



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114709378 B

(45) 授权公告日 2025.03.07

(21) 申请号 202210201127.4

(22) 申请日 2022.03.02

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114709378 A

(43) 申请公布日 2022.07.05

(73) 专利权人 广东邦普循环科技有限公司
地址 528137 广东省佛山市三水区乐平镇
智信大道6号

专利权人 湖南邦普循环科技有限公司
湖南邦普汽车循环有限公司

(72) 发明人 刘婧婧 李长东 阮丁山 蔡勇

(74) 专利代理机构 广州嘉权专利商标事务所有
限公司 44205
专利代理师 肖云

(51) Int.Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 104934571 A, 2015.09.23

CN 110165163 A, 2019.08.23

CN 110224124 A, 2019.09.10

CN 1556551 A, 2004.12.22

审查员 黄晓丽

权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

一种正极材料及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明公开了一种正极材料及其制备方法与应用。所述正极材料包括内层和外层；所述内层包含 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z(\text{Co}_a\text{M}_b)_2\text{O}_2$ ；所述外层包含 $\text{Li}(\text{Co}_c\text{N}_d)_2\text{O}_2$ ，所述外层与内层中Li元素的摩尔比为A；所述 Co_aM_b 为含Co和M的氧化物混合溶胶、羟基氧化溶胶中的至少一种；其中， $0.35 \leq x \leq 0.75$ ， $0.2 \leq y \leq 0.50$ ， $0.01 < z < 0.13$ ， $0 < a \leq 0.05$ ， $0 < b \leq 0.05$ ； $x+y+z+a+b=1$ ， $0 < A \leq 0.03$ ， $0.65 < c \leq 0.95$ ， $0.35 < d \leq 0.05$ ；M包括Mg、Al、Ti、Zr、Sr、Y、Ce、W、La、Sn、Mo、Fe、B或Si中的至少一种；N包括Al、Ti、W、B或Mg中的至少一种。所述正极材料 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z(\text{Co}_a\text{M}_b)_2\text{O}_2 \cdot \text{ALi}(\text{Co}_c\text{N}_d)_2\text{O}_2$ 比常规的低钴 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($0 < \text{Co} \leq 0.15$) 材料表现出更高的压实密度和高电压循环稳定性。

1. 一种正极材料,其特征在于:
 - 所述正极材料包括内层和外层;
 - 所述内层包含 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z(\text{Co}_a\text{M}_b)\text{O}_2$;
 - 所述外层包含 $\text{Li}(\text{Co}_c\text{N}_d)\text{O}_2$,所述外层与内层中Li元素的摩尔比为A;
 - 所述 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z(\text{Co}_a\text{M}_b)\text{O}_2$ 的制备方法,包括以下步骤:
 - 将所述 Co_aM_b 涂覆于前驱体表面,与部分锂源混合,烧结得到 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z(\text{Co}_a\text{M}_b)\text{O}_2$;
 - 所述烧结,为先在250-550°C下低温烧结,随后在750-1050°C下升温烧结;
 - 所述前驱体包括 $\text{Ni}_{x+a+b}\text{Co}_y\text{Mn}_z(\text{OH})_2$;
 - 所述 Co_aM_b 为氧化物混合溶胶、羟基氧化溶胶中的至少一种;
 - 其中, $0.35 \leq x \leq 0.75, 0.2 \leq y \leq 0.50, 0.01 < z < 0.13, 0 < a \leq 0.05, 0 < b \leq 0.05$;
 - $x+y+z+a+b=1, 0 < A \leq 0.03, 0.65 < c \leq 0.95, 0.35 < d \leq 0.05$;
 - M包括Mg、Al、Ti、Zr、Sr、Y、Ce、W、La、Sn、Mo、Fe、B或Si中的至少一种;
 - N包括Al、Ti、W、B或Mg中的至少一种。
2. 一种制备权利要求1所述的正极材料的方法,其特征在于:包括以下步骤:
 - S1 将所述 Co_aM_b 涂覆于前驱体表面,与部分锂源混合,烧结得到 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z(\text{Co}_a\text{M}_b)\text{O}_2$;
 - S2 将S1得到的产物与含Co化合物、含N化合物、余量锂源混合后烧结,得到所述正极材料;
 - 含N化合物包括氧化物、水合氧化物、羟基氧化物、金属酸锂化合物中的至少一种。
3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于:
 - 所述锂源包括碳酸锂、硝酸锂、氢氧化锂、氧化锂、草酸锂、乙酸锂中的至少一种。
4. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于:
 - 所述含Co化合物包括含Co氢氧化物、羟基氧化物、碳酸化物中的至少一种。
5. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于:
 - 步骤S2中,所述 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z(\text{Co}_a\text{M}_b)\text{O}_2$ 破碎成单晶或类单晶形貌后,再与所述含Co化合物、所述含N化合物、所述余量锂源混合。
6. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于:
 - 所述 Co_aM_b 与所述前驱体的质量比为8-20:10。
7. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于:
 - 所述升温烧结的时间为8-30h。
8. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于:
 - S2中所述烧结为在450°C ~ 850°C下烧结3h-10h。
9. 如权利要求1所述的一种正极材料在电池中的应用。

