



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111422925 A

(43)申请公布日 2020.07.17

(21)申请号 202010244268.5

(22)申请日 2020.03.31

(71)申请人 蜂巢能源科技有限公司

地址 213200 江苏省常州市金坛区鑫城大道8899号

(72)发明人 楚志颖 崔军燕 陈修好 李嘉俊

(74)专利代理机构 北京清亦华知识产权代理事务所(普通合伙) 11201

代理人 尚伟净

(51) Int. Cl.

C01G 53/00(2006.01)

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

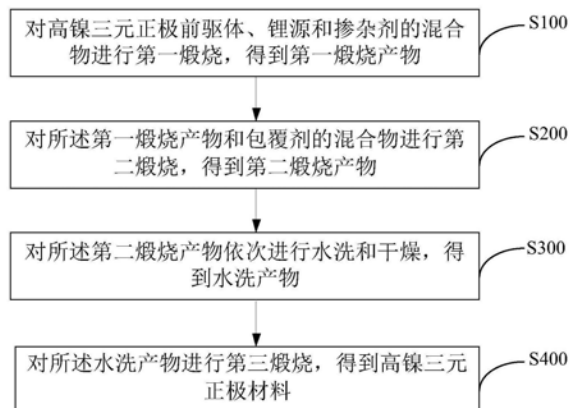
权利要求书1页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称

高镍三元正极材料及其制备方法、锂离子电池和电动汽车

(57)摘要

本发明提供了高镍三元正极材料及其制备方法、锂离子电池和电动汽车,该方法包括:对高镍三元正极前驱体、锂源和掺杂剂的混合物进行第一煅烧,得到第一煅烧产物;对所述第一煅烧产物和包覆剂的混合物进行第二煅烧,得到第二煅烧产物;对所述第二煅烧产物依次进行水洗和干燥,得到水洗产物;对所述水洗产物进行第三煅烧,得到高镍三元正极材料。该方法中,通过前面工序的配合作用,使其摆脱了第三次煅烧时对表面包覆剂的依赖,即不采取任何表面包覆剂进行包覆处理,仅进行了单纯退火处理,由此在不牺牲比容量的前提下,成功制备得到了循环性能优异的高镍三元正极材料,且该方法不仅降低了制备过程的繁琐性,也降低了制备成本。



1. 一种制备高镍三元正极材料的方法,其特征在于,包括:  
对高镍三元正极前驱体、锂源和掺杂剂的混合物进行第一煅烧,得到第一煅烧产物;  
对所述第一煅烧产物和包覆剂的混合物进行第二煅烧,得到第二煅烧产物;  
对所述第二煅烧产物依次进行水洗和干燥,得到水洗产物;  
对所述水洗产物进行第三煅烧,得到高镍三元正极材料。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述锂源中的锂的物质的量与所述高镍三元正极前驱体中的镍、钴和锰的物质的量之和的比例为1.02~1.06;  
任选地,基于所述高镍三元正极前驱体的质量,所述掺杂剂的用量为2000~4000ppm;  
任选地,所述第一煅烧的升温速率为2~4°C/min,保温温度为750~800°C,保温时间为10~15h,煅烧气氛氧气含量大于等于97%,冷却方式为随炉冷却。
3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,基于所述第一煅烧产物的质量,所述包覆剂的用量为1000~2000ppm;  
任选地,所述第二煅烧的升温速率为2~4°C/min,保温温度为600~700°C,保温时间为7~15h,煅烧气氛氧气含量大于等于97%,冷却方式为随炉冷却。
4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述水洗步骤中水和所述第二煅烧产物的质量比为2:1~1:1;水洗时间为10~20分钟;  
任选地,所述干燥的温度为130~180°C。
5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述第三煅烧的升温速率为2~4°C/min,第一保温温度为120~150°C,第一保温时间为1~3h,第二保温温度为270~330°C,第二保温时间为6~10h,煅烧气氛氧气含量大于等于97%,冷却方式为随炉冷却。
6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述高镍三元正极前驱体包括多晶高镍三元正极前驱体;  
任选地,所述高镍三元正极前驱体中镍含量大于等于80%;  
任选地,所述高镍三元正极前驱体包括 $\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{Mn}_y(\text{OH})_2$ ,  $0.05 \leq x \leq 0.15$ ,  $0.05 \leq y \leq 0.15$ ,  $x+y \leq 0.2$ ;  
任选地,所述锂源包括单水氢氧化锂和碳酸锂中的至少一种;  
任选地,所述掺杂剂包括含锆化合物,所述含锆化合物包括纳米氧化锆和氢氧化锆中的至少一种;  
任选地,所述包覆剂包括含铝化合物,所述含铝化合物包括纳米氧化铝和氢氧化铝中的至少一种。
7. 一种高镍三元正极材料,其特征在于,是通过权利要求1~6中任一项所述的方法制备得到的。
8. 根据权利要求7所述的高镍三元正极材料,其特征在于,满足以下条件的至少一种:  
常温下0.1C放电比容量大于等于207mAh/g;  
45°C条件下,50周循环保持率不低于96%。
9. 一种锂离子电池,其特征在于,包括权利要求7或8所述的高镍三元正极材料。
10. 一种电动汽车,其特征在于,包括权利要求9所述的锂离子电池。

