



(21) 申请号 202311289625.X

H01M 4/485 (2010.01)

(22) 申请日 2023.09.27

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 118299527 A

(56) 对比文件

CN 116207229 A, 2023.06.02

(43) 申请公布日 2024.07.05

审查员 李祥

(73) 专利权人 深圳市贝特瑞纳米科技有限公司

地址 518106 广东省深圳市光明新区公明

街道西田社区高新技术工业园第1栋

(72) 发明人 张铭 罗亮 郑玉 杨顺毅

黄友元

(74) 专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理

有限公司 11444

专利代理师 钱娴静

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

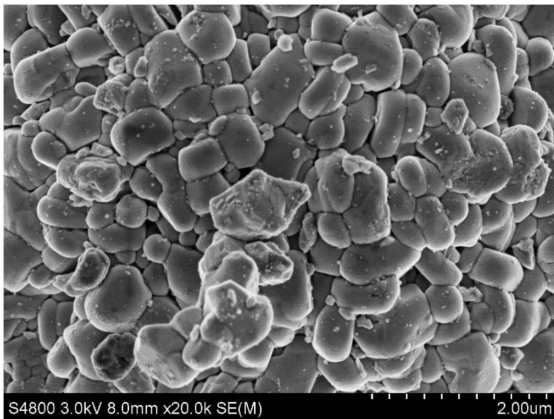
权利要求书3页 说明书21页 附图3页

(54) 发明名称

正极材料及其制备方法、锂离子电池

(57) 摘要

本申请涉及正极材料及其制备方法、锂离子电池,正极材料包括二次颗粒,二次颗粒由多个一次颗粒凝集而成,二次颗粒包括:基体材料,其化学通式为 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{N}_b\text{O}_2$,其中, $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0.6 \leq x < 1$, $0 < y < 0.4$, $0 < z < 0.4$, $0 \leq b < 0.4$, $x+y+z+b=1$,M为Mn和/或Al,N包括Zr、Mg、Sr、V、Y、Nb、B、S、Ba、Ti和Ta中的至少一种;及位于基体材料表面的第一包覆物,第一包覆物包括钨酸锂和/或钼酸锂;正极材料还包括位于二次颗粒表层的第二包覆物,第二包覆物位于二次颗粒表层的一次颗粒之间和/或表面;第二包覆物包括 Al_2O_3 、 TiO_2 、 MgO 、 CeO_2 、 ZrO_2 和其对应的含锂金属化合物中的至少一种。本申请的正极材料能够减少电池电极中的过电位,改善其循环性能及倍率性能。



1. 一种正极材料,其特征在于,所述正极材料包括二次颗粒,所述二次颗粒由多个一次颗粒凝集而成,所述二次颗粒包括:

基体材料,其化学通式为 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{N}_b\text{O}_2$,其中, $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0.6 \leq x < 1$, $0 < y < 0.4$, $0 < z < 0.4$, $0 \leq b < 0.4$, $x+y+z+b=1$,M为Mn和/或Al,N包括Zr、Mg、Sr、V、Y、Nb、B、S、Ba、Ti和Ta中的至少一种;及

位于所述基体材料表面的第一包覆层,所述第一包覆层包括钨酸锂和/或钼酸锂,所述钨酸锂和/或所述钼酸锂填充在所述基体材料之间的晶界中,所述基体材料为位于所述二次颗粒内部的一次颗粒;

所述正极材料还包括位于所述二次颗粒表层的第二金属化合物,所述第二金属化合物位于所述二次颗粒的表面;所述第二金属化合物包括 Al_2O_3 、 TiO_2 、 MgO 、 CeO_2 、 ZrO_2 和对应的含锂金属化合物中的至少一种;

在所述正极材料的3k视场的扫描电镜图中,所述第二金属化合物呈颗粒状结构;所述第二金属化合物的粒径为10nm~100nm。

2. 根据权利要求1所述的正极材料,其特征在于,其满足以下技术特征中的至少一种:

- (1) 所述第一包覆层的厚度为3nm~30nm;
- (2) 所述第二金属化合物在所述正极材料中的质量占比为0.05wt%~0.8wt%;
- (3) 所述第二金属化合物的包覆厚度为2nm~40nm。

3. 根据权利要求1或2所述的正极材料,其特征在于,其满足以下技术特征中的至少一种:

- (1) 所述正极材料的比表面积为 $0.2\text{m}^2/\text{g} \sim 1.3\text{m}^2/\text{g}$;
- (2) 所述正极材料的表面自由锂的质量含量为500ppm~1300ppm;
- (3) 所述正极材料的平均颗粒强度 $\geq 45\text{MPa}$;
- (4) 所述正极材料的压实密度为 $2.1\text{g}/\text{cm}^3 \sim 4.6\text{g}/\text{cm}^3$;
- (5) 所述正极材料的振实密度为 $1.7\text{g}/\text{cm}^3 \sim 4.1\text{g}/\text{cm}^3$;
- (6) 所述正极材料的压实密度与振实密度之间的比值为1.05~1.3;
- (7) 所述正极材料的平均粒径D50为 $9\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$;
- (8) 利用X射线衍射图谱测定得到的所述正极材料的(006)晶面的峰强度 I_{006} 、(101)晶面的峰强度 I_{101} 及(102)晶面的峰强度 I_{102} 之间的关系满足: $0.6 \leq (I_{006}+I_{102})/I_{101} \leq 0.850$;
- (9) 利用X射线衍射图谱测定得到的所述正极材料的(110)晶面的峰强度 I_{110} 与(108)晶面的峰强度 I_{108} 之间的关系满足: $|I_{110}-I_{108}|=0.39 \sim 0.46$ 。

4. 根据权利要求1或2所述的正极材料,其特征在于,所述正极材料满足以下公式: $Y=P-kX$,其中,Y表示所述正极材料的表面自由锂的质量含量,X表示所述正极材料的比表面积,P表示Y轴截距,P的取值为900~2270,k表示斜率的绝对值,k的取值为260~1960。

5. 一种权利要求1~4任一项所述的正极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

配制含锂盐、第一金属氧化物、第二金属氧化物和/或第二金属氢氧化物的混合溶液,所述锂盐与所述第一金属氧化物、所述第二金属氧化物和/或第二金属氢氧化物的质量比为1:(1~3):(0.5~3);

将基体材料加入所述混合溶液,进行加热分散处理及干燥处理,得到复合材料,其中,所述基体材料的化学通式为 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{N}_b\text{O}_2$,其中, $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0.6 \leq x < 1$, $0 < y < 0.4$, 0

$z < 0.4, 0 \leq b < 0.4, x+y+z+b=1$, M为Mn和/或Al, N包括Zr、Mg、Sr、V、Y、Nb、B、S、Ba、Ti和Ta中的至少一种;

在含氧气氛下将所述复合材料进行烧结,得到正极材料。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在於,其满足以下技术特征中的至少一种:

(1) 所述混合溶液还包括溶剂;

(2) 所述混合溶液还包括溶剂,所述锂盐与所述第一金属氧化物的总质量与所述溶剂的质量比为1:(2~6);

(3) 所述混合溶液还包括溶剂,所述溶剂包括水、乙醇和丙酮中的至少一种;

(4) 所述锂盐包括氢氧化锂、碳酸锂、乙酸锂、硫酸锂、氯化锂、硝酸锂及草酸锂中的至少一种;

(5) 所述第一金属氧化物包括氧化钨、氧化钼中的至少一种;

(6) 所述第二金属氧化物包括氧化铝、氧化钛、氧化镁、氧化锆和氧化铈中的至少一种;

(7) 所述第二金属氢氧化物包括氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钛、氢氧化锆、氢氧化亚铈中的至少一种;

(8) 所述基体材料的平均粒径D50为 $9\mu\text{m}$ ~ $18\mu\text{m}$;

(9) 所述基体材料与所述混合溶液的质量比为1:(0.3~1.5)。

7. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在於,其满足以下技术特征中的至少一种:

(1) 所述加热分散处理包括将基体材料加入所述混合溶液,进行超声分散处理及加热搅拌处理;

(2) 所述加热分散处理包括将基体材料加入所述混合溶液,进行超声分散处理及加热搅拌处理,所述超声分散处理的频率为50Hz~100Hz,时间为10min~60min;

(3) 所述加热分散处理包括将基体材料加入所述混合溶液,进行超声分散处理及加热搅拌处理,所述加热搅拌处理的温度为 60°C ~ 100°C ,时间为1h~3h;

(4) 所述干燥处理的温度为 100°C ~ 200°C ;

(5) 所述干燥处理的时间为12h~48h;

(6) 所述烧结温度为 300°C ~ 800°C ;

(7) 所述烧结时间为3h~15h;

(8) 所述配制含锂盐、第一金属氧化物、第二金属氧化物和/或第二金属氢氧化物的混合溶液的步骤,包括将所述锂盐加入溶剂中 40°C ~ 80°C 下加热搅拌形成透明溶液后,向其中加入所述第一金属氧化物继续在 40°C ~ 80°C 下加热搅拌直至再次形成透明溶液,再向其中加入所述第二金属氧化物和/或第二金属氢氧化物,在50Hz~100Hz下超声分散10min~60min。

8. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在於,所述方法还包括将 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z$ 氧化物或 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z$ 氢氧化物及锂源进行混合,得到混合物,将所述混合物烧结,得到基体材料,其中,M为Mn和/或Al。

9. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在於,其满足以下技术特征中的至少一种:

(1) 得到所述混合物的混合条件为:在 10°C ~ 50°C 下干法研磨0.3h~2h;

(2) 得到所述基体材料的烧结条件为:在含氧气氛下将混合物置于 400°C ~ 600°C 预烧结3h~9h,再置于 650°C ~ 950°C 烧结8h~16h;

(3) 得到所述基体材料的烧结条件为:在含氧气氛下将混合物置于400°C~600°C预烧结3h~9h,再置于650°C~950°C烧结8h~16h,其中,所述含氧气氛中的氧气的质量含量 $\geq 95\%$;

(4) 所述锂源包括碳酸锂、氢氧化锂、乙酸锂、硫酸锂、氯化锂、硝酸锂及草酸锂中的至少一种;

(5) 所述锂源的添加量为:使得Ni、Co及M的摩尔含量总和与Li的摩尔含量比值为1:(0.95~1.1);

(6) 所述混合物还包括含掺杂元素N的化合物,N包括Zr、Mg、Sr、V、Y、Nb、B、S、Ba、Ti和Ta中的至少一种;

(7) 所述混合物还包括含掺杂元素N的化合物,N包括Zr、Mg、Sr、V、Y、Nb、B、S、Ba、Ti和Ta中的至少一种,所述含掺杂元素N的化合物包括N元素的氧化物、N元素的氢氧化物中的至少一种;

(8) 所述混合物还包括含掺杂元素N的化合物,所述含掺杂元素N的化合物的添加量为:使得Ni、Co及M的摩尔含量总和与N的摩尔含量比值为1:(0~0.4)。

10. 一种锂离子电池,其特征在于,所述锂离子电池包括正极极片,所述正极极片包括权利要求1~4任一项的正极材料或权利要求5~9任一项所述的正极材料的制备方法制备的正极材料。

正极材料及其制备方法、锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及正极材料技术领域,尤其涉及正极材料及其制备方法、锂离子电池。

背景技术

[0002] 目前,高能量密度、高工作电压、长循环和高安全性是锂离子电池广泛、大规模应用的迫切要求。正极材料对锂离子电池组的性能有直接和主导的影响,其性能的优劣将直接影响着锂离子电池的整体性能,因此开发具有优异性能的正极材料迫在眉睫。高镍三元正极材料 LiMO_2 (其中M通常是Ni、Co、Mn或Al,其中Ni的摩尔分数在0.6以上)因其高比容量(200mAh g^{-1})、高堆积密度和低成本而成为最可行的选择之一。然而,随着含镍量的增加,其放电容量呈比例增大,但伴随存在容量衰减较快、结构不稳定、热性能恶化及残碱偏高等一系列缺陷,限制了其商业化应用。

