



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111689528 A

(43)申请公布日 2020.09.22

(21)申请号 202010663773.3

H01M 4/525(2010.01)

(22)申请日 2020.07.10

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

(71)申请人 湖北亿纬动力有限公司

地址 448000 湖北省荆门市荆门高新区掇
刀区荆南大道68号

(72)发明人 朱忠泗 何巍 李倩伟 刘金成
顾岚冰 熊后高

(74)专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

代理人 巩克栋

(51)Int.Cl.

C01G 53/00(2006.01)

H01M 4/131(2010.01)

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/505(2010.01)

权利要求书3页 说明书10页

(54)发明名称

一种三元材料前驱体及其制备方法和用途

(57)摘要

本发明涉及一种三元材料前驱体及其制备方法和用途,所述三元材料前驱体的结构包含内核和壳层,所述壳层的一次颗粒粒径大于所述内核的一次颗粒粒径;在三元材料前驱体后续焙烧过程中,内核小颗粒易收缩与壳层大颗粒形成一体,在正极材料内部形成中空结构,其有利于降低三元材料内阻,提升正极材料的功率性能。

1. 一种三元材料前驱体,其特征在于,所述三元材料前驱体包含内核和壳层,所述壳层的一次颗粒粒径大于所述内核的一次颗粒粒径。

2. 如权利要求1所述的三元材料前驱体,其特征在于,所述三元材料前驱体包括镍钴锰氢氧化物;

优选地,所述三元材料前驱体的颗粒粒径D50为2~4 μm ;

优选地,所述内核的一次颗粒粒径为300~600nm;

优选地,所述内核的二次颗粒粒径D50为1.5~3 μm ;

优选地,所述壳层的一次颗粒粒径为500~800nm;

优选地,所述三元材料前驱体中Ni、Co和Mn的摩尔量之比为x:y:(1-x-y),其中,x选自0.55-0.7、y选自0.1-0.25。

3. 如权利要求1或2所述的三元材料前驱体的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括两段合成;其中,第一段合成得到所述三元材料前驱体的内核,第二段合成在所述内核表面形成所述三元材料前驱体的壳层。

4. 如权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述第一段合成的方法包括:

向包含镍源、钴源和锰源的金属化合物溶液中加入络合剂、沉淀剂,通入惰性气体,加热反应,得到所述三元材料前驱体的内核;

优选地,所述金属化合物溶液中金属离子的浓度为0.1-15mol/L;

优选地,所述络合剂选自氨水;

优选地,所述沉淀剂选自氢氧化钠、碳酸钠、碳酸铵及碳酸氢铵中的至少一种;

优选地,所述沉淀剂选自氢氧化钠、碳酸钠、碳酸铵及碳酸氢铵的水溶液中的至少一种;优选为浓度为0.1-15mol/L的氢氧化钠、碳酸钠、碳酸铵及碳酸氢铵的水溶液中的至少一种;

优选地,络合剂和沉淀剂的加入量使得溶液的pH为11~12;

优选地,所述加热反应的温度为55-60 $^{\circ}\text{C}$;

优选地,所述惰性气体包括氮气和/或氩气;

优选地,所述镍源选自氯化镍、硫酸镍、草酸镍或硝酸镍中的至少一种;

优选地,所述钴源选自氯化钴、硫酸钴、草酸钴或硝酸钴中的至少一种;

优选地,所述锰源选自氯化锰、硫酸锰、草酸锰或硝酸锰中的至少一种;

优选地,待第一段合成结束后,调节反应条件,进行第二段合成,在所述内核表面形成所述三元材料前驱体的壳层;

优选地,所述反应条件包括反应气氛、搅拌速度、络合剂浓度及溶液pH中的至少一种。

5. 一种正极材料,其特征在于,所述正极材料的制备过程采用如权利要求1或2所述的三元材料前驱体,所述正极材料为中空结构;

优选地,所述中空结构的空心腔的直径为0.4-1.6 μm ;

优选地,所述正极材料的颗粒粒径D50为2-4 μm ;

优选地,所述中空结构的壁厚为1-2 μm ;

优选地,所述正极材料包含基体材料、位于所述基体材料中的掺杂元素及位于所述基体材料表面的包覆层;

优选地,所述基体材料的制备过程采用如权利要求1或2所述的三元材料前驱体;

优选地,所述掺杂元素与所述基体材料形成固溶体;

优选地,所述基体材料的分子式为 $\text{Li}_r\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}\text{O}_2$;其中,r选自1.01-1.08、x选自0.55-0.7、y选自0.1-0.25;

优选地,所述掺杂元素选自锆、钨及钛中的至少一种;

