



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112930609 A

(43) 申请公布日 2021.06.08

(21) 申请号 201980068990.3

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256

(22) 申请日 2019.10.18

代理人 鄧迅

(30) 优先权数据

62/748,397 2018.10.20 US

16/265,128 2019.02.01 US

(51) Int.Cl.

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/131 (2006.01)

H01M 4/1391 (2006.01)

H01M 4/525 (2006.01)

C01G 53/00 (2006.01)

C01G 53/04 (2006.01)

H01M 10/052 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.04.19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2019/057060 2019.10.18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/082019 EN 2020.04.23

(71) 申请人 特斯拉公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 李洪阳 李晶 J·R·丹

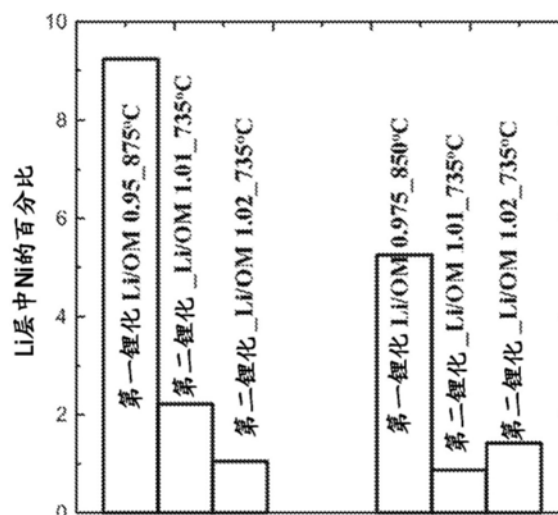
权利要求书2页 说明书7页 附图8页

(54) 发明名称

用于合成镍钴铝电极的方法

(57) 摘要

制备用于在可充电电池使用的电极的方法，使用两个锂化步骤，其中包括第一锂化步骤在比第二锂化步骤更高的温度处进行。



1. 一种制备用于在可充电电池中使用的电极的方法,所述方法包括以下步骤:

第一锂化步骤,其中第一锂组分和其他金属组分以小于1.0的第一锂/其他金属比存在,并且在800℃至950℃之间的温度处烧结达1小时至24小时之间的时间段,以获得第一锂化材料;

第二锂化步骤,其中所述第一锂化材料与附加锂组分在650℃至760℃之间烧结达1小时至24小时之间的时间段,以获得具有总锂/其他金属比的第二锂化材料;以及

由所述第二锂化材料形成锂电极。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中第一锂组分是 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述附加锂组分是 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述其他金属组分包括锂镍钴铝氧化物(NCA)前驱体、锂镍锰钴氧化物(NMC)前驱体或其组合。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中所述其他金属组分是 $\text{NCA}(\text{OH})_2$, $\text{NCA}(\text{OH})_2$ 具有式 $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y(\text{OH})_2$ 。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一锂化材料包括具有式 $\text{Li}_{(1-x)}[\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}]_{(1+x)}\text{O}_2$ 的产物。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一锂/其他金属比为约0.6至0.975。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一锂/其他金属比为约0.6。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一锂/其他金属比为约0.7。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一锂/其他金属比为约0.8。

11. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一锂/其他金属比为约0.9。

12. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一锂/其他金属比为约0.95。

13. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一锂/其他金属比为约0.975。

14. 根据权利要求1所述的方法,其中烧结执行达大约12小时。

15. 根据权利要求1所述的方法,其中所述总锂/其他金属比在1.0与1.03之间。

16. 根据权利要求1所述的方法,其中所述其他金属组分选自Ni、Co、Al、Mn、Mg或其任意组合。

17. 根据权利要求1所述的方法,其中所述其他金属组分包括Ni、Co和Al。

18. 根据权利要求1所述的方法,其中所述其他金属组分包括Ni和Al。

19. 根据权利要求1所述的方法,还包括由所述锂电极形成可充电电池。

20. 一种锂电极,由权利要求1所述的方法制造,所述锂电极在锂层中具有小于2%的杂质。

21. 一种可充电电池,包括根据权利要求20所述的锂电极。

22. 一种制备具有减少的杂质的锂电极的方法,包括:

将锂组分和金属组分在800℃至950℃之间的温度处烧结达1小时至24小时之间的时间段,以获得具有小于1.0的锂/金属组分比的第一锂化材料;

向所述第一锂化材料添加附加锂组分;

将所述第一锂化材料与所述附加锂组分在650℃至760℃之间烧结达1小时至24小时之间的时间段,以获得具有总锂/金属组分比、以及减少的杂质的第二锂化材料;以及

由所述第二锂化材料形成锂电极。

23. 根据权利要求22所述的方法, 其中所述减少的杂质是所述锂电极的锂层中的减少的镍。

24. 根据权利要求23所述的方法, 其中所述减少的镍是在所述锂电极的所述锂层中小于2%的镍。

25. 根据权利要求23所述的方法, 其中所述减少的镍是在所述锂电极的所述锂层中小于1%的镍。

26. 根据权利要求22所述的方法, 其中所述锂电极的所述总锂/金属组分比接近1.0。

用于合成镍钴铝电极的方法

[0001] 相关申请交叉引用

[0002] 本申请要求于2019年2月1日提交的美国专利申请号第16/265,128的优先权,该美国专利申请要求于2018年10月20日提交美国专利申请号62/748,397的优先权,其内容通过引用以它们整体并入。

技术领域

[0003] 本公开涉及可充电电池系统,更具体地涉及制造用于这种系统的镍钴铝(NCA)电极的方法。本公开还涉及可充电电池的制作,更具体地,涉及可充电电池单元的组装后形成和测试工艺。

背景技术

[0004] 可充电电池是针对电动交通工具、以及电网存储的能量存储系统的整体部件(例如,在功率断供期间作为备用功率,作为微电网的一部分等等)。许多可充电电池系统依赖锂化合物以用于电极中的一个电极或两个电极。在这样的系统中,由锂化合物制成的电极被用作可充电电池系统的整体部分。

