



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113903901 B

(45) 授权公告日 2023.05.26

(21) 申请号 202111494841.9

(22) 申请日 2021.12.09

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 113903901 A

(43) 申请公布日 2022.01.07

(73) 专利权人 湖南长远锂科股份有限公司  
地址 410205 湖南省长沙市岳麓区麓天路  
18号

专利权人 湖南长远锂科新能源有限公司  
金驰能源材料有限公司

(72) 发明人 李旻 李厦 侯鑫宇 周友元  
黄滔 熊学 赵俊豪 苏帅

(74) 专利代理机构 北京天盾知识产权代理有限公司 11421

专利代理师 李琼芳

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/04 (2006.01)

(56) 对比文件

US 2018066383 A1, 2018.03.08

CN 113488620 A, 2021.10.08

审查员 叶斯秋

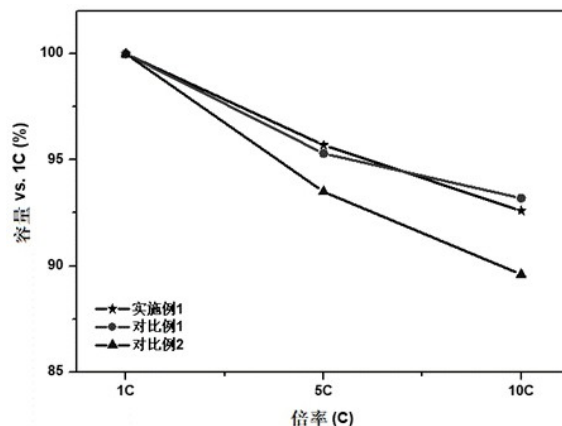
权利要求书2页 说明书7页 附图3页

(54) 发明名称

一种特定核壳结构的高功率正极材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供特定核壳结构的高功率正极材料,呈平均粒径为3~15 μm的球形或类球形颗粒,由冠状内核和外壳组成;冠状内核的平均直径为2~10 μm,冠状内核包括主核和分布于主核表面的突起,突起的平均长度为0.05~0.8 μm;外壳的平均厚度为0.5~3 μm,由单个或多个一次颗粒在内核表面有序排列构成;分布于主核表面的突起构成连接层,至少部分所述突起与外壳定向连接,连接层的孔隙率为50%~90%。还公开了该正极材料的制备方法。该正极材料性能不受内核收缩率影响,尺寸可控、一致性好,且具有耐压强度高、功率性能优异、循环稳定性好等优点。



1. 一种特定核壳结构的高功率正极材料,其特征在于,所述正极材料呈平均粒径为3~15 $\mu\text{m}$ 的球形或类球形颗粒形貌,由冠状内核和外壳组成;

所述冠状内核的平均直径为2~10 $\mu\text{m}$ ,所述冠状内核包括主核和分布于主核表面的突起,所述主核由多个一次颗粒紧密团聚成二次球或类球形,所述突起的平均长度为0.05~0.8 $\mu\text{m}$ ,由单个或多个一次颗粒构成;

所述外壳的平均厚度为0.5~3 $\mu\text{m}$ ,由单个或多个一次颗粒在内核表面有序排列构成;

分布于所述主核表面的突起构成连接层,至少部分所述突起与外壳定向连接,所述连接层的孔隙率为50%~90%;

所述正极材料内核的化学式为 $\text{Li}_z\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ , $0.9 \leq z \leq 1.2$ , $0.5 < x < 1$ , $0 \leq y < 0.2$ ,M为Al、Mn、Mg、Zr中的一种或几种元素组合;所述正极材料外壳的化学式为 $\text{Li}_d\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{N}_{(1-a-b-c)}\text{O}_2$ , $0.9 \leq d \leq 1.2$ , $0.5 < a < 1$ , $0 \leq b < 0.2$ , $0 < c < 0.3$ ,N为Al、Zr、Sr、Ce、Nb、La、Mo、Ta、W、Sn、Si、Ti中的一种或几种元素组合。

2. 如权利要求1所述的特定核壳结构的高功率正极材料,其特征在于,所述主核直径与正极材料直径的比值为0.5~0.8;

所述外壳厚度与所述冠状内核直径的比值为0.1~0.4。

3. 一种特定核壳结构的高功率正极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 制备内核:

将镍、钴和M的第一混合盐溶液、沉淀剂溶液和络合剂溶液并流通入到底液中,进行阶段I反应,反应分为两个子步骤,子步骤一反应至达到目标粒径后,停止进料,再调整体系固含量为子步骤一反应的10~30%,调整第一混合盐的流量至子步骤一反应的1.0~1.5倍,继续进料,进行子步骤二的反应,得到含有内核的料浆;M为Al、Mn、Mg、Zr中的一种或几种元素组合;

(2) 制备外壳:

将镍、钴、锰和掺杂元素N的第二混合盐溶液,沉淀剂溶液和络合剂溶液并流通入到步骤(1)所得料浆中,进行阶段II的反应,至反应达到目标粒径后,停止进料,经陈化,过滤,洗涤,干燥,得到核壳结构的前驱体;N为Al、Zr、Sr、Ce、Nb、La、Mo、Ta、W、Sn、Si、Ti中的一种或几种元素组合;

(3) 烧结成型:

