



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108269970 B

(45)授权公告日 2020.01.03

(21)申请号 201611268665.6

H01M 10/42(2006.01)

(22)申请日 2016.12.31

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 108269970 A

US 2009068561 A1,2009.03.12,  
CN 105304893 A,2016.02.03,  
CN 105378985 A,2016.03.02,说明书第  
[0032]-[0054]段.

(43)申请公布日 2018.07.10

CN 104241633 A,2014.12.24,全文.

(73)专利权人 北京当升材料科技股份有限公司  
地址 100160 北京市丰台区南四环西路188  
号总部基地18区21号

Jin-Wook Ju等.Optimization of Layered  
Cathode Material with Full Concentration  
Gradient for Lithium-Ion Batteries.《The  
Journal of Physical Chemistry C》.2013,第  
118卷第175-182页.

(72)发明人 王竞鹏 刘亚飞 陈彦彬 张学全  
冯海兰

Sung-Jun Yoon等.Improved Performances  
of Li[Ni0.65Co0.08Mn0.27]O2 Cathode  
Material with Full Concentration Gradient  
for Li-Ion Batteries.《Journal of The  
Electrochemical Society》.2014,第162卷(第2  
期),第A3059-A3063页.

(74)专利代理机构 北京润平知识产权代理有限  
公司 11283

代理人 王崇

审查员 胡菁菁

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

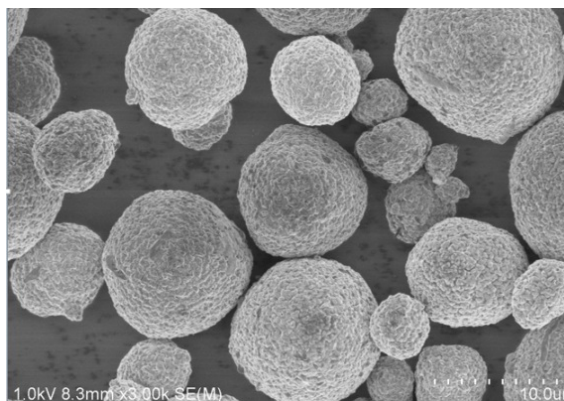
权利要求书2页 说明书7页 附图4页

## (54)发明名称

一种新型锂离子电池梯度正极材料及其制备方法

## (57)摘要

本发明公开了一种新型锂离子电池梯度正极材料及其制备方法,该材料的平均组成如式:  
 $Li_{0.3+\delta}Ni_xCo_yMn_zG_{1-x-y-z}O_2$ ,  $0 \leq \delta \leq 0.9$ ,  $0.6 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 0.4$ ,  $0 \leq z \leq 0.4$ , G为La、Cr、Mo、Ca、Fe、Hf、Ti、Zn、Y、Zr、W、Nb、Sm、V、Mg、B、Al中的一种或多种,其中掺杂元素G的含量从颗粒核心到表面持续增大,并在表面富集。本发明根据不同元素的沉淀规律进行掺杂元素优化分配,在前驱体制备过程中,通过调整不同沉淀阶段掺杂元素含量来保证材料内部晶体结构达到最优化,提高现有高镍材料的加工性能与循环寿命。此过程连续可控,操作简单,成本低,适合大规模生产。



1. 一种新型锂离子电池梯度正极材料的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

(1) 采用可溶性的Ni、Co、Mn过渡金属盐为原料,按照一定比例配制过渡金属盐混合溶液,加入原料罐,并通过外加不同浓度的过渡金属盐溶液的方式调整材料中各过渡金属离子的比例;

(2) 采用至少两个不同浓度的掺杂元素G的溶胶分罐,将不同浓度的掺杂元素G的溶胶加入掺杂元素总罐,通过控制掺杂元素G的溶胶的流速及掺杂元素总罐中液体的体积对掺杂元素总罐中的掺杂元素进行调控,进而控制材料中的掺杂元素含量逐渐增大;

(3) 将原料罐中溶液、掺杂元素总罐中溶液、沉淀剂和络合剂,以并流的方式连续加入带搅拌的反应器中,控制掺杂元素的摩尔比例呈梯度变化;在通入惰性气体条件下,控制反应器温度为30~70℃,pH值8.0~12.5,连续反应时间为10~40h;

(4) 将步骤(3)得到的产物取出,过滤、水洗后,进行烘干处理,得到前驱体;

(5) 将前驱体与一定化学计量比的锂源材料进行混料处理,放入气氛烧结炉中进行烧结,温度控制在300~900℃,时间为5~40h,对烧结产物进行筛分,得到新型锂离子电池梯度正极材料;

所述新型锂离子电池梯度正极材料的平均组成如式: $\text{Li}_{0.3+\delta}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{G}_{1-x-y-z}\text{O}_2$ ,  $0 \leq \delta \leq 0.9$ ,  $0.6 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 0.4$ ,  $0 \leq z \leq 0.4$ , G为La、Cr、Mo、Ca、Fe、Hf、Ti、Zn、Y、Zr、W、Nb、Sm、V、Mg、B、Al中的一种或多种,掺杂元素G的含量从颗粒核心到表面逐渐增大,并在表面富集。

2. 根据权利要求1所述的新型锂离子电池梯度正极材料的制备方法,其特征在于步骤(1)中所述过渡金属盐混合溶液中Ni、Co、Mn的总浓度为0.5~3.5mol/L。

3. 根据权利要求1所述的新型锂离子电池梯度正极材料的制备方法,其特征在于步骤(3)中所述的沉淀剂为氢氧化钠、氢氧化钾中的一种或两种;络合剂为氨水或者铵盐中的一种或两种;惰性气体为氮气、氩气中的一种或两种。

4. 根据权利要求2所述的新型锂离子电池梯度正极材料的制备方法,其特征在于步骤(3)中所述并流的方式通过精密进料系统连续加入反应器,实时监控pH值为9.5~12,反应体系的温度为30~65℃。

