



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109360963 A

(43)申请公布日 2019.02.19

(21)申请号 201811288082.9

(22)申请日 2018.11.02

(71)申请人 圣戈莱(北京)科技有限公司

地址 101318 北京市顺义区临空经济核心区融慧园6号楼4-66

(72)发明人 闫东伟 赵宜男 吴志坚 谷丰宏
冯一涛

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/60(2006.01)

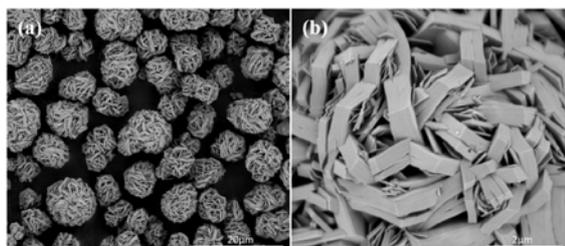
权利要求书2页 说明书7页 附图4页

(54)发明名称

三元正极材料微米级片状单晶结构团聚体及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种三元正极材料微米级片状单晶结构团聚体的制备方法。首先,采用改进的化学共沉淀法制备由纳米片紧密叠成的微米球状前驱体,该前驱体D50大小在6-8um之间;然后把上述前驱体依次与适量的助熔剂及锂盐进行充分的混合;最后在高温烧结炉中两步高温烧结,最终得到微米级片状单晶结构团聚体的三元正极材料。本发明制备的正极材料结合了单晶结构和团聚体结构两者的优势:一方面,微米级片状单晶,可以使正极材料耐受较高的电压,具有更好的循环稳定性,以及较高的容量和倍率性能;另一方面,球状结构保证材料具有较高的压实密度及优异的电池加工性能;从而制备出具有优异性能的三元正极材料。



1. 一种三元正极材料微米级片状单晶结构团聚体的制备方法,其特征在于,所述方法包括下述步骤:

(1) 前驱体的制备:采用改进的化学共沉淀法制备三元正极材料前驱体,制得一次颗粒具有纳米叠片结构,二次颗粒为纳米叠片状结构紧密叠成的微米颗粒,D50大小在6-8 μm 之间。

(2) 混料:将适量的步骤(1)制备的前驱体与助熔剂,利用高速混料机进行充分混合。然后再加入相应量的锂源,利用高速混料机进一步的充分混合,得到均匀的混合物。

(3) 高温煅烧处理:将步骤(2)制备的混合物分装入坩埚或匣钵中,然后转入高温烧结炉,分步烧结:第一步,以一定的升温速率升温至500-740 $^{\circ}\text{C}$,保持4-10小时;第二步,在以一定的升温速率升温至750-1000 $^{\circ}\text{C}$ 之间,保温10-20小时。然后经过自然冷却、破碎、筛分后,即得到三元正极材料微米级片状单晶结构团聚体。

2. 根据权利要求1所述一种三元正极材料微米级片状单晶结构团聚体的制备方法,步骤(1)所述前驱体的制备方法中,作为一种优选实施方式,其特征在于:将可溶性镍盐、钴盐、锰盐按一定比例溶液纯水中,配制成混合金属盐溶液,金属阳离子总浓度为0.5mol/L-3.0mol/L,优选的,金属阳离子浓度为1mol/L-2.0mol/L;称取适量的沉淀剂,溶于纯水中,配制成浓度为1.1mol/L~6.2mol/L的沉淀剂溶液,优选的,沉淀剂溶液的浓度2.2mol/L~4.2mol/L;利用氨水作为络合剂,取适量的浓氨水,加入适量的纯水,配置成4-12mol/L的氨水溶液;将上述三种溶液泵入反应釜中,进行化学共沉淀反应。

3. 根据权利要求1-2所述的一种三元正极材料微米级片状单晶结构团聚体的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述前驱体的制备方法中,作为一种优选的实施方式,其特征在于:所述可溶性镍盐、钴盐、锰盐分别为镍、钴、锰三种金属所对应的硝酸盐、乙酸盐、氯化盐和硫酸盐中的一种或多种;所述沉淀剂为氢氧化钠、氢氧化锂、氢氧化钾的一种或多种。

4. 根据权利要求1-3所述的一种三元正极材料微米级片状单晶结构团聚体的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述前驱体的制备方法中,作为一种优选实施方式,其特征在于:所述化学共沉淀反应温度为40~60 $^{\circ}\text{C}$,反应体系的pH值控制在9-12之间;更优选的,反应体系的pH值控制在10-11.5之间。

5. 根据权利要求1-4所述的一种三元正极材料微米级片状单晶结构团聚体的制备方法,步骤(1)所述前驱体的制备方法中,作为一种优选实施方式,其特征在于:所述共沉淀反应中,搅拌方式采用桨叶下压式搅拌,反应物在反应釜中的停留时间不超过10个小时。

6. 根据权利要求1-5所述的一种三元正极材料微米级片状单晶结构团聚体的制备方法,步骤(2)所述混料方法中,作为一种优选实施方式,其特征在于:将适量的前驱体与助熔剂在高速混料机中,充分混合;更优选的,所述助熔剂用量不多于所述前驱体质量的1wt%。

7. 根据权利要求1-6所述的一种三元正极材料微米级片状单晶结构团聚体的制备方法,步骤(2)所述混料方法中,作为一种优选实施方式,其特征在于:所述助熔剂选自四氟化锆、二氟化镁、三氟化铝、氧化硼、硼酸、偏硼酸锂、硼酸锂中的一种或多种。

8. 根据权利要求1-7所述的一种三元正极材料微米级片状单晶结构团聚体的制备方法,步骤(2)所述混料方法中,作为一种优选实施方式,其特征在于:所述锂盐选自碳酸锂、氢氧化锂、醋酸锂或草酸锂中的一种或多种;所述前驱体中过渡金属离子与锂盐中锂离子摩尔比为1:(1.02-1.15),更优选的,所述前驱体中过渡金属离子与锂盐中锂离子摩尔比为

