



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107207281 A

(43)申请公布日 2017. 09. 26

(21)申请号 201680006983.7

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

(22)申请日 2016.01.20

代理人 金海霞 杨青

(30)优先权数据

15152336.2 2015.01.23 EP

(51)Int.Cl.

G01G 53/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

H01M 4/36(2006.01)

2017.07.24

H01M 4/525(2010.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

H01M 10/0525(2010.01)

PCT/IB2016/050262 2016.01.20

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/116867 EN 2016.07.28

(71)申请人 尤米科尔公司

地址 比利时布鲁塞尔

申请人 株式会社韩国尤米科尔

(72)发明人 夏昕 延斯·鲍森 熊仓真一

韩宋伊

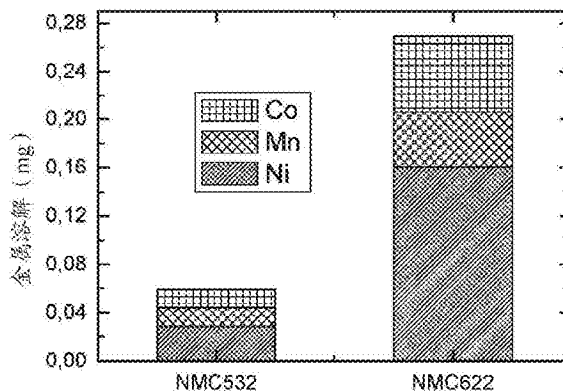
权利要求书3页 说明书14页 附图5页

(54)发明名称

用于高电压锂离子电池组的锂金属氧化物
阴极粉末

(57)摘要

本发明公开一种在可充电电池组中用于阴
极材料的锂金属氧化物粉末,该锂金属氧化物粉
末由核心和表面层组成,该核心具有包括元素
Li、M和氧的层状晶体结构,其中M具有式 $M=(Ni_x(Ni_{1/2}Mn_{1/2})_yCo_x)_1-kA_k$,其中 $0.15 \leq x \leq 0.30$, $0.20 \leq z \leq 0.55$, $x+y+z=1$ 且 $0 \leq k \leq 0.1$,其中A是掺杂
剂,其中Li含量经化学计量控制而具有 $0.95 \leq Li:M \leq 1.10$ 的摩尔比;并且其中该表面层包含元
素Li、M'和氧,其中M'具有式 $M'=(Ni_{z'}(Ni_{1/2}Mn_{1/2})_y'Co_{x'})_1-k'A_{k'}$,其中 $x'+y'+z'=1$ 且 $0 \leq k' \leq 0.1$,并且其中 $y'/(y'+2z') \geq 1.1 * [y/(y+2z)]$ 。该表面层也可包含至少3mol%的Al,在表
面层10中的Al含量通过XPS测定。



1. 一种在可充电电池组中用作阴极材料的锂金属氧化物粉末,所述锂金属氧化物粉末包括核心和表面层,所述核心具有包括元素Li、M和氧的层状晶体结构,其中M具有式 $M = (Ni_x(Ni_{1/2}Mn_{1/2})_yCo_x)_{1-k}A_k$,其中 $0.15 \leq x \leq 0.30$, $0.20 \leq z \leq 0.55$, $x+y+z=1$ 且 $0 \leq k \leq 0.1$,其中A是掺杂剂,其中Li含量经化学计量控制而具有 $0.95 \leq Li:M \leq 1.10$ 的摩尔比;并且其中所述表面层包含元素Li、M'和氧,其中M'具有式 $M' = (Ni_{x'}(Ni_{1/2}Mn_{1/2})_{y'}Co_{x'})_{1-k'}A_{k'}$,其中 $x'+y'+z'=1$ 且 $0 \leq k' \leq 0.1$,并且其中 $y'/(y'+2z') \geq 1.1 * [y/(y+2z)]$ 且 $2x/(y+2z) = 2x'/(y'+2z')$ 。

2. 根据权利要求1所述的锂金属氧化物粉末,其中所述核心具有径向恒定的摩尔比 $x:y:z$ 。

3. 根据权利要求1所述的锂金属氧化物粉末,其中所述表面层具有外界面和内界面,所述内界面与所述核心接触,并且其中Mn在所述外界面处的浓度比在所述内界面处的浓度高。

4. 根据权利要求1所述的锂金属氧化物粉末,其中所述表面层包含至少3mol%的Al,在所述表面层中的Al含量通过XPS测定。

5. 根据权利要求3所述的锂金属氧化物粉末,其中所述核心具有0.1至3mol%的Al含量,并且其中所述表面层具有的Al含量从在所述内界面处的所述核心的Al含量增加到在所述外界面处的至少10mol%,所述Al含量通过XPS测定。

6. 根据权利要求1所述的锂金属氧化物粉末,其中所述表面层包含所述核心的元素和纳米结晶的 Al_2O_3 的紧密混合物。

7. 根据权利要求3所述的锂金属氧化物粉末,其中所述核心具有少于0.05mol%的F含量,并且其中所述表面层具有的F含量从在所述内界面处的少于0.05mol%增加到在所述外界面处的至少3mol%,所述F含量通过XPS测定。

8. 根据权利要求1所述的锂金属氧化物粉末,其中A为由Al、Ti、Mg、W、Zr、Cr和V组成的组的元素中的一种或多种。

9. 根据权利要求1所述的锂金属氧化物粉末,其中所述表面层由下列组成:所述核心的元素、LiF和 Al_2O_3 的紧密混合物,以及由 TiO_2 、MgO、 WO_3 、 ZrO_2 、 Cr_2O_3 和 V_2O_5 组成的组的一或多种化合物。

10. 根据权利要求1所述的锂金属氧化物粉末,其中 $0.15 \leq x \leq 0.25$, $0.20 \leq z \leq 0.40$ 且 $1 \leq Li:M \leq 1.10$ 。

11. 根据权利要求1所述的锂金属氧化物粉末,其中所述核心的F含量=0mol%。

12. 根据权利要求1所述的锂金属氧化物粉末,其中所述表面层具有在50和400nm之间的厚度。

13. 根据权利要求1所述的锂金属氧化物粉末,其中所述表面层具有外界面和内界面,所述内界面与所述核心接触,并且其中Mn在所述外界面处的浓度比在所述内界面处的浓度高;其中所述表面层具有的Al含量从在所述内界面处的所述核心的Al含量增加到在所述外界面处的至少10mol%;其中所述表面层具有的F含量从在所述内界面处的少于0.05mol%增加到在所述外界面处的至少3mol%,所述Al含量和F含量通过XPS测定。

14. 根据权利要求13所述的锂金属氧化物粉末,其中在所述表面层的所述内界面处的Mn/Al摩尔比比在所述表面层的所述外界面处的Mn/Al摩尔比小。

15. 一种制造根据权利要求1所述的锂金属氧化物粉末的方法, 所方法述包括以下步骤:

-提供第一混合物, 所述第一混合物包含锂M-氧化物粉末, 其中 $M = (Ni_z (Ni_{1/2}Mn_{1/2})_y Co_x)_{1-k} A_k$, $0.15 \leq x \leq 0.30$, $0.20 \leq z \leq 0.55$, $x+y+z=1$ 且 $0 \leq k \leq 0.1$, 以及包括Mn的第一前体化合物,

-将所述第一混合物加热到在500°C和700°C之间的第一烧结温度,

-使所述第一混合物在所述第一烧结温度下烧结第一时间段, 由此得到所述锂金属氧化物粉末, 并冷却所述粉末。

16. 一种制造根据权利要求4所述的锂金属氧化物粉末的方法, 所述方法包括以下步骤:

-提供第一混合物, 所述第一混合物包含锂M-氧化物粉末, 其中 $M = (Ni_z (Ni_{1/2}Mn_{1/2})_y Co_x)_{1-k} A_k$, $0.15 \leq x \leq 0.30$, $0.20 \leq z \leq 0.55$, $x+y+z=1$ 且 $0 \leq k \leq 0.1$, 以及包括Al的第一前体化合物,

-将所述第一混合物加热到在600°C和800°C之间的第一烧结温度,

-使所述第一混合物在所述第一烧结温度下烧结第一时间段,

-冷却所述第一烧结混合物,

-将包括Mn的第二前体化合物加入到所述第一烧结混合物, 由此得到第二混合物,

-将所述第二混合物加热到在500°C和700°C之间的第二烧结温度,

-使所述第二混合物在所述第二烧结温度下烧结第二时间段, 由此得到锂金属氧化物粉末, 并冷却所述粉末。

17. 一种制造根据权利要求7所述的锂金属氧化物粉末的方法, 所方法述包括以下步骤:

-提供第一混合物, 所述第一混合物包含锂M-氧化物粉末, 其中 $M = (Ni_z (Ni_{1/2}Mn_{1/2})_y Co_x)_{1-k} A_k$, $0.15 \leq x \leq 0.30$, $0.20 \leq z \leq 0.55$, $x+y+z=1$ 且 $0 \leq k \leq 0.1$, 以及包括Al的第一前体化合物,

-将所述第一混合物加热到在600°C和800°C之间的第一烧结温度,

-使所述第一混合物在所述第一烧结温度下烧结第一时间段,

-冷却所述第一烧结混合物,

-将包括Mn的第二前体化合物加入到所述第一烧结混合物, 由此得到第二混合物,

-将所述第二混合物加热到在500°C和700°C之间的第二烧结温度,

-使所述第二混合物在所述第二烧结温度下烧结第二时间段, 由此得到第二烧结混合物,

-冷却所述第二烧结混合物,

-将含氟聚合物和包括Al的第三前体化合物加入到所述第二烧结混合物, 由此得到第三混合物,

-将所述第三混合物加热到在250°C和500°C之间的第三烧结温度,

-使所述第三混合物在所述第三烧结温度下烧结第三段时间, 由此得到锂金属氧化物粉末, 并冷却所述粉末。

18. 一种制造根据权利要求4所述的锂金属氧化物粉末的方法, 所述方法包括以下步

骤:

-提供混合物,所述混合物包含锂M-氧化物粉末,其中 $M = (Ni_x (Ni_{1/2}Mn_{1/2})_y Co_x)_{1-k}Ak$, $0.15 \leq x \leq 0.30$, $0.20 \leq z \leq 0.55$, $x+y+z=1$ 且 $0 \leq k \leq 0.1$,包括Mn的第一前体化合物,以及包括Al的第二前体化合物,