## 高镍三元正极材料及其制备方法、锂离子电池和电动汽车

### 技术领域

[0001] 本发明涉及电池技术领域,具体的,涉及高镍三元正极材料及其制备方法、锂离子电池和电动汽车。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池作为目前遍及生活方方面面的绿色能源提供者,经历了数十年的发展。目前市场上的主流正极材料大致分为钴酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂、镍钴锰酸锂等,这些正极锂离子化合物各有其优缺点。为了解决上述材料各自的问题,目前研究领域致力于开发镍钴锰三元材料(NCM),期望该材料可以集合Ni、Co、Mn三种元素的优点,摒弃其单一锂离子化合物的缺点,以打造具有高比容量、长循环寿命、安全环保的锂离子正极材料。这也是目前应用于汽车领域的动力锂离子电池的主流发展方向。高镍三元正极材料由于镍含量较高而比容量较高,所以三元正极材料的研究方向逐渐往高镍方向靠拢。但镍含量高在使得比容量提升的同时,由于镍离子的高氧化性,也导致了其循环稳定性显著下降。

[0003] 因为,目前的高镍三元正极材料相关技术仍有待改进。

### 发明内容

[0004] 本发明旨在至少在一定程度上解决相关技术中的技术问题之一。为此,本发明的一个目的在于提出一种比容量高,同时循环稳定性好的高镍三元正极材料及其制备方法和应用。

[0005] 在本发明的一个方面,本发明提供了一种制备高镍三元正极材料的方法。根据本发明的实施例,该方法包括:对高镍三元正极前驱体、锂源和掺杂剂的混合物进行第一煅烧,得到第一煅烧产物;对所述第一煅烧产物和包覆剂的混合物进行第二煅烧,得到第二煅烧产物;对所述第二煅烧产物依次进行水洗和干燥,得到水洗产物;对所述水洗产物进行第三煅烧,得到高镍三元正极材料。该方法中,通过前面工序的配合作用,使其摆脱了第三次煅烧时对表面包覆剂的依赖,即不采取任何表面包覆剂进行包覆处理,仅进行了单纯退火处理,由此在不牺牲比容量的前提下,成功制备得到了循环性能优异的高镍三元正极材料,且该方法不仅降低了制备过程的繁琐性,也降低了制备成本。

[0006] 根据本发明的实施例,所述锂源中的锂的物质的量与所述高镍三元正极前驱体中的镍、钴和锰的物质的量之和的比例为1.02~1.06。

[0007] 根据本发明的实施例,基于所述高镍三元正极前驱体的质量,所述掺杂剂的用量为2000~4000ppm。

[0008] 根据本发明的实施例,所述第一煅烧的升温速率为2~4°C/min,保温温度为750~800°C,保温时间为10~15h,煅烧气氛氧气含量大于等于97%,冷却方式为随炉冷却。

[0009] 根据本发明的实施例,基于所述第一煅烧产物的质量,所述包覆剂的用量为1000~2000ppm。

[0010] 根据本发明的实施例,所述第二煅烧的升温速率为2~4°C/min,保温温度为600~

700℃,保温时间为7~15h,煅烧气氛氧气含量大于等于97%,冷却方式为随炉冷却。

[0011] 根据本发明的实施例,所述水洗步骤中水和所述第二煅烧产物的质量比为2:1~1:1;水洗时间为10~20分钟。

[0012] 根据本发明的实施例,所述干燥的温度为130~180℃。

[0013] 根据本发明的实施例,所述第三煅烧的升温速率为2~4℃/min,第一保温温度为120~150℃,第一保温时间为1~3h,第二保温温度为270~330℃,第二保温时间为6~10h,煅烧气氛氧气含量大于等于97%,冷却方式为随炉冷却。

[0014] 根据本发明的实施例,所述高镍三元正极前驱体包括多晶高镍三元正极前驱体。

[0015] 根据本发明的实施例,所述高镍三元正极前驱体中镍含量大于等于80%。

[0016] 根据本发明的实施例,所述高镍三元正极前驱体包括 $\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{Mn}_y(\text{OH})_2$ ,  $0.05 \leq x \leq 0.15$ ,  $0.05 \leq y \leq 0.15$ ,  $x+y \leq 0.2$ 。