优选地,所述正极材料中,掺杂元素的含量为500~2000ppm;

优选地,所述包覆层中包含第一包覆元素和第二包覆元素;

优选地,所述第一包覆元素为硼;

优选地,所述第二包覆元素选自Al和/或Mg;

优选地,所述包覆层的厚度为1~100nm;

优选地,所述正极材料中,硼的含量为200~1000ppm;

优选地,所述正极材料中,镁和/或铝的含量为500~2000ppm。

6.如权利要求5所述的正极材料的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括:

将权利要求1或2所述三元材料前驱体、锂源和掺杂材料进行物理混合,第一段焙烧;及将第一段焙烧产物破碎、之后与包覆材料进行物理混合,第二段焙烧,得到所述正极材料;

优选地,所述锂源选自碳酸锂和/或氢氧化锂;

优选地,所述掺杂材料选自氧化锆、氧化钨及氧化钛中的至少一种;

优选地,第一段焙烧的温度为800~1000℃;

优选地,第一段焙烧的时间为5~30h;

优选地,第一段焙烧的升温速率为1~10℃/min;

优选地,第一段焙烧的气氛为空气气氛;

优选地,所述包覆材料包括第一包覆材料和第二包覆材料;

优选地,所述第一包覆材料选自氟化硼、氯化硼及氧化硼中的至少一种;

优选地,所述第二包覆材料选自氧化镁和/或氧化铝;

优选地,第二段焙烧的温度为400~800℃;

优选地,第二段焙烧的时间为4~15h;

优选地,第二段焙烧的升温速率为1~10℃/min;

优选地,第二段焙烧的气氛为空气气氛;

7.如权利要求6所述的正极材料的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括:

将权利要求1或2所述三元材料前驱体、锂源和掺杂材料进行物理混合,置于回转窑中,在空气气氛下,800~1000℃焙烧5~30h,升温速率为1~10℃/min,得到掺杂后的基体材料,及

将掺杂后的基体材料进行破碎解离,之后与包覆材料进行物理混合,置于回转窑中,在空气气氛下,400~800℃焙烧4~15h,升温速率为1~10℃/min,得到所述正极材料。

8.一种正极浆料,其特征在于,所述正极浆料中包含如权利要求5所述的正极材料;

优选地,所述正极浆料包含如权利要求5所述的正极材料、粘结剂、导电剂和溶剂;

优选地,所述粘结剂选自PVDF;

优选地,所述导电剂选自导电炭黑;

优选地,正极材料、粘结剂和导电剂的质量之比为(96.5-97.5):(1.25-1.75):(1.25-

1.75)。

9. 一种正极极片,其特征在于,所述正极极片包括集流体及位于所述集流体表面的正极活性材料层,所述正极活性材料层中包含如权利要求5所述的正极材料;

优选地,所述正极极片通过如下方法制备得到,所述方法包括:

将如权利要求8所述的正极浆料涂布在集流体上,干燥,得到所述正极极片。

10. 一种锂离子二次电池,其特征在于,所述锂离子二次电池包含如权利要求5所述的正极材料;

优选地,所述锂离子二次电池包含如权利要求9所述的正极极片。

一种三元材料前驱体及其制备方法和用途

技术领域

[0001] 本发明属于电池材料,涉及一种三元材料前驱体及其制备方法和用途。

背景技术

[0002] 镍钴锰酸锂或镍钴铝酸锂作为常用的三元正极材料,被广泛用于动力电池领域。其中,动力电芯HEV引入的48V轻混系统,对电芯的功率性能要求很高,需要在发动机启停、起步、刹车等工况下提供很大的功率。因而对于镍钴锰酸锂或镍钴铝酸锂而言,用于48V时,需要具有超低的内阻,高容量发挥。

[0003] 通常降低三元材料内阻的方法包括:1.使材料结构疏松,减小材料振实密度;但当材料振实密度小时,由其做成极片时,极片压实低,导致电芯能量密度低;2.减小材料粒径;但是材料粒径过小,在材料合成时,很难控制材料的形貌,同时小粒径材料的合成,容易产生微粉,产品磁性物质超标,产品收率下降;3.增大材料比表面积,而材料比表面积过大时,材料与电解液发生更多的副反应,从而影响电芯性能。