[0005] 制造包括在可充电电池系统中的电极的标准方法包括标准NCA(例如, $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$,其中x约为0.15至0.05,并且y约为0.06至0.01)锂化工艺和标准单晶NMC(例如, $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$,其中x约为0.3至0.05,并且y约为0.2至0.5)锂化工艺。在标准NCA锂化工艺中, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 材料与 $\text{NCA}(\text{OH})_2$ (命名 $\text{NCA}(\text{OH})_2$ 指的是 $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y(\text{OH})_2$)前驱体利用指定的Li/其他金属(OM)比1.02来进行混合。2%的过量 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 用于补偿在高温煅烧过程期间的锂损失。在单晶NMC锂化工艺中,多于2%的过量锂源(Li_2CO_3 或 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)被使用(例如,对于NMC622为10%,并且对于NMC532为20%)。参见例如,Synthesis of Single Crystal $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ with Enhanced Electrochemical Performance for Lithium Ion Batteries;Li,Hongyang;Li,Jing;Ma,Xiaowei;等,JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY,卷:165,页:A1038-A1045(2018);Synthesis of Single Crystal $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ for Lithium Ion Batteries;Li,Jing;Li,Hongyang;Stone,Will;等,JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY,卷:164,页:A3529-A3537(2017)。附加地,较高的加热温度通常也被需要。

[0006] 另外,将NCA材料加热到对于单晶生长足够高的温度会导致 Li_5AlO_4 形成。而且,包括较少的Li减少了 Li_5AlO_4 的形成,但这会导致具有较差电化学性能的材料。

[0007] 定义

[0008] “单元”或“电池单元”通常是指电化学电池,其是一种能够从化学反应生成电能或、通过引入电能促进化学反应的设备。电池可以包含一个或多个单元。

[0009] “可充电电池”通常指的是一种可以充电、放电到负载并重复充电多次的电池类型。在本公开中,多个示例基于锂离子可充电电池而描述。然而,本发明的实施例不限于一种类型的可充电电池,而是可以结合各种可充电电池技术来应用。

发明内容

[0010] 本公开包括制备用于在可充电电池使用的电极材料的方法。本方法允许产生单晶NCA材料,而不会产生导致电极中“死块”(dead mass)的杂质。 $\text{NCA}(\text{OH})_2$ 和 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的混合物利用小于1.0的Li:OM比来制备。应当注意,Li:OM比是锂化材料中的锂的量与锂化材料中的其他金属的量的比值。这种混合物首先被加热到足够大的温度以允许单晶生长。由于Li:OM比小于1.0, Li_5AlO_4 的形成被避免。然而,由于Li:OM比小于1.0,因此产物为 $\text{Li}_{1-z}(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y)_{1+z}\text{O}_2$,其中 $z>0$ 。除非 z 非常接近于零,否则这种材料的电化学特性很差。在第二次加热中加入少量的过量Li,q,使得 $q>z$ 。第二次加热的温度被选取为低于第一次加热的温度,使得最终产物中的Li:OM比靠近1.0,并且不产生 Li_5AlO_4 。通过这种方式,可以产生无杂质的单晶NCA。

[0011] 本文公开的方法包括第一锂化步骤,其中锂和其他金属组分以小于1.0的第一锂/其他金属比存在,并且在800℃至950℃之间的温度处烧结达1小时至24小时之间的时间段,以获得第一锂化材料。该方法还包括第二锂化步骤,其中锂和其他金属组分以第二锂/其他金属比存在,并且进一步地,其中第一锂化电极材料与附加的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在650到760℃之间处烧结在1与24小时之间的时间段,以获得第二锂化材料。

[0012] 在一些实施例中,第一锂化材料包括具有式 $\text{Li}_{(1-x)}[\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}]_{(1+x)}\text{O}_2$ 的产物。

[0013] 在另外的实施例中,第一锂/其他金属比为约0.6、约0.7、约0.8、0.9、约0.95或约0.975。

[0014] 在其他实施例中,在第二锂化步骤期间,第一锂化产物被烧结约12小时。

[0015] 在一些实施例中,第一锂/其他金属比和第二锂/其他金属比之和在1.0与1.03之间。

[0016] 在另外的实施例中,其他金属组分包括:Al、Ni、Co、Mn、Mg或它们的组合。在其他实施例中,其他金属组分包括Ni、Co和Al。在另外的实施例中,其他金属组分包括Ni和Al。

[0017] 根据本文提供的某些实施例,本公开还提供了使用本文描述的方法形成的电极,以及包括使用本文描述的方法形成的电极的可充电电池。

附图说明

[0018] 图1A示出了 $\text{NCA}(\text{OH})_2$ 前驱体的扫描电子显微镜(SEM)图像,其中4μm标尺条被示出,图1B示出了所得的 $\text{NCA}(\text{OH})_2$ 产物的SEM图像,其中10μm标尺条被示出。

[0019] 图2a至图2j示出了从各种第一锂化反应所得的产物的SEM图像,其中指示了5μm标尺条。图2a所示的是在950℃处利用0.95的Li/OM比,在 $\text{NCA}(\text{OH})_2$ 和 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 之间第一锂化反应的结果;图2b是在900℃处利用0.95的Li/OM比,第一锂化反应的结果;图2c是在875℃处利用0.95的Li/OM比,第一锂化反应的结果;图2d是在850℃处利用0.975的Li/OM比,第一锂化反应的结果;图2e是在950℃处利用0.90的Li/OM比,第一锂化反应的结果;图2f是在900℃处利用0.925的Li/OM比,第一锂化反应的结果;图2g是在875℃处利用0.925的Li/OM比,第一锂化反应的结果;图2h是在850℃处利用0.95的Li/OM比,第一锂化反应的结果;图2i是在950℃处利用0.80的Li/OM比,第一锂化反应的结果;图2j是在900℃处利用0.90的Li/OM比,第一锂化反应的结果;图2k是在875℃处利用0.90的Li/OM比,第一锂化反应的结

果;图21是在850℃处利用0.90的Li/OM比,第一锂化反应的结果。

[0020] 图3a至图3l示出了四个系列的两步锂化产物的SEM图像,其中指示了5μm标尺条。图3(a)、3(b)、3(c)和3(d)示出了四个所选择的第一次锂化后产物,利用Li/OM比1.01(参见图3e)和1.02(参见图3i),对图2i的进行第二锂化反应的产物被示出;利用Li/OM比1.01(参见图3f)和1.02(参见图3j),对图2j的进行第二锂化反应的产物被示出;利用Li/OM比1.01(参见图3g)和1.02(参见图3k),对图2c的进行第二锂化反应的产物被示出;以及用于Li/OM比1.01(参见图3h)和1.02(参见图3l),对图2d的进行第二锂化反应的产物被示出。

[0021] 图4a至图4l和图4A至图4L示出了针对图3a至图3l中描绘的样本中的每个样本的部分X射线衍射图案。图4a和4A中的X射线数据对应于图3a中所示的样本,依此类推。当样本不完全锂化时,X射线衍射峰出现在44.25°附近。当样本完全锂化时,这个104峰出现在44.40°附近。图4a至图4l中示出了样本的这种行为。此外,在完全锂化的样本中,108/110衍射峰出现为清晰分离一对 $K\alpha_1$ 和 $K\alpha_2$ 峰(参见图4h和4l)。图4A至图4L示出了衍射图案中的部分的扩展视图,其中出现来自像 Li_2CO_3 和 Li_5AlO_4 的杂质相的峰。期望的是不具有可见的杂质峰,如图4k和4K中的良好分离的108/110峰、以及44.4°附近的104峰。这些注释适用于在此研究的特定NCA880903组分。