将所得前驱体与锂盐混合均匀,预处理后,进行两段烧结,得到具有特定核壳结构的正极材料。

4. 如权利要求3所述的特定核壳结构的高功率正极材料的制备方法,其特征在于,阶段I的反应pH值控制在10~12;阶段II的反应pH值控制在9~11。

5. 如权利要求3或4所述的特定核壳结构的高功率正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述继续进料的时间为1~8h。

6. 如权利要求3或4所述的特定核壳结构的高功率正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,所述第二混合盐的流量为步骤(1)中子步骤一中第一混合盐流量的0.5~1.0倍。

7. 根据权利要求3或4所述的特定核壳结构的高功率正极材料的制备方法,其特征在

于,步骤(1)中,所述目标粒径为 $2.5\sim 10.5\mu\text{m}$ ;步骤(2)中,所述目标粒径为 $3.5\sim 15.5\mu\text{m}$ 。

8.根据权利要求3或4所述的特定核壳结构的高功率正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)和步骤(2)中,所述沉淀剂为碳酸盐;所述碳酸盐选自碳酸钠、碳酸铵、碳酸氢铵或碳酸氢钠中的一种或几种;所述络合剂为氨水、三乙醇胺、氟化钠和氟化铵中的一种或几种;步骤(1)和步骤(2)中的沉淀剂、络合剂可相同或不同。

9.根据权利要求3或4所述的特定核壳结构的高功率正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,所述预处理为真空热处理;所述真空热处理的温度为 $450\sim 800^{\circ}\text{C}$ ,时间为 $2\sim 6\text{h}$ ;

所述两段烧结是指先在 $300\sim 800^{\circ}\text{C}$ 烧结 $2\sim 10\text{h}$ ,然后在 $600\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 烧结 $6\sim 18\text{h}$ 。

## 一种特定核壳结构的高功率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材料技术领域,特别涉及一种特定核壳结构的高功率正极材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池因具有记忆效应小、比能量大、使用寿命长等优势成为电池研究发展的热点方向,发展速度十分迅猛。然而,随着锂离子电池在电动汽车、混合动力汽车等新能源领域得到广泛应用,对其电源的性能,尤其是功率密度等方面提出了越来越高的要求。

[0003] 正极材料的形貌对功率性能有着很大的影响。具有孔隙结构的多孔材料为目前常见的一种高功率材料。多孔材料自身的比表面积较大,一方面,材料与电解液充分接触,可以储存更多的电解液提高充放电过程中的循环性能。另一方面,多孔结构可以在锂离子电池过充条件下提供更多储存容纳空间,提高其安全性能。其制备方法多为通过添加造孔剂,添加表面活性剂,如专利CN109616664A所述,或制备多孔前驱体的方式,如专利CN112047397A所述。但这两种制备方法均存在明显弊端,添加造孔剂或表面活性剂的方式,即需要引入其它物质且操作复杂,成本较高。而实际工业化生产中,更倾向于工艺简单,成本低的方法。如果制备多孔前驱体,无法对孔径大小精确控制,而孔径过大会加速材料与电解液接触而产生副反应,因此选择适宜的孔径也十分重要。

[0004] 制备中空材料也是一种改善电池功率性能的方法。中空材料在增大比表面积,使材料与电解液充分接触的同时,其具有的空心结构可以很好的适应体积变化,减轻锂离子重复潜入/脱出过程的体积应变。制备方法常为先制备内外疏松程度不同的前驱体,如发明专利CN111276680A所述,先通过两个反应阶段工艺条件的控制实现中空结构前驱体的制备,后续正极材料烧结时,由于内核与外壳一次颗粒不同,内核的一次颗粒细小并且团聚疏松,烧结时会向外迁移,最终在正极材料的内部留下空洞。然而,通过控制前驱体内外疏松程度的制备方法无法保证内核的收缩率,导致最终呈现的孔洞大小不均匀,影响材料的功率性能。此外,中空材料的内部孔洞会导致二次团聚球不耐压,在高电压或较大电流充放电条件下易从晶界间发生结构剥离和坍塌,引发电池在高温循环过程中容量大幅衰减,给大规模应用形成阻碍。

[0005] 专利CN107112515 A虽提供了一种异于中空形貌的正极材料,由核、壳及缓冲层构成,但其制备方法与中空材料类似,是通过烧结后向内部收缩形成了内核及缓冲层,该方法无法确保内核的收缩率以及形貌的一致性。且由专利中描述,核的半径与正极材料半径之比大于0且小于0.4,无法有效改善二次团聚球在高电压或较大电流充放电条件下引起的结构坍塌问题。因此,开发一种结构稳定,内核形貌可控的高功率正极材料显得十分重要。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的在于,针对现有多孔材料和中空材料存在的缺陷,提供一种特定核壳结构的高功率正极材料,该材料结构稳定、耐压强度高、功率性能优,循环稳定性好。

[0007] 为实现以上目标和解决上述技术问题,本发明采用如下的技术方案:

[0008] 一种特定核壳结构的高功率正极材料,所述正极材料呈平均粒径为 $3\sim 15\mu\text{m}$ 的球形或类球形颗粒形貌,由冠状内核和外壳组成;

[0009] 所述冠状内核的平均直径为 $2\sim 10\mu\text{m}$ ,所述冠状内核包括主核和分布于主核表面的突起,所述主核由多个一次颗粒紧密团聚成二次球或类球,所述突起的平均长度为 $0.05\sim 0.8\mu\text{m}$ ,由单个或多个一次颗粒构成;

[0010] 所述外壳的平均厚度为 $0.5\sim 3\mu\text{m}$ ,由单个或多个一次颗粒在内核表面有序排列构成;