[0004] CN107611371A公开了一种高循环与结构稳定的三元材料制备方法,包括:使用不同粒径的镍钴锰三元材料前驱体与分别与锂源混合,且掺杂F盐、Co盐、Si的氧化物,得到不同中位粒径的三元材料,然后将同中位粒径的三元材料按比例混合,材料包覆硅酸锂,得到最终的高循环与结构稳定的镍钴锰三元材料;CN108649216A公开了一种镍钴锰酸锂正极材料的制备方法及匣钵,包括如下步骤:a)均匀混合包括锂化合物和中位粒径为 $2.5\mu\text{m}$ - $5\mu\text{m}$ 的镍钴锰前驱体的第一原料并装于底部平铺至少一层滤纸的匣钵中,经烧结、破碎后得到中位径为 $5\mu\text{m}$ - $7\mu\text{m}$ 的大颗粒镍钴锰酸锂材料;b)均匀混合包括锂化合物和中位粒径为 $2.5\mu\text{m}$ - $5\mu\text{m}$ 的镍钴锰前驱体的第二原料并装于垫滤纸的匣钵中,经烧结、破碎后得到中位径为 $3\mu\text{m}$ - $5\mu\text{m}$ 的小颗粒镍钴锰酸锂材料;c)将所述大颗粒镍钴锰酸锂材料与所述小颗粒镍钴锰酸锂材料按摩尔比为1:1-9:1的比例混合,得到镍钴锰酸锂正极材料;上述方案虽然在一定程度上改善了材料的电化学性能,但其存在着工艺过程复杂,生产成本高的问题。

[0005] 因此,开发一种能有效降低正极材料内阻,提升正极材料的功率性能三元材料前驱体及其制备方法仍具有重要意义。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种三元材料前驱体及其制备方法和用途,所述三元材料前驱体的结构包含内核和壳层,所述壳层的一次颗粒粒径大于所述内核的一次颗粒粒径;在三元材料前驱体后续焙烧过程中,内核小颗粒易收缩与壳层大颗粒形成一体,在正极材料内部形成中空结构,其有利于降低三元材料内阻,提升正极材料的功率性能。

[0007] 为达到此发明目的,本发明采用以下技术方案:

[0008] 第一方面,本发明提供了一种三元材料前驱体,所述三元材料前驱体包含内核和壳层,所述壳层的一次颗粒粒径大于所述内核的一次颗粒粒径。

[0009] 本发明研究发现,在前驱体材料的焙烧过程中,一次颗粒粒径越小,其焙烧过程更

易收缩;本发明所述三元材料前驱体的结构包含内核和壳层,其内核的一次颗粒粒径小于所述壳层的一次颗粒粒径,在后续三元材料前驱体的焙烧过程中,内核中的小颗粒收缩与壳层的大颗粒材料形成一体,进而有利于形成中空结构的正极材料,其有利于降低正极材料的内阻,提升其功率性能。

[0010] 优选地,所述三元材料前驱体包括镍钴锰氢氧化物。

[0011] 优选地,所述三元材料前驱体的颗粒粒径D50为2~4 μm ,例如2.5 μm 、3 μm 或3.5 μm 等。

[0012] 优选地,所述内核的一次颗粒粒径为300~600nm,例如350nm、400nm、450nm、500nm或550nm等。

[0013] 优选地,所述内核的二次颗粒粒径D50为1.5~3 μm ,例如2 μm 或2.5 μm 等。

[0014] 此处所述内核是由一次颗粒组成的二次颗粒。

[0015] 优选地,所述壳层的一次颗粒粒径为500~800nm,例如550nm、600nm、650nm、700nm或750nm等。

[0016] 本发明中限定内核的一次颗粒的粒径为300~600nm,内核的颗粒粒径(二次颗粒)D50为1.5~3 μm ,并限定壳层的一次颗粒粒径为500~800nm;限定上述参数范围,其有利于后续焙烧过程形成中空结构的正极材料,进一步降低正极材料内阻,提升其功率性能。

[0017] 优选地,所述三元材料前驱体中Ni、Co和Mn的摩尔量之比为x:y:(1-x-y),其中,x选自0.55-0.7,例如0.6或0.65等、y选自0.1-0.25,例如0.15或0.2等。

[0018] 本发明中三元材料前驱体中,Ni、Co和Mn的元素摩尔比在上述范围内,其更有利于后续焙烧获得低内阻,高功率性能的正极材料。

[0019] 第二方面,本发明提供了如第一方面所述的三元材料前驱体的制备方法,所述制备方法包括两段合成;其中,第一段合成得到所述三元材料前驱体的内核,第二段合成在所述内核表面形成所述三元材料前驱体的壳层。

[0020] 本发明所述三元材料前驱体的制备方法包含两段合成法,即先合成内核,之后调整制备参数,在内核表面形成壳层,进而得到内核一次颗粒粒径为300~600nm、内核颗粒(二次颗粒)粒径D50为1.5~3 μm ,壳层一次颗粒粒径为500~800nm的D50为2~4 μm 的二次颗粒三元材料前驱体。

