



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 110233253 B

(45)授权公告日 2020.09.18

(21)申请号 201910576426.4

H01M 4/505(2010.01)

(22)申请日 2019.06.28

H01M 4/525(2010.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

H01M 4/62(2006.01)

申请公布号 CN 110233253 A

H01M 10/0525(2010.01)

(43)申请公布日 2019.09.13

G30B 1/02(2006.01)

G30B 29/16(2006.01)

(73)专利权人 中国科学院化学研究所

(56)对比文件

地址 100190 北京市海淀区中关村北一街2号

CN 108963210 A,2018.12.07

(72)发明人 郭玉国 盛航 石吉磊 张旭东
邹玉刚 殷雅侠

审查员 张雪

(74)专利代理机构 北京知元同创知识产权代理
事务所(普通合伙) 11535

代理人 刘元霞

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

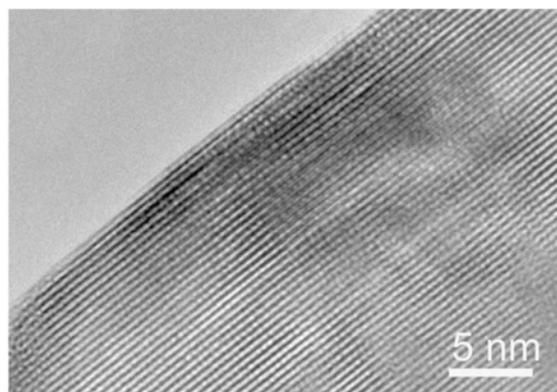
权利要求书2页 说明书8页 附图3页

(54)发明名称

一种二元掺杂的单晶三元正极材料及其制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种二元掺杂的单晶三元正极材料及其制备方法。所述二元掺杂的单晶三元正极材料的化学表达式为 $Li_{1+y+z}Ni_aCo_bMn_cA_yB_zO_2$, 其中 $1 > a > b \geq c > 0, a \geq 0.5$, 且 $a+b+c=1; 0.05 \geq y \geq 0.001, 0.005 \geq z \geq 0.0001$, 其中A为第一掺杂元素,选自Mg或Al中的至少一种;B为第二掺杂元素,选自Ti、V、B、Sb、La、Ta中的至少一种。本发明提供的单晶三元正极材料,通过调整掺杂物的种类和比例,得到一种综合性能优异的单晶三元正极材料。其放电比容量和循环稳定性均有一定程度的提升,而且4.3V氧释放温度较高,能满足锂电池应用的安全性。同时本发明二元掺杂的单晶三元正极材料的制备方法简单,原料易得,是一种适合大规模商业化生产的锂离子电池用单晶三元正极材料。



1. 一种二元掺杂的单晶三元正极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1、将三元正极材料前驱体、含第一掺杂元素的第一掺杂物和含第二掺杂元素的第二掺杂物混合均匀,通过喷雾干燥的方式得到固体粉末;

S2、将S1得到的固体粉末和锂盐混合均匀,在氧气或空气气氛下,在680-1000℃进行烧结,烧结时间20-50小时,得到二元掺杂的单晶三元正极材料;

所述二元掺杂的单晶三元正极材料,其化学表达式为 $\text{Li}_{1+y+z}\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{A}_y\text{B}_z\text{O}_2$,其中 $1 > a > b \geq c > 0$, $a \geq 0.5$, 且 $a+b+c=1$; $0.05 \geq y \geq 0.001$, $0.005 \geq z \geq 0.0001$, 其中A为第一掺杂元素,选自Mg或Al中的至少一种;B为第二掺杂元素,选自Ti、V、B、Sb、La、Ta中的至少一种;

所述烧结是采用分阶段升温 and 降温的烧结程序:是将锂盐、三元正极材料前驱体和第一固体添加剂混合均匀,还加入第二固体添加剂,进行分阶段烧结,分阶段烧结分为多个升温阶段和一个降温阶段,升温阶段的烧结温度在680-1000℃,降温阶段的烧结温度为600-800℃。

2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述二元掺杂的单晶三元正极材料化学表示中, $1 > a > b \geq c > 0$, $a \geq 0.6$, $0.02 \geq y \geq 0.005$, $0.001 \geq z \geq 0.0002$ 。

3. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述三元正极材料前驱体选自 $\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{CO}_3$ 或 $\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Al}_c(\text{OH})_2$, 其中 $1 > a > b \geq c > 0$, $a \geq 0.5$ 。

4. 如权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述三元正极材料前驱体选自为 $\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.07}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 。

5. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述第一掺杂物为九水合硝酸铝、乙酸铝、氢氧化铝、草酸铝水合物、氯化铝、氧化铝、氧化镁、硬脂酸铝、二水草酸镁、氢氧化镁、三水磷酸氢镁、氢氧化镁、碳酸镁、六水氯化镁、硬脂酸镁中的一种或者多种;和第二掺杂物为Ti、V、B、Sb、La、Ta的盐、氢氧化物或氧化物的形式。