-将所述混合物加热到在500°C和700°C之间的烧结温度,

-使所述混合物在所述烧结温度下烧结一段时间,以及

-冷却所述烧结混合物。

19.根据权利要求17所述的方法,其中所述含氟聚合物为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。

用于高电压锂离子电池组的锂金属氧化物阴极粉末

[0001] 技术领域和背景技术

[0002] 本发明涉及用于锂二次电池组 (battery) 的基于NMC的阴极材料。NMC是 LiMO_2 的缩写,其中 $M=\text{Ni}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y$ 。阴极材料含有Ni、Mn和Co、经表面处理、且具有改性组合物,该改性组合物在室温和高温两者下,在全电池 (cell) 中的长期循环期间、尤其是在高充电截止电压 (cut-off voltage) ($\geq 4.35\text{V}$) 下都显示改善的循环稳定性。

[0003] 由于锂二次电池组的高能量密度,最近锂二次电池在许多应用中已被发展为电力源,主要在便携式电子装置和汽车应用的领域,包括EV (电动车)、HEV (混合动力电动车) 和PHEV (插电式混合动力电动车)。锂离子电池组基于使锂离子可逆地嵌入正极和负极材料/从正极和负极材料脱嵌而产生电能。LCO, LiCoO_2 的缩写,是先前用于可充电锂离子电池组的主要正极材料。最近,NMC阴极材料已经因为其制造成本比LCO低而被开发作为替代品。NMC具有空间群为R-3M的有序岩盐结构 (ordered rocksalt structure),其中阳离子会依序排成2维Li和M层。有许多可能的组合物,这些组合物通常根据其镍、锰和钴的含量分类和命名。典型的NMC组合物是“111” (其中 $M=\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}$)、“442” (其中 $M=\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}$)、“532” (其中 $M=\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}$) 和“622” (其中 $M=\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}$) 等。已知对于恒定Li电位,NMC的重量能量密度 (gravimetric energy density) 随着Ni含量增加,例如当充电至相同的电压时,NMC622具有比NMC532和NMC111两者更高的重量能量密度。

[0004] 最近,由于市场的增加,对于改善电池组的能量密度的需求是不可避免的,不仅是用于汽车应用的电池组,而且用于便携式装置的电池组也是这样。有效的方法可以为:使用具有高Ni含量的NMC材料 (例如NMC622)、以及将循环电压从目前的4.2V增加到4.35V或甚至4.4V。

[0005] 由于NMC阴极材料的低成本,在便携式电子应用中以NMC取代一些LCO是相当有吸引力的。然而,完全取代是不可能的。主要原因是商业上成功的NMC产品 (主要是NMC111和NMC532) 的容积能量密度比LCO低。有一些在市场上商购获得的先进高电压LCO产品,当在全电池中的循环高达4.35V或甚至4.4V时,可递送良好的循环稳定性。与此相反,NMC在高电压电池组中的循环尚未商业化地展示。另外,当充电到电压高于4.2V时,全电池趋于鼓胀 (bulging)。为了使NMC在关于高能量密度方面与LCO竞争,必须使用更高的施加电压 (例如4.35V或4.4V),并且NMC组合物应该转换成较高的Ni含量 (例如从NMC111转换成NMC622)。因此,用于便携式电子应用需要所谓的“高Ni”NMC阴极,其是在设计上简单且可在高电压下稳定循环的。本发明的目的是提供可以在高电压下循环而具有良好的循环稳定性,但不呈现不可接受的鼓胀的NMC。

[0006] 在汽车应用中,由于涉及Co成本的高制造成本和循环时的不期望的短电池组寿命,所以不能使用LCO,而有使用越来越多NMC的趋势。用于汽车应用的电池组的要求比用于便携式电子产品的电池组的要求更加严格。非常长的循环寿命是必须的,在使用完整的充电及放电循环的2000次循环 (在4.2V充电) 后,通常应维持80%的电池组容量。高温循环稳定性应该要良好,因为在汽车中的电池组通常在高温下运作。对于电池组的其他性质 (例如日历寿命 (calendar life)、安全性等等) 也有非常严格的要求。为了增加电池组寿命,EV或

HEV通常使用小电压范围(如3至4.1V),使得需要更多电池组以提供足够的电力。这显然增加了电池组套组的成本。降低成本的解决方案是在较高的电压下循环阴极材料。通常,NMC材料在4.2V循环良好,而当电压上升到4.3或4.35V时则会出现问题。如果我们能够改善在4.35V的循环稳定性,这将相当有希望增加目前的EV或HEV的电压范围并进一步降低成本。因此,对于汽车应用而言,需要可在高电压稳定循环的“高-Ni”NMC阴极(532、622、...)。

[0007] 当更仔细地关注NMC材料在高电压的问题时,观察到NMC通常在高电压条件下呈现与电解质的严重副反应。在“Journal of Power Sources,189(2009)288-296”中,S.K.Martha等人提出层状锂过渡金属氧化物 LiMO_2 与碳酸烷基酯/ LiPF_6 溶液物种高度反应。阴极材料的表面氧原子是亲核的且碱性的,并且与亲电子碳酸烷基酯溶剂反应。酸性HF和 PF_5 污染物也与 LiMO_2 激烈反应。这些副反应在高电压条件下被加速而导致不利的过渡金属阳离子溶解。

[0008] 在“Journal of Materials Chemistry,21(2011)17754-17759”中,Amine等人强调在锂离子电池中过渡金属离子从阴极溶解是不利的现象,因为这些金属离子从阴极迁移到阳极,并在表面电解质界面(Surface Electrolyte Interface)处被还原成金属态。沉积在石墨阳极表面上的金属或金属合金对此SEI的稳定性具有负面影响。因此,该溶解导致电池的容量和循环能力降低。尤其锰溶解的负面影响更显著,因为据信该溶解的锰催化了电解质的聚合和/或分解。如前所述的Martha论文还发现Mn的溶解速率高达Ni或Co的两倍以上。

[0009] 在“Energy Environment Science,4(2011),3243-3262”中,Etacheri等人指出对于不期望的副反应和金属溶解的可能解决方案为发展特殊的表面保护手段(例如,涂布有 MgO 、 ZnO 的薄层),以形成削弱酸性溶液物种与锂过渡金属氧化物之间的相互作用的缓冲区。在US2009/0087362中,作者提供经 AlF_3 层覆盖的LCO粉末。此经涂布的LCO在LCO/Li半电池中,当在 25°C 和 55°C 两者下充电到4.5V时,都显示改善的循环稳定性。

[0010] 因此,似乎需要有效的表面改性以在高电压应用中使用高Ni NMC材料。如背景技术所建议的NMC622的氧化铝涂层或氟涂层(参见实施例)的尝试显示小小的改善,但其并未充分解决在高电压和高温循环期间的金属溶解问题。因此,本发明的目的是改善高Ni NMC阴极材料在高电压和高温的稳定性,同时保持这些材料的简单设计,并提供此改善的材料予高端便携式应用和汽车应用。

发明内容

[0011] 从第一方面观看,本发明可提供在可充电电池组中用作阴极材料的锂金属氧化物粉末,该锂金属氧化物粉末包括核心和表面层,该核心具有包括元素Li、M和氧的层状晶体结构,其中M具有式 $\text{M} = (\text{Ni}_z (\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_y \text{Co}_x)_{1-k}\text{A}_k$,其中 $0.15 \leq x \leq 0.30$, $0.20 \leq z \leq 0.55$, $x+y+z=1$ 且 $0 \leq k \leq 0.1$,其中A是掺杂剂(dopant),其中Li含量经化学计量控制而具有 $0.95 \leq \text{Li}:\text{M} \leq 1.10$ 的摩尔比;并且其中该表面层包含元素Li、 M' 和氧,其中 M' 具有式 $\text{M}' = (\text{Ni}_{z'} (\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{y'} \text{Co}_{x'})_{1-k'}\text{A}'_k$,其中 $x'+y'+z'=1$ 且 $0 \leq k' \leq 0.1$,并且其中 $y'/(y'+2z') \geq 1.1 * [y/(y+2z)]$ 且 $2x/(y+2z) = 2x'/(y'+2z')$ 。在一个实施方案中, $y'/(y'+2z') \geq 2 * [y/(y+2z)]$ 。在另一个实施方案中,粉末仅由核心和表面层组成。A是掺杂剂,即,如通常已知的:掺杂剂(还称掺杂试剂)是(以非常低的浓度)经插入物质中以改变该物质的电性质(或光学性

质)的微量杂质元素。在另一个实施方案中, $y' / (y' + 2z') \geq 3 * [y / (y + 2z)]$ 。这意味着在表面层的Mn/Ni比率增加超过在核心材料的对应比率。如果该比率大幅地增加,则该材料更有效。

[0012] 本发明的材料的优点是: $2x / (y + 2z) = 2x' / (y' + 2z')$,意味着在核心和表面层中的Co/Ni比比率相等。该式表示了核心相对于壳不需要有Co和Ni的浓度差异,而能够保持由已知的烧结过程制得高Ni粉末的简单设计。通过Mn梯度的存在得到Ni溶解抑制,而不需要具有(例如)在粉末表面上的低Ni含量。此外,在实施方案中,在材料核心中的Ni:Co:Mn(或x:y:z)比率是径向恒定的,表示不需要如背景技术所提出的完整浓度梯度层状材料而简单设计的优点。径向恒定意味着在颗粒中心的x:y:z比率与在表面层内界面处的x:y:z相同。在另一个实施方案中,表面层具有外界面和内界面,内界面与核心接触,并且其中Mn在外界面处的浓度比在内界面处的浓度高。表面层可具有Mn含量梯度,该Mn含量梯度从(在核心与表面层之间的内界面处的)核心Mn含量连续增加到(在表面层的外界面处的)更高Mn含量。

