



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114914436 B

(45) 授权公告日 2024.06.04

(21) 申请号 202210124001.1
 (22) 申请日 2022.02.10
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 114914436 A
 (43) 申请公布日 2022.08.16
 (73) 专利权人 中国第一汽车股份有限公司
 地址 130011 吉林省长春市长春汽车经济
 技术开发区新红旗大街1号
 (72) 发明人 别晓非 姜涛 翟喜民 何丽红
 杨贺捷 赵光宇 闫晟睿 胡景博
 孙焕丽
 (74) 专利代理机构 长春吉大专利代理有限责任
 公司 22201
 专利代理师 张岩

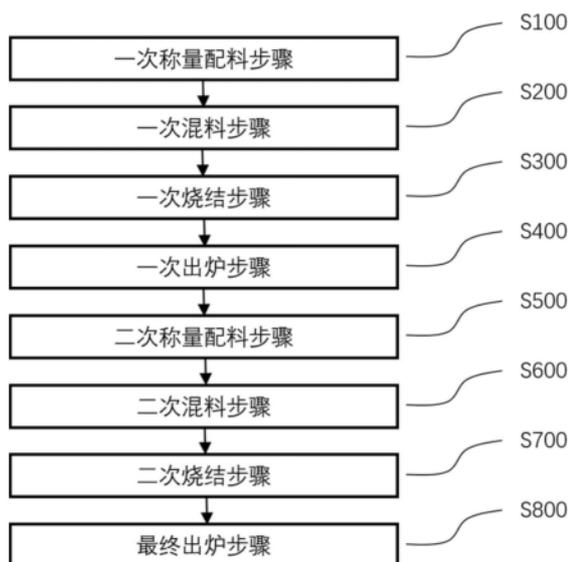
(56) 对比文件
 CN 107215902 A, 2017.09.29
 CN 108199037 A, 2018.06.22
 CN 111682197 A, 2020.09.18
 CN 113690399 A, 2021.11.23
 CN 102646827 A, 2012.08.22
 CN 104425810 A, 2015.03.18
 CN 105470454 A, 2016.04.06
 CN 107275633 A, 2017.10.20
 CN 109786689 A, 2019.05.21
 CN 111370686 A, 2020.07.03
 CN 113745497 A, 2021.12.03
 CN 113764658 A, 2021.12.07
 KR 20180063862 A, 2018.06.12
 CN 112151775 A, 2020.12.29 (续)
 审查员 高镭飞

(51) Int. Cl.
 H01M 4/505 (2010.01)
 H01M 4/525 (2010.01)

权利要求书1页 说明书8页 附图3页

(54) 发明名称
 一种高镍三元正极材料及其制备方法

(57) 摘要
 本发明提供一种高镍三元正极材料及其制备方法,采用了铁、镍等过渡金属元素及铈或钽元素、氟或氯等卤族元素共同优化,通过固相烧结法制得。制备方法包括形成原料前驱体,二次混料和二次烧结及冷却出炉。本发明高镍三元正极材料中,Fe或Ni元素和F或Cl元素进入晶体的晶格内部起到稳定材料氧化稳定性的作用。其中Fe/Ni原子占据三元材料中过渡金属原子在晶体中的位置,F/Cl原子占据了晶体结构中O原子的位置。由于掺杂原子在晶格中的掺入,优化后的三元材料晶胞参数a与晶胞参数c均发生变化,同时过渡金属与氧原子行程的八面体键长均有不同程度的缩短,证明掺入的元素使材料晶体中原子间连接更加紧密,从而提高了材料的晶体稳定性。



CN 114914436 B

[接上页]

(56) 对比文件

Wang, TS等. Regulating Anion Redox and Cation Migration to Enhance the Structural Stability of Li-Rich Layered Oxides.《ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES 》.2021,第13卷(第10期),12159-

12168.

Weijin Kong等.Tuning anionic/cationic redox chemistry in a P2-type Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.502} cathode material via a synergic strategy.《Science China Materials》.2020,第63卷(第09期),1703-1724.

1. 一种高镍三元正极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

A、将锂源、高镍三元前驱体依次加入到混料机中;所述高镍三元前驱体 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}(\text{OH})_2$ 中 $x \geq 0.8$, $M=\text{Mn}$ 或者 Al ,锂源为氢氧化锂,锂与过渡金属摩尔比为 $1.01 \leq \text{Li}:\text{Me} \leq 1.09$;

B、混料机以一定转速,经过一定时间搅拌将上述原料混合均匀形成原料前驱体;所述混料机转速为500-700rpm;所述搅拌时间为20-25分钟;

C、将上述原料前驱体放入烧结炉中,在氧气气氛下,以一定升温速度,达到一定恒温温度后,进行一定时间进行高温烧结;铸造上述升温速度为 5°C 每分钟,所述恒温温度为 $700-750^\circ\text{C}$,所述恒温保温时间为10-15小时;

D、结束上述高温烧结后,样品在烧结炉中自然冷却降温,当温度低于一定温度时,将样品拿出烧结炉,得到一烧基体材料;所述出炉温度为 $60-80^\circ\text{C}$;

E、将上述获得的一烧基体材料、铁源或镍源、铌源或钽源、氟源或氯源依次加入到混料机中;所述铁源为四氧化三铁,镍源为硝酸镍,铌源为五氧化二铌,钽源为氧化钽,氟源为氟化锂,氯源为氯化锂;所述一烧基体材料、四氧化三铁或硝酸镍、五氧化二铌或氧化钽、氟化锂或氯化锂的化学摩尔计量比为 $0.995-0.997:0.001-0.002:0.002-0.004:0.01-0.02$;