一种正极材料及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池技术领域,具体涉及一种正极材料及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 在国家倡导绿色低碳发展理念的背景下,动力锂电池产业迅猛发展。正极材料作为锂离子电池核心部分之一,占据锂电池成本的40%以上。镍钴锰酸锂(NCM)三元正极材料($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2, 0 < x, y < 1$)具有能量密度高、安全性能好、成本低廉等优点,是现在动力锂电池正极材料的主要类型之一。

[0003] 近年来,为了节约成本以及提高锂离子电池的能量密度。常用策略有二:一、提高镍含量来达到提高能量密度;二、降低钴含量,并提高材料的工作电压。

[0004] 其中,策略一,不仅会降低材料的结构稳定性,特别是高电压下结构容易被破坏而降低材料的循环性能;另外,高镍三元材料由于表面残余碱比较高,需要采用水洗或三烧工艺来降低表面残余碱、提高材料的表面稳定性,这样会提高高镍三元材料的加工成本。

[0005] 策略二,直接提高材料工作电压,层状三元材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 随着上限电压升高, Li^+ 迁出的程度越高,引起的结构相变越大,并且循环过程伴随着新的非活性相生成,最终导致材料的电性能迅速恶化;另外降低Co含量,采用传统的高温固相反应法会获得高表面能的低钴NCM材料,高表面能的材料不仅会降低材料的高电压下的循环稳定性,还会降低材料的压实密度,进而降低材料的能量密度。

发明内容

[0006] 本发明所要解决的第一个技术问题是:

[0007] 提供一种正极材料。

[0008] 所述正极材料为具有低表面能晶面择优取向的高电压低钴正极材料,主要由具有低表面能晶面择优取向的 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z(\text{Co}_a\text{M}_b)\text{O}_2$ 内核和具有高电压稳定性的 $\text{Li}(\text{Co}_c\text{N}_d)\text{O}_2$ 包覆层组成,该特定的结构使得其比常规的低钴正极材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($0 < \text{Co} \leq 0.15$)表现出更高的压实密度和高电压循环稳定性。

[0009] 本发明所要解决的第二个技术问题是:

[0010] 提供一种制备正极材料的方法。

[0011] 本发明所要解决的第三个技术问题是:

[0012] 上述正极材料的应用。

[0013] 为了解决上述第一个技术问题,本发明采用的技术方案为:

[0014] 一种正极材料,所述正极材料包括内层和外层;

[0015] 所述内层包含 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z(\text{Co}_a\text{M}_b)\text{O}_2$;

[0016] 所述外层包含 $\text{Li}(\text{Co}_c\text{N}_d)\text{O}_2$,所述外层与内层中Li元素的摩尔比为A;

[0017] 所述 Co_aM_b 为含Co和M的氧化物混合溶胶、羟基氧化溶胶中的至少一种;

[0018] 其中, $0.35 \leq x \leq 0.75, 0.2 \leq y \leq 0.50, 0.01 < z < 0.13, 0 < a \leq 0.05, 0 < b \leq 0.05$;

