



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115207342 A

(43) 申请公布日 2022. 10. 18

(21) 申请号 202211021091.8

(22) 申请日 2022.08.24

(71) 申请人 北京理工大学

地址 100081 北京市海淀区中关村南大街5号

(72) 发明人 石奇 苏岳锋 陈来 张洪允

聂园林 曹端云 吴锋

(74) 专利代理机构 北京理工大学专利中心

11120

专利代理师 张洁

(51) Int. Cl.

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

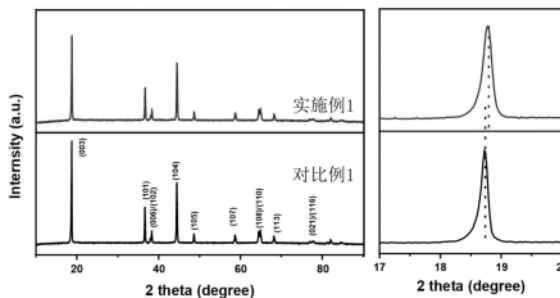
权利要求书1页 说明书7页 附图3页

(54) 发明名称

一种表层具有缺锂缺氧类岩盐相结构的镍钴锰三元正极材料

(57) 摘要

本发明涉及一种表层具有缺锂缺氧类岩盐相结构的镍钴锰三元正极材料,属于化学储能电池技术领域。所述材料通过将镍钴锰三元正极材料加入50℃~70℃的无水乙醇中,保持温度为50~70℃,静置浸渍10min~20min;或将镍钴锰三元正极材料加入pH为2.8~5.5弱酸或中强酸的无水乙醇溶液中,静置浸渍10min~20min;浸渍结束后,无水乙醇洗涤过滤分离得到的固体干燥后,于惰性气体氛围下煅烧后得到。所述材料表层形成的缺锂缺氧类岩盐相结构能够降低表面活性,抑制循环过程中界面副反应和由此导致的过渡金属溶出,提高晶体结构稳定性和电池的循环稳定性,电池容量保持率大大提高;同时,表层缺锂缺氧的二次相结构也能抑制电化学过程中的锂镍混排恶化和不利相变,改善材料的热稳定性。



1. 一种表层具有缺锂缺氧类岩盐相结构的镍钴锰三元正极材料,其特征在于:所述材料通过以下方法制备得到,方法步骤包括:

将镍钴锰三元正极材料加入50℃~70℃的无水乙醇中,保持温度为50~70℃,静置浸渍10min~20min;或将镍钴锰三元正极材料加入pH为2.8~5.5弱酸或中强酸的无水乙醇溶液中,静置浸渍10min~20min;浸渍结束后,无水乙醇洗涤过滤分离得到的固体干燥后,于惰性气体氛围下煅烧,得到一种表层具有缺锂缺氧类岩盐相结构的镍钴锰三元正极材料;

其中,所述镍钴锰三元正极材料的化学式为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < (1-x-y) < 1$;

煅烧温度为480℃~600℃,煅烧时间为5h~10h。

2. 如权利要求1所述的一种表层具有缺锂缺氧类岩盐相结构的镍钴锰三元正极材料,其特征在于:所述镍钴锰三元正极材料由过渡金属氢氧化物前驱体与锂盐经高温固相反应后制备得到。

3. 如权利要求1所述的一种表层具有缺锂缺氧类岩盐相结构的镍钴锰三元正极材料,其特征在于: $0.8 \leq x < 1$ 。

4. 如权利要求1所述的一种表层具有缺锂缺氧类岩盐相结构的镍钴锰三元正极材料,其特征在于:所述弱酸或中强酸为聚丙烯酸、甲酸、油酸或磷酸。

5. 如权利要求1所述的一种表层具有缺锂缺氧类岩盐相结构的镍钴锰三元正极材料,其特征在于:所述弱酸或中强酸的无水乙醇溶液的pH为3~5。

6. 如权利要求1所述的一种表层具有缺锂缺氧类岩盐相结构的镍钴锰三元正极材料,其特征在于:所述极性溶液为磷酸的无水乙醇溶液,浓度为1g/L~3g/L。

7. 如权利要求1所述的一种表层具有缺锂缺氧类岩盐相结构的镍钴锰三元正极材料,其特征在于:静置浸渍时固液比为1g:10~20mL。

8. 如权利要求1所述的一种表层具有缺锂缺氧类岩盐相结构的镍钴锰三元正极材料,其特征在于:煅烧温度为500℃~550℃,煅烧时间为6h~8h,升温速率为1℃/min~2℃/min。