F、混料机以一定转速,经过一定时间搅拌上述原材料,混合均匀形成混合样品;所述混料机转速为500-700rpm;所述搅拌时间为20-25分钟;

G、将上述混合样品放入烧结炉中,在空气气氛下,以一定升温速度,达到一定恒温温度后,进行一定时间进行高温烧结;所述升温速度为 5°C 每分钟,所述恒温温度为 $600-700^\circ\text{C}$,所述恒温保温时间为5小时;

H、结束上述高温烧结后,样品在烧结炉中自然冷却降温,当温度低于一定温度时,将样品拿出烧结炉,得到所述高镍三元正极材料; Fe/Ni 和 Nb/Ta 元素在材料颗粒表面形成 ABO_4 包覆层, $A=\text{Fe}$ 或 Ni ; $B=\text{Nb}$ 或 Ta 。

2. 一种高镍三元正极材料,其特征在于:采用权利要求1所述的一种高镍三元正极材料的制备方法制得。

3. 根据权利要求2所述的一种高镍三元正极材料,其特征在于:所述高镍三元正极材料为类球形,成分化学式用 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-a-b-c-d}\text{Co}_a\text{TM}_b\text{Fe}_c\text{Nb}_d\text{O}_{2-y}\text{F}_y$ 表示,其中 $0.9 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq a \leq 0.1$, $0 \leq b \leq 0.1$, $0.001 \leq c \leq 0.003$, $0.001 \leq d \leq 0.003$, $0.001 \leq y \leq 0.003$, $\text{TM}=\text{Al}$ 或者 Mn 。

一种高镍三元正极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池技术领域,具体涉及一种高镍三元正极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池由于具有较高的能量密度和可以重复利用等优点,被广泛的应用于个人消费类电子产品,电动自行车,新能源汽车等领域。在新能源汽车领域中,动力电池常采用镍钴锰酸锂($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$)或镍钴铝酸锂($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$)等三元材料作为其正极活性物质。这种三元材料($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$)最初在2001年由Ohzuku和Makimura等提出。该材料具有比容量高、循环性能和热稳定性好、成本低、安全性能好等多种优点,是一种理想的锂离子电池正极材料。然而,随着新能源电动汽车在乘用车市场的推广,消费者对于电动汽车性能的要求也逐步升高。其中,“里程焦虑”问题尤为明显。为了提高电动汽车行驶里程,电池的能量密度必须进行提升。增加能量密度的方法之一是提高三元材料中Ni元素的占比,做出一种高镍三元材料($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2, x>0.8$)。

[0003] 随着镍元素占比增加,在获取了更高能量密度优势的同时,高镍三元材料也暴露出了各种问题。Ni元素具有比Co元素和Mn元素更低的氧化电位。因此,在提高Ni元素占比后,高镍三元材料的氧化稳定性降低。材料在空气中易被氧化,导致锂离子从晶体中析出。析出的锂与空气中的水分,二氧化碳等反应形成氢氧化锂或碳酸锂等。同时,由于材料被氧化,锂离子析出,材料颗粒的表面出现了显著的不可逆晶体结构相变。大量无电化学活性的岩盐相NiO出现在材料颗粒表面,使得材料的容量,寿命,倍率等性能均有非常严重的恶化。显然,这样的问题导致高镍材料在合成生产流程,电芯电极制造流程,电芯使用过程等方面均变得更加困难和敏感。

[0004] 现有技术公开了一种高倍率长循环性能多元复合正极材料及其制备方法。所述正极材料内部掺杂有质量比0.02%-1%的Z化合物,Z为Nb或Ta中的至少一种;其表面包覆有占基体质量比0.01%-1%的铝化合物。基体材料是D50在2-7微米的空心结构球,化学式为 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_{1-y-z}\text{O}_2$;所述化学式中,x、y、z是相关元素的摩尔比,分别为 $0.9<x<1.3, 0.2<y<1, 0<z<0.5, y+z<1$ 。其中空结构可以增强材料对非水电解质的浸润和保液能力,能有效缩短锂离子传输的路径,为大电流高倍率充放电提供了有效结构支撑;而且既能增加中空球结构的硬度亦可稳定晶格,同时对材料的循环性能起到较大的改善。然而,该方法并未涉及到对材料的氧化稳定性,表面碳酸锂氢氧化锂杂质,岩盐相氧化镍杂质等问题,无法从根本上解决高镍三元材料的本质问题。

[0005] 现有技术还公开了一种阴阳离子混合掺杂的镍钴铝酸锂正极材料及其制备方法。该发明首先用喷洒小苏打溶液和F溶液的预烧方法,将镍钴铝酸锂NCA前驱体预烧成多孔蜂窝状的多球形的预烧前驱体,然后将Mg、Nb源按比例配置成溶液,与预烧前驱体在水系条件下混合后,Mg、Nb溶液通过蜂窝状的孔洞有效的导入到正极材料基体内部中,再在使用高混机混料补锂时喷洒F离子调节剂溶液,使得物料充分混合均匀,最后高温烧结,使得成品结