[0021] 本发明中三元材料前驱体的制备采用在反应釜中共沉淀法合成镍钴锰氢氧化物。

[0022] 优选地,所述第一段合成的方法包括:

[0023] 向包含镍源、钴源和锰源的金属化合物溶液中加入络合剂、沉淀剂,通入惰性气体,加热反应,得到所述三元材料前驱体的内核。

[0024] 优选地,所述金属化合物溶液中金属离子的浓度为0.1-15mol/L,例如0.5mol/L、1mol/L、3mol/L、5mol/L、7mol/L、9mol/L、11mol/L或13mol/L等。

[0025] 优选地,所述络合剂选自氨水。

[0026] 优选地,所述沉淀剂选自氢氧化钠、碳酸钠、碳酸铵及碳酸氢铵中的至少一种。

[0027] 优选地,所述沉淀剂选自氢氧化钠、碳酸钠、碳酸铵及碳酸氢铵的水溶液中的至少一种;优选为浓度为0.1-15mol/L,例如0.5mol/L、1mol/L、3mol/L、5mol/L、7mol/L、9mol/L、11mol/L或13mol/L等,的氢氧化钠、碳酸钠、碳酸铵及碳酸氢铵的水溶液中的至少一种。

[0028] 优选地,络合剂和沉淀剂的加入量使得溶液的pH为11~12,例如11.2、11.5或11.8

等。

[0029] 此处限定pH在上述范围内,其有利于降低三元材料前驱体制备得到的三元材料的内阻,改善其功率性能。

[0030] 优选地,所述加热反应的温度为55-60℃,例如56℃、57℃、58℃或59℃等。

[0031] 此处加热反应的温度在上述范围内,其有利于降低三元材料前驱体制备得到的三元材料的内阻,改善其功率性能,当温度小于55℃时,出现晶核生长速度慢,所合成材料变成无定型材料,当温度大于60℃时,晶体生长速度快,一次颗粒粒径过大,材料振实密度过小,导致晶体D50不达标。

[0032] 优选地,所述惰性气体包括氮气和/或氩气。

[0033] 优选地,所述镍源选自氯化镍、硫酸镍、草酸镍或硝酸镍中的至少一种。

[0034] 优选地,所述钴源选自氯化钴、硫酸钴、草酸钴或硝酸钴中的至少一种。

[0035] 优选地,所述锰源选自氯化锰、硫酸锰、草酸锰或硝酸锰中的至少一种。

[0036] 优选地,所述制备方法还包括:

[0037] 待第一段合成结束后,调整反应条件,进行第二段合成,在所述内核表面形成所述三元材料前驱体的壳层。

[0038] 优选地,所述反应条件包括反应气氛(反应釜气氛),搅拌速度,络合剂浓度及溶液pH值中的至少一种。

[0039] 第三方面,本发明提供了一种正极材料,所述正极材料的制备过程采用如第一方面所述的三元材料前驱体,所述正极材料为中空结构。

[0040] 本发明所述正极材料为中空结构,其制备过程采用如第一方面所述的三元材料前驱体,所述三元材料前驱体焙烧过程中,内核小颗粒收缩与壳层的大颗粒形成一体,进而得到中空结构的正极材料,其有利于降低正极材料内阻,提升其功率性能。

[0041] 优选地,所述中空结构的空心腔的直径为0.4-1.6μm,例如0.5μm、0.7μm、0.9μm、1.1μm、1.3μm或1.5μm等。

[0042] 优选地,所述正极材料的颗粒粒径D50为2-4μm,例如2.2μm、2.5μm、2.8μm、3μm、3.2μm、3.5μm或3.8μm等。

[0043] 优选地,所述中空结构的壁厚为1-2μm,例如1.2μm、1.5μm或1.8μm等。

[0044] 本发明中正极材料的颗粒粒径D50为2-4μm、壁厚为1-2μm,其能有效降低正极材料的内阻,提升其功率性能。

[0045] 优选地,所述正极材料包含基体材料、位于所述基体材料中的掺杂元素及位于所述基体材料表面的包覆层。

[0046] 优选地,所述基体材料的制备过程采用如第一方面所述的三元材料前驱体。

[0047] 优选地,所述掺杂元素与所述基体材料形成固溶体。

[0048] 优选地,所述基体材料的分子式为 $\text{Li}_r\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}\text{O}_2$;其中,r选自1.01-1.08、例如1.02、1.03、1.04、1.05、1.06或1.07等,x选自0.55-0.7,例如0.58、0.6、0.62、0.65或0.68等、y选自0.1-0.25、例如0.12、0.15、0.18、0.2或0.23等。