9. 如权利要求1所述的一种表层具有缺锂缺氧类岩盐相结构的镍钴锰三元正极材料,其特征在于:所述表层具有缺锂缺氧类岩盐相结构的厚度为2nm~8nm。

10. 一种锂离子电池,所述电池的正极材料采用如权利要求1~9任意一项所述的一种表层具有缺锂缺氧类岩盐相结构的镍钴锰三元正极材料。

一种表层具有缺锂缺氧类岩盐相结构的镍钴锰三元正极材料

技术领域

[0001] 本发明涉及一种表层具有缺锂缺氧类岩盐相结构的镍钴锰三元正极材料,属于化学储能电池技术领域。

背景技术

[0002] 随着中国“碳达峰”和“碳中和”双碳目标的提出,经济社会绿色转型加快推进。新能源汽车正在逐步取代传统燃油车,相关产业蓬勃发展,其中核心部件动力电池的市场空间广阔。但受制于正极材料较低的比容量,动力电池的能量密度依然是制约性能进一步提升的瓶颈。目前主流的动力电池正极材料为磷酸铁锂和镍钴锰三元材料。尽管磷酸铁锂材料性能稳定,安全性高,但由于质量比容量较低,倍率性能差,长远看来,两者之间镍钴锰三元材料是高性能长续航纯电动汽车用动力电池的主要技术路线。然而,镍钴锰三元正极材料的长期循环稳定性不良,容易发生材料退化,导致性能衰减,另一方面,材料的安全性能不佳,高温下更高镍含量的高镍三元正极材料容易发生释氧放热,对电池安全性能造成严重威胁。这些问题很大程度上限制了其进一步的商业化。

[0003] 传统改性工艺多着眼于表面包覆、体相掺杂等手段,通过引入异相元素或结构来增强材料的表界面和结构稳定性。这些手段虽然能够有效提升材料电化学性能,但往往需要对材料进行复杂的二次处理,工艺繁琐,重复性差,且改性介质存在后期失效可能,难以实现多批次稳定出料。中国专利申请CN110054226A公开了一种低表面残碱镍钴锰三元正极材料的制备方法,通过将镍钴锰三元正极材料加入硼酸或柠檬酸的乙醇溶液中,搅拌、冲洗、氧气氛围下二次煅烧后得到了低表面残碱的镍钴锰三元正极材料,材料的一致性虽然得到一定程度的提升,但其电化学性能及稳定性仍有待进一步提高。

发明内容

[0004] 有鉴于此,本发明的目的在于提供一种表层具有缺锂缺氧类岩盐相结构的镍钴锰三元正极材料。

[0005] 为实现上述目的,本发明的技术方案如下:

[0006] 一种表层具有缺锂缺氧类岩盐相结构的镍钴锰三元正极材料,所述材料通过以下方法制备得到,方法步骤包括:

[0007] 将镍钴锰三元正极材料加入50℃~70℃的无水乙醇中,保持温度为50~70℃,静置浸渍10min~20min;或将镍钴锰三元正极材料加入pH为2.8~5.5弱酸或中强酸的无水乙醇溶液中,静置浸渍10min~20min;

[0008] 浸渍结束后,无水乙醇洗涤过滤分离得到的固体干燥后,于惰性气体氛围下煅烧,得到一种表层具有缺锂缺氧类岩盐相结构的镍钴锰三元正极材料;

[0009] 其中,所述镍钴锰三元正极材料的化学式为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$, $0 < x < 1, 0 < y < 1, 0 < (1-x-y) < 1$;

[0010] 煅烧温度为480℃~600℃,煅烧时间为5h~10h。

[0011] 优选的,所述镍钴锰三元正极材料由过渡金属氢氧化物前驱体与锂盐经高温固相反应后制备得到。

[0012] 优选的, $0.8 \leq x < 1$ 。

[0013] 优选的,所述弱酸或中强酸为聚丙烯酸、甲酸、油酸或磷酸。

[0014] 优选的,所述弱酸或中强酸的无水乙醇溶液的pH为3~5。

[0015] 优选的,所述极性溶液为磷酸的无水乙醇溶液,浓度为1g/L~3g/L。

[0016] 优选的,静置浸渍时固液比为1g:10~20mL。

[0017] 优选的,煅烧温度为500℃~550℃,煅烧时间为6h~8h,升温速率为1℃/min~2℃/min。

[0018] 优选的,所述表层具有缺锂缺氧类岩盐相结构的厚度为2nm~8nm。

[0019] 一种锂离子电池,所述电池的正极材料采用本发明所述的一种表层具有缺锂缺氧类岩盐相结构的镍钴锰三元正极材料。

[0020] 有益效果

[0021] 本发明提供了一种表层具有缺锂缺氧类岩盐相结构的镍钴锰三元正极材料,所述材料通过将镍钴锰三元正极材料加入50℃~70℃的无水乙醇或pH为2.8~5.5的极性溶液中,静置浸渍、干燥后,在惰性气体氛围下进行煅烧后得到。材料表层发生重构,形成的缺锂缺氧类岩盐相结构能够降低表面活性,抑制循环过程中界面副反应和由此导致的过渡金属溶出,提高晶体结构稳定性和电池的循环稳定性,电池容量保持率大大提高;同时,表层缺锂缺氧的二次相结构也能抑制电化学过程中的锂镍混排恶化和不利相变,并延迟材料释氧放热的温度,改善了材料的热稳定性。