[0022] 图5示出了如下锂层中镍的百分比(通过使用Rietveld方法的X射线谱图精修(X ray profile refinement)来确定):在针对在875℃处、利用0.95的Li/OM比的第一锂化反应的第二锂化反应之后以及随后的第二锂化反应,以及在850℃处利用0.975的Li/OM比第一锂化反应的结果以及随后的第二锂化反应。期望地是锂层中的Ni百分比尽可能小。

[0023] 图6a至图6f示出了PC880903和SC880903的X射线衍射图案的部分。PC880903是NCA880903的多晶样本,而SC880903是NCA880903的单晶样本,其利用如下来制造:在875℃、利用0.95的Li/OM比的第一锂化,以及在735℃处、利用1.01的最终Li/OM比的随后的第二锂化。注意,针对SC880903的衍射峰比PC880903的衍射峰要尖锐得多,这与单晶样本预期的更大的微晶晶粒一致。

[0024] 图7示出了研究半币电池(half coin cell)中以C/20的进行充电-放电循环的典型实验数据,其示出了SC-NCA880903的电压对比容量的关系。所使用的电解质为在EC:DEC(1:2)中的1M $LiPF_6$ 。测试是在30℃处,在3.0V到4.3V的电压限制之间进行。

[0025] 图8示出了半币电池中在C/20所收集的典型实验数据,其示出了针对SC-NCA880903的 dQ/dV 对V的关系。所使用的电解质为EC:DEC(1:2)中的1M $LiPF_6$ 。测试是在30℃处,在3.0V到4.3V的电压限制之间进行。

[0026] 图9a至图9b示出了在全币电池中以C/5进行充电-放电循环实验期间,所收集的实验数据,包括针对SC-NCA880903和PC-NCA880903样本的比容量和归一化放电容量。所使用的电解质为在具有2%VC的EC:DEC(1:2)中的1M $LiPF_6$,或在不具有VC的EC:DEC(1:2)中的1M $LiPF_6$ (在此被称为“对照”)。测试是在30℃处、在3.0V与4.2V的电压限制之间进行的。PC-NCA880903是典型的多晶NCA样本。图9a至图9b示出了当使用2%VC时,针对单晶样本的容量保持至少与多晶样本一样好。

[0027] 图10a至图10e示出了针对4种不同第一锂化产物(如图10a、10b、10c和10d所示)的、作为烧结温度和Li/OM比的函数而绘制的杂质布拉格衍射峰相对强度的实验数据。图10e示出了针对4种不同第一锂化产物的、作为烧结温度和Li/OM比的函数而绘制的相对强

度的实验数据。

具体实施方式

[0028] 下面的描述是为了使本领域的任何技术人员能够制作和使用这些实施例而呈现的,并且在特定应用及其要求的上下文中提供。对所公开的实施例的各种修改对于本领域的技术人员将是显而易见的,并且下不背离本公开的精神和范围的情况下,本文定义的一般原理可以应用于其他实施例和应用。因此,本发明不限于所示的实施例,而是将被赋予与本文所公开的原理和特征一致的最宽范围。

[0029] 发明人的新研究已经确定了用于制备单晶镍-钴-铝电极的两步合成工艺。在某些实施例中,两步合成工艺包括两个锂化步骤。在第一锂化步骤中,为了避免在高烧结温度处形成 Li_5AlO_4 ,具有小于1.0的Li/OM比(例如, Li/OM=0.6、0.8、0.9、0.95)的前驱体在较高烧结温度(诸如800℃至950℃)下进行锂化。取决于所选择的温度、所使用的炉子配置和所期望的最终微晶尺寸,这一烧结步骤可能花费1小时至24小时。在第一锂化步骤中,得到 $\text{Li}_{(1-x)}[\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}]_{(1+x)}\text{O}_2$ 。在第二锂化步骤中,为了补偿锂不足,该材料在标准NCA锂化温度(大约650℃至760℃)处,利用更多的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 烧结达大约12小时。取决于所选择的温度和所使用的炉子配置,这一烧结步骤可能花费1小时至24小时。在第二锂化步骤中,所加入 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量由最终产物中Li/OM比的总体目标来确定。在一些实施例中,在第一锂化步骤中如果“b”的Li/OM比被选择,则在第二锂化步骤中取决于在第一锂化步骤和第二锂化步骤中预期的锂损失量,“1.0-b”、“1.01-b”、“1.02-b”、“1.03-b”等的另外的附加Li/OM比被选择。换言之,第一锂化步骤中的Li/OM比和第二锂化步骤中的Li/OM比之和为1.0、1.01、1.02或1.03。在一些实施例中,目标是制造这样的最终产物,其具有非常接近1.00的Li/OM比、并且在材料的Li层中具有非常少的Ni原子(小于2%)。

[0030] 这些新电池系统中的某些系统可以在能量存储应用以及交通工具应用(包括电动交通工具内的能量存储)中使用,其中充电荷放电速度、以及在快速充电荷放电时的寿命很重要。

[0031] 实验

[0032] 锂化实验

[0033] NCA880903前驱体氢氧化物从Gui zhou Zoomwe Zhengyuan Advanced Material Co.,Ltd.获得。使用Phenom G2-pro台式扫描电子显微镜对NCA880903前驱体进行分析。图1A示出了所得的 $\text{NCA}(\text{OH})_2$ 产物的SEM图像,其中4μm刻度条被示出,图1B示出了所得的 $\text{NCA}(\text{OH})_2$ 产物的SEM图像,其中10μm刻度条被示出。

[0034] 锂化实验然后在多种温度处,并且利用各种Li/OM比进行。图2示出了利用Phenom G2-Pro台式SEM拍摄的、由这些第一锂化反应所得的产物的SEM图像,其以5μm刻度条来示出。图2a所示是在950℃处利用0.95的Li/OM比的第一锂化反应的结果;图2b是在900℃处利用0.95的Li/OM比的第一锂化反应的结果;图2c是在875℃处利用0.95的Li/OM比的第一锂化反应的结果;图2d是在850℃处利用0.975的Li/OM比的第一锂化反应的结果;图2e是在950℃处利用0.90的Li/OM比的第一锂化反应的结果;图2f是在900℃处利用0.925的Li/OM比的第一锂化反应的结果;图2g是在875℃处利用0.925的Li/OM比的第一锂化反应的结果;图2h是在850℃处利用0.95的Li/OM比的第一锂化反应的结果;图2i是在950℃处利用0.80