5. 根据权利要求2所述的新型锂离子电池梯度正极材料的制备方法,其特征在于步骤(3)中所述并流加入反应器中的还包括表面活性剂,其中表面活性剂为聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、十二烷基硫酸钠中的一种或几种。

6. 根据权利要求2所述的新型锂离子电池梯度正极材料的制备方法,其特征在于步骤(3)中所述并流加入反应器中的还包括抗氧化剂,其中抗氧化剂为抗坏血酸、亚硫酸氢钠、尿酸中的一种或几种。

7. 根据权利要求2所述的新型锂离子电池梯度正极材料的制备方法,其特征在于步骤(4)中所述水洗过程采用离子监控水洗系统,固液分离采用压滤或抽滤装置,烘干温度为80~140℃。

8. 根据权利要求2所述的新型锂离子电池梯度正极材料的制备方法,其特征在于步骤(5)中所述的混料处理使用的锂源的摩尔用量与Ni、Co、Mn的摩尔用量之和的比为0.90~1.30,温度控制在0~50℃。

9. 根据权利要求2所述的新型锂离子电池梯度正极材料的制备方法,其特征在于步骤(5)中所述的新型锂离子电池梯度正极材料的D<sub>50</sub>为5~20μm、比表面积为0.1~0.6m<sup>2</sup>/g,振

实密度为1.5~3.0g/cm<sup>3</sup>。

## 一种新型锂离子电池梯度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,特别是涉及一种新型锂离子电池梯度正极材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 目前商用锂离子电池正极材料主要包括钴酸锂 $\text{LiCoO}_2$ 、尖晶石锰酸锂 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、磷酸亚铁锂 $\text{LiFePO}_4$ 及三元材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ ,其中前三种材料的可逆容量较低,而三元材料的可逆容量随着材料中Ni元素含量的增加而增大。通过调整材料中Ni元素含量可以得到满足要求的材料,例如当 $x=0.80$ 时,材料的可逆容量可达 $190\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上,属于高容量材料,而当 $x=1/3$ 时,材料的安全性能高。但是材料的倍率性能、循环性能与安全性能不同同时满足要求,如何在提高其循环性能与安全性能的基础上,同时增强材料的倍率性能,成为亟待解决的关键问题之一。

[0003] 为了解决高镍三元材料现存的问题,需要了解材料容量衰减原因,其主要原因:(1)在进行充放电测试时,材料的晶体结构出现多次相变,其中存在不可逆相变致使晶体结构坍塌,阻碍锂离子正常嵌入脱出,使电池阻抗增加,容量降低,其主要原因为材料的晶体结构不够稳定,导致材料内部局部过充放现象发生;(2)高镍三元材料表面存在 $\text{Ni}^{4+}$ ,导致电解液氧化并产气,进而影响材料的性能。

[0004] 如何改善正极材料的晶体结构及界面稳定性,改善正极材料的倍率性能、循环性能及安全性能,现有的技术手段主要分为以下三种:表面包覆及掺杂、体相掺杂及控制粒径等。中国专利CN102884659B制备出一种具有掺杂元素的氢氧化物,该材料的本体结构稳定性增强,但界面稳定性增强效果不明显。中国专利CN102005605B制备出一种Li配置于过渡金属部位的含Li过渡金属氧化物作为正极活性物质,其在高的充电电压下的充放电循环中的循环特性优良,但该材料在首次充放电时存在氧损失,导致该材料的综合性能不佳。

### 发明内容

[0005] 为了克服上述现有技术的不足,本发明提供了一种新型锂离子电池梯度正极材料及其制备方法,该方法能够提供具有稳定晶体结构的材料,并且通过控制材料中各元素含量及梯度掺杂元素的合理分配,能够有效地提高材料的循环寿命与安全性,材料制备工艺简单,成本低廉。

[0006] 为实现上述目的,本发明公开了一种新型锂离子电池梯度正极材料,该材料的平均组成如式: $\text{Li}_{0.3+\delta}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{G}_{1-x-y-z}\text{O}_2$ , $0\leq\delta\leq 0.9$ , $0.6\leq x\leq 1$ , $0\leq y\leq 0.4$ , $0\leq z\leq 0.4$ ,G为La、Cr、Mo、Ca、Fe、Hf、Ti、Zn、Y、Zr、W、Nb、Sm、V、Mg、B、Al中的一种或多种,上述材料中掺杂元素G的含量从颗粒核心到表面逐渐增大,并在表面富集。

[0007] 另一方面,为实现本发明的目的,本发明还提供了一种该新型锂离子电池梯度正极材料的制备方法,具体技术方案包括以下步骤:

[0008] (1)采用Ni、Co、Mn过渡金属可溶盐为原料,按照一定比例配制过渡金属盐混合溶

液,加入原料罐,并通过外加不同浓度的过渡金属盐溶液的方式调整材料中各过渡金属离子的比例;

[0009] (2) 采用两个或多个不同浓度的Zr溶胶分罐,将不同浓度的Zr溶胶加入掺杂元素总罐,通过控制Zr溶胶的流速及掺杂元素总罐中液体的体积对掺杂元素总罐中的掺杂元素进行调控,进而控制材料中的Zr元素含量逐渐增大;

[0010] (3) 将原料罐中溶液、掺杂元素总罐中溶液、沉淀剂和络合剂,以并流的方式连续加入反应器中,控制掺杂元素含量呈逐渐增大的趋势;在通入惰性气体条件下,控制反应器温度为30~70℃,pH值8.0~12.5,连续反应时间为10~40h;

[0011] (4) 将步骤(3)得到的产物取出,水洗、过滤后,进行烘干处理,得到前驱体;

[0012] (5) 将前驱体与一定化学计量比的锂源材料进行混料处理,放入气氛烧结炉中进行烧结,温度控制在300~900℃,时间为5~40h,对烧结产物进行筛分处理,得到新型锂离子电池梯度正极材料。