[0003] 高镍三元正极材料性能下降的主要原因是在电化学循环过程中发生了一系列有害的过程,包括本体和表面的相变,二次粒子晶间开裂,正极电解质界面的形成和生长,以及消耗宝贵的液态有机电解质、产生气体和引起过渡金属溶解的副反应。掺杂和包覆改性是提高三元材料性能最常用的方法之一,其中包覆改性可降低材料表面残碱,有效地减缓电解液与材料表面的副反应,进而抑制表面相转变和 O_2 释放的问题,从而改善材料的结构稳定性,提升材料寿命。

[0004] 目前传统包覆涂层虽起到保护基体材料的作用,但仍然无法解决二次粒子晶间开裂的问题。二次粒子晶间开裂会导致微裂纹的形成,形成的微裂纹会暴露粒子内部更多的活性位点与电解液发生反应,进一步加速正极材料结构的衰减,降低正极材料的结构稳定性和循环稳定性,从而降低锂离子电池的循环性能。

发明内容

[0005] 本申请的目的在于提供一种正极材料及其制备方法、锂离子电池,本申请提供的正极材料其一次颗粒表面具有第一包覆物,且正极材料二次颗粒表层的一次颗粒之间和/或表面还存在第二包覆物,能够有效避免正极材料与电解液的直接接触,并抑制微裂纹的扩展,提高涂层/主界面稳定性;能够提升颗粒本体的电导率并增强锂离子迁移速率,从而改善正极材料的电子及锂离子导电性能,减少电池电极中的过电位,同时可以有效降低正极材料表面的残碱,改善正极材料循环性能及倍率性能。

[0006] 第一方面,本申请提供一种正极材料,所述正极材料包括二次颗粒,所述二次颗粒由多个一次颗粒凝集而成,所述二次颗粒包括:

[0007] 基体材料,其化学通式为 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{N}_b\text{O}_2$,其中, $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0.6 \leq x < 1$, $0 < y < 0.4$, $0 < z < 0.4$, $0 \leq b < 0.4$, $x+y+z+b=1$,M为Mn和/或Al,N包括Zr、Mg、Sr、V、Y、Nb、B、S、Ba、Ti和Ta中的至少一种;及

[0008] 位于所述基体材料表面的第一包覆物,所述第一包覆物包括钨酸锂和/或钼酸锂;

[0009] 所述正极材料还包括位于所述二次颗粒表层的第二包覆物,所述第二包覆物位于

二次颗粒表层的一次颗粒之间和/或表面;所述第二包覆物包括 Al_2O_3 、 TiO_2 、 MgO 、 CeO_2 、 ZrO_2 及其对应的含锂金属化合物中的至少一种。

[0010] 在一些实施方式中,所述包覆层的厚度为 $3\text{nm} \sim 30\text{nm}$ 。

[0011] 在一些实施方式中,所述第二包覆物的粒径为 $10\text{nm} \sim 100\text{nm}$ 。

[0012] 在一些实施方式中,所述第二包覆物在所述正极材料中的质量占比为 $0.05\text{wt}\% \sim 0.8\text{wt}\%$ 。

[0013] 在一些实施方式中,所述第二包覆物的包覆厚度为 $2\text{nm} \sim 40\text{nm}$ 。

[0014] 在一些实施方式中,所述正极材料的比表面积为 $0.2\text{m}^2/\text{g} \sim 1.3\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0015] 在一些实施方式中,所述正极材料的表面自由锂含量为 $500\text{ppm} \sim 1300\text{ppm}$ 。

[0016] 在一些实施方式中,所述正极材料的平均颗粒强度 $\geq 45\text{MPa}$ 。

[0017] 在一些实施方式中,所述正极材料的压实密度为 $2.1\text{g}/\text{cm}^3 \sim 4.6\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0018] 在一些实施方式中,所述正极材料的振实密度为 $1.7\text{g}/\text{cm}^3 \sim 4.1\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0019] 在一些实施方式中,所述正极材料的压实密度与振实密度之间的比值为 $1.05 \sim 1.3$ 。

[0020] 在一些实施方式中,所述正极材料的平均粒径 D_{50} 为 $9\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 。

[0021] 在一些实施方式中,利用X射线衍射图谱测定得到的所述正极材料的(006)晶面的峰强度 I_{006} 、(101)晶面的峰强度 I_{101} 及(102)晶面的峰强度 I_{102} 之间的关系满足: $0.6 \leq (I_{006} + I_{102})/I_{101} \leq 0.850$ 。

[0022] 在一些实施方式中,利用X射线衍射图谱测定得到的所述正极材料的(110)晶面的峰强度 I_{110} 与(108)晶面的峰强度 I_{108} 之间的关系满足: $|I_{110} - I_{108}| = 0.39 \sim 0.46$ 。

[0023] 在一些实施方式中,所述正极材料满足以下公式: $Y = P - kX$,其中,Y表示所述正极材料的表面自由锂的质量含量,X表示所述正极材料的比表面积,P表示Y轴截距,P的取值为 $900 \sim 2270$,k表示斜率的绝对值,k的取值为 $260 \sim 1960$ 。

[0024] 第二方面,本申请提供一种正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0025] 配制含锂盐、第一金属氧化物、第二金属氧化物和/或第二金属氢氧化物的混合溶液;

[0026] 将基体材料加入所述混合溶液,进行加热分散处理及干燥处理,得到复合材料,其中,所述基体材料的化学通式为 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{N}_b\text{O}_2$,其中, $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0.6 \leq x < 1$, $0 < y < 0.4$, $0 < z < 0.4$, $0 \leq b < 0.4$, $x + y + z + b = 1$,M为Mn和/或Al,N包括Zr、Mg、Sr、V、Y、Nb、B、S、Ba、Ti和Ta中的至少一种;

[0027] 在含氧气氛下将所述复合材料进行烧结,得到正极材料。

[0028] 在一些实施方式中,所述锂盐与所述第一金属氧化物的质量比为 $1: (1 \sim 3)$ 。

[0029] 在一些实施方式中,所述锂盐与所述第二金属氧化物和/或第二金属氢氧化物的质量比为 $1: (0.5 \sim 3)$ 。

[0030] 在一些实施方式中,所述混合溶液还包括溶剂。

[0031] 在一些实施方式中,所述混合溶液还包括溶剂,所述锂盐与所述金属氧化物的总质量与所述溶剂的质量比为 $1: (2 \sim 6)$ 。

[0032] 在一些实施方式中,所述混合溶液还包括溶剂,所述溶剂包括水、乙醇和丙酮中的至少一种。

[0033] 在一些实施方式中,所述锂盐包括氢氧化锂、碳酸锂、乙酸锂、硫酸锂、氯化锂、硝酸锂及草酸锂中的至少一种。

[0034] 在一些实施方式中,所述第一金属氧化物包括氧化钨、氧化钼中的至少一种。

[0035] 在一些实施方式中,所述第二金属氧化物包括氧化铝、氧化钛、氧化镁、氧化锆和氧化铈中的至少一种。

[0036] 在一些实施方式中,所述第二金属氢氧化物包括氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钛、氢氧化锆、氢氧化亚铈中的至少一种。

[0037] 在一些实施方式中,所述基体材料的中值粒径D50为 $9\mu\text{m} \sim 18\mu\text{m}$ 。

[0038] 在一些实施方式中,所述基体材料与所述混合溶液的质量比为1:(0.3~1.5)。

[0039] 在一些实施方式中,所述加热分散处理包括将基体材料加入所述混合溶液,进行超声分散处理及加热搅拌处理。

[0040] 在一些实施方式中,所述加热分散处理包括将基体材料加入所述混合溶液,进行超声分散处理及加热搅拌处理,所述超声分散处理的频率为50Hz~100Hz,时间为10min~60min。

[0041] 在一些实施方式中,所述加热分散处理包括将基体材料加入所述混合溶液,进行超声分散处理及加热搅拌处理,所述加热搅拌处理的温度为 $60^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$,时间为1h~3h。

[0042] 在一些实施方式中,所述干燥处理的温度为 $100^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 。

[0043] 在一些实施方式中,所述干燥处理的时间为12h~48h。

[0044] 在一些实施方式中,所述烧结温度为 $300^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ 。

[0045] 在一些实施方式中,所述烧结时间为3h~15h。

[0046] 在一些实施方式中,所述配制含锂盐、第一金属氧化物、第二金属氧化物和/或第二金属氢氧化物和溶剂的混合溶液的步骤,包括将所述锂盐加入所述溶剂中 $40^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ 下加热搅拌形成透明溶液后,向其中加入所述第一金属氧化物继续在 $40^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ 下加热搅拌直至再次形成透明溶液,再向其中加入所述第二金属氧化物和/或第二金属氢氧化物,在50Hz~100Hz下超声分散10min~60min。

[0047] 在一些实施方式中,所述方法还包括将 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z$ 氧化物或 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z$ 氢氧化物及锂源进行混合,得到混合物,将所述混合物烧结,得到基体材料,其中,M为Mn和/或Al。

[0048] 在一些实施方式中,得到所述混合物的混合条件为:在 $10^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ 下干法研磨0.3h~2h。

[0049] 在一些实施方式中,得到所述基体材料的烧结条件为:在含氧气氛下将混合物置于 $400^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ 预烧结3h~9h,再置于 $650^{\circ}\text{C} \sim 950^{\circ}\text{C}$ 烧结8h~16h。

[0050] 在一些实施方式中,得到所述基体材料的烧结条件为:在含氧气氛下将混合物置于 $400^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ 预烧结3h~9h,再置于 $650^{\circ}\text{C} \sim 950^{\circ}\text{C}$ 烧结8h~16h,其中,所述含氧气氛中的氧气的质量含量 $\geq 95\%$ 。

[0051] 在一些实施方式中,所述锂源包括碳酸锂、氢氧化锂、乙酸锂、硫酸锂、氯化锂、硝酸锂及草酸锂中的至少一种。

[0052] 在一些实施方式中,所述锂源的添加量为:使得Ni、Co及M的摩尔含量总和与Li的摩尔含量比值为1:(0.95~1.1)。

[0053] 在一些实施方式中,所述混合物还包括含掺杂元素N的化合物,N包括Zr、Mg、Sr、V、

Y、Nb、B、S、Ba、Ti和Ta中的至少一种。

[0054] 在一些实施方式中,所述混合物还包括含掺杂元素N的化合物,N包括Zr、Mg、Sr、V、Y、Nb、B、S、Ba、Ti和Ta中的至少一种,所述含掺杂元素N的化合物包括N元素的氧化物、N元素的氢氧化物中的至少一种。

[0055] 在一些实施方式中,所述混合物还包括含掺杂元素N的化合物,所述含掺杂元素N的化合物的添加量为:使得Ni、Co及M的摩尔含量总和与N的摩尔含量比值为1:(0~0.4)。

[0056] 第三方面,本申请提供一种锂离子电池,所述锂离子电池包括正极极片,所述正极极片包括第一方面的正极材料或第二方面所述的正极材料的制备方法制备的正极材料。

[0057] 现有技术相比,本申请的技术方案至少具有以下有益效果:

[0058] 本申请提供的正极材料,正极材料包括多个一次颗粒团聚形成的二次颗粒,基体材料表面具有第一包覆物,能够有效避免正极材料与电解液的直接接触,提高第一包覆物与基体材料之间的界面稳定性;第一包覆物的存在能够提升颗粒本体的电导率并增强锂离子迁移速率,从而改善正极材料的电子及锂离子导电性能,减少电池电极中的过电位,同时可以有效降低正极材料表面的残碱,显著改善正极材料的倍率性能;此外,正极材料二次颗粒表层的一次颗粒之间和/或表面存在第二包覆物,能够进一步隔绝正极材料与电解液的接触,并抑制微裂纹的扩展提高颗粒强度,提高正极材料结构稳定性,进而提高正极材料的循环性能,两者相辅相成,共同构筑正极材料一体化结构,赋予正极材料优异的循环性能及倍率性能。

[0059] 本申请提供的正极材料的制备方法,通过配制含锂盐、第一金属氧化物、第二金属氧化物和/或第二金属氢氧化物的混合溶液,其中混合溶液中的锂盐与第一金属氧化物反应形成金属酸锂,将基体材料加入混合溶液中,混合溶液中的金属酸锂以零平衡润湿角注入基体材料之间的晶界中,在加热分散处理及干燥处理的过程中,金属酸锂对基体材料进行包覆,同时第二金属氧化物和/或第二金属氢氧化物对基体材料进行包覆形成复合材料;在含氧气氛中将复合材料进行烧结,在烧结的过程中可以修复正极材料的表面缺陷。正极材料具有第一包覆物,且正极材料二次颗粒表层的一次颗粒之间和/或表面还存在第二包覆物,能够有效避免正极材料与电解液的直接接触,进一步构筑正极材料一体化结构,并抑制微裂纹的扩展,提高涂层/主界面稳定性;能够提升颗粒本体的电导率并增强锂离子迁移速率,从而改善正极材料的电子及锂离子导电性能,减少电池电极中的过电位,同时可以有效降低正极材料表面的残碱,改善正极材料循环性能及倍率性能。