[0011] 分布于所述主核表面的突起构成连接层,至少部分所述突起与外壳定向连接,所述连接层的孔隙率为 $50\%\sim 90\%$ 。

[0012] 作为优选,所述主核直径与正极材料直径的比值为 $0.5\sim 0.8$ 。

[0013] 作为优选,所述外壳厚度与所述冠状内核直径的比值为 $0.1\sim 0.4$ 。

[0014] 作为优选,所述正极材料内核的化学式为 $\text{Li}_z\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ , $0.9\leq z\leq 1.2$ , $0.5<x<1$ , $0\leq y<0.2$ ,M为Al、Mn、Mg、Zr中的一种或几种元素组合;所述正极材料外壳的化学式为 $\text{Li}_d\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{N}_{(1-a-b-c)}\text{O}_2$ , $0.9\leq d\leq 1.2$ , $0.5<a<1$ , $0\leq b<0.2$ , $0<c<0.3$ ,N=Al、Zr、Sr、Ce、Nb、La、Mo、Ta、W、Sn、Si、Ti中的一种或几种元素组合。进一步优选 $x\geq a$ ,更优选Ni元素在外壳的含量低,在内核的含量高,即 $x>a$ 。

[0015] 作为一个总的发明构思,还提供一种特定核壳结构的高功率正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0016] (1)制备内核:

[0017] 将镍、钴和M的第一混合盐溶液、沉淀剂溶液和络合剂溶液并流通入到底液中,进行阶段I反应,反应分为两个子步骤,子步骤一反应至反应达到目标粒径后,停止进料,再调整体系固含量为子步骤一反应的 $10\sim 30\%$ ,调整第一混合盐的流量至子步骤一反应的 $1.0\sim 1.5$ 倍,继续进料,进行子步骤二的反应,得到含有内核的料浆;M为Al、Mn、Mg、Zr中的一种或几种元素组合;

[0018] (2)制备外壳:

[0019] 将步骤(1)所得内核,镍、钴、锰和掺杂元素N的第二混合盐溶液,沉淀剂溶液和络合剂溶液并流通入到步骤(1)所得料浆中,进行阶段II的反应,至反应达到目标粒径后,停止进料,经陈化,过滤,洗涤,干燥,得到核壳结构的前驱体;N为Al、Zr、Sr、Ce、Nb、La、Mo、Ta、W、Sn、Si、Ti中的一种或几种元素组合;

[0020] (3)烧结成型:

[0021] 将所得前驱体与锂源混合均匀,预处理后,进行两段烧结,得到具有特定核壳结构的正极材料。

[0022] 作为优选,阶段I的反应pH值控制在 $10\sim 12$ ;阶段II的反应pH值控制在 $9\sim 11$ 。

[0023] 作为优选,步骤(1)中,所述目标粒径为 $2.5\sim 10.5\mu\text{m}$ ;步骤(2)中,所述目标粒径为 $3.5\sim 15.5\mu\text{m}$ 。

[0024] 作为优选,步骤(1)中,所述继续进料的时间为 $1\sim 8\text{h}$ 。

[0025] 作为优选,步骤(2)中,所述第二混合盐的流量为步骤(1)中子步骤一中第一混合盐流量的 $0.5\sim 1.0$ 倍。

[0026] 作为优选,步骤(1)和步骤(2)中,所述沉淀剂为碳酸盐;所述碳酸盐选自碳酸钠、碳酸铵、碳酸氢铵或碳酸氢钠中的一种或几种;步骤(1)和步骤(2)可相同或不同。

[0027] 作为优选,步骤(1)和步骤(2)中,所述络合剂为氨水、三乙醇胺、氟化钠和氟化铵中的一种或几种;步骤(1)和步骤(2)可相同或不同。

[0028] 步骤(1)中,所述底液采用纯水、络合剂溶液、沉淀剂溶液配制。

[0029] 作为优选,步骤(1)、步骤(2)中,反应温度为45~70℃。

[0030] 作为优选,步骤(3)中,所述预处理为真空热处理;所述真空热处理的温度为450~800℃,时间为2~6h。

[0031] 所述两段式烧结分为第一段烧结和第二段烧结,所述第二段烧结的温度高于第一段烧结的温度,所述第一段烧结、第二段烧结在空气或氧气气氛下进行;所述两段式烧结是指先在300~800℃下烧结2~10h,升温速度为10~20℃/min,然后在600~1000℃下烧结6~18h,升温速度为1~10℃/min;更为优选的,所述两段式烧结是指先在500~750℃下烧结4~6h,升温速度为12~18℃/min,然后在700~900℃下烧结8~12h,升温速度为3~6℃/min。

[0032] 需进一步说明,在前驱体合成中,前驱体的生长是通过沉淀反应生成一次颗粒,在搅拌状态下再由一次颗粒团聚形成类球形二次颗粒。当合成体系中已有球形二次颗粒后,前驱体的生长方式分为形成新的一次颗粒吸附生长与沿着原有二次颗粒表面的一次颗粒继续生长两种,通过流量与固含量的调节可以实现这两种方式间的切换,即在主核制作完成后,通过流量的提高与固含量的降低以实现在原有二次颗粒上形成不同于原一次颗粒的新结构。