的Li/OM比的第一锂化反应的结果;图2j是在900℃处利用0.90的Li/OM比的第一锂化反应的结果;图2k是在875℃处利用0.90的Li/OM比的第一锂化反应的结果;图2l是在850℃处利用0.90的Li/OM比的第一锂化反应的结果。在所有情况下,样本均在管式炉中,在 Q_2 气体流下加热达12小时,该管式炉配备有用以携带 Q_2 气体的氧化铝管。

[0035] 从第一锂化实验中,某些产物被选择以用于附加评估:在950℃处利用0.80的Li/OM比的第一锂化反应的结果;在900℃处利用0.90的Li/OM比的第一锂化反应的结果;在875℃处利用0.95的Li/OM比的第一锂化反应的结果;以及在850℃处利用0.975的Li/OM比的第一锂化反应的结果。这些样本由于如下而被选择:它们的有利颗粒大小,由X射线衍射检测到的相对少量的杂质相(参见图4A至图4L),并且在第二锂化过程期间要求被添加的少量的另外锂。然后,这四种产物以不同的Li/OM比,在735℃处在 O_2 流下经历第二锂化达约12小时。图3a至图3l中的SEM图像示出了利用1.01和1.02的Li/OM比,对图2i的进行第二锂化反应的产物;利用1.01和1.02的Li/OM比,对图2j的进行第二锂化反应的产物;利用1.01和1.02的Li/OM比,对图2c的进行第二锂化反应的产物;以及利用1.01和1.02的Li/OM比,对图2d的进行第二锂化反应的产物。使用X射线衍射对第二锂化反应的产物进行进一步分析,其中X射线衍射强度对散射角的关系被绘制。仅示出了衍射图案的部分。图4a和图4A中的X射线数据对应于图3a中示出的样本,依此类推。当样本不完全锂化时,X射线衍射峰出现在 44.25° 附近。当样本完全锂化时,这个104峰出现在 44.40° 附近。图4a至图4l中示出了样本的该行为。附加地,在完全锂化样本中,108/110衍射峰出现为清晰分离的一对 $K\alpha_1$ 和 $K\alpha_2$ 峰(参见图4h和图4l)。图4A至图4L示出了衍射图案的部分的扩展视图,其中出现来自像 Li_2CO_3 和 Li_5AlO_4 的杂质相的峰。期望的是如图4k和4k的,不具有可见的杂质峰,良好分离的108/110峰和在 44.4° 附近的104峰。这些注释适用于在此研究的特定NCA880903组分。

[0036] 附加地,对于第二锂化反应的两种产物,使用Rietveld X射线谱图分析对锂层中镍的百分比进行了附加评估。锂层中的镍原子是不期望的,因为它们占据了锂位置(从而降低比容量),并且阻碍了锂层内锂的快速扩散(从而降低锂离子电池的速率能力)。图5示出了如下锂层中镍原子的百分比:在针对在875℃处利用0.95的Li/OM比的第一锂化反应的第二锂化反应之后以及随后的第二锂化反应,以及在850℃以Li/OM比为0.975的第一锂化反应的结果和随后的第二锂化反应。

[0037] 利用850℃的第一锂化温度为、以及0.975的Li/OM比,随后是735℃的第二锂化温度、以及1.01的总体Li/OM比而制造的单晶NCA产物被称为SC880903或SC-NCA880903。此样本与常规的NCA样本进行比较,常规的NCA样本具有多晶颗粒,被称为PC880903。PC880903样本在735℃处,利用1.02的Li/OM比单次加热制造。表1示出了针对两个样本的结构信息,其从图6a至图6f中的x射线衍射数据提取。表1示出了两个样本的a和c晶格参数(以埃为单位)非常相似,从而表明两步加热过程确实产生了与单加热步骤制造的材料具有相同结构的材料。仅颗粒形态不同。表1还示出了两个样本具有Li层中的小于1%的Ni原子。布拉格一致性因子(Bragg agreement factor) R_b 对于两个样本均小于2.5%,并且表明从中提取结构参数的X射线谱图精修的质量很好。

[0038] 表1

[0039]

	第一锂化条件	第二锂化条件	总体 Li:OM	烧结 时间	a	c	Ni/Li 混合	Rb 因子	
	PC880903	Li/OM 1.02 735°C	N/A	1.02	12h	2.869	14.194	0.6	1.86
	SC880903	Li/OM 0.975 850°C	735 °C	1.01	12h	2.8718	14.189	0.875	2.13

[0040] 循环实验

[0041] 为了研究使用本公开的某些实施例的材料制造的电池系统的有效性,充电-放电循环实验被执行。

[0042] 图7示出了研究半币电池中以C/20进行充电-放电循环的典型实验数据,其示出了SC-NCA880903的电压对比容量的关系。所使用的电解质为EC:DEC (1:2) 中的1M LiPF_6 。测试是在30°C,在3.0V与4.3V电压限制之间进行。本领域技术人员将了解针对NCA880903的典型电压比容量曲线。

[0043] 图8示出了半币电池中以C/20所收集的典型实验数据,其示出了针对SC-NCA880903的 dQ/dV 对V的关系。所使用的电解质为EC:DEC (1:2) 中的1M LiPF_6 。测试是在30°C处,在3.0V与4.3V的电压限制之间进行。本领域技术人员将了解针对NCA880903的典型 dQ/dV 对V曲线。

[0044] 图9a和图9b示出了在全币电池中,以C/5进行充电-放电循环实验期间所收集的实验数据,包括针对SC-NCA880903和PC-NCA880903样本的比容量和归一化放电容量。所使用的电解质为具有2%VC的EC:DEC (1:2) 中的1M LiPF_6 ,或不具有VC的EC:DEC (1:2) 中的1M LiPF_6 (被称为“对照”)。测试是在30°C处,在3.0V于4.2V的电压限制之间进行的。PC-NCA880903是典型的多晶NCA样本。图9a和图9b示出了当使用2%VC时,针对单晶样本的容量保持至少与多晶样本一样好。图10a至图10d示出了针对4种不同第一锂化产物(如图10a、10b、10c和10d所示)的实验数据,其示出了作为烧结温度和Li/OM比的函数而绘制的强度最强的 Li_5AlO_4 杂质的布拉格衍射峰相对强度。图10e示出了针对4种不同第一锂化产物的实验数据,其示出作为烧结温度和Li/OM的函数而绘制的相对强度。图2和10中的结果可以用于适当地选择第一锂化条件。人们期望少量的杂质和适合大小的颗粒。