[0017] 根据本发明的实施例,所述锂源包括单水氢氧化锂和碳酸锂中的至少一种。

[0018] 根据本发明的实施例,所述掺杂剂包括含锆化合物,所述含锆化合物包括纳米氧化锆和氢氧化锆中的至少一种。

[0019] 根据本发明的实施例,所述包覆剂包括含铝化合物,所述含铝化合物包括纳米氧化铝和氢氧化铝中的至少一种。

[0020] 在本发明的另一方面,本发明提供了一种高镍三元正极材料。根据本发明的实施例,该高镍三元正极材料是通过前面所述的方法制备得到的。该方法制备得到的高镍三元正极材料在保证较高的比容量的同时,循环稳定性明显提高。

[0021] 根据本发明的实施例,该高镍三元正极材料满足以下条件的至少一种:常温下0.1C放电比容量大于等于207mAh/g;45℃条件下,50周循环保持率不低于96%。

[0022] 在本发明的再一方面,本发明提供了一种锂离子电池。根据本发明的实施例,该锂离子电池包括前面所述的高镍三元正极材料。该锂离子电池兼具较高的比容量和较好的循环稳定性。

[0023] 在本发明的又一方面,本发明提供了一种电动汽车。根据本发明的实施例,该电动汽车包括前面所述的锂离子电池。该电动汽车具有前面所述的锂离子电池的所有特征和优点,在此不再一一赘述。

## 附图说明

[0024] 图1是本发明一个实施例的制备高镍三元正极材料的方法的流程示意图。

## 具体实施方式

[0025] 下面详细描述本发明的实施例。下面描述的实施例是示例性的,仅用于解释本发明,而不能理解为对本发明的限制。实施例中未注明具体技术或条件的,按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市购获得的常规产品。

[0026] 本发明是基于发明人的以下发现和认识而完成的:

[0027] 针对高镍三元正极材料随着镍含量提高,而循环稳定性下降的问题,有研究者提出对高镍三元正极材料进行掺杂及表面改性来提高其晶体结构稳定性和表面结构稳定性,

进而提高其在锂离子电池循环过程中的循环保持率。具体的,对于高镍三元正极材料来说,在前驱体和氢氧化锂及掺杂剂均匀混合高温煅烧后,由于其表面残余碱性物质(如氢氧化锂和碳酸锂等)较高,且镍含量越高,其碱性物质残留越高,无法进行加工使用(正极材料的浆料稳定性差,电池制备环节无法顺利进行),因此行业内普遍采用水洗的方式进行表面残余碱性物质的去除,然而水洗会对高镍三元正极材料的表面造成侵蚀,造成其表面结构稳定性下降,则后续需要对水洗后材料进行一层较为稳定化合物的包覆,来对水洗后材料的不稳定表面结构进行修复。然而,目前正在研究中的表面包覆,往往以牺牲高镍三元正极材料的比容量为代价来换取其锂离子电池循环保持率的提高,因为表面包覆剂的反应活性低,虽然有助于材料结构稳定性的提高,却会导致其比容量的下降。且往往仅注重于提升其在常温(25℃)下的锂离子电池循环保持率,而在高温(45℃)下的锂离子电池循环保持率并未有和常温条件下一样显著地提升。基于上述发现,发明人致力于提出一种在不牺牲比容量的前提下,能够有效提高循环稳定性的高镍三元正极材料,经过深入研究和探索后发现,在对前驱体材料依次进行掺杂、包覆和水洗后,直接进行不需包覆剂的煅烧,各步骤综合作用,可以得到兼具较高比容量和较好的循环稳定性的高镍三元正极材料。

[0028] 有鉴于此,在本发明的一个方面,本发明提供了一种制备高镍三元正极材料的方法。根据本发明的实施例,参照图1,该方法包括以下步骤:

[0029] S100:对高镍三元正极前驱体、锂源和掺杂剂的混合物进行第一煅烧,得到第一煅烧产物。

[0030] 根据本发明的实施例,该步骤中可以采用的高镍三元正极前驱体可以为多晶材料,即为多晶高镍三元正极前驱体(指高镍三元正极前驱体颗粒由许多一次颗粒堆积而成,而非一个单独的整体)。一些具体实施例中,所述高镍三元正极前驱体中镍含量大于等于80%,具体如80%、81%、82%、83%、84%、85%、86%、87%、88%、89%、90%等。更具体的,所述高镍三元正极前驱体可以包括 $\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{Mn}_y(\text{OH})_2$ ,  $0.05 \leq x \leq 0.15$ ,  $0.05 \leq y \leq 0.15$ ,  $x+y \leq 0.2$ 。

[0031] 根据本发明的实施例,采用的锂源只要可以有效和前驱体反应得到含锂化合物即可,具体的,所述锂源包括单水氢氧化锂和碳酸锂中的至少一种。由此,易于反应,得到的产物电性能较好,且材料来源广泛,易于获得。