[0013] 上述制备方法中,步骤(1)中所述过渡金属盐混合溶液中Ni、Co、Mn的总浓度为0.5~3.5mol/L。

[0014] 上述制备方法中,步骤(3)中所述的沉淀剂为氢氧化钠、氢氧化钾中的一种或两种;络合剂为氨水或者铵盐中的一种或两种;惰性气体为氮气、氩气中的一种或两种。

[0015] 上述制备方法中,步骤(3)中所述并流的方式通过精密进料系统连续加入带搅拌的反应器,实时监控pH值为9.5~12,反应体系的温度为30~65℃。

[0016] 上述制备方法中,步骤(3)中所述的表面活性剂为聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、十二烷基硫酸钠中的一种或几种。

[0017] 上述制备方法中,步骤(3)中所述并流加入反应器中的还包括抗氧化剂,其中抗氧化剂为抗坏血酸、亚硫酸氢钠、尿酸中的一种或几种。

[0018] 上述制备方法中,步骤(4)中所述水洗过程采用离子监控水洗系统,固液分离采用压滤、抽滤或离心装置,烘干温度为80~140℃。

[0019] 上述制备方法中,步骤(5)中所述的混料处理使用的锂源与过渡金属(Ni+Co+Mn)的摩尔比为0.90~1.30,温度控制在0~50℃。

[0020] 上述制备方法中,所述的新型锂离子电池梯度正极材料D<sub>50</sub>为5~20μm、比表面积为0.1~0.6m<sup>2</sup>/g,振实密度达到1.5~3.0g/cm<sup>3</sup>。

[0021] 本发明的原理是:针对高镍多元材料现存的结构不稳及合成困难等问题,通过加入梯度变化的掺杂元素,使材料在合成过程中进行梯度掺杂处理,从而增强材料的结构稳定性及安全性。

[0022] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0023] 1. 掺杂元素种类、含量且掺入方式可控,可实现特定过渡金属位置上大剂量的梯度掺杂,达到稳定材料晶体结构的目的;

[0024] 2. 特定位置的梯度掺杂,可以促进材料的晶体结构完整生长并产生足够的孔隙,易于正极材料制备时锂源的锂化反应,并且大剂量的非活性物的掺杂替代有利于保持高镍材料的高容量特性;

[0025] 3. 梯度掺杂并表面富集可产生掺杂与包覆双重作用,增强材料的结构稳定性与界面稳定性,并可控制材料表面的杂质量,以提高材料的倍率性能、循环性能与安全性。

## 附图说明

- [0026] 图1为本发明提供的新型锂离子电池梯度正极材料制备工艺流程图。
- [0027] 图2为实施例1的SEM测试图。
- [0028] 图3为实施例1的XRD测试图。
- [0029] 图4为实施例1中颗粒剖面的SEM测试图。
- [0030] 图5为实施例1中Zr掺杂元素与Mn元素的变化趋势图。
- [0031] 图6为实施例1、对比例1与对比例2中材料扣式电池的循环性能图。

## 具体实施方式

- [0032] 以下,通过实施例进一步详细说明本发明。
- [0033] 在实施例中,对通过本发明的方法制备的锂离子电池梯度掺杂高镍正极材料制备的电池确认其性能(放电容量、倍率性能、循环性能)。
- [0034] 实施例中制备材料的晶体结构通过X射线衍射测量。
- [0035] 如下所示制作扣式电池:
- [0036] 首先,将非水系电解质二次电池用梯度掺杂正极活性物质9.2mg、乙炔黑0.4mg及聚偏二氟乙烯(PVDF)0.4mg进行混合,涂覆在铝箔上并进行烘干处理,用100Mpa的压力冲压成型为直径12mm、厚120 $\mu$ m,然后将正极极片放入真空烘干箱中120 $^{\circ}$ C烘干12h。
- [0037] 负极使用直径为17mm,厚度为1mm的Li金属片;隔膜使用厚度为25 $\mu$ m的聚乙烯多孔膜;电解液使用将1M的LiPF<sub>6</sub>为电解质的碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)的等量混合液。
- [0038] 然后将该正极极片、隔膜、负极极片及电解液在水含量与氧含量均小于5ppm的Ar气手套箱内组装成2025型扣式电池。
- [0039] 关于制作的扣式电池的性能评价,循环性能测试如下定义:
- [0040] 初始放电比容量是制作扣式电池后放置24h,开路电压稳定后,对正极的电流密度为20mA/g的方式充电至截止电压4.3V,在4.3V恒压充电30min,随后以同样的电流密度放电至截止电压3.0V,按同样的方式再进行1次,将此时的电池作为已活化电池。
- [0041] 循环性能测试如下:使用已活化电池,以1C的电流密度在3.0~4.3V的电压区间,温度为55 $^{\circ}$ C,循环100次考察材料的高温容量保持率。
- [0042] 通过下述实施例将有助于理解本发明,但不限制本发明的内容。
- [0043] 本发明制备梯度掺杂正极材料Li<sub>0.3+ $\delta$</sub> Ni<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>G<sub>1-x-y-z</sub>O<sub>2</sub>的方法流程图,如图1所示,主要包括以下步骤:
- [0044] (1)将原料罐中溶液、掺杂元素总罐中溶液、沉淀剂和络合剂,以并流的方式连续加入带搅拌的反应器中,控制掺杂元素的摩尔比例呈梯度变化,此过程中采用加入含有不同元素浓度的分罐,并控制进料速率及原料罐体积来实现掺杂元素的梯度变化。
- [0045] (2)将步骤(1)得到的产物取出,经水洗、过滤后,进行烘干处理,得到前驱体。
- [0046] (3)将前驱体与一定化学计量比的锂源材料进行混料,并放入气氛烧结炉中进行烧结,对烧结产物进行筛分,得到梯度掺杂多元正极材料。
- [0047] 实施例1
- [0048] 一种Zr梯度掺杂的高镍多元正极材料,材料中的初始金属离子比例为Ni:Co:Mn=

