(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119816475 A
(43)申请公布日 2025.04.11

(21)申请号 202380063224.4
(22)申请日 2023.09.05
(30)优先权数据
63/404,579 2022.09.08 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.02.28
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2023/031986 2023.09.05
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/054439 EN 2024.03.14
(71)申请人 红木材料公司
地址 美国内华达州
(72)发明人 高玉桦 张方福 韦斯利·卢克 爱德华·马蒂奥斯 古鲁达亚尔·辛哈尔 艾伦·纳尔逊
(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限责任公司 11240
专利代理师 李杰
(51)Int.Cl.
C01G 53/84(2025.01)
C30B 29/22(2006.01)
C30B 1/02(2006.01)
H01M 4/505(2010.01)
H01M 4/525(2010.01)
H01M 4/02(2006.01)

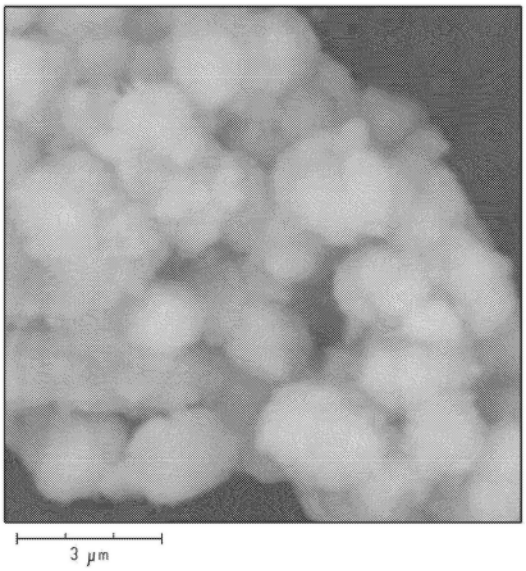
权利要求书3页 说明书11页 附图11页

(54)发明名称

制备单分散单晶阴极材料的方法

(57)摘要

一种方法,包括:提供包含镍、钴、锰、铝、或它们的组合的金属盐溶液;将金属盐溶液与碱性溶液组合,其中,将金属盐溶液与碱性溶液的组合保持在不大于10的pH下以形成金属氢氧化物前体。为了形成阴极活性材料,该方法进一步包括将锂化合物添加至金属氢氧化物前体以形成金属氢氧化物前体混合物;以及对金属氢氧化物前体混合物进行热处理以形成单晶阴极活性材料。



CN 119816475 A

1.一种制备单晶阴极活性材料的方法,所述方法包括:

提供包含镍、钴、锰、铝、或它们的组合的金属盐溶液;

将所述金属盐溶液与碱性溶液组合,其中,将所述金属盐溶液与所述碱性溶液的组合保持在不大于10的pH下,以形成金属氢氧化物前体;

将锂化合物添加至所述金属氢氧化物前体中以形成金属氢氧化物前体混合物;以及

对所述金属氢氧化物前体混合物进行热处理以形成所述单晶阴极活性材料。

2.根据权利要求1所述的方法,其中,所述pH为至少7、优选至少8。

3.根据权利要求1所述的方法,其中,

所述金属盐溶液是在水中的金属硫酸盐溶液,优选包含$NiSO_4 \cdot 6H_2O$、$MnSO_4 \cdot H_2O$和$CoSO_4 \cdot 7H_2O$的水溶液;并且

所述碱性溶液包含碱金属氢氧化物、氢氧化铵或它们的组合,优选氢氧化钠和氨,更优选地,其中,氢氧化钠和氨以2:1至1:2、优选1.5:1至1:1.5、更优选1.2:1至1:1的比率存在。

4.根据权利要求1所述的方法,其中,所述金属氢氧化物前体混合物是半结晶的并且包含β相(B)和中间相(I)。

5.根据权利要求4所述的方法,其中,

所述β相具有式$M(OH)_2$,其中,M包括Ni、Mn、Co、Al、或它们的组合,并且所述β相的特征在于,当使用Cu K_α辐射通过X射线衍射分析时,在17至23度2θ处的峰;并且

所述中间相具有式$M(OH)_2 \cdot yZ$,其中,M包括Ni、Mn、Co、Al、或它们的组合,并且其中,$0<y<0.75$并且Z表示H_2O、溶剂、阴离子、或它们的组合,其中,所述溶剂优选地是ROH或RCOOH,其中,R是1至3个碳原子的烷基,或Z优选地是OH^-、SO_4^{2-}、NO_3^-、CO_3^{2-}、F^-、Cl^-、或它们的组合,更优选地是H_2O或SO_4^{2-},更优选地是H_2O。

6.根据权利要求1所述的方法,其中,所述镍、钴、锰、铝、或它们的组合以大于0至1:大于0至1:大于0至1、优选1:0.125:0.125、最优选1:0.18:0.18的Ni:Co:Mn的摩尔比包含镍、钴和锰。

7.根据权利要求1所述的方法,其中,所述金属氢氧化物前体包含至少0.1wt%至小于3wt%、优选0.1至小于2.5wt%、更优选0.1至小于2wt%的残留S含量,各自基于所述金属氢氧化物前体的总重量。

8.根据权利要求1所述的方法,其中,所述锂化合物包括氢氧化锂、碳酸锂、氧化锂、草酸锂、或它们的组合。

9.根据权利要求1所述的方法,其中,所述热处理包括在600至1100℃、优选800至1000℃并且更优选850至950℃的温度下热处理2至24小时。

10.根据权利要求1所述的方法,其中,仅有一个热处理步骤。

11.根据权利要求1所述的方法,其中,所述锂化合物与所述金属氢氧化物前体的摩尔比为1至1.2、优选1.02至1.15、更优选1.05至1.10。

12.根据权利要求1所述的方法,其中,所述阴极活性材料具有式Li_xMO_2,其中,M是Ni、Co、Mn、Al、或它们的组合,并且$0<x\leq1.2$。

13.根据权利要求12所述的方法,其中,所述阴极活性材料具有式$Li_xNi_yCo_zMn_vO_2$,其中,$0<x\leq1.2$并且$0.8\leq(y+z+v)\leq1.1$,优选地,其中,y是0.1至1,z是0.01至0.1,并且v是0.01至0.1,更优选地具有式$LiNi_{0.88}Co_{0.06}Mn_{0.06}O_2$。

14.根据权利要求1所述的方法,其中,在所述热处理期间形成的所述阴极活性材料包含具有单峰粒径分布的单分散单晶。

15.根据权利要求1所述的方法,其中,所述阴极活性材料包含单晶,所述单晶具有:

根据ASTM C115测定的大于100nm并且小于10μm、优选1至5μm、更优选1至3μm的D50粒径;以及

根据ASTM C115测定的大于1μm并且小于20μm、优选3至10μm、更优选5至8μm的D90粒径。

16.根据权利要求1所述的方法,其中,基于阴极活性材料的总重量,在所述阴极活性材料的表面上所述阴极活性材料包含小于10wt%、优选小于7wt%的残留氢氧化锂、碳酸锂、氧化锂、草酸锂、硫酸锂、或它们的组合。

17.根据权利要求1所述的方法,其中,所述阴极活性材料的特征在于,对于半电池在C/3的放电倍率下经过100次循环,平均放电容量大于200mAh/g。

18.根据权利要求1所述的方法,其中,所述金属盐溶液包含从回收原料获得的金属,优选从工业后回收原料、消费后回收原料、或它们的组合获得的金属。

19.根据权利要求1所述的方法,其中,经受热处理步骤的所述混合物包含0.1至5wt%的碳酸锂。

20.一种制备单分散单晶阴极活性材料的方法,所述方法包括:

提供包含镍、钴、锰、铝、或它们的组合的金属氢氧化物前体,其中,所述金属氢氧化物前体的特征为半结晶的,并且包含:

β相,其特征在于,当使用Cu K_{α}辐射通过X射线衍射分析时,在17至23度2θ处的峰,以及

中间相,其特征在于,将H_2O、ROH、RCOOH、阴离子、或它们的组合结合至所述中间相的结构中,所述阴离子包含OH^-、SO_4^{2-}、NO_3^-、CO_3^{2-}、F^-、Cl^-、或它们的组合,优选地,其中,将水、硫酸根离子、或两者结合至所述中间相的结构中,其中,R是1至3个碳原子的烷基;

将锂化合物添加至所述金属氢氧化物前体以形成混合物;以及

在一步煅烧中加热所述混合物以形成所述单分散单晶阴极活性材料,所述单分散单晶阴极活性材料具有单峰粒径分布以及100nm至5μm的D50粒径分布、1至10μm的D90粒径分布、或两者。

21.根据权利要求20所述的方法,其中,所述β相具有式$M(OH)_2$,其中,M是Ni、Co、Mn、Al、或它们的组合。

22.根据权利要求20所述的方法,其中,所述镍、钴、锰、铝、或它们的组合包含镍、钴和锰,并且Ni:Co:Mn的摩尔比为大于0至1:大于0至1:大于0至1、优选1:0.125:0.125、最优选1:0.18:0.18。

23.根据权利要求20所述的方法,其中,所述锂化合物包括氢氧化锂、碳酸锂、氧化锂、草酸锂、或它们的组合。

24.根据权利要求20所述的方法,其中,热处理包括在600至1100℃、优选800至1000℃、或更优选850至950℃的温度下加热2至24小时。

25.根据权利要求20所述的方法,其中,所述锂化合物与所述金属氢氧化物前体的摩尔比为1至1.2、优选1.02至1.15、更优选1.05至1.10。

26.根据权利要求20所述的方法,其中,所述阴极活性材料具有式Li_xMO_2,其中,M是Ni、Co、Mn、Al、或它们的组合,并且$0<x\leq1.2$,优选地,其中,所述阴极活性材料具有式

$Li_xNi_yCo_zMn_vO_2$,其中,0<x≤1.2并且0.8≤(y+z+v)≤1.1,优选地,其中,y是0.1至1,z是0.01至0.1,并且v是0.01至0.1,更优选地具有式$LiNi_{0.88}Co_{0.06}Mn_{0.06}O_2$。

27.根据权利要求20所述的方法,其中,基于阴极活性材料的总重量,在所述阴极活性材料的表面上所述阴极活性材料包含小于10wt%的残留氢氧化锂、碳酸锂、氧化锂、草酸锂、硫酸锂、或它们的组合。

28.根据权利要求20所述的方法,其中,所述阴极活性材料的特征在于,对于半电池在C/3的放电倍率下经过100次循环,平均放电容量大于200mAh/g。

29.根据权利要求20所述的方法,其中,经受热处理的所述混合物包含0.1至5wt%的碳酸锂。

30.一种金属氢氧化物组合物,包含:

金属氢氧化物,所述金属氢氧化物包含镍、钴、锰、铝、或它们的组合,其中,所述金属氢氧化物是半结晶的并且包含:

β相,其特征在于,当使用Cu K_α辐射通过X射线衍射分析时,在17至23度2θ处的峰;并且具有式$M(OH)_2$,其中,M是Ni、Co、Mn、Al、或它们的组合,以及

中间相,其特征在于,将H_2O、ROH、RCOOH、阴离子、或它们的组合结合至所述中间相的结构中,其中,R是1至3个碳原子的烷基,优选地,其中,将水、硫酸根离子、或两者结合至所述中间相的结构中。

31.一种单晶阴极活性材料,具有式Li_xMO_2,其中,M是Ni、Co、Mn、Al、或它们的组合,并且0<x≤1.2,其特征在于,

单峰粒径分布的单分散单晶具有100nm至5μm的D50粒径分布、1至10μm的D90粒径、或两者,并且

存在Li_2SO_4。

制备单分散单晶阴极材料的方法

[0001] 相关申请的引证

[0002] 本申请要求于2022年9月8日提交的美国临时专利申请号63/404,579的优先权和权益,其内容通过引证以其整体并入本文。

技术领域

[0003] 本发明的领域是制备单晶阴极活性材料的方法。

背景技术

[0004] 用于锂离子电池的单晶阴极活性材料(CAM)可以比常规层状氧化物阴极活性材料具有优势。例如,与多晶二级团聚阴极活性材料相比,单晶阴极活性材料(有时称为单晶整体(monolithic,单片)阴极活性材料)可以具有高机械强度、结构稳定性、热稳定性和长循环寿命中的一种或多种。

