



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115506021 B

(45) 授权公告日 2024. 01. 23

(21) 申请号 202110695118.0

(22) 申请日 2021.06.22

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115506021 A

(43) 申请公布日 2022.12.23

(73) 专利权人 宁夏中化锂电池材料有限公司
地址 755000 宁夏回族自治区中卫市沙坡
头区工业园区

(72) 发明人 冯晓磊 王勇 刘喜康 周兆宇
周帅 张云启 周涛 范晶晶
顾宇 文荣 洪明子 刘平

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
责任公司 11240
专利代理师 梁文惠

(51) Int. Cl.
C30B 29/22 (2006.01)

C30B 1/10 (2006.01)

H01M 4/131 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 110697787 A, 2020.01.17

CN 110718688 A, 2020.01.21

CN 111129448 A, 2020.05.08

CN 111172582 A, 2020.05.19

CN 111422921 A, 2020.07.17

CN 111463411 A, 2020.07.28

CN 112080800 A, 2020.12.15

CN 112174224 A, 2021.01.05

CN 112803010 A, 2021.05.14

US 2020274160 A1, 2020.08.27

审查员 吴平

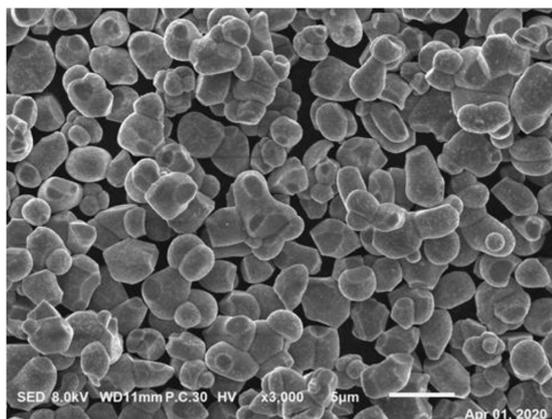
权利要求书3页 说明书13页 附图1页

(54) 发明名称

单晶三元正极材料及其制备方法、锂离子电池正极及锂离子电池

(57) 摘要

本发明提供了一种单晶三元正极材料及其制备方法、锂离子电池正极及锂离子电池。该制备方法包括步骤S1, 将包括NCM三元前驱体、锂盐、第一掺杂剂和任选的第二掺杂剂的混合物进行第一烧结, 得到烧结后产物; 步骤S2, 将烧结后产物进行破碎, 得到破碎后材料; 步骤S3, 将包覆剂和破碎后材料混合进行第二烧结, 得到单晶三元正极材料; 第一掺杂剂为含锶的化合物, 第二掺杂剂选自氧化铝、氧化锆、二氧化钛、氧化钪、氢氧化镁中的任意一种或者多种, 第一烧结中至少30%的烧结时间使用含氧气的混合气体, 含氧气的混合气体中氧气的体积分数为40~90%, 第一烧结的温度低于950℃。使得单晶三元正极材料兼具优良的电化学性能和低能耗。



1. 一种单晶三元正极材料的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括:
步骤S1,将包括NCM三元前驱体、锂盐、第一掺杂剂和任意的第二掺杂剂的混合物进行第一烧结,得到烧结后产物;
步骤S2,将所述烧结后产物进行破碎,得到破碎后材料;
步骤S3,将包覆剂和所述破碎后材料混合进行第二烧结,得到所述单晶三元正极材料;
其中,
所述第一掺杂剂为含锶的化合物,所述含锶的化合物为氧化锶、碳酸锶中的任意一种或者多种,
所述第二掺杂剂选自氧化铝、氧化锆、二氧化钛、氧化钇、氢氧化镁中的任意一种或者多种,
所述包覆剂选自氧化铝、氧化锆、二氧化钛、氧化钇、氧化镁中的任意一种或者多种;
所述第一烧结中至少30%的烧结时间使用含氧气的混合气体,所述含氧气的混合气体中氧气的体积分数为40~90%,所述第一烧结的温度低于950℃。
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述第一烧结的过程包括升温阶段、保温阶段和降温阶段,
所述升温阶段和所述保温阶段中各自独立地至少50%的烧结时间使用所述含氧气的混合气体;或者
所述升温阶段和所述保温阶段中共计至少50%的烧结时间使用所述含氧气的混合气体。
3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述升温阶段升温至430℃及以上开始使用所述含氧气的混合气体。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的制备方法,其特征在于,所述含氧气的混合气体中氧气的体积分数为55~70%。
5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,在所述步骤S1中,所述第一掺杂剂中的锶元素的重量为所述NCM三元前驱体重量的0.01~0.07wt%;和/或
所述锂盐选自 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 、 LiCl 中的任意两种及以上,和/或
所述NCM三元前驱体的D50为2~5 μm ,和/或
所述第二掺杂剂中的金属元素的重量为所述NCM三元前驱体重量的0.01~1wt%,和/或
所述第一烧结的温度为860~950℃,和/或
所述第一烧结的升温速率为2~5℃/min。
6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述第一掺杂剂中的锶元素的重量为所述NCM三元前驱体重量的0.03~0.06wt%。
7. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述锂盐为 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 Li_2CO_3 的混合物。
8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述混合物中的所述 Li_2CO_3 与所述锂盐的摩尔比为0.10~0.30:1。
9. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述第二掺杂剂中的金属元素的重量为所述NCM三元前驱体重量的0.05~0.4wt%。
10. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述第一烧结在860~950℃下保温8~

15h。

11. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述破碎后材料的D50粒径为3~6 μm ,和/或所述NCM三元前驱体的镍元素的含量为50~70mol%。

12. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,在所述步骤S3中,所述包覆剂中的金属元素为所述破碎后材料重量的0.01~1wt%;和/或所述第二烧结的温度为500~600 $^{\circ}\text{C}$ 。

13. 根据权利要求12所述的制备方法,其特征在于,所述包覆剂中的金属元素为所述破碎后材料重量的0.05~0.4wt%。

14. 根据权利要求12所述的制备方法,其特征在于,所述第二烧结的升温速率为2~10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

15. 根据权利要求12所述的制备方法,其特征在于,所述第二烧结在500~600 $^{\circ}\text{C}$ 下保温8~12h。

16. 一种单晶三元正极材料,其特征在于,所述单晶三元正极材料的化学式为 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{Sr}_w\text{M}_v\text{O}_2$,其中, $1.04 < a < 1.06$, $x+y+z=1$, $0.5 \leq x \leq 0.7$, $0 < y \leq 0.2$, $0 < w \leq 0.001$, $0 < v \leq 0.1$;

M为铝元素、锆元素、钛元素、钇元素、镁元素中的任意一种或多种,所述单晶三元正极材料的003晶面和104晶面XRD图中衍射峰的强度比值大于1.2。

17. 根据权利要求16所述的单晶三元正极材料,其特征在于,所述单晶三元正极材料的003晶面和104晶面XRD图中衍射峰的强度比值大于1.25。

18. 根据权利要求16或17所述的单晶三元正极材料,其特征在于,Sr为第一掺杂元素,所述M作为第二掺杂元素和包覆元素存在于所述单晶三元正极材料中,所述包覆元素的种类和所述第二掺杂元素的种类相同或不同,并且