[0032] 根据本发明的实施例,采用的掺杂剂中的掺杂元素可以进入正极材料内部,以镶嵌或者替代的方式存在于正极材料内,以改善正极材料的电性能,具体的,所述掺杂剂包括含锆化合物,所述含锆化合物包括纳米氧化锆和氢氧化锆中的至少一种。由此,可以很好地改善正极材料的电性能,获得使用效果更好的正极材料。

[0033] 根据本发明的实施例,所述锂源中的锂的物质的量与所述高镍三元正极前驱体中的镍、钴和锰的物质的量之和的比例为1.02~1.06:1,具体如1.02:1、1.03:1、1.04:1、1.05:1、1.06:1等。在该比例范围,会生成较为稳定的嵌锂化合物,如果过小会锂含量不足,无法提供充足的有效容量。如果过大会造成较大的锂镍混排,并生成过多锂的残余化合物,影响理化及电化学性能。

[0034] 根据本发明的实施例,基于所述高镍三元正极前驱体的质量,所述掺杂剂的用量为2000~4000ppm,具体如2000ppm、2200ppm、2500ppm、2800ppm、3000ppm、3200ppm、500ppm、800ppm、4000ppm等。该比例范围内,会有利于形成结构稳定的化合物,掺杂剂可以起到有效

的镶嵌或替代作用,如果过小会无法有效改善正极材料的晶体结构。如果过大会造成掺杂量过多,改变正极材料主元素成分,也有可能造成晶格畸变等负面影响。

[0035] 根据本发明的实施例,所述第一煅烧的升温速率为 $2\sim 4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (具体如 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 等),保温温度为 $750\sim 800^{\circ}\text{C}$ (具体如 $750^{\circ}\text{C}$ 、 $760^{\circ}\text{C}$ 、 $770^{\circ}\text{C}$ 、 $780^{\circ}\text{C}$ 、 $790^{\circ}\text{C}$ 、 $800^{\circ}\text{C}$ 等),保温时间为 $10\sim 15\text{h}$ (具体如 $10\text{h}$ 、 $11\text{h}$ 、 $12\text{h}$ 、 $13\text{h}$ 、 $14\text{h}$ 、 $15\text{h}$ 等),煅烧气氛氧气含量大于等于 $97\%$ ,冷却方式为随炉冷却。在该煅烧条件下,有助于生成稳定的晶体结构,如果升温速率过快会造成热量无法均匀有效地传导,影响整体反应的均匀性,升温速率过慢会延长反应时间,增加成本,保温温度过高造成过烧,破坏正极材料的晶体结构,保温温度过低会无法进行有效的化学反应,保温时间过长正极材料的颗粒增长过大,增加能耗,保温时间过短会造成合成反应不充分,影响材料的各方面性能。

[0036] 根据本发明的实施例,得到第一煅烧产物后,可以对其进行对辊破碎、超离心研磨粉碎处理(分别采用对辊破碎机和离心粉碎机对第一煅烧产物进行研磨的两种方式,可分别达到块体变粉体、粉体变微粉的效果),然后过筛,得到合适粒径的第一煅烧产物,排除可导致性能异常的大粒径颗粒。其中,过筛的筛网尺寸可以根据实际需要灵活选择,一些具体实施例中,可以过400目筛网。

[0037] S200:对所述第一煅烧产物和包覆剂的混合物进行第二煅烧,得到第二煅烧产物。

[0038] 根据本发明的实施例,该步骤中,包覆剂可以包覆在前面获得的第一煅烧产物的外表面,可以对第一煅烧产物进行保护,在后续水洗步骤中抵抗侵蚀,提高得到的高镍三元正极材料的表面结构稳定性,而且表面活性较高,不会过多影响正极材料的比容量。一些具体实施例中,所述包覆剂包括含铝化合物,所述含铝化合物包括纳米氧化铝和氢氧化铝中的至少一种。由此,抵抗侵蚀的效果较好,且不会过多影响正极材料的比容量。

[0039] 根据本发明的实施例,基于所述第一煅烧产物的质量,所述包覆剂的用量为 $1000\sim 2000\text{ppm}$ ,具体如 $1100\text{ppm}$ 、 $1200\text{ppm}$ 、 $1300\text{ppm}$ 、 $1400\text{ppm}$ 、 $1500\text{ppm}$ 、 $1600\text{ppm}$ 、 $1700\text{ppm}$ 、 $1800\text{ppm}$ 、 $1900\text{ppm}$ 、 $2000\text{ppm}$ 等。该用量范围内,包覆剂的保护效果较好,得到正极材料的表面结构稳定性好,且表面活性较高,如果用量过少,保护效果相对较差,得到的正极材料的表面结构稳定性相对较差,如果用量过多,则可能会影响表面活性,降低得到的正极材料的比容量。