0.90:0.05:0.05, 掺杂元素Zr含量从颗粒核心到颗粒表面不断增大, 变化规律为0~0.02, 同时Mn元素含量从中心到表面不断降低, 变化规律为0.05~0.03, 保持掺杂元素与Mn元素总量为0.05。所得材料的平均组成为 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.04}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_2$ , 其平均粒径约为 $12.0\mu\text{m}$ , 振实密度约为 $2.6\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0049] 具体制备方法如下:

[0050] 配制硫酸镍、硫酸钴与硫酸锰的摩尔比例为0.90:0.05:0.05的 $1.5\text{mol}/\text{L}$ 混合溶液记为溶液(1)放入分罐R1, 再配制硫酸镍、硫酸钴与硫酸锰的摩尔比例为0.92:0.051:0.029的 $1.5\text{mol}/\text{L}$ 混合溶液记为溶液(2)放入分罐R2, 随后将R2分罐的溶液以 $0.2\text{L}/\text{h}$ 的流速加入带有搅拌的R1中得到梯度变化的溶液(3)。配制含有锆溶胶稳定剂的溶液记为溶液(4)放入分罐R3, 再配制锆溶胶的 $2\text{mol}/\text{L}$ 溶液记为溶液(5)放入分罐R4。将R4分罐的溶液以 $0.1\text{L}/\text{h}$ 的流速加入带有搅拌的R3中得到梯度变化的溶液(6), 随后将过渡金属盐溶液(3)、锆梯度掺杂溶液(6)、 $6\text{mol}/\text{L}$ 的NaOH与 $4\text{mol}/\text{L}$ 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 缓慢加入到搅拌着的反应釜中, 过程中控制反应体系中的pH值为11.0, 整个体系温度控制在 $55^\circ\text{C}$ , 反应在 $\text{N}_2$ 气中进行, 进行结晶生长反应到颗粒尺寸生长到 $11.0\mu\text{m}$ 时停止加入过渡金属溶液, 再加入掺杂元素反应一定时间后停止所有反应, 材料进行水洗、过滤与干燥等处理, 得到Mn位锆梯度掺杂的高镍球形前驱体。

[0051] 将该前驱体与氢氧化锂混合, 在混料釜中混合均匀,  $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.06$ , 在氧气气氛中, 烧结 $750^\circ\text{C}$ , 烧结 $15\text{h}$ , 得到Mn位锆梯度掺杂的球形高镍正极 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.04}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_2$ 材料。如图2所示, 所得到的正极材料具有球形的形貌并没有破碎, 晶粒生长完好。如图3所示, 所得到的正极材料的晶体结构符合 $\text{R}\bar{3}\text{m}$ 六方晶系, 具有完整的层状结构。如图4所示, 所得到的正极材料内部的晶体结构存在定向生长, 有利于材料的性能。使用EPMA对图4中剖面图进行测试得到如图5所示结果, 所得到的正极材料中的掺杂元素符合梯度变化的规律, 并满足材料设计值。

[0052] 实施例2

[0053] 一种Zr梯度掺杂的高镍多元正极材料, 材料中的初始金属离子比例为 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=0.80:0.10:0.10$ , 掺杂元素Zr含量从颗粒核心到颗粒表面不断增大, 变化规律为0~0.04, 同时Mn元素含量从中心到表面不断降低, 变化规律为0.10~0.06, 保持掺杂元素与Mn元素总量为0.10。所得材料的平均组成为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.08}\text{Zr}_{0.02}\text{O}_2$ , 其平均粒径约为 $13.0\mu\text{m}$ , 振实密度约为 $2.6\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0054] 具体制备方法如下:

[0055] 配制硫酸镍、硫酸钴与硫酸锰的摩尔比例为0.80:0.10:0.10的 $1.5\text{mol}/\text{L}$ 混合溶液记为溶液(1)放入分罐R1, 再配制硫酸镍、硫酸钴与硫酸锰的摩尔比例为0.834:0.104:0.059的 $1.5\text{mol}/\text{L}$ 混合溶液记为溶液(2)放入分罐R2, 随后将R2分罐的溶液以 $0.2\text{L}/\text{h}$ 的流速加入带有搅拌的R1中得到梯度变化的溶液(3)。配制含有锆溶胶稳定剂的溶液记为溶液(4)放入分罐R3, 再配制锆溶胶的 $2\text{mol}/\text{L}$ 溶液记为溶液(5)放入分罐R4。将R4分罐的溶液以 $0.2\text{L}/\text{h}$ 的流速加入带有搅拌的R3中得到梯度变化的溶液(6), 随后将过渡金属盐溶液(3)、锆梯度掺杂溶液(6)、 $6\text{mol}/\text{L}$ 的NaOH与 $4\text{mol}/\text{L}$ 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 缓慢加入到搅拌着的反应釜中, 过程中控制反应体系中的pH值为11.0, 整个体系温度控制在 $55^\circ\text{C}$ , 反应在 $\text{N}_2$ 气中进行, 进行结晶生长反应到颗粒尺寸生长到 $12.0\mu\text{m}$ 时停止反应, 材料进行水洗、过滤与干燥等处理, 得到Mn位锆梯度掺杂的高镍球形前驱体。

[0056] 将该前驱体与氢氧化锂混合,在混料釜中混合均匀, $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.05$ ,在氧气气氛中,烧结 $800^{\circ}\text{C}$ ,烧结 $15\text{h}$ ,得到Mn位锆梯度掺杂的球形高镍正极 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.08}\text{Zr}_{0.02}\text{O}_2$ 材料。