- [0019] $x+y+z+a+b=1, 0 < A \leq 0.03, 0.65 < c \leq 0.95, 0.35 < d \leq 0.05$;
- [0020] M包括Mg、Al、Ti、Zr、Sr、Y、Ce、W、La、Sn、Mo、Fe、B或Si中的至少一种;
- [0021] N包括Al、Ti、W、B或Mg中的至少一种。
- [0022] 所述正极材料表现出优良的压实密度和高电压循环稳定性。
- [0023] 为了解决上述第二个技术问题,本发明采用的技术方案为:
- [0024] 一种制备正极材料的方法,包括以下步骤:
- [0025] S1将所述 Co_aM_b 涂覆于前驱体表面,与部分锂源混合,烧结得到 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z(\text{Co}_a\text{M}_b)\text{O}_2$;
- [0026] S2将S1得到的产物与含Co化合物、含N化合物、余量锂源混合后烧结,得到所述正极材料;
- [0027] 所述前驱体包括 $\text{Ni}_{x+a+b}\text{Co}_y\text{Mn}_z(\text{OH})_2$;
- [0028] 含N化合物包括含Al、Ti、W、B、Mg的氧化物、水合氧化物、羟基氧化物、金属酸锂化合物中的至少一种。
- [0029] 所述前驱体是六方层状结构。
- [0030] 所述正极材料 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z(\text{Co}_a\text{M}_b)\text{O}_2 \cdot \text{ALi}(\text{Co}_c\text{N}_d)\text{O}_2$ 是六方层状结构,空间群为(R-3m),六方层状结构稳定,能给材料提供良好的耐高温性和耐摩擦性。
- [0031] 所述 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z(\text{Co}_a\text{M}_b)\text{O}_2$ 是由 Co_aM_b 熔融入前驱体表面的孔隙中并最终烧结得到的。
- [0032] 其中,所述 Co_aM_b 为低表面能物质、所述前驱体为高表面能物质;
- [0033] 所述 Co_aM_b 为溶胶状,将 Co_aM_b 粘附在高表面能的前驱体上,在低温烧结下, Co_aM_b 熔融入前驱体晶体的孔隙中形成复合的晶体,随后的升温烧结过程中,低表面能的 Co_aM_b 抑制高表面能的晶体长大,并使更多的低表面能的晶面暴露出来,致使产物 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z(\text{Co}_a\text{M}_b)\text{O}_2$ 的表面能较低。从而避免了高表面能带来的高摩擦阻力和恶化物料堆积紧密度的影响,以达到提高最终产品正极材料压实密度的目标,同时低表面晶面择优取向也能降低材料的副反应程度,提高材料的稳定性。
- [0034] 之后,在 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z(\text{Co}_a\text{M}_b)\text{O}_2$ 的基础上,再以 $\text{Li}(\text{Co}_c\text{N}_d)\text{O}_2$ 层包覆 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z(\text{Co}_a\text{M}_b)\text{O}_2$,由于 $\text{Li}(\text{Co}_c\text{N}_d)\text{O}_2$ 具有高电压稳定性,因而所述正极材料 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z(\text{Co}_a\text{M}_b)\text{O}_2 \cdot \text{ALi}(\text{Co}_c\text{N}_d)\text{O}_2$ 比常规的低钴 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($0 < \text{Co} \leq 0.15$)表现出更高的压实密度和高电压循环稳定性。
- [0035] $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z(\text{Co}_a\text{M}_b)\text{O}_2 \cdot \text{ALi}(\text{Co}_c\text{N}_d)\text{O}_2$ 具有低表面能晶面择优取向, $I(003)/I(012) \geq 8, I(003)/I(110) \geq 7$ 。
- [0036] 根据本发明的一种实施方式,上述锂源包括碳酸锂、硝酸锂、氢氧化锂、氧化锂、草酸锂、乙酸锂中的至少一种。进一步优选的,锂源为碳酸锂、氢氧化锂中的至少一种。
- [0037] 根据本发明的一种实施方式,上述含Co化合物包括含Co氢氧化物、羟基氧化物、碳酸化物中的至少一种。
- [0038] 根据本发明的一种实施方式,上述步骤S2中,所述 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z(\text{Co}_a\text{M}_b)\text{O}_2$ 破碎成单晶或类单晶形貌后,再与所述含Co化合物、所述含N化合物、所述余量锂源混合。通过将块状结晶产物破碎,再重新烧结,从而得到高压实密度的高电压正极材料 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z(\text{Co}_a\text{M}_b)\text{O}_2 \cdot \text{ALi}(\text{Co}_c\text{N}_d)\text{O}_2$ 。