6. 如权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述盐为羧酸盐。

7. 如权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述羧酸盐选自乙酸盐、草酸盐或脂肪酸盐。

8. 如权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述脂肪酸选自硬脂酸盐、三异硬脂酸异丙氧盐或碱式二十碳五烯酸盐。

9. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述三元正极材料前驱体、第一掺杂物和第二掺杂物的摩尔比为 $1:0.001-0.05:0.0001-0.005$ 。

10. 如权利要求9所述的制备方法,其特征在于,所述三元正极材料前驱体、第一掺杂物和第二掺杂物的摩尔比为 $1:0.005-0.02:0.0002-0.001$ 。

11. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述锂盐选自一水合氢氧化锂、碳酸锂、醋酸锂、硝酸锂、硫酸锂中的至少一种;

所述第一固体添加剂为AB型物质,AB型物质中A为金属阳离子,选自钠、钾、铵、钙或镁;B为含有羧基的阴离子;第二固体添加剂是金属有机骨架,选自ZIF-8、ZIF-67、MIL-53和MOF-5的至少一种;

所述锂盐、三元正极材料前驱体和第一固体添加剂的摩尔比为 $1-1.1:1:0.1-1$;所述固体添加剂AB型物质和金属有机骨架的质量比为 $3-10:1$ 。

12. 如权利要求11所述的制备方法,其特征在于,所述含有羧基的阴离子选自甲酸根、乙酸根、草酸根、苯甲酸根、马来酸根和柠檬酸酸根的至少一种。

13. 如权利要求11所述的制备方法,其特征在于,所述锂盐、三元正极材料前驱体和第一固体添加剂的摩尔比为1-1.1:1:0.2-0.4;所述固体添加剂AB型物质和金属有机骨架的质量比为4-8:1。

一种二元掺杂的单晶三元正极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池技术领域,特别是涉及一种二元掺杂的单晶三元正极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池自1991年经索尼公司成功商业化应用以来,一直在不断地向前发展。锂离子电池因其具有能量密度高、循环寿命长、绿色环保等优越的特性,被认为是新能源领域能源存储器件和动力电源的不二之选;其中为进一步减少烧油类汽车所带来的环境污染,以电为驱动力的电动汽车应运而生,这要求动力电源中的电池在有限的空间,可控的质量范围内,尽可能的携带高品质的电能。目前商业化的锂离子电池正极材料种类主要为:磷酸铁锂(LiFePO₄)、锰酸锂(LiMn₂O₄)、钴酸锂(LiCoO₂)和镍钴锰(铝)酸锂(三元正极材料, LiNi_xCo_yB_{1-x-y}O₂, 0 ≤ x, y ≤ 1, B为Mn或者Al),而三元正极材料以其较高的电压平台和较大的实际放电比容量,质量能量密度也更高、放电过程中释放的能量较之其他正极材料品质更高,同时安全性能好,结构稳定,成本低,因此它成为了电动汽车中动力电池正极材料的首选。然而在高电压的使用条件下,三元正极材料在电解液的催化下不稳定,过渡金属Ni、Co、Mn会与电解液发生副反应,导致界面不稳定甚至被破坏。另外,也有文献报道在前驱体重添加一些金属元素,可以改善晶格结构,提高结构稳定性,进而提高正极材料的容量和循环稳定性。

[0003] 现有技术中为了解决上述问题,一般都集中在对三元正极材料进行掺杂,掺杂主要包括体相掺杂和表面掺杂。但这些掺杂都存在一定缺陷:掺杂引入的非活性物质元素会导致电池的容量下降,而且一般掺杂后的三元正极材料多为球形二次颗粒,掺杂也局限于二次颗粒的表面,而一次颗粒并没有有效地参与到掺杂过程中去,其高电压下电池的循环稳定性和安全性仍有待提高。因此,现有技术对三元正极材料进行掺杂的技术中,除了掺杂步骤中对掺杂物质和掺杂方法上需要改进,掺杂后三元正极材料形成大粒径的一次颗粒,即形成单晶三元正极材料少有研究。比如CN103296249A、CN108545785A中记载的方法。但这些掺杂方法中,往往掺杂元素在正极材料中分布并不均匀,进而其容量和稳定性也会受到影响,掺杂后也无法形成大粒径的单晶三元正极材料。

发明内容

[0004] 鉴于以上问题,本发明的目的在于提供一种二元掺杂的单晶三元正极材料,所述单晶三元正极材料具有更高的容量,更好的循环稳定性。通过将主体掺杂元素和另一种非主体掺杂元素定向引入到前驱体表面,以便于能够在不影响材料放电比容量的情况下,使得两种元素能够协同稳定锂电池单晶三元结构中锂离子层和过渡金属层,其目的均在于满足锂离子电池正极材料高安全性的前提下,提高正极材料的放电比容量和使用寿命。