[0033] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0034] 1、本发明的正极材料具有特定的核壳结构,包括冠状内核和外壳,耐压强度高、结构稳定性好、循环性能好;其主核表面存在冠状突起与壳层之间形成定向连接,使主核与壳层之间存在占比50%~90%的孔隙,既能确保核壳之间具有足够的Li<sup>+</sup>传输路径,又可保障正极材料充放电过程中的体积变化,减轻锂离子重复潜入/脱出过程的体积应变,结构稳定性高,功率性能优异;同时,薄而有序排列的外壳,进一步稳定了材料的层状结构,降低了阻抗值,提高了电导率,提高了循环和倍率性能。

[0035] 2、本发明的制备方法可控性强,通过合成反应控制形成核壳结构的前驱体,与锂盐充分混合,经真空热处理熔合并烧结,内外不同的反应动力学促使形成特定形貌的核壳结构。此外,制备过程中通过浓度梯度设计,还可以确保正极材料容量发挥的同时提升安全性能。

[0036] 3、本发明的正极材料,由于主核单独制备成型,形貌及尺寸可控,结构稳定的内外层可确保正极材料的性能不受烧结引起的内核收缩率影响,产品一致性好,且制备过程无需另外增加成本,易于产业化。

## 附图说明

[0037] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图是本发明的一些实施例,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

这些附图获得其他的附图。

[0038] 图1为实施例1所制备的前驱体的剖面形貌图。

[0039] 图2为实施例1所制备的正极材料的剖面形貌图。

[0040] 图3为对比例1所制备的正极材料的剖面形貌图。

[0041] 图4为对比例2所制备的正极材料的剖面形貌图。

[0042] 图5为实施例1与对比例1、对比例2所制备的正极材料的倍率性能图。

[0043] 图6为实施例1与对比例1、对比例2所制备的正极材料的循环曲线图。

### 具体实施方式

[0044] 为了便于理解本发明,下文将结合说明书附图和较佳的实施例对本文发明做更全面、细致地描述,但本发明的保护范围并不限于以下具体实施例。

[0045] 实施例1

[0046] (1)在反应釜中加入纯水、络合剂溶液、沉淀剂溶液配置成反应釜底液,将硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰、硫酸铝按金属摩尔比92:3:4:1配制金属混合盐溶液、采用碳酸钠作为沉淀剂,氨水作为络合剂注入到碱性底液中,进行阶段I反应,混合盐的流量为120ml/min,pH值控制在11.0~11.5,调节搅拌速度至700~1000rpm,控制反应温度为52℃,待粒径生长至4.0~4.5μm后,停止进料,得到固含量为260g/L左右的料浆,将料浆固含量调整至60g/L,再将混合盐流量调整至150ml/min,进料2h后,得到内核的浆料。

[0047] (2)将硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰与硫酸铝按金属摩尔比90:5:4.5:0.5配制的混合盐溶液,采用碳酸钠作为沉淀剂,氨水作为络合剂再次注入到步骤(1)所得料浆中,进行阶段II的反应,混合盐的流量为80ml/min,控制pH值在10.5~11,搅拌速度调节至600~800rpm,控制反应温度设置为45℃,待粒径生长至7.5~8.0μm后,停止进料,经陈化,过滤,洗涤,干燥,得到核壳结构的前驱体。

[0048] (3)将步骤(2)前驱体与氢氧化锂混合均匀后置于真空炉,充入氮气调节真空度至0.1Pa,升温至550℃保温2h后取出,快速冷却,转气氛炉进行两段式烧结。第一段通入氧气,设置温度为550℃,烧结时间为5h,升温速度为12℃/min,完成后转第二段,继续通入氧气,设置温度为740℃,烧结时间为12h,升温速度为5℃/min,直至反应结束。

[0049] 待物料冷却,过筛,得到特定核壳结构的正极材料。

[0050] 将实施例1前驱体采用离子切割制样,用扫描电镜观察材料的剖面形貌,详见附图1。图中前驱体具有明显不同形貌的内核与外壳。正极材料采用离子切割制样,用扫描电镜观察材料的剖面形貌,详见附图2。图中,正极材料的直径为7.8μm,其中主核的直径为4.2μm,表面突起平均长度为0.2μm,外壳的平均厚度为1.6μm,突起与外壳形成定向连接。

[0051] 为了测试本实施例正极材料的耐压性,采用岛津微小压缩试验机MCT-211对单个颗粒进行耐压强度测试,测试结果如附表1所示。

[0052] 为了测试本实施例正极材料的电化学性能,取本实施例制备的正极材料与导电剂、粘结剂按90:5:5的比例制备成正极极片,并与锂片负极、隔膜及电解液组装成扣式电池,在电池测试仪上测试其倍率性能及循环性能。测试结果分别如附图5和图6所示。

[0053] 实施例2:

[0054] (1)在反应釜中加入纯水、络合剂溶液、沉淀剂溶液配置成反应釜底液,将硫酸镍、

硫酸钴、硫酸锰、硫酸铝按金属摩尔比70:15:13:2配制溶液、采用碳酸铵作为沉淀剂,氟化铵作为络合剂注入到碱性底液中,进行阶段I反应,混合盐的流量为120ml/min,pH值控制在10.5~11,调节搅拌速度至800~1100rpm,控制反应温度为55℃,待粒径生长至6.0~6.5μm后,停止进料,得到固含量为410g/L左右的料浆,将料浆固含量调整至80g/L,再将混合盐流量调整至180ml/min,进料4h后,得到内核的浆料。