晶,得到阴阳离子混合掺杂型镍钴铝酸锂正极材料;该正极材料中, Nb^{4+} 可以减少阳离子混排, Mg^{2+} 可以减少极化,增强电化学性能,因此 Mg^{2+}/Nb^{4+} 在充电过程不发生电化学反应,不发生价态变化,可以起到稳定晶体结构的作用,而通过F这种负离子掺杂可以固氧,减少氧析出,稳定材料结构,提高循环能力。然而,这种阴阳离子掺杂型正极材料并未在材料颗粒表面形成有效包覆,无法抑制材料表面生成有害的岩盐相NiO。而且,其提出的制备方法流程繁琐,不利于产品品质管控和产能提升。

[0006] 现有技术还公开了一种梯度单晶高镍正极材料及其制备方法。所述正极材料的化学式为 $LiNi_xCo_yM_zO_2$,其中M为Mn、Al中的一种或两种, $x+y+z=1$, $x>0.6$,材料为单晶颗粒,其中Ni含量从单晶颗粒内核到外壳连续降低,且变化的斜率由内到外逐渐增大。本发明提供的梯度单晶高镍正极材料及其制备方法而在保持高容量的基础上显著提升循环性能和安全性能,减少电池产气。虽然此专利的目的是解决高镍三元材料表面生成高阻抗的NiO相,但是其材料制备流程存在较明显的缺陷。第一,该方法首先通过改变镍盐溶液浓度制备浓度梯度 $Ni_xCo_yM_zOOH$ 前驱体。由于前驱体制备时会同时收到溶液浓度,温度,螯合剂浓度,沉淀剂浓度等多重因素交互影响,因此在改变镍盐溶液浓度时,非常容易导致前驱体合成失控,显然这样的方法不利于产品品质管控。第二,采用浓度梯度 $Ni_xCo_yM_zOOH$ 前驱体和锂源进行高温固相烧结的温度显著高于Ni离子固相迁移所需要的温度条件,即经过高温烧结后,成品材料将失去前驱体材料中的浓度梯度,从而无法起到对材料所谓的表面最优化设计。

[0007] 综上,锂离子电池三元正极材料 $LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O_2$ 的质量比容量随着其中镍元素占比的提升而升高。然而,当镍元素占比过高时,高镍三元材料的氧化电位将降低。高镍三元材料($LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O_2$, $x>0.8$)遇到空气中的水分时会被氧化。同时,锂离子从晶体中析出,与空气中的水分或二氧化碳发生反应形成氢氧化锂和碳酸锂等杂质。由于锂离子析出,高镍三元材料颗粒表面晶体结构将由六方层结构不可逆的相变为含有氧化镍NiO的岩盐相结构。这种具有岩盐相晶体结构的NiO没有任何电化学活性,且无法导通锂离子,从而使高镍三元正极材料的比容量降低,极化升高,最终严重影响电池的倍率性能以及缩短电池寿命。

发明内容

[0008] 本发明的目的就在于针对上述现有技术的不足,提供一种经铁、镍等过渡金属元素;铌或钽元素、氟或氯等卤族元素优化的高镍三元正极材料,还提供一种上述高镍三元正极材料的制备方法,以解决材料颗粒的表面出现了显著的不可逆晶体结构相变。大量无电化学活性的岩盐相NiO出现在材料颗粒表面,使得材料的容量,寿命,倍率等性能差的问题。本发明通过材料晶体结构优化提高了材料的稳定性,抑制了锂离子在空气气氛下从晶体中析出现象;材料颗粒表面优化抑制了岩盐相NiO的出现。制备方法通过简便的制备生产流程,在很大程度上提高了材料产品的一致性。

[0009] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:

[0010] 一种高镍三元正极材料,其特征在于:采用了铁、镍等过渡金属元素;铌或钽元素、氟或氯等卤族元素共同优化,通过固相烧结法,铁/镍、铌/钽、氟/氯等被当作添加剂进入普通高镍三元正极材料中。

[0011] 进一步地,所述高镍三元正极材料为类球形,成分化学式用 $Li_xNi_{1-a-b-c-d}Co_aTm_bFe_cN_dO_{2-y}F_y$ 表示,其中 $0.9 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq a \leq 0.1$, $0 \leq b \leq 0.1$, $0.001 \leq c \leq 0.003$,

$0.001 \leq d \leq 0.003$, $0.001 \leq y \leq 0.003$, TM=Al或者Mn。

[0012] 一种高镍三元正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0013] A、将锂源、高镍三元前驱体依次加入到混料机中;

[0014] B、混料机以一定转速,经过一定时间搅拌将上述原料混合均匀形成原料前驱体;

[0015] C、将上述原料前驱体放入烧结炉中,在氧气气氛下,以一定升温速度,达到一定恒温温度后,进行一定时间进行高温烧结;

[0016] D、结束上述高温烧结后,样品在烧结炉中自然冷却降温,当温度低于一定温度时,将样品拿出烧结炉,得到一烧基体材料;

[0017] E、将上述获得的一烧基体材料、铁源或镍源、铌源或钽源、氟源或氯源依次加入到混料机中;

[0018] F、混料机以一定转速,经过一定时间搅拌上述原材料,混合均匀形成混合样品;

[0019] G、将上述混合样品放入烧结炉中,在空气气氛下,以一定升温速度,达到一定恒温温度后,进行一定时间进行高温烧结;

[0020] H、结束上述高温烧结后,样品在烧结炉中自然冷却降温,当温度低于一定温度时,将样品拿出烧结炉,得到所述铁、镍等过渡金属元素;铌或钽元素、氟或氯等卤族元素优化高镍三元正极材料。