1: (1.03-1.08)。

9. 根据权利要求1-8所述的一种三元正极材料微米级片状单晶结构团聚体的制备方法, 步骤(3)所述高温煅烧方法中, 作为一种优选的实施方式, 其特征在于: 所述煅烧处理分两段进行: 第一段升温速度为1-10°C/min, 升温至500-740°C, 保温时间为4-10小时; 更优选的, 第一段升温速度为3-8°C/min, 升温至560-700°C, 保温时间为6-8小时; 第一段烧结结束后, 以1-5°C/min的升温速率, 进一步升温至750-1000°C, 保温10-20小时; 更优选的, 第二段升温速度为2-3°C/min, 升温至760-960°C, 保温时间为10-15小时。

10. 根据权利要求1-9所述的一种三元正极材料微米级片状单晶结构团聚体的制备方法, 作为一种优选实施方式, 其特征在于: 所述三元正极材料的一次颗粒为微米片状单晶结构, 微米片状结构的厚度从几个百个纳米到几个微米不等; 二次颗粒为微米片状单晶结构自组装而成的微米球状结构团聚体, D50在6-8 μ m之间。

三元正极材料微米级片状单晶结构团聚体及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池电极材料技术领域,涉及一种三元正极材料微米级片状单晶结构团聚体及其制备方法。

背景技术

[0002] 三元正极材料是近年来开发成功并迅速进入商业化的一种新型锂离子电池正极材料。它较好地兼备了钴酸锂、镍酸锂、锰酸锂的优点,三元协同效应使其综合性能优于任一单组份化合物,使其具有高比容量、循环性能稳定、成本相对较低、安全性能较好等优点,是动力锂离子电池的理想正极材料,也被认为是最好的、能取代 LiCoO_2 的正极材料。

[0003] 众所周知,锂离子电池正极材料的形貌对其电化学性能及后续的电池加工工艺有重大的影响。目前主流的商业化三元正极材料主要分为团聚体和单晶形貌两类。团聚体形貌是纳米级或亚微米级一次颗粒组成的二次微米球形颗粒,细小的一次颗粒使得活性物质与电解液接触面积较大,使得材料的容量较高,倍率性能较好;但是材料界面结构容易遭受到电解液的腐蚀和破坏,进而导致过渡金属Ni、Co、Mn在电解液中的溶解,造成电池容量的衰减。单晶材料耐高电压性能好,循环过程中颗粒不易破碎,循环稳定性能更佳;但其容量及倍率性能不及团聚体好。

发明内容

[0004] 针对上述问题,本发明的目的在于提供一种三元正极材料微米级片状单晶结构团聚体及制备方法。微米级片状单晶结构团聚体结合了微米单晶和团聚体两者的优点,从而可以获得综合性能较佳的三元正极材料。

[0005] 为了实现上述目的,本发明采用如下技术方案。

[0006] 一种三元正极材料微米级片状单晶结构团聚体的制备方法,包括如下步骤:

[0007] (1) 前驱体的制备:采用改进的化学共沉淀法制备三元正极材料前驱体,制得一次颗粒具有纳米叠片结构,二次颗粒为纳米叠片状结构紧密叠成的微米颗粒,D50大小在6-8 μm 之间。

[0008] (2) 混料:将适量的步骤(1)制备的前驱体与助熔剂,利用高速混料机进行充分混合。然后再加入相应量的锂源,利用高速混料机进一步的充分混合,得到均匀的混合物。

[0009] (3) 高温煅烧处理:将步骤(2)制备的混合物分装入坩埚或匣钵中,然后转入高温烧结炉,分步烧结:第一步,以一定的升温速率升温至500-740 $^{\circ}\text{C}$,保持4-10小时;第二步,在以一定的升温速率升温至750-1000 $^{\circ}\text{C}$ 之间,保温10-20小时。然后经过自然冷却、破碎、筛分后,即得到三元正极材料微米级片状单晶结构团聚体。

[0010] 进一步地,步骤(1)所述前驱体的制备方法中,作为一种优选实施方式,其特征在于:将可溶性镍盐、钴盐、锰盐将一定比例溶液纯水中,配制成混合金属盐溶液,金属阳离子浓度为0.5mol/L-3.0mol/L,优选的,金属阳离子浓度为1mol/L-2.0mol/L;称取适量的沉淀剂,溶于纯水中,配制成浓度为1.1mol/L~6.2mol/L的沉淀剂溶液,优选的,沉淀剂溶液的

浓度 $2.2\text{mol/L}\sim 4.2\text{mol/L}$;利用氨水作为络合剂,取适量的浓氨水,加入适量的纯水,配制成 $4\sim 12\text{mol/L}$ 的氨水溶液;将上述三种溶液泵入反应釜中,进行化学共沉淀反应。

[0011] 进一步地,步骤(1)所述前驱体的制备方法中,作为一种优选实施方式,其特征在于:所述可溶性镍盐、钴盐、锰盐分别为镍、钴、锰三种金属所对应的硝酸盐、乙酸盐、氯化盐和硫酸盐中的一种或多种;所述沉淀剂为氢氧化钠、氢氧化锂、氢氧化钾的一种或多种。

[0012] 进一步地,步骤(1)所述前驱体的制备方法中,作为一种优选的实施方式,其特征在于:所述化学共沉淀反应温度为 $40\sim 60^\circ\text{C}$,反应体系的pH值控制在 $9\sim 12$ 之间;更优选的,反应体系的pH值控制在 $10\sim 11.5$ 之间。

[0013] 进一步地,步骤(1)所述前驱体的制备方法中,作为一种优选实施方式,其特征在于:所述共沉淀反应中,搅拌方式采用桨叶下压式搅拌,反应物在反应釜中的停留时间不超过10个小时。

[0014] 进一步地,步骤(2)所述混料方法中,作为一种优选实施方式,其特征在于:所述助熔剂选自四氟化锆、二氟化镁、三氟化铝、氧化硼、硼酸、偏硼酸锂、硼酸锂中的一种或多种,所述助熔剂用量不多于所述前驱体质量的 $1\text{wt}\%$;所述锂盐选自碳酸锂、氢氧化锂、醋酸锂或草酸锂中的一种或多种;所述前驱体中过渡金属离子与锂盐中锂离子摩尔比为 $1:(1.02\sim 1.15)$,更优选的,所述前驱体中过渡金属离子与锂盐中锂离子摩尔比为 $1:(1.03\sim 1.08)$ 。