[0039] 根据本发明的一种实施方式,上述 Co_aM_b 与所述前驱体的质量比为8-20:10。

[0040] 根据本发明的一种实施方式,上述将 Co_aM_b 包覆于前驱体表面的方法包括液相包覆法。进一步优选的,液相包覆法具体步骤为,将前驱体加入到高速搅拌的混合溶胶中,持续搅拌1-15min后离心,再在105-150°C烘箱中烘2-8h,再进一步优选的搅拌速度为200-1000rpm/min,溶胶/料质量比0.6-2.0。

[0041] 根据本发明的一种实施方式,步骤S1所述烧结为先在250-550°C下烧结,随后再进行升温烧结。

[0042] 根据本发明的一种实施方式,上述S1中所述升温烧结的温度为750-1050°C,在该温度下的烧结,能够抑制材料的高表面能晶面生长,并使更多的低表面能的晶面暴露出来,致使产物 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z(\text{Co}_a\text{M}_b)\text{O}_2$ 的表面能较低。

[0043] 上述S1中所述升温烧结的时间为8-30h。

[0044] 根据本发明的一种实施方式,上述S2中所述烧结为在450°C~850°C下烧结3h-10h。进一步优选的,上述S2中所述烧结在氧气浓度为20-100%的气氛中,550°C~750°C下烧结4h~8h。

[0045] 根据本发明的一种实施方式,上述制备正极材料的方法是在空气、氧气以及任何比例混合的空气和氧气的环境中进行的。

[0046] 本发明的另一个方面,还涉及上述正极材料在电池中的应用。

[0047] 上述技术方案中的一个技术方案至少具有如下优点或有益效果之一:

[0048] 1.所述 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z(\text{Co}_a\text{M}_b)\text{O}_2$ 是由 Co_aM_b 熔融入前驱体表面的孔隙中并最终烧结得到的。其中,所述 Co_aM_b 为低表面能物质、所述前驱体为高表面能物质;所述 Co_aM_b 为溶胶状,将 Co_aM_b 粘附在高表面能的前驱体上,在低温烧结下, Co_aM_b 熔融入前驱体晶体的孔隙中形成复合的晶体,随后的升温烧结过程中,低表面能的 Co_aM_b 抑制高表面能的晶体长大,并使更多的低表面能的晶面暴露出来,致使产物 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z(\text{Co}_a\text{M}_b)\text{O}_2$ 的表面能较低。从而避免了高表面能带来的高摩擦阻力和恶化物料堆积紧密度的影响,以达到提高最终产品正极材料压实密度的目标,同时低表面晶面择优取向也能降低材料的副反应程度,提高材料的稳定性。

[0049] 之后,在 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z(\text{Co}_a\text{M}_b)\text{O}_2$ 的基础上,再以 $\text{Li}(\text{Co}_c\text{N}_d)\text{O}_2$ 层包覆 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z(\text{Co}_a\text{M}_b)\text{O}_2$,由于 $\text{Li}(\text{Co}_c\text{N}_d)\text{O}_2$ 具有高电压稳定性,因而所述正极材料 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z(\text{Co}_a\text{M}_b)\text{O}_2 \cdot \text{ALi}(\text{Co}_c\text{N}_d)\text{O}_2$ 比常规的低钴 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($0 < \text{Co} \leq 0.15$)表现出更高的压实密度和高电压循环稳定性。

[0050] 2.所述正极材料的制备方法简单易行,对设备要求简单,工艺可控性强、成本低,可用于工业化生产

附图说明

[0051] 构成本发明的一部分的说明书附图用来提供对本发明的进一步理解,本发明的示意性实施例及其说明用于解释本发明,并不构成对本发明的不当限定。

[0052] 图1为实施例1的所述正极材料的XRD图。

[0053] 图2为实施例2的所述正极材料扫描电子显微镜 (SEM) 图。

具体实施方式

[0054] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明的范围。

[0055] 实施例1

[0056] 1) 将8kg $\text{Co}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{OOH}$ 溶胶(浓度为2.5wt%)加入高速搅拌机中,在高速搅拌(速度为600rpm/min)条件下,再将10kg的 $\text{Ni}_{0.58}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.35}(\text{OH})_2$ 加入到搅拌机中持续搅拌2min,然后转移到离心机离心,再将离心后的前驱体,在120°C条件下烘干4小时,获得低表面能前体 $\text{Ni}_{0.58}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.35}(\text{OH})_2 \cdot 0.02(\text{Co}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{OOH})$ 。