[0005] 本发明的目的通过以下技术方案实现:

[0006] 一种二元掺杂的单晶三元正极材料,其特征在于,化学表达为Li_{1+y+}

$z\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{A}_y\text{B}_z\text{O}_2$, 其中 $1 > a > b \geq c > 0$, $a \geq 0.5$, 且 $a+b+c=1$; $0.05 \geq y \geq 0.001$, $0.005 \geq z \geq 0.0001$, 其中A为第一掺杂元素, 选自Mg或Al中的至少一种; B为第二掺杂元素, 选自Ti、V、B、Sb、La、Ta中的至少一种。

[0007] 优选地, 所述单晶三元正极材料化学表达为 $\text{Li}_{1+y+z}\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{A}_y\text{B}_z\text{O}_2$, 其中 $1 > a > b \geq c > 0$, $a \geq 0.6$, $0.02 \geq y \geq 0.005$, $0.001 \geq z \geq 0.0002$ 。

[0008] 本发明还提供了所述二元掺杂的单晶三元正极材料的制备方法, 包括以下步骤:

[0009] S1、将三元正极材料前驱体、含第一掺杂元素的第一掺杂物和含第二掺杂元素的第二掺杂物混合均匀, 通过喷雾干燥的方式得到固体粉末;

[0010] S2、将S1得到的固体粉末和锂盐混合均匀, 在氧气或空气气氛下, 在680-1000℃进行烧结, 烧结时间20-50小时, 得到单晶三元正极材料。

[0011] 所述三元正极材料前驱体没有特别的限定, 锂电池领域常用的三元正极材料前驱体即可, 一般为NCM前驱体, 即含有Ni、Co和Mn的前驱体, 其中部分或全部的Mn元素还可以被铝元素代替。比如 $\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{CO}_3$ 或 $\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Al}_c(\text{OH})_2$, 其中 $1 > a > b \geq c > 0$, 优选地, $a \geq 0.5$ 。三元正极材料前驱体可以举出的例子包括但不限于: $\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.07}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 等。

[0012] 进一步的, 所述第一掺杂物为九水合硝酸铝、乙酸铝、氢氧化铝、草酸铝水合物、氯化铝、氧化铝、氧化镁、硬脂酸铝、二水草酸镁、氢氧化镁、三水磷酸氢镁、氢氧化镁、碳酸镁、六水氯化镁、硬脂酸镁中的一种或者多种; 和/或第二掺杂物为Ti、V、B、Sb、La、Ta的盐、氢氧化物或氧化物的形式, 其中金属的盐优选为羧酸盐, 比如乙酸盐、草酸盐、脂肪酸盐、优选为脂肪酸盐, 比如硬脂酸盐、三异硬脂酸异丙氧盐、碱式二十碳五烯酸盐。

[0013] 所述混合均匀是将混合物和溶剂混合后, 充分研磨, 混合均匀。所述溶剂为水、醇类溶剂中的一种或两种的混合, 所述醇类溶剂选自甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、乙二醇、丙二醇和丁二醇中的至少一种。溶剂的用量没有特别限定, 只要能将前驱体和掺杂物质均匀地混合即可, 比较适合的溶剂用量为三元正极材料质量的1-5倍。所述研磨的设备没有特别限定, 只要能使各物质充分混合均匀即可, 研磨设备的例子包括但不限于气流粉碎机器, 球磨机, 砂磨机。

[0014] 优选地, 三元正极材料前驱体、第一掺杂物和第二掺杂物的摩尔比为1:0.001-0.05:0.0001:0.005, 更为优选地, 三元正极材料前驱体、第一掺杂物和第二掺杂物的摩尔比为1:0.005-0.02:0.0002:0.001。

[0015] S3中所述烧结是指在氧气气氛下于680-1000℃烧结20-50小时。优选地, 采用分阶段升温 and 降温的烧结程序。烧结程序具体可以参考申请人在前的专利申请201910492703.3中的方法。是将锂盐、三元正极前驱体和第一固体添加剂混合均匀, 进行分阶段烧结, 分阶段烧结分为多个升温阶段和一个降温阶段, 升温阶段的烧结温度在680-1000℃, 降温阶段的烧结温度为600-800℃。

[0016] 所述锂盐选自一水合氢氧化锂、碳酸锂、醋酸锂、硝酸锂、硫酸锂中的至少一种。

[0017] 所述第一固体添加剂为AB型物质, AB型物质中A为金属阳离子, 选自钠、钾、铵、钙和镁; B为含有羧基的阴离子, 具体可以选自甲酸根、乙酸根、草酸根、苯甲酸根、马来酸根和柠檬酸根的至少一种; 可选地, 还可以加入第二固体添加剂, 第二固体添加剂是金属有机骨架, 选自ZIF-8、ZIF-67、MIL-53和MOF-5的至少一种。