[0045] 前述公开并不旨在将本公开限于所公开的精确形式或特定使用领域。因此,鉴于本公开可以想到各种备选实施例和/或对本公开的修改,无论是本文明确描述的还是暗示的。在如此描述了本公开的实施例之后,本领域的普通技术人员将认识到,在不脱离本公开的范围的情况下,可以在形式和细节上进行改变。因此,本公开仅由权利要求限制。除非说明书中另有说明,否则说明书中对添加剂的提及通常指的是有效添加剂。

[0046] 在前述说明书中,参照具体实施例描述了本公开。然而,如本领域技术人员将认识到的,在不背离本公开的精神和范围的情况下,本文公开的各种实施例可以以各种其他方式进行修改或以其他方式实现。因此,本说明书将被认为是说明性的,并且出于教导本领域技术人员制造和使用所公开的电池系统的各种实施例的方式的目的。应当理解,本文示出和描述的本公开的形式将被视为表示性实施例。可以用等同要素或材料来代替本文表示性地示出和描述的那些要素或材料。此外,本公开的某些特征可以独立于其他特征的使用而利用,所有这些对于本领域技术人员在受益于本公开的该说明书之后将是显而易见的。诸

如“包括”、“包含”、“并入”、“由…组成”、“具有”、“是”的用于描述和要求保护本公开的表述意在以非排他性方式来解释,即允许未明确描述的项、组分或要素也存在。对单数的提及也应解释为与复数有关。对“约”或“大约”的提及应解释为意指正或负10%。

[0047] 此外,本文公开的各种实施例将被视为说明性和解释性意义,并且决不应被解释为对本公开的限制。所有提及接合(例如,附接的、附属的、耦合的、连接的等)仅用于帮助读者理解本公开,并且可以不产生限制,特别是关于本文公开的系统和/或方法的位置、定向或使用。因此,如果有提及接合,则应作宽泛的解释。此外,这种提及接合不一定暗示两个要素彼此直接连接。

[0048] 此外,所有的数字术语,诸如但不限于“第一”、“第二”、“第三”、“主”、“次要”、“主要”或任何其他普通和/或数字术语,也应当仅作为标识符,以协助读者理解本公开的各种要素、实施例、变化和/或修改,并且可以不产生任何限制,特别是关于任何元素、实施例、变化和/或修改相对于、或在其之上的另一要素、实施例、变化和/或修改的顺序或偏好。

[0049] 还将理解,附图/图中所描绘的一个或多个要素也可以以更分开或更整体的方式实现,或者甚至在某些情况下被移除或被致使为不可操作,只要根据特定应用是有用的话。