所述v为0.001~0.01。

19. 根据权利要求18所述的单晶三元正极材料,其特征在于,所述v为0.0035~0.0052。

20. 根据权利要求18所述的单晶三元正极材料,其特征在于,所述单晶三元正极材料的D50为4.50~5.50 μm ,和/或

所述单晶三元正极材料的比表面积为0.50~0.65 g/m^2 ,和/或

所述w为0.0001~0.001,和/或

每摩尔所述单晶三元正极材料中,所述包覆元素的摩尔量为0.00100~0.00500mol,和/或

所述第二掺杂元素的摩尔量为0.00050~0.00300mol。

21. 根据权利要求20所述的单晶三元正极材料,其特征在于,所述w为0.00029~0.00053。

22. 根据权利要求20所述的单晶三元正极材料,其特征在于,所述包覆元素的摩尔量为0.00150~0.00350mol。

23. 根据权利要求20所述的单晶三元正极材料,其特征在于,所述第二掺杂元素的摩尔量为0.00100~0.00200mol。

24. 一种锂离子电池正极,所述锂离子电池正极包括正极材料,其特征在于,所述正极材料为权利要求1至15中任一项所述的制备方法获得的单晶三元正极材料或权利要求16至23中任一项所述的单晶三元正极材料。

25. 一种锂离子电池,所述锂离子电池包括正极,其特征在于,所述正极为权利要求24所述的锂离子电池正极。

单晶三元正极材料及其制备方法、锂离子电池正极及锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池技术领域,具体而言,涉及一种单晶三元正极材料及其制备方法、锂离子电池正极及锂离子电池。

背景技术

[0002] 目前主流三元正极材料是二次颗粒多晶正极,但是由于二次颗粒堆积密度较低,导致压实密度较低,并且在较高的压实下,二次球形颗粒会破碎,使材料的比表面积增大,副反应加剧,从而导致电化学性能下降。单晶形貌正极材料的出现可以有效改善上述问题,但根据已有的技术来看,单晶三元正极材料,尤其是中低镍单晶三元正极材料的制备过程中所需烧结温度高,能耗大。

发明内容

[0003] 本发明的主要目的在于提供一种单晶三元正极材料及其制备方法、锂离子电池正极及锂离子电池,以解决现有技术中单晶三元正极材料的制备过程中能耗大的问题。

[0004] 在本文中,一种或者多种包括一种、两种、三种、四种、五种、六种、七种或更多。

[0005] 为了实现上述目的,根据本发明的一个方面,提供了一种单晶三元正极材料的制备方法,该制备方法包括:步骤S1,将包括NCM三元前驱体、锂盐、第一掺杂剂和任选的第二掺杂剂的混合物进行第一烧结,得到烧结后产物;步骤S2,将烧结后产物进行破碎,得到破碎后材料;任选的步骤S3,将包覆剂和破碎后材料混合进行第二烧结,得到单晶三元正极材料;其中,第一掺杂剂为含锶的化合物,优选为氧化锶、碳酸锶中的任意一种或者多种,第二掺杂剂选自氧化铝、氧化锆、二氧化钛、氧化钇、氢氧化镁中的任意一种或者多种,包覆剂选自氧化铝、氧化锆、二氧化钛、氧化钇、氧化镁中的任意一种或者多种;第一烧结中至少30%的烧结时间使用含氧气的混合气体,含氧气的混合气体中氧气的体积分数为40~90%,第一烧结的温度低于950℃。

[0006] 进一步地,上述第一烧结的过程包括升温阶段、保温阶段和降温阶段,升温阶段和保温阶段中各自独立地至少50%的烧结时间使用含氧气的混合气体;或者升温阶段和保温阶段中共计至少50%的烧结时间使用含氧气的混合气体,优选的,升温阶段升温至430℃及以上开始使用含氧气的混合气体。

[0007] 进一步地,上述含氧气的混合气体中氧气的体积分数为55~70%。

[0008] 进一步地,在上述步骤S1中,第一掺杂剂中的锶元素的重量为NCM三元前驱体重量的0.01~0.07wt%,优选为0.03~0.06wt%;和/或锂盐选自LiOH·H₂O、Li₂CO₃、LiNO₃、LiCl中的任意两种及以上,优选锂盐为LiOH·H₂O和Li₂CO₃的混合物,更优选混合物中的Li₂CO₃与锂盐的摩尔比为0.10~0.30:1,和/或NCM三元前驱体的D50为2~5μm,和/或第二掺杂剂中的金属元素的重量为NCM三元前驱体重量的0.01~1wt%,优选为0.05~0.4wt%,和/或第一烧结的温度为860~950℃,和/或第一烧结的升温速率为2~5℃/min,优选在860~950℃

下保温8~15h。

[0009] 进一步地,上述破碎后材料的D50粒径为3~6 μm ,和/或NCM三元前驱体的镍元素的含量为50~70mol%。

[0010] 进一步地,在上述步骤S3中,包覆剂中的金属元素为破碎后材料重量的0.01~1wt%,优选为0.05~0.4wt%;和/或第二烧结的温度为500~600 $^{\circ}\text{C}$,优选第二烧结的升温速率为2~10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,优选在500~600 $^{\circ}\text{C}$ 下保温8~12h。

[0011] 根据本发明的另一方面,提供了一种单晶三元正极材料,该单晶三元正极材料的化学式为 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{Sr}_w\text{M}_v\text{O}_2$,其中, $1.04 < a < 1.06$, $x+y+z=1$, $0.5 \leq x \leq 0.7$, $0 < y \leq 0.2$, $0 < w \leq 0.001$, $0 < v \leq 0.1$;M为铝元素、锆元素、钛元素、钇元素、镁元素中的任意一种或多种;单晶三元正极材料的003晶面和104晶面的强度比值大于1.2。

[0012] 进一步地,上述单晶三元正极材料的003晶面和104晶面的强度比值大于1.25。

[0013] 进一步地,Sr为第一掺杂元素.M作为第二掺杂元素和包覆元素存在于单晶三元正极材料中,包覆元素的种类和第二掺杂元素的种类相同或不同.并且v为0.001~0.01,更优选v为0.0035~0.0052。

[0014] 进一步地,上述单晶三元正极材料的D50为4.50~5.50 μm ,和/或单晶三元正极材料的比表面积为0.50~0.65 g/m^2 ,和/或w为0.0001~0.001,优选w为0.00029~0.00053,和/或每摩尔单晶三元正极材料中,包覆元素的摩尔量为0.00100~0.00500mol,优选为0.00150~0.00350mol,和/或第二掺杂元素的摩尔量为0.00050~0.00300mol,优选为0.00100~0.00200mol。

