



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107591529 A

(43)申请公布日 2018.01.16

(21)申请号 201710934137.8

H01M 4/62(2006.01)

(22)申请日 2017.10.10

H01M 10/0525(2010.01)

(71)申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路154号

(72)发明人 张佳峰 田业成 王小玮 韦韩信
程磊 张宝 杨卓 明磊

(74)专利代理机构 长沙星耀专利事务所(普通合伙) 43205

代理人 陆僖 宁星耀

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

H01M 4/58(2010.01)

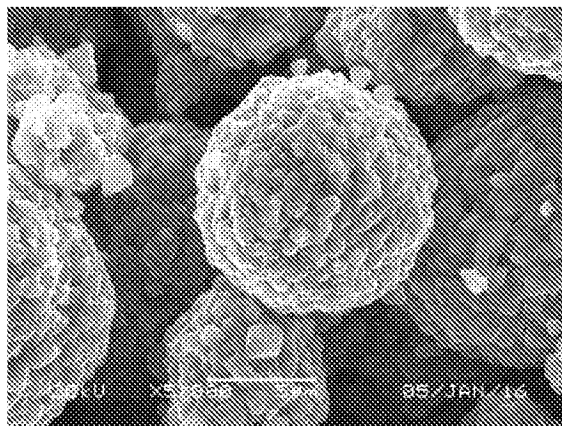
权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(54)发明名称

一种磷酸钛锂包覆镍钴锰三元正极材料及其制备方法

(57)摘要

一种磷酸钛锂包覆镍钴锰三元正极材料及其制备方法,所述材料中,所述磷酸钛锂的质量百分含量为1~10wt%,形成厚度1~2nm的均匀包覆层;为粒径5~15 μm的球形颗粒。所述方法为:(1)将钛源分散,搅拌,滴加水,搅拌,得乳白色悬浊液;(2)加入锂源和磷源,搅拌,得混合悬浊液;(3)水热反应,离心洗涤,烘干,得磷酸钛锂前驱体;(4)与镍钴锰三元正极材料研磨,烧结,即成。本发明材料组装的电池,在2.5~4.3V,0.1C下,首次放电克容量达173.7mAh/g,循环50圈,容量为168 mAh/g,容量保持率达96.7%,且在大倍率下电化学性能优异;本发明方法简单,成本低,适于工业化生产。



1. 一种磷酸钛锂包覆镍钴锰三元正极材料,其特征在于:所述磷酸钛锂的质量百分含量为1~10wt%,磷酸钛锂以无定型态形成厚度1~2nm的均匀包覆层;所述正极材料为粒径5~15 μm 的球形颗粒。

2. 一种如权利要求1所述磷酸钛锂包覆镍钴锰三元正极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将钛源分散在无水有机溶剂中,搅拌至钛源溶解呈透明均一的溶液,再滴加水,搅拌使得钛源水解,得乳白色悬浊液;

(2) 在步骤(1)所得乳白色悬浊液中,按 $n(\text{Li}:\text{Ti}:\text{P})=1:2:3$ 的比例加入锂源和磷源,持续搅拌至均匀,得混合悬浊液;

(3) 将步骤(2)所得混合悬浊液转移至反应釜内,进行水热反应,离心洗涤沉淀,烘干,得磷酸钛锂前驱体;

(4) 将步骤(3)所得磷酸钛锂前驱体与镍钴锰三元正极材料进行研磨,在空气气氛下烧结,得磷酸钛锂包覆镍钴锰三元正极材料。

3. 根据权利要求2所述磷酸钛锂包覆镍钴锰三元正极材料的制备方法,其特征在于:步骤(1)中,所述钛源与无水有机溶剂的体积比为1:2~10;所述钛源为钛酸四丁酯、四氯化钛或异丙醇钛中的一种或几种;所述无水有机溶剂为无水甲醇、无水乙醇或无水丙醇中的一种或几种。

4. 根据权利要求2或3所述磷酸钛锂包覆镍钴锰三元正极材料的制备方法,其特征在于:步骤(1)中,所述滴加的水与钛源的体积比为0.5~8.0:1;所述滴加的速度为10~30mL/min;滴加水之前的搅拌时间为20~40min;滴加水之后的搅拌时间为2~4h。

5. 根据权利要求2~4之一所述磷酸钛锂包覆镍钴锰三元正极材料的制备方法,其特征在于:步骤(2)中,所述锂源为氢氧化锂、碳酸锂或硝酸锂中的一种或几种;所述磷源为磷酸二氢铵、磷酸氢二铵或磷酸中的一种或几种;所述搅拌的时间为20~40min。

6. 根据权利要求2~5之一所述磷酸钛锂包覆镍钴锰三元正极材料的制备方法,其特征在于:步骤(3)中,所述水热反应的温度为150~300 $^{\circ}\text{C}$,反应的时间为6~12h。

7. 根据权利要求2~6之一所述磷酸钛锂包覆镍钴锰三元正极材料的制备方法,其特征在于:步骤(3)中,所述离心洗涤的转速为5000~10000转/min,时间为5~10min。

8. 根据权利要求2~7之一所述磷酸钛锂包覆镍钴锰三元正极材料的制备方法,其特征在于:步骤(4)中,所述磷酸钛锂前驱体与镍钴锰三元正极材料的质量比为1:5~50;所述镍钴锰三元正极材料中镍钴锰的摩尔比为6:2:2、5:2:3、4:2:2或1:1:1。