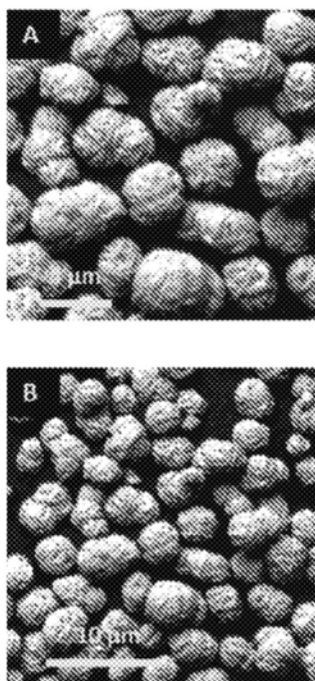


图1

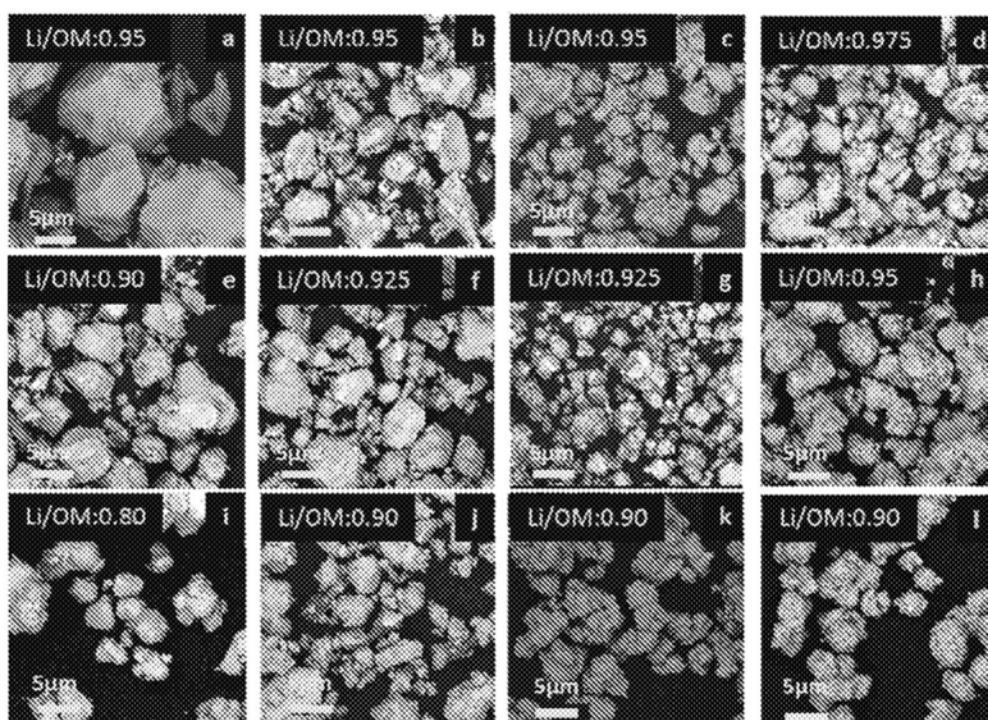


图2

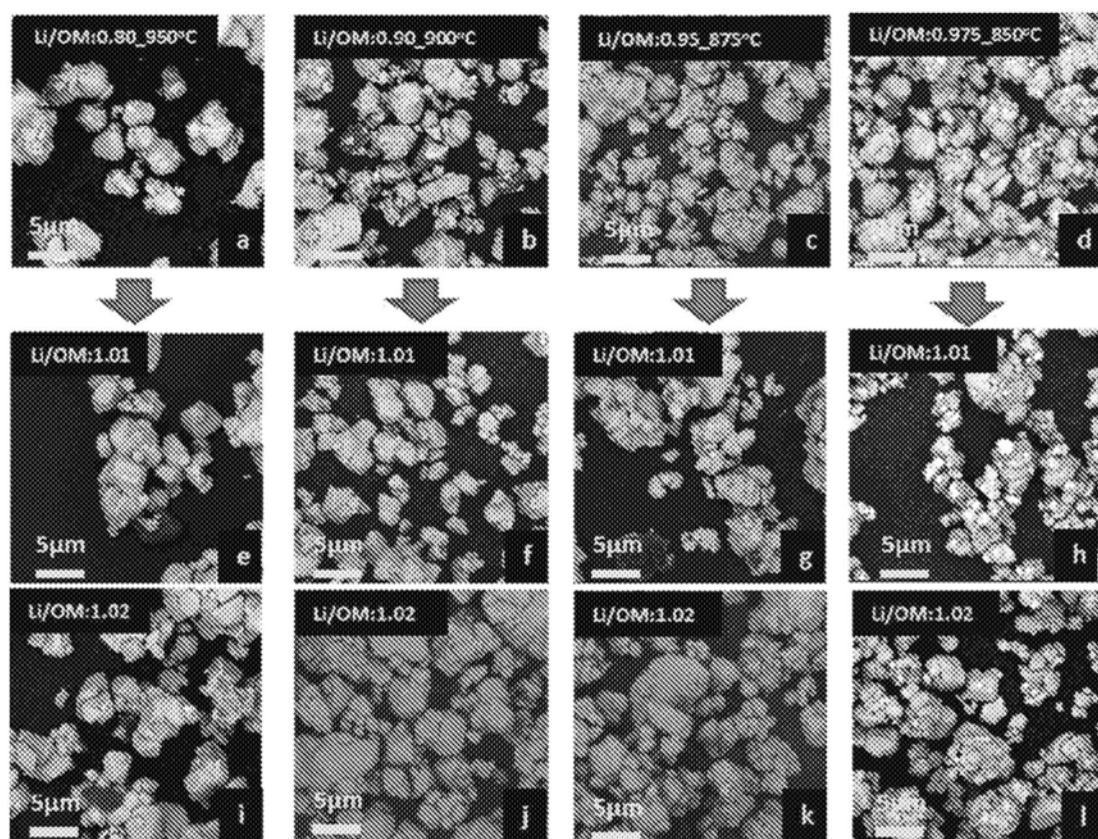


图3