[0015] 根据本发明的又一方面,提供了一种锂离子电池正极,锂离子电池正极包括正极材料,正极材料为上述的制备方法获得的单晶三元正极材料或前述的单晶三元正极材料。

[0016] 根据本发明的又一方面,提供了一种锂离子电池,该锂离子电池包括正极,正极为上述的锂离子电池正极。

[0017] 应用本发明的技术方案,在纯氧气中进行第一烧结有利于减少 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排,形成正极材料结构稳定,循环性能较好,但也存在第一烧结温度太高,能耗太大的问题.而第一烧结如果在纯空气下进行, $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排严重,影响材料的结构稳定性.本申请采用混合气体并通过控制混合气体中的氧浓度降低了第一烧结的温度,从而大大降低了能耗.且在将包含NCM三元前驱体、锂盐、第一掺杂剂以及任选的第二掺杂剂的混合物进行第一烧结的初期,锂盐和掺杂剂在混合气烧结气氛中形成的熔融盐体系一方面使反应在固液态间进行,从而显著地加快了离子扩散速率,有效降低了反应的温度和时间,另一方面加入的第一掺杂剂锶与第二掺杂剂协同降低了 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排,避免了对烧结后产物结构造成的不利影响.且包覆剂进一步地稳定了单晶三元正极材料的结构.从而在整个过程中较大程度地降低了第一烧结的温度,并改善了单晶三元正极材料较高的比容量和优异的循环稳定性等电化学性能.进而使最终得到的单晶三元正极材料兼具优良的电化学性能和较低的能耗.且该方法操作简单,工艺流程短,易于工业化生产。

附图说明

[0018] 构成本申请的一部分的说明书附图用来提供对本发明的进一步理解,本发明的示意性实施例及其说明用于解释本发明,并不构成对本发明的不当限定.在附图中:

[0019] 图1示出了根据本发明的实施例1提高的一种单晶三元正极材料的SEM图；

[0020] 图2示出了根据本发明的实施例1和对比例1得到的单晶三元正极材料的XRD图。

具体实施方式

[0021] 需要说明的是,在不冲突的情况下,本申请中的实施例及实施例中的特征可以相互组合。下面将参考附图并结合实施例来详细说明本发明。

[0022] 如背景技术所分析的,现有技术中存在单晶三元正极材料的制备过程中能耗大的问题,为解决该问题,本发明提供了一种单晶三元正极材料及其制备方法、锂离子电池正极及锂离子电池。

[0023] 在本申请的一种典型的实施方式中,提供了一种单晶三元正极材料的制备方法,该制备方法包括:步骤S1,将包括NCM三元前驱体、锂盐、第一掺杂剂和任选的第二掺杂剂的混合物进行第一烧结,得到烧结后产物;步骤S2,将烧结后产物进行破碎,得到破碎后材料;任选的步骤S3,将包覆剂和破碎后材料混合进行第二烧结,得到单晶三元正极材料;其中,第一掺杂剂为含锶的化合物,优选为氧化锶、碳酸锶中的任意一种或者多种,第二掺杂剂选自氧化铝、氧化锆、二氧化钛、氧化钇、氢氧化镁中的任意一种或者多种,包覆剂选自氧化铝、氧化锆、二氧化钛、氧化钇、氧化镁中的任意一种或者多种。其中,第一烧结中至少30%的烧结时间使用含氧气的混合气体。在一个实施方案中,第一烧结中含氧气的混合气体中氧气的体积分数为40~90%。在一个实施方案中,第一烧结的温度低于950℃。

[0024] 在纯氧气中进行第一烧结有利于减少 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排,形成正极材料结构稳定,循环性能较好,但也存在第一烧结温度太高,能耗太大的问题。而第一烧结如果在纯空气中进行, $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排严重,影响材料的结构稳定性。本申请采用混合气体并通过控制混合气体中的氧浓度降低了第一烧结的温度,从而大大降低了能耗。且在将包含NCM三元前驱体、锂盐、第一掺杂剂以及任选的第二掺杂剂的混合物进行第一烧结的初期,锂盐和掺杂剂在混合气烧结气氛中形成的熔融盐体系一方面使反应在固液态间进行,从而显著地加快了离子扩散速率,有效降低了反应的温度和时间,另一方面加入的第一掺杂剂锶与第二掺杂剂协同降低了 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排,避免了对烧结后产物结构造成的不利影响。且包覆剂进一步地稳定了单晶三元正极材料的结构。从而在整个过程中较大程度地降低了第一烧结的温度,并改善了单晶三元正极材料较高的比容量和优异的循环稳定性等电化学性能。进而使最终得到的单晶三元正极材料兼具优良的电化学性能和较低的能耗。且该方法操作简单,工艺流程短,易于工业化生产。

[0025] 其中,含氧气的混合气体包括氧气以及类似空气中的其它气体在内的成分,在具体的实施例中含氧气的混合气体中氧气的浓度为40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、或90%。

[0026] 在本申请的一种实施例中,第一烧结中例如以40%、50%、60%、70%、80%、90%、或100%的烧结时间使用本申请的含氧气的混合气体。

[0027] 在本申请的一种实施例中,第一烧结中至少30%、31.55%、35%、40%、50%、60%、70%、80%、90%或100%的烧结时间使用含氧气的混合气体。

[0028] 在本申请的一种实施例中,上述第一烧结的过程包括升温阶段、保温阶段和降温阶段,升温阶段和保温阶段中各自独立地至少50%的烧结时间使用含氧气的混合气体;或

者升温阶段和保温阶段中共计至少50%的烧结时间使用含氧气的混合气体,优选的,升温阶段升温至430℃及以上开始使用含氧气的混合气体。

[0029] 例如,在升温阶段,52%、60%、70%、80%、90%或100%的烧结时间使用含氧气的混合气体,在保温阶段,60%、70%、80%、90%或100%的烧结时间使用含氧气的混合气体。

[0030] 或者升温阶段和保温阶段中共计至少50%、56.8%、60%、70%、80%、90%或100%的烧结时间使用含氧气的混合气体。

[0031] 例如,升温阶段升温至430℃、441℃、430℃、440℃、450℃、460℃、470℃或485℃开始使用含氧气的混合气体。

[0032] 具体地,升温阶段采用含氧气的混合气体的温度根据升温速率、升温阶段中至少50%的烧结时间使用含氧气的混合气体以及第一烧结的温度共同来决定,保温阶段采用含氧气的混合气体的具体时间根据保温阶段中至少50%的烧结时间使用含氧气的混合气体以及保温阶段的总时间来决定。同理,升温阶段和保温阶段中共计至少50%的烧结时间也可以根据第一烧结的温度、升温速率来决定,例如可参考实施例1。