[0049] 其中r为基体材料中Li元素的摩尔量与其他金属元素(Ni、Co和Mn)的摩尔量之和的比值。

[0050] 优选地,所述掺杂元素选自锆、钨及钛中的至少一种。

[0051] 本发明中掺杂元素包含上述元素,其与所述基体材料间形成固溶体,有利于稳定正极材料的结构,提升循环性能。

[0052] 优选地,所述正极材料中,掺杂元素的含量为500~2000ppm,例如800ppm、1000ppm、1200ppm、1500ppm或1800ppm等。

[0053] 优选地,所述包覆层中包含第一包覆元素和第二包覆元素。

[0054] 优选地,所述第一包覆元素为硼。

[0055] 优选地,所述第二包覆元素选自Al和/或Mg。

[0056] 本发明中包覆层中包含上述包覆元素,其中,Al和Mg的包覆有利于减少正极材料与电解液的副反应,减少产气,提升循环性能;而硼具有吸取正极材料内层锂的作用,进而有利于提升正极材料的克容量。

[0057] 优选地,所述包覆层的厚度为1~100nm,例如5nm、10nm、20nm、30nm、40nm、50nm、60nm、70nm、80nm或90nm等。

[0058] 优选地,所述正极材料中,硼的含量为200~1000ppm,例如300ppm、400ppm、500ppm、600ppm、700ppm、800ppm或900ppm等。

[0059] 优选地,所述正极材料中,镁和/或铝的含量为500~2000ppm,例如600ppm、800ppm、1000ppm、1200ppm、1400ppm、1600ppm或1800ppm等。

[0060] 本发明中包覆层的厚度在上述范围内,并限定第一包覆元素和第二包覆元素的含量在上述范围内,其能有效改善正极材料的循环性能,并有效提升正极材料的克容量。

[0061] 为了降低三元材料的内阻、提升材料的功率性能,并提升材料的克容量,稳定材料晶型结构,提升材料的循环性能,本发明所述正极材料中的基体材料的制备过程采用如第一方面所述的三元材料前驱体,从而形成中空结构的正极材料,同时,加入掺杂元素,所述掺杂元素与基体材料形成固溶体,起到稳定正极材料结构,提升循环性能的作用;且包覆层的设置减少了正极材料与电解液的副反应,减少了产气,提升了循环性能,且有利于提升正极材料的克容量。

[0062] 第四方面,本发明提供了如第三方面所述的正极材料的制备方法,所述制备方法包括:

[0063] 将第一方面所述三元材料前驱体、锂源和掺杂材料进行物理混合,第一段焙烧;及

[0064] 将第一段焙烧产物破碎、之后与包覆材料进行物理混合,第二段焙烧,得到所述正极材料。

[0065] 本发明所述正极材料的制备通过两段焙烧完成,其中,第一段焙烧完成正极材料的掺杂,第二段焙烧完成正极材料的包覆。

[0066] 优选地,所述锂源选自碳酸锂和/或氢氧化锂。

[0067] 优选地,所述掺杂材料选自氧化锆、氧化钨及氧化钛中的至少一种。

[0068] 优选地,第一段焙烧的温度为800~1000℃,例如850℃、900℃或950℃等。

[0069] 本发明中第一段焙烧采用上述温度,其有利于掺杂元素与基体材料形成固溶体,进而起到稳定正极材料结构,提升循环性能的作用,当温度小于800℃时,掺杂元素不能与基体材料形成稳定的层状结构;当温度大于1000℃时,锂挥发严重,使阳离子出现混排,结构向活性较差的立方结构转变,从而影响材料容量等性能。

[0070] 优选地,第一段焙烧的时间为5~30h,例如6h、8h、10h、12h、14h、16h、18h、20h、

22h、24h、26h或28h等。

[0071] 优选地,第一段焙烧的升温速率为1~10°C/min,例如3°C/min、5°C/min或7°C/min等。

[0072] 优选地,第一段焙烧的气氛为空气气氛。

[0073] 优选地,所述包覆材料包括第一包覆材料和第二包覆材料。

[0074] 优选地,所述第一包覆材料选自氟化硼、氯化硼及氧化硼中的至少一种。

[0075] 优选地,所述第二包覆材料选自氧化镁和/或氧化铝。

[0076] 优选地,第二段焙烧的温度为400~800°C,例如500°C、600°C或700°C等。

[0077] 本发明中第二段焙烧的温度在上述范围内,其有利于包覆材料均匀包覆在基体材料的表面,进而减少正极材料与电解液的副反应,减少产气,提升循环性能,同时,提升正极材料的克容量;当温度小于400°C时,材料结晶不完整,不利于在基体材料表面形成良好的包覆层,当温度大于800°C时,部分包覆元素均匀分布与基体材料之中,无法对基体材料形成有效包覆作用。