附图说明

[0060] 下面结合附图和实施例对本发明进一步说明。

[0061] 图1为本申请实施例提供的正极材料的制备工艺流程图;

[0062] 图2为本申请实施例1制得的正极材料的SEM图;

[0063] 图3为本申请对比例1制得的正极材料的SEM图;

[0064] 图4a为本申请实施例1制得的正极材料的颗粒强度曲线;

[0065] 图4b为本申请对比例1制得的正极材料的颗粒强度曲线;

[0066] 图5a为本申请实施例1制得的正极材料的压缩前后对比图;

[0067] 图5b为本申请对比例1制得的正极材料的压缩前后对比图;

[0068] 图6为本申请实施例1、实施例5及实施例6制得的正极材料的EIS曲线图;

[0069] 图7为本申请实施例1制得的正极材料的XRD图。

具体实施方式

[0070] 为了更好的理解本发明的技术方案,下面结合附图对本发明实施例进行详细描述。

[0071] 应当明确,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作出创造性劳动前提下所获得的所有其它实施例,都属于本发明保护的范围。

[0072] 在本发明实施例中使用的术语是仅仅出于描述特定实施例的目的,而非旨在限制本发明。在本发明实施例和所附权利要求书中所使用的单数形式的“一种”、“所述”和“该”也旨在包括多数形式,除非上下文清楚地表示其它含义。

[0073] 应当理解,本文中使用的术语“和/或”仅仅是一种描述关联对象的关联关系,表示可以存在三种关系,例如,A和/或B,可以表示:单独存在A,同时存在A和B,单独存在B这三种情况。另外,本文中字符“/”,一般表示前后关联对象是一种“或”的关系。

[0074] 第一方面,本申请提供一种正极材料,所述正极材料包括二次颗粒,所述二次颗粒由多个一次颗粒凝集而成,所述二次颗粒包括:

[0075] 基体材料,其化学通式为 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{Nb}_b\text{O}_2$,其中, $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0.6 \leq x < 1$, $0 < y < 0.4$, $0 < z < 0.4$, $0 \leq b < 0.4$, $x+y+z+b=1$,M为Mn和/或Al,N包括Zr、Mg、Sr、V、Y、Nb、B、S、Ba、Ti和Ta中的至少一种;及

[0076] 位于所述基体材料表面的第一包覆物,所述第一包覆物包括钨酸锂和/或钼酸锂;

[0077] 所述正极材料还包括位于所述二次颗粒表层的第二包覆物,所述第二包覆物位于二次颗粒表层的一次颗粒之间和/或表面;所述第二包覆物包括 Al_2O_3 、 TiO_2 、 MgO 、 CeO_2 、 ZrO_2 及其对应的含锂金属化合物中的至少一种。

[0078] 可以理解的,二次颗粒由多个一次颗粒凝聚而成,一次颗粒有位于二次颗粒内部的,可以被认为是二次颗粒的基体,另外有位于二次颗粒外部的一次颗粒,可以被认为是二次颗粒表层,即本申请中的二次颗粒表层。

[0079] 本申请提供的正极材料,正极材料包括多个一次颗粒团聚形成的二次颗粒,基体材料表面具有第一包覆物,能够有效避免正极材料与电解液的直接接触,提高第一包覆物与基体材料之间的界面稳定性;第一包覆物的存在能够提升颗粒本体的电导率并增强锂离子迁移速率,从而改善正极材料的电子及锂离子导电性能,减少电池电极中的过电位,同时可以有效降低正极材料表面的残碱,显著改善正极材料的倍率性能;此外,正极材料二次颗粒表层的一次颗粒之间和/或表面存在第二包覆物,能够进一步隔绝正极材料与电解液的接触,并抑制微裂纹的扩展提高颗粒强度,提高正极材料结构稳定性,进而提高正极材料的循环性能,两者相辅相成,共同构筑正极材料一体化结构,赋予正极材料优异的循环性能及倍率性能。

[0080] 具体地,a的值例如可以是0.95、0.98、1.01、1.02、1.03、1.05或1.1等。当正极材料中的Li的摩尔含量在上述范围内,使用该正极材料的电池具有较高的充放电比容量;当正极材料中的Li摩尔含量较少时,Ni容易进入Li层,阳离子混排明显,导致电化学循环的稳定

性变差。当正极材料中的Li摩尔含量较多时,材料表面会形成多余的残碱,在制备浆料过程中很容易形成果冻状,影响涂布的效果;其次,残碱对电化学性能的影响主要体现在增加了不可逆容量损失,同时恶化循环性能。

[0081] x的值例如可以是0.6、0.7、0.8、0.85、0.86、0.87、0.88、0.9、0.92、0.95、0.97或0.99等,y的值例如可以是0.01、0.05、0.08、0.1、0.15、0.16、0.18、0.2、0.3、0.37或0.39等,z的值例如可以是0.01、0.05、0.08、0.1、0.15、0.16、0.18、0.2、0.3、0.37或0.39等,在此不做限定。当正极材料中的Ni、Co与M的总摩尔含量在上述范围内,电池具有良好的电化学性能。当正极材料中的Ni、Co与M的总摩尔含量较少时,电池的首次不可逆容量高、循环和倍率性能较差;当正极材料中的Ni、Co与M的总摩尔含量较多时,电池的容量较低,无法满足能量密度的需求,影响实际应用。

[0082] b的值例如可以是0、0.01、0.05、0.1、0.2、0.3、0.35或0.39等,在此不做限定。

[0083] 在一些实施方式中,所述第一包覆物的厚度为3nm~30nm,具体可以是3nm、5nm、10nm、15nm、20nm、25nm、26nm、27nm、28nm、29nm或30nm等,当然也还可以是上述范围内其他值,在此不做限定。

[0084] 在一些实施方式中,所述第二包覆物的粒径为10nm~100nm,具体可以是10nm、20nm、30nm、40nm、50nm、60nm、70nm、80nm、90nm或100nm等,当然也还可以是上述范围内其他值,在此不做限定。

[0085] 在一些实施方式中,所述第二包覆物在所述正极材料中的质量占比为0.05wt%~0.8wt%,具体可以是0.05wt%、0.1wt%、0.2wt%、0.3wt%、0.4wt%、0.5wt%、0.6wt%、0.7wt%或0.8wt%等,当然也还可以是上述范围内其他值,在此不做限定。

[0086] 在一些实施方式中,所述第二包覆物的包覆厚度为2nm~40nm,具体可以是2nm、5nm、10nm、15nm、20nm、25nm、30nm、35nm或40nm等,当然也还可以是上述范围内其他值,在此不做限定。可以理解地,第二包覆物的包覆厚度过薄,抵御HF对活性材料的腐蚀方面效果较差进而影响正极材料的循环性能;第二包覆物的包覆厚度过厚则会阻碍Li⁺的扩散,导致更高的Li⁺离子迁移势垒进而影响正极材料的倍率性能和循环性能。将第二包覆物的包覆厚度控制在上述范围内,一方面可以有效的阻隔正极材料与电解液的直接接触,减少正极材料与电解液之间的副反应,另一方面可以提高锂离子迁移速率,从而提升正极材料倍率性能和循环性能。

[0087] 在一些实施方式中,所述正极材料的比表面积为0.2m²/g~1.3m²/g,具体可以是0.2m²/g、0.3m²/g、0.4m²/g、0.5m²/g、0.6m²/g、0.7m²/g、0.8m²/g、0.9m²/g、1m²/g、1.1m²/g、1.2m²/g或1.3m²/g等,当然也还可以是上述范围内其他值,在此不做限定。正极材料的比表面积控制在上述范围内时,有利于提高由该正极材料制成的锂电池的循环性能。

[0088] 在一些实施方式中,所述正极材料的表面自由锂含量为500ppm~1300ppm,具体可以是500ppm、600ppm、700ppm、800ppm、900ppm、1000ppm、1100ppm、1200ppm或1300ppm等,当然也还可以是上述范围内其他值,在此不做限定。

[0089] 在一些实施方式中,所述正极材料的平均颗粒强度≥45MPa。正极材料的平均颗粒强度具体可以是45MPa、46MPa、47MPa、48MPa、49MPa、50MPa、55MPa或60MPa等,在此不做限定。正极材料的平均颗粒强度控制在上述范围内,可以减少微裂纹的形成和扩展,提高正极材料的结构稳定性,进一步提升正极材料的循环稳定性。

[0090] 在一些实施方式中,所述正极材料的压实密度为 $2.1\text{g}/\text{cm}^3 \sim 4.6\text{g}/\text{cm}^3$ 。具体地,正极材料的压实密度可以是 $2.1\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $2.8\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $3\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $3.5\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $4\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $4.3\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $4.5\text{g}/\text{cm}^3$ 或 $4.6\text{g}/\text{cm}^3$ 等,在此不做限定。

[0091] 在一些实施方式中,所述正极材料的振实密度为 $1.7\text{g}/\text{cm}^3 \sim 4.1\text{g}/\text{cm}^3$,具体可以是 $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $2\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $3\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $3.5\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $4\text{g}/\text{cm}^3$ 或 $4.1\text{g}/\text{cm}^3$ 等,当然也还可以是上述范围内其他值,在此不做限定。

[0092] 在一些实施方式中,所述正极材料的压实密度与振实密度之间的比值为 $1.05 \sim 1.3$,具体可以是 1.05 、 1.08 、 1.1 、 1.15 、 1.2 、 1.25 或 1.3 等,当然也还可以是上述范围内其他值,在此不做限定。将正极材料的压实密度与振实密度之间的比值控制在上述范围内,可以提高由该正极材料制成的电池极片中颗粒间的紧密度,提高极片单位体积的质量及抗剪强度,进而赋予电池高容量及安全稳定性。

[0093] 在一些实施方式中,所述正极材料的平均粒径D50为 $9\mu\text{m} \sim 12\mu\text{m}$,具体可以是 $9\mu\text{m}$ 、 $9.5\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $11\mu\text{m}$ 或 $12\mu\text{m}$ 等,当然也还可以是上述范围内其他值,在此不做限定。将正极材料的粒径控制在上述范围内,有利于提高正极材料的结构稳定性、热稳定性和长循环稳定性。

[0094] 在一些实施方式中,利用X射线衍射图谱测定得到的所述正极材料的(006)晶面的峰强度 I_{006} 、(101)晶面的峰强度 I_{101} 及(102)晶面的峰强度 I_{102} 之间的关系满足: $0.6 \leq (I_{006} + I_{102})/I_{101} \leq 0.85$ 。 $(I_{006} + I_{102})/I_{101}$ 的值具体可以是 0.6 、 0.65 、 0.7 、 0.72 、 0.75 、 0.78 、 0.8 、 0.83 或 0.85 等,在此不做限定。

[0095] 需要说明的是,当 I_{006} 、 I_{101} 、 I_{102} 之间的关系满足: $0.6 \leq (I_{006} + I_{102})/I_{101} \leq 0.85$ 时,说明正极材料具有良好的六方晶体结构有序性,正极材料为层状结构。理想情况下, Li^+ 占据3b位,过渡金属Ni、Co、Mn等随机占据3a位,但由于 Li^+ 和 Ni^{2+} 离子半径相近,往往会互相占据对方的位置,形成所谓的阳离子混排,当Ni原子占据锂层的位点时,101峰的强度迅速衰减,导致正极材料的结构有序性降低。

