



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110844945 A

(43)申请公布日 2020.02.28

(21)申请号 201911081744.X

H01M 10/058(2010.01)

(22)申请日 2019.11.07

(71)申请人 昆山宝创新能源科技有限公司

地址 215333 江苏省苏州市昆山市昆山开
发区蓬溪中路1号

(72)发明人 高天常 曹国益 齐士博

(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 肖阳

(51)Int.Cl.

C01G 53/00(2006.01)

H01M 4/485(2010.01)

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

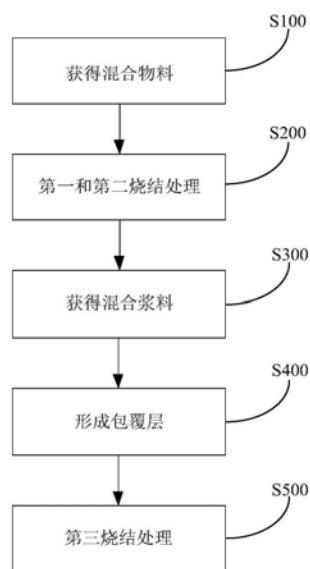
权利要求书2页 说明书9页 附图2页

(54)发明名称

高镍三元正极材料及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明公开了高镍三元正极材料及其制备方法和应用。其中,制备高镍三元正极材料的方法包括:(1)将高镍三元正极材料前驱体、金属氧化物和锂盐混合,得到混合物料;(2)对混合物料依次进行第一烧结处理和第二烧结处理,得到第一产物;(3)将第一产物与磷酸氢盐溶液混合,使磷酸氢盐包裹在第一产物的表面,得到混合浆料;(4)向混合浆料中加入碱液,使磷酸氢盐发生沉淀反应并在第一产物表面形成包覆层,得到含包覆层的第二产物;(5)对第二产物进行第三烧结处理,得到高镍三元正极材料。该方法可实现在高镍三元材料表面均匀包覆磷酸盐层,进而抑制高镍三元正极材料表层NiO立方相的生成和材料结构的坍塌,提高电池的循环性能和热稳定性。



1. 一种制备高镍三元正极材料的方法,其特征在于,包括:
 - (1) 将高镍三元正极材料前驱体、金属氧化物和锂盐混合,得到混合物料;
 - (2) 对所述混合物料依次进行第一烧结处理和第二烧结处理,得到第一产物;
 - (3) 将所述第一产物与磷酸氢盐溶液混合,使磷酸氢盐包裹在所述第一产物的表面,得到混合浆料;
 - (4) 向所述混合浆料中加入碱液,使所述磷酸氢盐发生沉淀反应并在所述第一产物表面形成包覆层,得到含包覆层的第二产物;
 - (5) 对所述第二产物进行第三烧结处理,得到所述高镍三元正极材料。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述高镍三元正极材料前驱体为 $Ni_xCo_yMn_{(1-x-y)}(OH)_2$ 或 $Ni_xCo_yAl_{(1-x-y)}(OH)_2$,其中, $0.6 < x < 0.85$, $0.1 \leq y < 0.2$;
任选地,所述金属氧化物包括选自 MgO 、 Al_2O_3 和 ZrO_2 中的至少之一;
任选地,所述锂盐包括选自 $LiOH$ 、 $LiNO_3$ 和 Li_2CO_3 中的至少之一。
3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述高镍三元正极材料前驱体中金属元素的摩尔总量与所述锂盐的摩尔量比例为1:(1.03~1.08),所述金属氧化物的摩尔量为所述高镍三元正极材料前驱体中金属元素的摩尔总量的0.001~0.1%。
4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中,所述混合的条件包括:温度为20~30°C,时间为10~40min,搅拌转速为800~1200r/min;
任选地,步骤(3)中,所述混合的条件包括:温度为30~50°C,时间为20~30min,搅拌转速为500~700r/min。
5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述第一烧结处理在450~550°C下进行4~6h完成,所述第二烧结处理在740~820°C下进行13~16h完成。
6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述磷酸氢盐包括选自 LiH_2PO_4 、 $Al(H_2PO_4)_3$ 和 NaH_2PO_4 中的至少之一;
任选地,所述磷酸氢盐溶液的浓度为15.0~20.0wt%;
任选地,所述磷酸氢盐溶液与所述第一产物的质量比为(1~10):(90~100);
任选地,所述碱液包括选自氢氧化锂水溶液、氢氧化钠水溶液和氢氧化钾水溶液中的至少之一。
7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述第三烧结处理在450~500°C下进行4.5~5.5h完成。
8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤(5)之前进一步包括:对所述第二产物依次进行洗涤过滤和干燥;
任选地,所述洗涤过滤包括:将所述第二产物洗涤至滤液pH值为6~7;
任选地,所述干燥在80~120°C下进行16~20h完成。
9. 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是由权利要求1~8任一项所述的方法制备得到的。
10. 一种锂电池,其特征在于,包括:正极、负极、隔膜和电解液;其中,
所述正极包括:正极集流体和负载在所述正极集流体上的正极材料,所述正极材料包括:正极活性物质、正极导电剂和正极粘结剂;其中,所述正极活性物质为权利要求9所述的高镍三元正极材料。