[0015] 进一步地,步骤(3)所述高温煅烧方法中,作为一种优选实施方式,其特征在于:所述煅烧处理分两段进行:第一段升温速度为 $1\sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$,升温至 $500\sim 740^\circ\text{C}$,保温时间为 $4\sim 10$ 小时;更优选的,第一段升温速度为 $3\sim 8^\circ\text{C}/\text{min}$,升温至 $560\sim 700^\circ\text{C}$,保温时间为 $6\sim 8$ 小时;第一段烧结结束后,以 $1\sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率,进一步升温至 $750\sim 1000^\circ\text{C}$,保温 $10\sim 20$ 小时;更优选的,第二段升温速度为 $2\sim 3^\circ\text{C}/\text{min}$,升温至 $760\sim 960^\circ\text{C}$,保温时间为 $10\sim 15$ 小时。

[0016] 进一步地,步骤(3)所述三元正极材料微米级片状单晶结构团聚体的制备方法中,作为一种优选实施方式,其特征在于:所述三元正极材料的一次颗粒为微米片状单晶结构,微米片状结构的厚度从几个百个纳米到几个微米不等;二次颗粒为微米片状单晶结构自组装而成的球状结构团聚体, D_{50} 在 $6\sim 8\mu\text{m}$ 之间。

[0017] 相比现有技术,本发明具有如下有益效果:

[0018] 1、本发明采用改进的化学共沉淀法制备三元正极材料前驱体,制得一次颗粒具有纳米片状结构,二次颗粒为纳米片紧密叠成的微米颗粒, D_{50} 大小在 $6\sim 8\mu\text{m}$ 之间。相比于颗粒状的一次颗粒,片状结构堆积的更加密实,在后续的烧结的过程中,更容易形成大粒径晶体。

[0019] 2、本发明将前驱体与助熔剂、锂源,利用高速混料机充分混合,然后进行烧结。助熔剂的加入,能够降低反应物的熔点,能够使固相反应物更好的熔融和反应,同时得到产物粒径均匀;此外,选取的助熔剂是有利于改善三元材料性能的助熔剂,避免了三元材料进一步的掺杂和包覆,缩短了加工工艺,同时提高了三元正极材料的性能。

[0020] 3、本发明制备的微米级片状单晶结构团聚体结合了单晶结构和团聚体结构两者的优势,微米级片状单晶,可以让正极材料耐受较高的电压,具有更好的循环稳定性,以及较高的容量和倍率性能。球状结构保证材料具有较高的压实密度及优异的电池加工性能。

附图说明

[0021] 图1是实施例1制备得到的三元正极材料前驱体的扫描电子显微镜 (SEM) 图片,其中, (a)、(b) 的放大倍数不同。

[0022] 图2是实施例1制备得到的三元正极材料的SEM图片,其中, (a)、(b) 的放大倍数不同。

[0023] 图3是实施例1制备得到的三元正极材料的X射线衍射 (XRD) 图。

[0024] 图4是以实施例1制备得到的三元正极材料首次充放电曲线图。

[0025] 图5:实施例1制备得到的三元正极材料的倍率性能曲线图。

[0026] 图6:实施例1制备得到的三元正极材料的循环性能曲线图。

具体实施方式

[0027] 下面结合具体实施例,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于本发明而不适用于限制本发明的范围。对外应理解,在阅读了本发明的内容之后,本领域技术人员对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

[0028] 实施例1

[0029] 本实施例制备的三元正极材料微米级片状单晶结构团聚体,其主体化学式为 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$,还含有少量的掺杂元素锆;具体制备方法如下:

[0030] (1) 前驱体的制备:①分别称取2.4mol的硫酸镍、0.8mol硫酸锰、0.8mol的硫酸钴,溶于纯水中,配制成2升的溶液,从而得到2.0mol/L的金属盐溶液A;②称取8.4mol的氢氧化钠,溶于纯水中,配制成2升的水溶液,得到浓度为4.2mol/L的沉淀剂溶液B;③利用氨水作为络合剂,取适量的浓氨水,加入适量的纯水,配制成2升8mol/L的氨水溶液C;④将上述金属盐溶液A与沉淀剂溶液B和氨水溶液C同时泵入化学共沉淀反应釜中,进行化学共沉淀反应;反应参数:搅拌速度400rpm,反应体系温度55℃,反应体系的pH值10;控制反应物在反应釜中的停留时间不超过4小时。将该沉淀反应产物过滤后,得到沉淀物,用超纯水清洗该沉淀物;将清洗后的沉淀物置于真空烘箱中,升温至110℃,在真空度 $\leq 10.0\text{Pa}$ 下干燥2h,得到前驱体,其分子式为 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 。

[0031] (2) 混料:称取92克步骤(1)制备的前驱体 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 、0.92克四氟化锆,放入高速混料机中,混合30分钟,使二者充分混合;然后再称取38.42g碳酸锂,放入上述混合物中,在高速混料机中进一步的混合30分钟,最终得到三者的均匀混合物。

[0032] (3) 高温煅烧处理:将步骤(2)制备的混合物分装入坩埚或匣钵中,然后转入高温烧结炉,分步烧结:第一步,以3℃/min的升温速率升温至600℃,保持6小时;第二步,以2℃/min的升温速率升温至880℃之间,保温15小时。然后经过自然冷却、破碎、筛分后,即得到Zr掺杂的三元正极材料微米级片状单晶结构团聚体。

[0033] 采用扫描电子显微镜 (SEM) 对实施例1中三元前驱体 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 和三元正极材料进行表形貌表征,如图1和图2所示。从图1a中可以看出,所得前驱体呈微米球状结构,球形度较好,粒径分布合理,粒径大小6-8 μm ,从单个放大的微米颗粒(图1b)中可以看出,每个微球是由叠片状结构组装而成的,叠片的厚度从几百纳米到几个微米不等。从图2中可以看出,经过掺锂高温烧结后,三元正极材料依然保持了较好的球形颗粒,微米球形颗粒大小为6-8 μm ;从单个放大的微米球(图2b)可以看出,微米球是有微米单晶片组成的,经

