



(21) 申请号 202310846574.X

(22) 申请日 2023.07.11

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 116750810 A

(43) 申请公布日 2023.09.15

(73) 专利权人 广东省科学院资源利用与稀土开发研究所

地址 510000 广东省广州市天河区长兴路  
363号(72) 发明人 王英 刘泽瑞 曾黎明 唐仁衡  
肖方明

(74) 专利代理机构 广州科粤专利商标代理有限公司 44001

专利代理师 蒋欢妹

(51) Int.Cl.

H01M 4/525 (2010.01)

C01G 53/00 (2006.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 114703545 A, 2022.07.05

何康宇等. 熔盐法制备

LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>单晶及其电化学性能.《材料导报》.2021,第12027-12031页.

审查员 吴晗

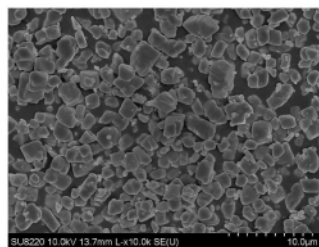
权利要求书1页 说明书11页 附图4页

(54) 发明名称

一种高电压锂离子电池用单晶型高镍三元正极材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高电压锂离子电池用单晶型高镍三元正极材料的制备方法,以氢氧化锂和碳酸锂构建二元助熔剂,最低共熔温度约为418.2°C,一方面,锂化反应的均匀性和反应速率都得到提高;另一方面,有利于降低烧结温度,改善材料的比容量和烧结形貌;同时,选择这两种锂盐作助熔剂获得的过量锂源可以抑制不稳定的Ni<sup>3+</sup>在高温下被还原,减少了锂镍混排现象,以及避免采用硫酸锂、氯化锂、硝酸锂烧结过程导致有毒气体(SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>和Cl<sub>2</sub>等)的排放而造成环境污染,后续通过分段高温一次烧结、水洗和高温二次烧结制备的单晶型高镍三元正极材料颗粒尺寸大小均一、分散性良好,在高压电解液中表现出良好的综合性电化学性能。



1. 一种高电压锂离子电池用单晶型高镍三元正极材料的制备方法, 其特征在于, 该方法包括以下步骤:

1) 将 $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}(\text{OH})_2$ 前驱体和 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 置于研钵中研磨, 混合均匀; 其中,  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 构建二元助熔剂, 按照助熔剂总摩尔百分比为100%计, 助熔剂中 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 摩尔分数为: 74% ~ 84%, 余为 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ; 助熔剂中Li与 $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}(\text{OH})_2$ 前驱体的所有金属原子之和的摩尔比为1.6 ~ 1.9:1;

2) 将步骤1) 所得的混合均匀物料置于氧气气氛中进行分段煅烧, 先以3-5°C/min的升温速率先升温至400 ~ 600°C保温2 ~ 6h, 然后升温至750°C保温5 ~ 15h, 继续升温至800 ~ 900°C保温5 ~ 15h, 最后随炉冷却至室温, 经破碎研磨过300目筛得到三元正极材料;

3) 将步骤2) 所得的材料跟去离子水混合, 料液比为1:20 ~ 1:30, 搅拌20 ~ 40min后静置, 直至溶液完全分层, 倒掉上层溶液并加入去离子水重复洗涤3次直至pH不再下降后进行抽滤, 将滤饼放入真空干燥箱中70 ~ 90°C干燥20 ~ 28h, 再次置于刚玉坩埚, 在氧气气氛下600 ~ 850°C煅烧4 ~ 8h, 随炉冷却至室温, 研磨筛分后, 获得高电压锂离子电池用单晶型高镍三元正极材料。

2. 根据权利要求1所述的制备方法, 其特征在于, 步骤3) 中在氧气气氛下煅烧温度为700 ~ 750°C。

## 一种高电压锂离子电池用单晶型高镍三元正极材料及其制备方法

### 技术领域：

[0001] 本发明涉及一种高电压锂离子电池用单晶型高镍三元正极材料及其制备方法。

### 背景技术：

[0002] 锂离子电池凭借能量密度大、工作电压高、体积小等优势，在移动通信设备、小型电子产品、新能源汽车等领域得到广泛应用。随着人们需求的不断提高，消费市场对锂离子电池的容量、循环寿命、安全性等综合性能提出更高的要求。同时，在全球碳达峰、碳中和的背景下，新能源市场对电动汽车续航的高要求迫使锂离子动力电池正极材料向高能量密度材料发展，因而高镍正极材料的单晶化将成为未来锂电池正极材料发展的趋势。把高镍三元正极材料做成单晶形貌，使得正极材料具有更大的一次颗粒和更低的比表面积，可有效抑制材料在高电压充放电过程中产生的晶格畸变和降低正极材料表面与电解液的副反应，从而实现优异的电化学性能。

[0003] 单晶型高镍三元正极材料具有良好的热稳定性和结构稳定性。主要是因为该材料颗粒内部没有晶界，根本上消除了电化学过程中因嵌脱锂活性物质颗粒各向异性的收缩和膨胀而产生的晶间裂纹，从而抑制充放电过程中材料的结构塌陷和晶粒内部的副反应。与高镍多晶材料相比，单晶高镍材料的单个单晶颗粒比松散聚集的多晶颗粒拥有更好的结构完整性，在极片的压制过程中可以达到更高的振实密度来实现更高的体积能量密度；嵌脱锂过程中单晶材料晶格体积的膨胀/收缩呈各向同性，可以大大降低循环过程中产生微裂纹的风险；单晶颗粒具有较小的比表面积、分散性良好，与导电剂可以较好的接触，利于锂离子的传输。

[0004] 高温固相法和熔盐辅助法是目前合成单晶正极材料的主要方法。其中，熔盐辅助法是为了降低煅烧温度，在制备单晶过程中通过向前驱体中加入助熔剂、致孔剂、晶面修饰剂等助剂进行烧结合成单晶正极材料。助熔剂一般为一种或几种低熔点盐。这种方法主要是利用助溶剂使得锂化的固固反应转变为固液反应，使得反应物能够在液相中实现原子/分子尺度混合，从而加快离子的扩散速率、缩短反应时间和降低反应温度。

[0005] CN110923801B公开了一种单晶三元材料的制备方法及其应用。该发明首先制备了单晶前驱体，在制备前驱体的过程中加入了助熔剂，再配锂锂化后制备了单晶三元材料。将传统的一步合成法拆解为单晶前驱体的合成和配锂焙烧两步，相对于一步完成锂化的单晶化工艺，减小了Li/Ni混排，提高了单晶三元材料的容量和首效。所述的助熔剂为两相复合助熔剂 $B_2O_3+Bi_2O_3$ 、 $ZrO_2+B_2O_3$ 、 $Al_2O_3+B_2O_3$ 、 $LiF+AlF$ 、 $KCl+MgCl_2$ 或三相复合助熔剂 $LiF+NaF+KF$ 、 $LiF+AlF+CsF$ 和 $KF+LiF+CsF$ 。