所述负极包括：负极集流体和负载在所述负极集流体上的负极材料，所述负极材料包括：负极活性物质、负极导电剂和负极粘结剂。

高镍三元正极材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及锂电池技术领域,具体而言,本发明涉及高镍三元正极材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 锂离子二次电池具有比容量高、工作电压高、工作温度范围宽、循环寿命长、无记忆效应、无污染、重量轻、安全性能好等优点,因而广泛应用于手机、数码相机、笔记本电脑等移动设备。随着科技的发展,产品大都趋于便携化、经济化,这就要求锂离子电池产品要向高能量密度方向发展。

[0003] 目前,钴具有资源短缺、价格昂贵等缺点,而且钴酸锂进一步提高电池能量密度的空间有限。高镍三元材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ ($x \geq 0.6$) 具有容量高、循环性能稳定、价格便宜等优点。但是层状三元材料电池在循环过程中,由于电解液的侵蚀和催化作用,随着锂离子的不断嵌入和脱出,高镍三元材料会出现过渡金属离子溶出的现象,且会与电解液发生反应产气,进而导致高镍三元材料表面生成大量NiO立方相。NiO立方相电子和锂离子的导电率很低,进而导致电池阻抗急剧上升,造成高镍三元材料电池的容量和倍率性能的降低、循环性能较差等技术问题。目前高镍三元材料的包覆工艺都是干法包覆,即使用金属氧化物和高镍三元材料进行混合,然后进行二烧。这种方法虽然工艺比较简单,但是容易出现包覆不均匀现象,致使材料高温性能和高温存储变差。

[0004] 因此,现有高镍三元材料制备工艺有待进一步改进。

发明内容

[0005] 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制备高镍三元正极材料的方法、由该方法制备得到的高镍三元正极材料以及采用该高镍三元正极材料的锂电池。该方法可实现在高镍三元材料表面均匀包覆磷酸盐层,进而抑制高镍三元正极材料表层NiO立方相的生成和材料结构的坍塌,提高电池的循环性能和热稳定性。

[0006] 在本发明的一个方面,本发明提出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:(1)将高镍三元正极材料前驱体、金属氧化物和锂盐混合,得到混合物料;(2)对所述混合物料依次进行第一烧结处理和第二烧结处理,得到第一产物;(3)将所述第一产物与磷酸氢盐溶液混合,使磷酸氢盐包裹在所述第一产物的表面,得到混合浆料;(4)向所述混合浆料中加入碱液,使所述磷酸氢盐发生沉淀反应并在所述第一产物表面形成包覆层,得到含包覆层的第二产物;(5)对所述第二产物进行第三烧结处理,得到所述高镍三元正极材料。

[0007] 根据本发明实施例的制备高镍三元正极材料的方法,首先利用高镍三元正极材料前驱体、金属氧化物和锂盐制备得到金属氧化物掺杂的高镍三元正极材料内核(即第一产物),然后使磷酸氢盐包裹在第一产物的表面,再利用碱液使第一产物表面的磷酸氢盐衬

底,从而形成均匀连续的含磷包覆层,得到含包覆层的第二产物;进而通过烧结,得到具有金属氧化物掺杂内核和含磷包覆层的高镍三元正极材料产品。该方法可实现在高镍三元材料表面均匀包覆磷酸盐层,从而有效隔绝电解液与正极材料接触,并抑制高镍三元正极材料表层NiO立方相的生成和材料结构的坍塌,提高电池的循环性能和热稳定性,且该方法工艺简单易控,可操作性强,易工业化。

[0008] 另外,根据本发明上述实施例的制备高镍三元正极材料的方法还可以具有如下附加的技术特征:

[0009] 在本发明的一些实施例中,所述高镍三元正极材料前驱体为 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_{(1-x-y)}(\text{OH})_2$,其中, $0.6 < x < 0.85$, $0.1 \leq y < 0.2$ 。

[0010] 在本发明的一些实施例中,所述金属氧化物包括选自 MgO 、 Al_2O_3 和 ZrO_2 中的至少之一。

[0011] 在本发明的一些实施例中,所述锂盐包括选自 LiOH 、 LiNO_3 和 Li_2CO_3 中的至少之一。

[0012] 在本发明的一些实施例中,所述高镍三元正极材料前驱体中金属元素的摩尔总量与所述锂盐的摩尔量比例为 $1:(1.03 \sim 1.08)$,所述金属氧化物的摩尔量为所述高镍三元正极材料前驱体中金属元素的摩尔总量的 $0.001 \sim 0.1\%$ 。

[0013] 在本发明的一些实施例中,步骤(1)中,所述混合的条件包括:温度为 $20 \sim 30^\circ\text{C}$,时间为 $10 \sim 40\text{min}$,搅拌转速为 $800 \sim 1200\text{r/min}$ 。