[0018] 更为具体的烧结程序包括以下步骤：

[0019] 1、取一定量的锂盐、混合掺杂物的三元正极前驱体和第一固体添加剂，混合均匀；可选地，还可以加入第二固体添加剂；

[0020] 2、将步骤1中所获得的混合物料在氧气或空气气氛下，采用分阶段烧结工艺：共进行m次烧结，其中 $3 \leq m \leq 10$ ，优选为 $3 \leq m \leq 6$ ，最优选 $m=5$ ；先进行m-1次升温的烧结阶段，再进行第m次的降温烧结，其中m-1次的升温阶段以一定的升温速率至该阶段的目标温度，保温后再进行下一阶段的烧结；直到第m次烧结，降温至目标温度后保温，烧结结束；

[0021] 3、自然冷却降温后，最终得到高能量密度单晶颗粒三元正极材料。

[0022] 所述锂盐、三元正极前驱体和第一固体添加剂的摩尔比为1-1.1:1:0.1-1，优选为1-1.1:1:0.2-0.4；所述固体添加剂AB型物质和金属有机骨架的质量比3-10:1，优选为4-8:1。

[0023] 优选地，升温阶段的升温速率为 $5-15^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ，升温阶段中起始烧结温度为 $400-700^{\circ}\text{C}$ ，升温至 $680-1000^{\circ}\text{C}$ ，再进行第m次的降温烧结，烧结温度为 $600-800^{\circ}\text{C}$ ；和/或控制每个升温阶段的升温速率相差不超过20%，烧结阶段总的保温时间为20-50小时，每个阶段的保温时间相差不超过20%。

[0024] 本发明还提供一种锂离子电池，包括权利要求上述二元掺杂的单晶三元正极材料。

[0025] 相比于现有技术，本发明取得的有益效果是：

[0026] 一、通过选择性的调控二元掺杂的第一掺杂元素和第二掺杂元素的种类和配比；同时优化掺杂方式，使掺杂物向的包覆在前驱体表面，掺杂元素能定向地掺杂进入单晶正极的晶体结构中，最终得到一种具有稳定的循环性能的单晶三元正极材料，该方法简单实用，适用于所有商业化。

[0027] 二、在不影响材料放电比容量的情况下，使得两种元素能够协同稳定锂电池单晶三元结构中锂离子层和过渡金属层，其目的均在于满足锂离子电池正极材料高安全性的前提下，提高正极材料的放电比容量和使用寿命。

[0028] 三、通过特定的分阶段升温、降温的烧结程序，配合固体添加剂，可以得到一次颗粒粒径在 $2\mu\text{m}$ 以上的二元掺杂单晶三元正极材料，相比于非单晶正极材料，本发明得到的单晶正极材料副反应少，能量密度大，而且各元素分散均匀，作为锂电池正极材料高度稳定，长时间运行容量也不会衰减。

[0029] 四、发明人预料不到地发现，在选择具有一定表面活性的第二掺杂物，可以使第二掺杂元素更为均匀的掺杂在正极材料的晶格中，进而能够更好地起到稳定晶格结构、抑制结构转变及氧脱出的作用。

附图说明

[0030] 图1为实施例1制得二元掺杂单晶三元锂电正极材料的扫描电镜图。

[0031] 图2为实施例1制得二元掺杂单晶三元锂电正极材料的高分辨透射电镜图。

[0032] 图3是本发明制得的二元掺杂单晶三元锂电正极材料的放大生产图。

[0033] 图4为实施例1制备得到的三元锂离子电池正极材料在0.1C下充放电比容量图。

[0034] 图5为实施例1制备得到的三元锂离子电池正极材料在1C下充放电比容量图。

[0035] 图6为实施例1制备得到的三元锂离子电池正极材料在4.3V条件下的DSC曲线图。

具体实施方式

[0036] 下面结合具体实施例对本发明作进一步说明,但本发明并不限于以下实施例。除非另有定义,下文中所使用的所有专业术语与本领域技术人员通常理解的含义相同。本文中所使用的专业术语只是为了描述具体实施例的目的,并不是旨在限制本发明的保护范围。