[0021] 进一步地,步骤A,所述高镍三元前驱体 $NixCoyM-1x-y(OH)_2$ 中 $x \geq 0.8$, M=Mn或者Al,锂源优选为氢氧化锂,锂与过渡金属摩尔比为 $1.01 \leq Li:Me \leq 1.09$ 。

[0022] 进一步地,步骤B、所述混料机转速为500-700rpm;所述搅拌时间为20-25分钟。

[0023] 进一步地,步骤C,铸造上述升温速度为5℃每分钟,所述恒温温度为700-750℃,所述保温时间为10-15小时。

[0024] 进一步地,步骤D,所述出炉温度为60-80℃。

[0025] 进一步地,步骤E,所述铁源为四氧化三铁,镍源为硝酸镍,铌源为五氧化二铌,钽源为氧化钽,氟源为氟化锂,氯源为氯化锂;所述一烧基体材料,四氧化三铁或硝酸镍,五氧化二铌或氧化钽,氟化锂或氯化锂的化学摩尔计量比为0.995-0.997:0.001-0.002:0.002-0.004:0.01-0.02。进一步地,步骤F,所述混料机转速为500-700rpm;所述搅拌时间为20-25分钟。

[0026] 进一步地,步骤G,所述升温速度为5℃每分钟,所述恒温温度为600-700℃,所述恒温保温时间为5小时。

[0027] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0028] 本发明提供的铁、镍等过渡金属元素;铌或钽元素、氟或氯等卤族元素优化高镍三元材料具有以下优点:

[0029] 1、铁元素和氟元素等进入三元材料在晶体中,使材料的晶体结构更加稳定,抑制了锂离子析出现象;

[0030] 2、铁元素、铌元素等在材料颗粒表面形成 $FeNbO_4$ 等物质。此物质具有良好稳定性,可以抑制岩盐相 NiO 的生成。同时 $FeNbO_4$ 具有良好的锂离子传输通道,可有效地降低高镍三元材料极化现象;

[0031] 3、铁、铌、氟等元素的优化方法是通过固相混合烧结工艺。此工艺具有生产简便,产品一致性优良等优点。

附图说明

[0032] 为了更清楚地说明本发明实施例的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,应当理解,以下附图仅示出了本发明的某些实施例,因此不应被看作是对范围的限定,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他相关的附图。

[0033] 图1为本发明一种实施方式提供的示意图;

[0034] 图2为实施例1中所制备正极材料表面包覆形貌的高分辨透射电子显微镜照片;

[0035] 图3为对比例1中所制备正极材料表面包覆形貌的高分辨透射电子显微镜照片;

[0036] 图4为实施例1中所制备正极材料晶体结构XRD曲线谱图;

[0037] 图5为高镍三元材料晶体结构示意图及过渡金属原子TM与氧原子O的键长示意图;

[0038] 图6为实施例1和对比例1中所制备正极材料的充放电循环曲线图谱。

具体实施方式

[0039] 下面结合实施例对本发明作进一步说明:

[0040] 下面结合附图和实施例对本发明作进一步的详细说明。可以理解的是,此处所描述的具体实施例仅仅用于解释本发明,而非对本发明的限定。另外还需要说明的是,为了便于描述,附图中仅示出了与本发明相关的部分而非全部结构。

[0041] 应注意到:相似的标号和字母在下面的附图中表示类似项,因此,一旦某一项在一个附图中被定义,则在随后的附图中不需要对其进行进一步定义和解释。同时,在本发明的描述中,术语“第一”、“第二”等仅用于区分描述,而不能理解为指示或暗示相对重要性。

[0042] 如图1所示,本发明高镍三元正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0043] 步骤1、一次称量配料步骤,将锂源、高镍三元前驱体依次加入到混料机中;

[0044] 所述锂源为氢氧化锂,所述三元前驱体为镍元素含量占过渡金属比重超过90%的高镍三元前驱体,氢氧化锂与三元前驱体的化学摩尔计量比为1.03-1.05:1。

[0045] 步骤2、一次混料步骤,混料机以一定转速,经过一定时间搅拌将上述原料混合均匀形成原料前驱体;

[0046] 所述混料机转速为500-700rpm;所述搅拌时间为20-25分钟。

[0047] 步骤3、一次烧结步骤,将上述原料前驱体放入烧结炉中,在氧气气氛下,以一定升温速度,达到一定恒温温度后,进行一定时间进行高温烧结;

[0048] 上述升温速度为5℃/分钟,所述恒温温度为700-750℃,所述保温时间为10-15小时。

[0049] 步骤4、一次出炉步骤,结束上述高温烧结后,样品在烧结炉中自然冷却降温,当温度低于一定温度时,将样品拿出烧结炉,得到一烧基体材料;

[0050] 所述出炉温度为60-80℃。

[0051] 步骤5、二次称量添配料步骤,将上述获得的一烧基体材料、铁源或镍源、铈源或钽源、氟源或氯源依次加入到混料机中;

[0052] 所述铁源为四氧化三铁,镍源为硝酸镍,铈源为五氧化二铈,钽源为氧化钽,氟源为氟化锂,氯源为氯化锂。所述一烧基体材料,四氧化三铁或硝酸镍,五氧化二铈或氧化钽,氟化锂或氯化锂的化学摩尔计量比为0.995-0.997:0.001-0.002:0.002-0.004:0.01-

0.02。

[0053] 步骤6、二次混料步骤,混料机以一定转速,经过一定时间搅拌上述原材料,混合均匀形成混合样品;