[0005] 制备单晶CAM的先前尝试包括共沉淀,随后是多个煅烧或退火步骤。参见例如WO2020/082019。粒径(particle size,粒度)控制可能是具有挑战性的。因此,共沉淀方法有时可以涉及研磨初始煅烧的颗粒,随后进行一个或多个进一步的退火步骤。参见例如WO2022/026014。其他方法包括使用熔融盐、溶胶-凝胶加工和水热反应。

[0006] 提供具有期望粒径的单分散单晶颗粒的简化方法将是技术的进步。

发明内容

[0007] 本文公开了一种制备单晶阴极活性材料的方法,该方法包括:提供包含镍、钴、锰、铝、或它们的组合的金属盐溶液;将金属盐溶液与碱性溶液组合,其中,将金属盐溶液与碱性溶液的组合保持在不大于10的pH下,以形成金属氢氧化物前体;将锂化合物添加至金属氢氧化物前体以形成金属氢氧化物前体混合物;以及对金属氢氧化物前体混合物进行热处理以形成单晶阴极活性材料。

[0008] 本文还公开了一种制备单分散单晶阴极活性材料的方法,该方法包括:提供包含镍、钴、锰、铝、或它们的组合的金属氢氧化物前体,其中,该金属氢氧化物前体的特征为半结晶的并且包含β相以及中间相,该β相的特征在于,当使用Cu K_α辐射通过X射线衍射分析时,在17至23度2θ处的峰,该中间相的特征在于,将H_2O、ROH、RCOOH、阴离子、或它们的组合结合(incorporate)至中间相的结构中,其中,R是1至3个碳原子的烷基;将锂化合物添加至金属氢氧化物前体以形成混合物;以及在一步煅烧(one-step calcination)中加热混合物以形成单分散单晶阴极活性材料,单分散单晶阴极活性材料具有单峰粒径分布(particle size distribution,粒度分布)以及100纳米(nm)至5微米(μm)的D50粒径分布或1至10μm的D90粒径分布。

[0009] 此外,本文公开了一种金属氢氧化物组合物,其包含:金属氢氧化物,该金属氢氧化物包含镍、钴、锰、铝、或它们的组合,其中,该金属氢氧化物的特征为半结晶的并且包含β相以及中间相,β相的特征在于,当使用Cu K_α辐射通过X射线衍射分析时,在17至23度2θ处

的峰,并且具有式$M(OH)_2$,其中,M是Ni、Co、Mn、Al、或它们的组合,中间相的特征在于,将H_2O、ROH、RCOOH、阴离子、或它们的组合结合至该中间相的结构中,其中,R是1至3个碳原子的烷基。

[0010] 还公开了单晶阴极活性材料,具有式Li_xMO_2,其中,M是Ni、Co、Mn、Al、或它们的组合,并且$0<x\leqslant1.2$,并且其特征在于,单峰粒径分布和100nm至5μm的D50粒径分布,或1至10μm的D90粒径分布,并且存在Li_2SO_4。

附图说明

[0011] 现在参考附图,这些附图是示例性实施方式,并且其中,相同元件编号相同。

[0012] 图1是根据实施例1的共沉淀颗粒的扫描电子显微照片(SEM)。

[0013] 图2是根据实施例2的共沉淀颗粒的SEM。

[0014] 图3是根据实施例3的共沉淀颗粒的SEM。

[0015] 图4是根据实施例4的共沉淀颗粒的SEM。

[0016] 图5是根据实施例5的共沉淀颗粒的SEM。

[0017] 图6A是根据实施例6的阴极活性材料颗粒的SEM。

[0018] 图6B是根据实施例6的阴极活性材料颗粒的SEM。

[0019] 图7是强度(任意单位)相对于衍射角(度2θ)的图,示出了当使用Cu Kα辐射分析时,对于对比例1和实施例1-4的混合金属氢氧化物的X射线衍射(XRD)分析的结果。

[0020] 图8是强度(任意单位)相对于衍射角(度2θ)的图,示出了当使用Cu Kα辐射分析时,对于实施例5的混合金属氢氧化物的X射线衍射(XRD)分析。

[0021] 图9是强度(任意单位)相对于衍射角(度2θ)的图,示出了当使用Cu Kα辐射分析时,对于实施例6的阴极活性材料的X射线衍射分析的结果。

[0022] 图10是强度(任意单位)相对于衍射角(度2θ)的图,示出了当使用Cu Kα辐射分析时,对于实施例7的阴极活性材料的X射线衍射分析。

[0023] 图11是分布密度相对于粒径(微米,μm)的图,示出了对于在实施例6中合成的阴极活性材料颗粒的粒径分布。

[0024] 图12是分布密度相对于粒径(微米,μm)的图,示出了对于在对比例2中合成的阴极活性材料颗粒的粒径分布。

[0025] 图13是强度(任意单位)相对于衍射角(度2θ)的图,示出了当使用Cu Kα辐射分析时,对于对比例2的阴极活性材料的X射线衍射分析的结果。

具体实施方式

[0026] 本文公开的方法提供了制备单分散单晶阴极活性材料的有效手段,而不需要通常与溶胶-凝胶、熔融盐、或水热方法相关的多个煅烧或退火步骤、研磨、复杂的化学、或高能过程(high energy process)。

[0027] 特别地,已发现在金属硫酸盐溶液的共沉淀过程中仔细控制pH可以产生独特的金属氢氧化物前体。进而发现这种独特的金属氢氧化物前体能够与锂化合物混合并且容易地煅烧成具有小粒径的单分散单晶阴极活性材料颗粒。煅烧可以在单个步骤中进行,尽管不排除另外的步骤。

[0028] 金属氢氧化物

[0029] 如本文公开的方法中形成的或使用的金属氢氧化物前体的特征可以为包括β相和中间相。β相的特征可以在于,当使用Cu Kα辐射分析时,X射线衍射(XRD)显示在17至23度2θ范围内的峰。β相可以是结晶的、无定形的、或包含结晶颗粒和无定形颗粒的组合。β相可以具有式$M(OH)_2$,其中,M是金属。例如,金属M可以是镍、钴、锰、铝、或它们的组合。作为另一个实例,金属可以以大于0至1摩尔镍:大于0至1摩尔钴:大于0至1摩尔锰或优选1摩尔镍:0.1至0.2摩尔钴:0.1至0.2摩尔锰的镍:钴:锰的摩尔比包含镍、钴和锰。例如,镍:钴:锰的摩尔比可以是1:0.125:0.125或1:0.18:0.18。

[0030] 在一些情况下,X射线衍射图还可以或可替代地显示α相。α相的特征在于,当使用Cu K_α辐射通过X射线衍射分析时,在5至15度2θ范围内的峰。可以使用可商购的X射线衍射仪(诸如,例如Rigaku™ Miniflex)来测量X射线衍射。

[0031] 中间相的特征可以在于,当使用Cu K_α辐射通过X射线衍射分析时,在XRD图中在15至17度2θ范围内的峰或向上斜坡,或特征在于,在中间相的结构中包括存在的水、溶剂或阴离子。中间相可以具有式$M(OH)_2 \cdot yZ$,其中$0<y<0.75$并且Z表示H_2O、溶剂、阴离子、或它们的组合。例如,作为溶剂,Z可以是ROH或RCOOH,其中,R是1至3个碳原子的烷基。作为阴离子,Z可以是例如OH^-、SO_4^{2-}、NO_3^-、CO_3^{2-}、F^-、Cl^-、或它们的组合。Z优选地可以是水或硫酸根离子,并且更优选是水。Z元素被结合到中间相的结构中。在一个方面,$0<y<0.75$、$0.1<y<0.65$、或$0.2<y<0.55$。

[0032] 各自基于金属氢氧化物前体的总重量,金属氢氧化物前体可以以至少0.1重量百分比(wt%)至小于3wt%、优选小于2.5wt%、更优选小于2wt%的残留S含量的量包含残留硫。

[0033] 在一个方面,金属氢氧化物前体具有0.1克/立方厘米(g/cc)至1.5g/cc、优选0.1至1g/cc、更优选0.1至0.5g/cc的振实密度。可以根据ASTM B527测定振实密度,其内容通过引证以其整体并入本文。

[0034] 制备金属氢氧化物的方法

[0035] 为了制备金属氢氧化物前体,可以提供金属盐溶液。将金属盐溶液与碱性溶液组合可以引起金属氢氧化物前体沉淀。金属盐溶液包含镍、钴、锰、铝、或它们的组合的金属盐。

[0036] 例如,金属盐溶液可以是金属硫酸盐溶液、金属氢氧化物溶液、或金属硝酸盐溶液。金属盐溶液可以包含一种金属或者两种或更多种金属的混合物。在溶液中,金属将以离子形式存在。在一个方面,金属盐溶液是硫酸盐的水溶液。硫酸盐可以包括硫酸镍、硫酸锰、硫酸钴、硫酸铝、或它们的组合。提及了$NiSO_4 \cdot 6H_2O$-、$MnSO_4 \cdot H_2O$、以及$CoSO_4 \cdot 7H_2O$的使用。

[0037] 金属盐溶液中金属盐的浓度可以是例如0.2至2.2摩尔金属盐/千克溶剂(质量摩尔浓度(molal,m)),或0.2至3摩尔金属盐/升溶液(摩尔浓度(molar,M))。金属盐溶液中的溶剂可以包含水。金属盐溶液可以包含从回收原料获得的金属,优选从工业后回收原料、消费后回收原料、或它们的组合获得的金属。在一个方面,从回收原料获得金属盐溶液的镍、钴、锰、铝、或它们的组合。

[0038] 碱性溶液可以包含碱金属氢氧化物、氢氧化铵、或它们的组合。可以使用任何合适的碱金属氢氧化物。碱金属可以是Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、或它们的组合。例如,碱金属氢氧化

物和氢氧化铵可以以2:1至1:2、或1.5:1至1:1.5、或1.2:1至1:1的摩尔比存在。如果碱性溶液包含组合,可以将单独的溶液添加至金属盐溶液,或者可以预先组合碱性溶液,并且然后与金属盐溶液组合。氨的浓度可以是0.2至20摩尔浓度、或0.2至19质量摩尔浓度。碱金属氢氧化物的浓度可以是0.2至20质量摩尔浓度或0.2至30摩尔浓度。

[0039] 碱性溶液和金属盐溶液可以以分批方式进行组合。可替代地,可以将金属盐溶液和碱性溶液之一提供于容器中,并且将另一种溶液作为连续进料添加。作为又一个实例,可以将碱性溶液和金属盐溶液两者连续地添加至容器中。

[0040] 金属盐溶液和碱性溶液的组合的pH不大于10,优选地小于10。在更大的pH下,通过X射线衍射没有观察到α相或中间相。在7至8的pH下,观察到α相并且可能不会观察到中间相和β相。在至少8至高达10的pH下,观察到β相和中间相的有用组合。因此,金属盐溶液和碱性溶液的组合的pH可以是至少8、或至少8.5或至少9、或至少9.5、或至多10、或至多9.5、或至多9、或至多8.5。

[0041] 可以在25至60℃范围内的温度下热处理该组合。可以例如在连续搅拌的槽式反应器中搅拌该组合。搅拌速率可以在200至1000RPM的范围内。在组合溶液中形成的金属氢氧化物可以具有基于组合溶液的总重量的2至20wt%、优选5至15wt%、更优选8至15wt%的固体负载量(solid loading,固体负荷)。可以通过任何合适的固-液分离技术收集金属氢氧化物的沉淀物,例如通过过滤、离心、倾析、或其他合适的固/液分离方法、或它们的组合。可以洗涤分离的沉淀物。洗涤可以将滤液电导率降低至期望水平,例如降低至小于400微西门子/厘米(μS/cm)、或小于350μS/cm。