[0037] 下述实施例中所述实验方法,如无特殊说明,均为常规方法;所述试剂和材料,如无特殊说明,均可从商业途径获得。

[0038] 实施例1、

[0039] 首先将 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 三元正极前驱体、第一掺杂物乙酸铝、第二掺杂物草酸钛通过球磨机混合均匀,通过喷雾干燥得到固体粉末,其中三元正极前驱体、乙酸铝、草酸钛的摩尔比为1:0.02:0.001;将上述得到的固体粉末、一水合氢氧化锂和碳酸锂的锂盐混合物,以及第一固体添加剂柠檬酸钠混合均匀后进行烧结,其中一水合氢氧化锂的锂摩尔占混合物中锂摩尔比的比值为0.95,锂盐、三元正极前驱体和第一固体添加剂加入的摩尔比为1.03:1:0.3。烧结程序具体是将混合物置于氧气体积占比95%的氧气气氛炉中,以 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率,升温至 500°C ,保温8h;再以 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升温至 650°C ,保温8h;再以 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升温至 800°C ,保温8h;再以 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 900°C ,保温8h,再降温至 700°C ,保温6h,一共为五次烧结,结束烧结过程。自然冷却降温后,得到一次颗粒粒径大的NCM 811二元掺杂单晶三元锂电正极材料。

[0040] 实施例2

[0041] 按照和实施例1相同的操作条件和步骤制备二元掺杂单晶三元锂电正极材料,区别在于第一掺杂物替换为氢氧化铝。

[0042] 实施例3

[0043] 按照和实施例1相同的操作条件和步骤制备二元掺杂单晶三元锂电正极材料,区别在于第一掺杂物替换为氧化镁。

[0044] 实施例4

[0045] 按照和实施例1相同的操作条件和步骤制备二元掺杂单晶三元锂电正极材料,区别在于第一掺杂物替换为硬脂酸镁。

[0046] 实施例5

[0047] 按照和实施例1相同的操作条件和步骤制备二元掺杂单晶三元锂电正极材料,区别在于第二掺杂物替换为三异硬脂酸异丙氧钛盐。

[0048] 实施例6

[0049] 按照和实施例1相同的操作条件和步骤制备二元掺杂单晶三元锂电正极材料,区别在于第二掺杂物替换为碱式二十碳五烯酸锌。

[0050] 实施例7

[0051] 按照和实施例1相同的操作条件和步骤制备二元掺杂单晶三元锂电正极材料,区别在于第二掺杂物替换为氧化硼。

[0052] 实施例8

[0053] 按照和实施例5相同的操作条件和步骤制备二元掺杂单晶三元锂电正极材料,区别在于烧结前,还加入第二固体添加剂ZIF-67,其中第一固体添加剂柠檬酸钠和ZIF-67的质量比为5:1。

[0054] 实施例9

[0055] 按照和实施例1相同的操作条件和步骤制备二元掺杂单晶三元锂电正极材料,区别在于三元正极前驱体、乙酸铝、草酸钛的摩尔比为1:0.01:0.0005。

[0056] 实施例10

[0057] 按照和实施例1相同的操作条件和步骤制备二元掺杂单晶三元锂电正极材料,区别在于三元正极前驱体、乙酸铝、草酸钛的摩尔比为1:0.005:0.0002。

[0058] 实施例11

[0059] 按照和实施例1相同的操作条件和步骤制备二元掺杂单晶三元锂电正极材料,区别在于三元正极前驱体替换为 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 。

[0060] 对比例1

[0061] 将 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 三元正极前驱体、一水合氢氧化锂和碳酸锂的锂盐混合物,以及第一固体添加剂柠檬酸钠混合均匀后进行烧结,其中一水合氢氧化锂的锂摩尔占混合物中锂摩尔比的比值为0.95,锂盐、三元正极前驱体和第一固体添加剂加入的摩尔比为1.03:1:0.3。烧结程序具体是将混合物置于氧气体积占比95%的氧气气氛炉中,以 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率,升温至 500°C ,保温8h;再以 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升温至 650°C ,保温8h;再以 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升温至 800°C ,保温8h;再以 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 900°C ,保温8h,再降温至 700°C ,保温6h,一共为五次烧结,结束烧结过程。自然冷却降温后,得到一次颗粒粒径大的NCM 811二元掺杂单晶三元锂电正极材料。

[0062] 也即对比例1不加入掺杂物,其它与实施例1相同。

[0063] 对比例2

[0064] 按照和实施例1相同的操作条件和步骤制备二元掺杂单晶三元锂电正极材料,区别在于不加入第二掺杂物。

[0065] 对比例3

[0066] 按照和实施例1相同的操作条件和步骤制备二元掺杂单晶三元锂电正极材料,区别在于烧结程序为以 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升温至 800°C ,保温30h,再降温至 700°C ,保温6h,结束烧结过程。自然冷却降温后,得到二元掺杂的三元锂电正极材料。

[0067] 对比例4

[0068] 按照和实施例1相同的操作条件和步骤制备二元掺杂单晶三元锂电正极材料,区别在于不加入固体添加剂。

[0069] 应用例1 锂离子电池用高体积比能量单晶三元正极材料表征

[0070] 用扫描电子显微镜(JEOL-6701F)表征了该锂离子电池用锂离子电池用单晶层状正极材料高循环稳定性元正极材料。用粉末X射线衍射仪(Rigaku DmaxrB,CuK α 射线)分析了锂离子电池正极材料的晶体结构。