[0057] 2) 将10kg前体 $\text{Ni}_{0.58}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.35}(\text{OH})_2 \cdot 0.02(\text{Co}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{OOH})$ 与4.35kg Li_2CO_3 机械混合后,放到气氛炉中,250°C烧结2h,然后升温至950°C烧结10h,得到块状 $\text{LiNi}_{0.563}\text{Co}_{0.068}\text{Mn}_{0.34}(\text{Co}_{0.012}\text{Y}_{0.008})\text{O}_2$;

[0058] 3) 块状 $\text{LiNi}_{0.563}\text{Co}_{0.068}\text{Mn}_{0.34}(\text{Co}_{0.012}\text{Y}_{0.008})\text{O}_2$ 机械破碎成D50为3.8 μm ,具有类单晶和单晶颗粒形貌,再与195.8g CoOOH 、80g TiO_2 和131.4g $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 进行机械混合后进行在650°C下烧结5小时,得到具有低表面能晶面择优取向的所述正极材料:

[0059] $\text{LiNi}_{0.563}\text{Co}_{0.068}\text{Mn}_{0.34}(\text{Co}_{0.012}\text{Y}_{0.008})\text{O}_2 \cdot 0.03\text{Li}(\text{Co}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_2$ 。

[0060] 其XRD如图1所述,图1显示其I(003)/I(012)为10.1,I(003)/I(110)为8.1。

[0061] 实施例2

[0062] 1) 将20kg $\text{Co}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{OOH}$ 溶胶(浓度为1.6wt%)加入高速搅拌机中,在高速搅拌(速度为800rpm/min)条件下,再将10kg的 $\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.21}(\text{OH})_2$ 加入搅拌机中持续搅拌2min,然后转移到离心机离心,再将离心后的前驱体,在150°C条件下烘干2小时,获得低表面能前体:

[0063] $\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.21}(\text{OH})_2 \cdot 0.04(\text{Co}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{OOH})$ 。

[0064] 2) 将10kg前体 $\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.21}(\text{OH})_2 \cdot 0.04(\text{Co}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{OOH})$ 与4.80kg $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 机械混合后,放到气氛炉中,350°C烧结2h,然后升温至920°C烧结11h,得到块状 $\text{LiNi}_{0.716}\text{Co}_{0.038}\text{Mn}_{0.20}(\text{Co}_{0.032}\text{Al}_{0.008})\text{O}_2$ 。

[0065] 3) 块状 $\text{LiNi}_{0.716}\text{Co}_{0.038}\text{Mn}_{0.20}(\text{Co}_{0.032}\text{Al}_{0.008})\text{O}_2$ 机械破碎成D50为4.8 μm ,具有类单晶形貌,再与101.89g $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、18.78g TiO_2 、18.33g $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、70.53g $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 进行机械混合后进行在550°C下烧结5小时,得到具有低表面能晶面择优取向的所述正极材料:

[0066] $\text{LiNi}_{0.716}\text{Co}_{0.038}\text{Mn}_{0.20}(\text{Co}_{0.032}\text{Al}_{0.008})\text{O}_2 \cdot 0.015\text{Li}(\text{Co}_{0.7}\text{Ti}_{0.15}\text{Al}_{0.15})\text{O}_2$ 。

[0067] 其XRD显示其I(003)/I(012)为9.8,I(003)/I(110)为8.3。

[0068] 其SEM图见图2,所述正极材料的颗粒约为2 μm 。

[0069] 实施例3

[0070] 1) 将12kg $(\text{CoOOH})_{0.3} \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_{0.2} \cdot (\text{ZrO}_2)_{0.5}$ 溶胶(浓度为3wt%)加入高速搅拌机中,在高速搅拌(速度为400rpm/min)条件下,再将10kg的 $\text{Ni}_{0.63}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.32}(\text{OH})_2$ 加入搅拌机中持续搅拌2min,然后转移到离心机离心,再将离心后的前驱体,在120°C条件下烘干4小时,获得低表面能前体 $\text{Ni}_{0.63}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.32}(\text{OH})_2 \cdot 0.03(\text{CoOOH})_{0.3}(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.2} \cdot (\text{ZrO}_2)_{0.5}$ 。