[0054] 所述混料机转速为500-700rpm,所述搅拌时间为20-25分钟。

[0055] 步骤7、二次烧结步骤,将上述混合样品放入烧结炉中,在空气气氛下,以一定升温速度,达到一定恒温温度后,进行一定时间进行高温烧结;

[0056] 所述升温速度为5℃每分钟,所述恒温温度为600-700℃,所述恒温保温时间为5小时;

[0057] 步骤8、最终出炉步骤,结束上述高温烧结后,样品在烧结炉中自然冷却降温,当温度低于一定温度时,将样品拿出烧结炉,得到所述铁、镍等过渡金属元素;铌或钽元素、氟或氯等卤族元素优化高镍三元正极材料;

[0058] 所述出炉温度为60-80℃。

[0059] 最后,得到的铁、镍等过渡金属元素;铌或钽元素、氟或氯等卤族元素优化高镍三元正极材料形貌为类球形,成分化学式用 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-a-b-c-d}\text{Co}_a\text{TM}_b\text{Fe}_c\text{Nb}_d\text{O}_{2-y}\text{F}_y$ 表示,其中 $0.9 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq a \leq 0.1$, $0 \leq b \leq 0.1$, $0.001 \leq c \leq 0.003$, $0.001 \leq d \leq 0.003$, $0.001 \leq y \leq 0.003$, $\text{TM} = \text{Al}$ 或者 Mn , Fe , Nb , F 元素可分别用 Ni , Ta , Cl 元素替换。

[0060] 在本发明中,铁、镍等过渡金属元素;铌或钽元素、氟或氯等卤族元素被加入材料中起到优化材料晶体结构和表面性质的作用。 Fe 元素和 F 元素进入晶体的晶格内部起到稳定材料氧化稳定性的作用,同时, Fe 和 Nb 元素在材料颗粒表面形成 FeNbO_4 包覆层,保护并稳定了材料的表面性质。

[0061] 本发明提供的高镍三元材料具有更加优良的循环寿命,倍率性能以及更高的比容量。此外,本发明中所涉及的优化高镍三元材料采用了固相混合烧结工艺,制备方法简便易行,适合大规模工业生产,有利于提高产品一致性。

[0062] 下面通过具体实施例和对比例来验证本产品效果。

[0063] 实施例1

[0064] 1、称取3000g的 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 三元前驱体和1400g的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$,将上述原料依次加入到高速混料机中。

[0065] 2、启动混料机,以500rpm转速将原料搅拌20分钟。

[0066] 3、将上述混合好的原料倒入陶瓷烧钵并放入气氛钟罩炉,在氧气气氛下,以5℃每分钟的升温速度升温至750℃,并保温10小时。

[0067] 4、结束恒温保温后,样品留在气氛炉中自然冷却降温,直至温度低于80℃后,将烧结后材料在干燥环境下从气氛炉中取出。

[0068] 5、称量3000g上述一烧出炉样品,8g四氧化三铁,16g五氧化二铌,以及8g氟化锂。

[0069] 6、将以上原料加入到高速混料机中,以500rpm转速将原料搅拌20分钟。

[0070] 7、将上述混合好的原料倒入陶瓷烧钵并放入气氛钟罩炉,在氧气气氛下,以5℃每分钟的升温速度升温至600℃,并保温5小时。

[0071] 8、结束恒温保温后,样品留在气氛炉中自然冷却降温,直至温度低于80℃后,将烧结后材料在干燥环境下从气氛炉中取出。烧结完成的样品经过过筛除磁后即成为铁铌氟元素优化高镍三元正极材料。

[0072] 实施例2

[0073] 1、称取3000g的 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 三元前驱体和1400g的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 1、将上述原料依次加入到高速混料机中。

[0074] 2、启动混料机,以500rpm转速将原料搅拌20分钟。

[0075] 3、将上述混合好的原料倒入陶瓷烧钵并放入气氛钟罩炉,在氧气气氛下,以5℃每分钟的升温速度升温至750℃,并保温10小时。

[0076] 4、结束恒温保温后,样品留在气氛炉中自然冷却降温,直至温度低于80℃后,将烧结后材料在干燥环境下从气氛炉中取出。

[0077] 5、称量3000g上述一烧出炉样品,12g硝酸镍,16g五氧化二钽,以及8g氟化锂。

[0078] 6、将以上原料加入到高速混料机中,以500rpm转速将原料搅拌20分钟。

[0079] 7、将上述混合好的原料倒入陶瓷烧钵并放入气氛钟罩炉,在氧气气氛下,以5℃每分钟的升温速度升温至600℃,并保温5小时。

[0080] 8、结束恒温保温后,样品留在气氛炉中自然冷却降温,直至温度低于80℃后,将烧结后材料在干燥环境下从气氛炉中取出。烧结完成的样品经过过筛除磁后即成为镍钽氟元素优化高镍三元正极材料。

[0081] 实施例3

[0082] 1、称取3000g的 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 三元前驱体和1400g的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$,将上述原料依次加入到高速混料机中。