9. 根据权利要求2~8之一所述磷酸钛锂包覆镍钴锰三元正极材料的制备方法,其特征在于:步骤(4)中,所述研磨是指在磷酸钛锂前驱体与镍钴锰三元正极材料中加入相当于其质量0.5~1.5倍的乙醇,湿磨0.5~4.0h。

10. 根据权利要求2~9之一所述磷酸钛锂包覆镍钴锰三元正极材料的制备方法,其特征在于:步骤(4)中,所述烧结的温度为400~950 $^{\circ}\text{C}$,烧结的时间为6~30h。

一种磷酸钛锂包覆镍钴锰三元正极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种正极材料及其制备方法,具体涉及一种磷酸钛锂包覆镍钴锰三元正极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 镍钴锰三元正极材料由于具有高能量密度、较低的成本、理论能量密度大等优点,成为了21世纪商业锂离子电池正极材料应用的主流正极材料。镍钴锰三元正极材料的理论比容量为278mAh/g,电压平台为3.6V,使得镍钴锰三元正极材料具有极高的能量密度。但是,由于层状的镍钴锰三元正极材料较低的锂离子扩散系数和电子导电系数致使材料的倍率性能仍有待提高。另一方面,镍钴锰三元正极材料在脱嵌锂过程中,导致镍钴锰三元正极材料发生从层状结构到熔盐结构的相变,使镍钴锰三元正极材料的循环性能恶化。

[0003] CN106025254 A公开了一种镍锰酸锂正极材料的表面包覆改性方法,包括如下步骤:(1)按照如下质量百分比配比混合物:锂盐0.1~5%,钛酸烷基酯3~7%,镍锰酸锂90~95%;先将锂盐与钛酸正丁酯溶于无水乙醇溶液中,然后加入镍锰酸锂,搅拌下升温,一定温度下进行反应,然后挥发溶剂,直至蒸干,得到锂盐-二氧化钛包覆的镍锰酸锂;(2)按照质量比0.1:99.9~7:93,将磷酸二氢铵与步骤(1)制备的锂盐-二氧化钛包覆的镍锰酸锂混合分散于去离子水中,质量百分比为10~20%,搅拌升温,一定温度下进行反应,然后再烘干溶液,得到锂盐-二氧化钛-磷酸二氢铵复合包覆镍锰酸锂;(3)将步骤(2)得到的锂盐-二氧化钛-磷酸二氢铵复合包覆镍锰酸锂放入氧化铝坩埚中,在空气氛下加热至650~750℃进行第一次热处理,保温3~8小时,随后降温到400~600℃进行第二次热处理,保温3~8小时,降温至室温后,得到正极材料产物。但是,其制备方法复杂,且所得材料在0.1C倍率下的放电容量仅为135mAh/g,电化学性能不佳。

[0004] CN101807696A 公开了一种磷酸钛锂材料的制备方法,包括以下步骤:1)原料前驱体的准备和混合:将含锂化合物、二氧化钛和含磷化合物按锂、钛、磷的化学计量比1~1.05:2:3的比例称量;按球料质量比5:1混料在行星式球磨机上以150~300r/min的转速球磨6~24小时;2)高温焙烧处理:将步骤1)所得的粉状前驱体在800℃~1000℃温度下恒温焙烧8~20小时,自然冷却得到白色的磷酸钛锂盐;3)二次球磨:将步骤2)所得的磷酸钛锂盐和有机物按质量比1:0.2~0.02称量混合;按球料质量比5:1混料在行星式球磨机上以150~300r/min的转速球磨6~24小时得到粉状的前驱体;4)二次焙烧:将二次球磨得到的粉状前驱体放入通有惰性气氛的高温炉中,气流量为10~60mL/min,于500~750℃温度下恒温焙烧6~12小时;待自然冷却后得到磷酸钛锂-碳材料。但是,其制备方法复杂,且所得材料在0.1C和1C倍率下的放电容量仅为131mAh/g和91.3mAh/g,电化学性能不佳。

[0005] CN106744776A公开了一种纯相磷酸钛锂正极材料的制备方法,包括如下步骤:(1)将丙酮与乙醇加入反应釜中,磁力搅拌充分混合得到均匀的混合溶液;(2)将钛酸丁醋滴入步骤(1)所得混合溶液中,搅拌10~20分钟,得到淡黄色透明溶液;(3)向步骤(2)得到的淡黄色透明溶液逐滴滴入去离子水,磁力搅拌2~4小时得到白色悬浮液;(4)向步骤(3)所得

白色悬浮液中加入磷酸二氢铵和二水合乙酸锂,磁力搅拌下反应2~5小时得到白色悬浮液;(5)将步骤(4)所得白色悬浮液置于高压反应釜中,温度控制在150~220℃,反应4小时以上;(6)将步骤(5)所得白色沉淀物和金黄色上清液搅拌均匀,然后加入无水乙醇,得到黄色悬浮液;(7)将步骤(6)所得黄色悬浮液移入常压反应器,60~100℃搅拌5小时以上,得到黄色前驱体;(8)将步骤(7)所得黄色前驱体置于管式炉中煅烧,即得到磷酸钛锂。但是,其方法繁琐,且所得材料在0.5C下,首次放电比容量仅135mAh/g,电化学性能不佳。

[0006] CN104779392 A公开了一种磷酸钛锂掺杂钛酸锂电极材料及其制法,包括如下步骤:1)含锂化合物、磷酸钛锂和钛源混合均匀得前驱体,其中,含锂化合物、磷酸钛锂的摩尔比为21:1~5,Li与Ti摩尔比为0.6~1:2)将步骤1)所得的前驱体在600~1100℃,空气或惰性气氛下,热处理1~72小时,制得磷酸钛锂掺杂钛酸锂电极材料。但是,所得材料1C容量仅为148毫安时每克,电化学性能不佳。