[0057] 实施例3

[0058] 一种Zr梯度掺杂的高镍多元正极材料,材料中的初始金属离子比例为 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=0.60:0.20:0.20$ ,掺杂元素Zr含量从颗粒核心到颗粒表面不断增大,变化规律为 $0\sim 0.06$ ,同时Mn元素含量从中心到表面不断降低,变化规律为 $0.20\sim 0.14$ ,保持掺杂元素与Mn元素总量为 $0.20$ 。所得材料的平均组成为 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.17}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_2$ ,其平均粒径约为 $11.0\mu\text{m}$ ,振实密度约为 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0059] 具体制备方法如下:

[0060] 配制硫酸镍、硫酸钴与硫酸锰的摩尔比例为 $0.60:0.20:0.20$ 的 $1.5\text{mol}/\text{L}$ 混合溶液记为溶液(1)放入分罐R1,再配制硫酸镍、硫酸钴与硫酸锰的摩尔比例为 $0.638:0.213:0.149$ 的 $1.5\text{mol}/\text{L}$ 混合溶液记为溶液(2)放入分罐R2,随后将R2分罐的溶液以 $0.2\text{L}/\text{h}$ 的流速加入带有搅拌的R1中得到梯度变化的溶液(3)。配制含有锆溶胶稳定剂的溶液记为溶液(4)放入分罐R3,再配制锆溶胶的 $2\text{mol}/\text{L}$ 溶液记为溶液(5)放入分罐R4。将R4分罐的溶液以 $0.3\text{L}/\text{h}$ 的流速加入带有搅拌的R3中得到梯度变化的溶液(6),随后将过渡金属盐溶液(3)、锆梯度掺杂溶液(6)、 $6\text{mol}/\text{L}$ 的 $\text{NaOH}$ 与 $4\text{mol}/\text{L}$ 的 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 缓慢加入到搅拌着的反应釜中,过程中控制反应体系中的pH值为 $11.5$ ,整个体系温度控制在 $55^{\circ}\text{C}$ ,反应在 $\text{N}_2$ 气中进行,进行结晶生长反应到颗粒尺寸生长到 $10.0\mu\text{m}$ 时停止反应,材料进行水洗、过滤与干燥等处理,得到Mn位锆梯度掺杂的高镍球形前驱体。

[0061] 将该前驱体与氢氧化锂混合,在混料釜中混合均匀, $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.05$ ,在氧气气氛中,烧结 $850^{\circ}\text{C}$ ,烧结 $15\text{h}$ ,得到Mn位锆梯度掺杂的球形高镍正极 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.17}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_2$ 材料。

[0062] 实施例4

[0063] 一种Zr梯度掺杂的高镍多元正极材料,材料中的初始金属离子比例为 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=0.60:0.20:0.20$ ,掺杂元素Zr含量从颗粒核心到颗粒表面不断增大,变化规律为 $0\sim 0.16$ ,同时Mn元素含量从中心到表面不断降低,变化规律为 $0.20\sim 0.04$ ,保持掺杂元素与Mn元素总量为 $0.20$ 。所得材料的平均组成为 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.12}\text{Zr}_{0.08}\text{O}_2$ ,其平均粒径约为 $11.0\mu\text{m}$ ,振实密度约为 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0064] 具体制备方法如下:

[0065] 配制硫酸镍、硫酸钴与硫酸锰的摩尔比例为 $0.60:0.20:0.20$ 的 $1.5\text{mol}/\text{L}$ 混合溶液记为溶液(1)放入分罐R1,再配制硫酸镍、硫酸钴与硫酸锰的摩尔比例为 $0.672:0.224:0.104$ 的 $1.5\text{mol}/\text{L}$ 混合溶液记为溶液(2)放入分罐R2,随后将R2分罐的溶液以 $0.2\text{L}/\text{h}$ 的流速加入带有搅拌的R1中得到梯度变化的溶液(3)。配制含有锆溶胶稳定剂的溶液记为溶液(4)放入分罐R3,再配制锆溶胶的 $2\text{mol}/\text{L}$ 溶液记为溶液(5)放入分罐R4。将R4分罐的溶液以 $0.8\text{L}/\text{h}$ 的流速加入带有搅拌的R3中得到梯度变化的溶液(6),随后将过渡金属盐溶液(3)、锆梯度掺杂溶液(6)、 $6\text{mol}/\text{L}$ 的 $\text{NaOH}$ 与 $4\text{mol}/\text{L}$ 的 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 缓慢加入到搅拌着的反应釜中,过程中控制反应体系中的pH值为 $11.5$ ,整个体系温度控制在 $55^{\circ}\text{C}$ ,反应在 $\text{N}_2$ 气中进行,进行结晶生长反应到颗粒尺寸生长到 $10.0\mu\text{m}$ 时停止反应,材料进行水洗、过滤与干燥等处理,得到



Mn位锆梯度掺杂的高镍球形前驱体。

[0066] 将该前驱体与氢氧化锂混合,在混料釜中混合均匀, $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.05$ ,在氧气气氛中,烧结 $850^{\circ}\text{C}$ ,烧结 $15\text{h}$ ,得到Mn位锆梯度掺杂的球形高镍正极 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.12}\text{Zr}_{0.08}\text{O}_2$ 材料。

[0067] 实施例5

[0068] 与实施例1相比较,不同的是配制硫酸镍、硫酸锰与硫酸钴的摩尔比例为 $0.92:0.051:0.029$ 的 $1.5\text{mol/L}$ 混合溶液记为溶液(2)放入分罐R2,其他物料用量和操作条件与实施例1相同,得到Co位Zr梯度掺杂的高镍 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.04}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_2$ 正极材料。

[0069] 实施例6

[0070] 与实施例1相比较,不同的是加入的正丁醇锆,其他物料用量和操作条件与实施例1相同,得到Zr梯度掺杂的高镍正极材料样品。

[0071] 实施例7

[0072] 与实施例1相比较,不同的是加入的氧化锆溶胶(氧化钇做稳定剂),其他物料用量和操作条件与实施例1相同,得到Zr梯度掺杂的高镍梯度正极材料样品。

[0073] 对比例1

[0074] 一种高镍多元正极材料,材料中的过渡金属离子比例为 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=0.90:0.05:0.05$ 。所得材料的平均组成为 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ ,其平均粒径约为 $12.0\mu\text{m}$ ,振实密度约为 $2.6\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0075] 具体制备方法如下:

[0076] 配制硫酸镍、硫酸钴与硫酸锰的摩尔比例为 $0.90:0.05:0.05$ 的 $1.5\text{mol/L}$ 混合溶液记为溶液(1)。随后将过渡金属盐溶液(1)、 $6\text{mol/L}$ 的 $\text{NaOH}$ 与 $4\text{mol/L}$ 的 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 缓慢加入到搅拌着的反应釜中,过程中控制反应体系中的pH值为 $11.0$ ,整个体系温度控制在 $55^{\circ}\text{C}$ ,反应在 $\text{N}_2$ 气中进行,进行结晶生长反应到颗粒尺寸生长到 $11.0\mu\text{m}$ 时停止反应,材料进行水洗、过滤与干燥等处理,得到高镍球形前驱体。

[0077] 将该前驱体与氢氧化锂混合,在混料釜中混合均匀, $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.06$ ,在氧气气氛中,烧结 $750^{\circ}\text{C}$ ,烧结 $15\text{h}$ ,得到球形高镍正极 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 材料。

[0078] 对比例2

[0079] 一种Zr掺杂的高镍多元正极材料,材料中的初始金属离子比例为 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=0.909:0.0505:0.0414$ ,掺杂元素Zr含量从颗粒核心到颗粒表面维持不变 $0.01$ ,保持掺杂元素与Ni、Co与Mn元素总量为 $1$ 。所得材料的平均组成为 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.04}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_2$ ,其平均粒径约为 $12.0\mu\text{m}$ ,振实密度约为 $2.6\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0080] 具体制备方法如下:

[0081] 配制硫酸镍、硫酸钴与硫酸锰的摩尔比例为 $0.909:0.0505:0.0414$ 的 $1.5\text{mol/L}$ 混合溶液记为溶液(1)放入分罐。配制锆溶胶的 $2\text{mol/L}$ 溶液记为溶液(2)放入分罐。随后将过渡金属盐溶液(1)、锆梯度掺杂溶液(2)、 $6\text{mol/L}$ 的 $\text{NaOH}$ 与 $4\text{mol/L}$ 的 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 缓慢加入到搅拌着的反应釜中,过程中控制反应体系中的pH值为 $11.0$ ,整个体系温度控制在 $55^{\circ}\text{C}$ ,反应在 $\text{N}_2$ 气中进行,进行结晶生长反应到颗粒尺寸生长到 $11.0\mu\text{m}$ 时停止反应,材料进行水洗、过滤与干燥等处理,得到Mn位锆掺杂的高镍球形前驱体。

[0082] 将该前驱体与氢氧化锂混合,在混料釜中混合均匀, $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.06$ ,在氧

气气氛中,烧结750℃,烧结15h,得到Mn位锆掺杂的球形高镍正极 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.04}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_2$ 材料。如图6所示,实施例1所得到材料的循环性能高于对比例1与对比例2材料的性能,说明梯度掺杂对改善材料性能的效果更优异。

[0083] 最后需说明的是:以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换,而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。