[0006] CN115172719A公开了一种高电压单晶三元材料的制备方法。通过借助低熔点助熔剂降低晶界熔合能，在低温下进行预烧得到定向微晶核，定向微晶核与结构稳定剂在高温下反应实现晶核的定向生长，实现晶粒的定向生长，同时具有较高的压实密度，材料的容量、高低温循环及倍率性能明显优于传统单晶三元正极材料。选择的助熔剂为氧化硼、硼

酸、氯化硼、氟化硼中的一种或多种。

[0007] CN114703545A公开了一种熔渗分散法制备高容量单晶三元正极材料的方法,有效地降低了单晶三元正极材料的合成温度,制备的亚微米级材料具有形态良好,颗粒尺寸一致性好等优点。所述的熔盐为氧化锂、过氧化锂、氢氧化锂、醋酸锂、氯化锂、硝酸锂、硫酸锂中的一种或两种以上的组合。

[0008] 上述申请专利均采用熔盐辅助法制备单晶型三元材料。通过选择不同的熔盐体系获得的材料颗粒仍然存在一定的团聚现象,从而发挥的技术效果存在一定的差异性。

### 发明内容:

[0009] 本发明的目的是提供一种高电压锂离子电池用单晶型高镍三元正极材料的制备方法,以氢氧化锂和碳酸锂构建二元助熔剂,最低共熔温度约为418.2°C,一方面,锂化反应的均匀性和反应速率都得到提高;另一方面,有利于降低烧结温度,改善材料的比容量和烧结形貌;同时,选择这两种锂盐作助熔剂获得的过量锂源可以抑制不稳定的 $\text{Ni}^{3+}$ 在高温下被还原,减少了锂镍混排现象,以及避免采用硫酸锂、氯化锂、硝酸锂烧结过程导致有毒气体( $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$ 和 $\text{Cl}_2$ 等)的排放而造成环境污染,后续通过分段高温一次烧结、水洗和高温二次烧结制备的单晶型高镍三元正极材料颗粒尺寸大小均一、分散性良好,在高压电解液中表现出良好的综合性电化学性能。

[0010] 本发明是通过以下技术方案予以实现的:

[0011] 一种高电压锂离子电池用单晶型高镍三元正极材料的制备方法,该方法包括以下步骤:

[0012] 1) 将 $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}(\text{OH})_2$ 前驱体和 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 置于研钵中研磨,混合均匀;其中, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 构建二元助熔剂,按照助熔剂总摩尔百分比为100%计,助熔剂中 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 摩尔分数为:74%~84%,余为 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ;助熔剂中Li与 $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}(\text{OH})_2$ 前驱体所有金属原子之和的摩尔比(Li/Me, Me=Ni+Co+Mn)为(1.15~2):1;优选为(1.6~1.9):1;

[0013] 2) 将步骤1)所得的混合均匀物料置于氧气气氛中进行分段煅烧,先以3-5°C/min的升温速率先升温至400~600°C保温2~6h,然后升温至750°C保温5~15h,继续升温至800~900°C保温5~15h,最后随炉冷却至室温,经破碎研磨过300目筛得到三元正极材料;

[0014] 3) 将步骤2)所得的材料跟去离子水混合,料液比为1:20~1:30搅拌20~40min后静置,直至溶液完全分层,倒掉上层溶液并加入去离子水重复洗涤3次直至pH不再下降后进行抽滤,将滤饼放入真空干燥箱中70~90°C干燥20~28h,再次置于刚玉坩埚,在氧气气氛下600~850°C优选为700~750°C煅烧4~8h,随炉冷却至室温,研磨筛分后,获得高电压锂离子电池用单晶型高镍三元正极材料。

[0015] 本发明的有益效果如下:

[0016] 本发明以氢氧化锂和碳酸锂构建二元助熔剂,两者最低共熔温度约为418.2°C,一方面,前驱体溶质溶解在熔盐中,锂化反应的均匀性和反应速率都得到提高;另一方面,有利于降低烧结温度,改善材料的比容量和烧结形貌;同时,选择这两种锂盐作助熔剂获得的过量锂源可以抑制不稳定的 $\text{Ni}^{3+}$ 在高温下被还原,减少了锂镍混排现象,以及避免采用硫酸锂、氯化锂、硝酸锂烧结过程导致有毒气体( $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$ 和 $\text{Cl}_2$ 等)的排放而造成环境污染,后续

通过分段高温一次烧结、水洗和高温二次烧结制备的单晶型高镍三元正极材料颗粒尺寸大小均一、分散性良好,在高压电解液中表现出良好的综合性电化学性能。

#### 附图说明:

- [0017] 图1为实施例3得到的高电压锂离子电池用单晶型高镍三元正极材料的SEM图。
- [0018] 图2为实施例4得到的高电压锂离子电池用单晶型高镍三元正极材料的SEM图。
- [0019] 图3为实施例7得到的高电压锂离子电池用单晶型高镍三元正极材料的SEM图。
- [0020] 图4为实施例8得到的高电压锂离子电池用单晶型高镍三元正极材料的SEM图。
- [0021] 图5为实施例11得到的高电压锂离子电池用单晶型高镍三元正极材料的SEM图。
- [0022] 图6为实施例13得到的高电压锂离子电池用单晶型高镍三元正极材料的SEM图。
- [0023] 图7为对比例1得到的三元正极材料的SEM图。
- [0024] 图8为对比例7得到的三元正极材料的SEM图。
- [0025] 图9为实施例12~15和对比例7的正极材料组装的电池的1C循环性能曲线。
- [0026] 图10为实施例12~15和对比例7的正极材料组装的电池的倍率性能曲线。
- [0027] 图11为实施例13电极片循环100周后的SEM图。
- [0028] 图12为对比例7电极片循环100周后的SEM图。

#### 具体实施方式:

[0029] 以下是对本发明的进一步说明,而不是对本发明的限制。

[0030] 实施例1:

[0031] 分别称取18.9912g  $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}(\text{OH})_2$ 前驱体、10.2099g  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和6.2829g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $n(\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 74:26$ ,  $\text{Li/Me} = 2:1$  (即助熔剂中 $n(\text{Li})$ :前驱体中 $n(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn}) = 2:1$ )。放入研钵中研磨混合,待粉末混合均匀后置于坩埚,并移入通有氧气的气氛炉中进行分段煅烧,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率先升温至 $500^\circ\text{C}$ 保温4h,然后升温至 $750^\circ\text{C}$ 保温5h,继续升温至 $850^\circ\text{C}$ 保温15h,最后随炉冷却至室温。经破碎研磨过300目筛得到三元正极材料。称取4g正极材料置于烧杯中,加入100mL去离子水,料液比为1:25,搅拌均匀后测pH值,继续搅拌30min后静置,直至溶液完全分层,倒掉上层溶液并加入100mL去离子水搅拌均匀后再次测pH值。反复洗涤3次后pH值不再下降进行抽滤,将滤饼放入真空干燥箱中 $80^\circ\text{C}$ 干燥24h。再次置于刚玉坩埚,在氧气气氛下 $600^\circ\text{C}$ 煅烧4h,随炉冷却至室温。研磨筛分后,得到 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ 单晶型正极材料。

[0032] 实施例2:

[0033] 分别称取18.9912g  $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}(\text{OH})_2$ 前驱体、10.2099g  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和6.2829g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $n(\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 74:26$ ,  $\text{Li/Me} = 2:1$ 。放入研钵中研磨混合,待粉末混合均匀后置于坩埚,并移入通有氧气的气氛炉中进行分段煅烧,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率先升温至 $500^\circ\text{C}$ 保温4h,然后升温至 $750^\circ\text{C}$ 保温5h,继续升温至 $850^\circ\text{C}$ 保温15h,最后随炉冷却至室温。经破碎研磨过300目筛得到三元正极材料。称取4g正极材料置于烧杯中,加入100mL去离子水,料液比为1:25,搅拌均匀后测pH值,继续搅拌30min后静置,直至溶液完全分层,倒掉上层溶液并加入100mL去离子水搅拌均匀后再次测pH值。反复洗涤3次后进行抽滤,将滤饼放入真空干燥箱中 $80^\circ\text{C}$ 干燥24h。再次置于刚玉坩埚,在氧气气氛下 $650^\circ\text{C}$ 煅烧4h,随炉

冷却至室温。研磨筛分后,得到 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ 单晶型正极材料。

[0034] 实施例3:

[0035] 分别称取18.9912g  $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}(\text{OH})_2$ 前驱体、10.2099g  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和6.2829g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $n(\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 74:26$ ,  $\text{Li/Me} = 2:1$ 。放入研钵中研磨混合,待粉末混合均匀后置于坩埚,并移入通有氧气的气氛炉中进行分段煅烧,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率先升温至 $500^\circ\text{C}$ 保温4h,然后升温至 $750^\circ\text{C}$ 保温5h,继续升温至 $850^\circ\text{C}$ 保温15h,最后随炉冷却至室温。经破碎研磨过300目筛得到三元正极材料。称取4g正极材料置于烧杯中,加入100mL去离子水,料液比为1:25,搅拌均匀后测pH值,继续搅拌30min后静置,直至溶液完全分层,倒掉上层溶液并加入100mL去离子水搅拌均匀后再次测pH值。反复洗涤3次后进行抽滤,将滤饼放入真空干燥箱中 $80^\circ\text{C}$ 干燥24h。再次置于刚玉坩埚,在氧气气氛下 $700^\circ\text{C}$ 煅烧4h,随炉冷却至室温。研磨筛分后,得到 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ 单晶型正极材料。

[0036] 实施例4:

[0037] 分别称取18.9912g  $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}(\text{OH})_2$ 前驱体、10.2099g  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和6.2829g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $n(\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 74:26$ ,  $\text{Li/Me} = 2:1$ 。放入研钵中研磨混合,待粉末混合均匀后置于坩埚,并移入通有氧气的气氛炉中进行分段煅烧,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率先升温至 $500^\circ\text{C}$ 保温4h,然后升温至 $750^\circ\text{C}$ 保温5h,继续升温至 $850^\circ\text{C}$ 保温15h,最后随炉冷却至室温。经破碎研磨过300目筛得到三元正极材料。称取4g正极材料置于烧杯中,加入100mL去离子水,料液比为1:25,搅拌均匀后测pH值,继续搅拌30min后静置,直至溶液完全分层,倒掉上层溶液并加入100mL去离子水搅拌均匀后再次测pH值。反复洗涤3次后进行抽滤,将滤饼放入真空干燥箱中 $80^\circ\text{C}$ 干燥24h。再次置于刚玉坩埚,在氧气气氛下 $750^\circ\text{C}$ 煅烧4h,随炉冷却至室温。研磨筛分后,得到 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ 单晶型正极材料。

[0038] 实施例5:

[0039] 分别称取18.9912g  $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}(\text{OH})_2$ 前驱体、10.2099g  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和6.2829g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $n(\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 74:26$ ,  $\text{Li/Me} = 2:1$ 。放入研钵中研磨混合,待粉末混合均匀后置于坩埚,并移入通有氧气的气氛炉中进行分段煅烧,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率先升温至 $500^\circ\text{C}$ 保温4h,然后升温至 $750^\circ\text{C}$ 保温5h,继续升温至 $850^\circ\text{C}$ 保温15h,最后随炉冷却至室温。经破碎研磨过300目筛得到三元正极材料。称取4g正极材料置于烧杯中,加入100mL去离子水,料液比为1:25,搅拌均匀后测pH值,继续搅拌30min后静置,直至溶液完全分层,倒掉上层溶液并加入100mL去离子水搅拌均匀后再次测pH值。反复洗涤3次后进行抽滤,将滤饼放入真空干燥箱中 $80^\circ\text{C}$ 干燥24h。再次置于刚玉坩埚,在氧气气氛下 $800^\circ\text{C}$ 煅烧4h,随炉冷却至室温。研磨筛分后,得到 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ 单晶型正极材料。

[0040] 实施例6:

[0041] 分别称取18.9912g  $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}(\text{OH})_2$ 前驱体、10.2099g  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和6.2829g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $n(\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 74:26$ ,  $\text{Li/Me} = 2:1$ 。放入研钵中研磨混合,待粉末混合均匀后置于坩埚,并移入通有氧气的气氛炉中进行分段煅烧,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率先升温至 $500^\circ\text{C}$ 保温4h,然后升温至 $750^\circ\text{C}$ 保温5h,继续升温至 $850^\circ\text{C}$ 保温15h,最后随炉冷却至室温。经破碎研磨过300目筛得到三元正极材料。称取4g正极材料置于烧杯中,加入100mL去离子水,料液比为1:25,搅拌均匀后测pH值,继续搅拌30min后静置,直至溶液完全分层,倒掉上层溶液并加入100mL去离子水搅拌均匀后再次测pH值。反复洗涤3次后进行抽滤,将

滤饼放入真空干燥箱中80℃干燥24h。再次置于刚玉坩埚,在氧气气氛下850℃煅烧4h,随炉冷却至室温。研磨筛分后,得到 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ 单晶型正极材料。

[0042] 实施例7:

[0043] 分别称取18.9912g  $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}(\text{OH})_2$ 前驱体、10.2099g  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和6.2829g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $n(\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 74:26$ ,  $\text{Li/Me} = 2:1$ 。放入研钵中研磨混合,待粉末混合均匀后置于坩埚,并移入通有氧气的气氛炉中进行分段煅烧,以5℃/min的升温速率先升温至500℃保温4h,然后升温至750℃保温5h,继续升温至850℃保温15h,最后随炉冷却至室温。经破碎研磨过300目筛得到三元正极材料。称取4g正极材料置于烧杯中,加入100mL去离子水,料液比为1:25,搅拌均匀后测pH值,继续搅拌30min后静置,直至溶液完全分层,倒掉上层溶液并加入100mL去离子水搅拌均匀后再次测pH值。反复洗涤3次后进行抽滤,将滤饼放入真空干燥箱中80℃干燥24h。再次置于刚玉坩埚,在氧气气氛下750℃煅烧8h,随炉冷却至室温。研磨筛分后,得到 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ 单晶型正极材料。

[0044] 实施例8:

[0045] 分别称取18.9912g  $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}(\text{OH})_2$ 前驱体、10.2099g  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和6.2829g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $n(\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 74:26$ ,  $\text{Li/Me} = 2:1$ 。放入研钵中研磨混合,待粉末混合均匀后置于坩埚,并移入通有氧气的气氛炉中进行分段煅烧,以5℃/min的升温速率先升温至500℃保温4h,然后升温至750℃保温5h,继续升温至850℃保温15h,最后随炉冷却至室温。经破碎研磨过300目筛得到三元正极材料。称取4g正极材料置于烧杯中,加入100mL去离子水,料液比为1:25,搅拌均匀后测pH值,继续搅拌1h后静置,直至溶液完全分层,倒掉上层溶液并加入100mL去离子水搅拌均匀后再次测pH值。反复洗涤3次后进行抽滤,将滤饼放入真空干燥箱中80℃干燥24h。再次置于刚玉坩埚,在氧气气氛下750℃煅烧4h,随炉冷却至室温。研磨筛分后,得到 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ 单晶型正极材料。

[0046] 实施例9:

[0047] 分别称取18.9912g  $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}(\text{OH})_2$ 前驱体、5.8707g  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和3.6127g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $n(\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 74:26$ ,  $\text{Li/Me} = 1.15:1$ 。放入研钵中研磨混合,待粉末混合均匀后置于坩埚,并移入通有氧气的气氛炉中进行分段煅烧,以5℃/min的升温速率先升温至500℃保温4h,然后升温至750℃保温5h,继续升温至850℃保温15h,最后随炉冷却至室温。经破碎研磨过300目筛得到三元正极材料。称取4g正极材料置于烧杯中,加入100mL去离子水,料液比为1:25,搅拌均匀后测pH值,继续搅拌30min后静置,直至溶液完全分层,倒掉上层溶液并加入100mL去离子水搅拌均匀后再次测pH值。反复洗涤3次后进行抽滤,将滤饼放入真空干燥箱中80℃干燥24h。再次置于刚玉坩埚,在氧气气氛下750℃煅烧4h,随炉冷却至室温。研磨筛分后,得到 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ 单晶型正极材料。

[0048] 实施例10:

[0049] 分别称取18.9912g  $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}(\text{OH})_2$ 前驱体、6.3812g  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和3.9268g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $n(\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 74:26$ ,  $\text{Li/Me} = 1.25:1$ 。放入研钵中研磨混合,待粉末混合均匀后置于坩埚,并移入通有氧气的气氛炉中进行分段煅烧,以5℃/min的升温速率先升温至500℃保温4h,然后升温至750℃保温5h,继续升温至850℃保温15h,最后随炉冷却至室温。经破碎研磨过300目筛得到三元正极材料。称取4g正极材料置于烧杯中,加入100mL去离子水,料液比为1:25,搅拌均匀后测pH值,继续搅拌30min后静置,直至溶液完全分层,倒掉

上层溶液并加入100mL去离子水搅拌均匀后再次测pH值。反复洗涤3次后进行抽滤,将滤饼放入真空干燥箱中80℃干燥24h。再次置于刚玉坩埚,在氧气气氛下750℃煅烧4h,随炉冷却至室温。研磨筛分后,得到 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ 单晶型正极材料。

[0050] 实施例11:

[0051] 分别称取18.9912g $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}(\text{OH})_2$ 前驱体、7.6574g  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和4.7122g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $n(\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 74 : 26$ ,  $\text{Li/Me} = 1.5 : 1$ 。放入研钵中研磨混合,待粉末混合均匀后置于坩埚,并移入通有氧气的气氛炉中进行分段煅烧,以5℃/min的升温速率先升温至500℃保温4h,然后升温至750℃保温5h,继续升温至850℃保温15h,最后随炉冷却至室温。经破碎研磨过300目筛得到三元正极材料。称取4g正极材料置于烧杯中,加入100mL去离子水,料液比为1:25,搅拌均匀后测pH值,继续搅拌30min后静置,直至溶液完全分层,倒掉上层溶液并加入100mL去离子水搅拌均匀后再次测pH值。反复洗涤3次后进行抽滤,将滤饼放入真空干燥箱中80℃干燥24h。再次置于刚玉坩埚,在氧气气氛下750℃煅烧4h,随炉冷却至室温。研磨筛分后,得到 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ 单晶型正极材料。

[0052] 实施例12:

[0053] 分别称取9.4956g $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}(\text{OH})_2$ 前驱体、5.0355g  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和1.6799g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $n(\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 84 : 16$ ,  $\text{Li/Me} = 1.6 : 1$ 。放入研钵中研磨混合,待粉末混合均匀后置于坩埚,并移入通有氧气的气氛炉中进行分段煅烧,以5℃/min的升温速率先升温至500℃保温4h,然后升温至750℃保温5h,继续升温至850℃保温15h,最后随炉冷却至室温。经破碎研磨过300目筛得到三元正极材料。称取4g正极材料置于烧杯中,加入100mL去离子水,料液比为1:25,搅拌均匀后测pH值,继续搅拌30min后静置,直至溶液完全分层,倒掉上层溶液并加入100mL去离子水搅拌均匀后再次测pH值。反复洗涤3次后进行抽滤,将滤饼放入真空干燥箱中80℃干燥24h。再次置于刚玉坩埚,在氧气气氛下750℃煅烧4h,随炉冷却至室温。研磨筛分后,得到 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ 单晶型正极材料。

[0054] 实施例13:

[0055] 分别称取9.4956g $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}(\text{OH})_2$ 前驱体、5.3502g  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和1.7849g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $n(\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 84 : 16$ ,  $\text{Li/Me} = 1.7 : 1$ 。放入研钵中研磨混合,待粉末混合均匀后置于坩埚,并移入通有氧气的气氛炉中进行分段煅烧,以5℃/min的升温速率先升温至500℃保温4h,然后升温至750℃保温5h,继续升温至850℃保温15h,最后随炉冷却至室温。经破碎研磨过300目筛得到三元正极材料。称取4g正极材料置于烧杯中,加入100mL去离子水,料液比为1:25,搅拌均匀后测pH值,继续搅拌30min后静置,直至溶液完全分层,倒掉上层溶液并加入100mL去离子水搅拌均匀后再次测pH值。反复洗涤3次后进行抽滤,将滤饼放入真空干燥箱中80℃干燥24h。再次置于刚玉坩埚,在氧气气氛下750℃煅烧4h,随炉冷却至室温。研磨筛分后,得到 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ 单晶型正极材料。

[0056] 实施例14:

[0057] 分别称取9.4956g $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}(\text{OH})_2$ 前驱体、5.6649g  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和1.8899g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $n(\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 84 : 16$ ,  $\text{Li/Me} = 1.8 : 1$ 。放入研钵中研磨混合,待粉末混合均匀后置于坩埚,并移入通有氧气的气氛炉中进行分段煅烧,以5℃/min的升温速率先升温至500℃保温4h,然后升温至750℃保温5h,继续升温至850℃保温15h,最后随炉冷却至室温。经破碎研磨过300目筛得到三元正极材料。称取4g正极材料置于烧杯中,加入100mL去离



子水,料液比为1:25,搅拌均匀后测pH值,继续搅拌30min后静置,直至溶液完全分层,倒掉上层溶液并加入100mL去离子水搅拌均匀后再次测pH值。反复洗涤3次后进行抽滤,将滤饼放入真空干燥箱中80℃干燥24h。再次置于刚玉坩埚,在氧气气氛下750℃煅烧4h,随炉冷却至室温。研磨筛分后,得到 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ 单晶型正极材料。

[0058] 实施例15:

[0059] 分别称取9.4956g $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}(\text{OH})_2$ 前驱体、5.9796g  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和1.9949g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , $n(\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 84:16$ , $\text{Li/Me} = 1.9:1$ 。放入研钵中研磨混合,待粉末混合均匀后置于坩埚,并移入通有氧气的气氛炉中进行分段煅烧,以5℃/min的升温速率先升温至500℃保温4h,然后升温至750℃保温5h,继续升温至850℃保温15h,最后随炉冷却至室温。经破碎研磨过300目筛得到三元正极材料。称取4g正极材料置于烧杯中,加入100mL去离子水,料液比为1:25,搅拌均匀后测pH值,继续搅拌30min后静置,直至溶液完全分层,倒掉上层溶液并加入100mL去离子水搅拌均匀后再次测pH值。反复洗涤3次后进行抽滤,将滤饼放入真空干燥箱中80℃干燥24h。再次置于刚玉坩埚,在氧气气氛下750℃煅烧4h,随炉冷却至室温。研磨筛分后,得到 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ 单晶型正极材料。

[0060] 对比例1:

[0061] 分别称取18.9912g $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}(\text{OH})_2$ 前驱体、5.3602g  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和3.2985g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , $n(\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 74:26$ , $\text{Li/Me} = 1.05:1$ 。放入研钵中研磨混合,待粉末混合均匀后置于坩埚,并移入通有氧气的气氛炉中进行分段煅烧,以5℃/min的升温速率先升温至500℃保温4h,然后升温至750℃保温5h,继续升温至850℃保温15h,最后随炉冷却至室温。经破碎研磨过300目筛得到三元正极材料,得到 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ 正极材料为多晶材料。

[0062] 对比例2:

[0063] 分别称取18.9912g $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}(\text{OH})_2$ 前驱体、5.3602g  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和3.2985g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , $n(\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 74:26$ , $\text{Li/Me} = 1.05:1$ 。放入研钵中研磨混合,待粉末混合均匀后置于坩埚,并移入通有氧气的气氛炉中进行分段煅烧,以5℃/min的升温速率先升温至500℃保温4h,然后升温至750℃保温5h,继续升温至850℃保温15h,最后随炉冷却至室温。经破碎研磨过300目筛得到三元正极材料。称取4g正极材料置于烧杯中,加入100mL去离子水,料液比为1:25,搅拌均匀后测pH值,继续搅拌10min后静置,直至溶液完全分层,进行抽滤。将滤饼放入真空干燥箱中80℃干燥24h。研磨筛分后,得到 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ 正极材料为多晶材料。

[0064] 对比例3:

[0065] 分别称取18.9912g $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}(\text{OH})_2$ 前驱体、5.3602g  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和3.2985g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , $n(\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 74:26$ , $\text{Li/Me} = 1.05:1$ 。放入研钵中研磨混合,待粉末混合均匀后置于坩埚,并移入通有氧气的气氛炉中进行分段煅烧,以5℃/min的升温速率先升温至500℃保温4h,然后升温至750℃保温5h,继续升温至850℃保温15h,最后随炉冷却至室温。经破碎研磨过300目筛得到三元正极材料。称取4g正极材料置于烧杯中,加入100mL去离子水,料液比为1:25,搅拌均匀后测pH值,继续搅拌30min后静置,直至溶液完全分层,倒掉上层溶液并加入100mL去离子水搅拌均匀后再次测pH值。直至溶液完全分层,进行抽滤。将滤饼放入真空干燥箱中80℃干燥24h。研磨筛分后,得到 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ 正极材料为多

晶材料。

[0066] 对比例4:

[0067] 分别称取18.9912g $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}(\text{OH})_2$ 前驱体、5.3602g  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和3.2985g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $n(\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 74:26$ ,  $\text{Li}/\text{Me} = 1.05:1$ 。放入研钵中研磨混合,待粉末混合均匀后置于坩埚,并移入通有氧气的气氛炉中进行分段煅烧,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率先升温至 $500^\circ\text{C}$ 保温4h,然后升温至 $750^\circ\text{C}$ 保温5h,继续升温至 $850^\circ\text{C}$ 保温15h,最后随炉冷却至室温。经破碎研磨过300目筛得到三元正极材料。称取4g正极材料置于烧杯中,加入100mL去离子水,料液比为1:25,搅拌均匀后测pH值,继续搅拌10min后静置,直至溶液完全分层,倒掉上层溶液并加入100mL去离子水搅拌均匀后再次测pH值。反复洗涤3次后进行抽滤,将滤饼放入真空干燥箱中 $80^\circ\text{C}$ 干燥24h。研磨筛分后,得到 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ 正极材料为多晶材料。

[0068] 对比例5:

[0069] 分别称取18.9912g $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}(\text{OH})_2$ 前驱体、5.3602g  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和3.2985g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $n(\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 74:26$ ,  $\text{Li}/\text{Me} = 1.05:1$ 。放入研钵中研磨混合,待粉末混合均匀后置于坩埚,并移入通有氧气的气氛炉中进行分段煅烧,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率先升温至 $500^\circ\text{C}$ 保温4h,然后升温至 $750^\circ\text{C}$ 保温5h,继续升温至 $850^\circ\text{C}$ 保温15h,最后随炉冷却至室温。经破碎研磨过300目筛得到三元正极材料。称取4g正极材料置于烧杯中,加入100mL去离子水,料液比为1:25,搅拌均匀后测pH值,继续搅拌30min后静置,直至溶液完全分层,倒掉上层溶液并加入100mL去离子水搅拌均匀后再次测pH值。反复洗涤3次后进行抽滤,将滤饼放入真空干燥箱中 $80^\circ\text{C}$ 干燥24h。研磨筛分后,得到 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ 正极材料为多晶材料。

[0070] 对比例6:

[0071] 分别称取9.4956g $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}(\text{OH})_2$ 前驱体、3.3045g  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和1.1024g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $n(\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 84:16$ ,  $\text{Li}/\text{Me} = 1.05:1$ 。放入研钵中研磨混合,待粉末混合均匀后置于坩埚,并移入通有氧气的气氛炉中进行分段煅烧,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率先升温至 $500^\circ\text{C}$ 保温4h,然后升温至 $750^\circ\text{C}$ 保温5h,继续升温至 $830^\circ\text{C}$ 保温20h,最后随炉冷却至室温。经破碎研磨过300目筛得到三元正极材料。称取4g正极材料置于烧杯中,加入100mL去离子水,料液比为1:25,搅拌均匀后测pH值,继续搅拌30min后静置,直至溶液完全分层,倒掉上层溶液并加入100mL去离子水搅拌均匀后再次测pH值。反复洗涤3次后进行抽滤,将滤饼放入真空干燥箱中 $80^\circ\text{C}$ 干燥24h。再次置于刚玉坩埚,在氧气气氛下 $750^\circ\text{C}$ 煅烧4h,随炉冷却至室温。研磨筛分后,得到 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ 正极材料为多晶材料。

[0072] 对比例7:

[0073] 分别称取9.4956g $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}(\text{OH})_2$ 前驱体、3.3045g  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和1.1024g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $n(\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 84:16$ ,  $\text{Li}/\text{Me} = 1.05:1$ 。放入研钵中研磨混合,待粉末混合均匀后置于坩埚,并移入通有氧气的气氛炉中进行分段煅烧,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率先升温至 $500^\circ\text{C}$ 保温4h,然后升温至 $780^\circ\text{C}$ 保温14h,最后随炉冷却至室温。经破碎研磨过300目筛得到三元正极材料。称取4g正极材料置于烧杯中,加入100mL去离子水,料液比为1:25,搅拌均匀后测pH值,继续搅拌30min后静置,直至溶液完全分层,倒掉上层溶液并加入100mL去离子水搅拌均匀后再次测pH值。反复洗涤3次后进行抽滤,将滤饼放入真空干燥箱中 $80^\circ\text{C}$ 干燥

24h。再次置于刚玉坩埚,在氧气气氛下750℃煅烧4h,随炉冷却至室温。研磨筛分后,得到 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ 正极材料为多晶材料。

[0074] 对比例8:

[0075] 分别称取18.9912g $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}(\text{OH})_2$ 前驱体、5.3602g  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和3.2985g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , $n(\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 74 : 26$ , $\text{Li/Me} = 1.05 : 1$ 。放入研钵中研磨混合,待粉末混合均匀后置于坩埚,并移入通有氧气的气氛炉中进行分段煅烧,以5℃/min的升温速率先升温至500℃保温4h,然后升温至750℃保温5h,继续升温至850℃保温15h,最后随炉冷却至室温。经破碎研磨过300目筛得到三元正极材料。称取4g正极材料置于烧杯中,加入100mL去离子水,料液比为1:25,搅拌均匀后测pH值,继续搅拌30min后静置,直至溶液完全分层,倒掉上层溶液并加入100mL去离子水搅拌均匀后再次测pH值。反复洗涤3次后进行抽滤,将滤饼放入真空干燥箱中80℃干燥24h。再次置于刚玉坩埚,在氧气气氛下750℃煅烧4h,随炉冷却至室温。研磨筛分后,得到 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ 正极材料为多晶材料。

[0076] 对比例9:

[0077] 参考实施例4,不同之处在于用硫酸锂替代碳酸锂。

[0078] 将上述实施例1~15和对比例1~8制得的正极材料制作成2032型扣式模拟电池测试其电化学性能。具体步骤如下:(1)按质量比80:10:10分别称取活性物质、导电乙炔黑和聚偏氟乙烯(PVDF),先将PVDF溶解于适量的N-甲基吡咯烷酮(NMP)中,然后将混合均匀的活性物质和乙炔黑粉末加入到NMP中搅拌均匀制成浆料;(2)将浆料均匀涂敷于铝箔基体上,将湿电极放入真空干燥箱内,80℃干燥12h;(3)在干燥的真空手套箱中,组装模拟电池,电化学性能测试结果如表1。

[0079] 表1实施例1~15和对比例1~8正极材料的电化学性能(2.8~4.5V)