[0071] 图1为实施例1制得二元掺杂单晶三元锂电正极材料的扫描电镜图,从图中可以看出所得正极材料形貌均一,一次颗粒大于2微米,说明本发明提供的二元掺杂方法不会降低一次颗粒的粒径。图2为实施例1制得二元掺杂单晶三元锂电正极材料的高分辨透射电镜

图,说明二元掺杂较好的维持了材料的层状结构,且抑制了表面(岩盐相)杂相的生成。图3是本发明制得的锂离子电池正极材料的放大生产图,说明该材料可以产业化生产,具有商业价值。

[0072] 应用例2

[0073] 将实施例制备得到的三元锂离子电池正极材料、炭黑、聚偏氟乙烯粘结剂以质量比为:8:1:1混合配成浆料,均匀地涂敷到涂炭的铝箔集流体得到正极膜片,以金属锂片作为负极,聚丙烯微孔膜(Celgard 2400)作为隔膜,1mol/L LiPF_6 (溶剂为体积比1:1:1的碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)和碳酸二乙酯(DEC)的混合液)作为电解液,在氩气保护的手套箱中组装成2032纽扣电池。将装配的电池在蓝电充放电测试仪上进行恒流充放电测试,电压范围3-4.3V,测试温度为25℃。

[0074] 图4为实施例1制备得到的三元锂离子电池正极材料按照上述方法组装的锂离子电池,在0.1C下充放电比容量图。图5为实施例1制备得到的三元锂离子电池正极材料按照上述方法组装的锂离子电池,在1C下充放电比容量图。说明本发明制得的三元锂离子电池正极材料循环稳定性能较好。200圈容量保持率为91.2%。图6为实施例1制备得到的三元锂离子电池正极材料在4.3V条件下的DSC曲线图,从图中可以看出本发明提供的三元锂离子电池正极材料安全性好,氧释放温度大于250℃。

[0075] 将实施例和对比例的正极材料的性能按照上述方法进行测试,结果如下表1所示:

[0076] 表1

标号	0.1 C 放电比 容量 (mA h g ⁻¹)	1 C 循环 200 圈 容量保持率 (%)	4.3 V 氧释放 温度 (°C)
实施例 1	198	91.2	251
实施例 2	197	90.8	255
实施例 3	198	90.6	246
实施例 4	197	90.4	248
实施例 5	202	93.8	255
实施例 6	202	94.2	253
实施例 7	197	89.4	248
实施例 8	205	94.3	255
实施例 9	199	91.1	253
实施例 10	194	88.6	251
实施例 11	162	91.3	252
对比例 1	154	78.1	252
对比例 2	178	82.0	251
对比例 3	157	83.4	250
对比例 4	176	81.2	234

[0079] 从表1数据可以看出,本发明提供的二元掺杂的单晶三元正极材料,通过调整掺杂物的种类和比例,得到一种综合性能优异的单晶三元正极材料。其放电比容量和循环稳定性均有一定程度的提升,而且4.3V氧释放温度较高,能满足锂电池应用的安全性。同时本发明二元掺杂的单晶三元正极材料的制备方法简单,原料易得。是一种适合大规模商业化生产的锂离子电池用单晶三元正极材料。

[0080] 上述内容仅为本发明的优选实施例,并非用于限制本发明的实施方案,本领域普通技术人员根据本发明的主要构思和精神,可以十分方便地进行相应的变通或修改,因此本发明的保护范围应以权利要求书所要求的保护范围为准。本发明实施例中采用的商业化三元正极材料前驱体为NCM的811和622比例,但需要强调的是,本发明核心在于对三元正极材料的二元掺杂方法,而不是对三元正极材料的筛选。本发明提供的二元掺杂方法适用范