[0022] 本发明提供了一种表层具有缺锂缺氧类岩盐相结构的镍钴锰三元正极材料,镍钴锰三元正极材料表层层状结构均匀地转变为缺锂缺氧的类岩盐相结构(二次相),该种由层状演变成的二次相能够使得体相-表层相两相结合更为紧密,避免了常规掺杂或包覆改性时不同相结构之间的界面应力。特别是在高镍体系表面Ni³⁺活性显著增强的情况下,这种界面稳定效应尤为重要。

[0023] 本发明提供了一种表层具有缺锂缺氧类岩盐相结构的镍钴锰三元正极材料,所述材料在制备过程中通过控制浸渍及煅烧条件,能够特定地调控构造二次相的厚度,分布和化学成分(如类岩盐相中的含锂程度)。所述方法工艺简单、稳定,易于产业化。

[0024] 本发明提供了一种锂离子电池,所述电池正极材料采用本发明所述的表层具有缺锂缺氧类岩盐相结构的镍钴锰三元正极材料,类岩盐相而非纯岩盐相的构造可保证电池在充放电过程中锂离子传输通道的通畅,有利于锂离子在界面的传输,提升材料倍率性能。同时,构造的二次相富含氧空位,能够拔高材料释氧能垒,延迟释氧放热温度,组装成的电池安全性能得到提高。

附图说明

[0025] 图1为对比例1和实施例1所述材料的X射线衍射(XRD)图。

[0026] 图2为对比例1所述材料的扫描电子显微镜(SEM)图。

[0027] 图3为实施例1所述材料的SEM图。

[0028] 图4为实施例1所述材料的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)图。

[0029] 图5为对比例1和实施例1所述材料的电化学性能测试结果对比图。

[0030] 图6为对比例1和实施例1所述材料的差式扫描量热 (DSC) 测试中放热温度与放热量的结果对比图。

具体实施方式

[0031] 为更好理解本发明,下面结合具体实施例对本发明做进一步详细描述。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。另外,在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值,这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说,各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间,以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围,这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

[0032] 以下实施例或对比例中,所用到的材料表征分析方法如下:

[0033] (1) X射线衍射 (XRD) 测试: X射线衍射仪,仪器型号是Rigaku Ultima IV,日本。

[0034] (2) 扫描电子显微镜 (SEM) 测试: 扫描电子显微镜,仪器型号是FEI Quanta,荷兰。

[0035] (3) 高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 测试: 高分辨透射电子显微镜,仪器型号是JEOL JEM-2100,日本。

[0036] (4) 差示扫描量热 (DSC) 测试: 差示扫描量热仪,仪器型号是DSC214Polyma,德国。

[0037] (5) CR2025钮扣电池的组装及测试: 将正极材料(实施例制备得到的终产物)、乙炔黑、聚偏氟乙烯 (PVDF) 按照8:1:1的质量比制成浆料并涂覆在铝箔上,用裁片机将烘干的负载浆料的铝箔裁成直径约为1cm的小圆片用作正极,以金属锂片作为负极、Celgard2500为隔膜、1M的碳酸酯溶液为电解液(其中,溶剂是体积比为1:1:1的碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯和碳酸甲乙酯的混合溶液,溶质是 LiPF_6),在氩气氛围手套箱内组装成CR2025钮扣电池。充放电电流密度 $1C=200\text{mA/g}$,使用充放电测试仪型号是Land CT2100A,中国。

[0038] 对比例1

[0039] (1) 按照摩尔比 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=8:1:1$ 分别称取六水合硫酸镍,一水合硫酸钴,七水合硫酸锰420.56g、56.22g和33.804g,配制金属离子总浓度为 2mol/L 的金属盐溶液1L。

[0040] (2) 称取NaOH粉末160g,加入去离子水配制成 4mol/L 的NaOH溶液1L,取质量分数为30%的氨水溶液50mL,加入去离子水配制成1L的氨水溶液。

[0041] (3) 向共沉淀反应釜中加入1L去离子水作为反应基底液,通过蠕动泵将配置好的金属盐溶液,NaOH溶液和氨水溶液以 200mL/h 的速率连续缓慢泵入Ar气氛的反应釜中。控制底液pH为11,温度为 55°C ,搅拌速率为 600r/min 。进料结束随即进行陈化12h。陈化后过滤物料,用去离子水反复洗至中性,置于 80°C 烘箱干燥10h,得到前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 。将前驱体与 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 按摩尔比1:1.05在无水乙醇中分散混合至乙醇完全挥发,转移至 O_2 气氛的管式炉中,先在 550°C 下预烧5h,接着升温至 750°C 保温15h后,自然冷却至室温,得到一种镍钴锰三元正极材料, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 。

[0042] 实施例1

[0043] 将磷酸加入无水乙醇中,搅拌溶解至pH值稳定在 $3.8\sim 4.1$,得到磷酸乙醇溶液。将10g对比例1所述 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 粉末加入100mL的磷酸乙醇溶液中,静置浸渍15min后,无水乙醇洗涤过滤分离出固体,置于 80°C 烘箱中干燥10h;得到的固体粉末转移至管式炉