[0096] 当 $(I_{006} + I_{102})/I_{101}$ 的值大于 0.85 时,正极材料阳离子混排程度较高,材料的结构有序性降低,导致材料的锂离子的脱嵌受阻。而正极材料的结构有序性包括本体材料内部及表面的结构有序性,正极材料表面残碱的形成会导致材料表面的离子重排,进而降低材料结构有序性,但适当的残碱又有助于 Li^+ 的扩散,促进电化学性能的提升,因此当 $(I_{006} + I_{102})/I_{101}$ 的值小于 0.6 时,尽管材料结构有序性增高,但综合性能并非最优, $(I_{006} + I_{102})/I_{101}$ 的值处于 $0.6 \sim 0.85$ 之间的正极材料具有良好的结构稳定性,耐过充性能好(如图7所示)。

[0097] 在一些实施方式中,利用X射线衍射图谱测定得到的所述正极材料的(110)晶面的峰强度 I_{110} 与(108)晶面的峰强度 I_{108} 之间的关系满足: $|I_{110} - I_{108}| = 0.39 \sim 0.46$ 。 $|I_{110} - I_{108}|$ 的值具体可以是 0.39 、 0.40 、 0.41 、 0.42 、 0.43 、 0.44 、 0.45 或 0.46 等,在此不做限定。当 $|I_{108} - I_{110}|$ 的值在上述范围内时,如图7所示,(108)与(110)衍射峰分裂明显,说明正极材料形成较好的层状结构,可以促使 Li^+ 在体相结构及表层中的快速脱嵌,赋予正极材料的高倍率性能及更好的动力学稳定性。

[0098] 在一些实施方式中,所述正极材料满足以下公式: $Y = P - kX$,其中,Y表示所述正极材料的表面自由锂的质量含量,X表示所述正极材料的比表面积,P表示Y轴截距,P的取值为 $900 \sim 2270$,k表示斜率的绝对值,k的取值为 $260 \sim 1960$ 。

[0099] 需要说明的是,正极材料的表面自由锂主要来自材料表面的残碱,而表面残碱的形成会导致材料表面离子重排,进而降低材料结构有序性。在上述正极材料的比表面积和表面自由锂含量的线性方程式中,正极材料的比表面积大则材料的表面自由锂含量少,正极材料具有较大比表面积(即多孔结构)提供了长而曲折的路径,可以阻止晶间裂纹的扩展,以提供高容量保持和快速充电能力,同时缓解应力,避免颗粒粉碎的发生,因此具有满足该公式的一定范围内比表面积的正极材料同时具有高的结构有序性,又可以阻碍微裂纹的扩展,共同赋予材料优异的性能,进而改善电池的循环性能及倍率性能。

[0100] 具体地,通过将正极材料的表面自由锂的质量含量Y和正极材料的比表面积X进行数据拟合可以得出X、Y之间的拟合曲线方程,其拟合曲线方程为线性方程 $Y=P-kX$;通过拟合曲线方程数据处理可以得到其Y轴截距P为900~2270,斜率k的绝对值为260~1960以及 R^2 为0.73~0.98。

[0101] 具体地,P的取值可以是900、1000、1200、1500、1600、1800、2000、2100、2200、2220、2250或2270等,在此不做限定。

[0102] k的取值具体可以是260、300、350、400、500、600、800、1000、1200、1500、1600、1800、1900、1920、1950或1960等,在此不做限定。

[0103] R^2 的取值具体可以是0.73、0.75、0.78、0.85、0.88、0.90、0.92、0.93、0.95、0.96或0.98等,在此不作限定。 R^2 表示数据之间的拟合效果, R^2 越接近1,说明数据的拟合效果越好。

[0104] 在一些实施方式中,Y与X之间的皮尔逊相关系数为-0.98。说明正极材料的比表面积与表面自由锂之间存在负相关关系,即当正极材料的比表面积增大时,相应地正极材料的表面自由锂含量减少。

[0105] 第二方面,本申请提供一种正极材料的制备方法,如图1所示,包括以下步骤:

[0106] 步骤S10,配制含锂盐、第一金属氧化物、第二金属氧化物和/或第二金属氢氧化物的混合溶液;

[0107] 步骤S20,将基体材料加入所述混合溶液,进行加热分散处理及干燥处理,得到含有基体的复合材料,其中,所述基体材料的化学通式为 $Li_aNi_xCo_yM_zN_bO_2$,其中, $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0.6 \leq x < 1$, $0 < y < 0.4$, $0 < z < 0.4$, $0 \leq b < 0.4$, $x+y+z+b=1$,M为Mn和/或Al,N包括Zr、Mg、Sr、V、Y、Nb、B、S、Ba、Ti和Ta中的至少一种;

[0108] 步骤S30,在含氧气氛下将所述复合材料进行烧结,得到正极材料。

[0109] 本申请提供的正极材料的制备方法,通过配制含锂盐、第一金属氧化物、第二金属氧化物和/或第二金属氢氧化物的混合溶液,其中混合溶液中的锂盐与第一金属氧化物反应形成金属酸锂,将基体材料加入混合溶液中,混合溶液中的金属酸锂以零平衡润湿角注入基体材料之间的晶界中,在加热分散处理及干燥处理的过程中,金属酸锂与基体材料进行包覆,同时第二金属氧化物和/或第二金属氢氧化物对基体材料进行包覆形成复合材料;在含氧气氛中将复合材料进行烧结,在烧结的过程中可以修复正极材料的表面缺陷。正极材料具有第一包覆物,正极材料二次颗粒表层的一次颗粒之间和/或表面还存在第二包覆物,能够有效避免正极材料与电解液的直接接触,进一步构筑正极材料一体化结构,并抑制微裂纹的扩展,提高涂层/主界面稳定性;能够提升颗粒本体的电导率并增强锂离子迁移速率,从而改善正极材料的电子及锂离子导电性能,减少电池电极中的过电位,同时可以有效降低正极材料表面的残碱,改善正极材料循环性能及倍率性能。

[0110] 以下结合实施例具体介绍本申请的制备方法:

[0111] 在步骤S10之前,所述方法还包括:将 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z$ 氧化物或 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z$ 氢氧化物及锂源进行混合,得到混合物,将所述混合物烧结,得到基体材料,其中,M为Mn和/或Al。 $0.6 \leq x < 1, 0 < y < 0.4, 0 < z < 0.4$ 。

[0112] 在一些实施方式中,所述锂源的添加量为:使得Ni、Co及M的摩尔含量总和与Li的摩尔含量比值为1:(0.95~1.1),具体地可以是1:0.95、1:0.99、1:1.01、1:1.02、1:1.03、1:1.05、1:1.06、1:1.08和1:1.1等,在此不做限定。将Ni、Co及M的摩尔含量总和与Li的摩尔含量的比值控制在上述范围内,有利于基体材料晶粒的形成和材料电化学性能的提升。优选地,所述锂源的添加量为:使得Ni、Co及M的摩尔含量总和与Li的摩尔含量比值为1:1.01。

[0113] 在一些实施方式中,所述锂源包括碳酸锂、氢氧化锂、乙酸锂、硫酸锂、氯化锂、硝酸锂及草酸锂中的至少一种。

[0114] 在一些实施方式中,所述混合物还包括含掺杂元素N的化合物,N包括Zr、Mg、Sr、V、Y、Nb、B、S、Ba、Ti和Ta中的至少一种。

[0115] 在一些实施方式中,所述含掺杂元素N的化合物包括N元素的氧化物、N元素的氢氧化物中的至少一种。

[0116] 在一些实施方式中,所述含掺杂元素N的化合物的添加量为:使得Ni、Co及M的摩尔含量总和与N的摩尔含量比值为1:(0~0.4)。

[0117] 在一些实施方式中,得到所述混合物的混合条件为:在 $10^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ 下干法研磨0.3h~2h。干法研磨的温度具体可以是 10°C 、 20°C 、 30°C 、 40°C 和 50°C 等,当然也可以是上述范围内的其他值,干法研磨的时间具体可以是0.3h、0.5h、0.8h、1h、1.5h或2h等,当然也可以是上述范围内的其他值。

[0118] 在一些实施方式中,得到所述基体材料的烧结条件为:在含氧气氛下将混合物置于 $400^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 预烧结3h~9h,再置于 $650^\circ\text{C} \sim 950^\circ\text{C}$ 烧结8h~16h。

[0119] 具体地,烧结的第一阶段温度具体可以为 400°C 、 420°C 、 450°C 、 470°C 、 480°C 、 500°C 、 520°C 、 550°C 、 580°C 和 600°C 等,当然也可以是上述范围内的其他值,在此不做限定。烧结的第一阶段保温时间具体可以是3h、3.5h、4h、5.5h、6h、7.5h或9h等,当然也可以是上述范围内的其他值,在此不做限定。

[0120] 烧结的第二阶段温度具体可以为 650°C 、 720°C 、 750°C 、 770°C 、 780°C 、 800°C 、 820°C 、 850°C 、 880°C 和 920°C 等,当然也可以是上述范围内的其他值,在此不做限定。烧结的第二阶段保温时间具体可以是8h、10h、12h、12.5h、13h、15h或16h等,当然也可以是上述范围内的其他值,在此不做限定。

[0121] 在一些实施方式中,烧结的设备包括静置式的箱式炉或辊道窑式连续炉。

[0122] 在一些实施方式中,也可以直接购买现成的基体材料进行包覆修饰处理。

[0123] 步骤S10,配制含锂盐、第一金属氧化物、第二金属氧化物和/或第二金属氢氧化物的混合溶液。

[0124] 在一些实施方式中,所述配制含锂盐、第一金属氧化物、第二金属氧化物和/或第二金属氢氧化物的混合溶液的步骤,包括将所述锂盐加入溶剂中 $40^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 下加热搅拌形成透明溶液后,向其中加入所述第一金属氧化物继续在 $40^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 下加热搅拌直至再次形成透明溶液,再向其中加入所述掺杂金属氧化物和/或掺杂金属氢氧化物,在50Hz~100Hz

下超声分散10min~60min。

[0125] 在一些实施方式中,所述锂盐与所述第一金属氧化物的质量比为1:(1~3),具体可以是1:1、1:1.2、1:1.5、1:2、1:2.3、1:2.5或1:3等,当然也还可以是上述范围内其他值,在此不做限定。

[0126] 在一些实施方式中,所述锂盐与所述第二金属氧化物和/或第二金属氢氧化物的质量比为1:(0.5~3),具体可以是1:0.5、1:0.8、1:1、1:1.5、1:1.8、1:2、1:2.3、1:2.5或1:3等,在此不做限定。

[0127] 在一些实施方式中,所述混合溶液还包括溶剂。

[0128] 在一些实施方式中,所述锂盐与所述金属氧化物的总质量与所述溶剂的质量比为1:(2~6),具体可以是1:2、1:2.5、1:3、1:3.5、1:4、1:4.5、1:5、1:5.5或1:6等,当然也还可以是上述范围内其他值,在此不做限定。

[0129] 在一些实施方式中,所述溶剂包括水、乙醇和丙酮中的至少一种。

[0130] 在一些实施方式中,所述锂盐包括碳酸锂、氢氧化锂、乙酸锂、硫酸锂、氯化锂、硝酸锂及草酸锂中的至少一种。

[0131] 在一些实施方式中,所述第一金属氧化物包括氧化钨、氧化钼中的至少一种。

[0132] 在一些实施方式中,所述第二金属氧化物包括氧化铝、氧化钛、氧化镁、氧化锆和氧化铈中的至少一种。

[0133] 在一些实施方式中,所述第二金属氢氧化物包括氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钛、氢氧化锆、氢氧化亚铈中的至少一种。

[0134] 步骤S20,将复合材料加入所述混合溶液,进行加热分散处理及干燥处理,得到含有基体的复合材料,其中,所述复合材料的化学通式为 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{Nb}_b\text{O}_2$,其中, $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0.6 \leq x < 1$, $0 < y < 0.4$, $0 < z < 0.4$, $x+y+z+b=1$, $0 \leq b < 0.4$,M为Mn和/或Al,N包括Zr、Mg、Sr、V、Y、Nb、B、S、Ba、Ti和Ta中的至少一种。

[0135] 在一些实施方式中,所述复合材料的中值粒径D50为 $9\mu\text{m}$ ~ $18\mu\text{m}$,具体可以是 $9\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $11\mu\text{m}$ 、 $12\mu\text{m}$ 、 $13\mu\text{m}$ 、 $14\mu\text{m}$ 、 $15\mu\text{m}$ 、 $16\mu\text{m}$ 、 $17\mu\text{m}$ 或 $18\mu\text{m}$ 等,当然也还可以是上述范围内其他值,在此不做限定。将复合材料的粒径控制在上述范围内,有利于提高正极材料的结构稳定性、热稳定性和长循环稳定性。