围广,对商业化的常规三元正极材料前驱体均可以采用本发明方法进行掺杂。

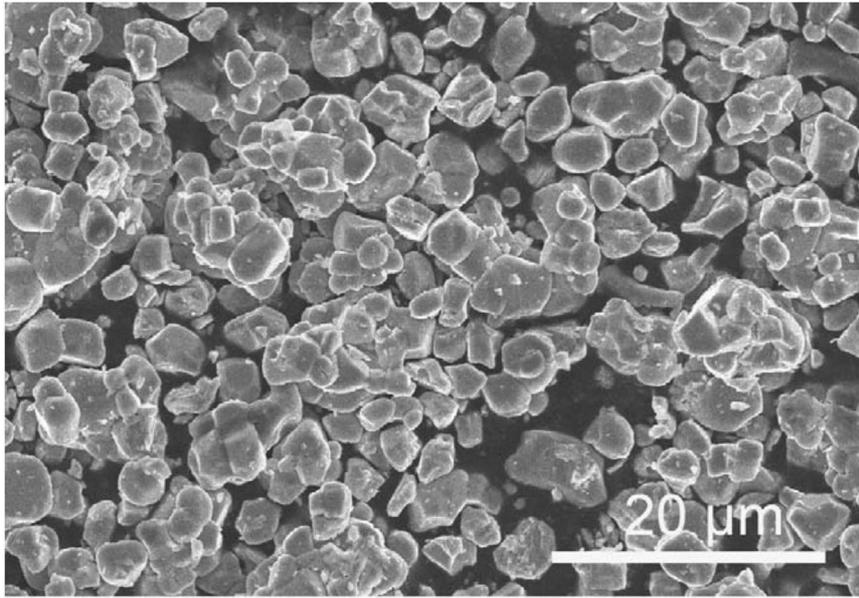


图1

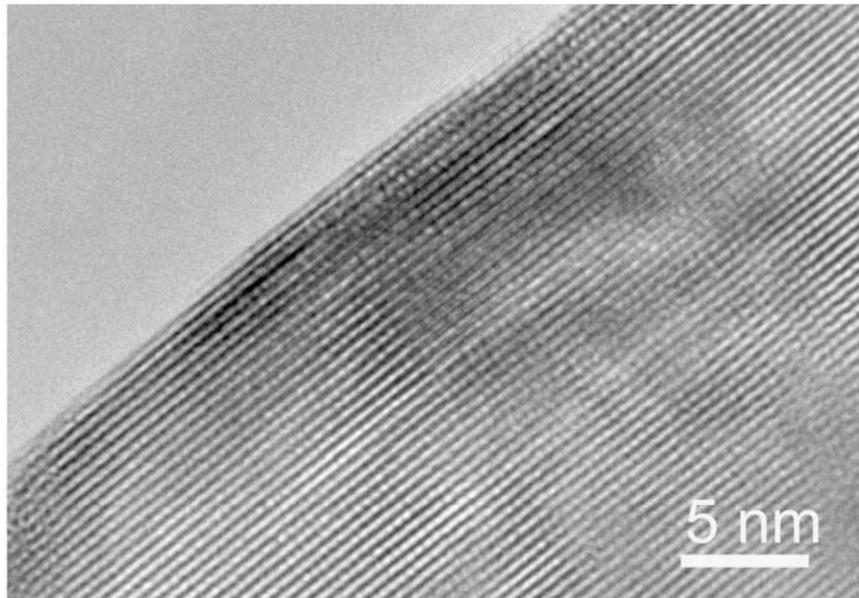


图2

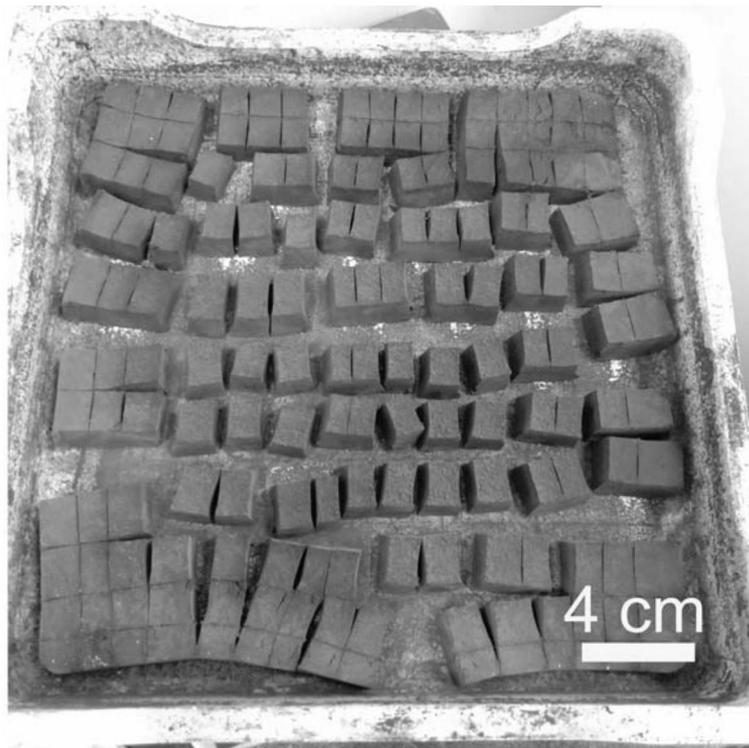