[0071] 2) 将10kg前体 $\text{Ni}_{0.63}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.32}(\text{OH})_2 \cdot 0.03(\text{CoOOH})_{0.3}(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.2} \cdot (\text{ZrO}_2)_{0.5}$ 与

4.60kg $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和0.214kg Li_2CO_3 机械混合后,放到气氛炉中,550°C烧结2h,然后升温至950°C烧结10h,从而得到块状产物:

[0072] $\text{LiNi}_{0.608}\text{Co}_{0.048}\text{Mn}_{0.31}(\text{Co}_{0.008}\text{B}_{0.011}\text{Zr}_{0.014})\text{O}_2$;

[0073] 3) 块状 $\text{LiNi}_{0.608}\text{Co}_{0.048}\text{Mn}_{0.31}(\text{Co}_{0.08}\text{B}_{0.011}\text{Zr}_{0.014})\text{O}_2$ 机械破碎成D50为5.0微米,具有单晶形貌,再与88.98g CoOOH 、5.0g WO_3 、2.0g Al_2O_3 、25.8g $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和6.45g Li_2O 进行机械混合后进行在750°C下烧结8小时,得到具有低表面能晶面择优取向的所述正极材料:

[0074] $\text{LiNi}_{0.608}\text{Co}_{0.048}\text{Mn}_{0.31}(\text{Co}_{0.08}\text{B}_{0.011}\text{Zr}_{0.014})\text{O}_2 \cdot 0.01\text{Li}(\text{Co}_{0.95}\text{W}_{0.02}\text{Al}_{0.03})\text{O}_2$ 。

[0075] 其XRD显示其I(003)/I(012)为10.2,I(003)/I(110)为7.8。

[0076] 性能测试:

[0077] 1、制备测试电池:

[0078] 以上述实施例1~3和市面买来的523NCM(镍钴锰三元材料)、712NCM、613NCM为正极材料,PVDF(聚偏氟乙烯)为粘结剂,活性炭为导电剂,三者的质量百分比为96:2:2,NMP(N-甲基吡咯烷酮)为溶剂,搅拌成浆料,利用涂布机将浆料均匀涂布在铝箔上,烘干后制成正极片,电解液为1.02mol/L的六氟磷酸锂,DMC(碳酸二甲酯)/EMC(碳酸甲乙酯)/PC(聚碳酸酯)为电解液溶剂,以石墨为负极,制成软包电池。

[0079] 将上述电池通过锂离子电池化成,待老化后,测试电池的放电容量,不同电流条件下的倍率性能、循环性能以及储存性。

[0080] 2、电化学性能测试条件:

[0081] (1) 放电容量:先以0.33C充电至4.5V,恒压至0.05C,在20°C下以0.1C倍率放电至2.8V,放电初始电压为4.5V;

[0082] (2) 倍率性能:在室温下分别将以0.33C恒流充电至4.5V,后恒压充电至0.05C;再分别以0.33C和4C恒流放电至2.8V,记录0.33C和4C的放电容量。

[0083] (3) 常温循环性能:在2.8~4.5V的电压范围中,在25°C恒温箱中,以1C充电,1C放电循环至其容量保持率为80%;

[0084] (4) 高温循环性能:在2.8~4.5V的电压范围中,在45°C恒温箱中,以1C充电,1C放电循环至其容量保持率为80%;

[0085] (5) 高温循环性能:在2.8~4.5V的电压范围中,在45°C恒温箱中,以1C充电,1C放电循环至其容量保持率为80%;

[0086] (6) 高温储存性能:将电芯满充至4.5V,后放置于60°C的烘箱中烘烤30天,记录烘烤前后的电芯体积变化,记录体积变化率。

[0087] 3、不同实施例和对比例的电化学性能测试如表1:

[0088] 表1

编号	化学简式	极片压实密度 (g/cm ³)	放电容量 mAh/g	倍率性能 (%)	常温循环性能 (圈)	高温循环性能 (圈)	高温存储性能 (%)
[0089] 实施例 1	LiNi _{0.563} Co _{0.068} Mn _{0.34} ·(Co _{0.012} Al _{0.012} B _{0.004})O _{2.0} .03Li(Co _{0.65} Ti _{0.35})O ₂	3.55	195	86	2200	1200	12
实施例 2	LiNi _{0.716} Co _{0.038} Mn _{0.200} ·(Co _{0.031} Al _{0.015})O _{2.0} 0.015 Li(Co _{0.7} Ti _{0.15} Al _{0.15})O ₂	3.58	210	90	2000	1000	18
实施例 3	LiNi _{0.608} Co _{0.048} Mn _{0.31} (Co _{0.08} B _{0.011} Zr _{0.014})O _{2.0} .01Li(Co _{0.95} W _{0.02} Al _{0.03})O ₂	3.55	200	88	2200	1200	15
[0090] 523NC M	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	3.42	190	85	1500	800	20
712NC M	LiNi _{0.7} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	3.45	204	83	1000	500	40
613NC M	LiNi _{0.6} Co _{0.1} Mn _{0.3} O ₂	3.40	195	80	1200	600	28

[0091] 注:表1中的极片压实密度的数据为:(辊压后极片质量-未涂布极片质量)/极片面积/(辊压后极片厚度-未涂布极片厚度);

[0092] 高温储存性能的数据为:(烘烤后电芯的体积-烘烤前电芯的体积)/烘烤前电芯的体积×100%;

[0093] 倍率性能的数据为:(4C倍率放电容量/0.33C倍率放电容量)×100%。

[0094] 由上表可知:在4.5V高电压下,实施例1的放电容量、4.5V循环性能、4.5V高温存储以及极片压实密度相对于对比样523NCM有明显的提高,倍率性能基本相当;在卷绕电芯设计条件下,单晶或类单晶的电池的极片压实密度基本是3.4g/cm³,而本发明能提高到3.5g/cm³。

[0095] 此外,目前商用电池的循环电压为4.2-4.4V,而本发明能在4.5V下保持良好的循环性能。

[0096] 实施例2的放电容量、高温循环性能、高温存储、极片压实密度以及倍率性能相对

于对比样721NCM有明显提高;实施例3的放电容量、高温循环性能、高温存储、倍率性能以及极压实密度相对于对比样613NCM有明显的提高。这说明,本发明中提供的具有低表面择优取向的正极材料,有效地抑制材料在高电压循环过程结构的变化而造成的电化学性能恶化,且同时提高材料的压实密度,使得材料的综合性能提高。

[0097] 以上仅为本发明的实施例,并非因此限制本发明的专利范围,凡是利用本发明说明书内容所作的等同变换,或直接或间接运用在相关的技术领域,均同理包括在本发明的专利保护范围内。