[0136] 在一些实施方式中,所述复合材料与所述混合溶液的质量比为1:(0.3~1.5),具体可以是1:0.3、1:0.4、1:0.5、1:0.8、1:1、1:1.1、1:1.2或1:1.3等,当然也还可以是上述范围内其他值,在此不做限定。

[0137] 在一些实施方式中,所述加热分散处理包括将复合材料加入所述混合溶液,进行超声分散处理及加热搅拌处理。

[0138] 在一些实施方式中,所述超声分散处理的频率为50Hz~100Hz,时间为10min~60min。

[0139] 具体地,超声分散处理的频率具体可以是50Hz、60Hz、70Hz、80Hz、90Hz或100Hz等,在此不做限定。超声分散处理的时间具体可以是10min、15min、20min、30min、40min、45min、50min或60min等,在此不做限定。

[0140] 在一些实施方式中,所述加热搅拌处理的温度为 60°C ~ 100°C ,时间为1h~3h。

[0141] 具体地,加热搅拌处理的温度可以是 60°C 、 65°C 、 70°C 、 75°C 、 80°C 、 90°C 或 100°C

等,在此不做限定。加热搅拌处理的时间具体可以是1h、1.2h、1.5h、1.8h、2h、2.5h或3h等,在此不做限定。

[0142] 在一些实施方式中,所述干燥处理的温度为100℃~200℃,具体可以是100℃、120℃、130℃、150℃、160℃、170℃、180℃或200℃等,当然也还可以是上述范围内其他值,在此不做限定。

[0143] 在一些实施方式中,所述干燥处理的时间为12h~48h,具体可以是12h、15h、18h、20h、22h、24h、25h、28h、30h、35h、35h、40h、43h、45h或48h等,在此不做限定。

[0144] 步骤S30,在含氧气氛下将所述复合材料进行烧结,得到正极材料。

[0145] 在一些实施方式中,所述烧结温度为300℃~800℃,具体可以是300℃、350℃、400℃、450℃、500℃、550℃、600℃、650℃、700℃、750℃或800℃等,当然也还可以是上述范围内其他值,在此不做限定。

[0146] 在一些实施方式中,所述烧结时间为3h~15h,具体可以是3h、4h、5h、6h、7h、8h、9h、10h、11h、12h、13h、14h或15h等,当然也还可以是上述范围内其他值,在此不做限定。

[0147] 第三方面,本申请提供一种锂离子电池,包括正极极片、负极极片、隔膜、非水电解液和外壳,所述正极极片包括集流体和涂覆在所述集流体上的正极活性物质,正极活性物质包括如上述正极材料或如上述正极材料的制备方法制备的正极材料及导电剂、粘结剂。

[0148] 在一些实施方式中,所述导电剂为导电炭黑、科琴黑、石墨、乙炔黑中的一种。

[0149] 在一些实施方式中,所述粘结剂为羧甲基纤维素钠、环糊精、聚偏氟乙烯中的一种。

[0150] 在一些实施方式中,正极活性物质中的溶剂选自去离子水、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺中的一种。

[0151] 下面分多个实施例对本发明实施例进行进一步的说明。其中,本发明实施例不限于以下的具体实施例。在不变主权利的范围,可以适当的进行变更实施。

[0152] 实施例

[0153] 实施例1

[0154] (1) 按摩尔比1.04:1称取适量的LiOH与二元材料镍钴前驱体 $\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10}(\text{OH})_2$,并按照 $\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10}(\text{OH})_2$ 与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的质量比为78:1称取适量的 $\text{Al}(\text{OH})_3$,三种粉末混合并进行粉碎研磨,得到混合物。

[0155] (2) 将混合物在马弗炉中以550℃煅烧4h,研磨至细小颗粒后转移到管式炉氧气气氛中高温烧结14h,烧结温度控制在750℃,烧结后的基体材料粉碎至 D_{50} 约为11 μm ,并将粉碎好的物料保存于聚乙烯塑料袋中,并用铝塑膜封好。

[0156] (3) 在可搅拌的水洗反应釜装置中加入8g氢氧化锂溶于50ml去离子水中,60℃加热搅拌形成透明溶液后,称取10g WO_3 加入其中,60℃继续加热搅拌直至形成透明溶液为止,再向透明溶液中加入9g TiO_2 ,100Hz超声分散30min,得到悬浊液。

[0157] (4) 称取100g基体材料加入悬浊液中,60Hz超声分散45min后,80℃加热搅拌2h以蒸发掉水溶剂,在真空干燥烘箱中100℃加热24h,得到复合材料。

[0158] (5) 将复合材料在氧气氛围内550℃下煅烧10h,得到修饰后的正极材料。

[0159] 本实施例制得的正极材料包括二次颗粒,所述二次颗粒由多个一次颗粒凝集而成,所述二次颗粒包括:基体材料及位于所述基体材料表面的钨酸锂包覆层,基体材料的化

学通式为 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ -1,正极材料还包括位于所述二次颗粒表层的 TiO_2 纳米颗粒,所述 TiO_2 纳米颗粒位于二次颗粒表层的一次颗粒之间和/或表面。

[0160] 其中,钨酸锂包覆层的厚度为6.3nm, TiO_2 纳米颗粒的包覆厚度为5.6nm,正极材料的平均粒径D50为11.5 μm ,比表面积为0.69 m^2/g ,表面自由锂的质量含量为931ppm,正极材料满足公式 $Y=1496.7-819.8X$,其中X表示比表面积,Y表示表面自由锂的质量含量。

[0161] 图2为本申请实施例1制得的正极材料的SEM图,如图2所示,正极材料中二次颗粒表面存在包覆层及纳米及颗粒状包覆物,同时一次颗粒之间存在纳米级颗粒状包覆物。

[0162] 实施例2

[0163] 与实施例1不同的是,(3)在可搅拌的水洗反应釜装置中加入8g氢氧化锂溶于50ml去离子水中,60°C加热搅拌形成透明溶液后,称取10g WO_3 加入其中,60°C继续加热搅拌直至形成透明溶液为止,再向透明溶液中加入9g MgO_2 ,100Hz超声分散30min,得到悬浊液,其余操作同实施例1。

[0164] 本实施例制得的正极材料包括二次颗粒,所述二次颗粒由多个一次颗粒凝集而成,所述二次颗粒包括:基体材料及位于所述基体材料表面的钨酸锂包覆层,基体材料的化学通式为 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ -2,正极材料还包括位于所述二次颗粒表层的 MgO_2 纳米颗粒,所述 MgO_2 纳米颗粒位于二次颗粒表层的一次颗粒之间和/或表面。

[0165] 其中,钨酸锂包覆层的厚度为6.6nm, MgO_2 纳米颗粒的包覆厚度为6.1nm,正极材料的平均粒径D50为11.1 μm ,比表面积为0.70 m^2/g ,表面自由锂的质量含量为923ppm,正极材料满足公式 $Y=1496.7-819.8X$,其中X表示比表面积,Y表示表面自由锂的质量含量。

[0166] 实施例3

[0167] 与实施例1不同的是,(3)在可搅拌的水洗反应釜装置中加入8g氢氧化锂溶于50ml去离子水中,60°C加热搅拌形成透明溶液后,称取10g WO_3 加入其中,60°C继续加热搅拌直至形成透明溶液为止,再向透明溶液中加入9g ZrO_2 ,100Hz超声分散30min,得到悬浊液,其余操作同实施例1。

[0168] 本实施例制得的正极材料包括二次颗粒,所述二次颗粒由多个一次颗粒凝集而成,所述二次颗粒包括:基体材料及位于所述基体材料表面的钨酸锂包覆层,基体材料的化学通式为 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ -3,正极材料还包括位于所述二次颗粒表层的 ZrO_2 纳米颗粒,所述 ZrO_2 纳米颗粒位于二次颗粒表层的一次颗粒之间和/或表面。

[0169] 其中,钨酸锂包覆层的厚度为6.1nm, ZrO_2 纳米颗粒的包覆厚度为5.7nm,正极材料的平均粒径D50为11.8 μm ,比表面积为0.68 m^2/g ,表面自由锂的质量含量为935ppm,近似满足公式 $Y=1496.7-826.0X$,其中X表示比表面积,Y表示表面自由锂的质量含量。

[0170] 实施例4

[0171] 与实施例1不同的是,(3)在可搅拌的水洗反应釜装置中加入8g氢氧化锂溶于50ml去离子水中,60°C加热搅拌形成透明溶液后,称取10g WO_3 加入其中,60°C继续加热搅拌直至形成透明溶液为止,再向透明溶液中加入9g $\text{Al}(\text{OH})_3$,100Hz超声分散30min,得到悬浊液,其余操作同实施例1。

[0172] 本实施例制得的正极材料包括二次颗粒,所述二次颗粒由多个一次颗粒凝集而成,所述二次颗粒包括:基体材料及位于所述基体材料表面的钨酸锂包覆层,基体材料的化学通式为 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ -4,正极材料还包括位于所述二次颗粒表层的 Al_2O_3 纳米

颗粒,所述 Al_2O_3 纳米颗粒位于二次颗粒表层的一次颗粒之间和/或表面。

[0173] 其中,钨酸锂包覆层的厚度为6.8nm, Al_2O_3 纳米颗粒的包覆厚度为5.3nm,正极材料的平均粒径D50为11.3 μm ,比表面积为0.70 m^2/g ,表面自由锂的质量含量为919ppm,正极材料满足公式 $Y=1496.7-825.0X$,其中X表示比表面积,Y表示表面自由锂的质量含量。

[0174] 实施例5

[0175] 与实施例1不同的是,(5)将复合材料在氧气氛围内700 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧10h,得到修饰后的正极材料,其余操作同实施例1。

[0176] 本实施例制得的正极材料包括二次颗粒,所述二次颗粒由多个一次颗粒凝集而成,所述二次颗粒包括:基体材料及位于所述基体材料表面的钨酸锂包覆层,基体材料的化学通式为 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2-5$,正极材料还包括位于所述二次颗粒表层的 TiO_2 纳米颗粒,所述 TiO_2 纳米颗粒位于二次颗粒表层的一次颗粒之间和/或表面。

[0177] 其中,钨酸锂包覆层的厚度为6.1nm, TiO_2 纳米颗粒的包覆厚度为5.2nm,正极材料的平均粒径D50为11.6 μm ,比表面积为0.35 m^2/g ,表面自由锂的质量含量为1210ppm,正极材料满足公式 $Y=1496.7-819.1X$,其中X表示比表面积,Y表示表面自由锂的质量含量。

[0178] 实施例6

[0179] 与实施例1不同的是,(5)将复合材料在氧气氛围内400 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧10h,得到修饰后的正极材料,其余操作同实施例1。

[0180] 本实施例制得的正极材料包括二次颗粒,所述二次颗粒由多个一次颗粒凝集而成,所述二次颗粒包括:基体材料及位于所述基体材料表面的钨酸锂包覆层,基体材料的化学通式为 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2-6$,正极材料还包括位于所述二次颗粒表层的 TiO_2 纳米颗粒,所述 TiO_2 纳米颗粒位于二次颗粒表层的一次颗粒之间和/或表面。

[0181] 其中,钨酸锂包覆层的厚度为6.4nm, TiO_2 纳米颗粒的包覆厚度为6.2nm,正极材料的平均粒径D50为11.2 μm ,比表面积为0.89 m^2/g ,表面自由锂的质量含量为750ppm,正极材料满足公式 $Y=1496.7-838.9X$,其中X表示比表面积,Y表示表面自由锂的质量含量。

[0182] 实施例7

[0183] 与实施例1不同的是,(1)按摩尔比1.04:1称取适量的 LiOH 与二元材料镍钴复合材料 $\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10}(\text{OH})_2$,并按照 $\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10}(\text{OH})_2$ 与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的质量比为78:1称取适量的 $\text{Al}(\text{OH})_3$,再按照 $\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10}(\text{OH})_2$ 与 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 的质量比为350:1称取适量的 $\text{Zr}(\text{OH})_4$,四种粉末混合并进行粉碎研磨,得到混合物,其余操作同实施例1。