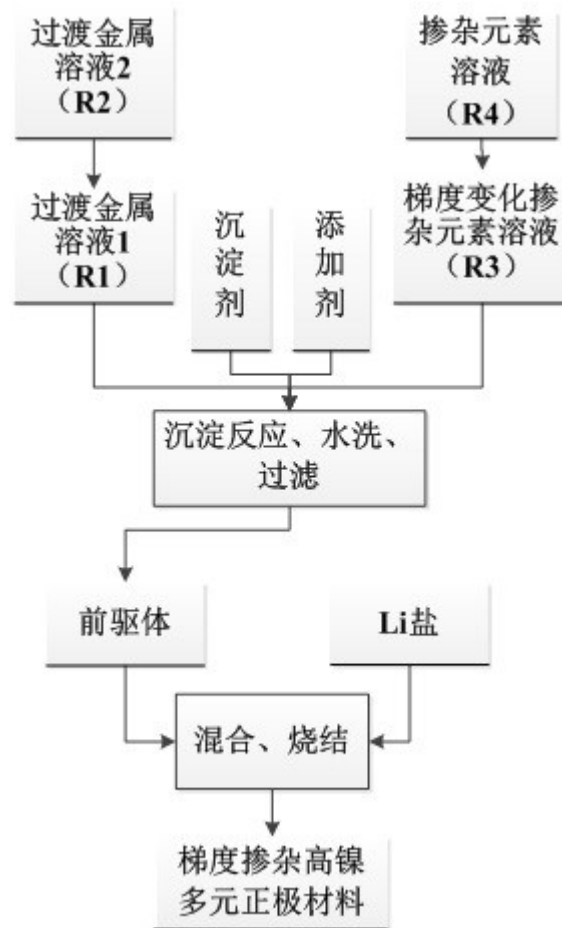


图 1

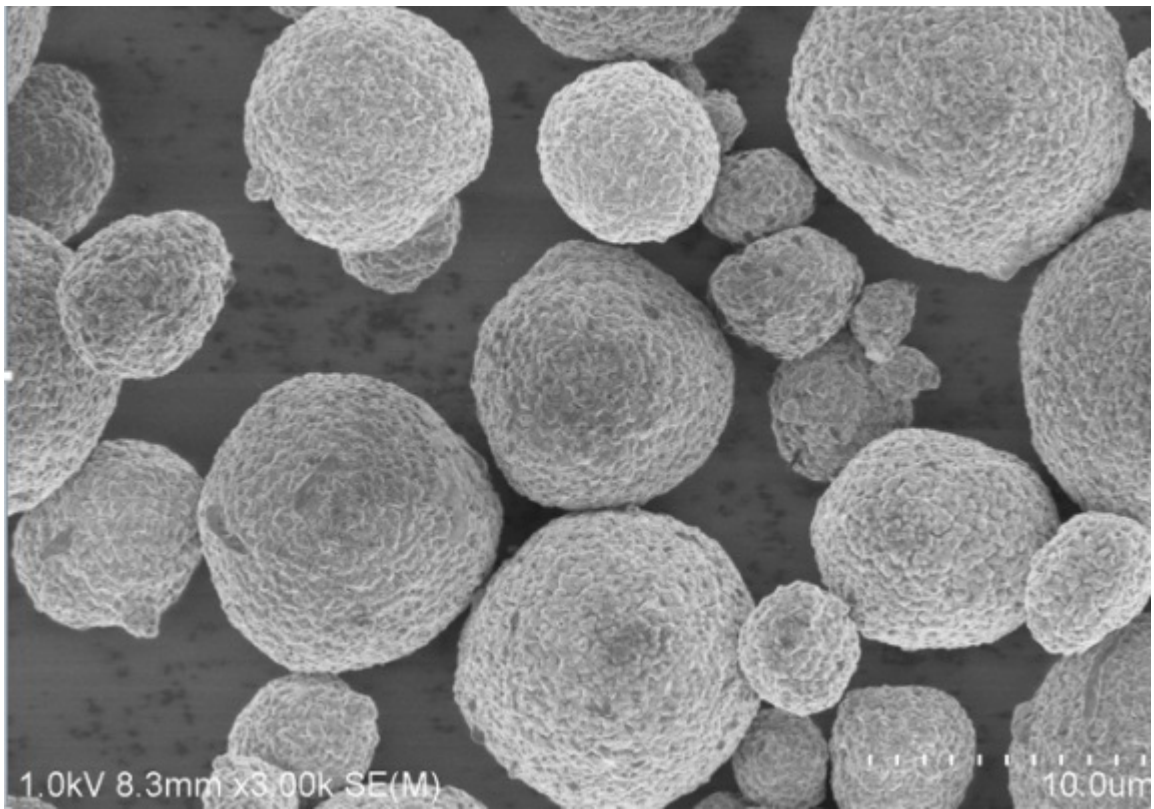


图 2

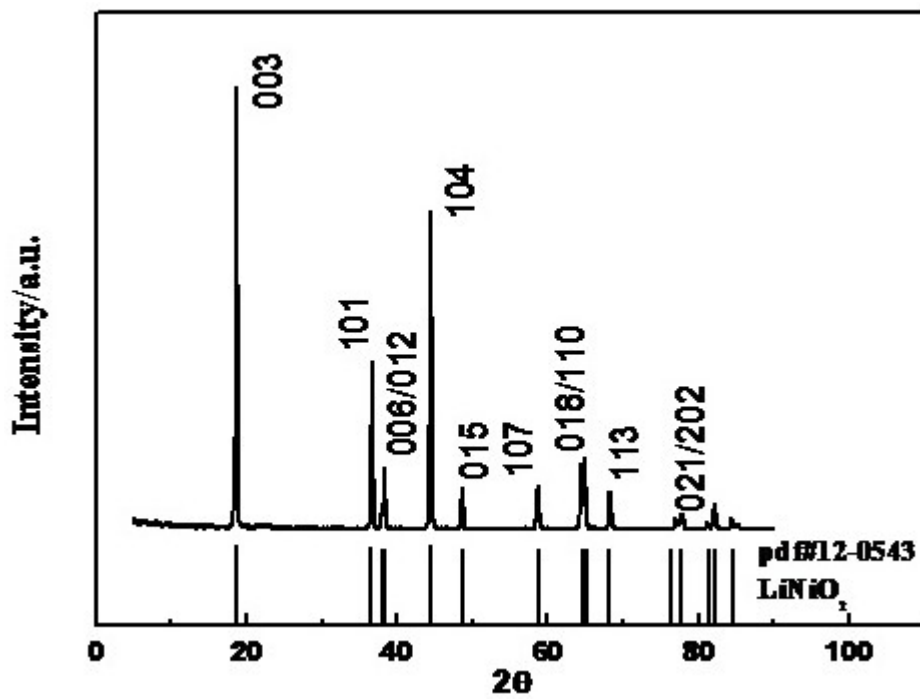


图 3