中,Ar气氛保护下,以2°C/min的升温速率加热至500°C煅烧6h使表面发生重构,煅烧结束后自然冷却,得到一种表层具有缺锂缺氧类岩盐相结构的镍钴锰三元正极材料。

[0044] 对比例1和实施例1所述材料的XRD测试结果如图1所示,从XRD衍射谱中可知,对比例1和实施例1所述材料均为典型的 α -NaFeO₂相,属于R-3m群。(003)/(104)比值均高于1.2,呈现出良好的层状结构。不同的是,实施例1所述材料在 $\theta=18\sim 20^\circ$ 范围内的(003)峰相对比例1所述材料,向高角度偏移,说明实施例1所述材料锂层中确有部分Li⁺脱出,造成晶体沿c轴方向一定程度的收缩。

[0045] 对比例1和实施例1所述材料的SEM测试结果如图2-3所示,从图中看出,相比于对比例1所述材料,实施例1所述材料表面更为光滑,表层附着的残碱杂质层被除去,但颗粒形貌未发生破坏,仍是完整的一次颗粒团聚而成的球状二次颗粒。

[0046] 实施例1所述材料的HRTEM测试结果如图4所示,结果表明,实施例1所述材料表层结构显著区别于体相结构,内部体相呈现规则的层状结构排列,而距表层<10nm的区域内,原子排列有明显差异,是接近于NiO的类岩盐相,厚度约5nm。

[0047] 图5为对比例1和实施例1所述材料组装成的纽扣电池在2.8~4.3V截止电压区间内以1C倍率循环的电化学数据对比。对比例1所述未改性材料首周1C放电比容量为188.2mAh/g,50周循环保持率为90.4%。实施例1所述材料首周1C放电比容量为191.4mAh/g,50周循环保持率为95.1%。

[0048] 图6为对比例1和实施例1所述材料的DSC测试结果,相比于对比例1所述材料,实施例1所述材料的放热温度由212°C延迟至248°C,放热量由1462J/g降低至651J/g,材料的热稳定性增强,有利于电池本征安全性的提高。

[0049] 实施例2

[0050] 将聚丙烯酸加入无水乙醇中,搅拌溶解至pH值稳定在4.8~5,得到聚丙烯酸乙醇溶液。将10g对比例1所述LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂粉末加入100mL的聚丙烯酸乙醇溶液中,静置浸渍15min后,无水乙醇洗涤过滤分离出固体,置于80°C烘箱中干燥10h;得到的固体粉末转移至管式炉中,Ar气氛保护下,以2°C/min的升温速率加热至530°C煅烧7h使表面发生重构,煅烧结束后自然冷却,得到一种表层具有缺锂缺氧类岩盐相结构的镍钴锰三元正极材料。

[0051] XRD测试结果表明,所述材料为典型的 α -NaFeO₂相,属于R-3m群。(003)/(104)比值高于1.2,呈现出良好的层状结构;在 $\theta=18\sim 20^\circ$ 范围内的(003)峰向高角度偏移,说明本实施例所述材料锂层中确有部分Li⁺脱出,造成晶体沿c轴方向一定程度的收缩。

[0052] SEM测试结果表明,所述材料表面光滑,表层附着的残碱杂质层被除去,但颗粒形貌未发生破坏,仍是完整的一次颗粒团聚而成的球状二次颗粒。

[0053] HRTEM测试结果表明,所述材料表层结构显著区别于体相结构,内部体相呈现规则的层状结构排列,而距表层<10nm的区域内,原子排列有明显差异,是接近于NiO的类岩盐相,厚度约为8nm。

[0054] 所组装的电池在2.8~4.3V截止电压区间内以1C倍率循环,首周1C放电比容量为185mAh/g,50周循环保持率为92%。

[0055] DSC测试结果表明,所述材料的放热温度为231°C,放热量为1050J/g。

[0056] 实施例3

[0057] 将磷酸加入无水乙醇中,搅拌溶解至pH值稳定在3.8~4.1,得到磷酸乙醇溶液。将

10g对比例1所述 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 粉末加入100mL的磷酸乙醇溶液中,静置浸渍20min后,无水乙醇洗涤过滤分离出固体,置于80℃烘箱中干燥10h;得到的固体粉末转移至管式炉中,Ar气氛保护下,以2℃/min的升温速率加热至550℃煅烧8h使表面发生重构,煅烧结束后自然冷却,得到一种表层具有缺锂缺氧类岩盐相结构的镍钴锰三元正极材料。

[0058] XRD测试结果表明,所述材料为典型的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 相,属于R-3m群。(003)/(104)比值高于1.2,呈现出良好的层状结构;在 $\theta=18\sim 20^\circ$ 范围内的(003)峰向高角度偏移,说明本实施例所述材料锂层中确有部分 Li^+ 脱出,造成晶体沿c轴方向一定程度的收缩。