[0083] 2、启动混料机,以500rpm转速将原料搅拌20分钟。

[0084] 3、将上述混合好的原料倒入陶瓷烧钵并放入气氛钟罩炉,在氧气气氛下,以5℃每分钟的升温速度升温至750℃,并保温10小时。

[0085] 4、结束恒温保温后,样品留在气氛炉中自然冷却降温,直至温度低于80℃后,将烧结后材料在干燥环境下从气氛炉中取出。

[0086] 5、称量3000g上述一烧出炉样品,8g四氧化三铁,21g五氧化二钽,以及8g氟化锂。

[0087] 6、将以上原料加入到高速混料机中,以500rpm转速将原料搅拌20分钟。

[0088] 7、将上述混合好的原料倒入陶瓷烧钵并放入气氛钟罩炉,在氧气气氛下,以5℃每分钟的升温速度升温至600℃,并保温5小时。

[0089] 8、结束恒温保温后,样品留在气氛炉中自然冷却降温,直至温度低于80℃后,将烧结后材料在干燥环境下从气氛炉中取出。烧结完成的样品经过过筛除磁后即成为铁钽氟元素优化高镍三元正极材料。

[0090] 实施例4

[0091] 1、称取3000g的 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 三元前驱体和1400g的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$,将上述原料依次加入到高速混料机中。

[0092] 2、启动混料机,以500rpm转速将原料搅拌20分钟。

[0093] 3、将上述混合好的原料倒入陶瓷烧钵并放入气氛钟罩炉,在氧气气氛下,以5℃每分钟的升温速度升温至750℃,并保温10小时。

[0094] 4、结束恒温保温后,样品留在气氛炉中自然冷却降温,直至温度低于80℃后,将烧结后材料在干燥环境下从气氛炉中取出。

[0095] 5、称量3000g上述一烧出炉样品,8g四氧化三铁,16g五氧化二钽,以及10g氯化锂。

[0096] 6、将以上原料加入到高速混料机中,以500rpm转速将原料搅拌20分钟。

[0097] 7、将上述混合好的原料倒入陶瓷烧钵并放入气氛钟罩炉,在氧气气氛下,以5℃每分钟的升温速度升温至600℃,并保温5小时。

[0098] 8、结束恒温保温后,样品留在气氛炉中自然冷却降温,直至温度低于80℃后,将烧结后材料在干燥环境下从气氛炉中取出。烧结完成的样品经过过筛除磁后即成为铁铌氟元素优化高镍三元正极材料。

[0099] 对比例

[0100] 1、称取3000g的Ni_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}(OH)₂三元前驱体和1400g的LiOH·H₂O,将上述原料依次加入到高速混料机中。

[0101] 2、启动混料机,以500rpm转速将原料搅拌20分钟。

[0102] 3、将上述混合好的原料倒入陶瓷烧钵并放入气氛钟罩炉,在氧气气氛下,以5℃每分钟的升温速度升温至750℃,并保温10小时。

[0103] 4、结束恒温保温后,样品留在气氛炉中自然冷却降温,直至温度低于80℃后,将烧结后材料在干燥环境下从气氛炉中取出。

[0104] 5、称量3000g上述一烧出炉样品,倒入陶瓷烧钵并放入气氛钟罩炉,在氧气气氛下,以5℃每分钟的升温速度升温至600℃,并保温5小时。

[0105] 6、结束恒温保温后,样品留在气氛炉中自然冷却降温,直至温度低于80℃后,将烧结后材料在干燥环境下从气氛炉中取出。烧结完成的样品经过过筛除磁后即获得普通高镍三元正极材料。

[0106] 表1为实施例1-4及对比例中所获得材料的TM-O键长数据

[0107]	优化元素配方	TM-O键长	
	实施例1	Fe、Nb、F	1.9450
	实施例2	Ni、Nb、F	1.9477
[0108]	实施例3	Fe、Ta、F	1.9466
	实施例4	Fe、Nb、Cl	1.9561
	对比例	无优化	1.9582

[0109] 本发明提供的新型高镍三元正极材料中,Fe或Ni元素和F或Cl元素进入晶体的晶格内部起到稳定材料氧化稳定性的作用。其中,Fe/Ni原子占据三元材料中过渡金属原子在晶体中的位置,F/Cl原子占据了晶体结构中O原子的位置。由于掺杂原子在晶格中的掺入,优化后的三元材料晶胞参数a与晶胞参数c均发生变化,同时过渡金属与氧原子行程的八面体键长均有不同程度的缩短。证明掺入的元素使材料晶体中原子间连接更加紧密,从而提高了材料的晶体稳定性。

[0110] 本发明提供的新型高镍三元正极材料中,Fe/Ni和Nb/Ta元素在材料颗粒表面形成具有特定晶体结构的ABO₄包覆层(A=Fe,Ni;B=Nb,Ta)。包覆层厚度约20-40nm。此包覆层保护并稳定了材料的表面性质。

[0111] 本发明中提供的新型高镍三元正极材料由Fe,Nb,F元素共同优化,在晶体晶格中

由Fe占据了过渡金属原子位置,F占据了氧原子位置,同时Fe和Nb在材料的颗粒表面形成了稳定的约20nm厚的 FeNbO_4 包覆层。

[0112] 注意,上述仅为本发明的较佳实施例及所运用技术原理。本领域技术人员会理解,本发明不限于这里所述的特定实施例,对本领域技术人员来说能够进行各种明显的变化、重新调整和替代而不会脱离本发明的保护范围。因此,虽然通过以上实施例对本发明进行了较为详细的说明,但是本发明不仅仅限于以上实施例,在不脱离本发明构思的情况下,还可以包括更多其他等效实施例,而本发明的范围由所附的权利要求范围决定。