[0033] 优选在第一烧结的升温阶段和保温阶段中各自独立地至少50%的烧结时间使用含氧气的混合气体,或者升温阶段和保温阶段中共计至少50%的烧结时间使用含氧气的混合气体更有助于降低第一烧结的温度,从而极大地降低能耗。另外,降温阶段使用空气或者部分或全部使用含氧气的混合气体,在此不再赘述。

[0034] 为进一步地提高混合气体中氧气与混合物的配合作用,从而降低第一烧结的温度,优选在上述含氧气的混合气体中氧气的体积分数为55~70%,在具体的实施例中含氧气的混合气体中氧气的浓度为55%、60%、65%、或70%。

[0035] 在本申请的一些实施例中,在上述步骤S1中,第一掺杂剂中的锶元素的重量为NCM三元前驱体重量的0.01~0.07wt%,优选为0.03~0.06wt%。

[0036] 在本文中,NCM三元前驱体具有结构式 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z(\text{OH})_2$,其中, $x+y+z=1$, $0.5 \leq x \leq 0.7$, $0 < y \leq 0.2$ 。

[0037] 在本申请的一些实施例中,锂盐选自 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 、 LiCl 中的任意两种及以上,优选锂盐为 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 Li_2CO_3 的混合物,更优选混合物中的 Li_2CO_3 与锂盐的摩尔比为0.10~0.30:1,例如为0.10:1、0.11:1、0.12:1、0.13:1、0.14:1、0.15:1、0.16:1、0.17:1、0.18:1、0.19:1、0.20:1、0.21:1、0.22:1、0.23:1、0.24:1、0.25:1、0.26:1、0.27:1、0.28:1、0.29:1、或0.30:1。

[0038] 锂盐的选择使得熔融盐体系的温度更低,也有效降低了反应的温度和时间。

[0039] NCM三元前驱体的D50为2~5 μm (D50表示一个样品(此处指NCM三元前驱体)的累计粒度分布百分数达到50%时所对应的粒径)。上述粒径的NCM三元前驱体为降低单晶烧结温度奠定了基础。其中,在具体的实施例中,第一掺杂剂中的锶元素为NCM三元前驱体重量的0.01wt%、0.015wt%、0.02wt%、0.025wt%、0.03wt%、0.035wt%、0.04wt%、0.045wt%、0.05wt%、0.055wt%、0.06wt%、0.065wt%、或0.07wt%。

[0040] 在一些实施例中,第二掺杂剂中的金属元素的重量为NCM三元前驱体重量的0.01~1wt%,例如0.01wt%、0.05wt%、0.1wt%、0.2wt%、0.3wt%、0.4wt%、0.5wt%、0.6wt%、0.7wt%、0.8wt%、0.9wt%、或1wt%,优选为0.05~0.4wt%,例如0.05wt%、0.1wt%、0.2wt%、0.3wt%、或0.4wt%。

[0041] 在本申请的一些实施例中,第一烧结的温度为860~950℃。例如860℃、870℃、880℃、890℃、900℃、910℃、916℃、923℃、927℃、930℃、934℃、935℃、940℃、943℃、945℃、948℃、949℃、或950℃。

[0042] 在本申请的一些实施例中,第一烧结的升温速率为2~5℃/min,例如2℃/min、3℃/min、4℃/min、或5℃/min。优选在860~950℃下保温8~15h。例如在860~950℃下保温8h、9h、10h、11h、12h、13h、14h、或15h。

[0043] 第二掺杂剂有利于与第一掺杂剂进行配合作用,从而降低第一烧结的温度并最终得到更稳定的单晶三元正极材料。其中在一些实施例中,第二掺杂剂中的金属元素的重量为NCM三元前驱体重量的0.01wt%、0.02wt%、0.03wt%、0.04wt%、0.05wt%、0.06wt%、0.07wt%、0.08wt%、0.09wt%、0.1wt%、0.15wt%、0.2wt%、0.25wt%、0.3wt%、0.35wt%、0.4wt%、0.45wt%、0.5wt%、0.55wt%、0.6wt%、0.65wt%、0.7wt%、0.75wt%、0.8wt%、0.85wt%、0.9wt%、0.95wt%、或1wt%。

[0044] 烧结时颗粒团聚,导致烧结后产物粒径较大,为了更好的发挥单晶三元正极材料晶型带来的优势,优选将烧结后产物进行破碎,进一步地,优选上述破碎后材料的D50粒径为3~6μm。在一个实施方案中,NCM三元前驱体的镍元素的含量为50~70mol%,例如50mol%、55mol%、60mol%、65mol%、67mol%、或70mol%。例如,使用5系、6系或7系的NCM三元前驱体。

[0045] 单晶三元正极材料上的活性金属元素易与电解质溶液发生副反应,从而损耗单晶三元正极材料的性能,为提高单晶三元正极材料的使用寿命,优选采用包覆剂对破碎后材料进行包覆,为进一步地提高包覆剂作用的发挥,优选在上述步骤S3中,优选包覆剂中的金属元素为破碎后材料重量的0.01~1wt%,优选为0.05~0.4wt%。例如0.01wt%、0.05wt%、0.1wt%、0.15wt%、0.2wt%、0.25wt%、0.3wt%、0.35wt%、或0.4wt%。

[0046] 在本申请的一些实施例中,第二烧结的温度为500~600℃,例如500℃、520℃、550℃、570℃、或600℃。优选第二烧结的升温速率为2~10℃/min,例如2℃/min、3℃/min、4℃/min、5℃/min、6℃/min、7℃/min、8℃/min、9℃/min、或10℃/min。优选在500~600℃下保温8~12h。例如在500~600℃下保温8h、9h、10h、11h、或12h。

[0047] 其中,在一些实施例中,包覆剂中的金属元素为破碎后材料重量的0.01wt%、0.02wt%、0.03wt%、0.04wt%、0.05wt%、0.06wt%、0.07wt%、0.08wt%、0.09wt%、0.1wt%、0.15wt%、0.2wt%、0.25wt%、0.3wt%、0.35wt%、0.4wt%、0.45wt%、0.5wt%、0.55wt%、0.6wt%、0.65wt%、0.7wt%、0.75wt%、0.8wt%、0.85wt%、0.9wt%、0.95wt%、或1wt%。

[0048] 在本申请的另一种典型的实施方式中,提供了一种单晶三元正极材料,该单晶三元正极材料的化学式为 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{Sr}_w\text{M}_v\text{O}_2$,其中, $1.04 < a < 1.06$, $x+y+z=1$, $0.5 \leq x \leq 0.7$, $0 < y \leq 0.2$, $0 < w \leq 0.001$, $0 < v \leq 0.1$;M为铝元素、锆元素、钛元素、钇元素、镁元素中的任意一种或多种。单晶三元正极材料的003晶面和104晶面的强度比值大于1.2。