发明内容

[0007] 本发明所要解决的技术问题是,克服现有技术存在的上述缺陷,提供一种倍率性能,特别是大倍率性能好,循环性能优异的磷酸钛锂包覆镍钴锰三元正极材料。

[0008] 本发明进一步要解决的技术问题是,克服现有技术存在的上述缺陷,提供一种制备流程简单,成本低,适用于工业化生产的磷酸钛锂包覆镍钴锰三元正极材料的制备方法。

[0009] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案如下:一种磷酸钛锂包覆镍钴锰三元正极材料,所述磷酸钛锂的质量百分含量为1~10wt%,磷酸钛锂以无定型态形成厚度1~2nm的均匀包覆层;所述正极材料为粒径5~15 μm 的球形颗粒。

[0010] 本发明进一步解决其技术问题所采用的技术方案是:一种磷酸钛锂包覆镍钴锰三元正极材料的制备方法,包括以下步骤:

(1)将钛源分散在无水有机溶剂中,搅拌至钛源溶解呈透明均一的溶液,再滴加水,搅拌使得钛源水解,得乳白色悬浊液;

(2)在步骤(1)所得乳白色悬浊液中,按 $n(\text{Li}:\text{Ti}:\text{P})=1:2:3$ 的比例加入锂源和磷源,持续搅拌至均匀,得混合悬浊液;

(3)将步骤(2)所得混合悬浊液转移至反应釜内,进行水热反应,离心洗涤沉淀,烘干,得磷酸钛锂前驱体;

(4)将步骤(3)所得磷酸钛锂前驱体与镍钴锰三元正极材料进行研磨,在空气气氛下烧结,得磷酸钛锂包覆镍钴锰三元正极材料。

[0011] 优选地,步骤(1)中,所述钛源与无水有机溶剂的体积比为1:2~10(更优选1:3~8)。

[0012] 优选地,步骤(1)中,所述钛源为钛酸四丁酯、四氯化钛或异丙醇钛中的一种或几种。更优选,所述钛源为钛酸四丁酯。

[0013] 优选地,步骤(1)中,所述无水有机溶剂为无水甲醇、无水乙醇或无水丙醇中的一种或几种。

[0014] 优选地,步骤(1)中,所述滴加的水与钛源的体积比为0.5~8.0:1(更优选1~5:1)。

[0015] 优选地,步骤(1)中,所述滴加的速度为10~30mL/min。在所述滴加速度下,能保证

钛源的均匀水解,减少因水解不均匀而造成的分散不均匀的问题。

[0016] 优选地,步骤(1)中,滴加水之前的搅拌时间为20~40min。搅拌的目的是为了使钛源均匀分散在有机溶剂里,若时间太短,则分散不均匀,若时间过长,则增加能耗。

[0017] 优选地,步骤(1)中,滴加水之后的搅拌时间为2~4h。在所述搅拌时间下能确保水解完全。

[0018] 优选地,步骤(2)中,所述锂源为氢氧化锂、碳酸锂或硝酸锂等中的一种或几种。

[0019] 优选地,步骤(2)中,所述磷源为磷酸二氢铵、磷酸氢二铵或磷酸等中的一种或几种。

[0020] 优选地,步骤(2)中,所述搅拌的时间为20~40min。在所述时间下能使得锂源和磷源均匀分散在溶剂中。

[0021] 优选地,步骤(3)中,所述水热反应的温度为150~300℃(更优选180~250℃),反应的时间为6~12h。

[0022] 优选地,步骤(3)中,所述离心洗涤的转速为5000~10000转/min,时间为5~10min。

[0023] 优选地,步骤(4)中,所述磷酸钛锂前驱体与镍钴锰三元正极材料的质量比为1:5~50(更优选1:8~40)。

[0024] 优选地,步骤(4)中,所述镍钴锰三元正极材料中镍钴锰的摩尔比为6:2:2、5:2:3、4:2:2或1:1:1。

[0025] 优选地,步骤(4)中,所述研磨是指在磷酸钛锂前驱体与镍钴锰三元正极材料中加入相当于其质量0.5~1.5倍(更优选0.8~1.2倍)的乙醇,湿磨0.5~4.0h。

[0026] 优选地,步骤(4)中,所述烧结的温度为400~950℃(更优选700~900℃),烧结的时间为6~30h(更优选12~24h)。

[0027] 本发明磷酸钛锂包覆镍钴锰三元正极材料通过使用具有三维锂离子扩散通道的磷酸钛锂对镍钴锰三元正极材料进行包覆改性,提高了材料的循环性能和倍率性能。虽然磷酸钛锂的理论克容量仅为138mAh/g,远不及三元正极材料的理论克容量274mAh/g,但是由于磷酸钛锂的结构优势,在作为三元材料的包覆层时,可为三元材料提供了更多的锂离子传递通道,且磷酸钛锂包覆在三元表面,阻止了电解液与三元材料的副反应,增强了材料的稳定性。可以说使用磷酸钛锂包覆三元材料一方面可以发挥出三元材料本身的高容量的优势,另一方面也利用了磷酸钛锂结构稳定并且具有三维锂离子通道等优势。

[0028] 本发明的有益效果如下:

(1) 本发明磷酸钛锂包覆镍钴锰三元正极材料中,磷酸钛锂以无定型态形成厚度1~2nm的均匀包覆层,所述正极材料为粒径5~15 μ m的球形颗粒;