[0042] 制备单分散单晶阴极活性材料的方法

[0043] 如以上讨论的金属氢氧化物可以用于形成阴极活性材料。特别地,可以将锂化合物加入到金属氢氧化物中以形成混合物,然后加热该混合物以形成阴极活性材料。

[0044] 出人意料地,已发现当金属氢氧化物包含β相和中间相时,可以在单个加热步骤中形成小的单峰、单分散单晶阴极活性材料。不希望受理论束缚,有可能的是β相充当核并且中间相起在加热(例如,煅烧)过程中促进颗粒生长的颗粒生长试剂的作用。

[0045] 锂化合物可以包括氢氧化锂、碳酸锂、氧化锂、草酸锂、或它们的组合。锂化合物与金属氢氧化物化合物的摩尔比可以是1至1.2,优选1.02至1.15,或更优选1.05至1.10。

[0046] 加热步骤可以包括煅烧或烧结,并且可以包括在600至1100℃、优选800至1000℃并且更优选850至950℃的温度下加热。加热可以发生例如2至24小时。尽管已经发现单个加热步骤形成小的单峰、单分散单晶阴极活性材料,但是可以使用另外的加热步骤。在一些情况下,基于混合物的总重量,经受加热的混合物可以包含0.1至4wt%的碳酸锂。在一些方面,本方法排除了另外的加热步骤。

[0047] 该方法可以进一步包括在加热之后洗涤阴极活性材料。洗涤可以包括用任何适合的液体洗涤,例如水、或水与C_{1-4}醇(例如甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇)的水溶液。提及了用水洗涤。

[0048] 单分散单晶阴极活性材料

[0049] 通过上述方法形成的单分散单晶阴极活性材料可以具有式Li_xMO_2,其中,M是Ni、Co、Mn、Al、或它们的组合,并且$0<x\leq1.2$。例如,单晶阴极活性材料可以具有式$Li_xNi_yCo_zMn_vO_2$,其中,$0<x\leq1.2$并且$0.8\leq(y+z+v)\leq1.1$。在一个实例中,y可以是0.1至1,z

可以是0.01至0.1,并且v可以是0.01至0.1,优选地y可以是0.5至1,z可以是0.02至0.1,并且v可以是0.02至0.1。作为一个具体实例,y可以是0.7至1,z可以是0.02至0.1,并且v可以是0.02至0.1。在一个方面,单晶阴极活性材料可以具有式$LiNi_{0.88}Co_{0.06}Mn_{0.06}O_2$。

[0050] 单晶阴极活性材料可以具有单峰粒径分布,是单分散的,并且具有小粒径。例如,D50粒径可以是至少100纳米(nm)至小于20微米(μm)。在此范围内,D50粒径可以是500nm至10μm、或1至5μm、或1至3μm。D90粒径可以是1至20μm。在此范围内,D90粒径可以是3至20μm、或5至8μm。可以使用粒度分析仪例如HELOS-RODOS型号H3365来确定粒径和分布。可以使用湿法测定粒径。D50粒径表示中值直径,即,在累积分布中50%处的粒径。D90粒径表示在90%累积分布处的粒径,意味着90%的颗粒小于该粒径。可以根据ASTM C115来确定D50粒径、D90粒径、以及粒径分布,其内容通过引证以其整体并入本文。

[0051] 根据本文公开的方法使用硫酸盐制成的单晶活性材料可以具有残留Li_2SO_4。当使用Cu K_α辐射分析时,可以通过在22至29度2θ处的X射线衍射峰来确定硫酸盐的存在,如图9中所示。

[0052] 基于阴极活性材料的总重量,在阴极活性材料的表面上阴极活性材料包含小于10wt%、或小于7wt%的残留氢氧化锂、碳酸锂、氧化锂、草酸锂、硫酸锂、或它们的组合。例如,各自基于阴极活性材料的总重量,在阴极活性材料的表面上阴极活性材料可以包含0至10wt%、或0至7wt%、或0至5wt%、或0至3wt%、或大于0至10wt%、或大于0至7wt%、或大于0至5wt%、或大于0至3wt%的残留氢氧化锂、碳酸锂、氧化锂、草酸锂、硫酸锂、或它们的组合。

[0053] 在一个方面,阴极活性材料的特征在于,对于半电池在C/3的放电倍率下经过100次循环,平均放电容量大于200毫安-时/克(mAh/g)。半电池可以使用锂金属阳极。C/3倍率是指在3小时内将电池放完电的电流,并且可以使用230mAh/g的阴极活性材料比容量来确定。

[0054] 形成电极和电池的方法

[0055] 可以通过以下将本文公开的阴极活性材料用于形成阴极:将阴极活性材料与导电材料(诸如炭黑)和粘合剂材料(诸如合适的聚合物材料(例如,聚偏二氟乙烯、纤维素聚合物等))组合,并且将该组合施加到集流体(current collector)上。该组合可以是具有载体溶剂(诸如N-甲基吡咯烷酮(NMP))的浆料的形式。该电极可以用于储能装置中。

[0056] 实施例

[0057] 测试方法:

[0058] 在实施例中,使用HELOS&RODOS型号H3365(软件PAQXOS 5.1.1)粒度分析仪表征粒径分布(PSD)。为了分析,在分析之前,通过1分钟超声处理将小于100毫克(mg)的粉末分散在20毫升(mL)的水中。使用标准测量范围(例如,R3和R5:0.5至875μm)进行测量。在实施例中使用Rigaku™ Miniflex用于X射线衍射(XRD)分析。使用电压40kV和15mA的Cu辐射源。对于Ka1和Ka2的波长分别是1.54059 Å和1.54441 Å。扫描条件:以0.01°的步宽和10°/min的扫描速率进行1D扫描(θ/2θ,D/tex Ultra检测器)。扫描范围为5至80度2θ。

[0059] 使用Phenon™ XL显微镜收集扫描电子显微照片。加速电压为15kV,以20,000-25,000x放大。对于所有图像使用背散射模式。

[0060] 通过Metrohm™自动滴定对残留Li定量进行表征以测量阴极活性材料中的残留锂

含量。使用HCl(0.1当量浓度(normal)(N))标准品进行滴定,并且检测两个滴定终点。这两个终点pH值分别对应于8.1和4.4。可以通过达到第一和第二滴定终点所需要的HCl体积来确定氢氧化锂和碳酸锂含量(wt%)。

[0061] 电极制备:将阴极活性材料(CAM)粉末与导电炭黑和PVDF粘合剂以按重量计94:3:3的比率混合。与N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)一起来调节浆料流变性,将混合物用THINKY MIXER™行星式混合器混合。混合条件:重复2000RPM,持续1分钟,混合十次,混合之间有1分钟的静止期。然后使用254mm刮刀将浆料浇铸(cast)在Al箔上,接着在60℃下干燥以除去大部分NMP溶剂,然后在120℃下干燥持续5分钟。然后在真空下在110℃下进一步干燥铸膜过夜持续至少12小时以确保适当的干燥和PVDF固化。使用包括在碳酸乙烯酯(EC):碳酸甲乙酯(EMC)(3:7v/v%)+2wt%碳酸亚乙烯酯(VC)中的1.2M $LiPF_6$的电解质组装具有Li金属阳极的纽扣半电池(CR2032),并且使用Arbin测试仪进行测试。

[0062] 电化学测试方案:首先使用恒电流/恒电压(CC-CV)方案使用C/10恒定充电电流对纽扣半电池进行充电直到4.3V的截止电压,随后进行恒电压充电直到充电电流下降到C/20。然后,以2.8V的放电截止电压以不同的C倍率将电池放电。基于阴极活性材料的重量以及假定比容量为230mAh/g来确定充电和放电倍率。

[0063] 对比例1

[0064] 制备$NiSO_4 \cdot 6H_2O$、$MnSO_4 \cdot H_2O$、和$CoSO_4 \cdot 7H_2O$在水中的并且具有2摩尔每升(M)的总浓度的金属硫酸盐溶液(MSO_4),其中Ni:Mn:Co的化学计量比为8:1:1。将氢氧化铵(NH_4OH)水溶液(5M)和NaOH溶液(2M)的单独进料分别用作螯合剂和沉淀剂。向3升(L)连续搅拌槽式反应器(CSTR)中装入0.75M NH_4OH溶液,随后一起添加金属硫酸盐溶液(MSO_4)、NH_4OH和NaOH。将MSO_4和NH_4OH进料的流量分别保持在0.108升/小时(L/h)和0.083L/h,从而将NH_3:M的摩尔比保持恒定在1.92。将NaOH添加速量也保持恒定在0.108L/h以促进连续沉淀。在48-50小时之后该系统达到稳定状态,此时所有试剂浓度是恒定的。使用1085转/分钟(RPM)的搅拌速率将反应器温度保持在50℃。通过调节金属和NH_4OH进料,将溶液pH保持恒定在11.3。对溶液进行连续的N_2吹扫以及用N_2覆盖溶液以防止过渡金属氧化。产物的X射线衍射(XRD)图示于图7中。

[0065] 实施例1

[0066] 制备0.6m(摩尔质量浓度,即溶质(例如,混合金属硫酸盐)的摩尔数/溶剂的千克数)混合金属硫酸盐溶液(Ni/Co=90/10)和碱性溶液(即,0.6m的NH_4OH水溶液(aq),使用去离子(DI)水配置。将混合金属溶液和碱性溶液预热至40℃。将等量的混合金属和碱性溶液(即,各自100毫升(mL)在1升(L)反应容器中预混合并保持在40℃。将混合金属溶液和碱性溶液以1mL/分钟的速率一起添加至反应器中,并继续混合持续5小时。溶液的pH为7.01。浆料中的固体负载量是1.1wt%。然后通过过滤分离沉淀物,并用DI水洗涤直到滤液电导率小于350微西门子/厘米(mS/cm)。所得混合金属氢氧化物的SEM在图1中示出。产物的XRD图示出于图7中。

[0067] 实施例2

[0068] 用DI水制备0.6m混合金属硫酸盐溶液(Ni/Co=90/10)和碱性溶液(即,0.6m NH_4OH(aq)和0.2m NaOH溶液)。将混合金属溶液和碱性溶液预热至40℃。将等量的混合金属溶液和碱性溶液(即,各自100mL)在1L反应容器中预混合并且保持在40℃。将混合金属溶液

和碱性溶液以1mL/分钟的速率一起添加到反应器中并继续混合持续5小时。溶液的pH为7.41。浆料中的固体负载量是1.6wt％。然后通过过滤分离沉淀物,并且用DI水洗涤直到滤液电导率小于350μS/cm。产物的SEM示于图2中。产物的XRD示于图7中。

[0069] 实施例3

[0070] 用DI水制备0.9m混合金属硫酸盐溶液(Ni/Co＝90/10)以及两种单独的碱性溶液(即,0.9m NH_4OH(aq)和0.96m NaOH溶液)。将混合金属溶液和两种碱性溶液预热至40℃。将等量的混合金属溶液和碱性溶液(即,各自70mL)在1L反应容器中混合并保持在40℃。将所有溶液(即,混合金属溶液和两种碱性溶液)以0.7mL/min的速率一起添加到反应器中并且混合持续5小时。溶液的pH为8.55。浆料中的固体负载量是2.5wt％。然后通过过滤分离沉淀物,并且用DI水洗涤直到滤液电导率小于350μS/cm。产物的SEM示于图3中。产物的XRD示于图7中。

[0071] 实施例4

[0072] 用DI水制备0.9m混合金属硫酸盐溶液(Ni/Co＝90/10)以及两种单独的碱性溶液(即,0.9m NH_4OH(aq)和1.29m NaOH溶液)。将混合金属硫酸盐溶液和两种碱性溶液预热至40℃。将等量的混合金属硫酸盐溶液和碱性溶液(即,各自70mL)在1L反应容器中预混合并且将温度保持在40℃。将混合金属硫酸盐溶液和两种碱性溶液以0.7mL/分钟的速率一起添加到反应器中,并且然后混合持续5小时。溶液的pH为9.54。基于浆料的总重量,浆料中的固体负载量为2.6wt％。沉淀物然后通过过滤分离,并且用DI水洗涤直到滤液电导率小于350μS/cm。产物的SEM示于图4中。产物的XRD示于图7中。