[0055] (2)将步骤(1)内核,将硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰与硫酸锆、硫酸钨按金属摩尔比60:15:24.2:0.3:0.5配制的混合溶液,采用碳酸铵作为沉淀剂,氟化铵作为络合剂再次注入到步骤(1)所得料浆中,进行阶段II的反应,混合盐的流量为120ml/min,pH值控制在9~9.5,搅拌速度调节至600~800rpm,控制反应温度为42℃,待粒径生长至10.0~10.5μm后,停止进料,经陈化,过滤,洗涤,干燥,得到核壳结构的前驱体。

[0056] (3)将步骤(2)前驱体与碳酸锂混合均匀后置于真空炉,充入氮气调节真空度至0.1Pa,升温至750℃保温4h后取出,快速冷却,转气氛炉进行两段式烧结。第一段通入氧气,设置温度为750℃,烧结时间为6h,升温速度为10℃/min,完成后转第二段,改通入空气,设置温度为850℃,烧结时间为10h,升温速度为3℃/min,直至反应结束。

[0057] 待物料冷却,过筛,得到内核表面突起平均长度为0.5~0.6μm的特定核壳结构正极材料。

[0058] 实施例3:

[0059] (1)在反应釜中加入纯水、络合剂溶液、沉淀剂溶液配置成反应釜底液,将硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰、硫酸铝按金属摩尔比80:9:10:1配制第一混合盐溶液、采用碳酸钠作为沉淀剂,氨水作为络合剂注入到碱性底液中,进行阶段I反应,第一混合盐的流量为120ml/min,pH值控制在10.5~11,调节搅拌速度至1000~1200rpm,控制反应温度为58℃,待粒径生长至3.0~3.5μm后,停止进料,得到固含量为280g/L左右的料浆,将料浆固含量调整至40g/L,再将第一混合盐流量调整至120ml/min,进料2h后,得到内核浆料。

[0060] (2)将步骤(1)内核、硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰与硫酸铈、硫酸锆按金属摩尔比75:12:12.5:0.2:0.3配制的第二混合盐溶液,采用碳酸钠作为沉淀剂,氟化钠作为络合剂注入到步骤(1)所得料浆中,进行阶段II的反应,第二混合盐的流量为60ml/min,pH值控制在10~10.5,搅拌速度调节至800~900rpm,控制反应温度为50℃,待粒径生长至5.0~5.5μm后,停止进料,经陈化,过滤,洗涤,干燥,得到核壳结构的前驱体。

[0061] (3)将步骤(2)前驱体与氢氧化锂混合均匀后置于真空炉,充入氮气调节真空度至0.1Pa,升温至550℃保温2h后取出,快速冷却,转气氛炉进行两段式烧结。第一段通入氧气,设置温度为550℃,烧结时间为4h,升温速度为16℃/min,完成后转第二段,改通入空气,设置温度为780℃,烧结时间为8h,升温速度为3℃/min,直至反应结束。

[0062] 待物料冷却,过筛,得到内核表面突起平均长度为0.1~0.2μm的特定核壳结构正极材料。

[0063] 对比例1:

[0064] 采用与实施例1类似的方法制备正极材料,不同的是未进行料浆和流量方面的调整,且未重新配置溶液。具体操作方法如下:

[0065] (1)在反应釜中加入纯水、络合剂溶液、沉淀剂溶液配置成反应釜底液,将硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰、硫酸铝按金属摩尔比92:3:4:1配制溶液、采用碳酸钠作为沉淀剂,氨水作



为络合剂注入到碱性底液中,进行阶段I反应,混合盐的流量为120ml/min,pH值控制在10.5~11.5,调节搅拌速度至700~1000rpm,控制反应温度为52℃,待粒径生长至4.0~4.5μm后,进行阶段II的反应,待粒径生长至7.5~8.0μm后,停止进料,经陈化,过滤,洗涤,干燥,得到前驱体。

[0066] (2)将所得前驱体与氢氧化锂混合均匀置于真空炉,充入氮气调节真空度至0.1Pa,升温至550℃保温2h后取出,快速冷却,转气氛炉进行两段式烧结。第一段通入氧气,设置温度为550℃,烧结时间为5h,升温速度为12℃/min,完成后转第二段,继续通入氧气,设置温度为740℃,烧结时间为12h,升温速度为5℃/min,直至反应结束。

[0067] 待物料冷却,过筛,得到正极材料。

[0068] 对比例1制备的正极材料的剖面形貌如附图3所示。

[0069] 对比例1按实施例1相同方法进行正极材料的耐压性测试,测试结果如表1所示。

[0070] 对比例1按实施例1相同工艺组装成扣式电池进行电化学性能测试,测试结果如图5和图6所示。

[0071] 表1:实施例1与对比例1所制备正极材料的耐压强度值

耐压性测试	压力	直径	耐压强度
	[mN]	[μm]	[MPa]
实施例1	2.72	7.72	56.99
对比例1	1.89	7.54	39.28

[0072] 对比例2:

[0074] 采用与实施例1类似的方法制备正极材料,不同的是在步骤(3)中采用直接烧结工艺。具体操作方法如下:

[0075] (1)在反应釜中加入纯水、络合剂溶液、沉淀剂溶液配置成反应釜底液,将硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰、硫酸铝按金属摩尔比92:3:4:1配制溶液、采用碳酸钠作为沉淀剂,氨水作为络合剂注入到碱性底液中,进行阶段I反应,混合盐的流量为120ml/min,pH值控制在11.0~11.5,调节搅拌速度至700~1000rpm,控制反应温度为52℃,待粒径生长至4.0~4.5μm后,停止进料,得到固含量为260g/L左右的料浆,将料浆固含量调整至60g/L,再将混合盐流量调整至150ml/min,进料2h后,得到内核浆料。