[0013] 本发明可进一步提供先前所述的材料,其中表面层包含至少3mol%的Al,在表面层中的Al含量通过XPS测定。在其它实施方案中,表面层包含至少5mol%的Al(在表面层中的Al含量通过XPS测定);或至少10mol%的Al(在表面层中的Al含量通过XPS测定)。当在表面层中的Al含量越高,本发明越有效。在一个实施方案中,核心具有0.1至3mol%的Al含量,并且表面层具有的Al含量为从在内界面处的核心的Al含量增加到在外界面处的至少10mol%,在核心和表面层两者处的Al含量都通过XPS测定。在前面的实施方案中,表面层可包括核心的元素(即Li、M和氧的一种、多种或全部)与纳米结晶的Al₂O₃的紧密混合物(intimate mixture)、或甚至由该紧密混合物组成。在进一步的实施方案中,在表面层中的Mn含量梯度比Al含量梯度更显著,由在壳的内界面处的Mn对Al含量的比率Mn/Al比在壳的外界面处的Mn对Al含量的比率Mn/Al小来表示。

[0014] 本发明可进一步提供先前所述的材料,其中核心具有少于0.05mol%的F含量,并且其中表面层具有的F含量从在内界面处的少于0.05mol%增加到在外界面处的至少3mol%,F含量通过XPS测定。

[0015] 在本发明的不同实施方案中,A为由Al、Ga、B、Ti、Mg、W、Zr、Cr和V组成的组的元素中的一种或多种。表面层也可由核心的元素、LiF和Al₂O₃的紧密混合物、以及由TiO₂、MgO、WO₃、ZrO₂、Cr₂O₃和V₂O₅组成的组的一或多种化合物组成。另外,表面层可由核心的元素(为Li、M和氧中的一种、多种或全部)、LiF以及纳米结晶的Al₂O₃的紧密混合物组成。

[0016] 在本发明的锂金属氧化物粉末的多种实施方案中,下列任一者:

[0017] a) $0.15 \leq x \leq 0.25, 0.20 \leq z \leq 0.40$ 且 $1 \leq \text{Li}:\text{M} \leq 1.10$,或

[0018] b) $x = 0.20 \pm 0.02, y = 0.40 \pm 0.05, z = 0.40 \pm 0.05$ 且 $1 \leq \text{Li}:\text{M} \leq 1.10$,并且锂金属氧化物粉末包括高达1mol%的Al,或

[0019] c) 核心的F含量=0mol%。

[0020] 在特定实施方案中,表面层具有外界面和内界面,内界面与核心接触,并且其中Mn在外界面处的浓度比在内界面处的浓度高;其中表面层具有的Al含量从在内界面处的核心的Al含量增加到在外界面处的至少10mol%;其中表面层具有的F含量从在内界面处的少于0.05mol%增加到在外界面处的至少3mol%,Al和F含量通过XPS测定。

[0021] 在所有该些实施方案中,表面层可具有在50和400nm之间的厚度,表面层明显是具

有增加的Mn/Ni比率的层。

[0022] 可清楚得知,根据本发明的其它产品实施方案可通过组合先前所述的不同产品实施方案所涵盖的个别特征来提供。

[0023] 从第二方面观看,本发明可提供用于制造本发明的锂金属氧化物粉末的方法,其包括以下步骤:

[0024] -提供第一混合物,所述第一混合物包含锂M-氧化物粉末,其中 $M = (Ni_z(Ni_{1/2}Mn_{1/2})_y Co_x)_{1-k} A_k$, $0.15 \leq x \leq 0.30$, $0.20 \leq z \leq 0.55$, $x+y+z=1$ 且 $0 \leq k \leq 0.1$,以及包括Mn的第一前体化合物,

[0025] -将该第一混合物加热到在500°C和700°C之间的第一烧结温度,

[0026] -使该第一混合物在该第一烧结温度下烧结第一时间段,由此得到锂金属氧化物粉末,并冷却该粉末。

[0027] 本发明也可提供用于制造本发明的特定实施方案的锂金属氧化物粉末的方法,其包括以下步骤:

[0028] -提供第一混合物,所述第一混合物包含锂M-氧化物粉末,其中 $M = (Ni_z(Ni_{1/2}Mn_{1/2})_y Co_x)_{1-k} A_k$, $0.15 \leq x \leq 0.30$, $0.20 \leq z \leq 0.55$, $x+y+z=1$ 且 $0 \leq k \leq 0.1$,以及包括Al的第一前体化合物,

[0029] -将该第一混合物加热到在600°C和800°C之间的第一烧结温度,

[0030] -使该第一混合物在该第一烧结温度下烧结第一时间段,

[0031] -冷却该第一烧结混合物,

[0032] -将包括Mn的第二前体化合物加入到该第一烧结混合物,由此得到第二混合物,

[0033] -将该第二混合物加热到在500°C和700°C之间的第二烧结温度,

[0034] -使该第二混合物在该第二烧结温度下烧结第二时间段,由此得到锂金属氧化物粉末,并冷却该粉末。在替代性的方法中,第一前体化合物包括Mn,并且第二前体化合物包括Al。

[0035] 本发明也可提供制造本发明的特定实施方案的锂金属氧化物粉末的方法,其包括以下步骤:

[0036] -提供第一混合物,所述第一混合物包含锂M-氧化物粉末,其中 $M = (Ni_z(Ni_{1/2}Mn_{1/2})_y Co_x)_{1-k} A_k$, $0.15 \leq x \leq 0.30$, $0.20 \leq z \leq 0.55$, $x+y+z=1$ 且 $0 \leq k \leq 0.1$,以及包括Al的第一前体化合物,

[0037] -将该第一混合物加热到在600°C和800°C之间的第一烧结温度,

[0038] -使该第一混合物在该第一烧结温度下烧结第一时间段,

[0039] -冷却该第一烧结混合物,

[0040] -将包括Mn的第二前体化合物加入到该第一烧结混合物,由此得到第二混合物,

[0041] -将该第二混合物加热到在500°C和700°C之间的第二烧结温度,

[0042] -使该第二混合物在该第二烧结温度下烧结第二时间段,由此得到第二烧结混合物,

[0043] -冷却该第二烧结混合物,

[0044] -将含氟聚合物和包括Al的第三前体化合物加入到该第二烧结混合物,由此得到第三混合物,

[0045] -将该第三混合物加热到在250°C和500°C之间的第三烧结温度，

[0046] -使该第三混合物在该第三烧结温度下烧结第三段时间，由此得到锂金属氧化物粉末，并冷却该粉末。

[0047] 另一方法实施方案包括以下步骤：

[0048] -提供混合物，所述混合物包含锂M-氧化物粉末，其中 $M = (Ni_x(Ni_{1/2}Mn_{1/2})_y Co_x)_{1-k} A_k$ ， $0.15 \leq x \leq 0.30$ ， $0.20 \leq z \leq 0.55$ ， $x+y+z=1$ 且 $0 \leq k \leq 0.1$ ，包括Mn的第一前体化合物，以及包括Al的第二前体化合物，

[0049] -将该混合物加热到在500°C和700°C之间的烧结温度，

[0050] -使该混合物在该烧结温度下烧结一段时间，以及

[0051] -冷却该烧结混合物。在此方法实施方案中，在最后的冷却步骤之前，可包括下列步骤：将含氟聚合物和包括Al的第三前体化合物加入到第二烧结混合物，由此得到第三混合物，

[0052] -将该第三混合物加热到在250°C和500°C之间的第三烧结温度，

[0053] -使第三混合物在该第三烧结温度下烧结第三段时间，由此得到锂金属氧化物粉末。

[0054] 在前述多种方法的实施方案中，包括Al的第二前体化合物是 $D50 < 100\text{nm}$ 且 $BET \geq 50\text{m}^2/\text{g}$ 的纳米氧化铝粉末。在另一个实施方案中，包括Mn的第一前体化合物和包括Al的第二前体化合物是 $Mn(NO_3)_2$ 与 $Al(NO_3)_3$ 的混合物。在多种方法实施方案中，还可提供锂M-氧化物粉末（其中 $M = (Ni_x(Ni_{1/2}Mn_{1/2})_y Co_x)_{1-k} A_k$ ， $0.15 \leq x \leq 0.30$ ， $0.20 \leq z \leq 0.55$ ， $x+y+z=1$ 且 $0 \leq k \leq 0.1$ ）、干燥的氧化铝粉末以及包括 $Mn(NO_3)_2$ 的浆料的混合物，随后将混合物加热到在500°C和700°C之间的烧结温度，在该温度下烧结一段时间，并冷却。

[0055] 在不同的实施方案中，下列任一者：

[0056] -第一烧结温度在650°C和750°C之间、或

[0057] -第二烧结温度在650°C和750°C之间、或

[0058] -第三烧结温度在350°C和400°C之间。

[0059] 烧结时间可为5至10hr。在一个实施方案中，表面改性方法包括将含有锰元素的水溶液喷洒在活性材料上并干燥的步骤，接着通过加热来后处理。该水溶液可以通过将含有锰元素的物质（如硝酸锰）溶解在去离子水中来制备。通过使用翻滚流化涂布设备（tumbling fluidized coating apparatus），可以逐步将水溶液喷洒到活性材料粉末的表面上。喷洒涂布后，在高温下加热粉末以得到根据本发明的表面层。加热温度直接影响热处理期间的过渡金属或锂的扩散速率。如果温度太低，硝酸锰不能分解以形成氧化锰，而且过渡金属难以在活性材料中扩散。温度范围可为300°C至900°C，优选500°C至700°C。如果温度太高，则在热处理期间，锰层扩散深入主体中（或Ni和Co扩散到表面上），而结果为锰梯度实际上消失。

[0060] 可清楚得知，根据本发明的其它方法实施方案可通过组合前述不同方法实施方案的各自中所涵盖的特征而提供。

[0061] 从第三方面观看，本发明可提供包括阴极材料的电池组，所述阴极材料包括根据本发明的锂金属氧化物粉末，其中该电池组用于便携式电子产品或汽车应用中。因此本发明提供一种电化学电池，其包括根据本发明的不同实施方案的锂金属氧化物粉末，以及本

发明锂金属氧化物粉末在便携式计算机、平板、移动电话、电动汽车和能量储存系统中的任一者的电池组中的用途。

[0062] 几个讨论具有含有不同核心和壳的Mn和/或Al含量的核心-壳组合物的材料的背景技术文献适于在此处提及。这些文献为：

[0063] -Yang-Kook Sun等人“Microscale core-shell structured Li [(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})_{0.8}(Ni_{0.5}Mn_{0.5})_{0.2}]O₂ as positive electrode material for lithium batteries”, Electrochemical and Solid-State Letters, 第9卷, no.3, 2006, 第A171页；