(2) 将本发明磷酸钛锂包覆镍钴锰三元正极材料组装成电池,在2.5~4.3V,0.1C下,首次放电克容量达173.7mAh/g,循环50圈,容量为168 mAh/g,容量保持率高达96.7%;且分别在0.5C、1C、2C、5C的倍率下,首次放电容量分别为168mAh/g、164.5 mAh/g、159.9 mAh/g、153.5mAh/g,说明本发明磷酸钛锂包覆镍钴锰三元正极材料具有较好的循环稳定性和大倍率放电性能;

(3) 本发明方法制备流程简单,成本低,适用于工业化生产。

附图说明

[0029] 图1是本发明实施例1所得磷酸钛锂包覆镍钴锰三元正极材料的SEM图；

图2是本发明实施例1所得磷酸钛锂包覆镍钴锰三元正极材料的TEM图；

图3是本发明实施例1所得磷酸钛锂包覆镍钴锰三元正极材料的XRD图；

图4是本发明实施例1磷酸钛锂包覆镍钴锰三元正极材料与对比例1镍钴锰三元正极材料在0.1C放电倍率下的循环曲线对比图；

图5是本发明实施例2磷酸钛锂包覆镍钴锰三元正极材料与对比例1镍钴锰三元正极材料在0.1C充放电倍率下的首次充放电曲线对比图；

图6是本发明实施例3所得磷酸钛锂包覆镍钴锰三元正极材料的SEM图；

图7是本发明实施例3磷酸钛锂包覆镍钴锰三元正极材料与对比例1镍钴锰三元正极材料在0.1C、0.5C、1C、2C、5C倍率条件下的放电曲线对比图。

具体实施方式

[0030] 下面结合实施例和附图对本发明作进一步说明。

[0031] 本发明实施例所使用的镍钴锰酸锂三元正极材料的型号均为622(Ni:Co:Mn=6:2:2),购于青岛浙江帕瓦股份有限公司;本发明实施例所使用的化学试剂,如无特殊说明,均通过常规商业途径获得。

[0032] 实施例1

一种磷酸钛锂包覆镍钴锰三元正极材料:

所述磷酸钛锂的质量百分含量为3wt%,磷酸钛锂以无定型态形成厚度1.2nm的均匀包覆层;所述正极材料为粒径8~12 μm 的球形颗粒。

[0033] 如图1所示,本发明实施例所得磷酸钛锂包覆镍钴锰三元正极材料为粒径8~12 μm 的球形颗粒,表面有磷酸钛锂以无定型态形成的包覆层。

[0034] 如图2所示,本发明实施例所得磷酸钛锂包覆镍钴锰三元正极材料表面磷酸钛锂包覆层的厚度为1.2nm。

[0035] 如图3所示,本发明实施例所得磷酸钛锂包覆镍钴锰三元正极材料中含有磷酸钛锂成分,并为纯相。

[0036] 一种磷酸钛锂包覆镍钴锰三元正极材料的制备方法:

(1)将5.2683g钛酸四丁酯(密度为0.966g/cm³,体积为5.45mL,Ti为15.48mmol)分散在40mL无水乙醇中,搅拌30min至钛源溶解呈透明均一的溶液,再以30mL/min滴加10mL去离子水,搅拌3h使得钛源水解,得乳白色悬浊液;

(2)在步骤(1)所得乳白色悬浊液中,加入0.286g碳酸锂(Li为7.74mmol)和2.6710g磷酸二氢铵(P为23.22mmol),持续搅拌30min至均匀,得混合悬浊液;

(3)将步骤(2)所得混合悬浊液转移至反应釜内,在180℃下,进行水热反应12h,在转速8000转/min下,离心洗涤8min后,沉淀,烘干,得磷酸钛锂前驱体3g;

(4)取3g步骤(3)所得磷酸钛锂前驱体与97g镍钴锰三元正极材料置于研钵中,加入100mL乙醇,研磨0.5h,在空气气氛下,于800℃下,烧结12h,得磷酸钛锂包覆镍钴锰三元正极材料。

[0037] 电池的组装:称取0.4g本发明实施例所得磷酸钛锂包覆镍钴锰三元正极材料,加入0.05g导电碳黑作导电剂和0.05g PVDF(聚偏氟乙烯)作粘结剂,混合均匀后涂在铝箔上制成正极片,在真空手套箱中以金属锂片为负极,以Celgard 2300为隔膜,1mol/L LiPF₆/EC:DMC(体积比1:1)为电解液,组装成CR2025的扣式电池。

[0038] 如图4所示,所组装的电池在2.5~4.3V电压范围内,0.1C倍率下,首次放电克容量为173.7mAh/g,循环50圈后,放电克容量仍可以达到168mAh/g,容量保持率为96.7%。

[0039] 实施例2

一种磷酸钛锂包覆镍钴锰三元正极材料:

所述磷酸钛锂的质量百分含量为5wt%,磷酸钛锂以无定型态形成厚度1.5nm的均匀包覆层;所述正极材料为粒径10~15 μ m的球形颗粒。

[0040] 经检测,本发明实施例所得磷酸钛锂包覆镍钴锰三元正极材料为粒径10~15 μ m的球形颗粒,表面有磷酸钛锂以无定型态形成的包覆层。

[0041] 经检测,本发明实施例所得磷酸钛锂包覆镍钴锰三元正极材料表面磷酸钛锂包覆层的厚度为1.5nm。

[0042] 经检测,本发明实施例所得磷酸钛锂包覆镍钴锰三元正极材料中含有磷酸钛锂成分,并为纯相。

[0043] 一种磷酸钛锂包覆镍钴锰三元正极材料的制备方法:

(1)将8.7805g钛酸四丁酯(密度为0.966g/cm³,体积为9.09mL,Ti为25.8mmol)分散在30mL无水乙醇中,搅拌30min至钛源溶解呈透明均一的溶液,再以15mL/min滴加40mL去离子水,搅拌3h使得钛源水解,得乳白色悬浊液;

(2)在步骤(1)所得乳白色悬浊液中,加入0.4766g碳酸锂(Li为12.9mmol)和4.4516g磷酸二氢铵(P为38.7mmol),持续搅拌30min至均匀,得混合悬浊液;

(3)将步骤(2)所得混合悬浊液转移至反应釜内,在200℃下,进行水热反应6h,在转速6000转/min下,离心洗涤10min后,沉淀,烘干,得磷酸钛锂前驱体5g;

(4)将5g步骤(3)所得磷酸钛锂前驱体与95g镍钴锰三元正极材料置于研钵中,加入80mL乙醇,研磨2h,在空气气氛下,于900℃下,烧结15h,得磷酸钛锂包覆镍钴锰三元正极材料。

[0044] 电池的组装:称取0.4g本发明实施例所得磷酸钛锂包覆镍钴锰三元正极材料,加入0.05g导电碳黑作导电剂和0.05g PVDF(聚偏氟乙烯)作粘结剂,混合均匀后涂在铝箔上制成正极片,在真空手套箱中以金属锂片为负极,以Celgard 2300为隔膜,1mol/L LiPF₆/EC:DMC(体积比1:1)为电解液,组装成CR2025的扣式电池。

[0045] 如图5所示,所组装的电池在2.5~4.3V电压范围内,0.1C倍率下,首次放电克容量为170.7mAh/g。

[0046] 实施例3

一种磷酸钛锂包覆镍钴锰三元正极材料:

所述磷酸钛锂的质量百分含量为10wt%,磷酸钛锂以无定型态形成厚度1.8nm的均匀包覆层;所述正极材料为粒径8~15 μ m的球形颗粒。

[0047] 如图6所示,本发明实施例所得磷酸钛锂包覆镍钴锰三元正极材料为粒径8~15 μ m的球形颗粒,表面有磷酸钛锂以无定型态形成的包覆层。

[0048] 经检测,本发明实施例所得磷酸钛锂包覆镍钴锰三元正极材料表面磷酸钛锂包覆层的厚度为1.8nm。

[0049] 经检测,本发明实施例所得磷酸钛锂包覆镍钴锰三元正极材料中含有磷酸钛锂成分,并为纯相。

[0050] 一种磷酸钛锂包覆镍钴锰三元正极材料的制备方法:

(1)将17.5610g钛酸四丁酯(密度为 $0.966\text{g}/\text{cm}^3$,体积为18.18mL,Ti为51.6mmol)分散在80mL无水丙醇中,搅拌40min至钛源溶解呈透明均一的溶液,再以30mL/min滴加50mL去离子水,搅拌2h使得钛源水解,得乳白色悬浊液;

(2)在步骤(1)所得乳白色悬浊液中,加入1.7789g硝酸锂(Li为25.8mmol)和10.2211g磷酸氢二铵(P为77.4mmol),持续搅拌40min至均匀,得混合悬浊液;

(3)将步骤(2)所得混合悬浊液转移至反应釜内,在 180°C 下,进行水热反应12h,在转速10000转/min下,离心洗涤6min后,沉淀,烘干,得磷酸钛锂前驱体10g;

(4)将10g步骤(3)所得磷酸钛锂前驱体与90g镍钴锰三元正极材料置于研钵中,加入120mL乙醇,研磨4h,在空气气氛下,于 900°C 下,烧结24h,得磷酸钛锂包覆镍钴锰三元正极材料。

[0051] 电池的组装:称取0.4g本发明实施例所得磷酸钛锂包覆镍钴锰三元正极材料,加入0.05g导电碳黑作导电剂和0.05g PVDF(聚偏氟乙烯)作粘结剂,混合均匀后涂在铝箔上制成正极片,在真空手套箱中以金属锂片为负极,以Celgard 2300为隔膜,1mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}$ (体积比1:1)为电解液,组装成CR2025的扣式电池。

[0052] 如图7所示,所组装的电池在2.5~4.3V电压范围内,分别在0.1C、0.5C、1C、2C、5C倍率下,放电克容量为170.7mAh/g、168mAh/g、164.5 mAh/g、159.9 mAh/g、153.5mAh/g;在以上各倍率各循环10圈后,在0.1C倍率下,放电克容量仍可以达到160 mAh/g,循环50圈后,放电克容量仍可以达到152 mAh/g,保持率为95%。

[0053] 对比例1

以镍钴锰622三元正极材料作为电池正极进行组装。

[0054] 电池的组装:称取0.4g镍钴锰622三元正极材料,加入0.05g导电碳黑作导电剂和0.05g PVDF(聚偏氟乙烯)作粘结剂,混合均匀后涂在铝箔上制成正极片,在真空手套箱中以金属锂片为负极,以Celgard 2300为隔膜,1mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}$ (体积比1:1)为电解液,组装成CR2025的扣式电池。

[0055] 如图4所示,所组装的电池在2.5~4.3V电压范围内,0.1C倍率下,首次放电容量为176.8 mAh/g,循环50圈后,容量衰减到152.3 mAh/g,容量保持率仅为86.1%。

