0094] 除非另行规定，本文使用的所有术语（包括技术和科学术语）具有与本公开所属领域的普通技术人员通常理解的相同的含义。还要理解的是，术语，如常用词典中定义的那些术语应被解释为具有与它们在相关领域和本公开中的含义一致的含义，而不应以理想化或过于正式的意义解释，除非在本文中明确地如此规定。

[0095] 除本文显示和描述的那些外，各种修改是上述说明书的本领域技术人员显而易见的。这样的修改也意图落在本公开的范围內。

[0096] 要认识到，除非另行规定，所有试剂可通过本领域中已知的来源获得。

[0097] 说明书中提到的专利、出版物和申请指示本公开所涉领域的技术人员的水平。这些专利、出版物和申请经此引用并入本文就像各个专利、出版物或申请专门和逐一经此引用并入本文那样。

[0098] 上述说明书是本发明的特定方面的举例说明但无意限制其实施。

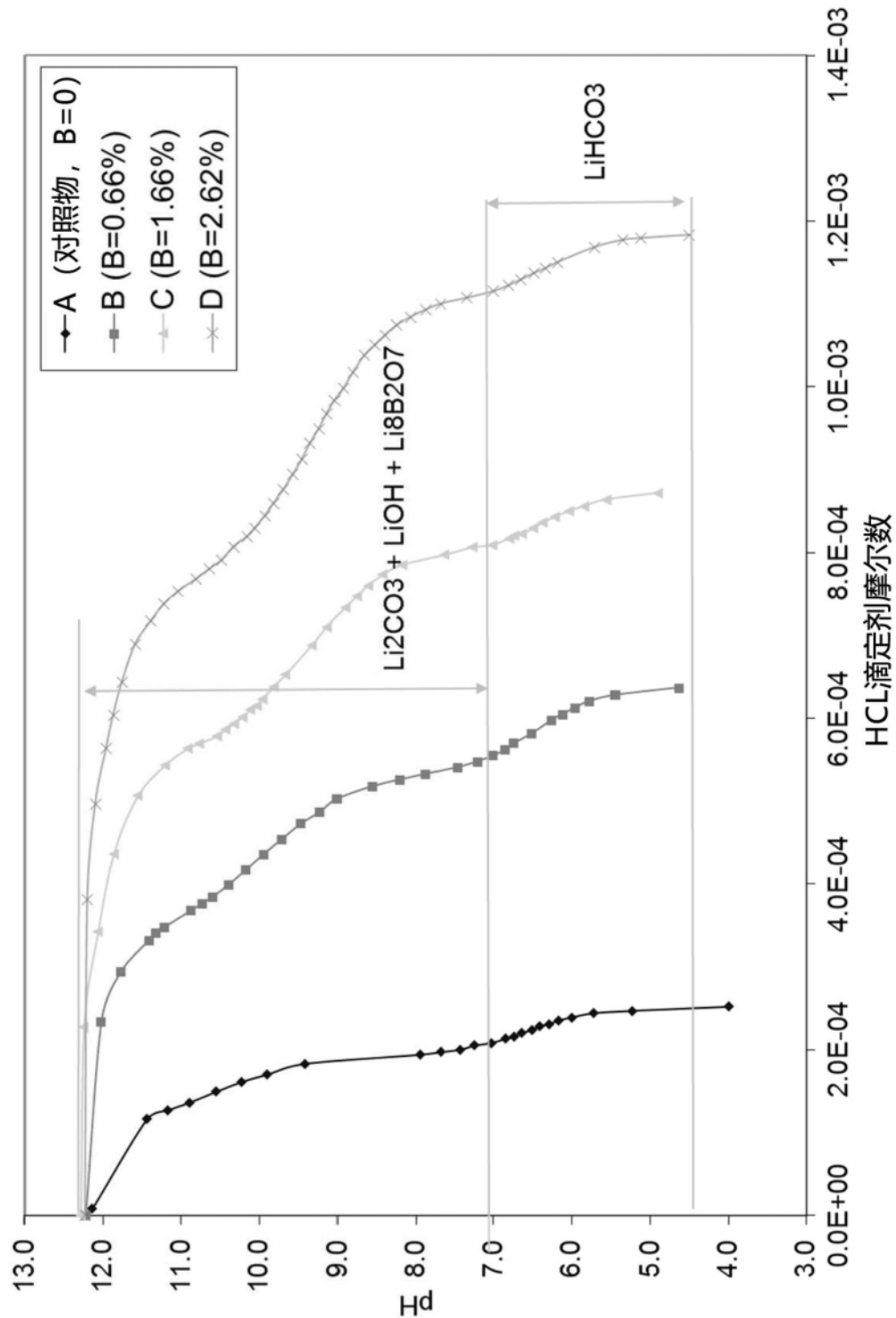


图1

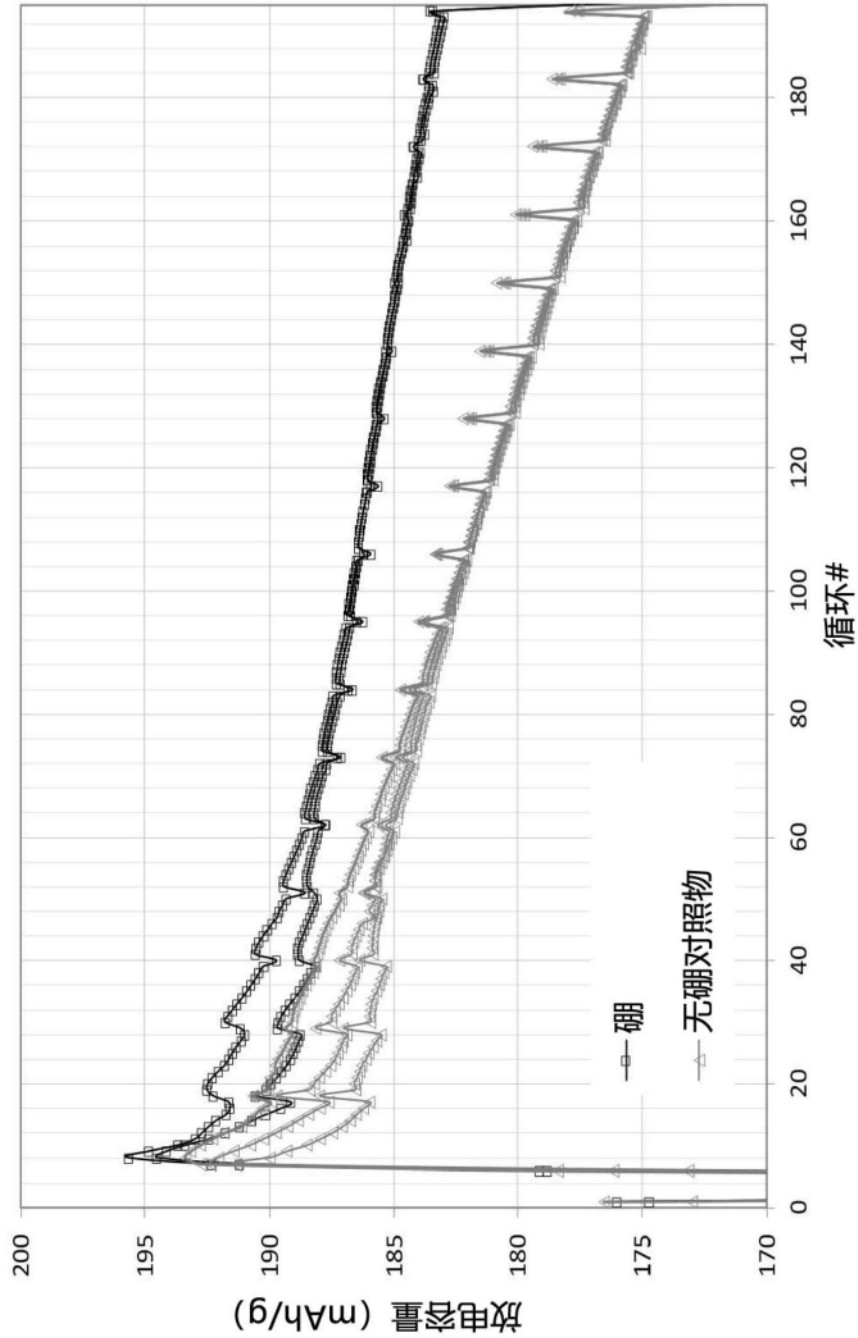


图2