[0040] 根据本发明的实施例,所述第二煅烧的升温速率为 $2\sim 4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (具体如 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 等),保温温度为 $600\sim 700^{\circ}\text{C}$ (具体如 $600^{\circ}\text{C}$ 、 $610^{\circ}\text{C}$ 、 $620^{\circ}\text{C}$ 、 $630^{\circ}\text{C}$ 、 $640^{\circ}\text{C}$ 、 $650^{\circ}\text{C}$ 、 $660^{\circ}\text{C}$ 、 $670^{\circ}\text{C}$ 、 $680^{\circ}\text{C}$ 、 $690^{\circ}\text{C}$ 、 $700^{\circ}\text{C}$ 等),保温时间为 $7\sim 15\text{h}$ (具体如 $7\text{h}$ 、 $8\text{h}$ 、 $9\text{h}$ 、 $10\text{h}$ 、 $11\text{h}$ 、 $12\text{h}$ 、 $13\text{h}$ 、 $14\text{h}$ 、 $15\text{h}$ 等),煅烧气氛氧气含量大于等于 $97\%$ ,冷却方式为随炉冷却。在该煅烧条件下,有助于生成稳定的包覆层,如果升温速率过快会造成热量无法均匀有效地传导,影响整体包覆反应的均匀性,升温速率过慢会延长反应时间,增加成本,保温温度过高造成过烧,破坏的包覆层的晶体结构,保温温度过低会无法进行有效的化学反应,保温时间过长会导致包覆元素往正极材料颗粒内部渗入,影响包覆效果,且增加能耗,保温时间过短会造成包覆层反应不充分,影响材料的结构稳定性。

[0041] S300:对所述第二煅烧产物依次进行水洗和干燥,得到水洗产物。

[0042] 根据本发明的实施例,该步骤中,水洗可以有效去除第二煅烧产物中的碱性残留物质,加工性较好,具体的,所述水洗步骤中水和所述第二煅烧产物的质量比为 $2:1\sim 1:1$

(具体如1:1、1.1:1、1.2:1、1.3:1、1.4:1、1.5:1、1.6:1、1.7:1、1.8:1、1.9:1、2:1等);水洗时间为10~20分钟(具体如10分钟、11分钟、12分钟、13分钟、14分钟、15分钟、16分钟、17分钟、18分钟、19分钟、20分钟等)。在该比例范围内,不仅可以有效将碱性残留物质去除干净,且对第二煅烧产物的表面结构的侵蚀较小,利于提高得到的正极材料的表面结构稳定性,如果水的用量过少或者时间过短,则不利于碱性残留物质的去除,如果水的用量过多或者时间过长,则对第二煅烧产物的表面侵蚀作用较强,不利于提高得到的正极材料的表面结构稳定性。

[0043] 根据本发明的实施例,干燥可以为真空烘干,具体的干燥的温度可以为130~180℃(具体如130℃、140℃、150℃、160℃、170℃、180℃等)。

[0044] S400:对所述水洗产物进行第三煅烧,得到高镍三元正极材料。

[0045] 根据本发明的实施例,该步骤中,不需要采用表面包覆剂,仅需要直接进行退火处理即可,具体地当碱性残余物质被清洗后,原碱性残余物质所在处会直接暴露出来,进行退火处理,会使得步骤S200中得到的包覆层对该暴露面进行补充修复,另外其暴露面本身也会趋于转化成可以稳定存在的晶面。

[0046] 一些具体实施例中,所述第三煅烧的升温速率为2~4℃/min(具体如2℃/min、3℃/min、4℃/min等),第一保温温度为120~150℃(具体如120℃、130℃、140℃、150℃等),第一保温时间为1~3h(具体如1h、2h、3h等),第二保温温度为270~330℃(具体如270℃、280℃、290℃、300℃、310℃、320℃、330℃等),第二保温时间为6~10h(具体如6h、7h、8h、9h、10h等),煅烧气氛氧气含量大于等于97%,冷却方式为随炉冷却。在该煅烧条件下,可以有助于对水洗后暴露面的自我修复和包覆层修复,如果升温速率过快会达不到预期的修复效果,升温速率过慢会导致修复过程延长,而且也会导致锂离子往外迁移,因为水洗后的暴露面其锂离子浓度是低于材料内部的,还会造成成本升高,保温温度过高会加剧锂离子往外迁移,造成碱性物质再次生成,保温温度过低无法达到预期的修复效果,保温时间过长会导致锂离子往外迁移,造成碱性物质再次生成,还会造成成本升高,保温时间过短无法达到预期的修复效果。