过高温烧结后,叠片状结构转化成了微米单晶片状结构;微米单晶厚度从几百纳米到几个微米不等。

[0034] 采用X射线粉末衍射仪对实施例1制备的多元正极材料进行结构表征,结果如图3所示。该图为典型的层状结构XRD图谱,没有其它杂峰,说明获得的材料为单一的纯相。

[0035] 本实施例制备正极材料的电化学性能的测试方法如下:

[0036] 以本实例制备的三元正极材料为正极活性材料装配成CR2025扣式电池:首先,按质量比为8:1:1将本实例制备的三元正极材料、乙炔黑与PVDF分散于N-甲基吡咯烷酮(NMP)中制成浆料;然后,用刮板涂布机将浆料涂敷于铝箔上形成电极片,厚度为15 μ m,电极片在真空干燥箱中于120 $^{\circ}$ C干燥12h,在电极片上冲压出1cm²的负极圆片;电池组装在充满高纯氩气的手套箱中完成,以锂片为负极,Celgard2300聚丙烯多孔膜为隔膜,电解液为1mol/L LiF6/EC+DMC+EMC(体积比1:1:1),组装成CR2025扣式电池,进行电化学性能测试。

[0037] 图4为实施例1制备的样品在3.0-4.3V(vs. Li⁺/Li)电压范围,0.1C(1C=200mA/g)电流密度的条件下首次充放电的容量-电压曲线图。从图中可以看出,首次充电比容量和放电比容量分别为202.9mAh/g和189.5mAh/g,首次库伦效率到高达93.4%,表现出良好的电化学性能。

[0038] 图5为实施例1制备的样品倍率性能图。从图中可以看出,在3.0-4.3V电压范围内,在0.1C、0.2C、0.5C、1C、2C、5C的电流密度下,依次经过10次循环后,样品的放电比容量分别为187.2mAh/g、183.3mAh/g、179.3mAh/g、168.5mAh/g、162.7mAh/g,表现出了优异的倍率性能。当放电电流进一步降到0.2C时,放电比容量迅速回升到178mAh/g左右,表明该材料具有较好的耐高电流冲击性能。

[0039] 图6为实施例1制备的样品在3.0-4.3V、0.1C的条件下的循环性能曲线图。从图中可以看出,样品的首次放电比容量为188.7mAh/g经过100个循环,放电容量仍有171.5mAh/g;容量保持率为90.9%,表现出了优良的循环性能。

[0040] 实施例2

[0041] 本实施例制备的三元正极材料微米级片状单晶结构团聚体,其主体化学式为LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂,还含有少量的掺杂元素硼;具体制备方法如下:

[0042] (1) 前驱体的制备:①分别称取2mol的硫酸镍、0.8mol硫酸锰、1.2mol的硫酸钴,溶于纯水中,配制成2升的溶液,从而得到2.0mol/L的金属盐溶液A;②称取8.4mol的氢氧化钠,溶于纯水中,配制成2升的水溶液,得到浓度为4.2mol/L的沉淀剂溶液B;③利用氨水作为络合剂,取适量的浓氨水,加入适量的纯水,配制成2升8mol/L的氨水溶液C;④将上述金属盐溶液A与沉淀剂溶液B和氨水溶液C同时泵入化学共沉淀反应釜中,进行化学共沉淀反应;反应参数:搅拌速度600rpm,反应体系温度58 $^{\circ}$ C,反应体系的pH值10;控制反应物在反应釜中的停留时间不超过6小时。将该沉淀反应产物过滤后,得到沉淀物,用超纯水清洗该沉淀物;将清洗后的沉淀物置于真空烘箱中,升温至110 $^{\circ}$ C,在真空度 \leq 10.0Pa下干燥2h,得到前驱体,其分子式为Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}(OH)₂。

[0043] (2) 混料:称取91.6294克步骤(1)制备的前驱体Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}(OH)₂、0.9163克硼酸锂,放入高速混料机中,混合30分钟,使二者充分混合;然后再称取38.42g碳酸锂,放入上述混合物中,在高速混料机中进一步的混合30分钟,最终得到三者的均匀混合物。

[0044] (3) 高温煅烧处理:将步骤(2)制备的混合物分装入坩埚或匣钵中,然后转入高温

烧结炉,分步烧结:第一步,以 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 660°C ,保持6小时;第二步,以 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 920°C 之间,保温16小时。然后经过自然冷却、破碎、筛分后,即得到硼掺杂的三元正极材料微米级片状单晶结构团聚体。

[0045] 本实施例制备的三元正极材料的一次颗粒为微米单晶片状结构,微米单晶片厚度从几百纳米到几个微米不等,而由一次颗粒构成的二次结构——微米球的粒径大小在 $6\text{--}8\mu\text{m}$ 。

[0046] 按照实施例1所述测试方法进行恒流充放电性能测试,0.2C倍率下首次放电比容量为 171.2mAh/g ,循环100次后的容量保持率为92.6%。

[0047] 实施例3

[0048] 本实施例制备的三元正极材料微米级片状单晶结构团聚体,其主体化学式为 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$,还含有少量的掺杂元素锆和铝,具体制备方法如下:

[0049] (1) 前驱体的制备:分别称取 2.4mol 的硫酸镍、 0.8mol 硫酸锰、 0.8mol 的硫酸钴,溶于纯水中,配制成2升的溶液,从而得到 2mol/L 的金属盐溶液A;②称取 8.4mol 的氢氧化钠,溶于纯水中,配制成2升的水溶液,得到浓度为 4.2mol/L 的沉淀剂溶液B;③利用氨水作为络合剂,取适量的浓氨水,加入适量的纯水,配制成2升 6mol/L 的氨水溶液C;④将上述金属盐溶液A与沉淀剂溶液B和氨水溶液C同时泵入化学共沉淀反应釜中,进行化学共沉淀反应;反应参数:搅拌速度 400rpm ,反应体系温度 52°C ,反应体系的pH值9.5;控制反应物在反应釜中的停留时间不超过8小时。将该沉淀反应产物过滤后,得到沉淀物,用超纯水清洗该沉淀物;将清洗后的沉淀物置于真空烘箱中,升温至 110°C ,在真空度 $\leq 10.0\text{Pa}$ 下干燥2h,得到前驱体,其分子式为 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 。