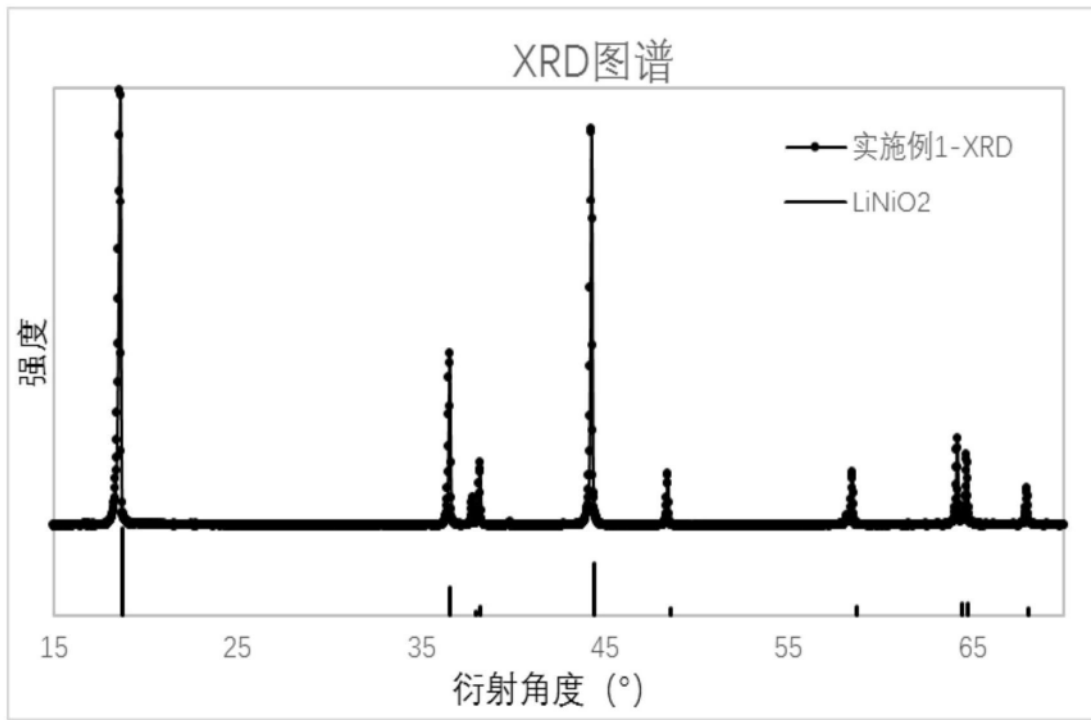


图1

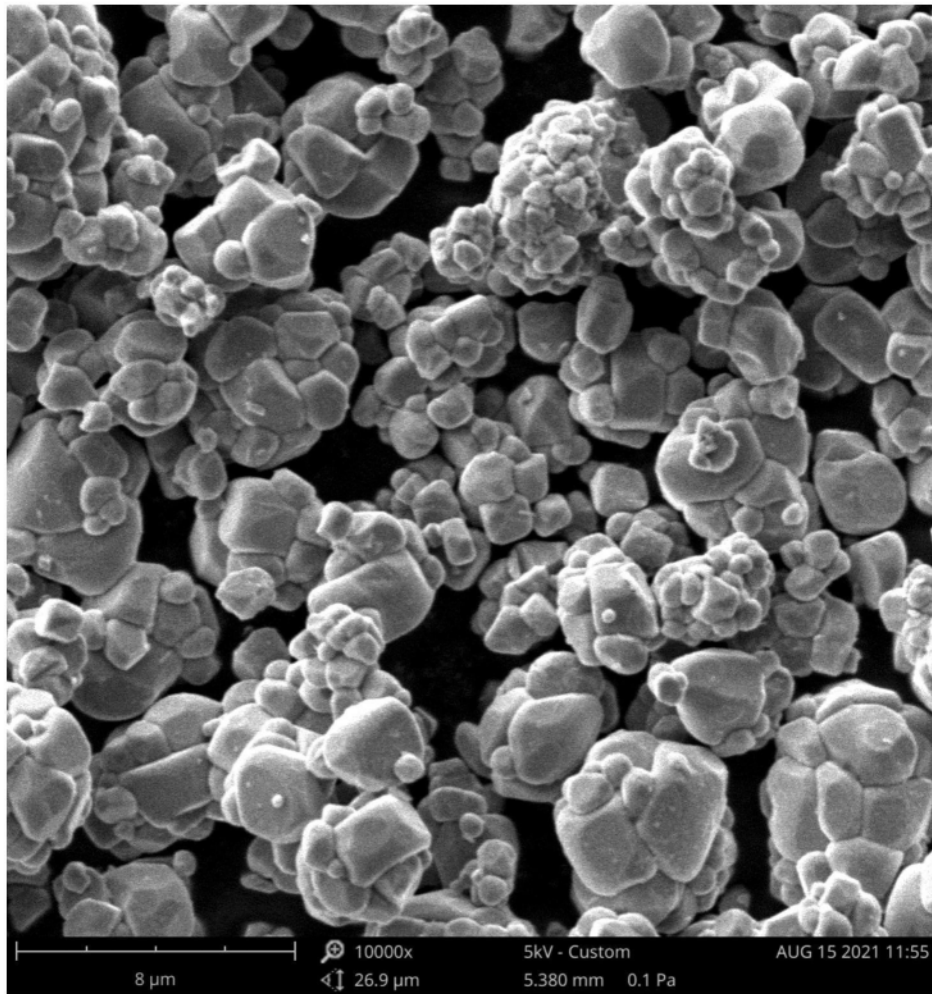


图2