[0056] 如图5所示,所组装的电池在2.5~4.3V电压范围内,0.1C倍率下,首次放电克容量为176.8mAh/g。

[0057] 如图6所示,所组装的电池在2.5~4.3V电压范围内,0.1C、0.5C、1C、2C、5C倍率下,放电克容量为173.7mAh/g、163mAh/g、152.5mAh/g、142.6mAh/g、130.4mAh/g;在以上各倍率各循环10圈后,在0.1C倍率下,放电克容量为155 mAh/g,循环50圈后,放电克容量衰减到仅130 mAh/g,保持率仅为83.9%。

[0058] 综上,通过磷酸钛锂包覆的镍钴锰酸锂三元正极材料在循环性能和倍率性能上均得到了较大的改善。

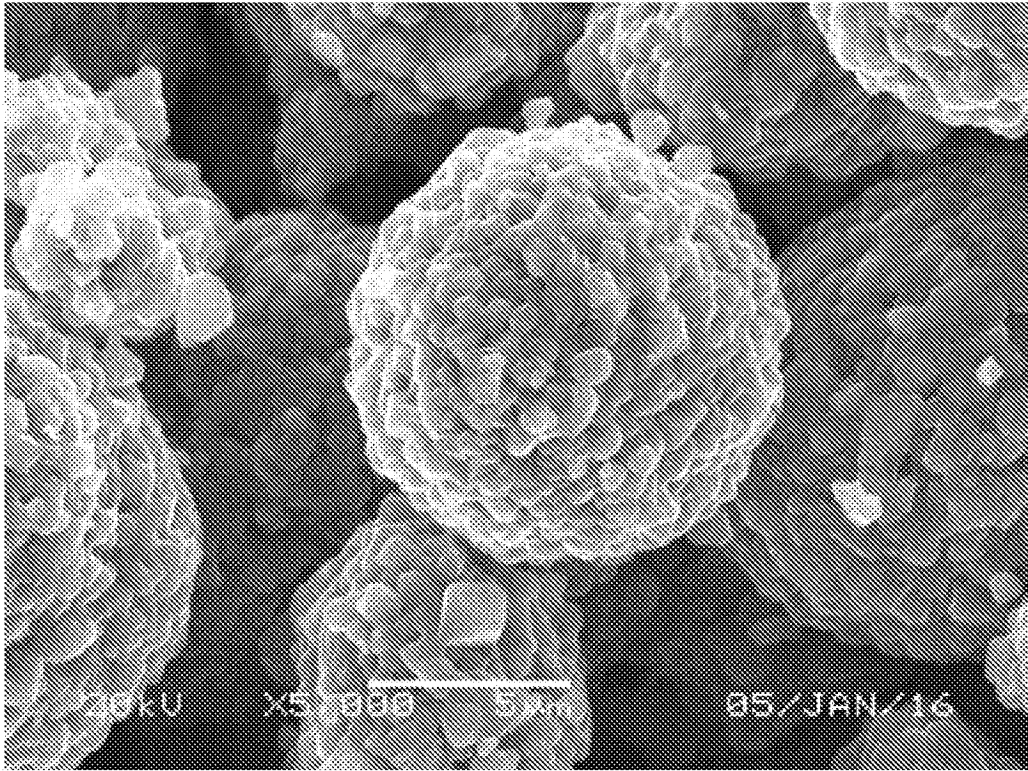


图1

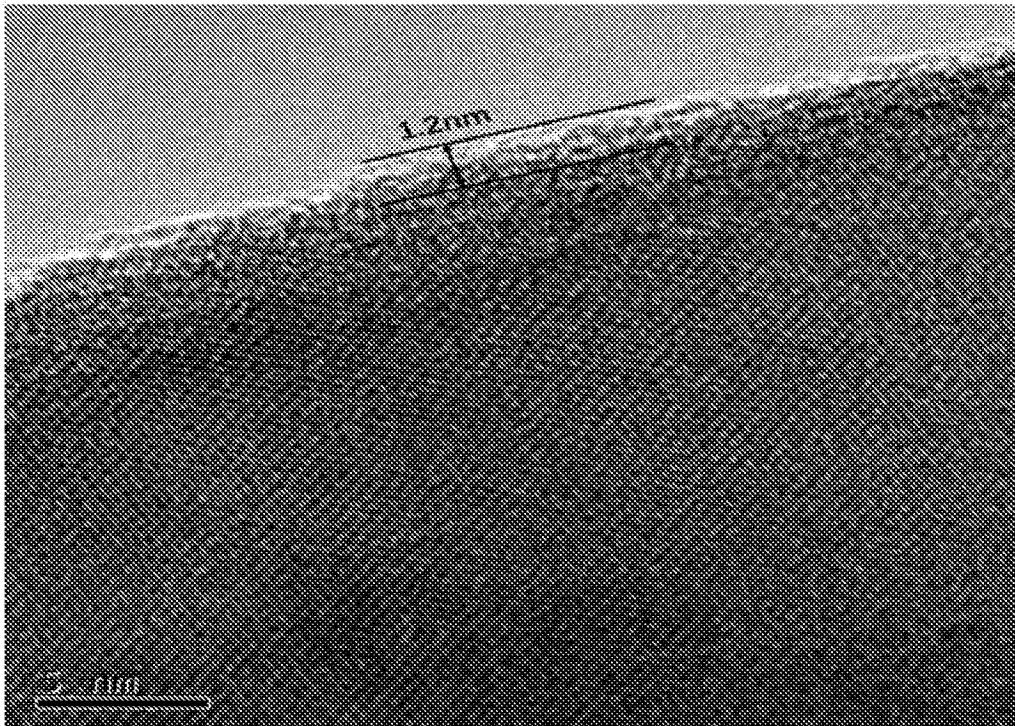