[0047] 其中,需要说明的是,本文中第一保温温度、第一保温时间、第二保温温度和第二保温时间,是指在该步骤中先在第一保温温度条件下保温第一保温时间,然后再在第二保温温度条件下保温第二保温时间。

[0048] 该方法中,通过前面工序的配合作用,使其摆脱了第三次煅烧时对表面包覆剂的依赖,即不采取任何表面包覆剂进行包覆处理,仅进行了单纯退火处理,由此在不牺牲比容量的前提下,成功制备得到了循环性能优异的高镍三元正极材料,且该方法不仅降低了制备过程的繁琐性,也降低了制备成本。

[0049] 在本发明的另一方面,本发明提供了一种高镍三元正极材料。根据本发明的实施例,该高镍三元正极材料是通过前面所述的方法制备得到的。该方法制备得到的高镍三元正极材料在保证较高的比容量的同时,循环稳定性明显提高。

[0050] 根据本发明的实施例,该高镍三元正极材料满足以下条件的至少一种:常温下0.1C放电比容量大于等于207mAh/g(具体如207mAh/g、208mAh/g、209mAh/g、210mAh/g等);45℃条件下,50周循环保持率不低于96%(具体如96%、96.5%、97%、97.5%、98%、98.5%等)。

[0051] 在本发明的再一方面,本发明提供了一种锂离子电池。根据本发明的实施例,该锂离子电池包括前面所述的高镍三元正极材料。该锂离子电池兼具较高的比容量和较好的循环稳定性。

[0052] 可以理解,除了前面所述的高镍三元正极材料,该锂离子电池还可以包括常规锂离子电池必要的结构和部件,如正极片、负极片、隔离膜、电解液和外壳等,其中,上述高镍三元正极材料可以和导电剂、粘结剂等混合成浆料,然后涂覆在金属箔上构成正极片。

[0053] 在本发明的又一方面,本发明提供了一种电动汽车。根据本发明的实施例,该电动汽车包括前面所述的锂离子电池。该电动汽车具有前面所述的锂离子电池的所有特征和优点,在此不再一一赘述。

[0054] 可以理解,除了前面所述的锂离子电池之外,该电动汽车还可以包括常规电动汽车必备的结构和部件,如车身、发动机、轮胎、车架等等,具体均可参照常規技术进行,在此不再一一赘述。

[0055] 下面详细描述本发明的实施例。

[0056] 实施例1:

[0057] 1、单水氢氧化锂、高镍三元正极前驱体、纳米氧化锆掺杂剂按照Li/Me (镍、钴、锰质量之和) = 1.04、掺杂比例 = 2000ppm进行均匀混合;

[0058] 2、将上述混合均匀的物料放入气氛炉中,升温速率设为2°C/min,在760°C下保温10h,气氛要求为氧气含量 $\geq 97\%$ ,然后随炉冷却;

[0059] 3、将一次煅烧得到的物料进行对辊破碎、超离心研磨粉碎,然后400目筛网过筛;

[0060] 4、将过筛后得到的物料与纳米氧化铝包覆剂按照包覆比例 = 1000ppm进行均匀混合;

[0061] 5、将混合均匀的物料放入气氛炉中,升温速率设为2°C/min,在600°C下保温10h,气氛要求为氧气含量 $\geq 97\%$ ,然后随炉冷却;

[0062] 6、将二次烧结后的物料进行水洗,去离子水和高镍三元正极材料的质量比为1:1,水洗时间为20分钟,然后将水洗后物料进行150°C真空烘干;

[0063] 7、将烘干后的物料放入气氛炉中,120°C下保温1.5h,300°C下保温7.5h,气氛要求为氧气含量 $\geq 97\%$ ,然后随炉冷却;

[0064] 8、将三次烧结后的物料进行400目过筛,然后封装,得到具有优异高温循环性能的成品高镍三元正极材料。

[0065] 将所获得高镍三元正极材料、SP(超细碳粉)、PVDF(聚偏二氟乙烯)按照质量比为92:4:4的比例进行纽扣半电池制备,采用负极为金属锂片。测试所得性能为:常温下0.1C放电比容量为209.2mAh/g、50周高温(45°C)循环保持率为97.5%。

[0066] 实施例2:

[0067] 1、将单水氢氧化锂、高镍三元正极前驱体、纳米氧化锆掺杂剂按照Li/Me = 1.04、掺杂比例 = 2000ppm进行均匀混合;

[0068] 2、将混合均匀的物料放入气氛炉中,在760°C下保温10h,气氛要求为氧气含量 $\geq 97\%$ ,然后随炉冷却;

[0069] 3、将一次烧结得到的物料进行对辊破碎、超离心研磨粉碎,然后400目筛网过筛;