[0076] (2)将硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰与硫酸铝按金属摩尔比90:5:4.5:0.5配制的混合溶液,采用碳酸钠作为沉淀剂,氨水作为络合剂再次注入到步骤(1)所得浆料中,进行阶段II的反应,混合盐的流量为80ml/min,控制pH值在10.5~11.0,搅拌速度调节至600~800rpm,控制反应温度设置为45℃,待粒径生长至7.5~8.0μm后,停止进料,经陈化,过滤,洗涤,干燥,得到核壳结构的前驱体。

[0077] (3)将步骤(2)前驱体与氢氧化锂混合均匀后置于气氛炉烧结,通入氧气,设置温度为740℃,烧结时间为12h,升温速度为5℃/min,直至反应结束。

[0078] 待物料冷却,过筛,得到正极材料。

[0079] 对比例2按实施例1相同方法观察正极材料的剖面形貌,详见附图4。

[0080] 对比例2按实施例1相同工艺组装成扣式电池进行电化学性能测试,结果如图5和图6所示。

[0081] 结果分析：

[0082] 从图2可以看出实施例1所制备的正极材料具有特定冠状内核的核壳结构，而对比例1(图3)和对比例2(图4)均没有形成本发明所述的核壳结构，其中对比例1为微中空结构，虽然存在一定的内核，但内核未团聚成特定的形貌，其形成及尺寸大小受前驱体的收缩率影响，一致性差。对比例2未形成冠状内核。

[0083] 图5给出了实施例1与对比例1、对比例2制备的正极材料组装的扣式电池在2.75~4.25V电压区间，在不同倍率下的放电容量与1C倍率下放电容量的比值。图中可见，实施例1的倍率性能与对比例1差异不大，但显著优于对比例2，且随着倍率增大，差异越大。可见实施例1的核壳结构与对比例1的微中空结构均具有优异的倍率性能，而对比例2内部为实心结构，倍率性能显著变差。图6给出了实施例1与对比例1、对比例2制备的正极材料组装的扣式电池在2.75~4.25V电压区间，5C的倍率下进行充放电的循环性能对比图。从图中数据可见，实施例1的循环性能明显优于对比例1和对比例2的循环性能，100周容量保持率为92.7%，而对比例1和对比例2分别为86%、90.8%，可见实施例1这种特定的核壳结构可增强正极材料的结构稳定性，提高循环性能。此外，表1给出了实施例1与对比例1的粒子耐压强度测试值，从数值可见，在粒子直径接近的条件下，实施例1的耐压强度为56.99MPa，对比例1的耐压强度为39.28MPa，可见实施例1的核壳结构耐压性远高于对比例1的微中空结构。综合可见，实施例1特定核壳结构的正极材料同时具备了倍率性能优、循环性能好、耐压强度高的特点。

[0084] 以上所述仅是本发明的优选实施方式，应当指出，对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明原理的前提下，还可以做出若干改进和润饰，这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