[0073] 实施例5

[0074] 用DI水制备2.1m混合金属硫酸盐溶液(Ni/Co/Mn＝1.89m/0.105m/0.105m)和两种单独的碱性溶液(即,15m NH_4OH(aq)和8.33m NaOH溶液)。当制备混合金属硫酸盐溶液和NaOH溶液时,连续地使用N_2吹扫来置换溶液中的任何溶解的氧,以避免在随后共沉淀中Mn氧化。对于NH_4OH(aq)溶液,用N_2吹扫适当量的水并且然后停止N_2吹扫,随后添加期望量的浓NH_4OH(aq)。将混合金属溶液和两种碱性溶液预热至40℃。然后将混合金属溶液和碱性溶液在1L反应容器中以14:2:5的比率(例如,对于混合金属、NH_4OH(aq)和NaOH,分别为140、20和50mL)预混合并且保持在40℃。将混合金属硫酸盐溶液和两种碱性溶液分别以1.4、0.2和0.5mL的流量一起添加到反应器中,并且混合持续5小时。对溶液进行连续的N_2吹扫以及用N_2覆盖溶液以防止过渡金属氧化。

[0075] 溶液的pH为8.92。基于浆料的总重量,浆料中的固体负载量为8.9wt％。然后通过过滤分离沉淀物,并且用DI水洗涤直到滤液电导率小于350μS/cm。

[0076] 产物的SEM示于图4中。产物的XRD示于图8中。

[0077] 实施例6

[0078] 以Li/Me＝1.08的摩尔比将实施例5的产物与15μm氢氧化锂一水合物混合,其中,Me是金属Ni、Co和Mn的组合,随后在氧气气氛下在900℃下高温煅烧持续10小时。图9示出了XRD图,并且表明产物具有高度有序的$R\bar{3}m$层状阴极活性材料(CAM),具有低Li/Ni阳离子无序度(disorder),为2.17mol％,并且具有痕量的硫酸锂。粒径分布分析的结果示于图11中。产物具有2.01微米(μm)的D50以及5.03μm的D90。

[0079] 实施例7

[0080] 使实施例6的产物进一步经受洗涤以去除残留的Li化合物。用60g冷DI水(T<10℃)冲洗三克(g)实施例6的CAM持续10分钟。将CAM过滤并且用另外的60g冷DI水冲洗。通过滴定分析冲洗水的残留Li。基于洗涤之前的CAM的总重量,残留的LiOH和Li_2CO_3分别是0.09wt%和0.04wt%。将湿饼进一步干燥并通过XRD分析以确保结构完整性。如图10所示,洗涤程序后的XRD图与实施例6基本相同,但没有与痕量硫酸锂相关的小峰。

[0081] 对比例2

[0082] 如实施例6中所述煅烧对比例1的产物。粒径分布示于图12中。D50是12.43mm;D90是20.47mm。产物的XRD示于图13中。

[0083] 实施例8:实施例7的产物的电化学评估

[0084] 使用N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)作为溶剂,将来自实施例7的阴极活性材料与导电碳(来自Cabot Corporation的LITX™ HP)、以及聚偏二氟乙烯(PVDF)粘合剂(来自Arkema的Kynar™ 500)以94:3:3的重量比混合以制备浆料。使用Thinky™混合器进行混合。首先,将PVDF粘合剂和导电碳与NMP混合以提供均匀的混合物。然后,添加阴极活性材料和另外的NMP,并且混合直到获得期望的粘度(2000至5000厘泊(cP))。基于混合物的总重量,最终固体含量是约65wt%,以实现具有蜂蜜样稠度的浆料。使用Al箔作为集流体并且使用下拉棒式涂布机作为用于浆料的涂布设备。在60℃下快速干燥所涂覆的浆料5分钟,并且然后在120℃下快速干燥5分钟,然后在110℃下真空干燥过夜。阴极活性材料的质量负载量目标为约20mg/cm^2。压延使最终涂层厚度达到目标压实孔隙率的30%,得到具有110微米涂层厚度的阴极。

[0085] 使用2032型纽扣电池进行电化学评估,使用该阴极、Li金属作为阳极以及基于$LiPF_6$、EC、和EMC的总重量,在EC:EMC(3:7)连同2wt%VC中的1.2M $LiPF_6$的电解质。在组装后,每个电池在形成循环之前给予6小时静止期。形成循环包含在恒电压(CV)保持在4.3V的情况下C/10充电至4.3V,直到电流密度降低至C/20,随后以C/10放电至2.8V伴随10分钟静止期。在3个形成循环之后,将电池置于C/3充电和放电循环持续100次循环。基于阴极活性材料的重量以及假定230mAh/g来确定充电和放电倍率。

[0086] 本公开进一步涵盖以下方面。

[0087] 方面1.一种制备单晶阴极活性材料的方法,该方法包括:提供包含镍、钴、锰、铝、或它们的组合的金属盐溶液;将金属盐溶液与碱性溶液组合,其中,将金属盐溶液与碱性溶液的组合保持在不大于10的pH下以形成金属氢氧化物前体;将锂化合物添加至金属氢氧化物前体以形成金属氢氧化物前体混合物;以及对混合物进行热处理以形成单晶阴极活性材料。

[0088] 方面2.根据方面1的方法,其中,pH为至少7、优选至少8。

[0089] 方面3.根据方面1或2的方法,其中,金属盐溶液是在水中的金属硫酸盐溶液,优选包含$NiSO_4 \cdot -6H_2O$、$MnSO_4 \cdot H_2O$和$CoSO_4 \cdot 7H_2O$的水溶液。

[0090] 方面4.根据前述方面中任一项的方法,其中,碱性溶液包含碱金属氢氧化物、氢氧化铵或它们的组合,优选氢氧化钠和氨,更优选其中,氢氧化钠和氨以2:1至1:2、优选1.5:1至1:1.5、更优选1.2:1至1:1的比率存在。

[0091] 方面5.根据前述方面中任一项的方法,其中,金属氢氧化物前体混合物是半结晶的并且包含β相(B)和中间相(I)。

[0092] 方面6.根据方面5的方法,其中,β相具有式$M(OH)_2$,其中,M包括Ni、Mn、Co、Al、或它们的组合,并且β相的特征在于,当使用Cu K_α辐射通过X射线衍射分析时,在17度至23度2θ处的峰。

[0093] 方面7.根据方面5或6的方法,其中,中间相具有式$M(OH)_2 \cdot yZ$,其中,M包括Ni、Mn、Co、Al、或它们的组合,并且其中,$0<y<0.75$并且Z表示H_2O、溶剂、阴离子、或它们的组合,其中,溶剂优选地是ROH或RCOOH,其中,R是1至3个碳原子的烷基,或Z优选地是OH^-、SO_4^{2-}、NO_3^-、CO_3^{2-}、F^-、Cl^-、或它们的组合,更优选H_2O或SO_4^{2-},更优选H_2O。

[0094] 方面8.根据前述方面中任一项的方法,其中,镍、钴、锰、铝、或它们的组合以大于0至1:大于0至1:大于0至1、优选1:0.125:0.125、最优选1:0.18:0.18的Ni:Co:Mn的摩尔比包含镍、钴和锰。

[0095] 方面9.根据前述方面中任一项的方法,其中,金属氢氧化物前体包含至少0.1wt%至小于3wt%、优选小于2.5wt%、更优选小于2wt%的残留S含量,各自基于金属氢氧化物前体的总重量。

[0096] 方面10.根据前述方面中任一项的方法,其中,锂化合物包括氢氧化锂、碳酸锂、氧化锂、草酸锂、或它们的组合。

[0097] 方面11.根据前述方面中任一项的方法,其中,热处理包括在600至1100℃、优选800至1000℃并且更优选850至950℃的温度下热处理2至24小时。

[0098] 方面12.根据前述方面中任一项的方法,其中,仅有一个热处理步骤。

[0099] 方面13.根据前述方面中任一项的方法,其中,锂化合物与金属氢氧化物前体的摩尔比为1至1.2、优选1.02至1.15、更优选1.05至1.10。

[0100] 方面14.根据前述方面中任一项的方法,其中,阴极活性材料具有式Li_xMO_2,其中,M是Ni、Co、Mn、Al、或它们的组合,并且$0<x\leq1.2$。

[0101] 方面15.根据方面14的方法,其中,阴极活性材料具有式$Li_xNi_yCo_zMn_vO_2$,其中,$0<x\leq1.2$并且$0.8\leq(y+z+v)\leq1.1$,优选地,其中,y是0.1至1,z是0.01至0.1,并且v是0.01至0.1,更优选地具有式$LiNi_{0.88}Co_{0.06}Mn_{0.06}O_2$。

[0102] 方面16.根据前述方面中任一项的方法,其中,在热处理期间形成的阴极活性材料包含具有单峰粒径分布的单分散单晶。

[0103] 方面17.根据前述方面中任一项的方法,其中,阴极活性材料包含具有根据ASTM C115测定的大于100nm并且小于10μm、优选1至5μm、更优选1至3μm的D50粒径的单晶。

[0104] 方面18.根据前述方面中任一项的方法,其中,阴极活性材料包含具有根据ASTM C115测定的大于1μm且小于20μm、优选3至10μm、更优选5至8μm的D90粒径的单晶。

[0105] 方面19.根据前述方面中任一项的方法,进一步包括在热处理之后洗涤阴极活性材料。

[0106] 方面20.根据前述方面中任一项的方法,其中,基于阴极活性材料的总重量,在阴极活性材料的表面上阴极活性材料包含小于10、优选小于7wt%的残留氢氧化锂、碳酸锂、氧化锂、草酸锂、硫酸锂、或它们的组合。

[0107] 方面21.根据前述方面中任一项的方法,其中,阴极活性材料的特征在于,对于半电池在C/3的放电倍率下经过100次循环,平均放电容量大于200mAh/g。

[0108] 方面22.根据前述方面中任一项的方法,其中,金属盐溶液包含从回收原料获得的

金属,优选从工业后回收原料、消费后回收原料、或它们的组合获得的金属。

[0109] 方面23.根据前述方面中任一项的方法,其中,经受热处理步骤的混合物包含0.1至5wt%的碳酸锂。

[0110] 方面24.一种制备单分散单晶阴极活性材料的方法,该方法包括:提供包含镍、钴、锰、铝、或它们的组合的金属氢氧化物前体,其中,金属氢氧化物前体的特征为半结晶的并且包含β相以及中间相,β相的特征在于,当使用Cu K_α辐射通过X射线衍射分析时在17至23度2θ处的峰,

[0111] 中间相的特征在于,将H_2O、ROH、RCOOH、阴离子、或它们的组合结合至中间相的结构中,其中,R是1至3个碳原子的烷基;将锂化合物添加至金属氢氧化物前体以形成混合物,以及在一步煅烧中加热该混合物以形成单分散单晶阴极活性材料,该单晶阴极活性材料具有单峰粒径分布以及100nm至5μm的D50粒径分布或1至10μm的D90粒径分布。

[0112] 方面25.根据方面24的方法,其中,阴离子包括OH^-、SO_4^{2-}、NO_3^-、CO_3^{2-}、F^-、Cl^-、或它们的组合。

[0113] 方面26.根据方面24的方法,其中,将水、硫酸根离子、或两者结合至中间相的结构中。

[0114] 方面27.根据方面24-26中任一项的方法,其中,β相具有式$M(OH)_2$,其中,M是Ni、Co、Mn、Al、或它们的组合。

[0115] 方面28.根据方面24-27中任一项的方法,其中,镍、钴、锰、铝、或它们的组合包含镍、钴和锰,并且Ni:Co:Mn的摩尔比为大于0至1:大于0至1:大于0至1、优选1:0.125:0.125、最优选1:0.18:0.18(90/5/5)。

[0116] 方面29.根据方面24-28中任一项的方法,其中,锂化合物包括氢氧化锂、碳酸锂、氧化锂、草酸锂、或它们的组合。

[0117] 方面30.根据方面24-29中任一项的方法,其中,热处理包括在600至1100℃、优选800至1000℃或更优选850至950℃的温度下加热2至24小时。