[0070] 4、将过筛后得到的物料与纳米氧化铝包覆剂按照包覆比例 = 1000ppm进行均匀混



合；

[0071] 5、将混合均匀的物料放入气氛炉中，在600℃下保温10h，气氛要求为氧气含量 $\geq 97\%$ ，然后随炉冷却；

[0072] 6、将二次烧结后的物料进行水洗，去离子水和高镍三元正极材料的质量比为1.5:1，水洗时间为20分钟，然后将水洗后物料进行150℃真空烘干；

[0073] 7、将烘干后的物料放入气氛炉中，120℃下保温1.5h，300℃下保温7.5h，气氛要求为氧气含量 $\geq 97\%$ ，然后随炉冷却；

[0074] 8、将三次烧结后的物料进行400目过筛，然后封装，得到具有优异高温循环性能的成品高镍三元正极材料。

[0075] 将所获得高镍三元正极材料、SP、PVDF按照92:4:4的比例进行纽扣半电池制备，采用负极为金属锂片。测试所得性能为，常温下0.1C放电比容量为207.1mAh/g、50周高温(45℃)循环保持率为96.5%。

[0076] 实施例3：

[0077] 1、将单水氢氧化锂、高镍三元正极前驱体、纳米氧化锆掺杂剂按照Li/Me=1.06、掺杂比例=2000ppm进行均匀混合；

[0078] 2、将混合均匀的物料放入气氛炉中，在780℃下保温10h，气氛要求为氧气含量 $\geq 97\%$ ，然后随炉冷却；

[0079] 3、将一次烧结得到的物料进行对辊破碎、超离心研磨粉碎，然后400目筛网过筛；

[0080] 4、将过筛后得到的物料与纳米氧化铝包覆剂按照包覆比例=1000ppm进行均匀混合；

[0081] 5、将混合均匀的物料放入气氛炉中，在650℃下保温10h，气氛要求为氧气含量 $\geq 97\%$ ，然后随炉冷却；

[0082] 6、将二次烧结后的物料进行水洗，去离子水和高镍三元正极材料的质量比为1:1，水洗时间为20分钟，然后将水洗后物料进行150℃真空烘干；

[0083] 7、将混合均匀的物料放入气氛炉中，120℃下保温1.5h，300℃下保温7.5h，气氛要求为氧气含量 $\geq 97\%$ ，然后随炉冷却；

[0084] 8、将三次烧结后的物料进行400目过筛，然后封装，得到具有优异高温循环性能的成品高镍三元正极材料。

[0085] 将所获得高镍三元正极材料、SP、PVDF按照92:4:4的比例进行纽扣半电池制备，采用负极为金属锂片。测试所得性能为，常温下0.1C放电比容量为211.4mAh/g、50周高温(45℃)循环保持率为96.2%。

[0086] 实施例4：

[0087] 1、将单水氢氧化锂、高镍三元正极前驱体、纳米氧化锆掺杂剂按照Li/Me=1.06、掺杂比例=2000ppm进行均匀混合；

[0088] 2、将混合均匀的物料放入气氛炉中，在780℃下保温10h，气氛要求为氧气含量 $\geq 97\%$ ，然后随炉冷却；

[0089] 3、将一次烧结得到的物料进行对辊破碎、超离心研磨粉碎，然后400目筛网过筛；

[0090] 4、将过筛后得到的物料与纳米氧化铝包覆剂按照包覆比例=1000ppm进行均匀混合；

[0091] 5、将混合均匀的物料放入气氛炉中,在600℃下保温15h,气氛要求为氧气含量 $\geq 97\%$ ,然后随炉冷却;

[0092] 6、将二次烧结后的物料进行水洗,去离子水和高镍三元正极材料的质量比为1.5:1,水洗时间为20分钟,然后将水洗后物料进行150℃真空烘干;

[0093] 7、将烘干后的物料放入气氛炉中,120℃下保温1.5h,300℃下保温7.5h,气氛要求为氧气含量 $\geq 97\%$ ,然后随炉冷却;

[0094] 8、将三次烧结后的物料进行400目过筛,然后封装,得到具有优异高温循环性能的成品高镍三元正极材料。

[0095] 将所获得高镍三元正极材料、SP、PVDF按照92:4:4的比例进行纽扣半电池制备,采用负极为金属锂片。测试所得性能为,常温下0.1C放电比容量为212.1mAh/g、50周高温(45℃)循环为97%。

[0096] 对比例1:

[0097] 1、将单水氢氧化锂、高镍三元正极前驱体、纳米氧化锆掺杂剂按照Li/Me=1.04、掺杂比例=2000ppm进行均匀混合;

[0098] 2、将混合均匀的物料放入气氛炉中,在760℃下保温10h,气氛要求为氧气含量 $\geq 97\%$ ,然后随炉冷却;