[0184] 本实施例制得的正极材料包括二次颗粒,所述二次颗粒由多个一次颗粒凝集而成,所述二次颗粒包括:基体材料及位于所述基体材料表面的钨酸锂包覆层,基体材料的化学式为 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.8838}\text{Co}_{0.0971}\text{Al}_{0.0177}\text{Zr}_{0.0014}\text{O}_2-7$,正极材料还包括位于所述二次颗粒表层的 TiO_2 纳米颗粒,所述 TiO_2 纳米颗粒位于二次颗粒表层的一次颗粒之间和/或表面。

[0185] 其中,钨酸锂包覆层的厚度为6.9nm, TiO_2 纳米颗粒的包覆厚度为5.9nm,正极材料的平均粒径D50为11.7 μm ,比表面积为0.71 m^2/g ,表面自由锂的质量含量为910ppm,正极材料满足公式 $Y=1496.7-826.6X$,其中X表示比表面积,Y表示表面自由锂的质量含量。

[0186] 实施例8

[0187] 与实施例1不同的是:直接从市场购买NCM811镍钴锰酸锂基体材料,采用(3)(4)(5)步骤相同方案,得到修饰后的正极材料。

[0188] 本实施例制得的正极材料包括二次颗粒,所述二次颗粒由多个一次颗粒凝集而成,所述二次颗粒包括:基体材料及位于所述基体材料表面的钨酸锂包覆层,基体材料的化学通式为 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$,正极材料还包括位于所述二次颗粒表层的 TiO_2 纳米颗粒,所述 TiO_2 纳米颗粒位于二次颗粒表层的一次颗粒之间和/或表面。

[0189] 其中,钨酸锂包覆层的厚度为6.9nm, TiO_2 纳米颗粒的包覆厚度为6.0nm,正极材料的平均粒径D50为11.9 μm ,比表面积为0.72 m^2/g ,表面自由锂的质量含量为902ppm,正极材料满足公式 $Y=1496.7-825.9X$,其中X表示比表面积,Y表示表面自由锂的质量含量。

[0190] 实施例9

[0191] 与实施例1不同的是,(3)在可搅拌的水洗反应釜装置中加入8g氢氧化锂溶于50ml去离子水中,60℃加热搅拌形成透明溶液后,称取12g MoO_3 加入其中,60℃继续加热搅拌直至形成透明溶液为止,再向透明溶液中加入9g TiO_2 ,100Hz超声分散30min,得到悬浊液,其余操作同实施例1。

[0192] 本实施例制得的正极材料包括二次颗粒,所述二次颗粒由多个一次颗粒凝集而成,所述二次颗粒包括:基体材料及位于所述基体材料表面的钼酸锂包覆层,基体材料的化学通式为 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ -8,正极材料还包括位于所述二次颗粒表层的 TiO_2 纳米颗粒,所述 TiO_2 纳米颗粒位于二次颗粒表层的一次颗粒之间和/或表面。

[0193] 其中,钼酸锂包覆层的厚度为6.8nm, TiO_2 纳米颗粒的包覆厚度为5.4nm,正极材料的平均粒径D50为11.6 μm ,比表面积为0.72 m^2/g ,表面自由锂的质量含量为905ppm,正极材料满足公式 $Y=1496.7-821.8X$,其中X表示比表面积,Y表示表面自由锂的质量含量。

[0194] 实施例10

[0195] 与实施例1不同的是,(3)在可搅拌的水洗反应釜装置中加入8g氢氧化锂溶于50ml去离子水中,60℃加热搅拌形成透明溶液后,称取5g WO_3 及6g MoO_3 加入其中,60℃继续加热搅拌直至形成透明溶液为止,再向透明溶液中加入9g TiO_2 ,100Hz超声分散30min,得到悬浊液,其余操作同实施例1。

[0196] 本实施例制得的正极材料包括二次颗粒,所述二次颗粒由多个一次颗粒凝集而成,所述二次颗粒包括:基体材料及位于所述基体材料表面的钼酸锂和钨酸锂包覆层,基体材料的化学通式为 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ -9,正极材料还包括位于所述二次颗粒表层的 TiO_2 纳米颗粒,所述 TiO_2 纳米颗粒位于二次颗粒表层的一次颗粒之间和/或表面。

[0197] 其中,钼酸锂和钨酸锂包覆层的厚度为7.0nm, TiO_2 纳米颗粒的包覆厚度为5.5nm,正极材料的平均粒径D50为11.5 μm ,比表面积为0.71 m^2/g ,表面自由锂的质量含量为913ppm,正极材料满足公式 $Y=1496.7-821.8X$,其中X表示比表面积,Y表示表面自由锂的质量含量。

[0198] 实施例11

[0199] 与实施例1不同的是,(3)在可搅拌的水洗反应釜装置中加入8g氢氧化锂溶于50ml去离子水中,60℃加热搅拌形成透明溶液后,称取10g WO_3 加入其中,60℃继续加热搅拌直至形成透明溶液为止,再向透明溶液中加入75g TiO_2 ,100Hz超声分散30min,得到悬浊液,其余操作同实施例1。

[0200] 本实施例制得的正极材料包括二次颗粒,所述二次颗粒由多个一次颗粒凝集而成,所述二次颗粒包括:基体材料及位于所述基体材料表面的钨酸锂包覆层,基体材料的化

学通式为 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ -10,正极材料还包括位于所述二次颗粒表层的 TiO_2 纳米颗粒,所述 TiO_2 纳米颗粒位于二次颗粒表层的一次颗粒之间和/或表面。

[0201] 其中,钨酸锂包覆层的厚度为6.8nm, TiO_2 纳米颗粒的包覆厚度为39.6nm,正极材料的平均粒径D50为11.5 μm ,比表面积为0.67 m^2/g ,表面自由锂的质量含量为939ppm,正极材料满足公式 $Y=1494.7-829.3X$,其中X表示比表面积,Y表示表面自由锂的质量含量。

[0202] 实施例12

[0203] 与实施例1不同的是,(3)在可搅拌的水洗反应釜装置中加入8g氢氧化锂溶于50ml去离子水中,60°C加热搅拌形成透明溶液后,称取10g WO_3 加入其中,60°C继续加热搅拌直至形成透明溶液为止,再向透明溶液中加入3g TiO_2 ,100Hz超声分散30min,得到悬浊液,其余操作同实施例1。

[0204] 本对比例制得的正极材料包括二次颗粒,所述二次颗粒由多个一次颗粒凝集而成,所述二次颗粒包括:基体材料及位于所述基体材料表面的钨酸锂包覆层,基体材料的化学通式为 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ -11,正极材料还包括位于所述二次颗粒表层的 TiO_2 纳米颗粒,所述 TiO_2 纳米颗粒位于二次颗粒表层的一次颗粒之间和/或表面。

[0205] 其中,钨酸锂包覆层的厚度为6.3nm, TiO_2 纳米颗粒的包覆厚度为2.7nm,正极材料的平均粒径D50为11.0 μm ,比表面积为0.69 m^2/g ,表面自由锂的质量含量为927ppm,正极材料满足公式 $Y=1494.7-822.7X$,其中X表示比表面积,Y表示表面自由锂的质量含量。

[0206] 实施例13

[0207] 与实施例1不同的是,(2)将混合物在马弗炉中以550°C煅烧4h,研磨至细小颗粒后转移到管式炉氧气气氛中高温烧结14h,烧结温度控制在730°C,烧结后的基体材料粉碎至 D_{50} 约为11 μm ,并将粉碎好的物料保存于聚乙烯塑料袋中,并用铝塑膜封好;其余操作同实施例1。

[0208] 本实施例制得的正极材料包括二次颗粒,所述二次颗粒由多个一次颗粒凝集而成,所述二次颗粒包括:基体材料及位于所述基体材料表面的钨酸锂包覆层,基体材料的化学通式为 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ -12,正极材料还包括位于所述二次颗粒表层的 TiO_2 纳米颗粒,所述 TiO_2 纳米颗粒位于二次颗粒表层的一次颗粒之间和/或表面。

[0209] 其中,钨酸锂包覆层的厚度为6.3nm, TiO_2 纳米颗粒的包覆厚度为5.5nm,正极材料的平均粒径D50为11.9 μm ,比表面积为0.79 m^2/g ,表面自由锂的质量含量为850ppm,近似满足公式 $Y=1497.7-820.0X$,其中X表示比表面积,Y表示表面自由锂的质量含量。

[0210] 实施例14

[0211] 与实施例1不同的是,(2)将混合物在马弗炉中以550°C煅烧4h,研磨至细小颗粒后转移到管式炉氧气气氛中高温烧结14h,烧结温度控制在770°C,烧结后的基体材料粉碎至 D_{50} 约为11 μm ,并将粉碎好的物料保存于聚乙烯塑料袋中,并用铝塑膜封好;其余操作同实施例1。

[0212] 本实施例制得的正极材料包括二次颗粒,所述二次颗粒由多个一次颗粒凝集而成,所述二次颗粒包括:基体材料及位于所述基体材料表面的钨酸锂包覆层,基体材料的化学通式为 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ -13,正极材料还包括位于所述二次颗粒表层的 TiO_2 纳米颗粒,所述 TiO_2 纳米颗粒位于二次颗粒表层的一次颗粒之间和/或表面。

[0213] 其中,钨酸锂包覆层的厚度为6.0nm, TiO_2 纳米颗粒的包覆厚度为5.3nm,正极材料

的平均粒径D50为11.7 μm ,比表面积为0.60 m^2/g ,表面自由锂的质量含量为1002ppm,近似满足公式 $Y=1496.7-823.6X$,其中X表示比表面积,Y表示表面自由锂的质量含量。

[0214] 对比例1

[0215] (1) 按摩尔比1.04:1称取适量的LiOH与二元材料镍钴复合材料 $\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10}(\text{OH})_2$,并按照 $\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10}(\text{OH})_2$ 与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的质量比为78:1称取适量的 $\text{Al}(\text{OH})_3$,三种粉末混合并进行粉碎研磨,得到混合物。

[0216] (2) 将混合物在马弗炉中以550 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧4h,研磨至细小颗粒后转移到管式炉氧气气氛中高温烧结14h,烧结温度控制在750 $^{\circ}\text{C}$,烧结后的基体材料粉碎至 D_{50} 约为11 μm ,并将粉碎好的物料保存于聚乙烯塑料袋中,并用铝塑膜封好。

[0217] (3) 称取100g基体材料加入50ml去离子水中,60Hz超声分散45min后,80 $^{\circ}\text{C}$ 加热搅拌2h以蒸发掉水溶剂,在真空干燥烘箱中100 $^{\circ}\text{C}$ 加热24h,得到复合材料。

[0218] (4) 将复合材料在氧气氛围内550 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧10h,得到修饰后的正极材料。

[0219] 本对比例制得的正极材料化学通式为 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2-12$;正极颗粒表面无包覆,正极材料平均粒径为11.0 μm ,比表面积为0.70 m^2/g ;表面自由锂的质量含量为1033ppm,正极材料不满足公式 $Y=1494.7-826.6X$,其中X表示比表面积,Y表示表面自由锂的质量含量。

[0220] 图3为本申请对比例1制得的正极材料的SEM图,如图3所示,正极材料一次颗粒表面及一次颗粒之间较为光滑,正极材料表面没有包覆层也没有包覆物的存在。

[0221] 对比例2

[0222] 与实施例1不同的是,(3)在可搅拌的水洗反应釜装置中加入8g氢氧化锂溶于50ml去离子水中,60 $^{\circ}\text{C}$ 加热搅拌形成透明溶液后,称取10g W_2O_3 加入其中,60 $^{\circ}\text{C}$ 继续加热搅拌直至形成透明溶液为止,其余操作同实施例1。

[0223] 本对比例制得的正极材料包括二次颗粒,所述二次颗粒由多个一次颗粒凝集而成,所述二次颗粒包括:基体材料及位于所述基体材料表面的钨酸锂包覆层,基体材料的化学通式为 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2-13$ 。

[0224] 其中,钨酸锂包覆层的厚度为6.1nm,正极材料的平均粒径D50为11.0 μm ,比表面积为0.67 m^2/g ,表面自由锂的质量含量为820ppm,正极材料不满足公式 $Y=1494.7-826.6X$,其中X表示比表面积,Y表示表面自由锂的质量含量。