[0050] (2) 混料:称取92克步骤(1)制备的前驱体 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 、0.7克四氟化锆、0.22克三氟化铝,放入高速混料机中,混合30分钟,使二者充分混合;然后再称取38.80g碳酸锂,放入上述混合物中,在高速混料机中进一步的混合30分钟,最终得到三者的均匀混合物。

[0051] (3) 高温煅烧处理:将步骤(2)制备的混合物分装入坩埚或匣钵中,然后转入高温烧结炉,分步烧结:第一步,以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 560°C ,保持6小时;第二步,以 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 880°C 之间,保温16小时。然后经过自然冷却、破碎、筛分后,即得到铝和锆掺杂的三元正极材料微米级片状单晶结构团聚体。

[0052] 按照实施例1所述测试方法进行恒流充放电性能测试,0.2C倍率下首次放电比容量为 184.2mAh/g ,循环100次后的容量保持率为93.6%。

[0053] 实施例4

[0054] 本实施例制备的三元正极材料微米级片状单晶结构团聚体,其主体化学式为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$,还含有少量的掺杂元素硼,具体制备方法如下:

[0055] (1) 前驱体的制备:分别称取 0.8mol 的氯化镍、 0.1mol 氯化锰、 0.1mol 的氯化钴,溶于纯水中,配制成2升的溶液,从而得到 0.5mol/L 的金属盐溶液A;②称取 2.1mol 的氢氧化钠,溶于纯水中,配制成2升的水溶液,得到浓度为 1.05mol/L 的沉淀剂溶液B;③利用氨水作为络合剂,取适量的浓氨水,加入适量的纯水,配制成2升 4mol/L 的氨水溶液C;④将上述金属盐溶液A与沉淀剂溶液B和氨水溶液C同时泵入化学共沉淀反应釜中,进行化学共沉淀反应;反应参数:搅拌速度 600rpm ,反应体系温度 52°C ,反应体系的pH值10.5;控制反应物在反

反应釜中的停留时间不超过10小时。将该沉淀反应产物过滤后,得到沉淀物,用超纯水清洗该沉淀物;将清洗后的沉淀物置于真空烘箱中,升温至110℃,在真空度 $\leq 10.0\text{Pa}$ 下干燥2h,得到前驱体,其分子式为 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 。

[0056] (2) 混料:称取92.3565克步骤(1)制备的前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 、0.92硼酸,放入高速混料机中,混合30分钟,使二者充分混合;然后再称取38.80g碳酸锂,放入上述混合物中,在高速混料机中进一步的混合30分钟,最终得到三者的均匀混合物。

[0057] (3) 高温煅烧处理:将步骤(2)制备的混合物分装入坩埚或匣钵中,然后转入高温烧结炉,分步烧结:第一步,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 500°C ,保持6小时;第二步,以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 760°C 之间,保温16小时。然后经过自然冷却、破碎、筛分后,即得到硼掺杂的三元正极材料微米级片状单晶结构团聚体。

[0058] 按照实施例1所述测试方法进行恒流充放电性能测试,0.2C倍率下首次放电比容量为 213.8mAh/g ,循环100次后的容量保持率为91.3%。

[0059] 实施例5

[0060] 本实施例制备的三元正极材料微米级片状单晶结构团聚体,其主体化学式为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$,还含有少量的掺杂元素硼,具体制备方法如下:

[0061] (1) 前驱体的制备:分别称取3.2mol的硝酸镍、0.4mol的硝酸锰、0.4mol的硝酸钴,溶于纯水中,配制成2升的溶液,从而得到2mol/L金属盐溶液;②称取8.2mol的氢氧化钠,溶于纯水中,配制成2升的水溶液,得到浓度为4.1mol/L的沉淀剂溶液B;③利用氨水作为络合剂,取适量的浓氨水,加入适量的纯水,配制成2升10mol/L的氨水溶液C;④将上述金属盐溶液A与沉淀剂溶液B和氨水溶液C同时泵入化学共沉淀反应釜中,进行化学共沉淀反应;反应参数:拌速度800rpm,反应体系温度 60°C ,反应体系的pH值10.8;控制反应物在反应釜中的停留时间不超过6小时。将该沉淀反应产物过滤后,得到沉淀物,用超纯水清洗该沉淀物;将清洗后的沉淀物置于真空烘箱中,升温至 110°C ,在真空度 $\leq 10.0\text{Pa}$ 下干燥2h,得到前驱体,其分子式为 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 。

[0062] (2) 混料:称取92.3565克步骤(1)制备的前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 、0.92氧化硼,放入高速混料机中,混合30分钟,使二者充分混合;然后再称取38.80g碳酸锂,放入上述混合物中,在高速混料机中进一步的混合30分钟,最终得到三者的均匀混合物。

[0063] (3) 高温煅烧处理:将步骤(2)制备的混合物分装入坩埚或匣钵中,然后转入高温烧结炉,分步烧结:第一步,以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 500°C ,保持6小时;第二步,以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 760°C 之间,保温16小时。然后经过自然冷却、破碎、筛分后,即得到硼掺杂的三元正极材料微米级片状单晶结构团聚体。

[0064] 按照实施例1所述测试方法进行恒流充放电性能测试,0.2C倍率下首次放电比容量为 212.5mAh/g ,循环100次后的容量保持率为92.5%。

[0065] 实施例6

[0066] 本实施例制备的三元正极材料微米级片状单晶结构团聚体,其主体化学式为 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$,还含有少量的掺杂元素镁和锆,具体制备方法如下:

[0067] (1) 前驱体的制备:①分别称取3.4mol的硝酸镍、0.4mol的硝酸锰、0.2mol的硝酸钴,溶于纯水中,配制成2升的溶液,从而得到2mol/L金属盐溶液;②称取8.2mol的氢氧化钠,溶于纯水中,配制成2升的水溶液,得到浓度为4.1mol/L的沉淀剂溶液B;③利用氨水作