[0078] 优选地,第二段焙烧的时间为4~15h,例如5h、7h、9h、11h或13h等。

[0079] 优选地,第二段焙烧的升温速率为1~10°C/min,例如3°C/min、5°C/min、7°C/min或9°C/min等。

[0080] 优选地,第二段焙烧的气氛为空气气氛。

[0081] 作为本发明优选的技术方案,所述正极材料的制备方法包括:

[0082] 将第一方面所述三元材料前驱体、锂源和掺杂材料进行物理混合,置于回转窑中,在空气气氛下,800~1000°C焙烧5~30h,升温速率为1~10°C/min,得到掺杂后的基体材料,及

[0083] 将掺杂后的基体材料进行破碎解离,之后与包覆材料进行物理混合,置于回转窑中,在空气气氛下,400~800°C焙烧4~15h,升温速率为1~10°C/min,得到所述正极材料。

[0084] 第五方面,本发明提供了一种正极浆料,所述正极浆料中包含如第三方面所述的正极材料。

[0085] 优选地,所述正极浆料包含如第三方面所述的正极材料、粘结剂、导电剂和溶剂。

[0086] 优选地,所述粘结剂选自PVDF。

[0087] 优选地,所述导电剂选自导电炭黑。

[0088] 优选地,正极材料、粘结剂和导电剂的质量之比为(96.5-97.5):(1.25-1.75):(1.25-1.75),例如97:1.5:1.5。

[0089] 第六方面,本发明提供了一种正极极片,所述正极极片包括集流体及位于所述集流体表面的正极活性材料层,所述正极活性材料层中包含如第三方面所述的正极材料。

[0090] 优选地,所述正极极片通过如下方法制备得到,所述方法包括:

[0091] 将如第五方面所述的正极浆料涂布在集流体上,干燥,得到所述正极极片。

[0092] 第七方面,本发明提供了一种锂离子二次电池,所述锂离子二次电池包含如第三方面所述的正极材料。

[0093] 优选地,所述锂离子二次电池包含如第六方面所述的正极极片。

[0094] 优选地,所述锂离子二次电池的负极极片包括集流体及位于其表面的负极活性材料层。

- [0095] 优选地,所述负极活性材料层中包含负极材料、导电剂、粘结剂。
- [0096] 优选地,所述负极材料包括人造石墨、天然石墨、硬碳、软碳及中间相碳微球中的至少一种。
- [0097] 优选地,所述导电剂包括导电炭黑。
- [0098] 优选地,所述粘结剂包括SBR和/或CMC,优选为SBR和CMC。
- [0099] 优选地,所述锂离子二次电池的隔膜为PP膜。
- [0100] 相对于现有技术,本发明具有以下有益效果:
- [0101] (1) 本发明所述三元材料前驱体包含内核和壳层,其壳层的一次颗粒的粒径大于所述内核的一次颗粒的粒径,在后续煅烧过程中有利于形成中空结构的正极材料,进而有利于降低正极材料的内阻,提升正极材料的功率性能;
- [0102] (2) 本发明所述三元材料前驱体的制备采用两段合成,其制备方法简单。

具体实施方式

[0103] 下面通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。本领域技术人员应该明了,所述实施例仅仅是帮助理解本发明,不应视为对本发明的具体限制。

[0104] 实施例1

[0105] 三元材料前驱体制备:

[0106] 将硝酸镍、硝酸钴、硝酸锰溶于水中,得到金属离子浓度为1mol/L的金属化合物溶液;其中镍、钴和锰的摩尔量之比为6:1.5:2.5;及

[0107] 向金属化合物溶液中加入氨水、浓度为1mol/L的碳酸钠溶液,调节pH为11.5,向溶液中通入氮气,控制合成温度为55℃,得到D50为1.5μm,一次颗粒粒径为400nm的内核;

[0108] 之后调整溶液pH为11.8,得到D50为2.5μm的三元材料前驱体,其中,壳层的一次颗粒粒径为650nm。

[0109] 正极材料的制备:

[0110] 将所述三元材料前驱体、碳酸锂和氧化锆进行物理混合,置于回转窑中,在空气气氛下,900℃焙烧15h,升温速率为3℃/min,得到掺杂后的基体材料,及

[0111] 将掺杂后的基体材料进行破碎解离,之后与氧化硼、氧化镁进行物理混合,置于回转窑中,在空气气氛下,600℃焙烧8h,升温速率为3℃/min,得到所述正极材料;

[0112] 其中,碳酸锂的加入量使得所得正极材料的基体材料中 $r=1.03$ 。

[0113] 氧化锆的加入量使得所得正极材料中锆元素的含量为1000ppm;