[0059] SEM测试结果表明,所述材料表面光滑,表层附着的残碱杂质层被除去,但颗粒形貌未发生破坏,仍是完整的一次颗粒团聚而成的球状二次颗粒。

[0060] HRTEM测试结果表明,所述材料表层结构显著区别于体相结构,内部体相呈现规则的层状结构排列,而距表层 $<10\text{nm}$ 的区域内,原子排列有明显差异,是接近于NiO的类岩盐相,厚度约为10nm。

[0061] 所组装的电池在2.8~4.3V截止电压区间内以1C倍率循环,首周1C放电比容量为182mAh/g,50周循环保持率为93.1%。

[0062] DSC测试结果表明,所述材料的放热温度为241℃,放热量为785J/g。

[0063] 实施例4

[0064] 将10g对比例1所述 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 粉末加入100mL温度为60℃的乙醇溶液中,保持温度恒定为60℃静置浸渍20min后,无水乙醇洗涤过滤分离出固体,置于80℃烘箱中干燥10h;得到的固体粉末转移至管式炉中,Ar气氛保护下,以2℃/min的升温速率加热至500℃煅烧6h使表面发生重构,煅烧结束后自然冷却,得到一种表层具有缺锂缺氧类岩盐相结构的镍钴锰三元正极材料。

[0065] XRD测试结果表明,所述材料为典型的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 相,属于R-3m群。(003)/(104)比值高于1.2,呈现出良好的层状结构;在 $\theta=18\sim 20^\circ$ 范围内的(003)峰向高角度偏移,说明本实施例所述材料锂层中确有部分 Li^+ 脱出,造成晶体沿c轴方向一定程度的收缩。

[0066] SEM测试结果表明,所述材料表面光滑,表层附着的残碱杂质层被除去,但颗粒形貌未发生破坏,仍是完整的一次颗粒团聚而成的球状二次颗粒。

[0067] HRTEM测试结果表明,所述材料表层结构显著区别于体相结构,内部体相呈现规则的层状结构排列,而距表层 $<10\text{nm}$ 的区域内,原子排列有明显差异,是接近于NiO的类岩盐相,厚度约为2nm。

[0068] 所组装的电池在2.8~4.3V截止电压区间内以1C倍率循环,首周1C放电比容量为190mAh/g,50周循环保持率为92.3%。

[0069] DSC测试结果表明,所述材料的放热温度为221℃,放热量为1231J/g。

[0070] 实施例5

[0071] 将甲酸加入无水乙醇中,搅拌溶解至pH值稳定在2.8~3.3,得到甲酸的乙醇溶液。将10g对比例1所述 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 粉末加入100mL的甲酸乙醇溶液中,静置浸渍15min后,无水乙醇洗涤过滤分离出固体,置于80℃烘箱中干燥10h;得到的固体粉末转移至管式炉中,Ar气氛保护下,以2℃/min的升温速率加热至600℃煅烧10h使表面发生重构,煅烧结束后自然冷却,得到一种表层具有缺锂缺氧类岩盐相结构的镍钴锰三元正极材料。

[0072] XRD测试结果表明,所述材料为典型的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 相,属于R-3m群。(003)/(104)比值

高于1.2,呈现出良好的层状结构;在 $\theta=18\sim 20^\circ$ 范围内的(003)峰向高角度偏移,说明本实施例所述材料锂层中确有部分 Li^+ 脱出,造成晶体沿c轴方向一定程度的收缩。

[0073] SEM测试结果表明,所述材料表面光滑,表层附着的残碱杂质层被除去,但颗粒形貌未发生破坏,仍是完整的一次颗粒团聚而成的球状二次颗粒。

[0074] HRTEM测试结果表明,所述材料表层结构显著区别于体相结构,内部体相呈现规则的层状结构排列,而距表层 $<10\text{nm}$ 的区域内,原子排列有明显差异,是接近于 NiO 的类岩盐相,厚度约 8nm 。

[0075] 所组装的电池在 $2.8\sim 4.3\text{V}$ 截止电压区间内以1C倍率循环,首周1C放电比容量为 189mAh/g ,50周循环保持率为 93.6% 。

[0076] DSC测试结果表明,所述材料的放热温度为 235°C ,放热量为 860J/g 。

[0077] 对比例2

[0078] 将 10g 对比例1所述 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 粉末加入 100mL 温度为 25°C 的乙醇溶液中,静置浸渍 20min 后,无水乙醇洗涤过滤分离出固体,置于 80°C 烘箱中干燥 10h ;得到的固体粉末转移至管式炉中,Ar气氛保护下,以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 450°C 煅烧 5h ,煅烧结束后自然冷却,得到一种镍钴锰三元正极材料。

[0079] XRD测试结果表明,所述材料为典型的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 相,属于R-3m群。(003)/(104)比值高于1.2,呈现出良好的层状结构;在 $\theta=18\sim 20^\circ$ 范围内的(003)峰未发明明显的角度偏移,说明本对比例所述材料锂层中 Li^+ 未明显脱出。