[0064] -Yang-Kook Sun等人“High-energy cathode material for long-life and safe lithium batteries”, Nature Materials, 第8卷, no.4, 2009, 第320-324页；

[0065] -Lee Eung-Ju等人“Effect of outer layer thickness on full concentration gradient layered cathode material for lithium-ion batteries”, Journal of Power Sources, 第273卷, 第663-669页；

[0066] -Yoon Sung-Yun等人“Improved performances of Li[Ni_{0.65}Co_{0.08}Mn_{0.27}]O₂ cathode material with full concentration gradient for Li-ion batteries”, Journal of the Electrochemical Society, 第162卷, no.2, 2014, 第A3059-A3063页；

[0067] -US2013/0202966 A1；

[0068] -EP2698351 A1；以及

[0069] -W02013/189109 A1 (还公开为US2015/0104708 A1)。

附图说明

[0070] 图1: 浮动测试结果的说明图。

[0071] 图2: 裸NMC622和NMC532的浮动测试结果。

[0072] 图3: 裸NMC622和NMC532的金属溶解。

[0073] 图4: 裸NMC622、经氧化铝涂布的NMC622 (A)、和经氧化铝-LiF涂布的NMC622 (B) 的浮动容量。

[0074] 图5: 裸NMC622和经氧化铝-LiF涂布的NMC622 (B) 的鼓胀测试厚度增加。

[0075] 图6: 裸NMC622和经Mn涂布的NMC622 (C) 的浮动容量和Ni溶解。

[0076] 图7: 裸NMC622和经Mn (内层) 和氧化铝 (外层) 涂布的NMC622 (D) 的浮动容量和Ni溶解。

[0077] 图8: 裸NMC622和经氧化铝 (内层) 和Mn (外层) 涂布的NMC622 (E) 的浮动容量和Ni溶解。

[0078] 图9: 裸NMC622和经氧化铝 (内层)、Mn (中间层) 和氧化铝-LiF (外层) 涂布的NMC622 (F) 的浮动容量和Ni溶解。

[0079] 图10: 裸NMC622和根据本发明的经表面处理的材料的金属溶解。

具体实施方式

[0080] 本发明提供当在全电池中在高温下充电至高达4.35V和4.4V时, 具有改善的循环稳定性的NMC阴极材料。阴极材料还显示了优异的鼓胀, 即, 非常少的气体释出。这些材料具有高Ni含量, 该高Ni含量可提供比现有的商业NMC阴极材料 (例如NMC111) 明显更高的能量

密度。当考虑到能量密度时,该粉末甚至可与商用LCO竞争。因此,根据本发明的阴极材料对于在高端便携式电子产品和汽车应用的使用而言是有希望的候选者。

[0081] 作者发现具有表面层(该表面层具有Mn梯度、具有或不具有Al梯度和最终F梯度)的NMC阴极粉末可降低在阴极材料与电解质之间发生的副反应(包括金属溶解)。基于锰梯度,而在表面层添加Al梯度(具有或不具有F梯度)也可对改善当阴极材料被充电到高电压(4.35V或4.4V)时的循环稳定性有所贡献。

[0082] 本发明观察到,当高Ni NMC阴极材料在高电压和高温下长时间充电时,Ni溶解是主要问题。在一个实施方案中,高Ni NMC材料是NMC622,并且该高Ni NMC材料在4.6V和50°C下充电144小时。浮动测试结果显示从NMC622粉末的Ni溶解比Co或Mn高得多。在背景技术的公布中,Ni溶解并未被广泛研究。在NMC材料循环期间或高温储存期间的稳定性测试中主要考虑的是Mn溶解,而非Ni。在NMC622的情况下,Mn溶解是次要的。

[0083] 本发明公开在表面层的Mn梯度可降低在高电压和高温下的Ni溶解。在一个实施方案中,阴极材料具有核心(该核心包括式 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的化合物)和涂布在核心上的表面层。表面层具有(例如)Mn含量,该Mn含量从(在核心与表面层之间的内界面处的)20mol%连续增加到(在表面层的外界面处的)超过24mol%。此阴极材料基底钮扣型电池在4.6V和50°C下充电144小时。下文所讨论的该阴极材料基底钮扣型电池的浮动结果,显示在表面层中的Mn梯度限制了Ni的溶解。Ni溶解的重量是例如从0.1107mg降低至0.0288mg(其降低了74重量%) (参见实施例4)。在Mn涂布方案(其导致表面的锰梯度和锰富集)后,Ni溶解降低的事实并不令人惊讶;可怀疑是Ni溶解纯粹被锰溶解所取代。然而,令人惊讶地是,观察到富集锰的表面不仅减少了镍溶解,也降低了锰溶解。

[0084] 本发明观察到在NMC材料上单独的Al和/或F的梯度涂层降低了金属溶解,但没有充分地解决此问题。在一个示例中,在下列情况中,分别降低至少50重量%和30重量%的Ni溶解:a)经Al梯度涂布的NMC622以及b)经Al和F梯度涂布的NMC622。本发明还观察到在NMC材料上,Al梯度结合F梯度涂层可降低在高温储存期间的副反应。在一个实施方案中,此经涂布的NMC622在下述的鼓胀测试中呈现较少的厚度增加百分比,以裸NMC622作为参考。通常不同方法的组合并未产生良好的性能,但具有含Mn梯度和Al梯度两者的表面层的阴极材料提供了令人惊讶的结果。在这样的材料中的金属溶解问题大幅改善。在一个实施方案中,阴极材料具有核心(该核心包括式 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的化合物)和表面层(该表面层具有Mn含量,该Mn含量从在核心与表面层之间的内界面处的20mol%连续增加到在表面层外界面的超过24mol%;以及Al梯度为从在内界面处的少于0.05mol%连续增加到在外界面处的超过10mol%,并且优选超过12mol%)。在高电压充电中,此阴极材料的Ni溶解大幅降低。据信Mn梯度涂层和氧化铝涂层对于降低副反应并改善高电压稳定性有协同作用(synergetic effect)。经Mn、Al和F梯度共涂布的NMC阴极材料也提供良好的性能。此材料在高电压和高温循环下给出优异的稳定性。因此,考虑到根据本发明的经涂布的NMC622的高电压稳定性,该经涂布的NMC622相当有希望在便携式装置和车辆应用中被应用为阴极材料,尤其是当该经涂布的NMC622与高电压LCO材料混合时。

[0085] 实验细节:

[0086] NMC粉末的制备以及NMC粉末的表面改性

[0087] (a) 通过以下步骤制备核心化合物,即NMC粉末:

[0088] 1) 将锂与镍-锰-钴前体共混:通过干粉末混合过程将碳酸锂和混合的Ni-Mn-Co氧基-氢氧化物在垂直单轴混合机中均匀共混。标定共混比率以得到 $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_{1-a-b}\text{O}_2$,其中 $0.4 < a < 0.7$, $0.1 < b < 0.3$, $0.95 \leq x \leq 1.05$,该比率可容易地通过(如ICP)的分析技术验证。在实施例中,更具体而言,制备了 $\text{Li}_{1.01}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})_{0.99}\text{O}_2$ 。

[0089] 2) 在氧化气氛中合成:将来自步骤1)的粉末混合物在箱式炉中于氧化气氛中烧结。烧结温度 $\geq 850^\circ\text{C}$,并且停留时间为约10hrs。干燥空气用作氧化气体。

[0090] 3) 研磨:烧结后,在研磨机将样本研磨并过筛。

[0091] (b) 掺杂Al以及涂布氧化铝:

[0092] 将1kg的基于NMC的粉末(其可为来自步骤(a)的NMC粉末)装入混合器(在实施例中为2L Henschel型混合器),并且加入2g的发烟(fumed)氧化铝(Al_2O_3)纳米粉末。在均匀混合后(通常在1000rpm下30分钟),使混合物在箱式炉中于氧化气氛下烧结。烧结温度为 700°C ,并且停留时间为约5hrs。干燥的空气用作氧化气体。可通过XPS测量来验证,在烧结步骤之后,相对于颗粒外侧,在表面建立的梯度具有增加的Al含量。

[0093] (c) 涂布氧化铝和LiF:

[0094] 将1kg的基于NMC的粉末(其可为来自步骤(a)或(b)的NMC粉末,也可为在其他步骤(b)和(d)后得到的粉末)填充到混合器(在实施例中为2L Henschel型混合器),加入2g的发烟氧化铝(Al_2O_3)纳米粉末和3g的聚二氟亚乙烯(PVDF)粉末。在均匀混合后(通常在1000rpm下30分钟),使混合物在箱式炉中于氧化气氛下烧结。烧结温度为 375°C ,并且停留时间为约5hrs。干燥的空气用作氧化气体。可验证在烧结之后表面层是核心元素、LiF和 Al_2O_3 的混合物,并且表面层同时具Al和F梯度两者。

[0095] 在实施例中,将显示步骤(c)也可在从步骤(b)(接着为步骤(d))得到的粉末上实施。

[0096] (d) NMC粉末的Mn涂层:

[0097] 1) 水溶液的制备:将硝酸锰盐($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,由Wako Chem.Ltd生产)加入去离子水中以提供50重量%的硝酸锰溶液。

[0098] 2) 喷洒和干燥:在翻滚流化涂布设备中,在 90°C 的热空气下,将步骤1)的水溶液喷洒在NMC核心材料表面上并干燥。在硝酸盐溶液中的锰对在NMC核心材料中的过渡金属的摩尔比为1mol%。因为在喷洒期间活性材被热空气流体化,所以喷雾溶液的水分立即蒸发。最后得到在表面上具有涂层的经涂布的活性材料。

[0099] 3) 热处理:在喷洒后,使经涂布的粉末在干燥空气下在 550°C 加热5小时。

[0100] 在实施例中将显示,当不实施步骤(c)时,步骤(d)和(b)可互换。步骤(d)也可在步骤(c)之前实施。

[0101] (e) NMC粉末可通过以下步骤同时以Mn和氧化铝涂布:将1kg的NMC粉末(来自(a))装入混合器并加入2g的发烟氧化铝(Al_2O_3)纳米粉末。在均匀混合后,在翻滚流化涂布设备中,在 90°C 热空气下,以50重量%的硝酸锰溶液将混合物喷洒涂布并干燥。在硝酸盐溶液中的锰对在NMC核心材料中的过渡金属的摩尔比为1mol%。在喷洒涂布后,使经涂布的粉末在干燥空气下于 600°C 加热5小时。