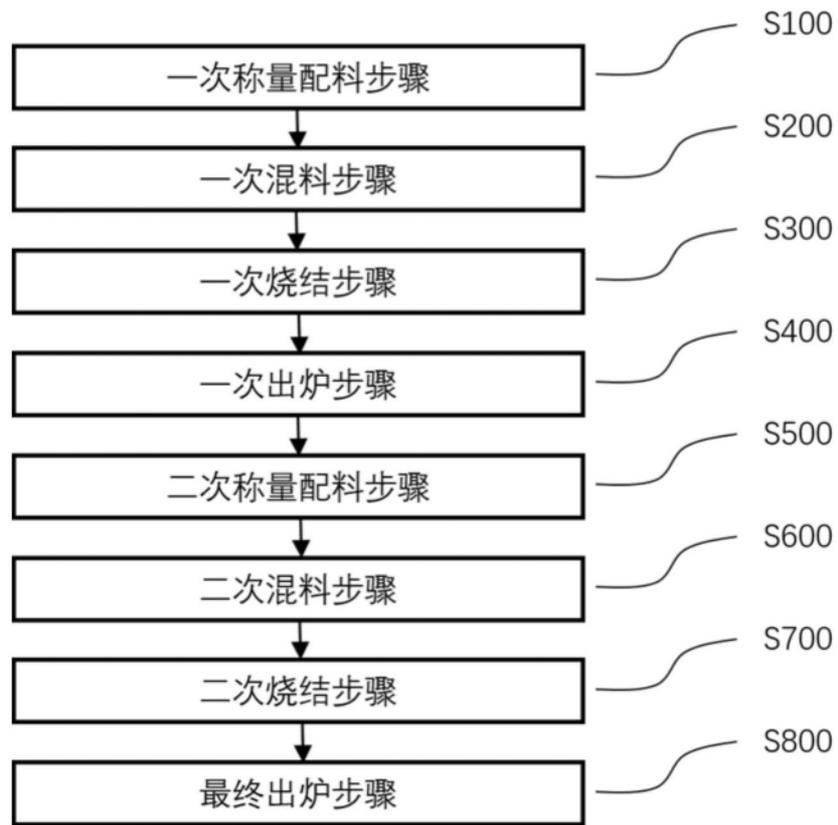


图1

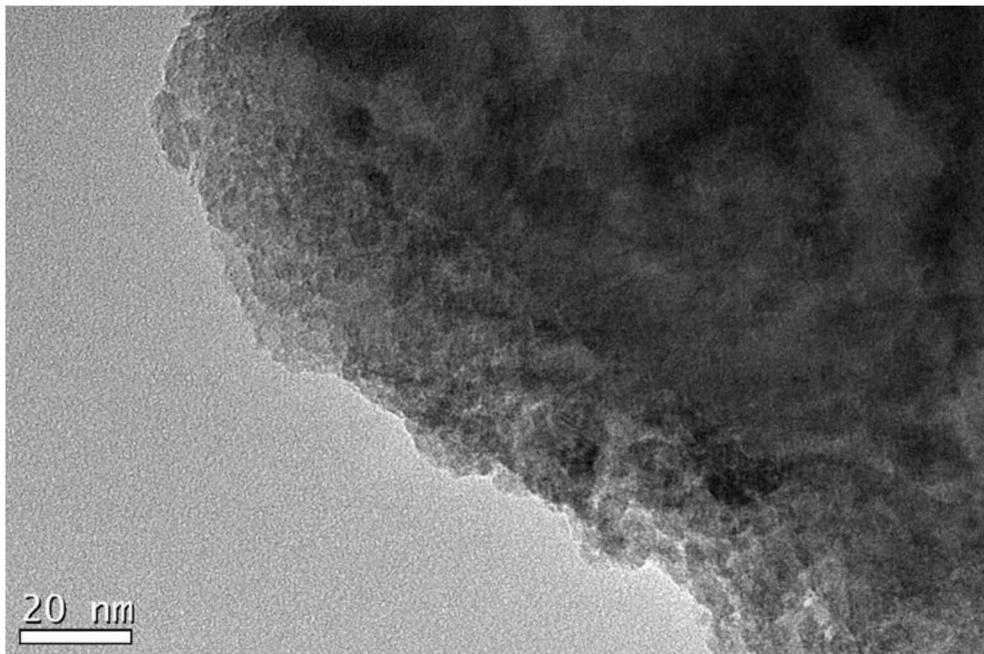


图2

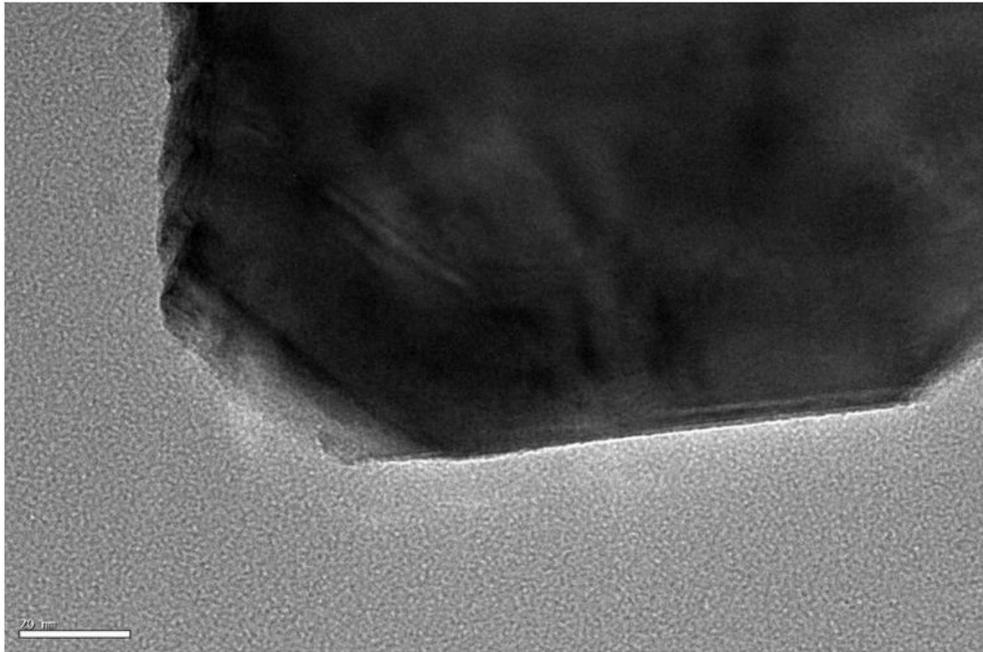


图3