[0114] 氧化镁的加入量使得所得正极材料中镁元素的含量为1000ppm;

[0115] 氧化硼的加入量使得所得正极材料中硼元素的含量为500ppm。

[0116] 所述正极材料为中空结构,其粒径D50为2.8μm,壁厚为1μm;

[0117] 正极浆料的制备:

[0118] 将上述正极材料、PVDF、导电炭黑按照质量比为97:1.5:1.5的比例分散在溶剂中,得到正极浆料;

[0119] 正极极片的制备:

[0120] 将上述正极浆料涂覆在集流体上,干燥,得到正极极片;

[0121] 锂离子二次电池制备:

[0122] 正极极片采用上述正极极片；

[0123] 负极极片：天然石墨、导电炭黑、SBR、CMC的质量比为96:1:1.5:1.5；隔膜为PP膜，电解液采用1M LiPF₆，EC:DMC:EMC=1:1:1,+1%VC。

[0124] 实施例2

[0125] 本实施例与实施例1的区别仅在于，三元材料前驱体中内核的一次颗粒粒径为550nm，内核二次颗粒粒径D50为2.5μm，三元材料前驱体的颗粒粒径D50为3.5μm，壳层的一次颗粒粒径为750nm，其他参数和条件与实施例1中完全相同；

[0126] 本实施例得到的正极材料为中空结构，其颗粒粒径D50为3.8μm，壁厚为1.5μm。

[0127] 实施例3

[0128] 本实施例与实施例1的区别仅在于，三元前材料驱体中内核的一次颗粒粒径为650nm，内核二次颗粒粒径D50为3μm，三元材料前驱体的颗粒粒径D50为4μm，壳层的一次颗粒粒径为850nm，其他参数和条件与实施例1中完全相同。

[0129] 实施例4

[0130] 本实施例与实施例1的区别仅在于，三元材料前驱体中内核的一次颗粒粒径为200nm，内核二次颗粒粒径D50为1.1μm，三元材料前驱体的颗粒粒径D50为1.8μm，壳层的一次颗粒粒径为450nm，其他参数和条件与实施例1中完全相同。

[0131] 实施例5

[0132] 本实施例与实施例1的区别在于，正极材料的制备过程中，将氧化锆等摩尔量的替换为氧化钨，其他参数和条件与实施例1中完全相同。

[0133] 实施例6

[0134] 本实施例与实施例1的区别在于，正极材料的制备过程中，将氧化锆等摩尔量的替换为氧化钛，其他参数和条件与实施例1中完全相同。

[0135] 实施例7

[0136] 本实施例与实施例1的区别在于，正极材料的制备过程中，将氧化镁等摩尔量的替换为氧化铝，将氧化硼等摩尔量的替换为氟化硼，其他参数和条件与实施例1中完全相同。

[0137] 实施例8

[0138] 本对比例与实施例1的区别在于，正极材料的制备过程中不加入氧化锆，其他参数和条件与实施例1中完全相同。

[0139] 实施例9

[0140] 本对比例与实施例1的区别在于，正极材料的制备过程中不加入氧化硼，其他参数和条件与实施例1中完全相同。

[0141] 实施例10

[0142] 本对比例与实施例1的区别在于，正极材料的制备过程中不加入氧化镁，其他参数和条件与对比例1中完全相同。

[0143] 实施例11

[0144] 三元材料前驱体制备：

[0145] 将氯化镍、氯化钴、氯化锰溶于水中，得到金属离子浓度为5mol/L的金属化合物溶液；其中镍、钴和锰的摩尔量之比为5.5:2.5:2；及

[0146] 向金属化合物溶液中加入氨水、浓度为5mol/L的碳酸铵溶液，调节pH为11.8，向溶

液中通入氮气,控制合成温度为60℃,得到D50为2.6μm,一次颗粒粒径为500nm的内核;

[0147] 调整pH值至12,得到D50为3.8μm的三元材料前驱体,其中,壳层的一次颗粒粒径为800nm。

[0148] 正极材料的制备:

[0149] 将所述三元材料前驱体、碳酸锂和氧化锆进行物理混合,置于回转窑中,在空气气氛下,1000℃焙烧5h,升温速率为6℃/min,得到掺杂后的基体材料,及

[0150] 将掺杂后的基体材料进行破碎解离,之后与氧化硼、氧化镁进行物理混合,置于回转窑中,在空气气氛下,750℃焙烧6h,升温速率为6℃/min,得到所述正极材料;

[0151] 其中,碳酸锂的加入量使得所得正极材料的基体材料中 $r=1.06$ 。

[0152] 氧化锆的加入量使得所得正极材料中锆元素的含量为600ppm;