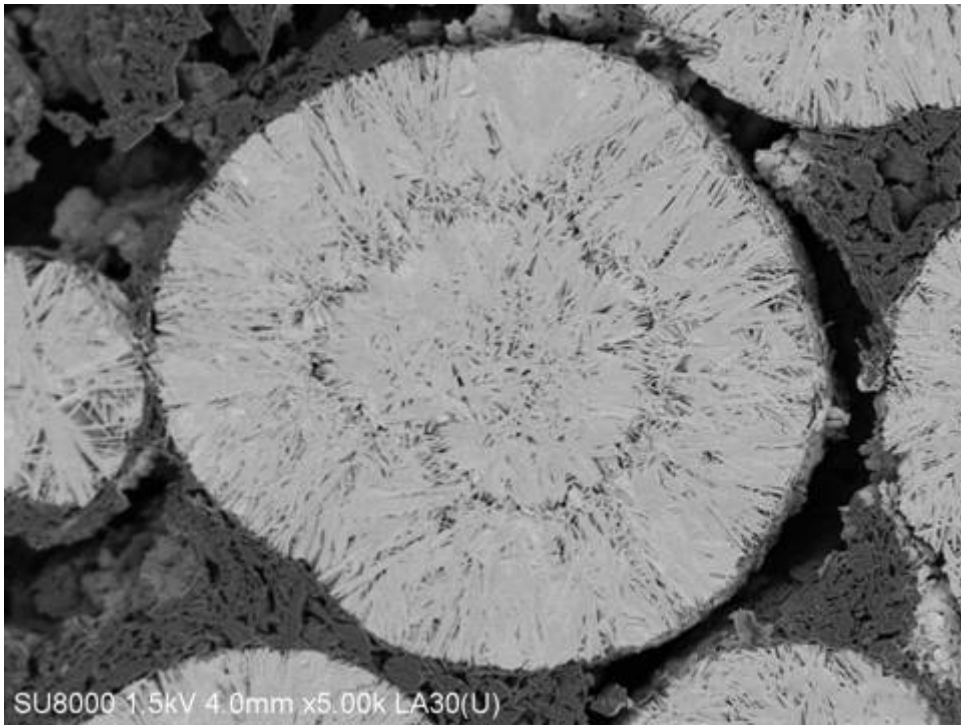


图1

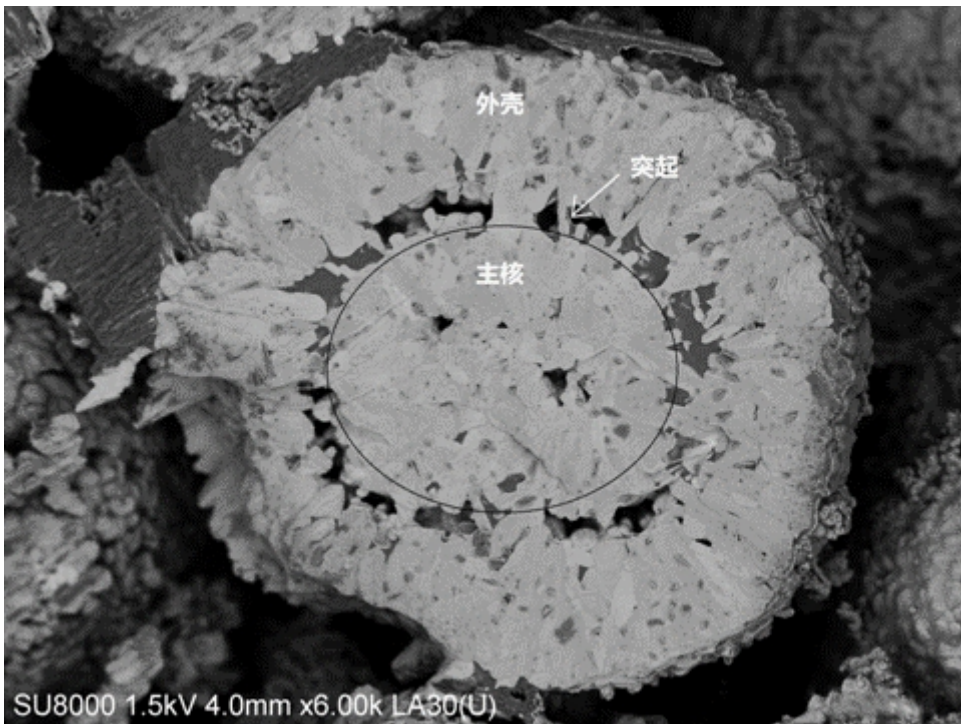


图2

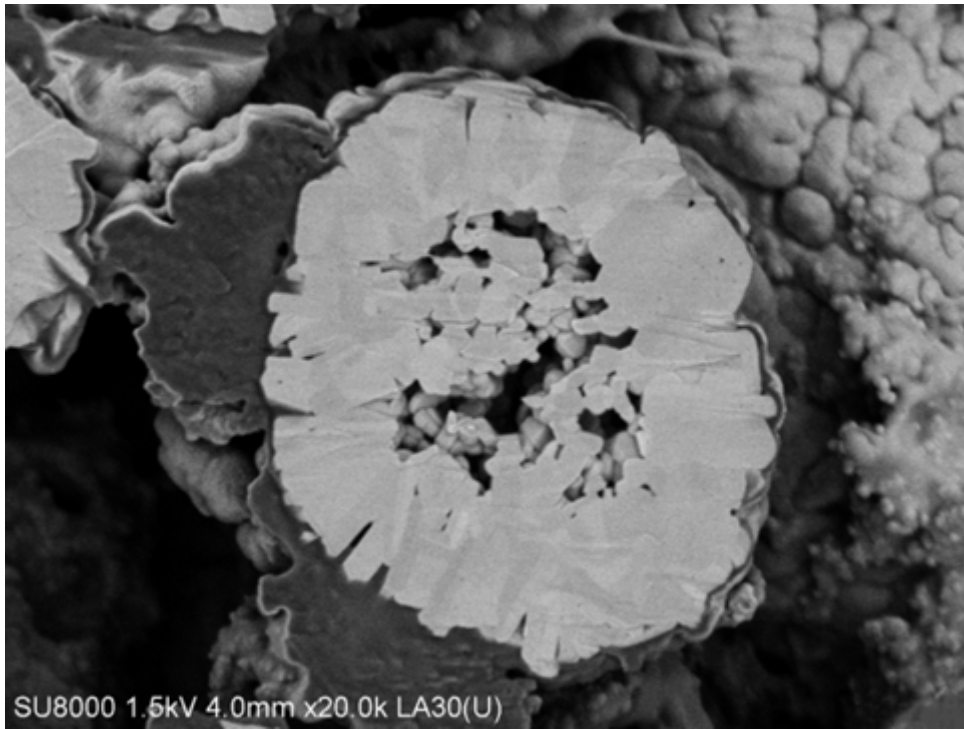


图3