[0099] 3、将一次烧结得到的物料进行对辊破碎、超离心研磨粉碎,然后400目筛网过筛;

[0100] 4、将过筛后得到的物料与纳米氧化铝包覆剂按照包覆比例=1500ppm进行均匀混合;

[0101] 5、将混合均匀的物料放入气氛炉中,在600℃下保温7h,气氛要求为氧气含量 $\geq 97\%$ ,然后随炉冷却;

[0102] 6、将二次烧结后的物料进行水洗,去离子水和高镍三元正极材料的质量比为1.5:1,水洗时间为20分钟,然后将水洗后物料进行150℃真空烘干;

[0103] 7、将水洗干燥后物料与硼酸按照包覆比例=1000ppm进行均匀混合;将混合均匀的物料放入气氛炉中,300℃下保温10h,气氛要求为氧气含量 $\geq 97\%$ ,然后随炉冷却;

[0104] 8、将三次烧结后的物料进行400目过筛,然后封装,得到具有优异高温循环性能的成品高镍三元正极材料。

[0105] 将所获得高镍三元正极材料、SP、PVDF按照92:4:4的比例进行纽扣半电池制备,采用负极为金属锂片。测试所得性能为,常温下0.1C放电比容量为206mAh/g、50周高温(45℃)循环为95%。

[0106] 通过上述实施例1-4和对比例1的结果可知,与对比例1的相比,采用本发明的方法制备得到的正极材料在比容量较高的同时,45℃条件下,50周循环保持率也明显提升,有效说明本申请的方法制备得到的正极材料可以在不牺牲比容量的同时,有效改善循环保持率。

[0107] 在本发明的描述中,需要理解的是,术语“第一”、“第二”仅用于描述目的,而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量。由此,限定有“第一”、“第二”的特征可以明示或者隐含地包括一个或者更多个该特征。在本发明的描述中,“多个”的含义是两个或两个以上,除非另有明确具体的限定。

[0108] 在本说明书的描述中,参考术语“一个实施例”、“一些实施例”、“示例”、“具体示

例”、或“一些示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中,对上述术语的示意性表述不必针对的是相同的实施例或示例。而且,描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。此外,在不相互矛盾的情况下,本领域的技术人员可以将本说明书中描述的不同实施例或示例以及不同实施例或示例的特征进行结合和组合。

[0109] 尽管上面已经示出和描述了本发明的实施例,可以理解的是,上述实施例是示例性的,不能理解为对本发明的限制,本领域的普通技术人员在本发明的范围内可以对上述实施例进行变化、修改、替换和变型。

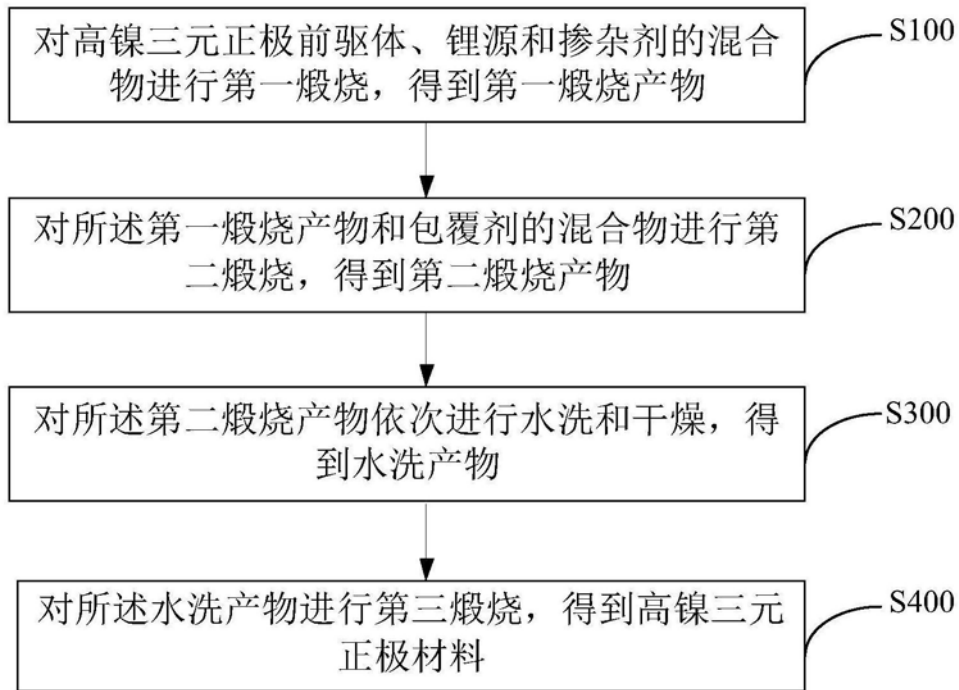


图1