[0118] 方面31.根据方面24-30中任一项的方法,其中,锂化合物与金属氢氧化物前体的摩尔比为1至1.2、优选1.02至1.15、更优选1.05至1.10。

[0119] 方面32.根据方面24-31中任一项的方法,其中,阴极活性材料具有式Li_xMO_2,其中,M是Ni、Co、Mn、Al、或它们的组合,并且$0<x\leq1.2$。

[0120] 方面33.根据方面32的方法,其中,阴极活性材料具有式$Li_xNi_yCo_zMn_vO_2$,其中,$0<x\leq1.2$并且$0.8\leq(y+z+v)\leq1.1$,优选地,其中,y是0.1至1,z是0.01至0.1,并且v是0.01至0.1,更优选地具有式$LiNi_{0.88}Co_{0.06}Mn_{0.06}O_2$。

[0121] 方面34.根据方面24-33中任一项的方法,进一步包括在热处理之后洗涤阴极活性材料。

[0122] 方面35.根据方面24-34中任一项的方法,其中,基于阴极活性材料的总重量,在阴极活性材料的表面上阴极活性材料包含小于10wt%的残留氢氧化锂、碳酸锂、氧化锂、草酸锂、硫酸锂或它们的组合。

[0123] 方面36.根据方面24-35中任一项的方法,其中,阴极活性材料的特征在于,对于半电池在C/3的放电倍率下经过100次循环,平均放电容量大于200mAh/g。

[0124] 方面37.根据方面24-36中任一项的方法,其中,经受热处理的混合物包含0.1至

5wt％的碳酸锂。

[0125] 方面38.一种金属氢氧化物组合物,包含:金属氢氧化物,其包含镍、钴、锰、铝、或它们的组合,其中,金属氢氧化物的特征为半结晶的并且包含β相以及中间相,β相的特征在于,当使用Cu K_α辐射通过X射线衍射分析时,在17至23度2θ处的峰,并且具有式$M(OH)_2$,其中,M是Ni、Co、Mn、Al、或它们的组合,

[0126] 中间相的特征在于,将H_2O、ROH、RCOOH、阴离子、或它们的组合结合至中间相的结构中,其中,R是1至3个碳原子的烷基。

[0127] 方面39.根据方面38的金属氢氧化物组合物,其中,将水、硫酸根离子、或两者结合至中间相的结构中。

[0128] 方面40.一种单晶阴极活性材料,具有式Li_xMO_2,其中,M是Ni、Co、Mn、Al、或它们的组合,并且$0<x\leqslant1.2$,其特征在于,单峰粒径分布的单分散单晶具有100nm至5μm的D50粒径分布或1至10μm的D90粒径,并且存在Li_2SO_4。

[0129] 方面41.根据方面40的单晶活性材料,其中,当使用Cu K_α辐射通过X射线衍射分析时,通过在22至29度2θ处的峰确定Li_2SO_4的存在。

[0130] 方面42:通过方面1-37中任一项的方法制备的方面40或42的单晶活性材料。

[0131] 方面43:通过包括以下的方法制备的方面38或39的金属氢氧化物组合物:提供包含镍、钴、锰、铝、或它们的组合的金属盐溶液;将金属盐溶液与碱性溶液组合,其中,金属盐溶液和碱性溶液的组合保持在不大于10并且优选至少7、更优选至少8的pH,以形成金属氢氧化物前体。

[0132] 本文中公开的所有范围包括端点,并且端点可彼此独立地组合(例如,“至高达25wt.％,或更具体地,5wt.％至20wt.％”的范围包括端点以及“5wt.％至25wt.％”范围的所有中间值等)。此外,所述上限和下限可以组合以形成范围(例如,“至少1或至少2重量百分比”和“至高达10或5重量百分比”可以组合为范围“1至10重量百分比”、或“1至5重量百分比”或“2至10重量百分比”或“2至5重量百分比”)。除非另有具体说明,否则“或”是指“和/或”。

[0133] 可替代地,本公开可以包括本文公开的任何适合的组分、由其组成、或基本上由其组成。可以另外地、或可替代地配制本公开以便不含或基本上不含在现有技术组合物中使用的或对于实现本公开的功能和/或目的来说并非必需的任何组分、材料、成分、佐剂或物质。

[0134] 所有引用的专利、专利申请、以及其他参考文献通过引证以其整体并入本文。然而,如果本申请中的术语与并入的参考文献中的术语相矛盾或冲突,则来自本申请的术语优先于来自并入的参考文献的冲突术语。