[0014] 在本发明的一些实施例中,所述第一烧结处理在 $450 \sim 550^\circ\text{C}$ 下进行 $4 \sim 6\text{h}$ 完成,所述第二烧结处理在 $740 \sim 820^\circ\text{C}$ 下进行 $13 \sim 16\text{h}$ 完成。

[0015] 在本发明的一些实施例中,所述磷酸氢盐包括选自 LiH_2PO_4 、 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 和 NaH_2PO_4 中的至少之一。

[0016] 在本发明的一些实施例中,所述磷酸氢盐溶液的浓度为 $15.0 \sim 20.0\text{wt}\%$ 。

[0017] 在本发明的一些实施例中,所述磷酸氢盐溶液与所述第一产物的质量比为 $(1 \sim 10):(90 \sim 100)$ 。

[0018] 在本发明的一些实施例中,所述碱液包括选自氢氧化锂水溶液、氢氧化钠水溶液和氢氧化钾水溶液中的至少之一。

[0019] 在本发明的一些实施例中,步骤(3)中,所述混合的条件包括:温度为 $30 \sim 50^\circ\text{C}$,时间为 $20 \sim 30\text{min}$,搅拌转速为 $500 \sim 700\text{r/min}$ 。

[0020] 在本发明的一些实施例中,所述第三烧结处理在 $450 \sim 500^\circ\text{C}$ 下进行 $4.5 \sim 5.5\text{h}$ 完成。

[0021] 在本发明的一些实施例中,在步骤(5)之前进一步包括:对所述第二产物依次进行洗涤过滤和干燥。

[0022] 在本发明的一些实施例中,所述洗涤过滤包括:将第二产物洗涤至滤液pH值为 $6 \sim 7$ 。

[0023] 在本发明的一些实施例中,所述干燥在 $80 \sim 120^\circ\text{C}$ 下进行 $16 \sim 20\text{h}$ 完成。

[0024] 在本发明的另一方面,本发明提出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由上述实施例的制备高镍三元正极材料的方法制备得到的。由此,该高镍三元正极材料具有金属氧化物掺杂改性的高镍三元正极材料内核和含磷包覆层,含磷包覆层可有效隔绝电解液与正极材料接触,并抑制高镍三元正极材料表层NiO立方

相的生成和材料结构的坍塌,并与内核中的金属氧化物掺杂发生协同作用,提高电池的循环性能和热稳定性。

[0025] 在本发明的再一方面,本发明提出了一种锂电池。根据本发明的实施例,该锂电池包括:正极、负极、隔膜和电解液;其中,所述正极包括:正极集流体和负载在所述正极集流体上的正极材料,所述正极材料包括:正极活性物质、正极导电剂和正极粘结剂;其中,所述正极活性物质为上述实施例的高镍三元正极材料。所述负极包括:负极集流体和负载在所述负极集流体上的负极材料,所述负极材料包括:负极活性物质、负极导电剂和负极粘结剂。由此,该锂电池具有前文针对高镍三元正极材料所描述的全部特征和优点,在此不再一一赘述。总得来说,该锂电池具有优秀的循环性能和热稳定性。

[0026] 本发明的附加方面和优点将在下面的描述中部分给出,部分将从下面的描述中变得明显,或通过本发明的实践了解到。

附图说明

[0027] 本发明的上述和/或附加的方面和优点从结合下面附图对实施例的描述中将变得明显和容易理解,其中:

[0028] 图1是根据本发明一个实施例的制备高镍三元正极材料的方法流程示意图;

[0029] 图2是实施例1~4与对比例正极材料制备得到的电池的循环性能测试结果图。

具体实施方式

[0030] 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。

[0031] 此外,术语“第一”、“第二”、“第三”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”、“第三”的特征可以明示或者隐含地包括至少一个该特征。在本发明的描述中,“多个”的含义是至少两个,例如两个,三个等,除非另有明确具体的限定。

[0032] 在本发明的一个方面,本发明提出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:(1)将高镍三元正极材料前驱体、金属氧化物和锂盐混合,得到混合物料;(2)对混合物料依次进行第一烧结处理和第二烧结处理,得到第一产物;(3)将第一产物与磷酸氢盐溶液混合,使磷酸氢盐包裹在第一产物的表面,得到混合浆料;(4)向混合浆料中加入碱液,使磷酸氢盐发生沉淀反应并在第一产物表面形成包覆层,得到含包覆层的第二产物;(5)对第二产物进行第三烧结处理,得到高镍三元正极材料。

[0033] 根据本发明实施例的制备高镍三元正极材料的方法,首先利用高镍三元正极材料前驱体、金属氧化物和锂盐制备得到金属氧化物掺杂的高镍三元正极材料内核(即第一产物),然后使磷酸氢盐包裹在第一产物的表面,再利用碱液使第一产物表面的磷酸氢盐衬底,从而形成均匀连续的含磷包覆层,得到含包覆层的第二产物;进而通过烧结,得到具有金属氧化物掺杂内核和含磷包覆层的高镍三元正极材料产品。该方法可实现在高镍三元材料表面均匀包覆磷酸盐层,从而有效隔绝电解液与正极材料接触,并抑制高镍三元正极材