[0102] 浮动测试

[0103] 在“3M电池组电解质HQ-115”的最新技术报告中,浮动充电方法用来测试新型电解

质在高电压下的稳定性。该方法通过使LCO/石墨袋式电池(pouch cell)或18650电池在4.2V和60℃下连续充电900小时而进行。比较充电下所记录的电流。较高的电流反映出发生了更多副反应,因此这种方法可用来研究电池组在高电压的副反应。在“Energy Environment of Science,6(2013),1806-1810”中,Zhang等人使用浮动充电方法以测试在5至6.3V的高电压下,电解质抗氧化的稳定性。基于上述知识,通过对于所需的充电电压而选择相对稳定的电解质和阳极材料,此方法可用来研究阴极材料在高电压下的稳定性(如NMC材料),其中金属的溶解可通过漏电流来反映。此外,在“Nature Communication,4:2437(2013),doi:10.1038/ncomms3437”中,Zhan等人报告来自锂锰氧化物阴极的溶解锰沉积在阳极上,并且可以通过感应耦合电浆原子吸收光谱(inductively coupled plasma-atomic absorption spectrometry,ICP-AAS)来检测沉积量。ICP测试也可用来研究NMC材料的金属溶解问题。因此,与ICP测量相关的浮动充电测试(以下称为“浮动测试(floating test)”)是评估NMC阴极材料在高电压和高温下的副反应以及金属溶解的可行方法。

[0104] 此电化学测试旨在分析阴极材料在高温(50℃)下在高电压充电的稳定性。在一些实施方案中,所测试的电池构型是钮扣型电池,该钮扣型电池组装如下:两个分隔件(来自SK Innovation)位于正极和负极之间。1M的于EC/DMC(1:2)中的LiPF₆用作电解质,放在分隔件和电极之间。所制备的钮扣型电池根据以下充电规程而测试:首先在恒定电流模式与C/20速率(其中1C=160mAh/g)下将钮扣型电池充电到所定义的上限电压(upper voltage)(对NMC622为4.60V),然后将该钮扣型电池在高温(50℃)下恒定保持在上限电压5天或更久。在浮动测试后,将钮扣型电池拆开。通过ICP分析阳极与靠近阳极的分隔件,以用于金属溶解分析。

[0105] 图1展示典型浮动测试的结果。首先使阴极在CC(恒定电流)模式下充电(数据未显示)。当达到最终电压时,使电池在恒定电压(CV)模式连续充电。图表显示了电流,并且t=0是CV模式充电开始的时间。一旦副反应或金属溶解发生,将有电压下降。电化学仪器将自动补偿(损失的)电流以保持电压恒定。因此所记录的电流是正在进行中的副反应的测量。如图1所示,时间自恒定电压充电开始而起动,所记录的电压和电流分别通过虚线和实线表示。我们可从电流的变化观察所测试的钮扣型电池在高电压和高温下的劣化。 $Q_{\text{浮动}}$,电流的积分,可定性地描述所测试的钮扣型电池中金属溶解有多严重。因此,此比浮动容量(specific floating capacity)是评估阴极材料在高充电电压以及在高温下的稳定性的关键因素。

[0106] 鼓胀测试

[0107] 除了浮动测试,也需要鼓胀测试来分析并确认高Ni NMC材料在高温和高充电电压的稳定性,特别是在全电池规模(full cell scale)中。包括高Ni NMC正极和负极的完全充电电池(在高电压下)被储存在高温下特定时间。厚度的变化意味着气体释出的状态,该厚度的变化进一步展示全电池的稳定性。对于提供在高电压循环具有良好稳定性、而没有太多鼓胀的NMC而言,这个测试是必需的,该鼓胀特质对于在高端便携式电子产品应用中取代LCO是必要的。

[0108] 实际上,全电池制备如下:

[0109] a) 全电池的制造

[0110] a.1) 浆料的制造和涂布

[0111] 浆料通过在NMP溶液中将700g的NMC阴极材料与NMP、47.19g的superP® (Timcal的导电性碳黑)、和393.26g的10重量%的基于PVDF的粘结剂混合而制备。使混合物在行星式混合器中混合2.5hrs。在混合期间,添加附加的NMP。将混合物转移到Disper混合器,并在进一步的NMP添加下混合1.5hrs。所用的NMP典型总量为423.57g。在浆料中的最终固体含量为约65重量%。将浆料转移到涂布线。制备了经双重涂布的电极。电极表面是平滑的。电极负载为9.6mg/cm²。电极是通过辊压机压制以达到约3.2g/cm³的电极密度。电极如下文所述用于制备袋式电池型全电池。

[0112] a.2) 全电池组装

[0113] 为达全电池测试的目的,将所制备的正极(阴极)与负极(阳极,通常为石墨型碳)和多孔性电绝缘膜(分隔件)组装。全电池通过下列主要步骤制备:(a) 电极切割(electrode slitting)、(b) 电极干燥(electrode drying)、(c) 胶卷绕制(jellyroll winding)和(d) 封装(packaging)。

[0114] (a) 电极切割:在NMP涂布之后,电极活性材料可通过切割机来切割。电极宽度和长度根据电池组应用来决定。

[0115] (b) 附接接头(tap):接头有两种。铝接头附接至正极(阴极),而铜接头附接至负极(阳极)。

[0116] (c) 电极干燥:在真空烘箱中将所制备的正极(阴极)和负极(阳极)在85°C至120°C下干燥8小时。

[0117] (d) 胶卷绕制:在电极干燥之后使用绕制机制造胶卷。胶卷是由至少负极(阳极)、多孔性电绝缘膜(分隔件)和正极(阴极)所组成。

[0118] (e) 封装:用铝积层膜封装材将所制备的胶卷结合在650mAh电池中,形成袋式电池。另外,将胶卷用电解质浸渍。所用的电解质是来自Panax Etec Ltd的商业产品。其组成是1M的于EC:DEC:EMC(1:1:1,m/m/m)中的LiPF₆,并以VC、LiBOB和PRS作为添加剂。电解质的量根据正极和负极、和多孔性分隔件的孔隙率和尺寸计算得到。最后,将经封装全电池通过密封机密封。

[0119] 在鼓胀测试中,完全充电的电池被储存在90°C的烘箱中4小时。通常充电电压为4.35V。活性材料与电解质之间的反应在全电池中产生气体,导致电池组厚度增加(鼓胀)。全电池的厚度在储存在烘箱之前和之后测量。所报告的值是所增加的全电池厚度的比率,以相对于初始厚度的增加%表示。

[0120] XPS测量

[0121] 测量是在得自ULVAC-PHI(Q2)的Quantera SXM™中进行。测量是使用单色的Al-K α 射线和100 μ m的点大小、扫描跨越1200 \times 500 μ m的区域来进行(高灵敏度模式)。测量角度 Θ 为45°;在此设定下,信息深度为大约7nm。通过宽扫描测量,识别存在表面的元素。执行精确的窄扫描以测定精确的表面组成。浓度-深度曲线通过交替测量和离子轰击(氦离子,VI=4kV,光栅3 \times 3mm,在SiO₂中的溅射速率:6.0nm/分钟)测定。XPS给出的测量仅从表面到颗粒内部的至多约200nm。已知技术(如ICP的)给出粉末的平均组成。已知ICP比XPS给出更精确的平均测量,但XPS特别适于调查在表面层中的不同深度的组成的差异。

[0122] 下列实施例更详细地说明本发明。

[0123] 实施例1:裸NMC622和裸NMC532的浮动测试

[0124] 图2说明钮扣型电池的浮动测试,其中正极材料是原始的 $\text{Li}_{1.01}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})_{0.99}\text{O}_2$ (裸NMC622)和原始的 $\text{Li}_{1.02}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}]_{0.98}\text{O}_2$ (裸NMC532),两者都根据“NMC粉末的制备和NMC粉末的表面改性”的步骤(a)制备。使钮扣型电池在 50°C 下在4.6V的恒定电压充电144小时。该图显示浮动电流随时间(以hr为单位)的演变。实线对应NMC622,而虚线为NMC532。电流单位为mA/g,其中质量是指活性阴极质量。忽略在开始处的下降(该下降是由于充电模式的切换),很显然NMC622的浮动电流在高电压充电期间逐渐增加,而NMC532的电流基本上保持恒定。电流的提升指示了比起从NMC532阴极材料,有更多的金属从NMC622溶解。这可从插入的图表来确认,其中其显示在NMC622和NMC532之间的比浮动容量 $Q_{\text{浮动}}$ (单位为mAh/g)的比较。容量是基于浮动电流变化对时间而积分。其清楚地说明NMC622基钮扣型电池需要NMC532是钮扣型电池容量的几乎二倍的数量来补偿电压损失。因此,在NMC622的情况下,金属溶解更严重得多。这指示当Ni含量增加时,高Ni NMC在高电压的稳定性变得较差。

[0125] 图3呈现在NMC622和NMC532的浮动测试中,Ni、Mn和Co的溶解重量。这些数据通过在浮动测试后的阳极的感应耦合电浆(ICP)测试得到,并且金属的溶解以mg表示。在图中显示在NMC622中有更多金属溶解(三种金属皆然),这证实了上述结论。此外,Ni的溶解比Mn或Co的溶解更严重得多,尤其是在NMC622的情况中。因此,Ni的溶解在高Ni NMC在高电压下的金属溶解中占主要地位。这是评估高Ni NMC材料在高电压和高温下的稳定性的重要因素。

[0126] 重要的结论是Mn、Co和Ni的金属溶解与组成不成正比。在NMC532中的较高Mn含量通常会致导致低得多的溶解,而此的结果为,不仅主要的Ni的贡献大幅较少,并且甚至锰的溶解也较低。NMC532和622的比较指出本发明的Mn涂层方案也导致金属溶解降低,如实施例4至7所示。

[0127] 实施例2:裸NMC622、经氧化铝涂布的NMC622、和经氧化铝-LiF涂布的NMC622的浮动测试

[0128] 图4说明钮扣型电池的浮动测试,其中正极材料分别为裸NMC622、“A”和“B”,并且负极材料是石墨。在这里“A”代表涂布有含Al梯度的表面层的阴极材料 $\text{Li}_{1.01}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})_{0.99}\text{O}_2$ 。样本“A”是通过在“NMC粉末的制备和NMC粉末的表面改性”中的步骤(a)和(b)制备。“B”代表涂布有含根据本发明的Al和F梯度两者的表面层的阴极材料 $\text{Li}_{1.01}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})_{0.99}\text{O}_2$ 。样本“B”是通过在“NMC粉末的制备和NMC粉末的表面改性”中的步骤(a)和(c)制备。浮动条件如下:充电电压被设定为4.6V;温度是在 50°C ;充电时间为144小时。