|               | 0.2C 首次放电比容量<br>/mAh/g | 首次充放电效率/% | 1.0C 首次放电比容量<br>/mAh/g | 循环 100 周<br>放电比容量<br>/mAh/g | 容量保持率/% |
|---------------|------------------------|-----------|------------------------|-----------------------------|---------|
| 实施例 1         | 170.9                  | 74.2      | 145.4                  | 83.4                        | 57.3    |
| 实施例 2         | 172.1                  | 75.0      | 149.2                  | 93.5                        | 62.7    |
| 实施例 3         | 177.0                  | 77.9      | 164.3                  | 146.4                       | 89.1    |
| 实施例 4         | 182.0                  | 80.1      | 172.9                  | 106.4                       | 61.5    |
| 实施例 5         | 163.2                  | 72.4      | 140.2                  | 114.0                       | 81.3    |
| 实施例 6         | 162.4                  | 71.0      | 141.2                  | 98.8                        | 70.0    |
| 实施例 7         | 185.7                  | 77.9      | 173.5                  | 122.8                       | 70.8    |
| 实施例 8         | 184.2                  | 74.5      | 167.2                  | 102.1                       | 61.1    |
| 实施例 9         | 196.8                  | 82.6      | 170.3                  | 126.1                       | 74.0    |
| 实施例 10        | 196.1                  | 82.4      | 166.6                  | 138.3                       | 83.0    |
| [0080] 实施例 11 | 187.8                  | 76.3      | 163.6                  | 130.7                       | 79.9    |
| 实施例 12        | 198.4                  | 84.1      | 181.3                  | 152.6                       | 84.2    |
| 实施例 13        | 201.8                  | 83.0      | 187.2                  | 162.3                       | 86.7    |
| 实施例 14        | 196.8                  | 82.5      | 181.7                  | 157.2                       | 86.5    |
| 实施例 15        | 195.8                  | 82.8      | 180.9                  | 147.5                       | 81.5    |
| 对比例 1         | 187.3                  | 83.2      | 164.6                  | 123.4                       | 75.0    |
| 对比例 2         | 191.3                  | 79.7      | 172.4                  | 137.2                       | 79.6    |
| 对比例 3         | 199.3                  | 84.8      | 183.7                  | 142.6                       | 77.6    |
| 对比例 4         | 190.6                  | 77.8      | 172.4                  | 147.9                       | 85.8    |
| 对比例 5         | 198.4                  | 82.1      | 167.9                  | 154.2                       | 91.8    |
| 对比例 6         | 210.8                  | 86.0      | 186.8                  | 152.8                       | 81.8    |
| 对比例 7         | 214.4                  | 82.3      | 194.6                  | 151.6                       | 77.9    |
| 对比例 8         | 198.3                  | 77.9      | 183.4                  | 143.8                       | 78.4    |

[0081] 从表1可以看出,选择 $\text{Li/Me}=2:1$ ,  $n(\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 74:26$ 的条件下,实施例1~6的单晶型高镍三元正极材料随着回烧温度的升高,首次放电比容量呈先增加后减小的趋势,首次充放电效率表现出相同的规律。因此煅烧温度优选为 $700 \sim 750^\circ\text{C}$ 。其中实施例3以1C倍率循环100周后,容量保持率达到89.1%;实施例4的首次放电比容量为182.0mAh/g。正极材料颗粒具有单晶形貌,一次颗粒尺寸大多数超过 $3\mu\text{m}$ ,且分散性较好。如图1和2所示。 $\text{Li/Me}$ 的摩尔比为1.05:1,没有后续的水洗和水洗后的煅烧的对比例1除了呈现初始多晶形貌,即一次颗粒团聚成二次颗粒以外,也有少部分的类球状二次颗粒裂开形成一次颗粒的形貌,如图6所示。实施例3的循环稳定性优于对比例1,以及水洗回烧的对比例8,但低于水洗未回烧的对比例5。实施例4和对比例8比较可知, $\text{Li/Me}$ 摩尔比为2:1较1.05:1首次充放效率更高。实施例10和对比例5比较可知,增加水洗后煅烧步骤能让首次充放效率更高。在实施例4的基础上,回烧时间延长为8h,或者水洗时间增至1h,如图3和4所

示,一次颗粒略有团聚,但其首次放电容量得以提升,且实施例7的循环稳定性有所改善。选择 $n(\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 74:26/84:16$ 的熔盐体系, $\text{Li}/\text{Me} = 1.05:1$ 的对比例8为多晶形貌,通过水洗和回烧处理,综合电化学性能优于对比例1。而 $\text{Li}/\text{Me} = 1.15 \sim 1.9:1$ 的正极材料为单晶形貌,如图5和6所示,颗粒分散性较好。实施例12~15的单晶型材料的首次充放电效率和循环稳定性优于对比例7,后者为明显的多晶形貌,且团聚体颗粒之间发生融合,形成更大颗粒尺寸的团聚体颗粒,见图8。其中实施例13的0.2C首次放电比容量为 $201.8\text{mAh/g}$ ,首次充放电效率为83.0%,1C循环100周后,放电比容量可以达到 $162.3\text{mAh/g}$ ,容量保持率为86.7%,如图9所示。从图10可以看出,以10C放电,实施例13的 $159.9\text{mAh/g}$ 容量高于对比例7的 $153.3\text{mAh/g}$ ,且实施例12的 $150.1\text{mAh/g}$ 容量也较接近对比例7。当恢复0.2C放电,实施例12~14材料的容量分别恢复到其初始容量的96.8%、96.2%、92.6%和88.6%,均高于对比例7的86.8%。表明单晶型高镍材料具有良好的倍率性能。图11和12分别为实施例13和对比例7电极片循环100周后的SEM图。可以看出,经过多次充放电循环,具有单晶形貌的颗粒仍然保持完整,排列较为紧密,没有多晶形貌的颗粒存在的明显裂纹。因此,以单晶型高镍正极材料为活性物质的电极结构稳定,从而表现出良好的循环性能,以及高倍率放电循环的可逆性。

[0082] 选择 $\text{LiOH-Li}_2\text{CO}_3$ 混合熔盐作助熔剂,锂配比( $\text{Li}/\text{Me}$ )较为重要,当 $\text{Li}/\text{Me}$ 超过1.15,可以得到单晶型材料。但在合适的工艺条件才能获得具有良好的循环稳定性和倍率性能的单晶材料;当 $\text{Li}/\text{Me}$ 为1.05时,经过一次烧结均得到多晶材料。此外,二次烧结条件和水洗条件也对单晶材料的电化学性能有一定的影响。