料表层NiO立方相的生成和材料结构的坍塌,提高电池的循环性能和热稳定性,且该方法工艺简单易控,可操作性强,易工业化。

[0034] 下面参考图1进一步对根据本发明实施例的制备高镍三元正极材料的方法进行详细描述。根据本发明的实施例,该方法包括:

[0035] S100:获得混合物料

[0036] 该步骤中,将高镍三元正极材料前驱体、金属氧化物和锂盐混合,得到混合物料。

[0037] 上述高镍三元正极材料前驱体的具体种类并不受特别限制,可以采用本领域常见的高镍三元正极材料前驱体。由此,本发明提供的方法适于对现有的高镍三元正极材料进行掺杂和包覆改性,已获得更佳的循环性和热稳定性。根据本发明的一些实施例,上述高镍三元正极材料前驱体可以为 $Ni_xCo_yMn_{(1-x-y)}(OH)_2$ 或 $Ni_xCo_yAl_{(1-x-y)}(OH)_2$,其中, $0.6 < x < 0.85$, $0.1 \leq y < 0.2$ 。

[0038] 根据本发明的一些实施例,上述金属氧化物可以包括选自 MgO 、 Al_2O_3 和 ZrO_2 中的至少之一。通过采用上述金属氧化物对三元材料内核进行掺杂改性,可以进一步提高三元材料的循环性能,并与三元材料表面包覆层中的磷发生协同作用,进一步提高材料整体的电化学性能和热稳定性。

[0039] 根据本发明的一些实施例,上述锂盐包括可以选自 $LiOH$ 、 $LiNO_3$ 和 Li_2CO_3 中的至少之一,优选为 $LiOH$ 。这类锂盐的来源广泛、廉价易得,且与高镍三元正极材料前驱体和金属氧化物具有很好的相容性,适于制备得到高性能的金属氧化物掺杂的高镍三元正极材料内核。

[0040] 根据本发明的一些实施例,在将高镍三元正极材料前驱体、金属氧化物和锂盐混合的步骤中,高镍三元正极材料前驱体中金属元素的摩尔总量与锂盐的摩尔量可以为1:(1.03~1.08),例如1:1.03、1:1.04、1:1.05、1:1.06、1:1.07、1:1.08等,金属氧化物的摩尔量为高镍三元正极材料前驱体中金属元素的摩尔总量的0.001~0.1%,例如0.001%、0.005%、0.01%、0.05%、0.08%、0.1%等。需要说明的是,上述高镍三元正极材料前驱体中金属元素的摩尔总量指其中各种金属元素摩尔量的总合,即镍元素、钴元素、锰元素摩尔量的总合或镍元素、钴元素、铝元素摩尔量的总合。通过将高镍三元正极材料前驱体、金属氧化物和锂盐按照上述比例混合,可以进一步提高材料的电化学性能。

[0041] 根据本发明的实施例,可以将高镍三元正极材料前驱体、金属氧化物和锂盐通过干法进行搅拌混合。上述混合的条件包括:温度可以为20~30°C(例如20°C、25°C、30°C等),时间可以为10~40min(例如10min、20min、30min、40min等),搅拌转速可以为800~1200r/min(例如800r/min、900r/min、1000r/min、1100r/min、1200r/min等)。通过在上述条件下将高镍三元正极材料前驱体、金属氧化物和锂盐通过干法进行搅拌混合,可以进一步提高各组分混合的均匀性,从而进一步有利于高镍三元正极材料内核的形成以及金属氧化物对高镍三元正极材料内核的掺杂。

[0042] S200:第一和第二烧结处理

[0043] 该步骤中,在氧化性气氛中(例如纯氧条件下),对混合物料依次进行第一烧结处理和第二烧结处理,得到第一产物。由此,通过对混料物料依次进行预烧和烧结,可以显著提高金属氧化物对高镍三元正极材料内核的掺杂效果。

[0044] 根据本发明的一些实施例,第一烧结处理可以在450~550°C下进行4~6h完成,具

体的,第一烧结处理的温度可以为450℃、475℃、500℃、525℃、550℃等,烧结时间可以为4h、4.5h、5h、5.5h、6h等。第一烧结处理可以在740~820℃下进行13~16h完成。具体的,第二烧结处理的温度可以为740℃、760℃、780℃、800℃、820℃等,烧结时间可以为13h、14h、15h、16h等。通过在上述条件下进行第一和第二烧结处理,可以进一步有利于高镍三元正极材料内核的形成以及金属氧化物对内核的掺杂。