[0129] 左边的y轴给出三种阴极材料基钮扣型电池:裸NMC622、“A”和“B”的比浮动容量 $Q_{\text{浮动}}$ 。右边的y轴给出在浮动测试期间的Ni溶解的重量,这是得自在浮动测试后的阳极的ICP测试。与裸NMC622材料相比,“A”和“B”材料两者都具有较少的浮动容量和较少的Ni溶解。这展示氧化铝涂层或氧化铝-LiF涂层在高电压和高温对金属溶解具有正面效果。此外,样本“A”的浮动容量与Ni溶解比样本“B”的浮动容量与Ni溶解略小。这意味当与单独的氧化铝涂层相比时,氧化铝和LiF涂层的组合在金属溶解的问题上可能不会有附加帮助。

[0130] 实施例3:经氧化铝和LiF涂布的NMC622的鼓胀测试

[0131] 图5提供了二种全电池的鼓胀测试结果。鼓胀结果由储存在 90°C 下4小时后的全电池厚度增加百分比表示。这两种全电池之间的唯一区别是阴极材料:一种采用裸NMC622,而

另一种包括材料“B”。裸NMC622基全电池从图中清楚显示接近100%的厚度增加，而“B”基全电池(“B” based full cell)仅呈现约40%的厚度增加。因此，“B”阴极材料在鼓胀测试期间具有较少产生气体的副反应。这进一步展示氧化铝和LiF涂层在防止电解质与NMC622之间的副反应中发挥作用。“B”的鼓胀与浮动结果之间有一致性，因为这两者都确认通过氧化铝和LiF涂层而降低副反应。在一定程度上，在非常极端和在实际应用中很少使用的实验条件下的浮动测试中的钮扣型电池性能与在鼓胀测试中的全电池性能非常相符。因此，阴极材料的浮动结果可用于检查这些材料在全电池应用中在高电压的稳定性。

[0132] 实施例4:经Mn涂布的NMC622的制备和浮动测试

[0133] 制备经涂布的 $\text{Li}_{1.01}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})_{0.99}\text{O}_2$ 阴极材料，其中表面层含有根据本发明的Mn梯度。核心材料 $\text{Li}_{1.01}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})_{0.99}\text{O}_2$ (NMC622)。涂布过程通过“NMC粉末的制备和NMC粉末的表面改性”的步骤(d)完成。如上制造的阴极材料在以下叙述中被标为“C”。图6显示两种钮扣型电池(其中正极材料分别为裸NMC622和“C”)的浮动测试和金属溶解的结果。浮动测试是通过使钮扣型电池在50°C的温度下在4.6V充电120小时来实施。从图中观察到样本“C”的浮动容量比裸NMC622小，并且在样本“C”中的Ni溶解也大幅降低。此外，样本“C”相对于裸NMC 622的Ni溶解百分比为26%。在样本“A”和“B”的情况下，此类值分别为50%和70%。因此，在高电压充电时，在NMC622上的Mn化合物涂层比氧化铝和“氧化铝和LiF”涂层两者于降低金属溶解都具有更多益处。

[0134] 实施例5:经氧化铝和Mn涂布的NMC622的浮动测试

[0135] 此实施例呈现经涂布的 $\text{Li}_{1.01}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})_{0.99}\text{O}_2$ 阴极材料，其中表面层含有根据本发明的Al和Mn梯度两者，表面层由两个层组成：作为内层的Al梯度涂层，和作为外层的Mn梯度涂层。核心化合物 $\text{Li}_{1.01}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})_{0.99}\text{O}_2$ 如在实施例1中制备。首先通过如在实施例2中的步骤(b)将Al梯度的内层涂布在核心化合物上。然后按照如在实施例4中的相同过程将Mn梯度层涂布在内层上。上述经氧化铝和Mn涂布的NMC622阴极材料在以下叙述中被标为“D”。

[0136] 图7显示两种钮扣型电池(其中正极材料是裸NMC622和材料“D”)的浮动测试和金属溶解的结果。浮动测试结果两者都是通过使钮扣型电池在50°C的温度下在4.6V充电120小时得到。从图中观察到样本“D”的浮动容量比NMC622小，并且样本“D”的Ni溶解也大幅降低。当与样本“C”比较时，样本“D”在金属溶解显示特定的改善，其中溶解的Ni的质量相对较小。因此，Mn涂层和氧化铝涂层的组合比纯Mn涂层提供NMC622材料在高电压和高温更加改善的稳定性。此外，在实施例4中确认经Mn涂布的NMC622比氧化铝涂层具有较少的Ni溶解(比较图6与图4)，因此，有Mn和氧化铝两者的涂层也都比单独的氧化铝涂层更加有益。

[0137] 实施例6:经Mn和氧化铝涂布的NMC622的浮动测试

[0138] 此实施例呈现经涂布的 $\text{Li}_{1.01}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})_{0.99}\text{O}_2$ 阴极材料，其中表面层同时含有根据本发明的Al和Mn梯度，表面层由两个层组成：作为内层的Mn梯度涂层，和作为外层的Al梯度涂层。核心化合物 $\text{Li}_{1.01}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})_{0.99}\text{O}_2$ 如在实施例1中制备。首先按照实施例4的过程将Mn梯度的内层涂布在核心化合物上。然后通过“NMC粉末的制备和NMC粉末的表面改性”的步骤(b)将Al梯度层涂布在内层上。上述经Mn和氧化铝涂布的NMC622阴极材料在以下叙述中被标为“E”。

[0139] 图8显示两种钮扣型电池(其中正极材料分别为裸NMC622和“E”)的浮动测试和金

属溶解的结果。浮动结果两者都是通过使钮扣型电池在50℃的温度下在4.6V充电120小时得到。从图中观察到样本“E”的浮动容量比裸NMC622小,并且在样本“E”的镍溶解也大幅降低。当与样本“C”比较时,样本“E”也有较少溶解的Ni。这证实了样本“E”的经改善的高电压稳定性。此外,样本“D”和样本“E”的Ni溶解结果相当相似,因而,氧化铝和Mn涂层的顺序对NMC材料在高电压和高温的性能没有重大影响。样本“D”和“E”的浮动测试结果两者都证明Mn和氧化铝涂层的组合在改善NMC622材料在高温下的高电压稳定性具有特定协同作用。

[0140] 实施例7:经氧化铝、Mn和LiF涂布的NMC622的浮动测试

[0141] 此实施例呈现经涂布的 $\text{Li}_{1.01}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})_{0.99}\text{O}_2$ 阴极材料,其中表面层含有根据本发明的Al、Mn和F梯度,表面层由三个层组成:作为内层的Al梯度涂层,作为中间层的Mn梯度涂层,和作为外层的Al与F梯度涂层。核心化合物 $\text{Li}_{1.01}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})_{0.99}\text{O}_2$ 如在实施例1中制备。首先通过如在实施例2中的步骤(b)将Al梯度的内层涂布在核心化合物上。然后按照如在实施例4中的相同过程将Mn梯度层涂布在内层上。最后通过如在实施例2(材料“B”)中的步骤(c)将Al-F梯度层涂布在Mn梯度的外侧。上述经氧化铝、Mn和LiF涂布的NMC622阴极材料在以下叙述中是以“F”表示。

[0142] 图9显示两种钮扣型电池(其中正极材料分别为裸NMC622和材料“F”)的浮动测试和金属溶解的结果。浮动测试结果两者都是通过使钮扣型电池在50℃的温度下在4.6V充电120小时得到。从图中观察到样本“F”的浮动容量比NMC622小,并且样本“F”的Ni溶解也大幅降低。当与样本“C”比较时,样本“F”在金属溶解显示了改善,其中溶解的Ni的质量相对较小。因此,氧化铝、Mn和LiF涂层的组合比纯Mn涂层提供NMC622材料在高电压和高温甚至更加改善的稳定性。此外,在实施例4中确认经Mn涂布的NMC622比氧化铝涂层具有较少的Ni溶解(比较图6与图4),因此,具有氧化铝和LiF的Mn的涂层也比单独的氧化铝涂层更有益。

[0143] 进一步的结论:

[0144] 图10呈现从裸NMC622和样本“C”、“D”、“E”和“F”的浮动测试得到的溶解的Ni、Co和Mn的质量。从前文的浮动测试和金属溶解结果已观察到以Mn涂层和/或氧化铝涂层的表面改性使NMC622的Ni溶解降低。在图10中,令人惊讶地发现在经Mn涂布的NMC622中的Mn溶解也降低。人们以为,经Mn涂布的NMC622具有富集Mn(Mn-rich)的表面层,使得在浮动测试期间有更多Mn溶解。然而,在图10的浮动结果否定此最初想法。样本“C”、“D”、“E”和“F”全都涂布有Mn表面层,具有比裸NMC622较少的Mn溶解。因此,Mn涂层也降低Mn溶解。这对Co溶解也一样。具有Mn、且具有或不具有氧化铝涂层,有较少Co在浮动测试期间溶解。在所有列出的样本中,样本“E”和“F”的Co溶解最少,这指示经组合的Mn和氧化铝涂层优选地防止了Co溶解。因此,从金属溶解的角度来看,Mn和氧化铝涂层的组合(有或没有LiF涂层)呈现最佳性能,而对于改善高Ni NMC材料在高电压和高温充电的稳定性,其是有效的解决方案。表1归纳了结论。

[0145] 表1:实施例4至7的总结

[0146]

样本	实施例	说明*	浮动容量 (mAh/g)	Ni 的 ICP (mg)	Mn 的 ICP (mg)	Co 的 ICP (mg)
NMC622	4、5、6	(a)	79.34	0.1107	0.0323	0.0367
C	4	(a)+(d)	58.92	0.0288	0.0198	0.0127
D	5	(a)+(b)+(d)	61.44	0.0204	0.0145	0.0127
E	6	(a)+(d)+(b)	57.25	0.0213	0.0152	0.0079
F	7	(a)+(b)+(d)+(c)	58.81	0.0235	0.0154	0.0072