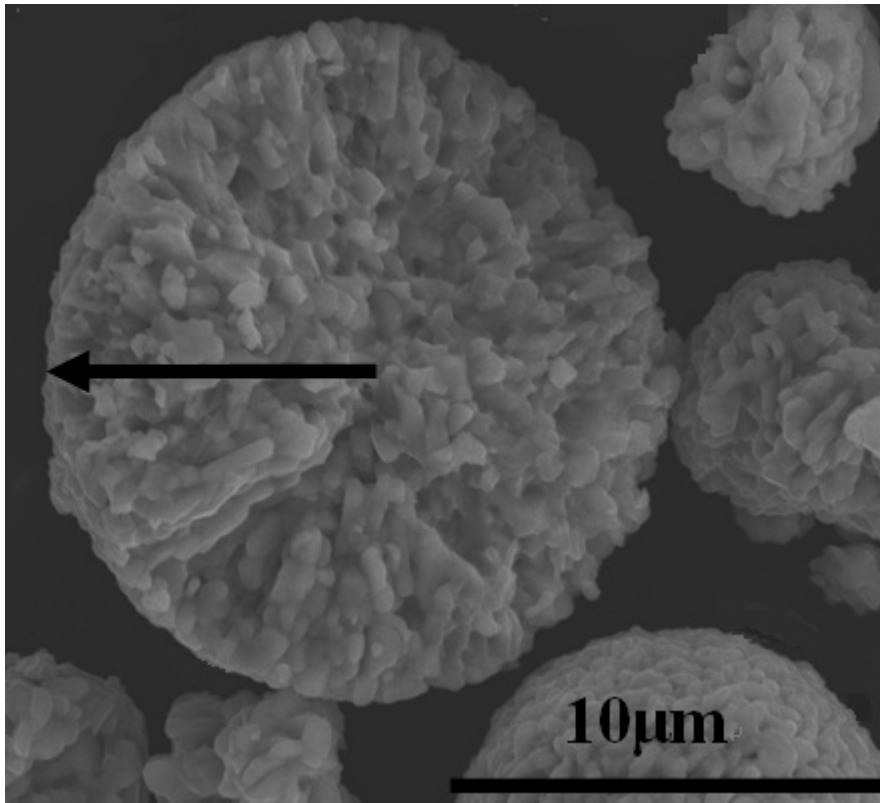


图 4

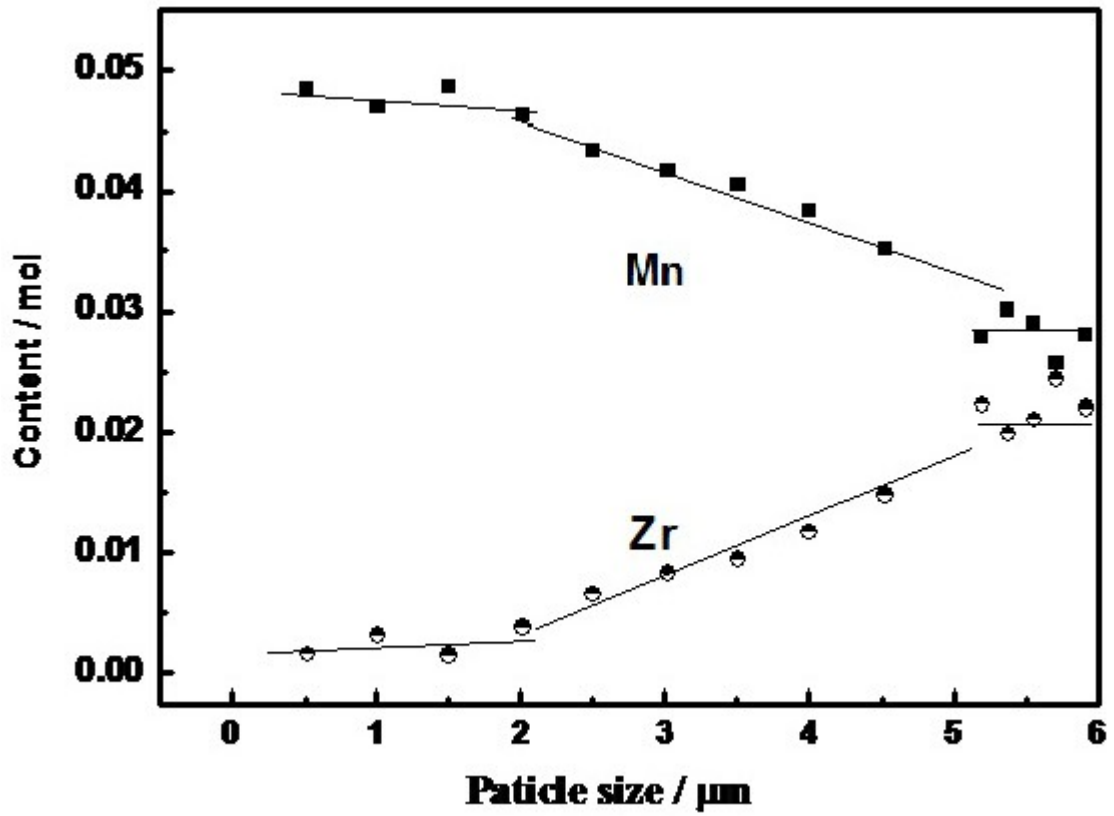


图 5

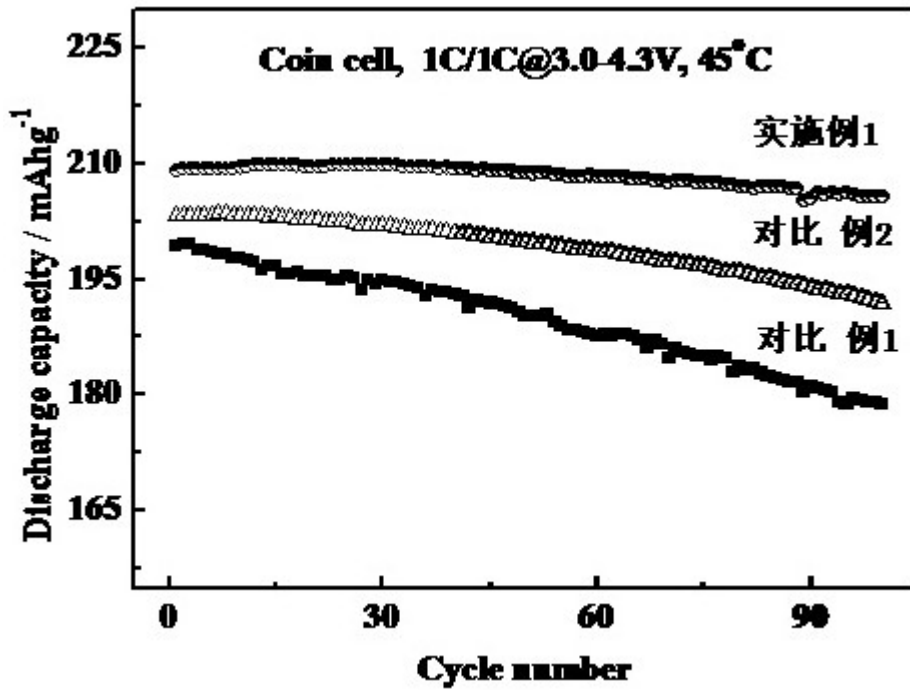


图 6