[0045] S300:获得混合浆料

[0046] 该步骤中,将第一产物与磷酸氢盐溶液混合,使磷酸氢盐包裹在第一产物的表面,得到混合浆料。

[0047] 上述磷酸氢盐的具体种类并不受特别限制,本领域技术人员可以根据实际需要进行选择。根据本发明的一些实施例,所述磷酸氢盐包括选自 LiH_2PO_4 、 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 和 NaH_2PO_4 中的至少之一。这类磷酸氢盐可以以溶液的形式均匀连续地包裹在高镍三元正极材料内核的表面。

[0048] 根据本发明的一些实施例,上述磷酸氢盐溶液的浓度可以为15.0~20.0wt%,例如15.0wt%、16.0wt%、18.0wt%、20.0wt%。如果磷酸氢盐溶液的浓度过低,可能导致包覆在高镍三元正极材料内核表面的磷酸氢盐浓度过低,形成的包覆层不均匀、不连续。如果磷酸氢盐溶液的浓度过高,可能导致溶液粘度过大、难以操作,且所形成的包覆层中的磷含量难以控制。

[0049] 根据本发明的一些实施例,上述磷酸氢盐溶液与第一产物(高镍三元正极材料内核)的质量比可以为(1~10):(90~100)。具体的,磷酸氢盐溶液的质量份可以为1、3、5、7、10等,第一产物的质量份可以为90、92.5、95、97.5、100等。优选地,磷酸氢盐溶液与第一产物的质量比为5:95。由此,可以进一步提高磷酸氢盐溶液对高镍三元正极材料内核的包覆效果,进一步有利于均匀连续的含磷包覆层的形成。如果磷酸氢盐溶液的用量过大,可能会造成后续形成的含磷包覆层厚度过大,影响材料的电性能。

[0050] 根据本发明的一些实施例,上述混合的条件包括:温度为30~50℃(例如30℃、35℃、40℃、45℃、50℃等),时间为20~30min(例如20min、25min、30min等),搅拌转速为500~700r/min(例如500r/min、600r/min、700r/min等)。由此,可以进一步提高磷酸氢盐溶液对高镍三元正极材料内核的包覆效果,进一步有利于均匀连续的含磷包覆层的形成。

[0051] 另外,需要说明的是,磷酸氢盐溶液的具体提供形式并不受特别限制,例如可以将磷酸氢盐固体与水混合配制成溶液;也可以使金属与磷酸反应生成磷酸氢盐,获得磷酸氢盐溶液。

[0052] S400:形成包覆层

[0053] 该步骤中,向混合浆料中加入碱液,使磷酸氢盐发生沉淀反应并在第一产物表面形成包覆层,得到含包覆层的第二产物。在一些实施例中,该步骤在搅拌罐中进行,在对混合浆料进行搅拌的条件下加入碱液,从而更利于高镍三元正极材料内核的成核与其表面包覆层生长达到平衡,形成结合较好、且均匀连续的包覆层。优选地,碱液以缓慢滴加的形式加入到混合浆料中,具体滴加速率例如可以为10~50mL/min。如果直接将碱液全部加入,可能会导致混料中出现絮状沉淀、包覆层结合不稳定、裸露三元材料内核等问题。如果碱液的滴加速率过快,也可能导致材料成核太快,不利于晶核生长,易形成絮状沉淀。

[0054] 根据本发明的一些实施例,上述碱液可以包括选自氢氧化锂水溶液、氢氧化钠水

溶液和氢氧化钾水溶液中的至少之一。优选地,碱液采用氢氧化锂水溶液。通过采用氢氧化锂水溶液,可以在使磷酸氢盐沉淀形成包覆层的同时,不向体系中引入其他杂质。

[0055] S500:第三烧结处理

[0056] 该步骤中,在氧化性气氛中(例如纯氧条件下),对第二产物进行第三烧结处理,使含磷包覆层稳定地结合在高镍三元正极材料内核表面,得到高镍三元正极材料产品。

[0057] 根据本发明的一些实施例,上述第三烧结处理在450~500℃下进行4.5~5.5h完成。具体的,第三烧结处理的温度可以为450℃、475℃、500℃等,烧结时间可以为4.5h、5h、5.5h等。通过在上述条件下进行第三烧结处理,可以进一步提高包覆层的稳定性。

[0058] 根据本发明的一些实施例,本发明提供的制备高镍三元正极材料的方法中,在S500之前还进一步包括:对第二产物依次进行洗涤过滤和干燥。由此,可以有效除去第二产物表面残余的游离碱等杂质,进一步提高后续烧结得到的产品的品质。

[0059] 根据本发明的一些实施例,上述洗涤过滤包括:将第二产物洗涤至滤液pH值为6~7。由此,第二产物表面残余的游离碱等杂质的去除效果更佳。

[0060] 根据本发明的一些实施例,上述干燥可以在80~120℃下进行16~20h完成。具体的,干燥温度可以为80℃、90℃、100℃、110℃、120℃等,干燥时间可以为16h、17h、18h、20h等。通过在上述条件下对经过洗涤过滤的第二产物进行干燥,可以有效除去第二产物中的水分,且不会因干燥温度过高或干燥时间过长而多产品造成损坏。