为络合剂,取适量的浓氨水,加入适量的纯水,配制成2升8mol/L的氨水溶液C;④将上述金属盐溶液A与沉淀剂溶液B和氨水溶液C同时泵入化学共沉淀反应釜中,进行化学共沉淀反应;反应参数:拌速度800rpm,反应体系温度55℃,反应体系的pH值10;控制反应物在反应釜中的停留时间不超过6小时。将该沉淀反应产物过滤后,得到沉淀物,用超纯水清洗该沉淀物;将清洗后的沉淀物置于真空烘箱中,升温至110℃,在真空度 $\leq 10.0\text{Pa}$ 下干燥2h,得到前驱体,其分子式为 $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 。

[0068] (2) 混料:称取92.3445克步骤(1)制备的前驱体 $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 、0.72克四氟化锆、0.2克二氟化镁,放入高速混料机中,混合30分钟,使二者充分混合;然后再称取38.42g碳酸锂,放入上述混合物中,在高速混料机中进一步的混合30分钟,最终得到三者的均匀混合物。

[0069] (3) 高温煅烧处理:将步骤(2)制备的混合物分装入坩埚或匣钵中,然后转入高温烧结炉,分步烧结:第一步,以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 540°C ,保持6小时;第二步,以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 760°C 之间,保温15小时。然后经过自然冷却、破碎、筛分后,即得到钙镁离子掺杂的三元正极材料微米级片状单晶结构团聚体。

[0070] 上按照实施例1所述测试方法进行恒流充放电性能测试,0.2C倍率下首次放电比容量为 $220.1\text{mAh}/\text{g}$,循环100次后的容量保持率为90.6%。

[0071] 综上所述,以上仅为本发明的较佳实施例而已,并非用于限定本发明的保护范围。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。此外,尽管本说明书中使用了一些特定的术语,但这些术语只是为了方便说明,并不对本发明构成任何限制。