[0135] 除非在本文中相反地指定,否则所有测试标准均为本申请的提交日时有效的最新标准,或者如果要求优先权,则为测试标准出现的最早优先权申请的提交日。

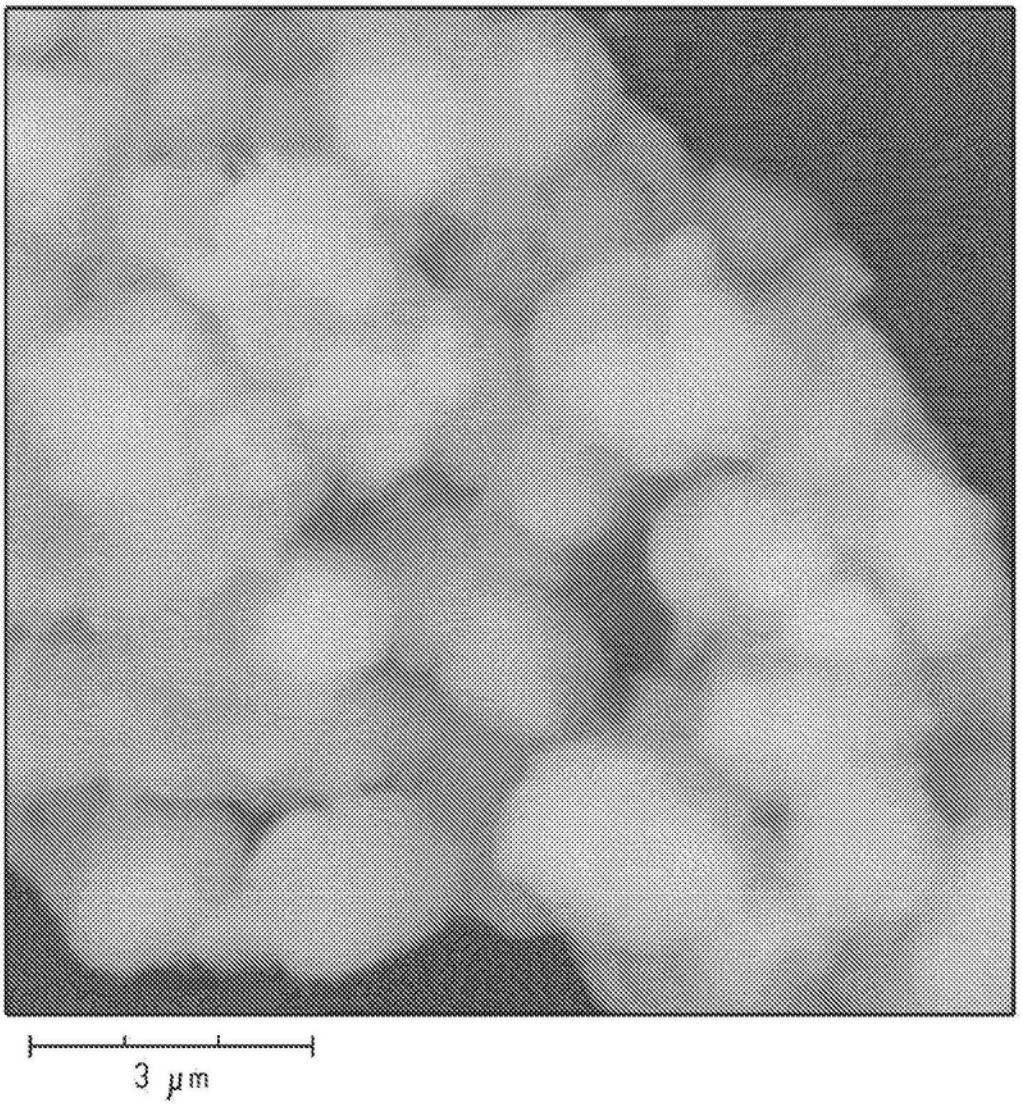


图1

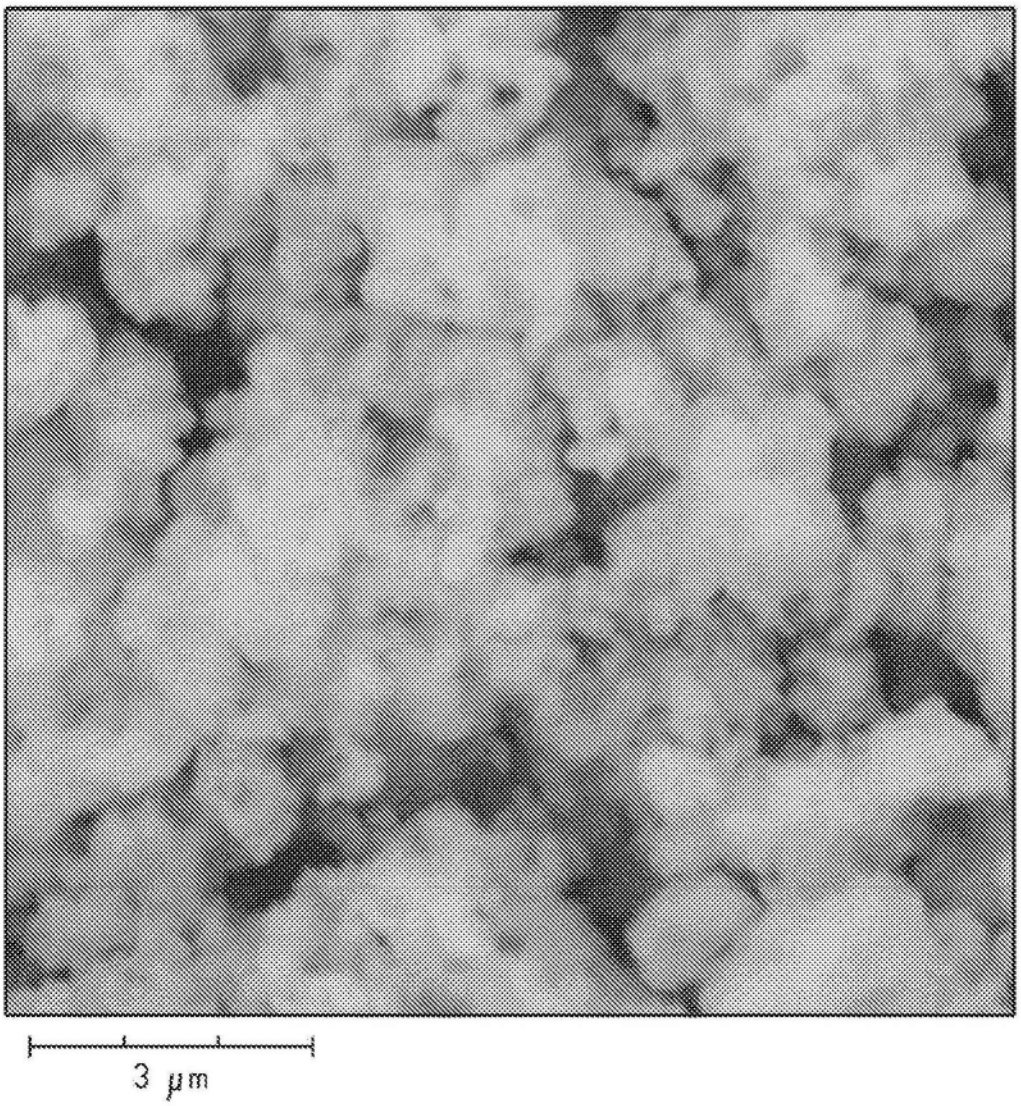


图2

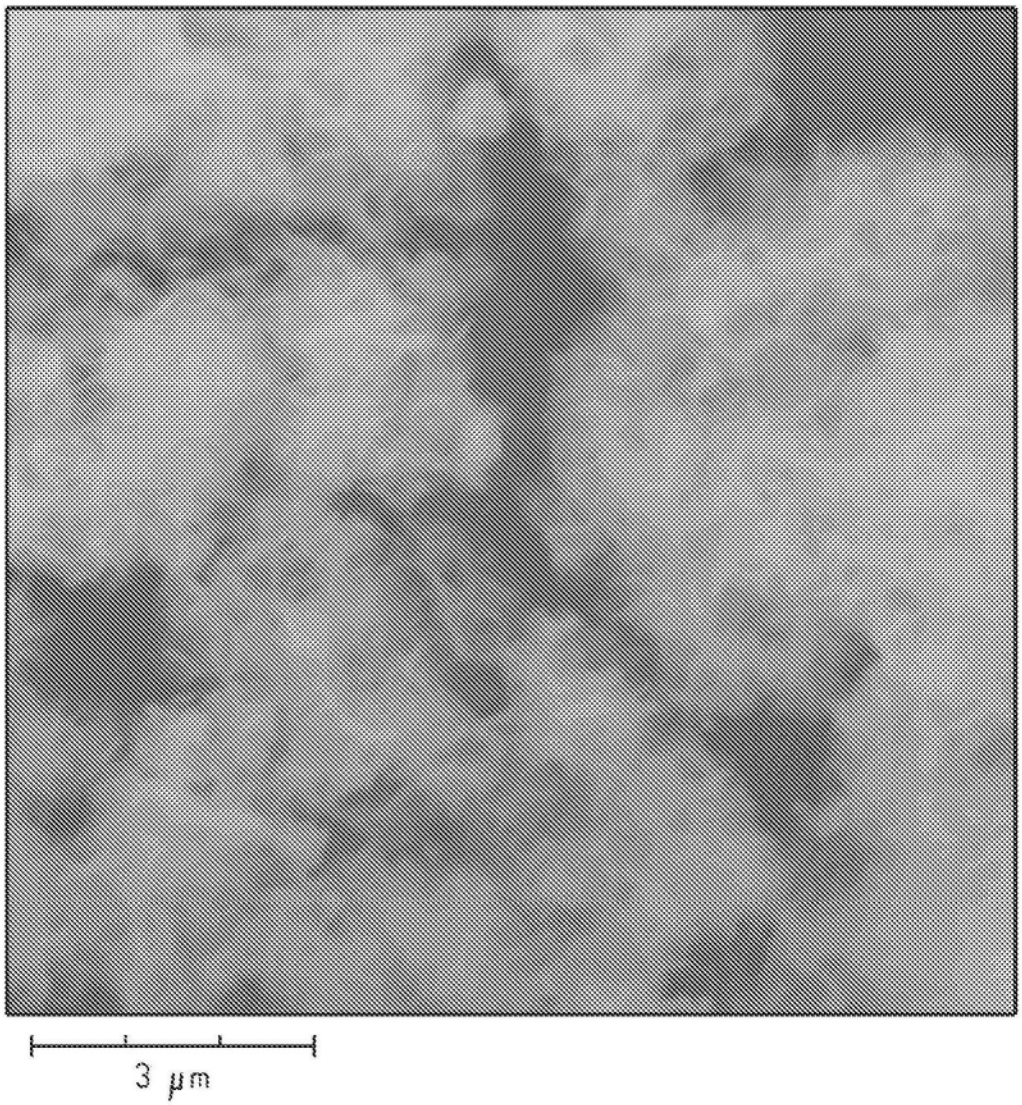


图3

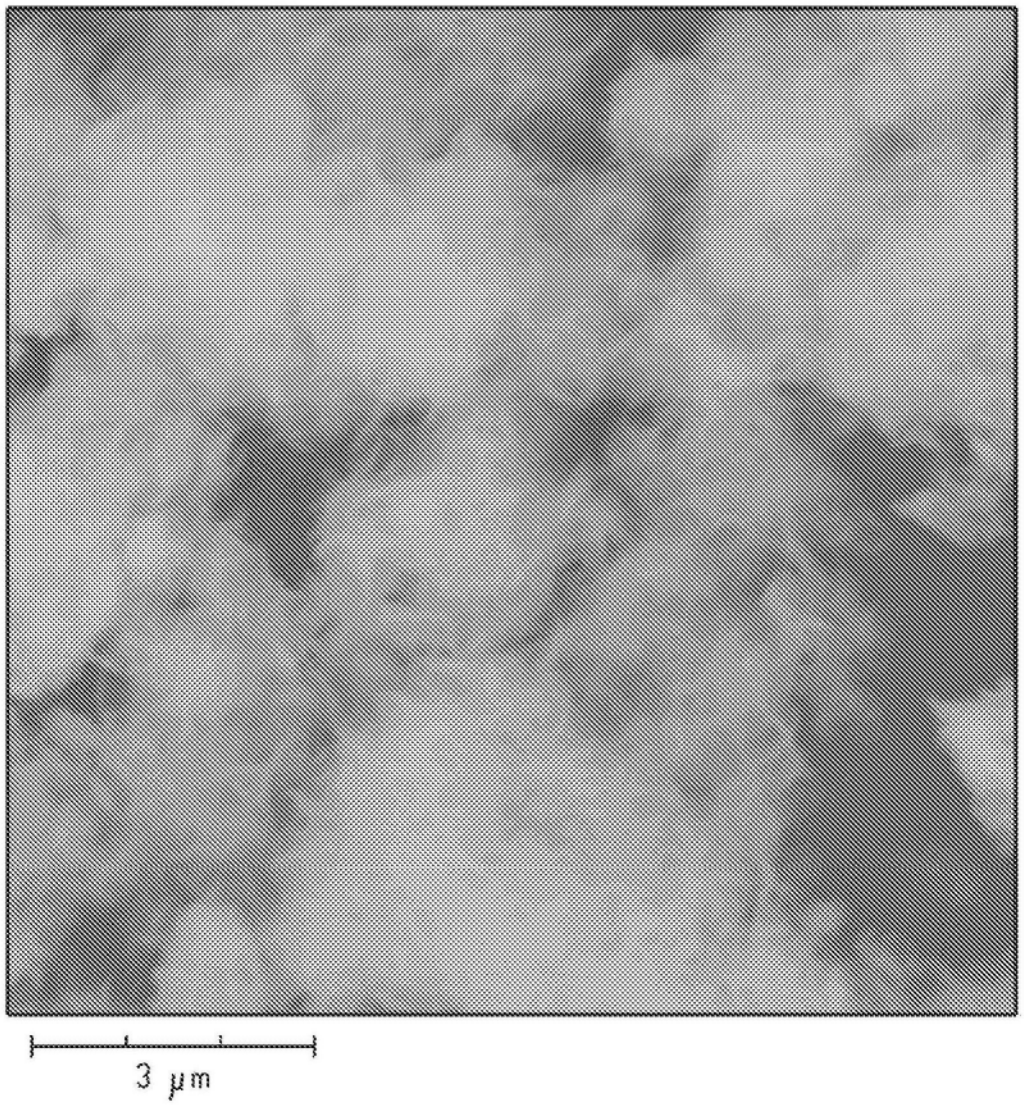


图4

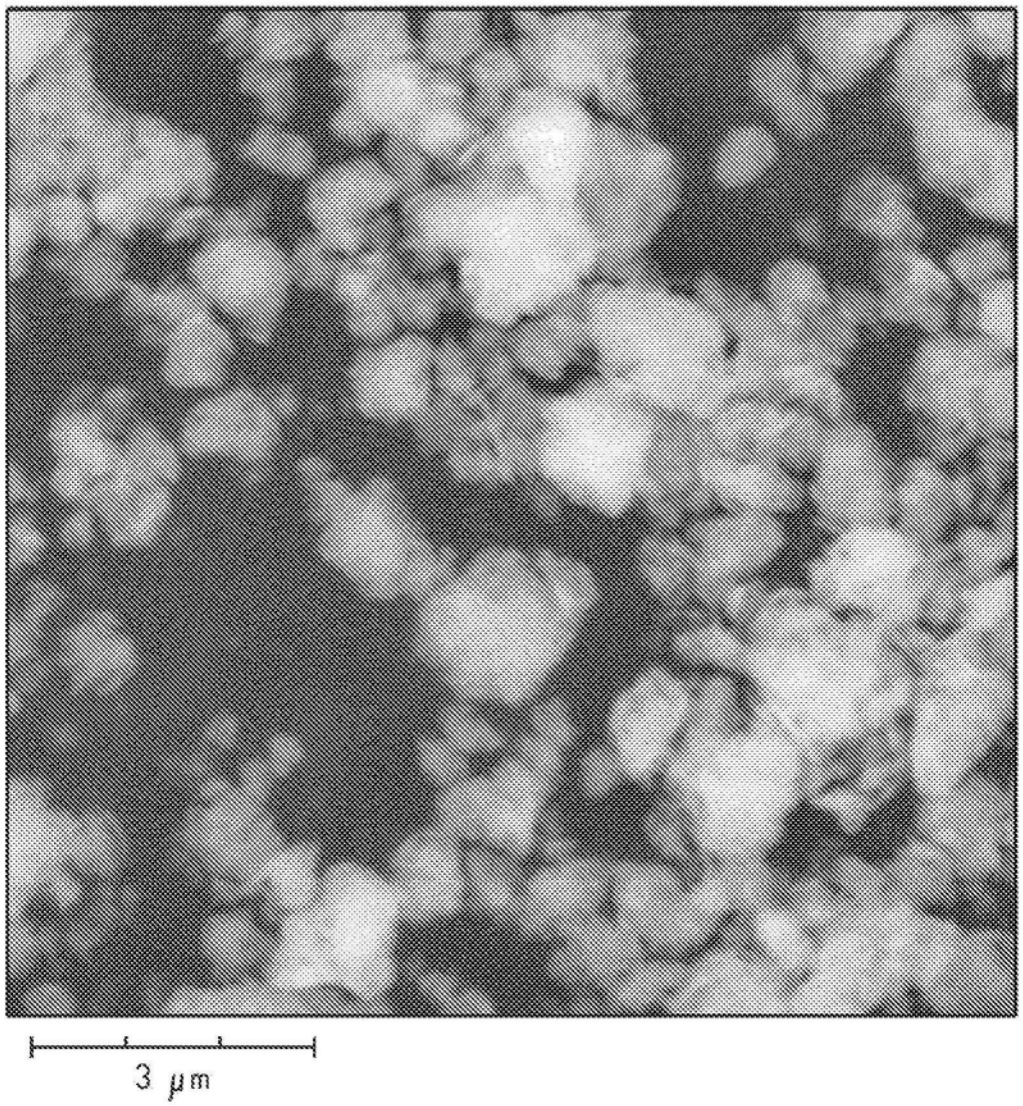