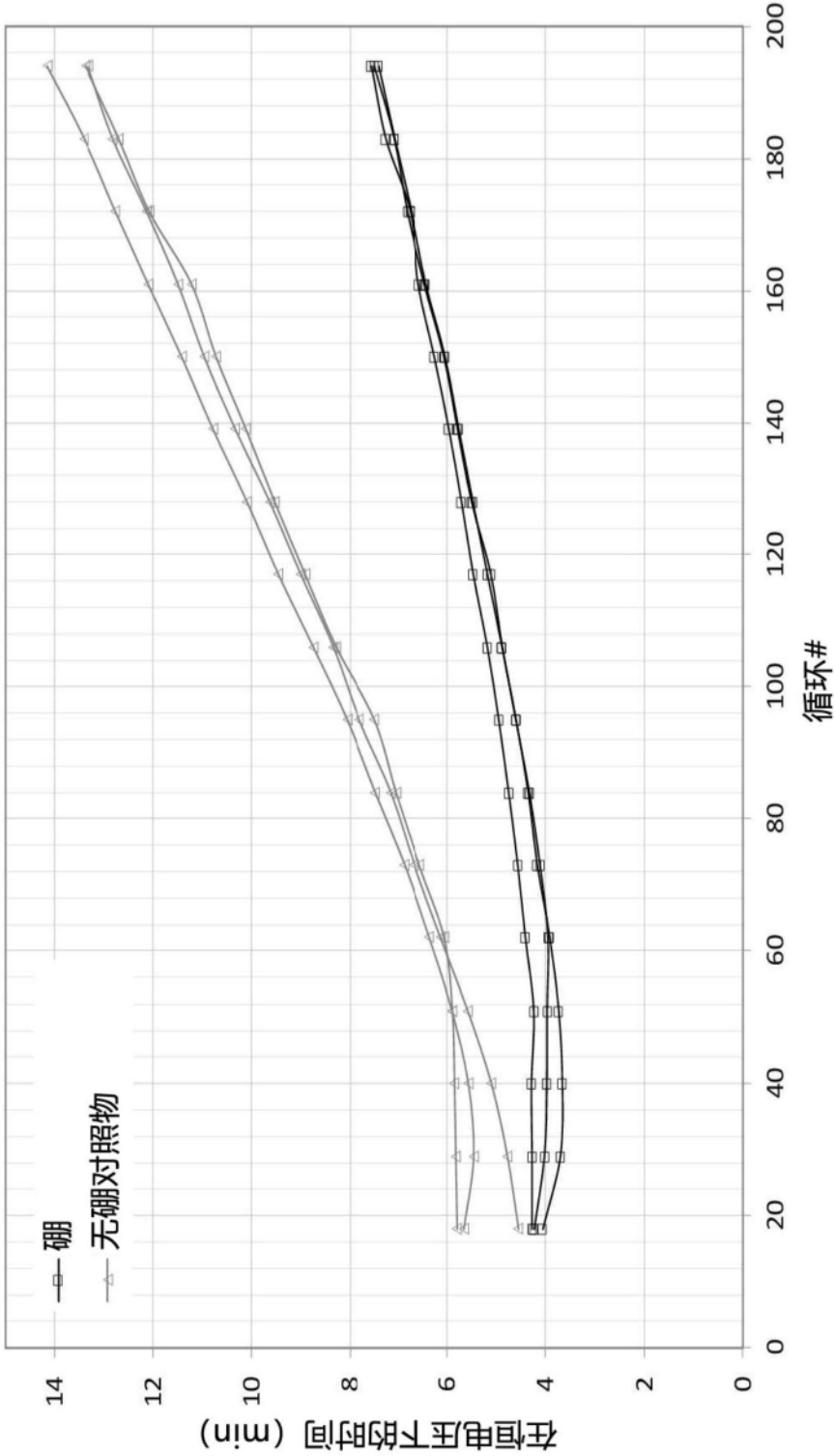


图3

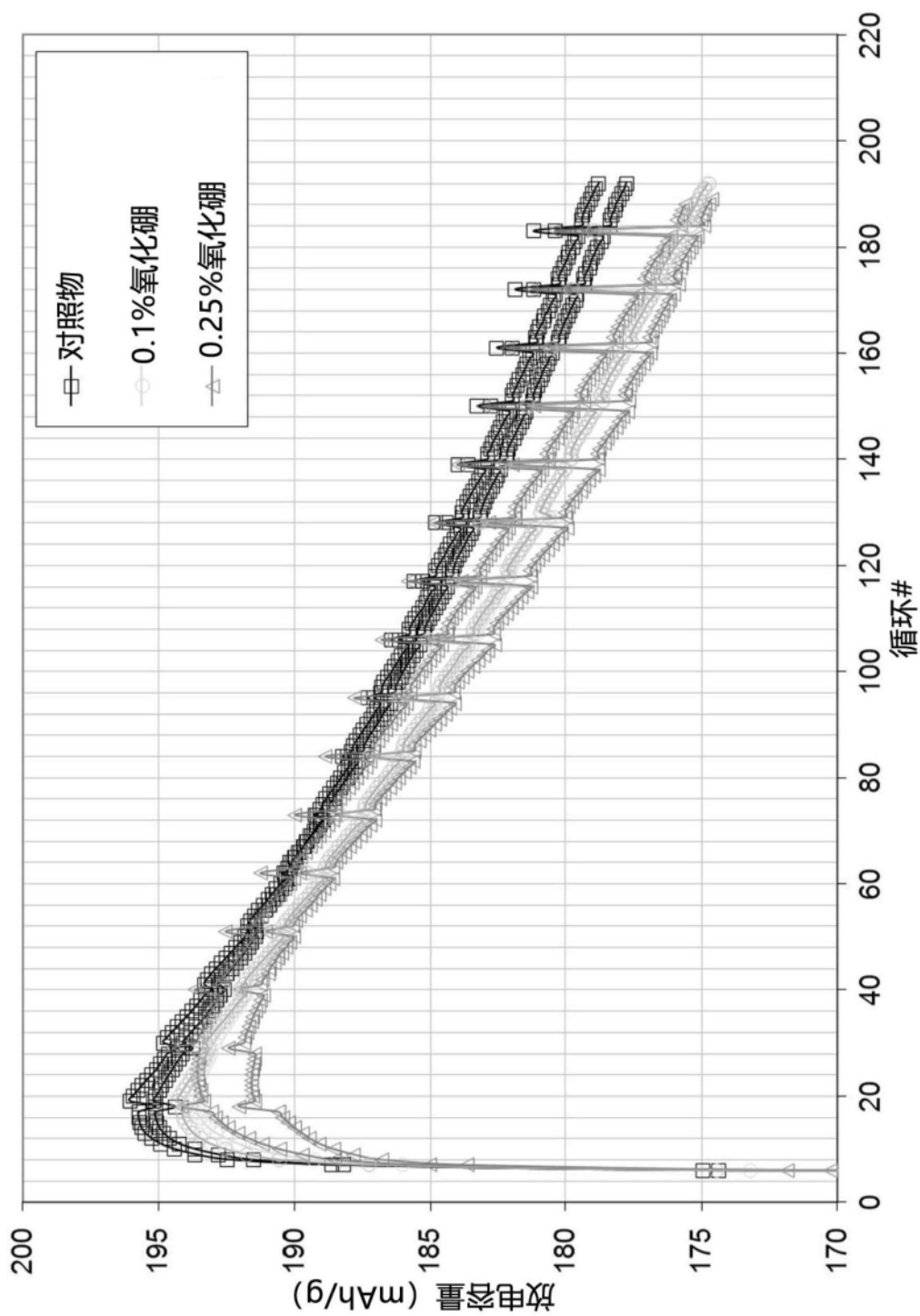


图4

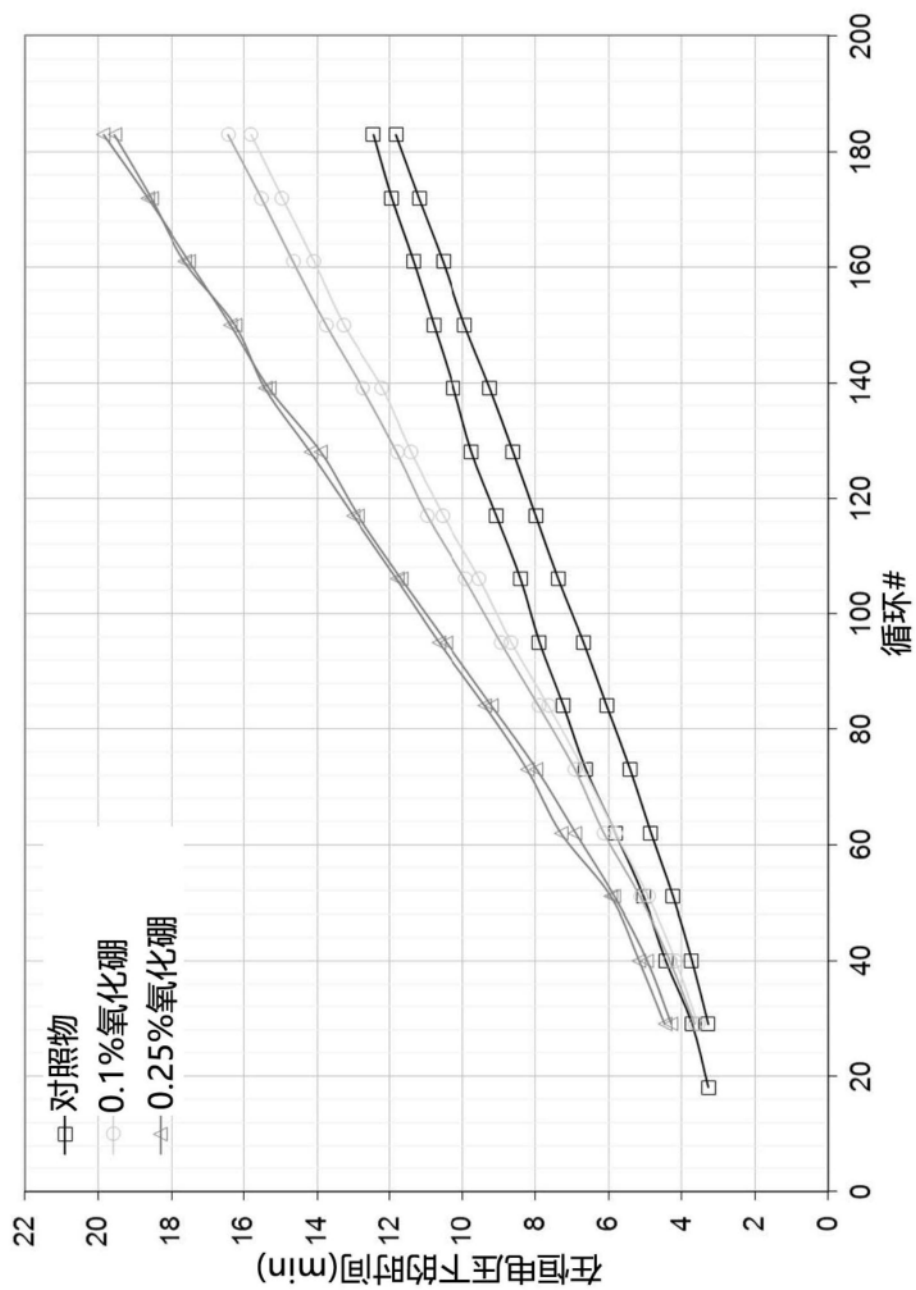


图5