[0061] 在本发明的另一方面,本发明提出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由上述实施例的制备高镍三元正极材料的方法制备得到的。由此,该高镍三元正极材料具有金属氧化物掺杂改性的高镍三元正极材料内核和含磷包覆层,含磷包覆层可有效隔绝电解液与正极材料接触,并抑制高镍三元正极材料表层NiO立方相的生成和材料结构的坍塌,并与内核中的金属氧化物掺杂发生协同作用,提高电池的循环性能和热稳定性。另外,需要说明的是,前文针对制备高镍三元正极材料的方法所描述的全部特征和优点同样适用于该高镍三元正极材料,在此不再一一赘述。

[0062] 在本发明的再一方面,本发明提出了一种锂电池。根据本发明的实施例,该锂电池包括:正极、负极、隔膜和电解液;其中,所述正极包括:正极集流体和负载在所述正极集流体上的正极材料,所述正极材料包括:正极活性物质、正极导电剂和正极粘结剂;其中,所述正极活性物质为上述实施例的高镍三元正极材料。所述负极包括:负极集流体和负载在所述负极集流体上的负极材料,所述负极材料包括:负极活性物质、负极导电剂和负极粘结剂。由此,该锂电池具有前文针对高镍三元正极材料所描述的全部特征和优点,在此不再一一赘述。总得来说,该锂电池具有优秀的循环性能和热稳定性。

[0063] 根据本发明的一些实施例,上述正极活性物质、正极导电剂和正极粘结剂的质量比不受特别限制,可以根据实际需要进行选择。正极导电剂和正极粘结剂的具体种类均不受特别限制,例如,正极导电剂可以为导电炭黑SP或ECP、碳纳米管(CNT或WCNT)、石墨烯等常见正极粘结剂中的至少之一;正极粘结剂可以为聚偏二氟乙烯(PVDF)、羧甲基纤维素钠(CMC)、丁苯橡胶(SBR)、聚丙烯酸(PAA)等常见正极粘结剂中的至少之一。另外,正极材料中还可以包括常见的用于混合正极材料的溶剂(例如NMP等),溶剂与正极活性物质、正极导电剂和正极粘结剂的配比不受特别限制,本领域技术人员可以根据实际需要进行选择。

[0064] 根据本发明的一些实施例,上述负极活性物质、负极导电剂和负极粘结剂和增稠

稳定剂的质量比不受特别限制,可以根据实际需要进行选择。负极活性物质、负极导电剂和负极粘结剂的具体种类均不受特别限制,负极活性可以为选自天然石墨、人造石墨、中间相微球、软碳和硬碳等常见负极活性物质中的至少之一;负极导电剂可以为导电炭黑SP或ECP、碳纳米管(CNT或WCNT)、石墨烯等常见负极导电剂中的至少之一;负极粘结剂可以为聚偏二氟乙烯(PVDF)、羧甲基纤维素钠(CMC)、丁苯橡胶(SBR)、聚丙烯酸(PAA)等常见负极粘结剂中的至少之一。另外,负极材料中还可以包括常见的用于混合负极材料的溶剂(例如NMP、去离子水等),溶剂与负极活性物质、负极导电剂和负极粘结剂不受特别限制,本领域技术人员可以根据实际需要进行选择。

[0065] 下面参考具体实施例,对本发明进行描述,需要说明的是,这些实施例仅仅是描述性的,而不以任何方式限制本发明。

[0066] 实施例1

[0067] (1) 将高镍 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 材料与 LiOH 、 ZrO_2 进行干混,得到混合物料。其中,混合比例为:高镍 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 材料中 Ni 、 Co 、 Mn 的摩尔总量与 LiOH 的摩尔量的比例为1:1.05, ZrO_2 中金属元素的掺入的摩尔量为高镍 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 材料中 Ni 、 Co 、 Mn 的摩尔总量的0.01~0.1%,干混在温度为20~30℃、搅拌转速为800r/min的条件下进行。

[0068] (2) 将上述混合物料在纯氧条件下500℃预烧5h,然后在780℃烧结16h,得到经过掺杂的高镍三元材料,即第一产物;

[0069] (3) 将浓度为20wt%的 LiH_2PO_4 水溶液与第一产物按照质量比5:95混合,在30℃水浴中、400r/min的转速下搅拌30min,得到混合浆料;

[0070] (4) 将浓度为15wt%的 LiOH 水溶按照摩尔比 $\text{LiOH}:\text{LiH}_2\text{PO}_4$ 为2:1液缓慢滴加至混合浆料中,在30℃、600r/min转速下搅拌2.5h,经抽滤和洗涤至滤液pH值为6~7,然后在80℃下真空干燥20h,得到含包覆层为 Li_3PO_4 的高镍NCM材料,即第二产物;