[0153] 氧化镁的加入量使得所得正极材料中镁元素的含量为800ppm;

[0154] 氧化硼的加入量使得所得正极材料中硼元素的含量为800ppm。

[0155] 所述正极材料为中空结构,其粒径D50为4μm,壁厚为1.4μm。

[0156] 其他参数和条件与实施例1中完全相同。

[0157] 对比例1

[0158] 本对比例与实施例1的区别在于,三元材料前驱体的内核和壳层的一次颗粒的粒径相同,均为400nm,三元材料前驱体的颗粒粒径D50为2.5μm,其他参数和条件与实施例1中完全相同。

[0159] 对比例2

[0160] 本对比例与实施例1区别在于,三元材料前驱体的内核和壳层的一次颗粒的粒径相同,均为650nm,三元材料前驱体的颗粒粒径D50为2.5μm,其他参数和条件与实施例1中完全相同。

[0161] 对比例3

[0162] 本对比例与实施例1区别在于,三元材料前驱体中内核的一次颗粒粒径为750nm,内核二次颗粒粒径D50为2.5μm,三元材料前驱体的颗粒粒径D50为3.5μm,壳层的一次颗粒粒径为550nm,其他参数和条件与实施例1中完全相同;

[0163] 性能测试:

[0164] 测试实施例和对比例中锂离子二次电池的初始比容量、循环性能和倍率性能;测试条件包括:

[0165] 将上述正极片、负极片、隔膜及电解液组装成测试电池,用蓝电测试仪进行电化学测试,具体包括:

[0166] 初始比容量测试:将得到的电池,在 $25\pm 2^\circ\text{C}$ 环境下进行充放电测试,充放电电压为3.0V-4.2V,充放电电流密度为1.0C,测试正极材料1C克容量。

[0167] 倍率性能测试:在 $25\pm 2^\circ\text{C}$ 环境下进行充放电测试,充放电电压为3.0V-4.2V,放电电流密度分别为1.0C及5C,计算5C倍率下放电容量除以1.0C倍率下放电容量,获取百分比数值,数值越大,代表倍率性能越好,从而测试正极材料的倍率性能。

[0168] 循环性能测试:在 $25\pm 2^\circ\text{C}$ 条件下,充放电电压为3.0V-4.2V,用2.0C电流对电芯进行充放电一次,截止电流0.05C,测试电芯初始放电容量为A1,按上述流程循环100周测试,第100周放电容量为A2,A2/A1代表100周循环保持率,容量保持率越高,代表电芯循环性能

越好,通过以上方法测试正极材料的循环性能。

[0169] 测试结果如下表1所示;

[0170] 表1

	初始比容量, mAh/g	100 周循环保 持率, %	5C/1C 百分 比, %
实施例 1	167.2	99.5%	96.3%
实施例 2	166.4	99.2%	94.6%
实施例 3	165.8	98.2%	92.1%
实施例 4	166.3	98.9%	94.5%
实施例 5	166.8	99.3%	96.1%
实施例 6	166.4	99.2%	95.8%
实施例 7	167.1	99.4%	96.2%
实施例 8	166.9	98.2%	94.8%
实施例 9	165.5	99.2%	95.2%
实施例 10	166.9	98.4%	95.8%
实施例 11	164.5	98.4%	94.8%
对比例 1	166.4	98.2%	95.2%

[0171]

对比例 2	165.3	97.2%	94.3%
对比例 3	163.2	92.1%	89.6%

[0172]

[0173] 由上表1可以看出,采用本发明所述三元材料前驱体制备得到的正极材料,并将其制备得到锂离子二次电池,其初始比容量、循环性能和倍率性能均明显改善;

[0174] 对比实施例1-4和对比例1-2可以看出,本发明所述三元材料前驱体中限定内核的一次颗粒的粒径小于壳层的一次颗粒的粒径,由其所得锂离子二次电池的循环性能、容量

和倍率性能均明显改善;对比实施例1和2与实施例3和4可以看出,三元材料前驱体制备过程中,限定内核的一次颗粒粒径为300~600nm,壳层的一次颗粒粒径为500~800nm,其所得正极材料具有更优的电化学性能。

[0175] 对比实施例1、5-6、8可以看出,正极材料中加入掺杂元素,其能明显改善锂离子二次电池的循环性能;

[0176] 对比实施例1、7、9-10可以看出,正极材料包含包覆材料,其能明显改善正极材料的循环性能,且硼元素的加入有利于提高正极材料的克容量。

[0177] 申请人声明,以上所述仅为本发明的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,所属技术领域的技术人员应该明了,任何属于本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到的变化或替换,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。