[0049] 本申请的单晶三元正极材料中Sr元素、M元素与单晶三元正极材料中其它元素的协同作用,使得单晶三元正极材料具有优良的电化学性能。其中,具有上述晶面强度比值的单晶三元正极材料内部具有较低的 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排程度,从而使单晶三元正极材料具有更稳定的结构,进而提高了单晶三元正极材料的电学性能。

[0050] 在一些实施例中,y可以列举为0.05、0.07、0.10、0.12、或0.15。

[0051] 在一些实施例中,x可以列举为0.50、0.60、0.65、0.67、或0.70。

[0052] 在一些实施例中,v可以列举为0.00358、0.00409、0.00499、0.00501、0.00502、0.00504、0.00505、0.00506、0.00508、0.00510、0.00511、0.00518、0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.08、0.09、或0.1。

[0053] Sr作为第一掺杂元素(区别于M)存在于单晶三元正极材料中。在一些实施例中,w可列举为0.000029、0.00050、0.00051、0.00052、或0.00053。w表示每摩尔单晶三元正极材料中,Sr的摩尔含量。

[0054] 在一些实施例中,单晶三元正极材料的003晶面和104晶面的强度比值可以列举为1.221、1.222、1.223、1.241、1.245、1.246、1.247、1.248、1.250、1.252、或1.253。

[0055] 上述单晶三元正极材的制备方法可以参考如下的制备方法,该制备方法包括:步骤S1,将包括NCM三元前驱体、锂盐、第一掺杂剂和任意的第二掺杂剂的混合物进行第一烧结,得到烧结后产物;步骤S2,将烧结后产物进行破碎,得到破碎后材料;任意的步骤S3,将包覆剂和破碎后材料混合进行第二烧结,得到单晶三元正极材料;其中,第一掺杂剂为含锶的化合物,优选为氧化锶、碳酸锶中的任意一种或者多种,第二掺杂剂选自氧化铝、氧化锆、二氧化钛、氧化钪、氢氧化镁中的任意一种或者两种,包覆剂选自氧化铝、氧化锆、二氧化钛、氧化钪、氧化镁中的任意一种或者两种,第一烧结中至少30%的烧结时间使用含氧气的混合气体。

[0056] 在一些实施例中,上述含氧气的混合气体中氧气的体积分数为40~90%。

[0057] 在另一些实施例中,上述第一烧结温度低于950℃。

[0058] 为进一步提高上述单晶三元正极材的制备效率,一些相关的具体参数可以参考前述单晶三元正极材料的制备方法,在此不再赘述。

[0059] 在一些实施例中,上述单晶三元正极材料的003晶面和104晶面的强度比值大于1.25。例如为1.252或1.253。

[0060] 为进一步提高M对单晶三元正极材料的修饰效果,优选M作为第二掺杂元素和包覆元素存在于单晶三元正极材料中。包覆元素的种类和第二掺杂元素的种类相同或不同,并且v为0.001~0.01,更优选v为0.0035~0.0052,例如0.00358、0.00409、0.00499、0.00501、0.00502、0.00504、0.00508、0.00511、或0.00518。

[0061] 按照本领域技术人员对于掺杂元素和包覆元素的理解,通常认为掺杂在单晶三元正极材料中的M元素称为掺杂元素,而只掺杂在单晶三元正极材料的表面的M元素称为包覆元素。当单晶三元正极材料同时包含第二掺杂元素和包覆元素时,v指第二掺杂元素和包覆元素的摩尔量加和。优选每摩尔单晶三元正极材料中,包覆元素的摩尔量为0.00100~0.00500mol,优选为0.00150~0.00350mol,例如0.00150mol、0.00169mol、0.00309mol、0.00310mol、0.00311mol、0.00312mol、0.00314mol、0.00317mol、0.00318mol、0.00319mol、0.00321mol、0.00328mol、或0.00350mol。在一些实施例中,第二掺杂元素的摩尔量为0.00050~0.00300mol,优选为0.00100~0.00200mol,例如0.00100mol、0.00187mol、0.00188mol、0.00189mol、0.00190mol、0.00191mol、0.00192mol、0.00194mol、0.00190mol、或0.00200mol。

[0062] 在本申请的一种实施例中,上述单晶三元正极材料的D50为4.50~5.50 μm ,例如

4.50 μm 、4.55 μm 、4.60 μm 、4.62 μm 、4.65 μm 、4.70 μm 、4.75 μm 、4.78 μm 、4.80 μm 、4.85 μm 、4.88 μm 、4.91 μm 、4.92 μm 、4.99 μm 、5.01 μm 、5.06 μm 、5.12 μm 、5.15 μm 、5.20 μm 、5.25 μm 、5.30 μm 、5.35 μm 、5.45 μm 、或5.50 μm 。优选单晶三元正极材料的比表面积为0.50~0.65g/m²，例如0.50g/m²、0.51g/m²、0.52g/m²、0.53g/m²、0.54g/m²、0.55g/m²、0.56g/m²、0.57g/m²、0.58g/m²、0.59g/m²、0.60g/m²、0.61g/m²、0.62g/m²、0.63g/m²、0.64g/m²、或0.65g/m²。

[0063] 上述D50、比表面积以及包覆层含量的单晶三元正极材料更有利于发挥其电化学性能。Sr的含量有利于更充分地降低形成单晶三元正极材料所需的温度，从而降低能耗。为此，优选w为0.0001~0.001，优选w为0.00029~0.00053，例如0.00029、0.00050、0.00051、0.00052、或0.00053。

[0064] 在本申请的又一种典型的实施方式中，提供了一种锂离子电池正极，锂离子电池正极包括正极材料，该正极材料为上述的制备方法获得的单晶三元正极材料或上述的单晶三元正极材料。

[0065] 包括上述单晶三元正极材料的锂离子电池正极具有较高的比容量，同时循环稳定性大幅度提升。

[0066] 在本申请的又一种典型的实施方式中，提供了一种锂离子电池，锂离子电池包括正极，正极为上述的锂离子电池正极。

[0067] 包括上述锂离子电池正极的锂离子电池具有更优良的电化学性能。

[0068] 以下将结合具体实施例和对比例，对本申请的有益效果进行说明。

[0069] 实施例1

[0070] 将D50为3~4 μm 的Ni_{0.6}Co_{0.1}Mn_{0.3}(OH)₂前驱体、LiOH·H₂O、Li₂CO₃、SrCO₃和ZrO₂，混合均匀，放置到烧结炉中进行第一烧结，在空气气氛中以2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温升至450 $^{\circ}\text{C}$ ，切换为氧气浓度为40%的混合气继续以2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至923 $^{\circ}\text{C}$ 后保温6h，之后切换为空气气氛继续保温4h后以2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的降温速率降至室温（即第一烧结中40%的烧结时间使用混合气体），得到烧结后产物。其中，前驱体中的金属元素与锂盐中的锂元素的摩尔比为1:1.05，Li₂CO₃与锂盐（LiOH·H₂O和Li₂CO₃的混合物）的摩尔比为0.26:1，SrCO₃中Sr的用量为前驱体重量的0.05wt%，ZrO₂中Zr的用量为前驱体重量的0.2wt%。