[0071] (5) 将第二产物在纯氧条件下进行烧结处理,其中烧结温度为480℃,烧结时间为4.5h,得到高镍三元正极材料产品。

[0072] 实施例2

[0073] (1) 将高镍 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 材料与 LiOH 、 ZrO_2 进行干混,得到混合物料。其中,混合比例为:高镍 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 材料中 Ni 、 Co 、 Mn 的摩尔总量与 LiOH 的摩尔量的比例为1:1.05, ZrO_2 中金属元素的掺入的摩尔量为高镍 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 材料中 Ni 、 Co 、 Mn 的摩尔总量的0.01~0.1%,干混在温度为20~30℃、搅拌转速为800r/min的条件下进行。

[0074] (2) 将上述混合物料在纯氧条件下500℃预烧5h,然后在780℃烧结16h,得到经过掺杂的高镍三元材料,即第一产物;

[0075] (3) 将浓度为20wt%的 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 水溶液与第一产物按照质量比5:95混合,在30℃水浴中、400r/min的转速下搅拌30min,得到混合浆料;

[0076] (4) 将浓度为15wt%的 LiOH 水溶按照摩尔比 $\text{LiOH}:\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 为2:1液缓慢滴加至混合浆料中,在30℃、600r/min转速下搅拌2.5h,经抽滤和洗涤至滤液pH值为6~7,然后在80℃下真空干燥20h,得到含包覆层为 Li_3PO_4 的高镍NCM材料,即第二产物;

[0077] (5) 将第二产物在纯氧条件下进行烧结处理,其中烧结温度为480℃,烧结时间为4.5h,得到高镍三元正极材料产品。

[0078] 实施例3

[0079] (1) 将高镍 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 材料与 LiOH 、 ZrO_2 进行干混,得到混合物料。其中,混合比例为:高镍 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 材料中 Ni 、 Co 、 Mn 的摩尔总量与 LiOH 的摩尔量的比例为1:1.05, ZrO_2 中金属元素的掺入的摩尔量为高镍 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 材料中 Ni 、 Co 、 Mn 的摩尔总量的0.01~0.1%,干混在温度为20~30℃、搅拌转速为800r/min的条件下进行。

[0080] (2) 将上述混合物料在纯氧条件下500℃预烧5h,然后在780℃烧结16h,得到经过掺杂的高镍三元材料,即第一产物;

[0081] (3) 将浓度为20wt%的 NaH_2PO_4 水溶液与第一产物按照质量比5:95混合,在30℃水浴中、400r/min的转速下搅拌30min,得到混合浆料;

[0082] (4) 将浓度为15wt%的 LiOH 水溶按照摩尔比 $\text{LiOH}:\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 为2:1液缓慢滴加至混合浆料中,在30℃、600r/min转速下搅拌2.5h,经抽滤和洗涤至滤液pH值为6~7,然后在80℃下真空干燥20h,得到含包覆层为 Li_3PO_4 的高镍NCM材料,即第二产物;

[0083] (5) 将第二产物在纯氧条件下进行烧结处理,其中烧结温度为480℃,烧结时间为4.5h,得到高镍三元正极材料产品。

[0084] 实施例4

[0085] (1) 将高镍 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 材料与 LiOH 、 ZrO_2 进行干混,得到混合物料。其中,混合比例为:高镍 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 材料中 Ni 、 Co 、 Mn 的摩尔总量与 LiOH 的摩尔量的比例为1:1.05, ZrO_2 中金属元素的掺入的摩尔量为高镍 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 材料中 Ni 、 Co 、 Mn 的摩尔总量的0.01~0.1%,干混在温度为20~30℃、搅拌转速为800r/min的条件下进行。

[0086] (2) 将上述混合物料在纯氧条件下500℃预烧5h,然后在780℃烧结16h,得到经过掺杂的高镍三元材料,即第一产物;

[0087] (3) 将浓度为15wt%的 LiH_2PO_4 水溶液与第一产物按照质量比5:95混合,在30℃水浴中、400r/min的转速下搅拌30min,得到混合浆料;

[0088] (4) 将浓度为20wt%的 LiOH 水溶按照摩尔比 $\text{LiOH}:\text{LiH}_2\text{PO}_4$ 为2:1液缓慢滴加至混合浆料中,在30℃、600r/min转速下搅拌2.5h,经抽滤和洗涤至滤液pH值为6~7,然后在80℃下真空干燥20h,得到含包覆层为 Li_3PO_4 的高镍NCM材料,即第二产物;

[0089] (5) 将第二产物在纯氧条件下进行烧结处理,其中烧结温度为480℃,烧结时间为4.5h,得到高镍三元正极材料产品。

[0090] 对比例

[0091] (1) 将高镍 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 材料与 LiOH 、 ZrO_2 进行干混,得到混合物料。其中,混合比例为:高镍 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 材料中 Ni 、 Co 、 Mn 的摩尔总量与 LiOH 的摩尔量的比例为1:1.05, ZrO_2 中金属元素的掺入的摩尔量为高镍 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 材料中 Ni 、 Co 、 Mn 的摩尔总量的0.01~0.1%,干混在温度为20~30℃、搅拌转速为800r/min的条件下进行。