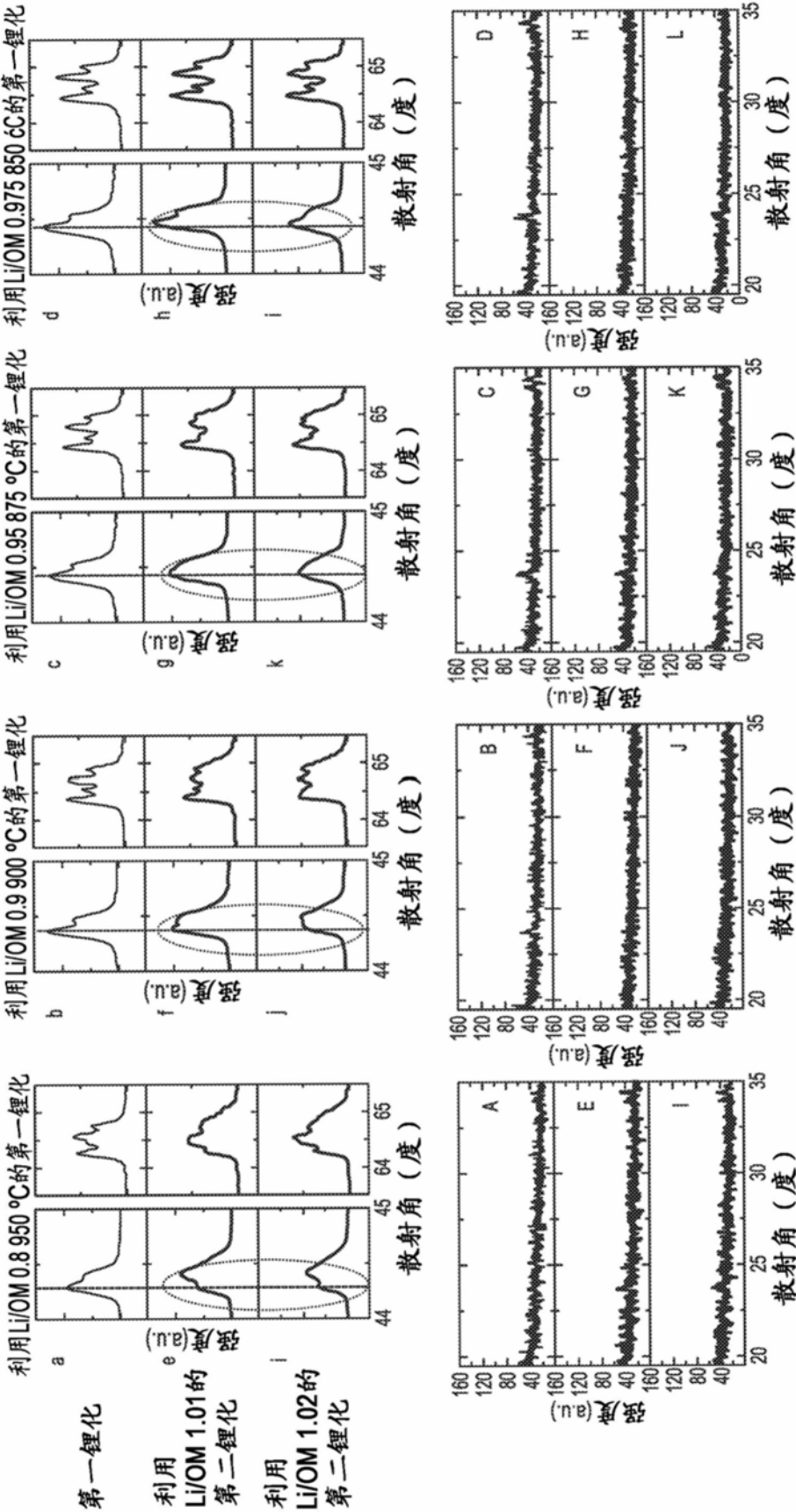


图4

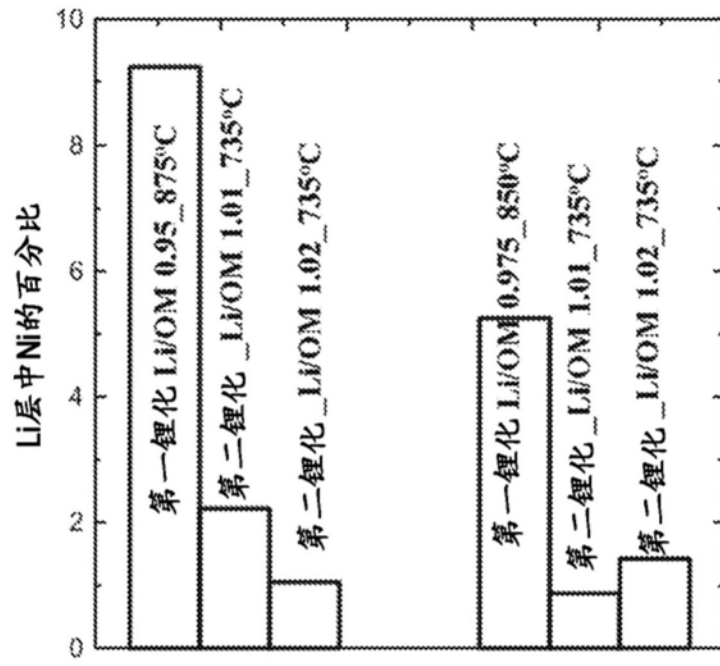


图5

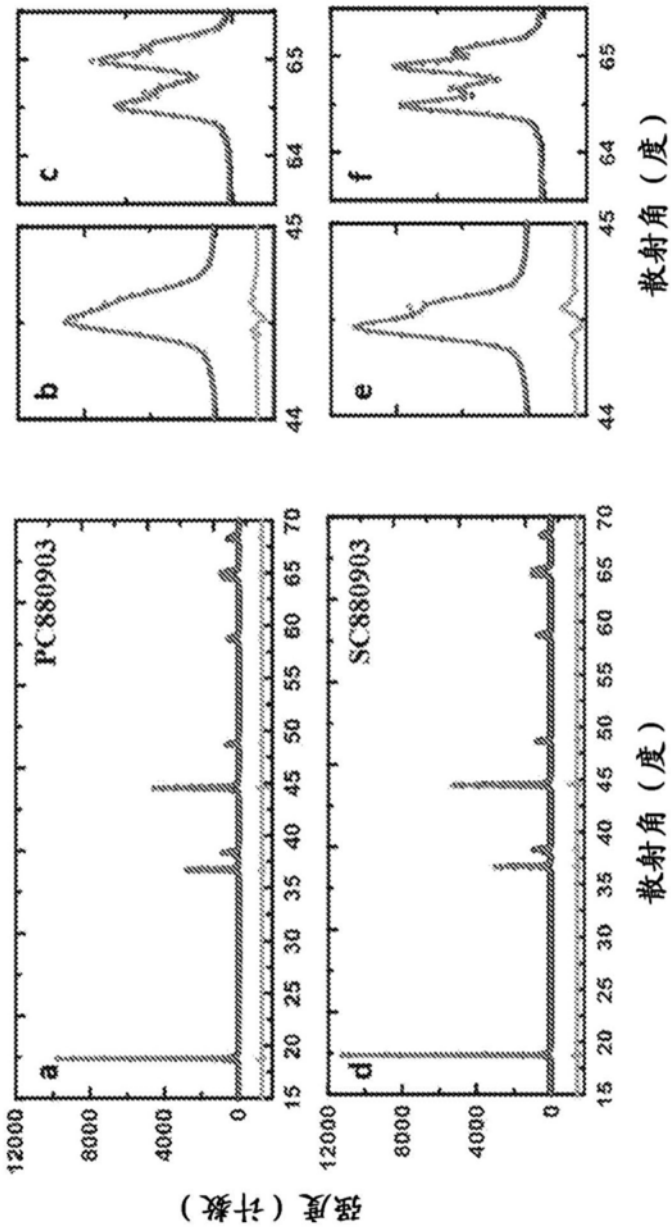


图6

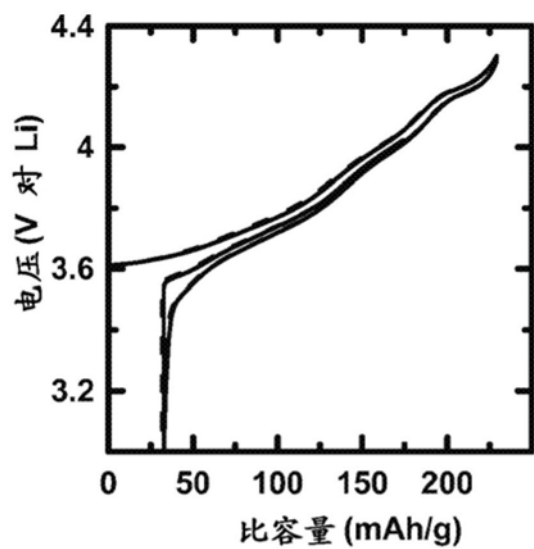