[0071] 将烧结后产物进行破碎，得到单晶形貌的破碎后材料。

[0072] 将单晶形貌的破碎后材料与纳米Al₂O₃进行混合（Al₂O₃中金属Al元素的用量为破碎后材料重量的0.1wt%），将混合物在空气气氛下，以2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至550 $^{\circ}\text{C}$ 后，保温10h的条件进行第二烧结，筛分后得到单晶三元正极材料。图1为实施例1得到的单晶三元正极材料的SEM图，从图中可以看出单晶颗粒较为圆润。图2为实施例1得到的单晶三元正极材料的XRD图，衍射峰尖锐说明单晶三元正极材料的结晶度高，(006)/(102)和(108)/(110)峰分裂明显，说明其有较好的层状结构，(003)晶面和(104)晶面强度比值均大于1.2，证明材料内部的Li⁺/Ni²⁺混排程度较低。

[0073] 实施例1的各参数含量见表1，通过改变表1所示的某些参数，设置实施例2至12、对比例1至3，具体见表1。

[0074] 表1

[0075] 实施/ 体型号	前驱 体型号	第一 烧结	氧浓 度	锂盐 及比例	含锶化合 物及其含	包覆剂及 其含量	第二掺 杂剂
[0076] 实 施 例 1	NCM601 030	923	40%	LiOH·H ₂ O、 Li ₂ CO ₃ 及 Li ₂ CO ₃ 与锂盐 的摩尔比为 0.26:1	SrCO ₃ 及 其中 Sr 的 用量为前 驱体重量 的 0.05wt%	Al ₂ O ₃ 及 其中 Al 元素的用 量为粉碎样 品重量 的 0.1wt%	ZrO ₂ 及其 中 Zr 的用 量为前驱 体重量 的 0.2wt%
实 施 例 2	NCM601 030	927	55%	LiOH·H ₂ O、 Li ₂ CO ₃ 及 Li ₂ CO ₃ 与锂盐 的摩尔比为 0.26:1	SrCO ₃ 及其 中 Sr 的用 量为前驱 体重量 的 0.05wt%	Al ₂ O ₃ 及其 中 Al 元素 的用量为 粉碎样品 重量 的 0.1wt%	ZrO ₂ 及其 中 Zr 的用 量为前驱 体重量 的 0.2wt%
[0076] 实 施 例 3	NCM601 030	943	70%	LiOH·H ₂ O、 Li ₂ CO ₃ 及 Li ₂ CO ₃ 与锂盐 的摩尔比为 0.26:1	SrCO ₃ 及其 中 Sr 的用 量为前驱 体重量 的 0.05wt%	Al ₂ O ₃ 及其 中 Al 元素 的用量为 粉碎样品 重量 的 0.1wt%	ZrO ₂ 及其 中 Zr 的用 量为前驱 体重量 的 0.2wt%
实 施 例 4	NCM601 030	948	70%	LiOH·H ₂ O、 Li ₂ CO ₃ 及 Li ₂ CO ₃ 与锂盐 的摩尔比为 0.26:1	SrCO ₃ 及其 中 Sr 的用 量为前驱 体重量 的 0.03wt%	Al ₂ O ₃ 及其 中 Al 元素 的用量为 粉碎样品 重量 的 0.1wt%	ZrO ₂ 及其 中 Zr 的用 量为前驱 体重量 的 0.2wt%
实 施 例 5	NCM601 030	945	70%	LiOH·H ₂ O、 Li ₂ CO ₃ 及 Li ₂ CO ₃ 与锂盐 的摩尔比为 0.26:1	SrCO ₃ 及其 中 Sr 的用 量为前驱 体重量 的 0.1wt%	Al ₂ O ₃ 及其 中 Al 元素 的用量为 粉碎样品 重量 的 0.1wt%	ZrO ₂ 及其 中 Zr 的用 量为前驱 体重量 的 0.2wt%
实	NCM601 030	949	70%	LiOH·H ₂ O、 Li ₂ CO ₃ 及	SrCO ₃ 及其 中 Sr 的用	Al ₂ O ₃ 及其 中 Al 元素 的用量	ZrO ₂ 及其 中 Zr 的用

[0077]

施 例 6				Li ₂ CO ₃ 与锂盐 的摩尔比为 0.15:1	量为前驱 体重量的 0.05wt%	量为粉碎样品 重量的 0.1wt%	量为前驱 体重量的 0.2wt%
实 施 例 7	NCM601 030	949	70%	LiOH·H ₂ O、 Li ₂ CO ₃ 及 Li ₂ CO ₃ 与锂盐 的摩尔比为 0.50: 1	SrCO ₃ 及其 中 Sr 的用 量为前驱 体重量的 0.05wt%	Al ₂ O ₃ 及其 中 Al 元素 的用量为 粉碎样品 重量的 0.1wt%	ZrO ₂ 及其 中 Zr 的用 量为前驱 体重量的 0.2wt%
实 施 例 8	NCM651 520	935	70%	LiOH·H ₂ O、 Li ₂ CO ₃ 及 Li ₂ CO ₃ 与锂盐 的摩尔比为 0.26:1	SrCO ₃ 及其 中 Sr 的用 量为前驱 体重量的 0.05wt%	Al ₂ O ₃ 及其 中 Al 元素 的用量为 粉碎样品 重量的 0.1wt%	ZrO ₂ 及其 中 Zr 的用 量为前驱 体重量的 0.2wt%
实 施 例 9	NCM670 528	934	70%	LiOH·H ₂ O、 Li ₂ CO ₃ 及 Li ₂ CO ₃ 与锂盐 的摩尔比为 0.26:1	SrCO ₃ 及其 中 Sr 的用 量为前驱 体重量的 0.05wt%	Al ₂ O ₃ 及其 中 Al 元素 的用量为 粉碎样品 重量的 0.1wt%	ZrO ₂ 及其 中 Zr 的用 量为前驱 体重量的 0.2wt%
实 施 例 10	NCM670 528	916	40%	LiOH·H ₂ O、 Li ₂ CO ₃ 及 Li ₂ CO ₃ 与锂盐 的摩尔比为 0.26:1	SrCO ₃ 及其 中 Sr 的用 量为前驱 体重量的 0.05wt%	Al ₂ O ₃ 及其 中 Al 元素 的用量为 粉碎样品 重量的 0.1wt%	ZrO ₂ 及其 中 Zr 的用 量为前驱 体重量的 0.2wt%
实 施 例 11	NCM601 030	943	70%	LiOH·H ₂ O、 Li ₂ CO ₃ 及 Li ₂ CO ₃ 与锂盐 的摩尔比为 0.26:1	SrCO ₃ 及其 中 Sr 的用 量为前驱 体重量的 0.05wt%	Al ₂ O ₃ 及其 中 Al 元素 的用量为 粉碎样品 重量的 0.1wt%	Y ₂ O ₃ 及其 中 Y 的用 量为前驱 体重量的 0.1wt%
实 施	NCM601 030	943	70%	LiOH·H ₂ O、 Li ₂ CO ₃ 及	SrCO ₃ 及其 中 Sr 的用 量为前驱	TiO ₂ 及其 中 Ti 元素 的用量为 粉碎样品 重量	ZrO ₂ 及其 中 Zr 的用