[0092] (2) 将上述混合物料在纯氧条件下500℃预烧5h,然后在780℃烧结16h,得到经过掺杂的高镍NCM三元材料产品。

[0093] 测试例

[0094] 将实施例1~4、对比例中制备得到的高镍三元正极材料产品分别制成测试用纽扣电池,进行循环性能测试,测试结果如图2所示。测试结果表明,采用本发明方法掺杂和包覆的NCM811材料制成的电池在循环性能上明显优于市售NCM811材料制成的电池。

[0095] 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。

[0096] 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。

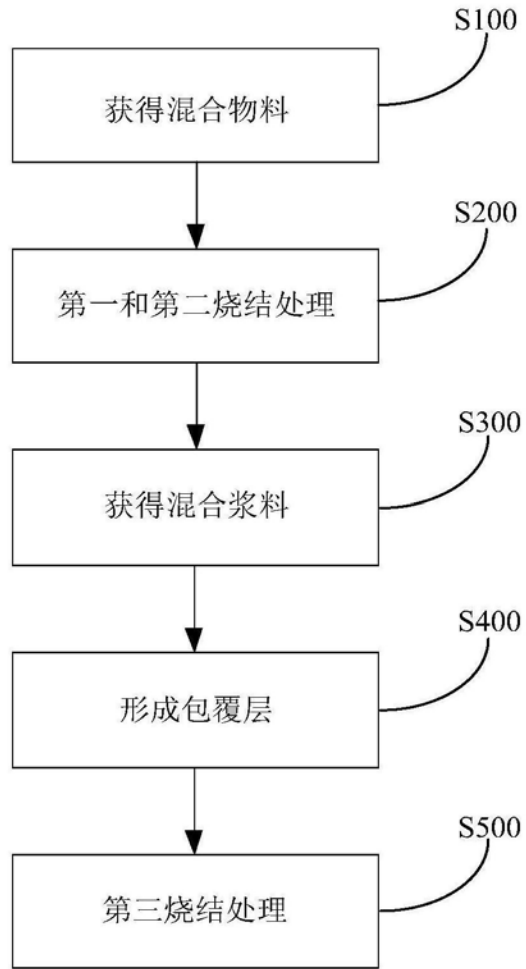


图1

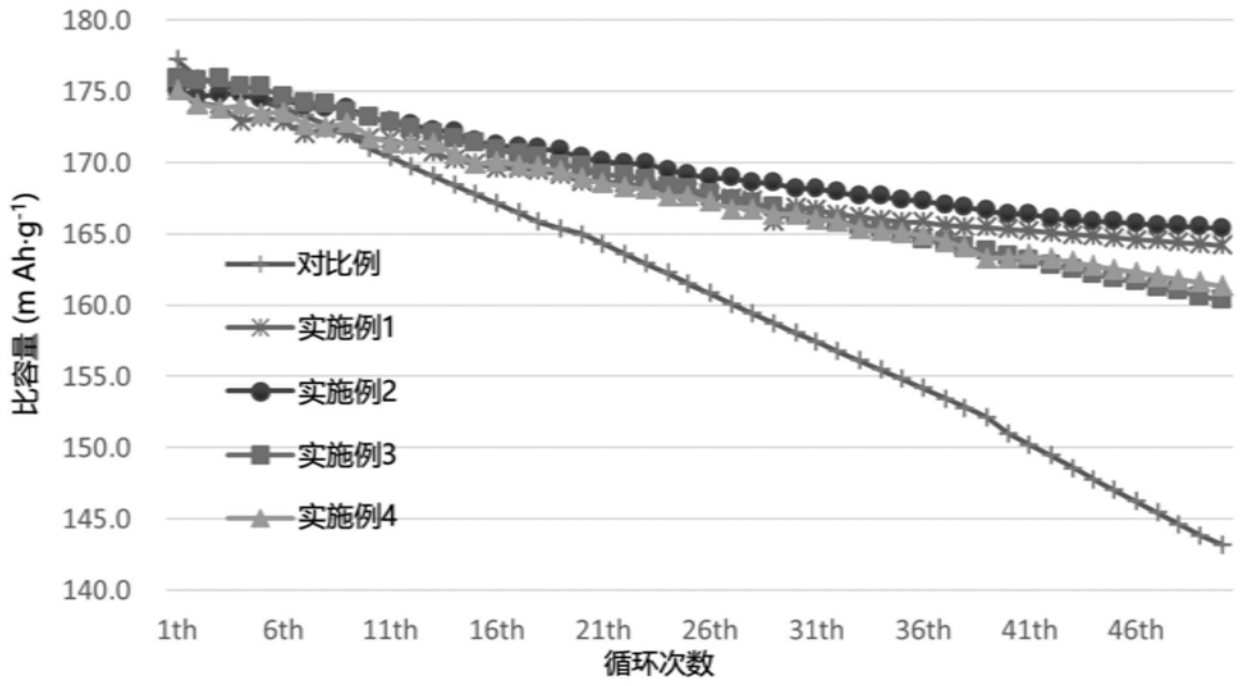


图2