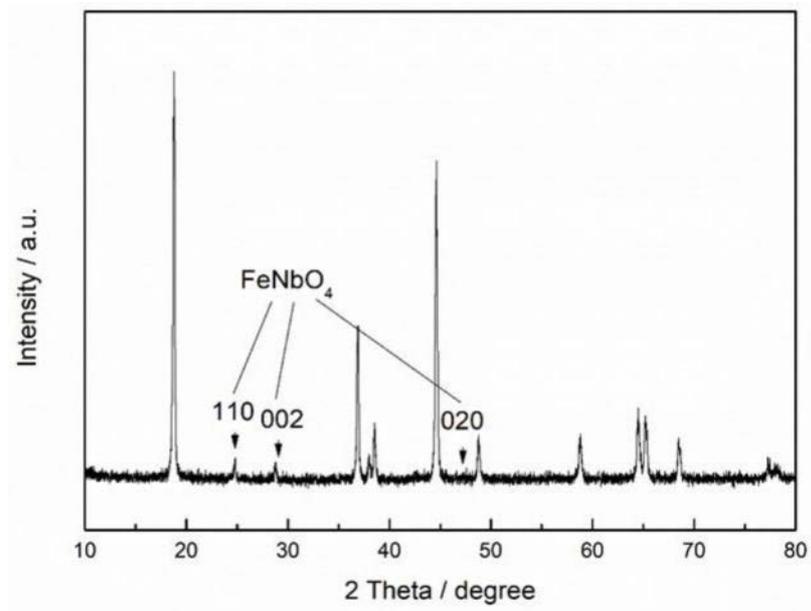


图4

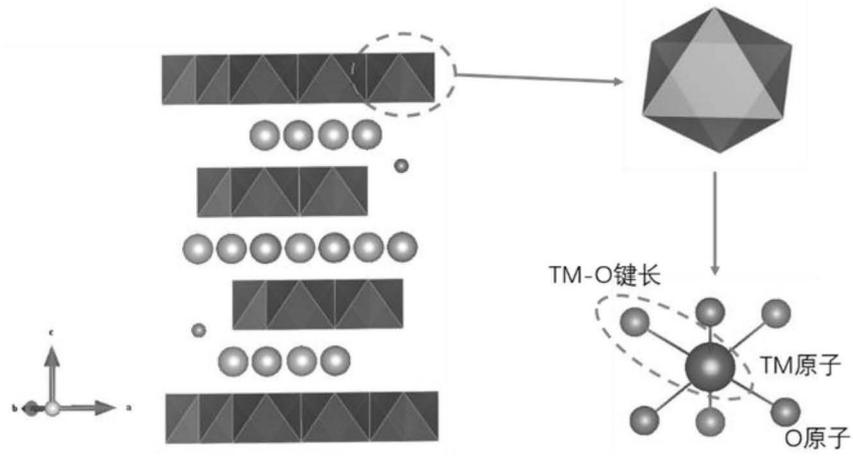


图5

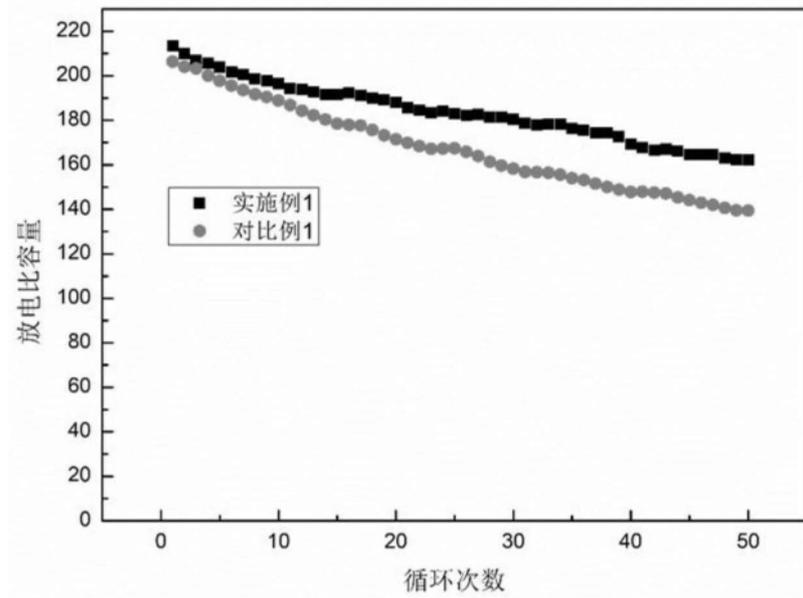


图6