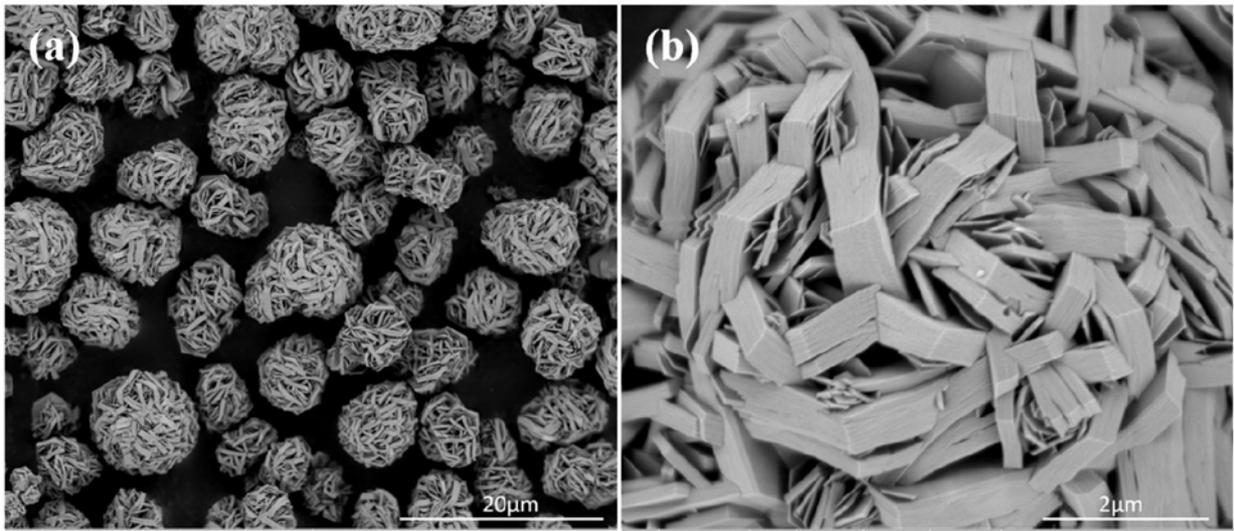


图1

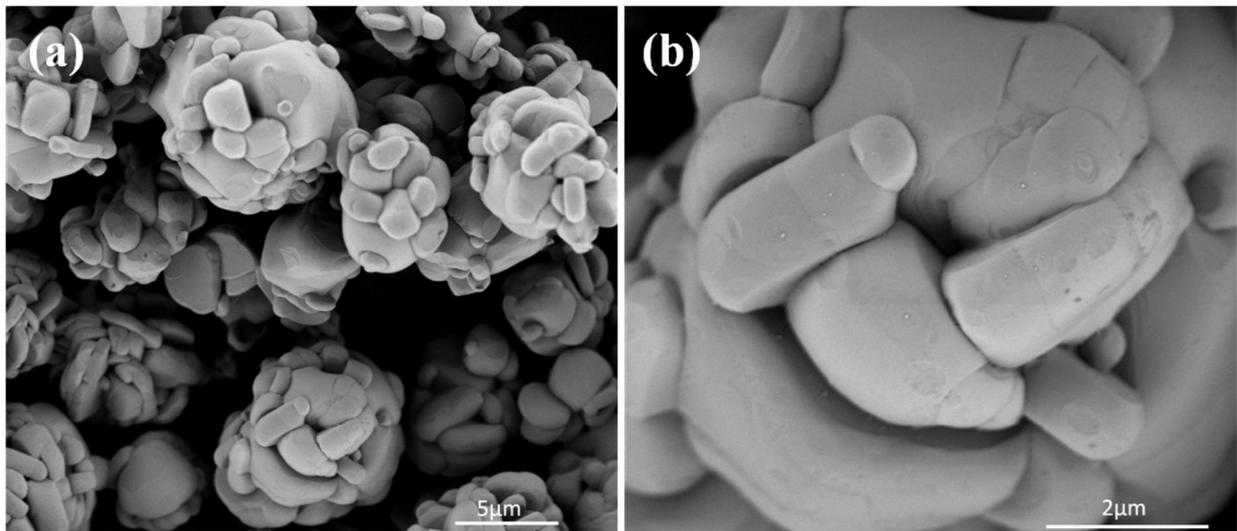


图2

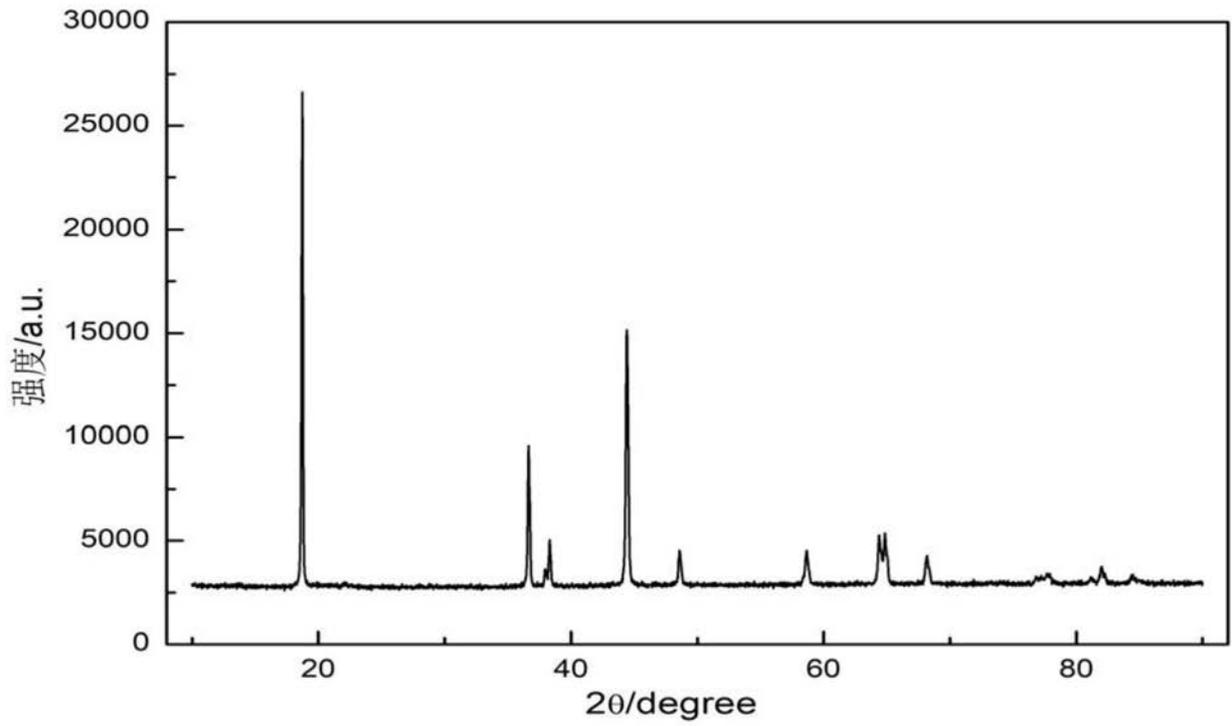


图3