[0147] *说明是指“NMC粉末的制备和NMC粉末的表面改性”。

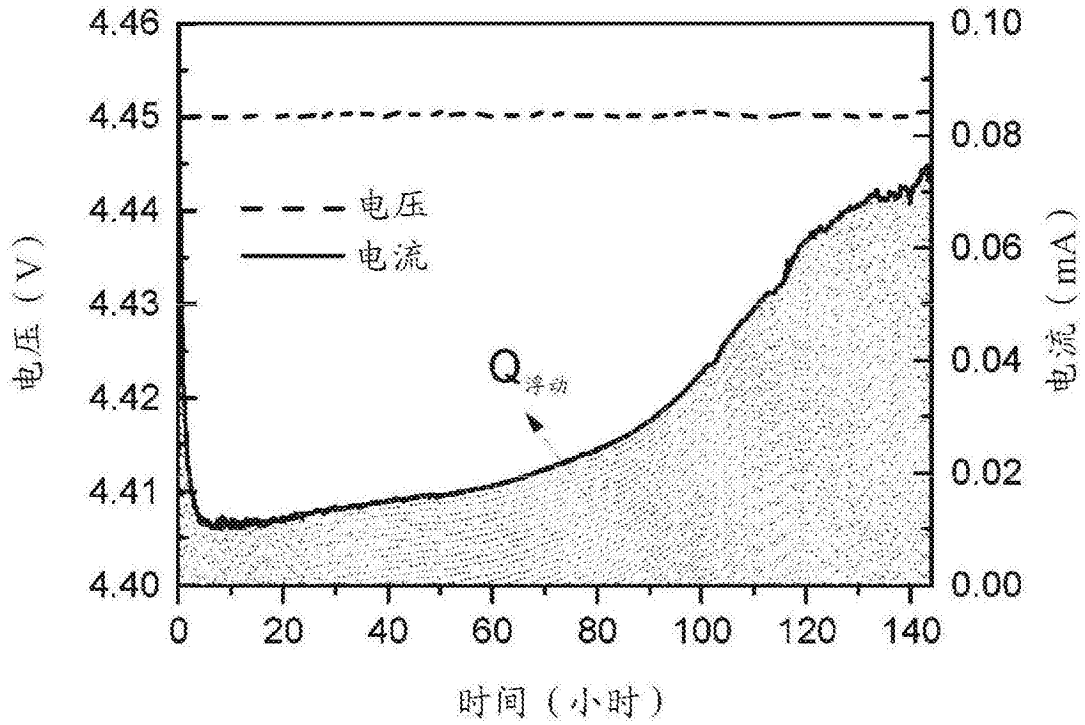


图1

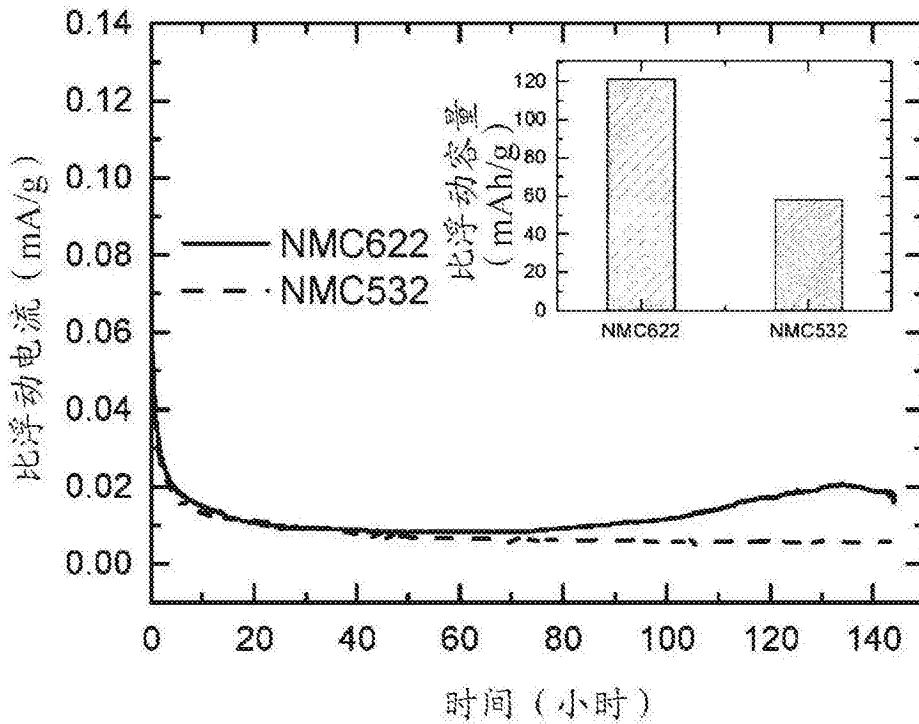


图2

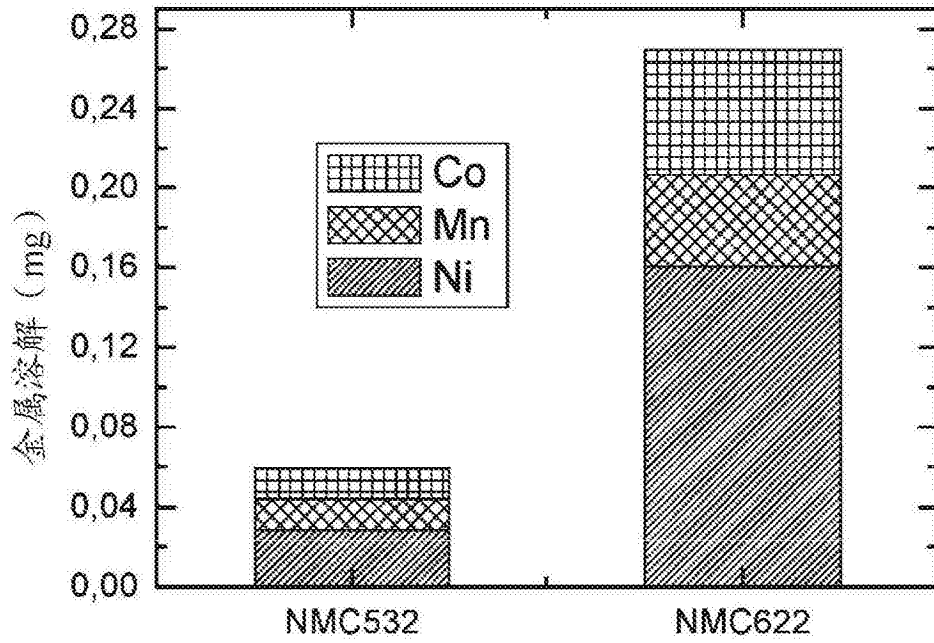


图3

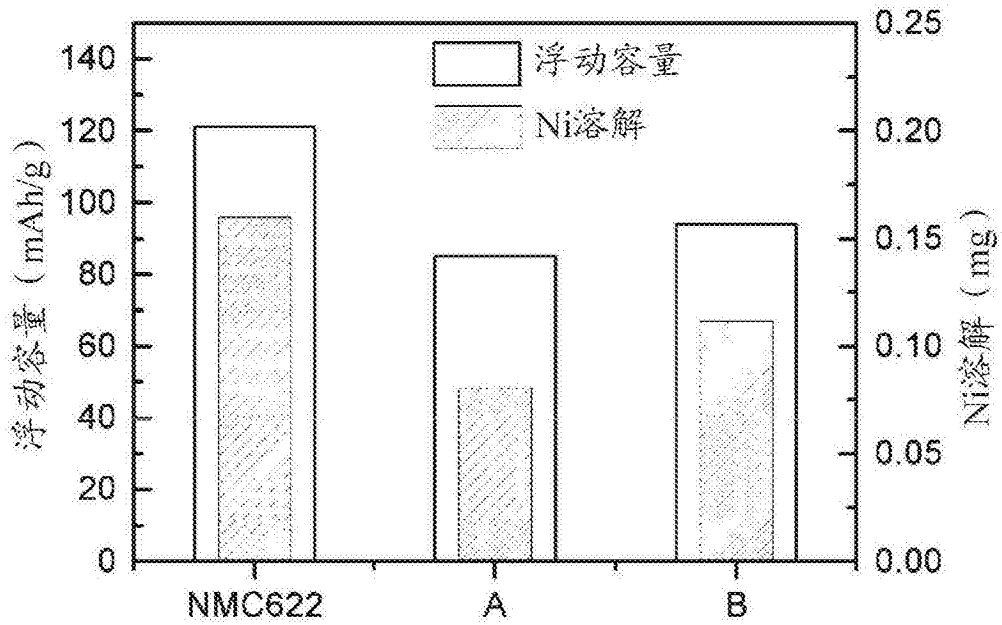


图4

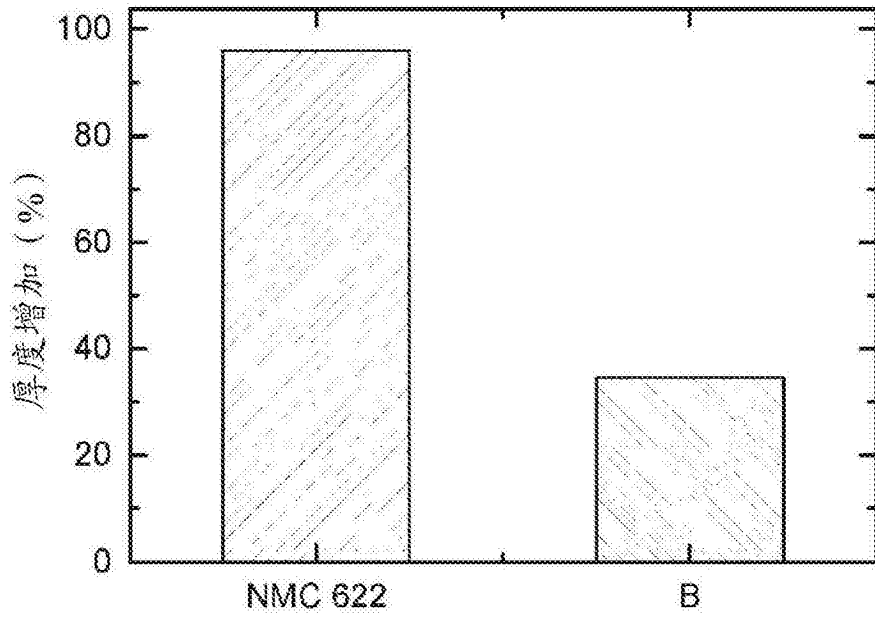