	例 12				Li ₂ CO ₃ 与锂盐的摩尔比为 0.26:1	体重量 的 0.05wt%	的 0.15wt%	量为前驱体重量 的 0.2wt%
	对比例 1	NCM601030	900	空气	LiOH·H ₂ O、Li ₂ CO ₃ 及 Li ₂ CO ₃ 与锂盐的摩尔比为 0.26:1	SrCO ₃ 及其中 Sr 的用量为前驱体重量 的 0.05wt%	Al ₂ O ₃ 及其中 Al 元素的用量为粉碎样品重量 的 0.1wt%	ZrO ₂ 及其中 Zr 的用量为前驱体重量 的 0.2wt%
[0078]	对比例 2	NCM601030	965	氧气	LiOH·H ₂ O、Li ₂ CO ₃ 及 Li ₂ CO ₃ 与锂盐的摩尔比为 0.26:1	SrCO ₃ 及其中 Sr 的用量为前驱体重量 的 0.05wt%	Al ₂ O ₃ 及其中 Al 元素的用量为粉碎样品重量 的 0.1wt%	ZrO ₂ 及其中 Zr 的用量为前驱体重量 的 0.2wt%
	对比例 3	NCM601030	985	氧气	LiOH·H ₂ O、Li ₂ CO ₃ 及 Li ₂ CO ₃ 与锂盐的摩尔比为 0.26:1	无 SrCO ₃	Al ₂ O ₃ 及其中 Al 元素的用量为粉碎样品重量 的 0.1wt%	ZrO ₂ 及其中 Zr 的用量为前驱体重量 的 0.2wt%

[0079] 依次通过激光粒度仪、比表面积分析仪、X射线衍射仪分别测试上述实施例1至12、对比例1至3得到的单晶三元正极材料的D50、比表面积、003晶面和104晶面的强度比值列于表2,同时通过测试和计算,将各实施例得到的单晶三元正极材料的化学式也列于表2。

[0080] 表2

实施/对比例	单晶三元正极材料的化学式	D50 / μm	比表面积 / g/m^2	003 晶面和 104 晶面的强度比值
实施例 1	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.30}\text{Sr}_{0.00051}\text{Zr}_{0.00190}\text{Al}_{0.00318}\text{O}_2$	4.99	0.51	1.223
实施例 2	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.30}\text{Sr}_{0.00052}\text{Zr}_{0.00190}\text{Al}_{0.00314}\text{O}_2$	4.85	0.53	1.241
实施例 3	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.30}\text{Sr}_{0.00050}\text{Zr}_{0.00192}\text{Al}_{0.00319}\text{O}_2$	4.92	0.53	1.253
实施例 4	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.30}\text{Sr}_{0.00029}\text{Zr}_{0.00191}\text{Al}_{0.00310}\text{O}_2$	5.01	0.52	1.248
实施例 5	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.30}\text{Sr}_{0.00103}\text{Zr}_{0.00188}\text{Al}_{0.00311}\text{O}_2$	4.75	0.54	1.245

[0081]

[0082]	实施例 6	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.30}\text{Sr}_{0.00050}\text{Zr}_{0.00194}\text{Al}_{0.00317}\text{O}_2$	4.78	0.55	1.250
	实施例 7	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.30}\text{Sr}_{0.00052}\text{Zr}_{0.00190}\text{Al}_{0.00312}\text{O}_2$	4.80	0.57	1.222
	实施例 8	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.20}\text{Sr}_{0.00050}\text{Zr}_{0.00187}\text{Al}_{0.00321}\text{O}_2$	5.06	0.53	1.252
	实施例 9	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.67}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.28}\text{Sr}_{0.00052}\text{Zr}_{0.00190}\text{Al}_{0.00328}\text{O}_2$	4.85	0.55	1.246
	实施例 10	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.67}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.28}\text{Sr}_{0.00050}\text{Zr}_{0.00190}\text{Al}_{0.00312}\text{O}_2$	4.91	0.54	1.221
	实施例 11	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.30}\text{Sr}_{0.00053}\text{Y}_{0.00100}\text{Al}_{0.00309}\text{O}_2$	4.88	0.54	1.247
	实施例 12	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.30}\text{Sr}_{0.00050}\text{Ti}_{0.00189}\text{Al}_{0.00169}\text{O}_2$	5.01	0.62	1.248
	对比例 1	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.30}\text{Sr}_{0.00051}\text{Zr}_{0.00189}\text{Al}_{0.00317}\text{O}_2$	4.92	0.55	1.186
	对比例 2	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.30}\text{Sr}_{0.00051}\text{Zr}_{0.00192}\text{Al}_{0.00318}\text{O}_2$	4.90	0.56	1.258
	对比例 3	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.30}\text{Zr}_{0.00191}\text{Al}_{0.00314}\text{O}_2$	4.86	0.54	1.253

[0083] 使用CR2032扣式电池对其进行充放电测试及循环性能测试:

[0084] 以95:2.5:2.5的比例分别称取上述实施例1至12、对比例1至3所得的单晶三元正极材料、导电剂Super P和粘结剂PVDF至于搅拌器中,滴加适量NMP后搅拌至浆液均匀,然后将浆液均匀涂在铝箔上,放入真空烘箱中于130℃干燥5h,充成14mm圆形正极片备用。将正极片、锂片、1mol/L的 LiPF_6 电解液(碳酸二乙酯与乙基纤维素的混合液,体积比为1:1)与隔膜手套箱中组装成CR2032型扣式电池,静止10h后使用LAND测试系统进行充放电和循环测试。测试温度为25℃、电压区间为2.8~4.3V、充放电倍率为0.1C/0.1C时各CR2032型扣式电池的首次放电比容量、首次库伦效率,以及循环过程中充放电倍率为1C/1C下测试其50周循环保持率,并将测试结果列于表3。

[0085] 表3

实施/对比例	首次放电比容量/mAh/g	首次库伦效率/%	50周循环保持率/%
实施例 1	176.3	87.6	97.91
实施例 2	176.9	87.6	99.08
实施例 3	177.3	87.7	99.29
实施例 4	177.1	87.5	99.13
实施例 5	176.2	87.1	99.05
实施例 6	177.1	87.6	99.31

[0087]	实施例 7	176.3	87.1	98.50
	实施例 8	181.5	87.6	98.89
	实施例 9	180.8	87.2	98.23
	实施例 10	177.5	86.8	96.50
	实施例 11	177.5	87.5	99.10
	实施例 12	177.2	87.7	99.22
	对比例 1	175.1	86.3	93.05
	对比例 2	177.7	87.7	99.34
	对比例 3	178.2	87.5	98.88