图7

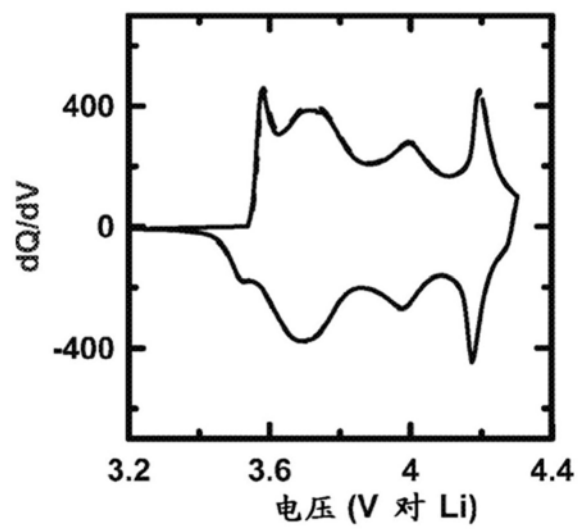


图8

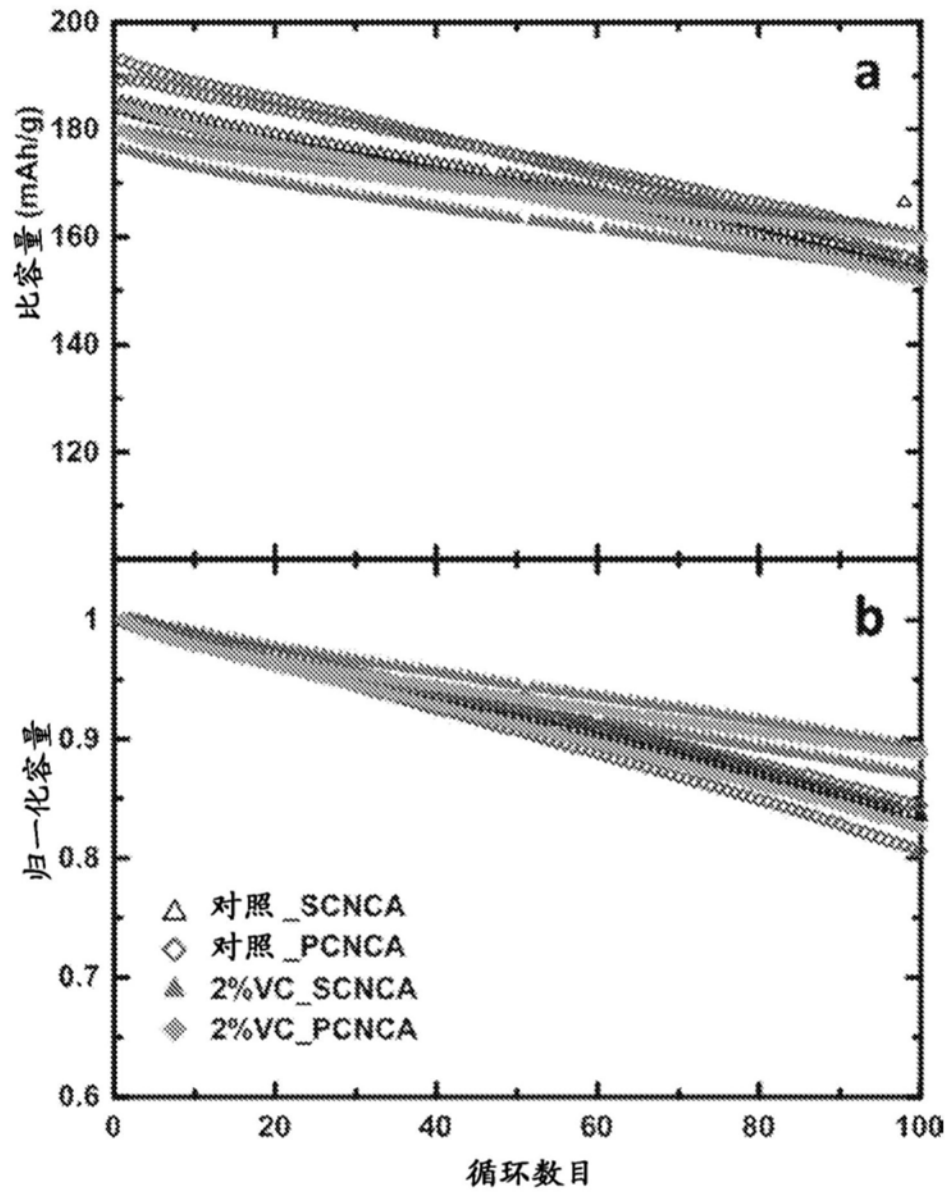


图9

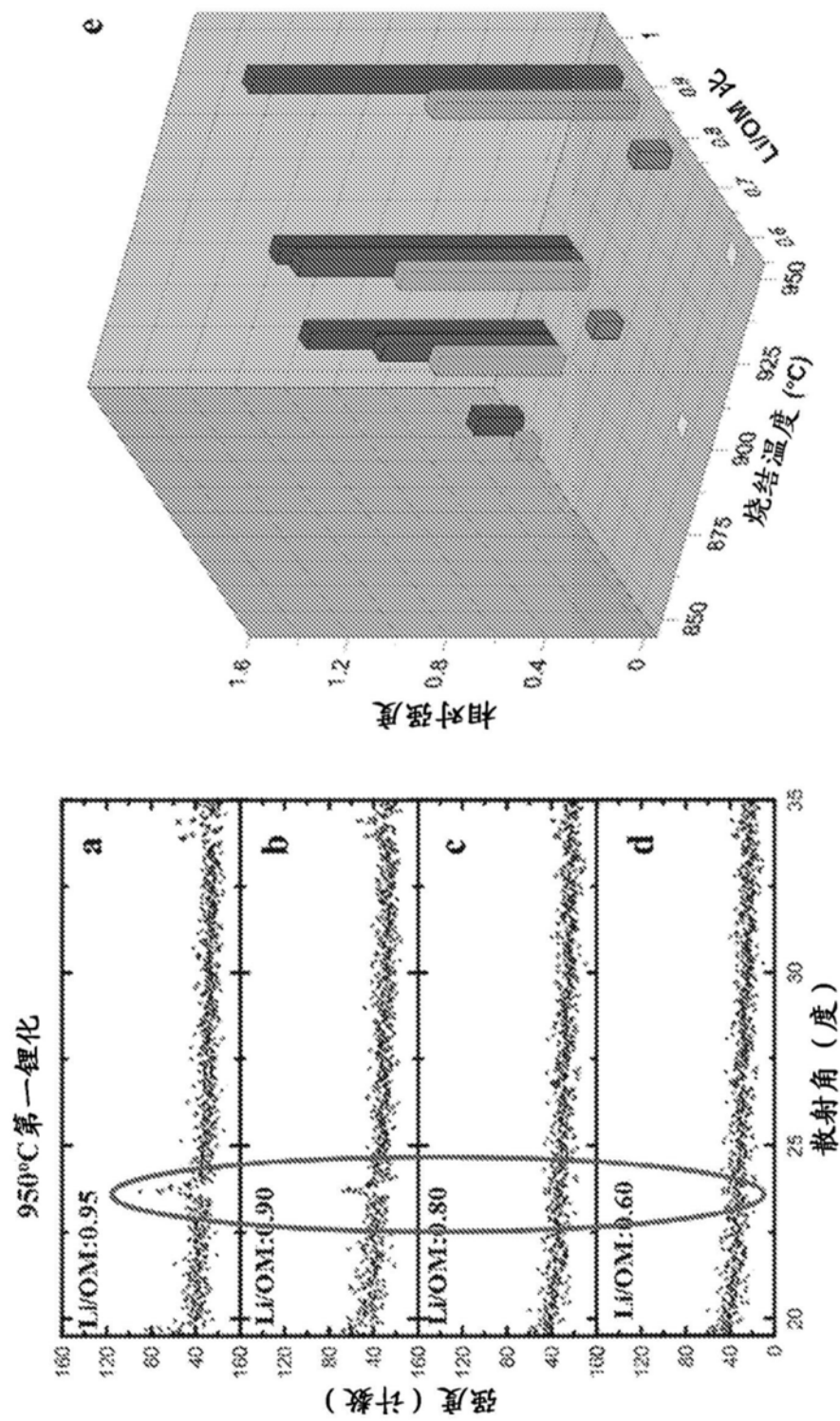


图10