[0080] SEM测试结果表明,所述材料表面光滑,表层附着的残碱杂质层被除去,但颗粒形貌未发生破坏,仍是完整的一次颗粒团聚而成的球状二次颗粒。

[0081] HRTEM测试结果表明,所述材料表层结构与体相基本一致。

[0082] 所组装的电池在 $2.8\sim 4.3\text{V}$ 截止电压区间内以1C倍率循环,首周1C放电比容量为 188mAh/g ,50周循环保持率为 90.8% ,性能相对比例1中原始材料未发生明显变化。

[0083] DSC测试结果表明,所述材料的放热温度和放热量相较于对比例1所述材料无明显变化。

[0084] 对比例3

[0085] 将磷酸加入无水乙醇中,搅拌溶解至pH值稳定在 $3.8\sim 4.1$,得到磷酸乙醇溶液。将 10g 对比例1所述 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 粉末加入 100mL 的磷酸乙醇溶液中,静置浸渍 40min 后,无水乙醇洗涤过滤分离出固体,置于 80°C 烘箱中干燥 10h ;得到的固体粉末转移至管式炉中,Ar气氛保护下,以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 450°C 煅烧 5h 使表面发生重构,煅烧结束后自然冷却,得到一种表层重构的镍钴锰三元正极材料。

[0086] XRD测试结果表明,所述材料主要为 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 相,但(003)/(104)比值为1.15,低于1.2,层状结构被一定程度地破坏,在 $\theta=18\sim 20^\circ$ 范围内的(003)峰发生了明显的角度偏移,由于浸渍时间过长,质子交换作用使得材料锂层中的 Li^+ 过量脱出造成结构坍塌。

[0087] SEM测试结果表明,所述材料表面光滑,表层附着的残碱杂质层被除去,但颗粒形貌未发生破坏,仍是完整的一次颗粒团聚而成的球状二次颗粒。

[0088] HRTEM测试结果表明,所述材料表层结构被破坏,类岩盐相分布不均匀。

[0089] 所组装的电池在 $2.8\sim 4.3\text{V}$ 截止电压区间内以1C倍率循环,首周1C放电比容量为 170mAh/g ,50周循环保持率为 75% 。

[0090] 对比例4

[0091] 将磷酸加入无水乙醇中,搅拌溶解至pH值稳定在3.8~4.1,得到磷酸乙醇溶液。将10g对比例1所述 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 粉末加入100mL的磷酸乙醇溶液中,静置浸渍20min后,无水乙醇洗涤过滤分离出固体,置于80℃烘箱中干燥10h;得到的固体粉末转移至管式炉中, O_2 气氛保护下,以2℃/min的升温速率加热至500℃煅烧6h,煅烧结束后自然冷却,得到一种镍钴锰三元正极材料。

[0092] XRD测试结果表明,所述材料为典型的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 相,属于R-3m群。(003)/(104)比值高于1.2,呈现出良好的层状结构,在 $\theta=18\sim 20^\circ$ 范围内的(003)峰未发生明显的角度偏移。

[0093] SEM测试结果表明,所述材料表面光滑,表层附着的残碱杂质层被除去,但颗粒形貌未发生破坏,仍是完整的一次颗粒团聚而成的球状二次颗粒。

[0094] HRTEM测试结果表明,所述材料表层结构与体相基本一致。

[0095] 所组装的电池在2.8~4.3V截止电压区间内以1C倍率循环,首周1C放电比容量为190mAh/g,50周循环保持率与对比例1无明显差异。

[0096] DSC测试结果表明,所述材料的放热温度和放热量相较于对比例1所述材料无明显变化。

[0097] 对比例5

[0098] 将磷酸加入无水乙醇中,搅拌溶解至pH值稳定在3.8~4.1,得到磷酸乙醇溶液。将10g对比例1所述 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 粉末加入100mL的磷酸乙醇溶液中,静置浸渍20min后,无水乙醇洗涤过滤分离出固体,置于80℃烘箱中干燥10h;得到的固体粉末转移至管式炉中,Ar气氛保护下,以2℃/min的升温速率加热至400℃煅烧3h,煅烧结束后自然冷却,得到一种镍钴锰三元正极材料。

[0099] XRD测试结果表明,所述材料为典型的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 相,属于R-3m群。但(003)/(104)比值高于1.2,呈现出良好的层状结构,在 $\theta=18\sim 20^\circ$ 范围内的(003)峰未发生明显的角度偏移。