[0225] 对比例3

[0226] 与实施例1不同的是,(3)在可搅拌的水洗反应釜装置中加入9g TiO_2 溶于50ml去离子水中,100Hz超声分散30min,得到悬浊液,其余操作同实施例1。

[0227] 本对比例制得的正极材料包括二次颗粒,所述二次颗粒由多个一次颗粒凝集而成,所述二次颗粒包括:基体材料,基体材料的化学通式为 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2-14$ 及位于所述二次颗粒表层的 TiO_2 纳米颗粒,所述 TiO_2 纳米颗粒位于二次颗粒表层的一次颗粒之间和/或表面。

[0228] 其中, TiO_2 纳米颗粒的包覆厚度为5.1nm,正极材料的平均粒径D50为11.3 μm ,比表面积为0.68 m^2/g ,表面自由锂的质量含量为1123ppm,正极材料不满足公式 $Y=1494.7-826.6X$,其中X表示比表面积,Y表示表面自由锂的质量含量。

[0229] 测试方法

[0230] (1) 第一包覆物的厚度的测试方法:

[0231] 在50k~100k放大倍数下用透射电子显微镜(TEM)自带标尺测量第一包覆物的厚度。

[0232] (2) 第二包覆物的粒径的测试方法:

[0233] 在20k~100k放大倍数下用扫描电子显微镜(SEM)自带标尺测量第二包覆物的粒径。

[0234] (3) 正极材料的平均粒径的测试方法:

[0235] 使用马尔文激光粒度仪3000测试分散在一定水溶液中正极颗粒的粒径分布。

[0236] (43) 正极材料的比表面积的测试方法:

[0237] 通过吸附气体的方法测量正极材料的比表面积,具体为使用Micromeritics Tristar II 通过 N_2 吸附测试并计算得到不同平衡压力下的吸附量值,得到等温吸附线进而计算出正极材料的比表面积。

[0238] (5) 正极材料的压实密度的测试方法:

[0239] 通过美国4350CARVER压实密度仪测量正极颗粒的压实密度,具体为将一定质量的正极材料粉体样品置于金属套筒内,在一定压力下保持一定时间后样品的质量与压实后体积的比值。

[0240] (6) 正极材料的振实密度的测试方法:

[0241] 通过BT-303测量正极颗粒的振实密度,具体为测量在规定条件下容器中的正极材料粉未经振实时所测得的单位容积的质量。

[0242] (7) 正极材料的平均颗粒强度的测试方法:

[0243] 通过动态超显微硬度计DUH-211S测量正极颗粒强度。

[0244] (8) 正极材料的表面自由锂含量的测试方法:

[0245] 通过梅特勒托利多自动电位滴定仪G20S测定正极材料的残碱自由锂,具体为用盐酸标准滴定溶液于自动电位滴定仪上以等当点滴定方式进行滴定,通过突跃点的情况及消耗盐酸标准滴定溶液(0.025mol/L)的量计算样品中 OH^- 和 CO_3^{2-} 的含量,之后换算成表面自由锂含量。

[0246] (9) 电化学性能测试:

[0247] 将实施例1~12、对比例1~3制备得到的正极材料组装成扣式电池:称取0.8g正极材料、0.1g导电炭黑与0.1g聚偏氟乙烯放入球磨罐中,加入15mL N-甲基吡咯烷酮,球磨形成均匀的正极浆料,随后均匀的涂覆在铝箔上,80℃下真空干燥12h,得到正极极片,以锂片为负极,在手套箱中组装成2016扣式电池。

[0248] 在3.0V-4.3V放电区间,1C理论容量250mAh/g的条件下,采用武汉市蓝电电子有限公司CT2001A型电池检测系统进行测试,测试结果详见表2。

[0249] 表1各实施例及对比例制备的正极材料的物化性能

[0250]

序号	第一包覆物厚度/nm	化合物包覆厚度/nm	比表面积/ m^2/g	表面自由锂的质量含量/ppm	平均颗粒强度/MPa	压实密度/ g/cm^3	振实密度/ g/cm^3	$(I_{006}+I_{102})/I_{101}$	$ I_{110}-I_{108} $	是否满足 $Y=P-kX$
----	------------	------------	---------------	----------------	------------	----------------	----------------	-----------------------------	---------------------	------------------

[0251]

实施例 1	6.3	5.6	0.69	931	57.6	2.932	3.370	0.63	0.435	是
实施例 2	6.6	6.1	0.70	923	57.3	2.991	3.291	0.65	0.422	是
实施例 3	6.1	5.7	0.68	935	58.2	2.921	3.317	0.66	0.420	是
实施例 4	6.8	5.3	0.70	919	57.9	2.901	3.406	0.67	0.416	是
实施例 5	6.1	5.2	0.35	1210	57.2	2.914	3.392	0.82	0.390	是
实施例 6	6.4	6.2	0.89	750	57.0	2.929	3.390	0.62	0.437	是
实施例 7	6.9	5.9	0.71	910	60.2	2.937	3.399	0.60	0.460	是
实施例 8	6.9	6.0	0.72	902	55.7	2.830	3.375	0.76	0.406	是
实施例 9	6.8	5.4	0.72	905	57.1	2.829	3.371	0.63	0.432	是
实施例 10	7.0	5.5	0.71	913	57.9	2.909	3.402	0.61	0.449	是
实施例 11	6.8	39.6	0.67	939	58.8	2.843	3.335	0.63	0.431	是
实施例 12	6.3	2.7	0.69	927	56.8	2.851	3.372	0.67	0.427	是
实施例 13	6.3	5.5	0.79	850	57.0	2.868	3.325	0.53	0.420	是
实施例 14	6.0	5.3	0.60	1002	57.6	2.889	3.355	0.92	0.380	是
对比例 1	--	--	0.70	1033	43.0	2.788	3.325	0.78	0.396	否
对比例 2	6.1	--	0.67	820	52.5	2.798	3.375	0.69	0.412	否
对比例 3	--	5.1	0.68	1123	53.2	2.793	3.369	0.73	0.409	否

[0252] 表2各实施例及对比例制备的正极材料的电化学性能

[0253]

序号	0.1C 放电容量 (mAh/g)	首效 (%)	1C 放电容量 (mAh/g)	2C 放电容量 (mAh/g)	1C 45℃ 50 圈循环 容量保持率 (%)
实施例 1	211.5	91.4	189.8	183.8	96.2
实施例 2	211.3	91.0	189.5	183.2	95.6
实施例 3	210.2	90.7	189.2	182.9	95.7
实施例 4	209.9	90.6	189.0	182.7	95.7
实施例 5	206.5	88.0	187.9	181.3	90.3
实施例 6	212.9	91.0	188.2	182.8	95.0
实施例 7	212.2	91.3	190.9	185.0	96.3
实施例 8	210.0	90.0	188.8	182.8	95.6
实施例 9	211.8	90.9	189.5	183.2	96.0
实施例 10	211.4	91.0	189.5	184.0	95.9
实施例 11	210.3	90.5	188.6	182.9	96.1
实施例 12	211.0	90.8	189.2	183.1	95.5
实施例 13	208.7	89.6	187.9	181.6	92.2
实施例 14	208.3	89.3	187.5	181.2	91.7
对比例 1	205.2	87.7	185.0	178.1	90.5
对比例 2	207.7	88.5	187.1	180.6	91.6
对比例 3	207.2	88.1	186.6	180.0	91.2

[0254] 如表1及表2所示,根据实施例1~12的测试数据可知,正极材料包括多个一次颗粒团聚形成的二次颗粒,基体材料表面具有第一包覆物,能够有效避免正极材料与电解液的直接接触,提高涂层/主界面稳定性;第一包覆物的存在能够提升颗粒本体的电导率并增强锂离子迁移速率,从而改善正极材料的电子及锂离子导电性能,减少电池电极中的过电位,

同时可以有效降低正极材料表面的残碱,显著改善正极材料的循环性能及倍率性能;此外,正极材料二次颗粒表层的一次颗粒之间和/或表面存在第二包覆物,能够进一步隔绝正极材料与电解液的接触,进一步构筑正极材料一体化,并抑制微裂纹的扩展,提高颗粒强度,进一步提高正极材料结构稳定性,进而提高正极材料的循环性能。

[0255] 图4a、图4b分别为本申请实施例1及对比例1制得的正极材料的颗粒强度曲线,在颗粒上施加受控力,并记录它们的位移,在试验的初始阶段,位移随着压缩力的增加而迅速增加,之后观察到位移的缓慢增长,最后,颗粒在临界点断裂,在几乎恒定的应力下位移急剧上升,通过测量颗粒的破断力和横截面积来计算颗粒强度。如图4a、图4b所示,由于实施例1的正极材料其一次颗粒表面具有第一包覆物,且正极材料二次颗粒表层的一次颗粒之间和/或表面还存在第二包覆物,加强了正极材料颗粒的完整性与稳定性,其平均颗粒硬度强于对比例1中表面没有包覆物的颗粒。

[0256] 图5a、图5b分别为本申请实施例1及对比例1制得的正极材料的压缩前后对比图,如图5a、图5b所示,对比例1制得的正极材料由于表面没有包覆物,因此正极颗粒经压缩后破碎成分散的小颗粒,而实施例1制得的正极材料,由于表面包覆物的存在使得正极颗粒经压缩后仍能保持块状,进一步表明包覆物的存在可以进一步构筑正极材料一体化结构,抑制微裂纹的扩展,增强颗粒强度,从而提升正极材料结构稳定性。

[0257] 图6为本申请实施例1、实施例5及实施例6制得的正极材料的EIS曲线图,从图6可以看出,随着烧结温度的增加,正极材料的阻抗呈现先降低后增大的规律,说明适当的烧结温度能够修复正极材料的表面缺陷,进而降低阻抗。

[0258] 通过 $(I_{006}+I_{102})/I_{101}$ 值评估正极材料六方密排结构的有序性,其结构有序性与正极材料性能之间具有紧密关系。根据实施例1、5、6的测试数据,在高温退火(即对复合材料进行烧结及烧结后的冷却过程)驱动下 Li^+ 从颗粒内部向表面扩散,随着二次烧结温度(即对复合材料进行烧结的温度)的增加,从颗粒内部向表面扩散更多的 Li^+ ,进而导致颗粒内部阳离子混排程度严重,结构有序性变差,当Ni原子占据锂层的位点时,101峰的强度迅速衰减,如表1所示,在一定范围内, $(I_{006}+I_{102})/I_{101}$ 值随二次烧结温度的增加逐渐变大。此外正极材料比表面积随二次烧结温度的增加逐渐减小,即 $(I_{006}+I_{102})/I_{101}$ 值与材料比表面积成反比关系。而比表面积越大,正极材料与电解液接触越充分,进而导致容量值增大,即 $(I_{006}+I_{102})/I_{101}$ 值与容量成反比关系。图7为本申请实施例1制得的正极材料的XRD图,如图7所示, (108) 与 (110) 衍射峰分裂明显,说明正极材料形成较好的层状结构,即 $(I_{006}+I_{102})/I_{101}$ 值与 (108) 和 (110) 衍射峰的位置 2θ 相减的绝对值 $|110-108|$ 成反比关系。故存在最优处理温度,使得 $(I_{006}+I_{102})/I_{101}$ 值达到最优值,正极材料的六方密排结构更加有序,进而使得正极材料具有最佳的电化学性能。

[0259] 此外适当多的多孔结构(即相对大的比表面积)可以有效缓解应力及改变微裂纹扩展路径,避免颗粒的粉碎,阻碍电解液渗入新的微裂纹界面并形成钝化膜造成活性锂离子损失、阻抗增加。在高温退火(即对复合材料进行烧结的过程)和随后的冷却过程中,扩散到表面的 Li^+ 与 O_2 、 CO_2 和 H_2O 分子反应,在样品表面形成 $LiOH$ 和 Li_2CO_3 ,参与残锂的形成,导致材料表面离子重排,即正极材料六方密排结构的有序性降低,破坏材料结构稳定性,进而使正极材料的容量及容量保持率快速衰减。此外表面过多的残碱会影响正极材料的加工性能,导致浆料出现“果冻”现象。另外表面自由锂有助于 Li^+ 的扩散,过低的自由锂及过高的