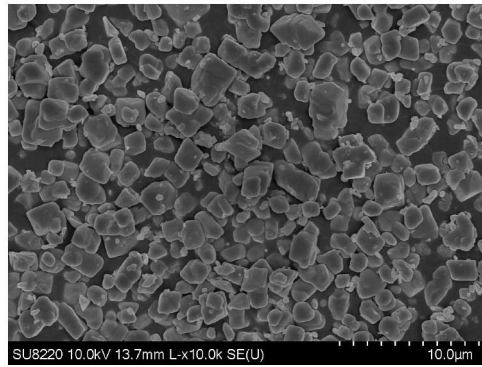


图1

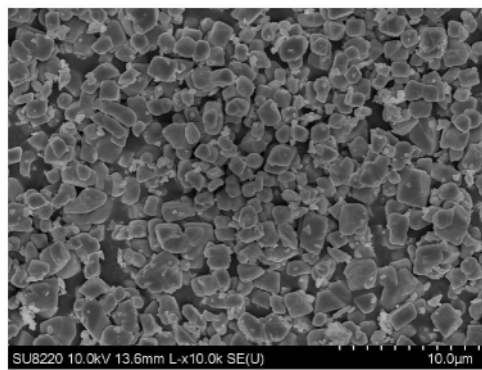


图2

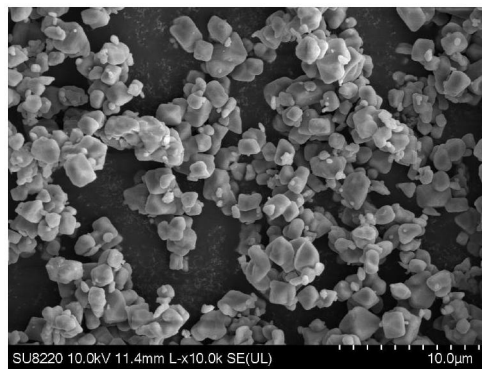


图3

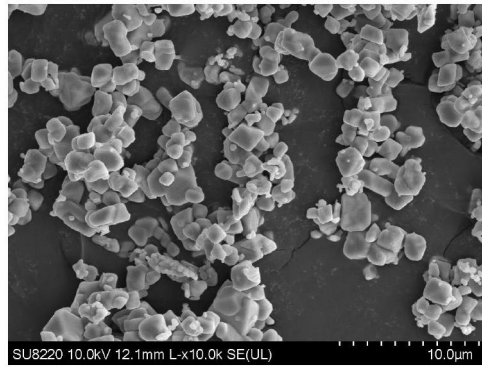


图4

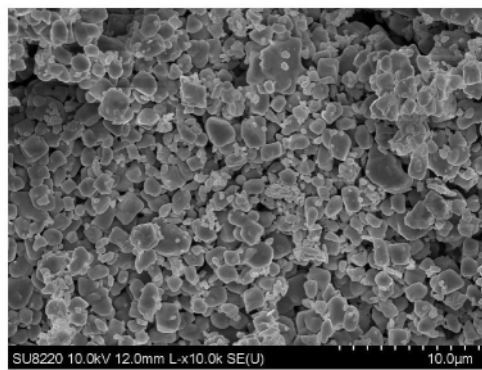


图5

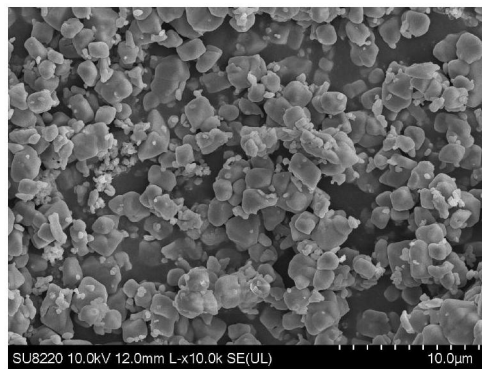


图6

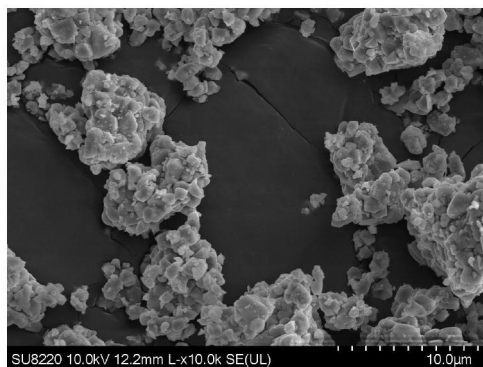


图7

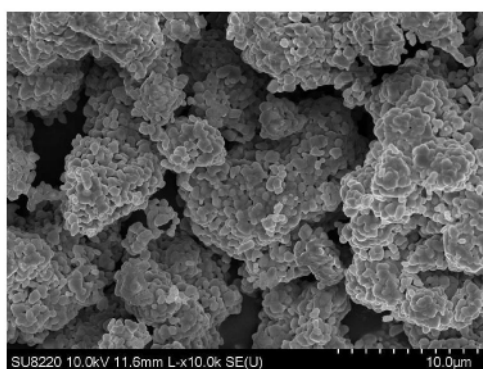


图8

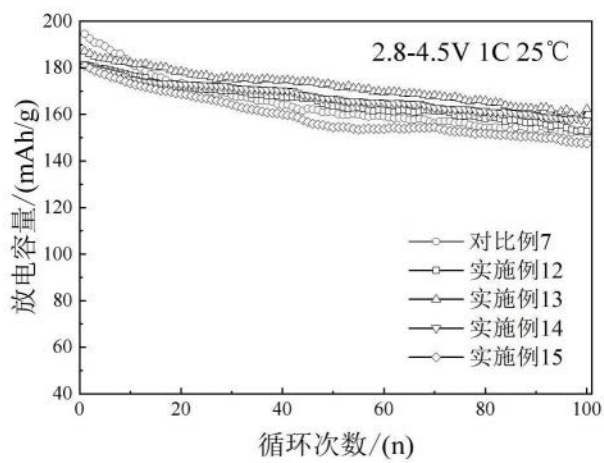


图9



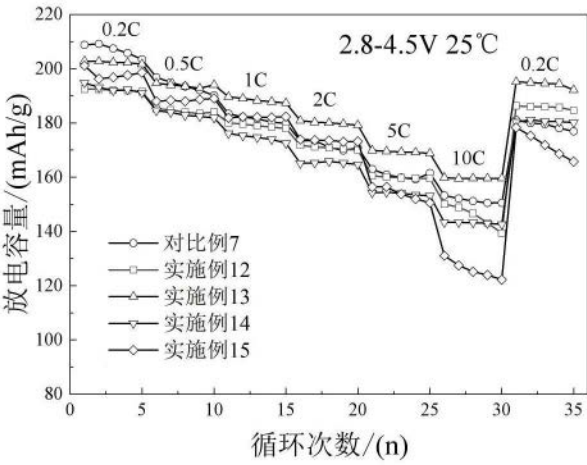


图10

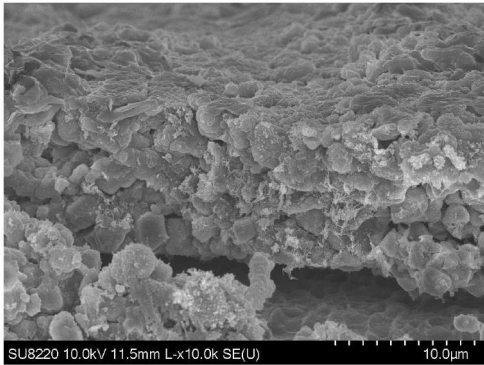


图11

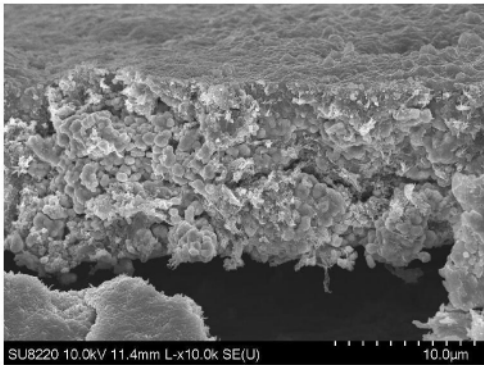


图12