图3

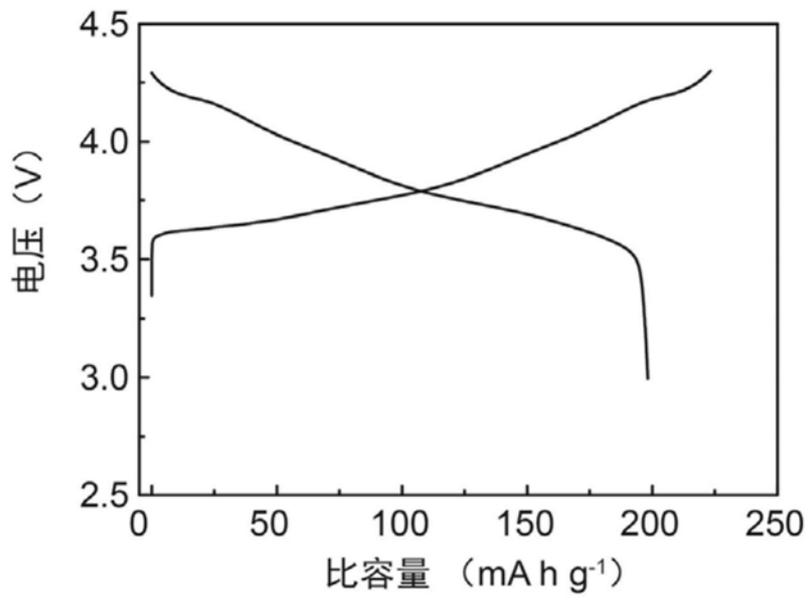


图4

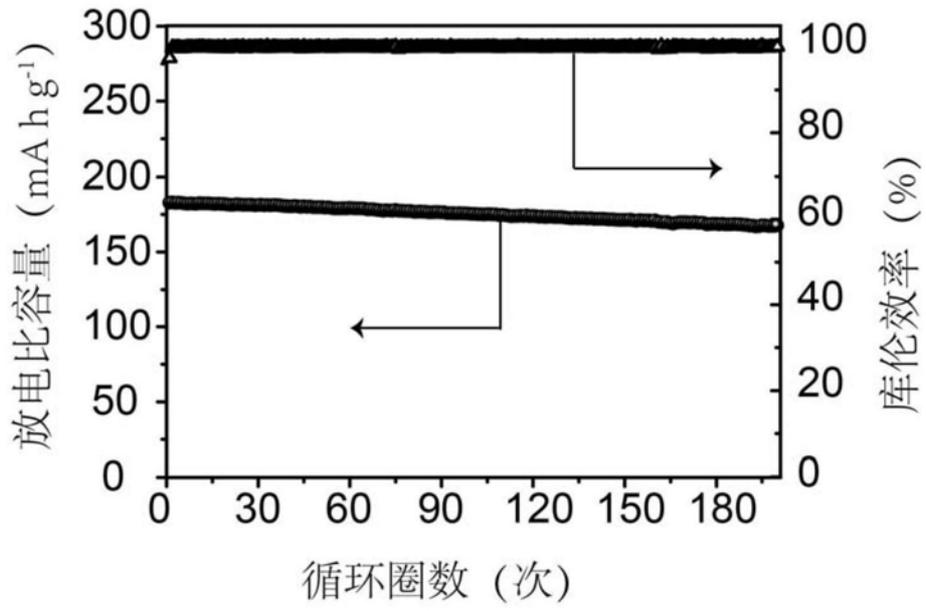


图5

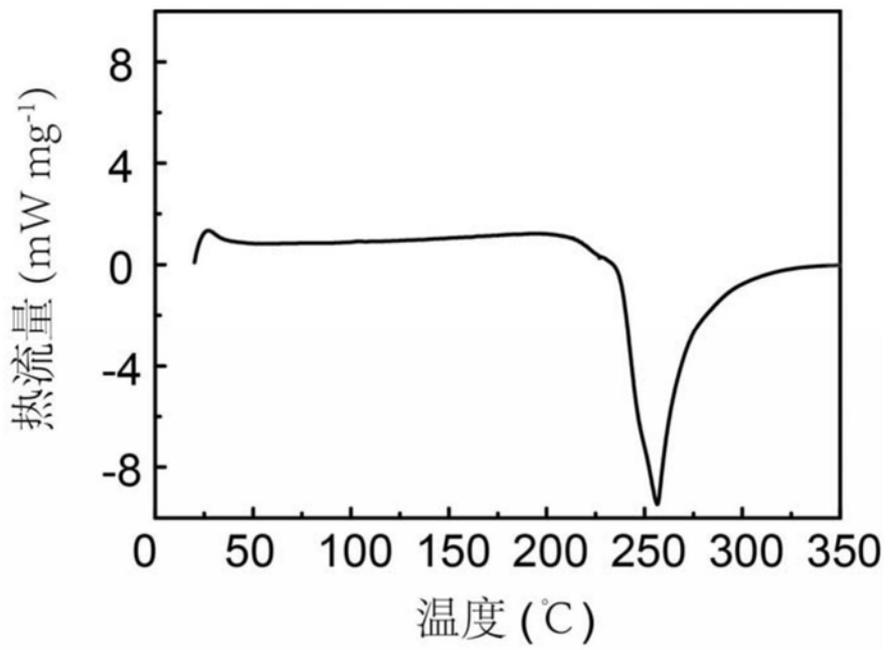


图6