[0100] SEM测试结果表明,所述材料表面光滑,表层附着的残碱杂质层被除去,但颗粒形貌未发生破坏,仍是完整的一次颗粒团聚而成的球状二次颗粒。

[0101] HRTEM测试结果表明,所述材料表层依然为典型的层状相,并未明显出现类岩盐相结构。

[0102] 所组装的电池在2.8~4.3V截止电压区间内以1C倍率循环,首周1C放电比容量为185mAh/g,50周循环保持率与对比例1无明显差异。

[0103] DSC测试结果表明,所述材料的放热温度和放热量相较于对比例1所述材料无明显变化。

[0104] 综上所述,发明包括但不限于以上实施例,凡是在本发明的精神和原则之下进行的任何等同替换或局部改进,都将视为在本发明的保护范围之内。

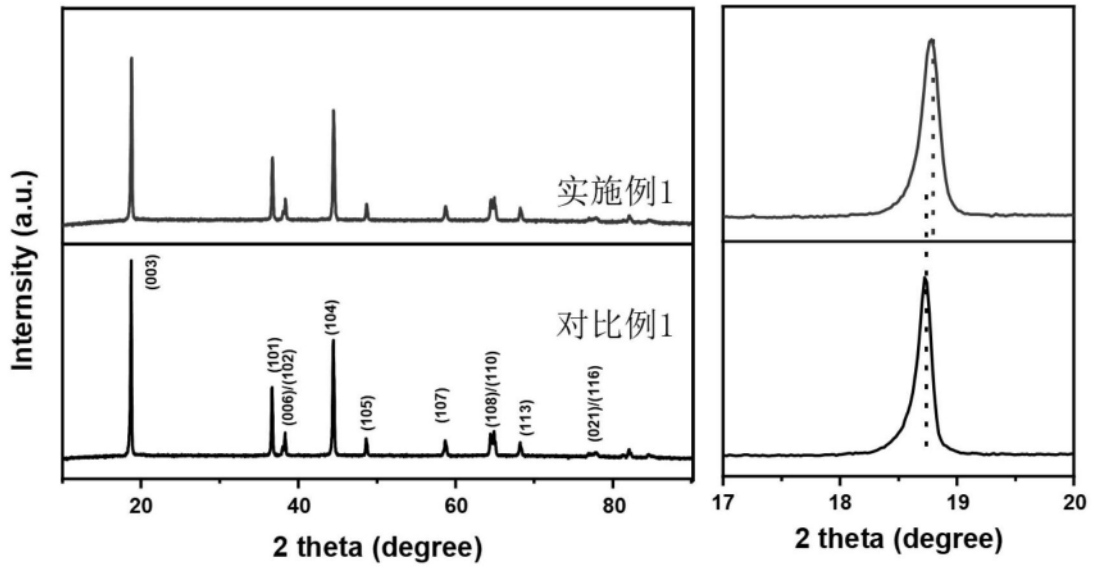


图1

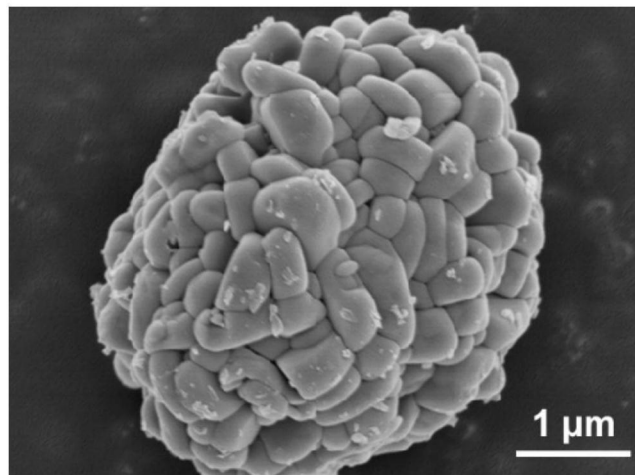


图2

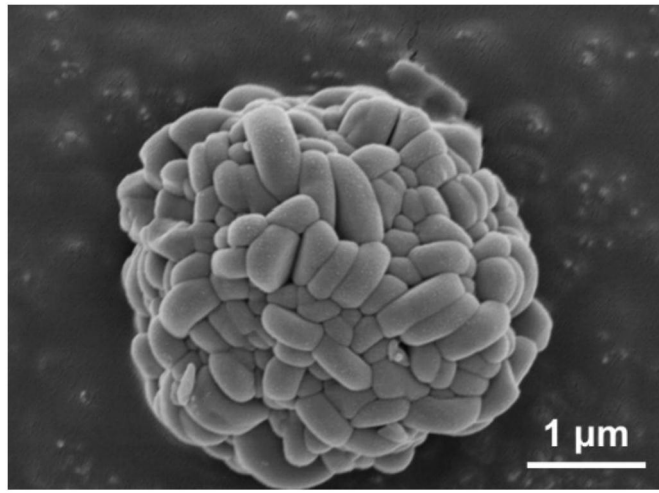


图3

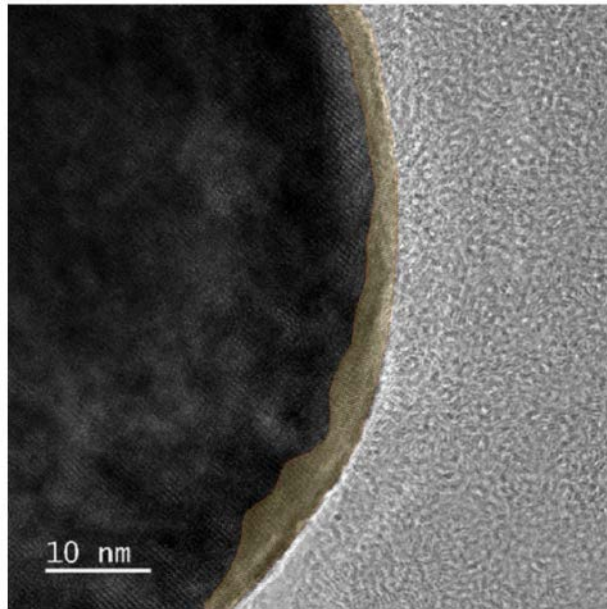


图4

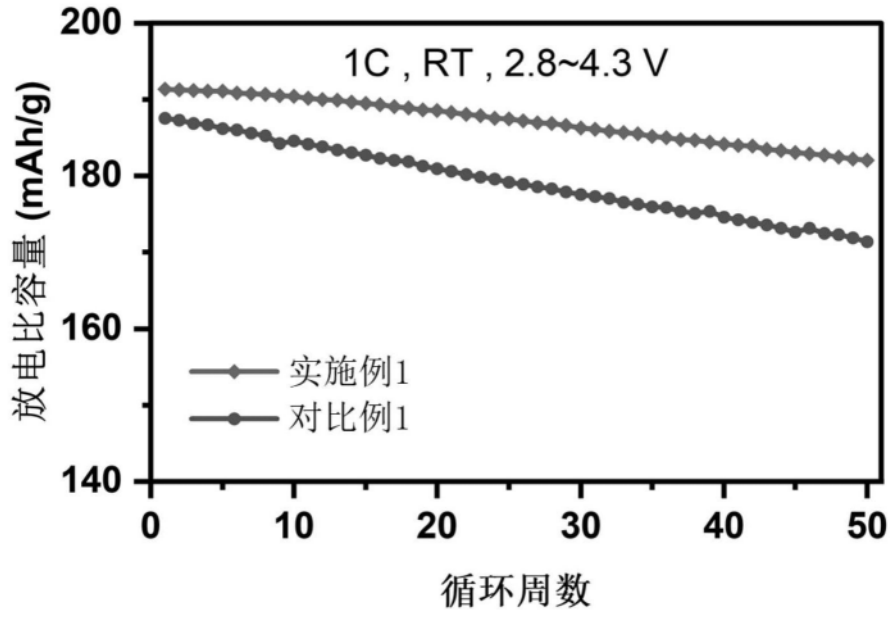


图5

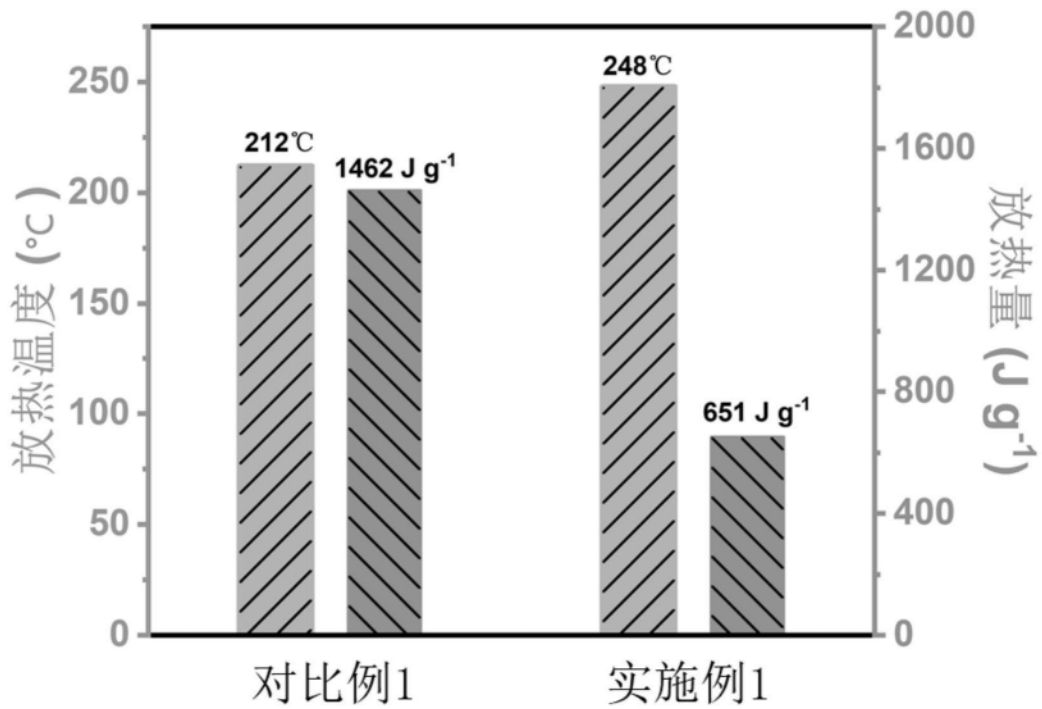


图6