[0088] 第一烧结如果在纯空气中进行, $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排严重, 影响材料的结构稳定性, 单晶三元正极材料的循环性能较差, 如对比例1。而在纯氧气中进行第一烧结存在第一烧结温度太高, 能耗太大的问题, 如对比例2。本申请采用混合气体并通过控制混合气体中的氧浓度控制降低了第一烧结的温度, 从而大大降低了能耗, 如实施例1、2、3所示, 另外可以看出, 随着氧浓度的增高, 第一烧结温度虽然有所升高, 但是, 优选氧浓度为55~70%时, 电池的电学性能更突出, 因此, 综合考虑, 更优选55~70%的氧气浓度范围, 这一点从实施例9和实施例10的对比中也可以看出, 与70%的氧浓度(实施例9)相比, 40%的氧浓度(实施例10)虽然有助于降低第一烧结温度, 但是40%的氧浓度下得到的电池的电学性能较差。掺杂锶的单晶三元正极材料具有较低的第一烧结的温度, 从而可以降低能耗。例如对比例3, 在不掺杂锶的情况下, 对比例3得到单晶三元正极材料的需要更高的第一烧结的温度。

[0089] 从实施例5至7的对照中可以看出, Li_2CO_3 与锂盐的摩尔比在0.1~0.3:1范围内时得到的单晶三元正极材料的003晶面和104晶面的强度比值高于 Li_2CO_3 与锂盐的摩尔比在0.1~0.3:1范围外时得到的单晶三元正极材料的003晶面和104晶面的强度比值。且 Li_2CO_3 与锂盐的摩尔比在0.1~0.3:1范围外时得到的单晶三元正极材料的电学性能稍微差于 Li_2CO_3 与锂盐的摩尔比在0.1~0.3:1范围内时得到的单晶三元正极材料的电学性能。

[0090] 在将包含NCM三元前驱体、锂盐、第一掺杂剂的混合物进行第一烧结的初期, 锂盐形成的熔融盐体系一方面使反应在固液态间进行, 从而显著地加快了离子扩散速率, 有效降低了反应的温度和时间, 另一方面加入的第一掺杂剂锶降低了形成单晶三元正极材料所需的温度, 如实施例3、4、5所示, 其中, 与实施例3、4相比, 实施例5虽然继续增加锶含量, 第一烧结温度也有所下降, 但电性能稍微有所下降。

[0091] 从实施例8(NCM651520)与实施例9(NCM670528)的对照中可以看出, 镍含量的升高, 对第一烧结的温度影响不大, 该方法适用的镍含量范围广。

[0092] 从实施例9和实施例10可以看出, 低钴材料仍可运用该方法制备。

[0093] 从实施例11、12可以看出, 在氧气浓度等限定的情况下, 改变第二掺杂剂、包覆剂的物质类别和含量, 同样可以获得具有优异电性能的单晶三元正极材料。

[0094] 从以上的描述中,可以看出,本发明上述的实施例实现了如下技术效果:

[0095] 在纯氧气中进行第一烧结有利于减少 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排,形成正极材料结构稳定,循环性能较好,但也存在第一烧结温度太高,能耗太大的问题。而第一烧结如果在纯空气中进行, $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排严重,影响材料的结构稳定性。本申请采用混合气体并通过控制混合气体中的氧浓度降低了第一烧结的温度,从而大大降低了能耗。且在将包含NCM三元前驱体、锂盐、第一掺杂剂以及任选的第二掺杂剂的混合物进行第一烧结的初期,锂盐和掺杂剂在混合气烧结气氛中形成的熔融盐体系一方面使反应在固液态间进行,从而显著地加快了离子扩散速率,有效降低了反应的温度和时间,另一方面加入的第一掺杂剂锶与第二掺杂剂协同降低了 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排,避免了对烧结后产物结构造成的不利影响。且包覆剂进一步地稳定了单晶三元正极材料的结构。从而在整个过程中较大程度地降低了第一烧结的温度,并改善了单晶三元正极材料较高的比容量和优异的循环稳定性等电化学性能。进而使最终得到的单晶三元正极材料兼具优良的电化学性能和较低的能耗。且该方法操作简单,工艺流程短,易于工业化生产。

[0096] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。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。

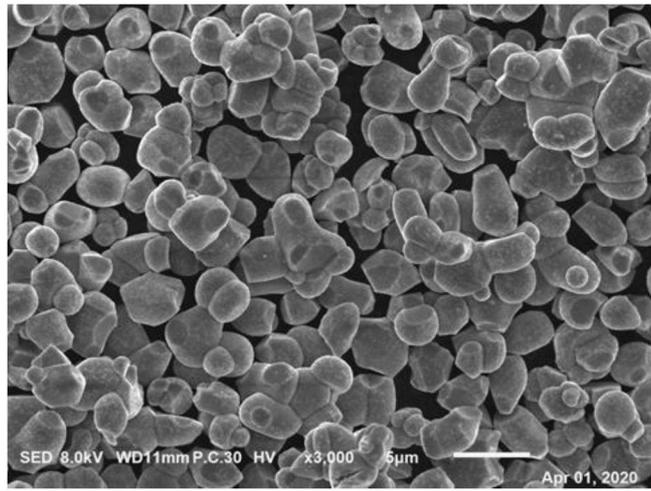


图1

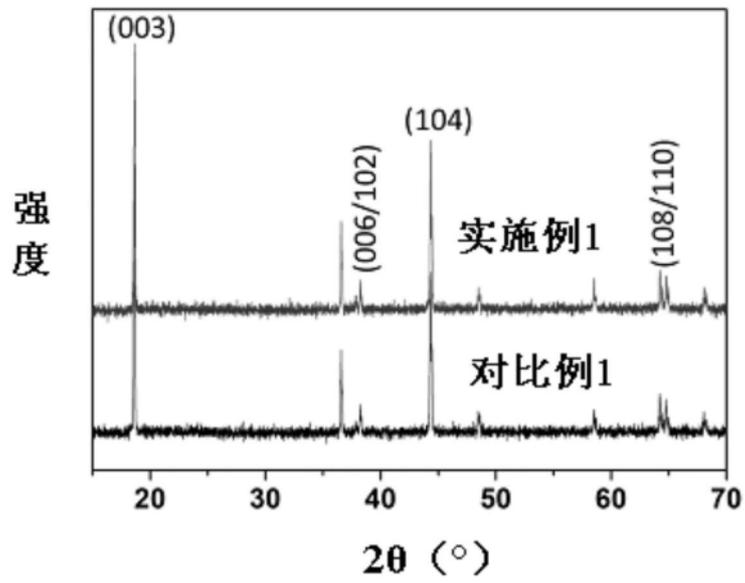


图2