图5

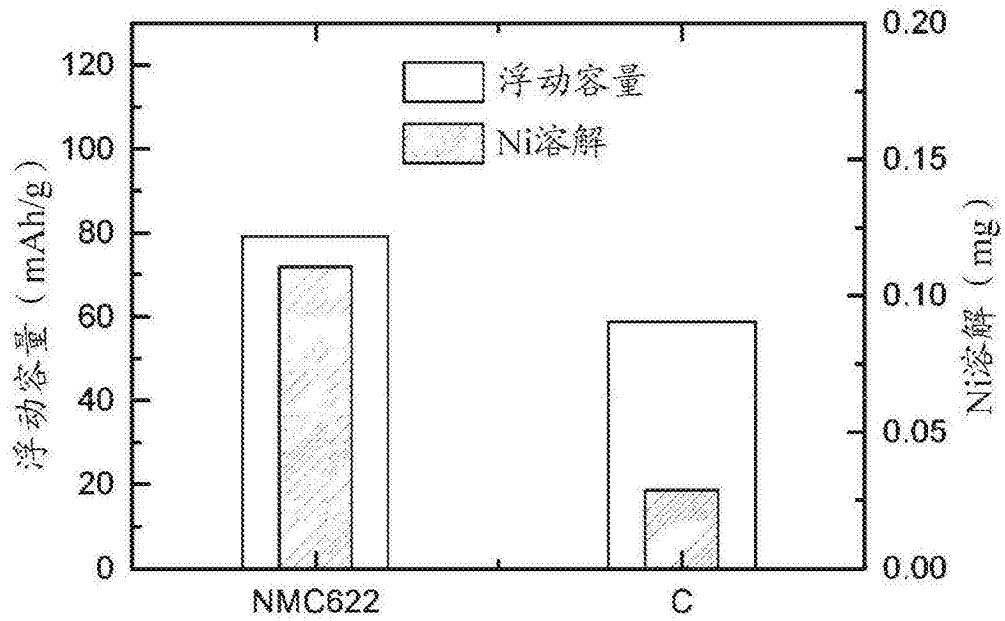


图6

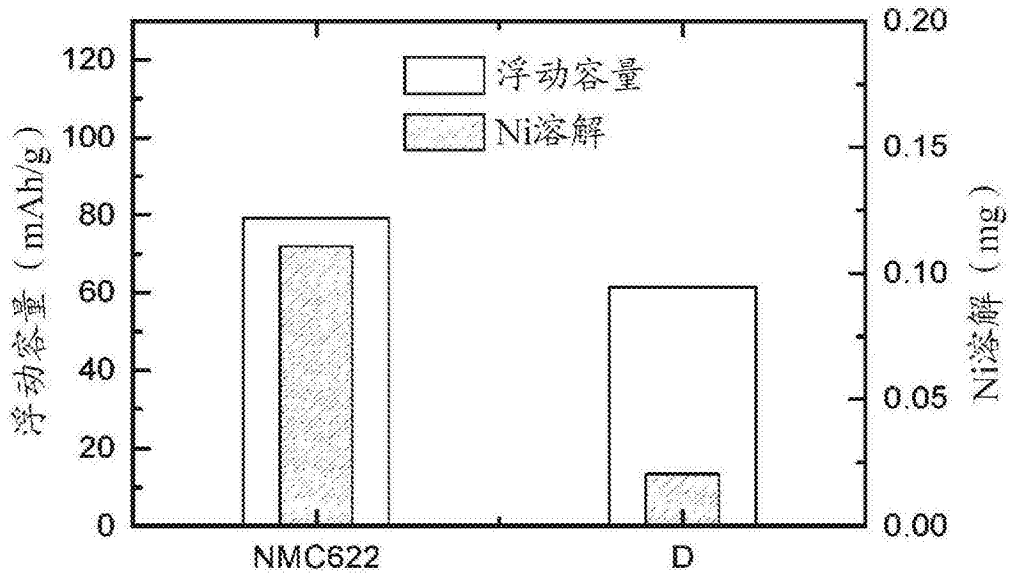


图7

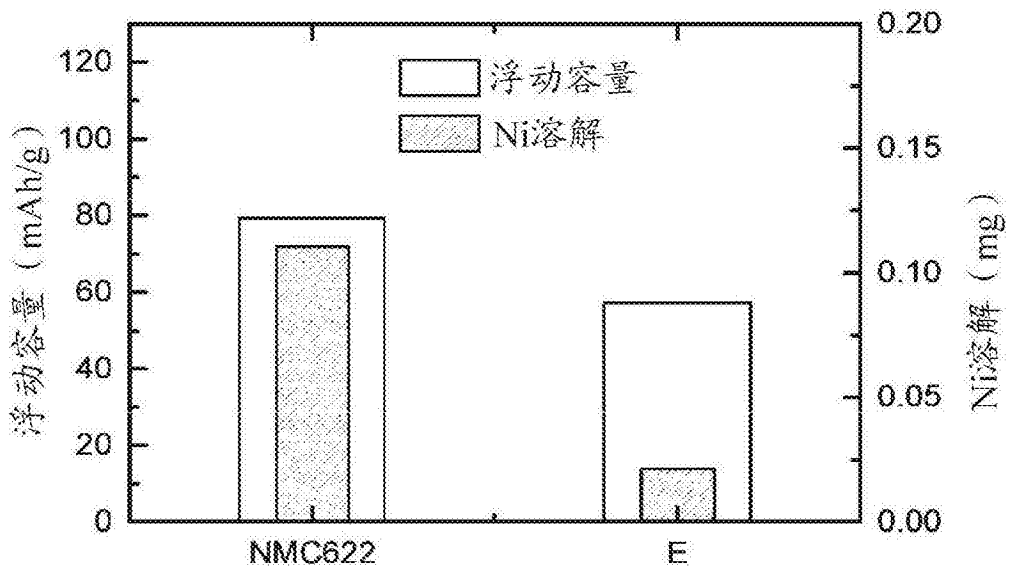


图8

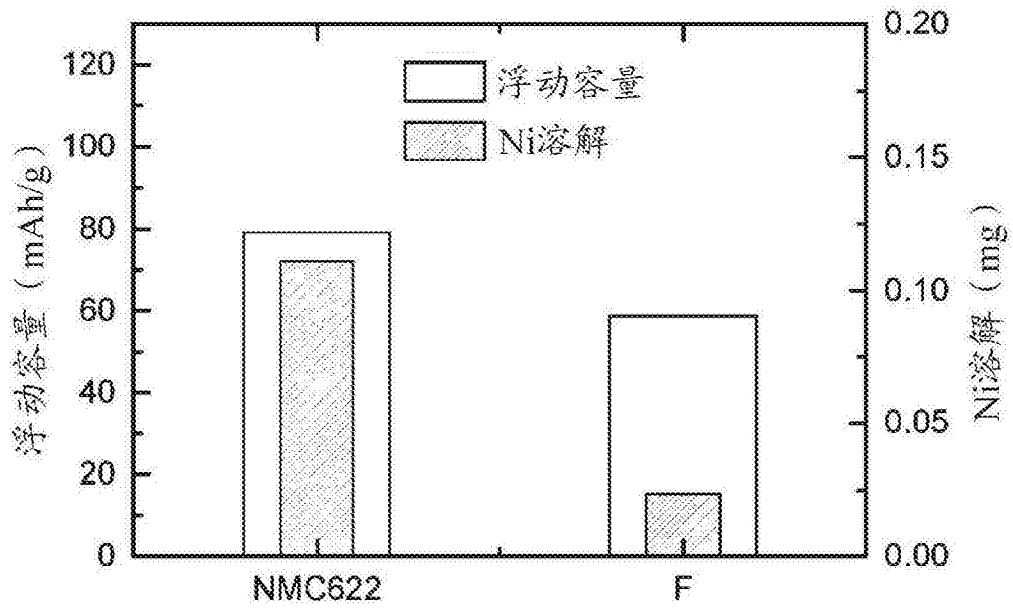


图9

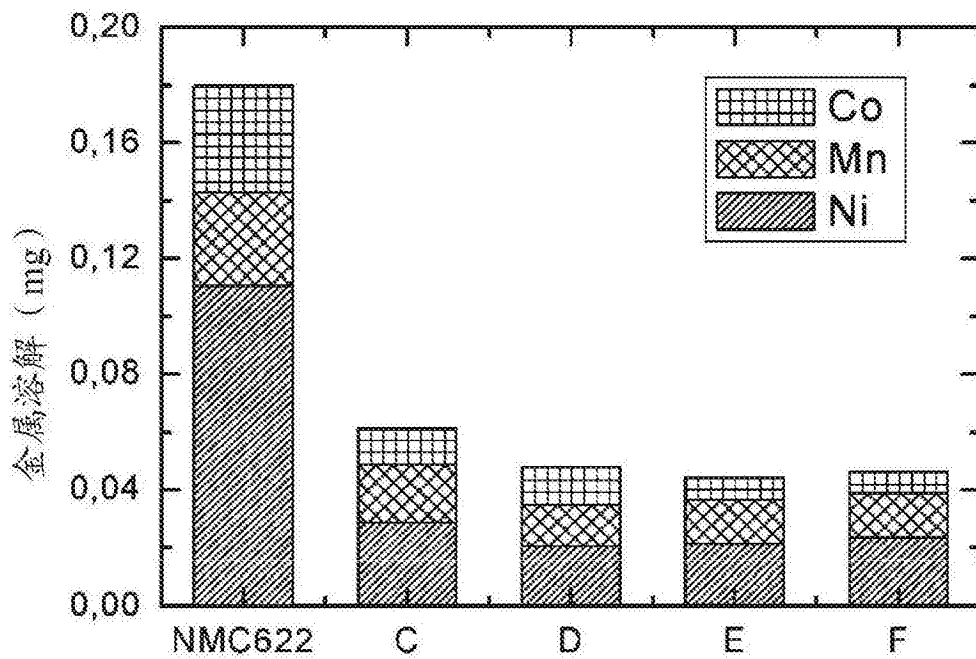


图10