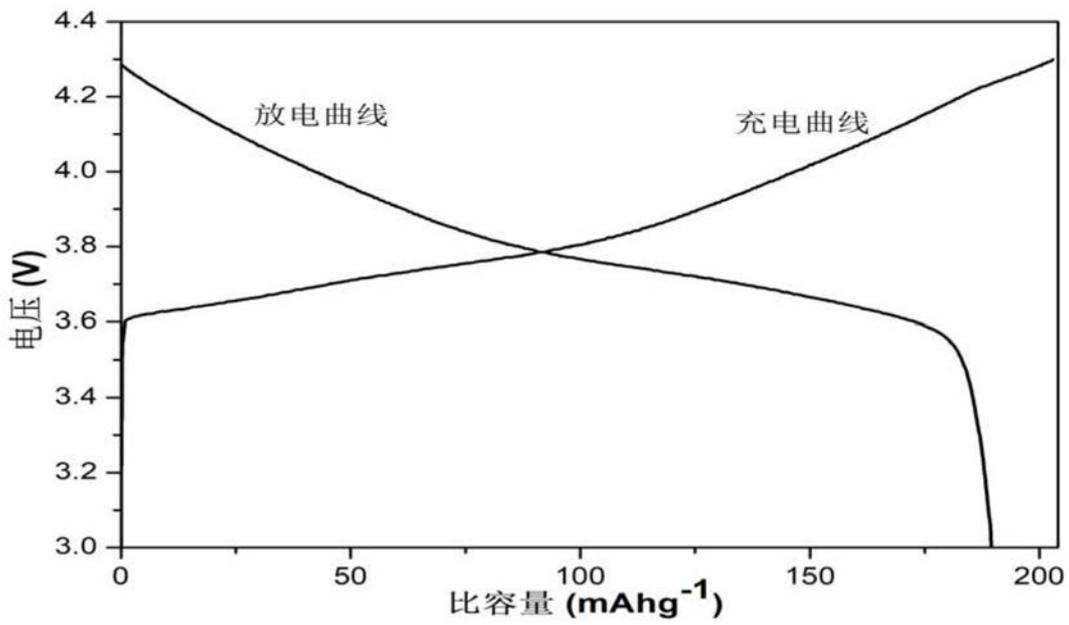


图4

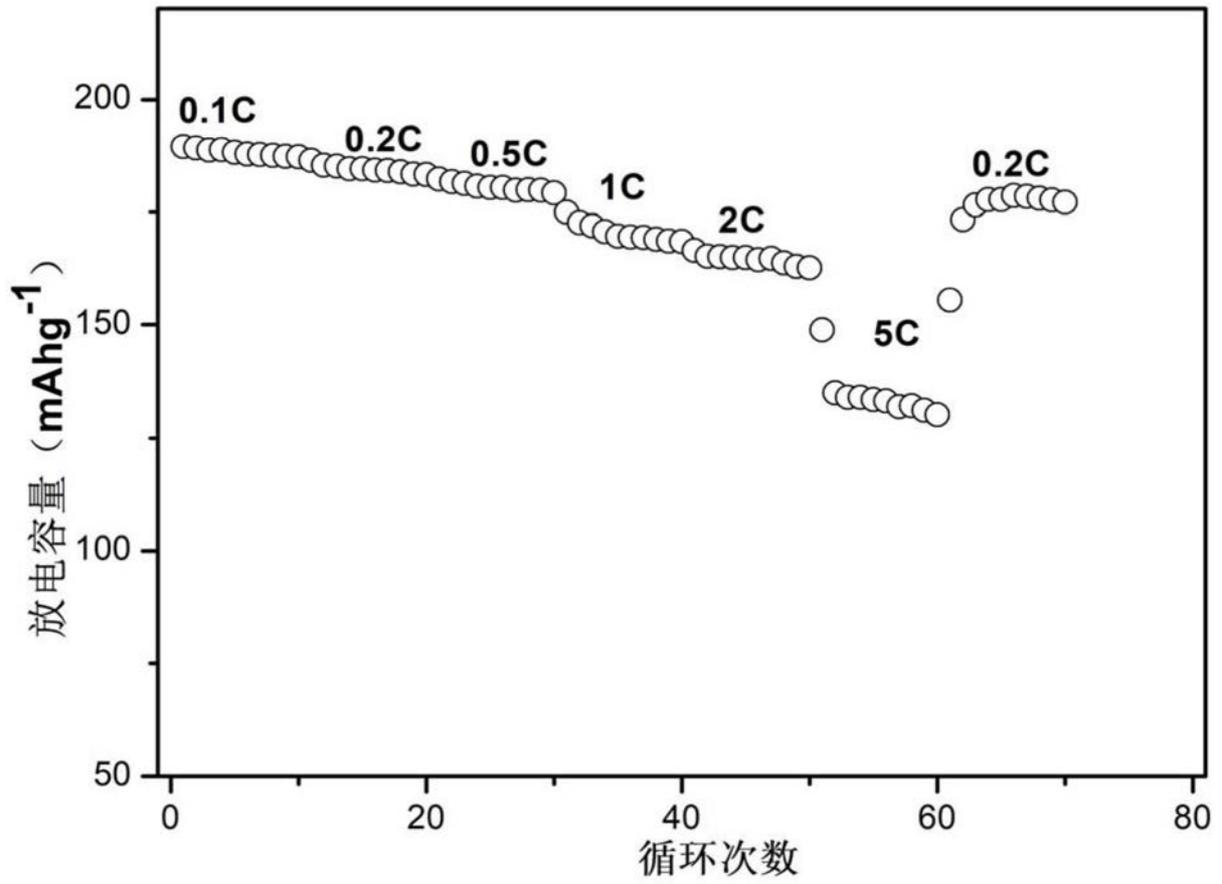


图5

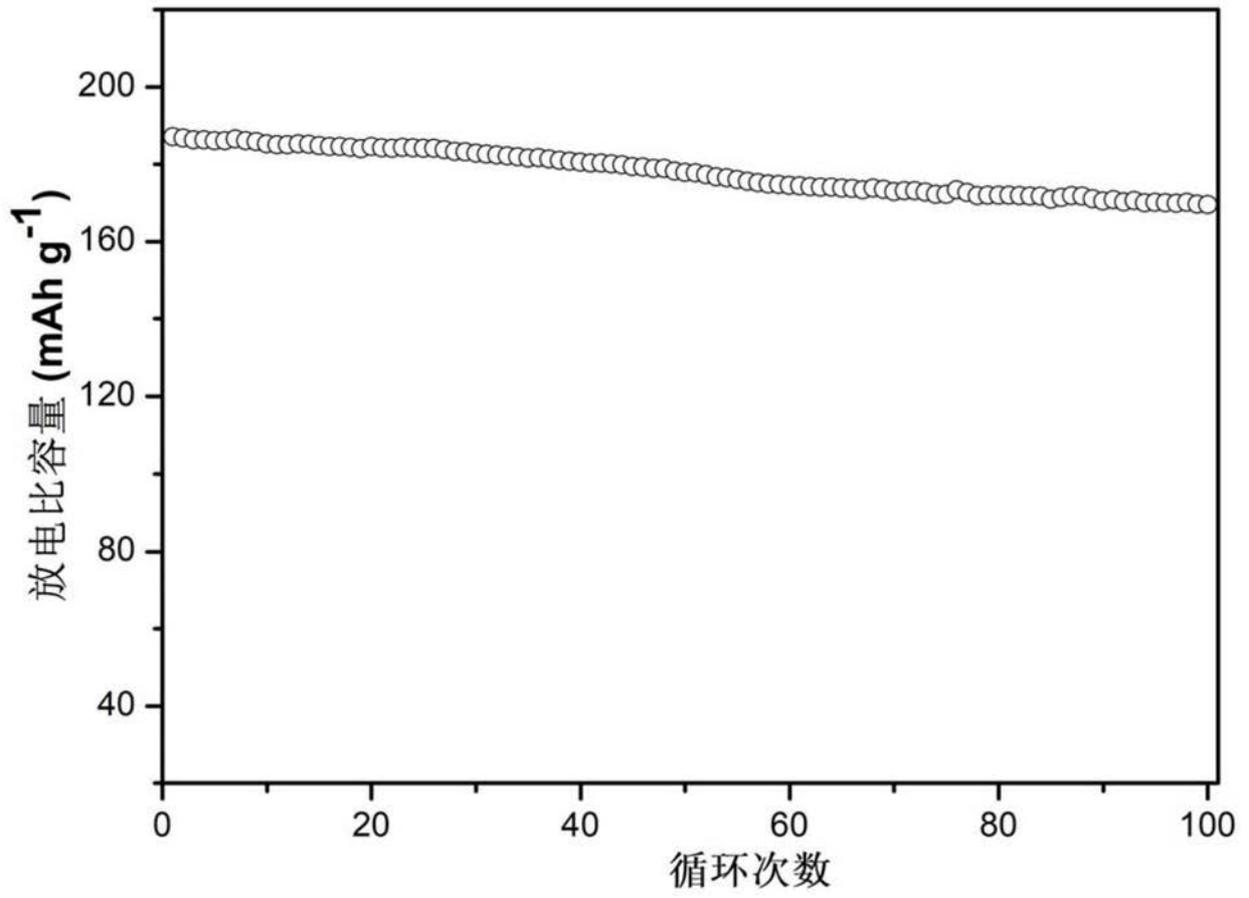


图6