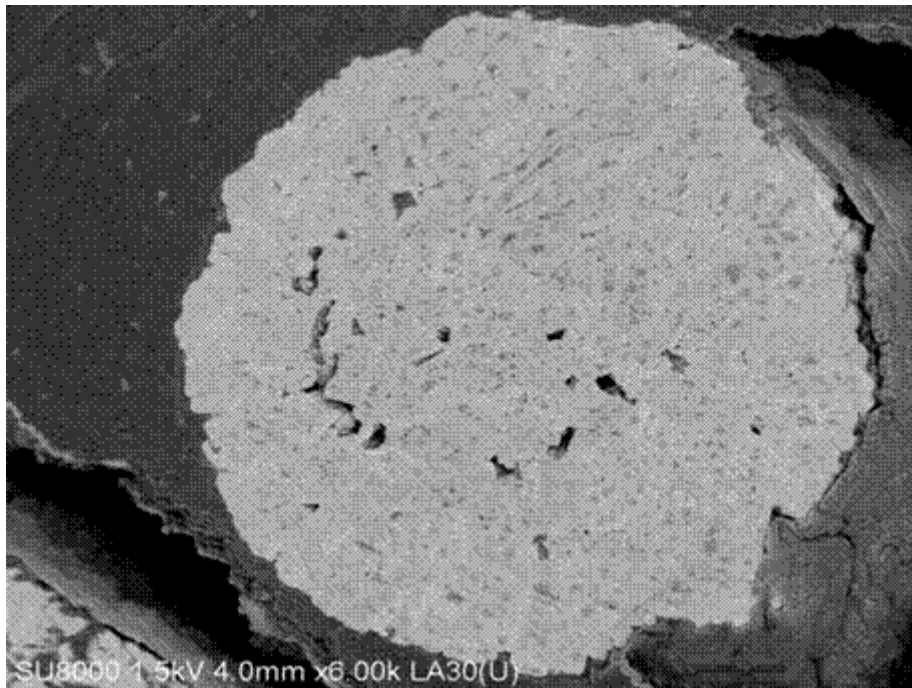


图4

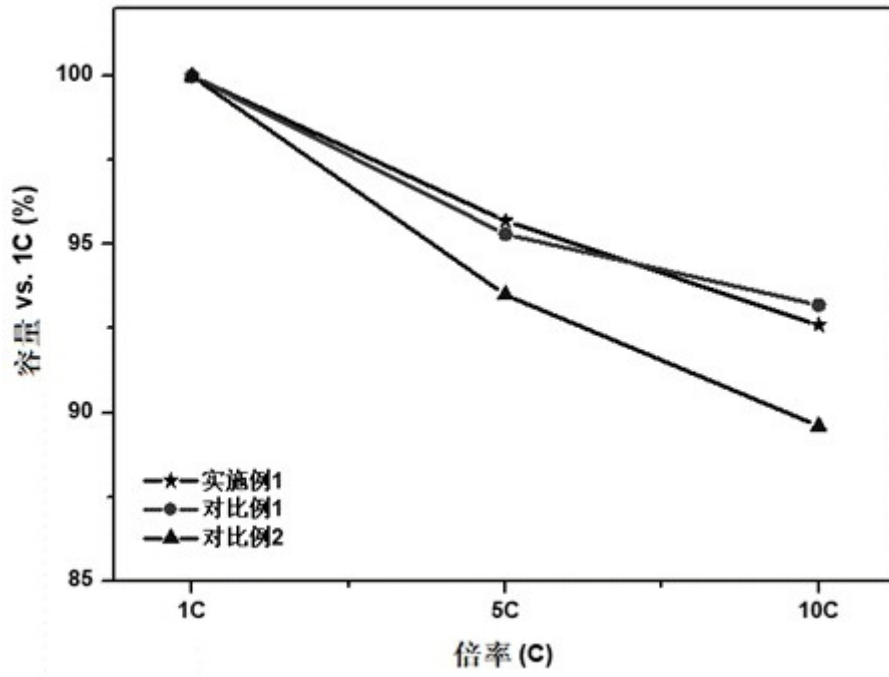


图5

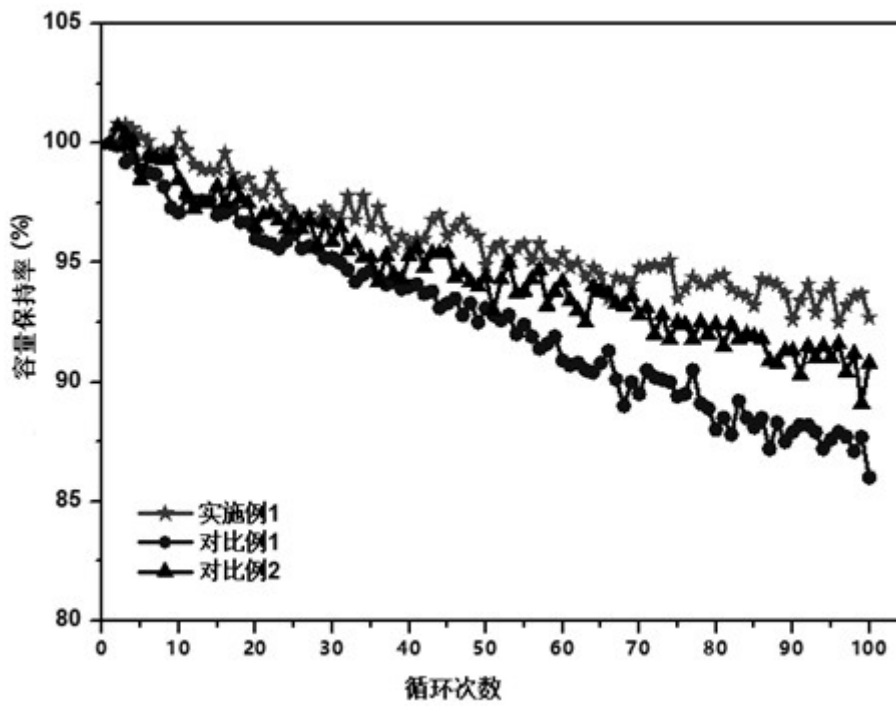


图6