图5

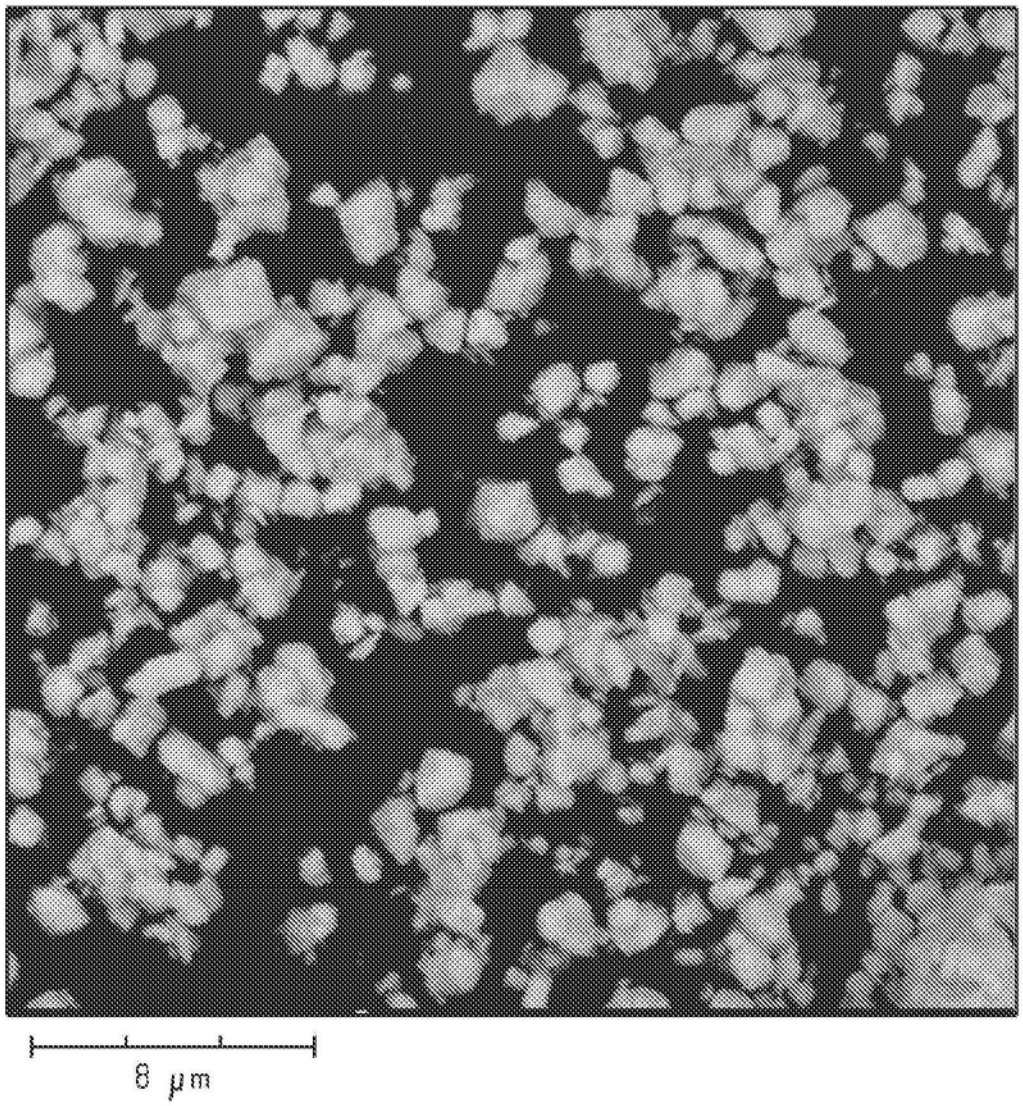


图6A

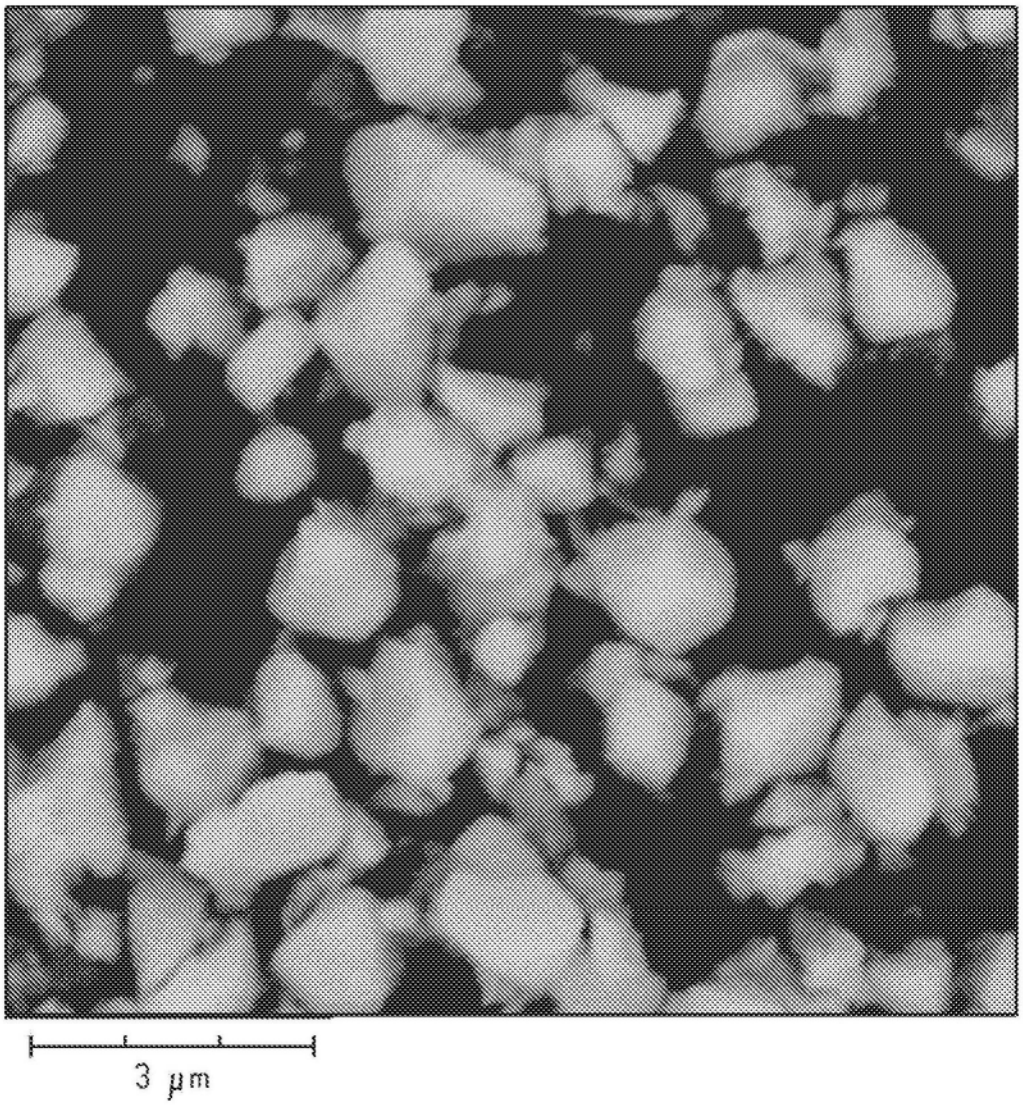


图6B

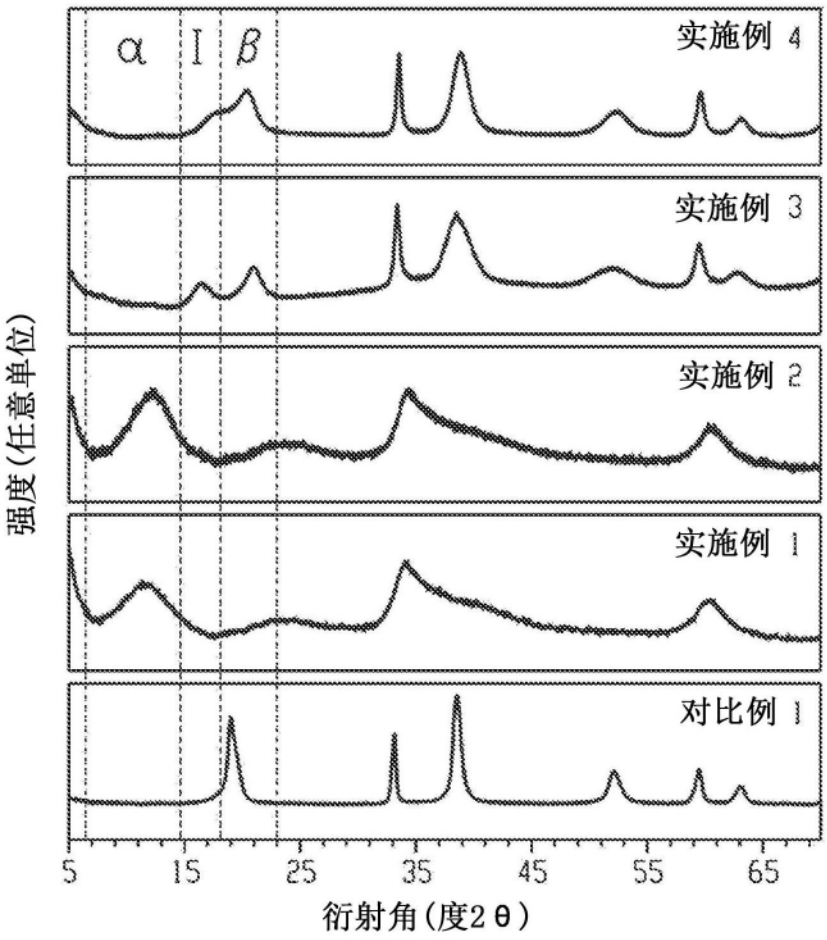

α
I
β
实施例 4
实施例 3
实施例 2
实施例 1
对比例 1
强度(任意单位)
5
15
25
35
45
55
65
衍射角(度2θ)

图7

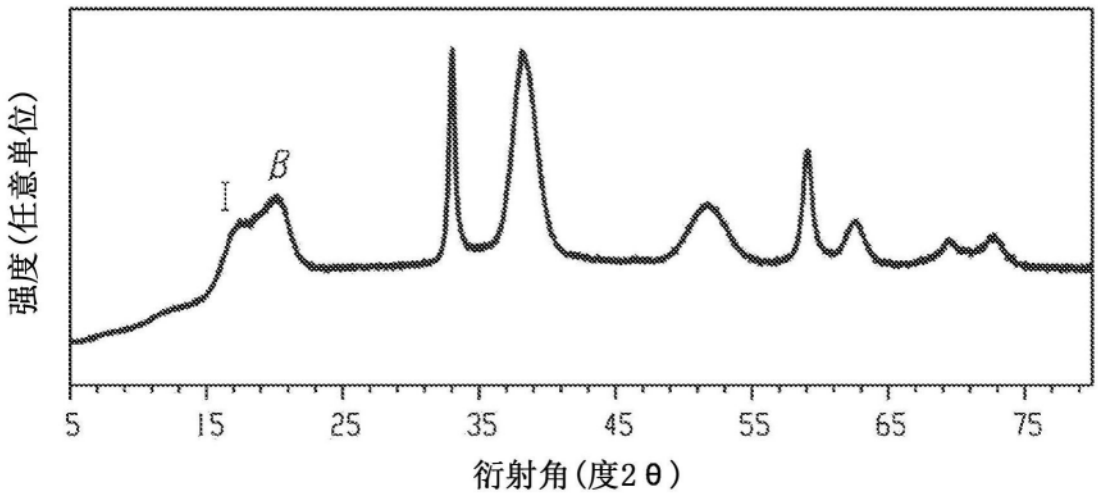

I
β
强度(任意单位)
5
15
25
35
45
55
65
75
衍射角(度2θ)