比表反而会导致阻抗的增加,故存在最优自由锂含量,即具有最优比表面积,使得正极材料具有最佳的电化学性能。如实施例1、5、6中正极材料具有明显差异的比表面积,实施例5具有最小的比表面积,在缓解应力及改变微裂纹扩展路径方面效果欠缺,同时其残碱最高,自由锂含量高,其 $(I_{006}+I_{102})/I_{101}$ 最大,即结构有序性最低,导致容量及循环性能在3者中最差;实施例6具有最大的比表面积,由于与电解液接触面积大,其容量较高,虽然可以有效缓解应力及改变微裂纹扩展路径,但过多的孔隙又容易引起裂纹的贯通,最终导致容量保持率大幅降低;实施例1具有适当的比表面积和自由锂含量,故具有较高的容量、倍率性能及循环稳定性。

[0260] 与实施例1相比,实施例11制得的正极材料,正极材料中第二包覆物的包覆厚度有所增加,尽管可以很好的阻隔正极材料与电解液的直接接触,增加正极材料的颗粒强度,提高正极材料的结构稳定性,但同时也会阻碍 Li^+ 的扩散,导致更高的 Li^+ 离子迁移势垒进而影响正极材料的倍率性能和容量保持率。

[0261] 与实施例1相比,实施例12制得的正极材料,正极材料中第二包覆物的包覆厚度太薄,正极材料的颗粒强度略微下降,在抵御HF对活性材料的腐蚀方面效果差进而影响到材料的容量保持率。

[0262] 与实施例1相比,实施例13制得的正极材料,正极材料中 $(I_{006}+I_{102})/I_{101}$ 的值小于0.6,尽管正极材料结构有序性增高,但正极材料的结构稳定性较实施例1有所下降,正极材料的电解液之间的副反应有所加剧,导致正极材料的容量和循环性能有所下降。

[0263] 与实施例1相比,实施例14制得的正极材料,正极材料中 $(I_{006}+I_{102})/I_{101}$ 的值大于0.85,正极材料颗粒内部阳离子混排程度较高,正极材料的结构有序性降低,导致正极材料的锂离子的脱嵌受阻;同时正极材料中 $|I_{110}-I_{108}|$ 的值小于0.39,正极材料的层状结构有所减弱, Li^+ 在体相结构及表层中的快速脱嵌减慢,导致正极材料的容量和循环性能有所下降。

[0264] 与实施例1相比,对比例1制得的正极材料表面没有包覆层,正极材料直接与电解液接触,正极活性物质与电解液之间的副反应严重,材料表面结构被破坏,二次颗粒晶间易开裂形成微裂纹,且微裂纹的扩展难以抑制,同时形成的微裂纹暴露了正极材料颗粒更多的活性位点与电解液发生副反应,进一步加速了正极材料结构的衰减,导致正极材料颗粒强度大幅降低,材料的结构稳定性下降,进而使得材料的容量衰减及循环性能下降。

[0265] 与实施例1相比,对比例2的正极材料在制备过程中没有添加第二包覆物,制得的正极材料二次颗粒表层的一次颗粒之间和/或表面没有第二包覆物的存在,正极材料颗粒强度降低,二次颗粒晶间开裂形成的微裂纹增多,使得正极材料与电解液之间的副反应加剧,进一步加速了正极材料结构的衰减,导致材料整体的结构稳定性和循环稳定性下降,进而降低了锂离子电池的循环性能。

[0266] 与实施例1相比,对比例3的正极材料在制备过程中没有添加第一金属氧化物,制得的正极材料一次颗粒表面没有第一包覆物,增大了正极材料与电解液之间的直接接触,正极材料与电解液之间副反应严重,降低了正极材料颗粒本体的电导率和锂离子迁移速率,从而降低了正极材料的电子及锂离子导电性能,增大电池电极中的过电位,正极材料表面的残碱增多,使得正极材料的循环性能及倍率性能降低。

[0267] 以上仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和

原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明保护的范围之内。

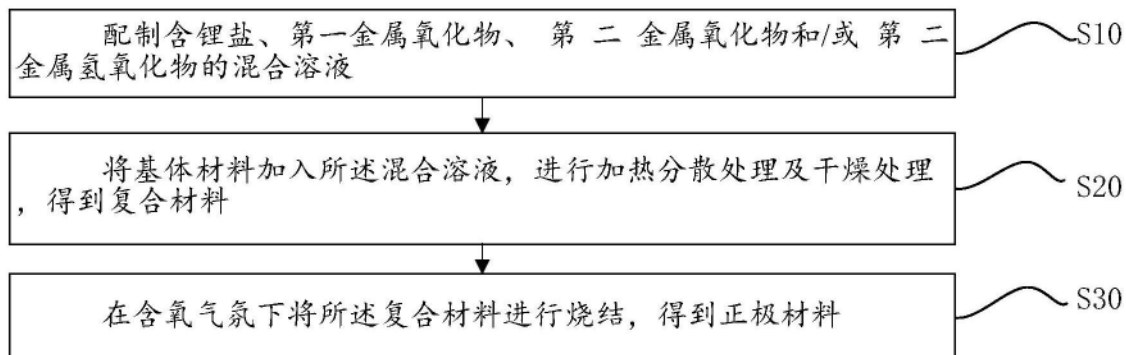


图1

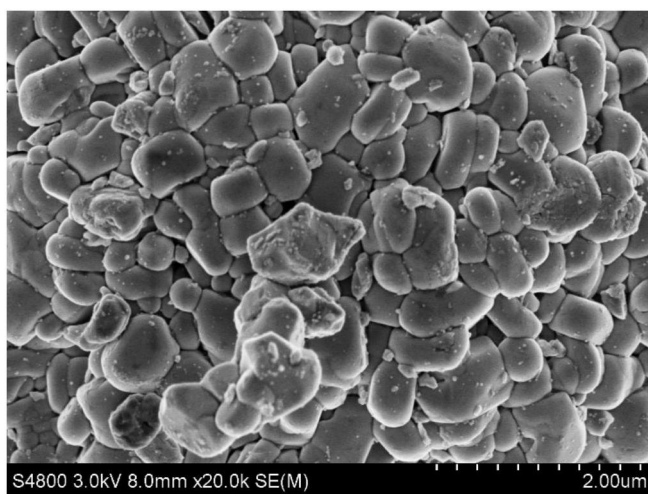


图2

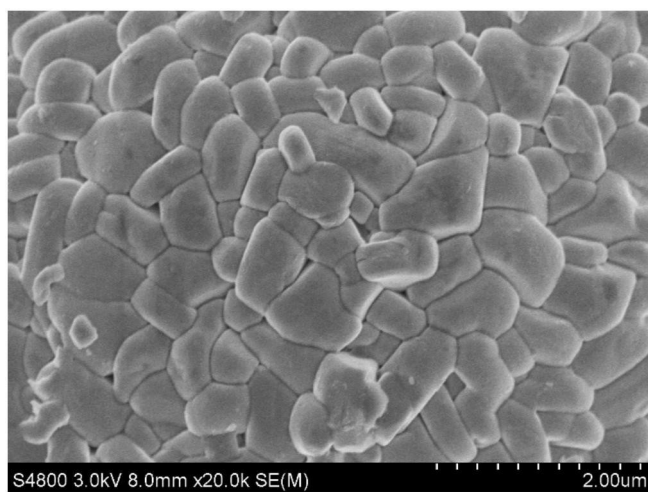


图3

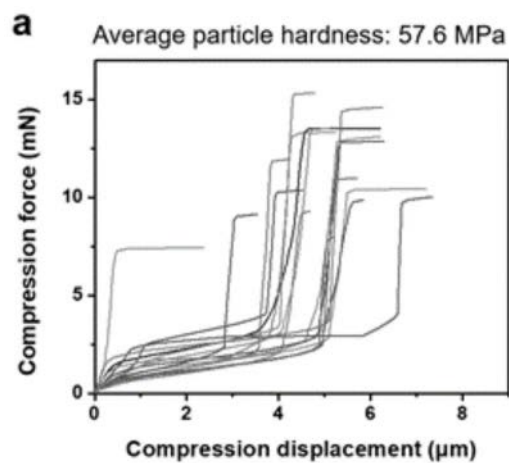


图4a

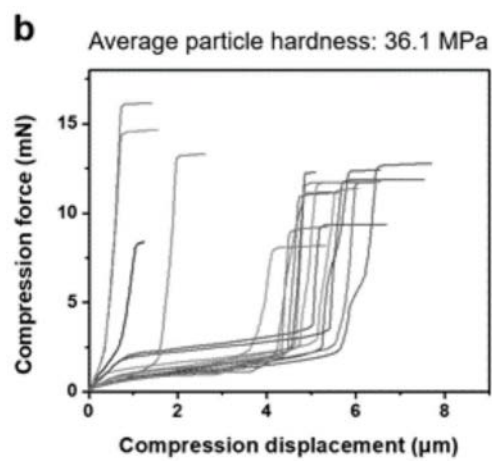


图4b

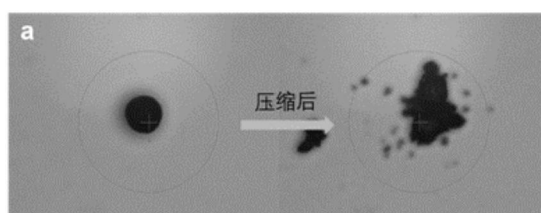


图5a

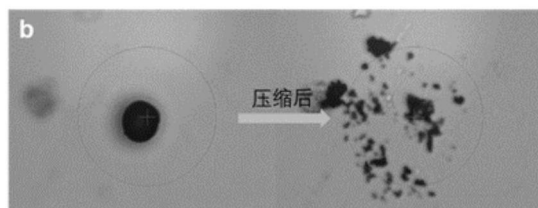


图5b

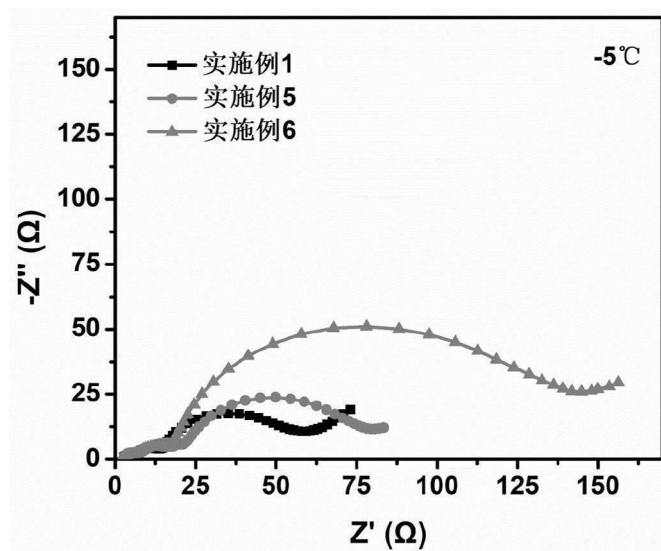


图6

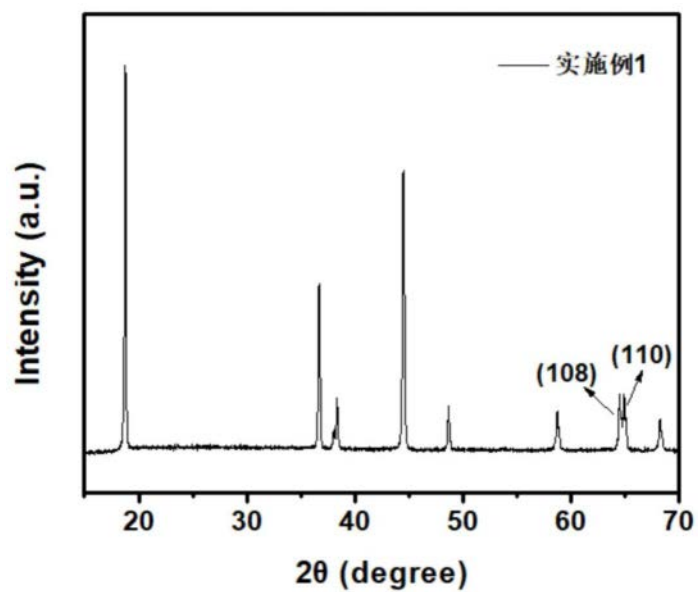


图7