图8

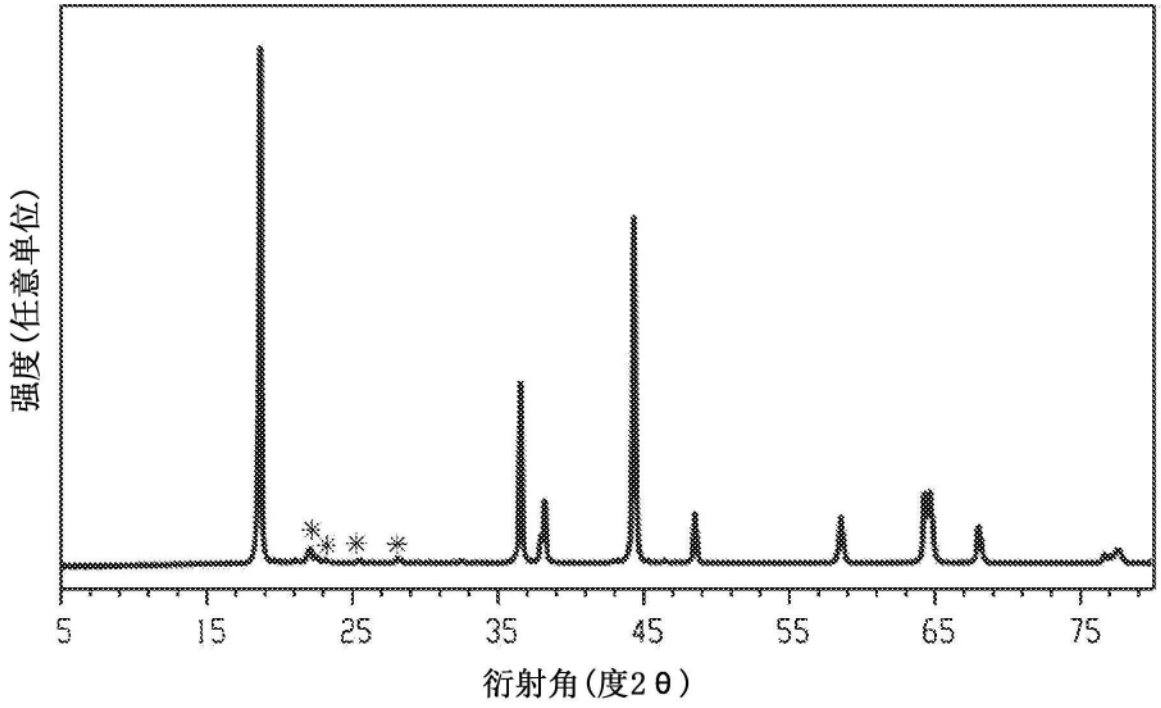

强度(任意单位)
5
15
25
35
45
55
65
75
衍射角(度2θ)

图9

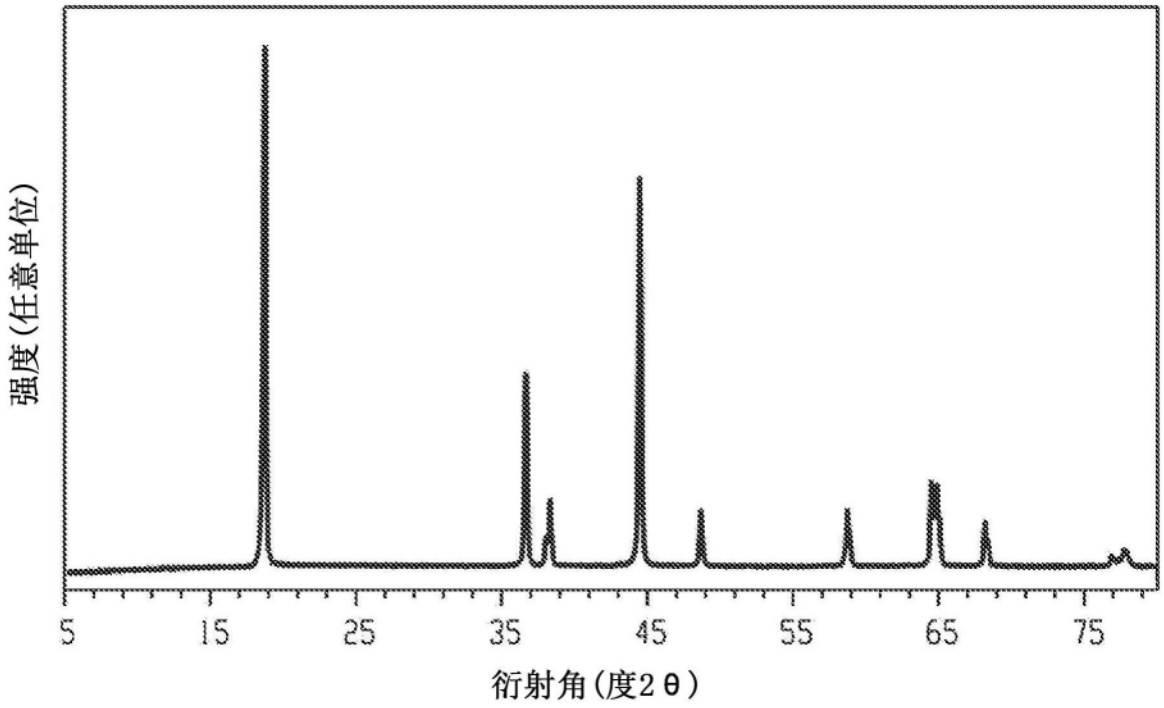

强度(任意单位)
5
15
25
35
45
55
65
75
衍射角(度2θ)

图10

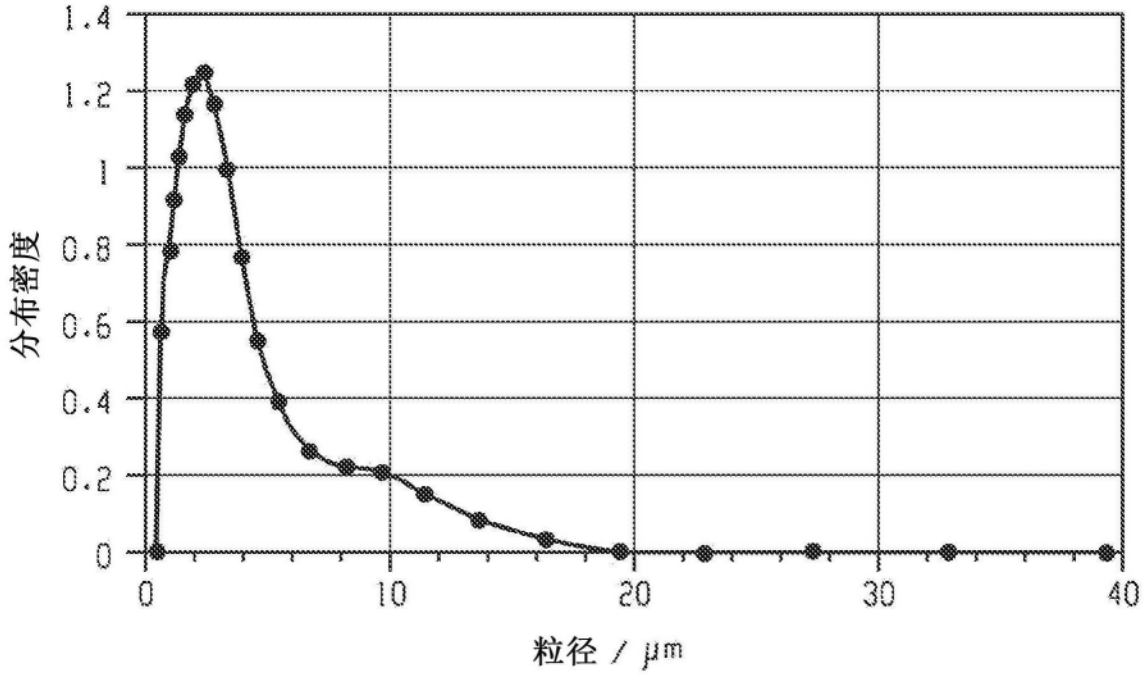

1.4
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
分布密度
0
10
20
30
40
粒径 / μm

图11

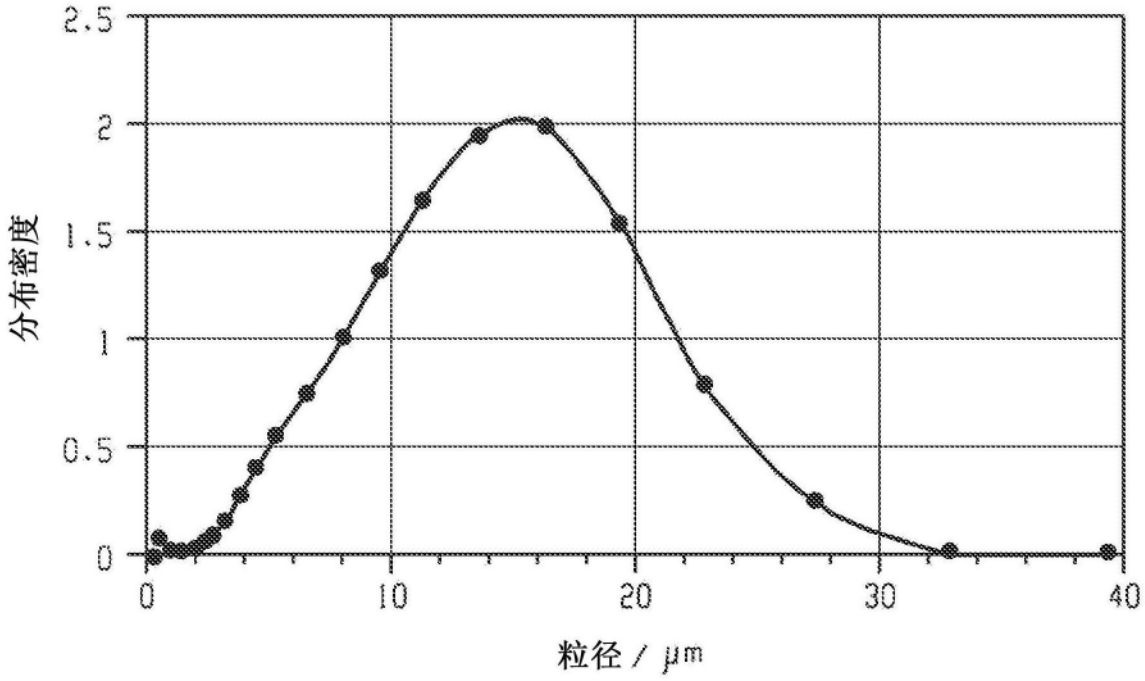

2.5
2
1.5
1
0.5
0
分布密度
0
10
20
30
40
粒径 / μm

图12

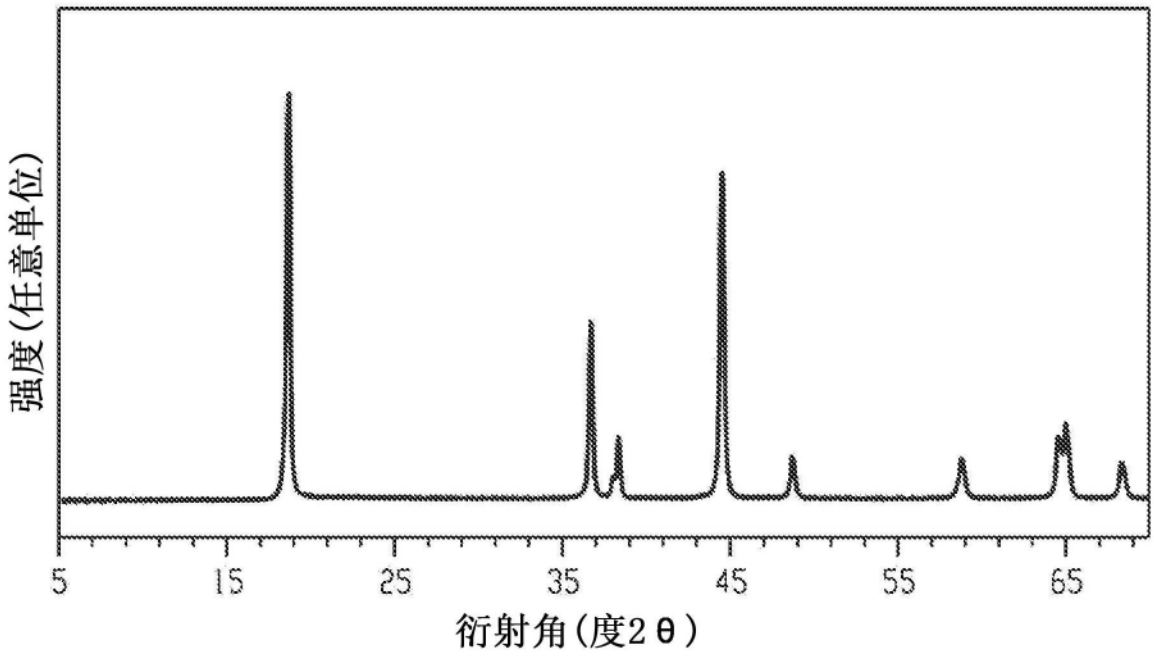


图13