图2

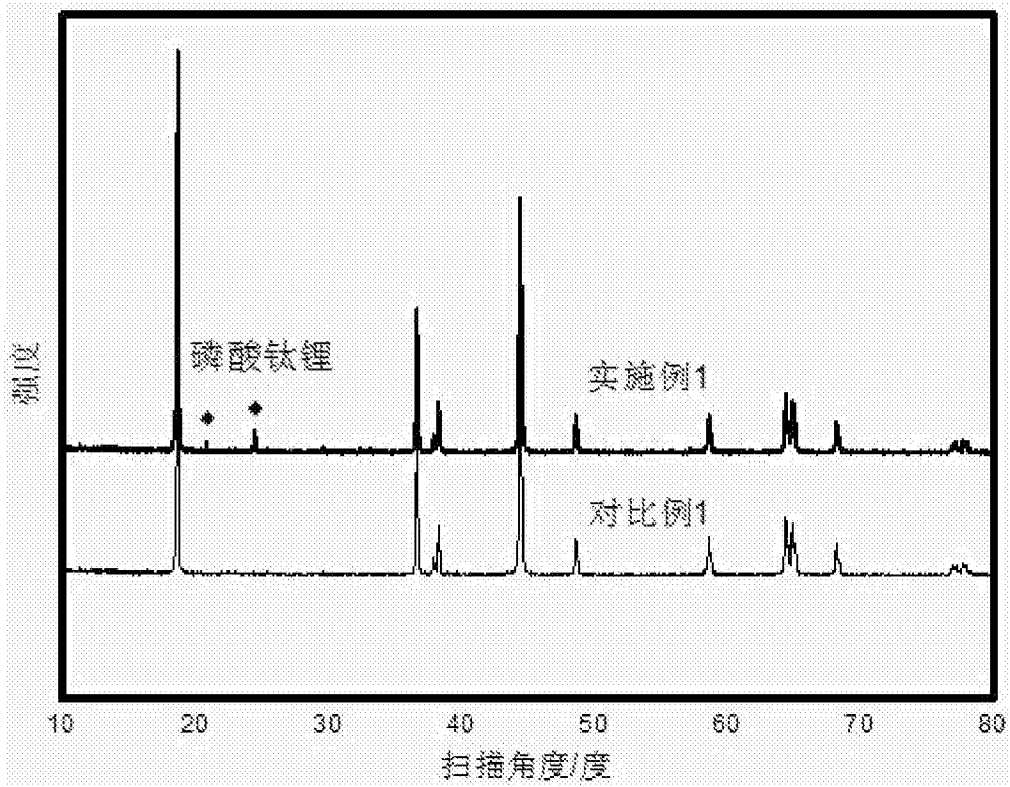


图3

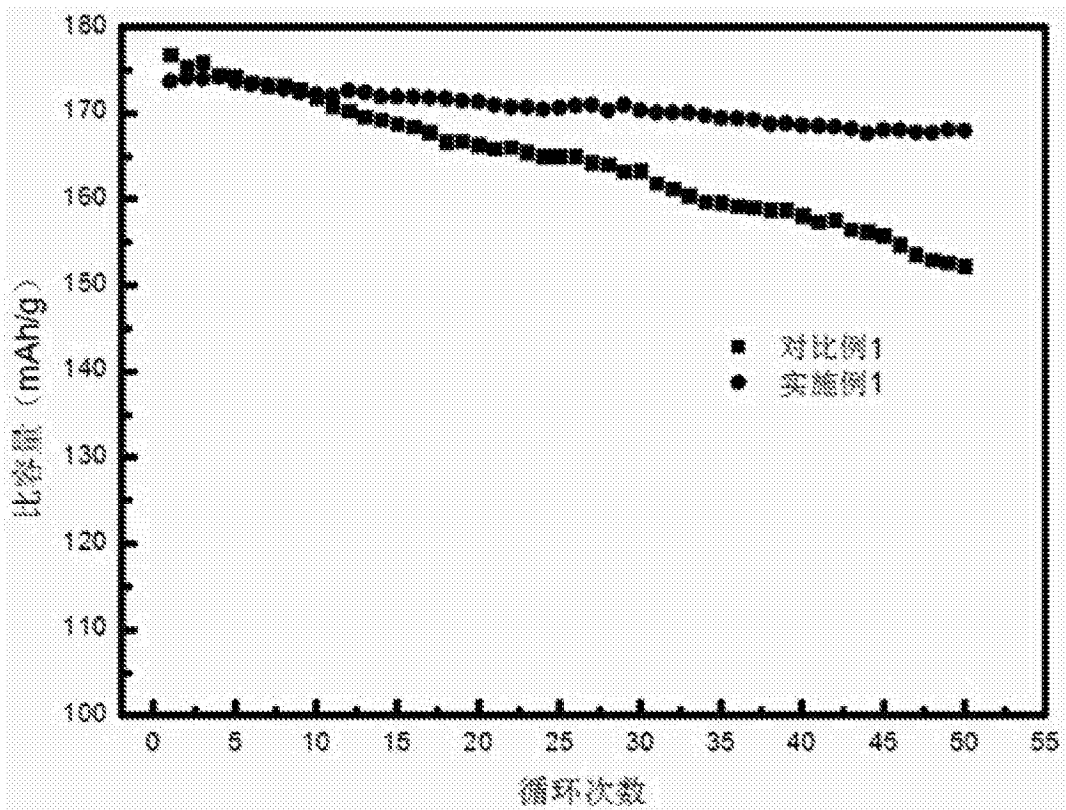


图4

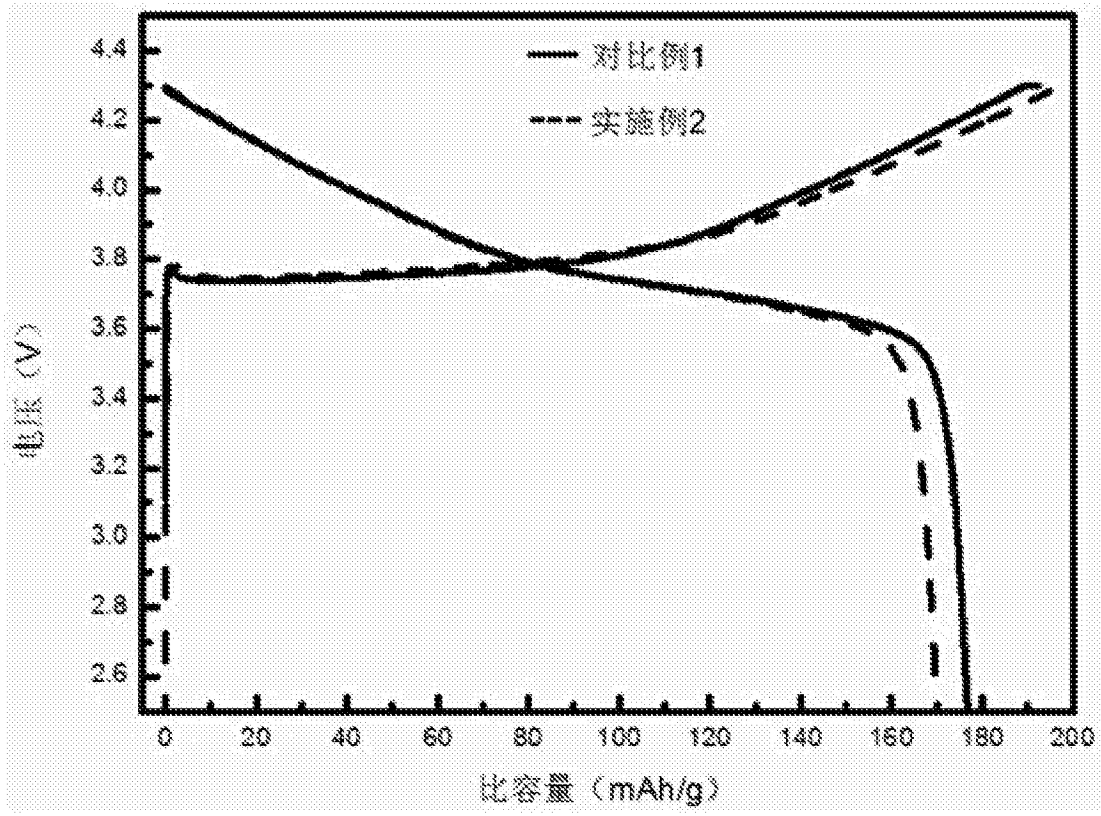


图5

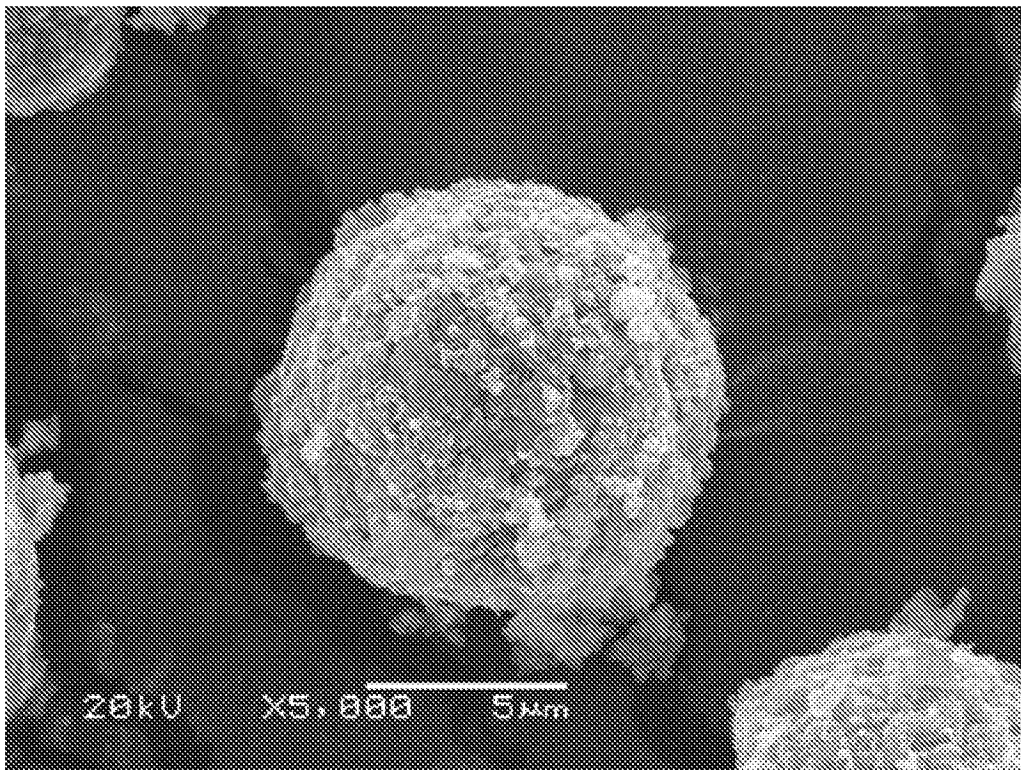


图6

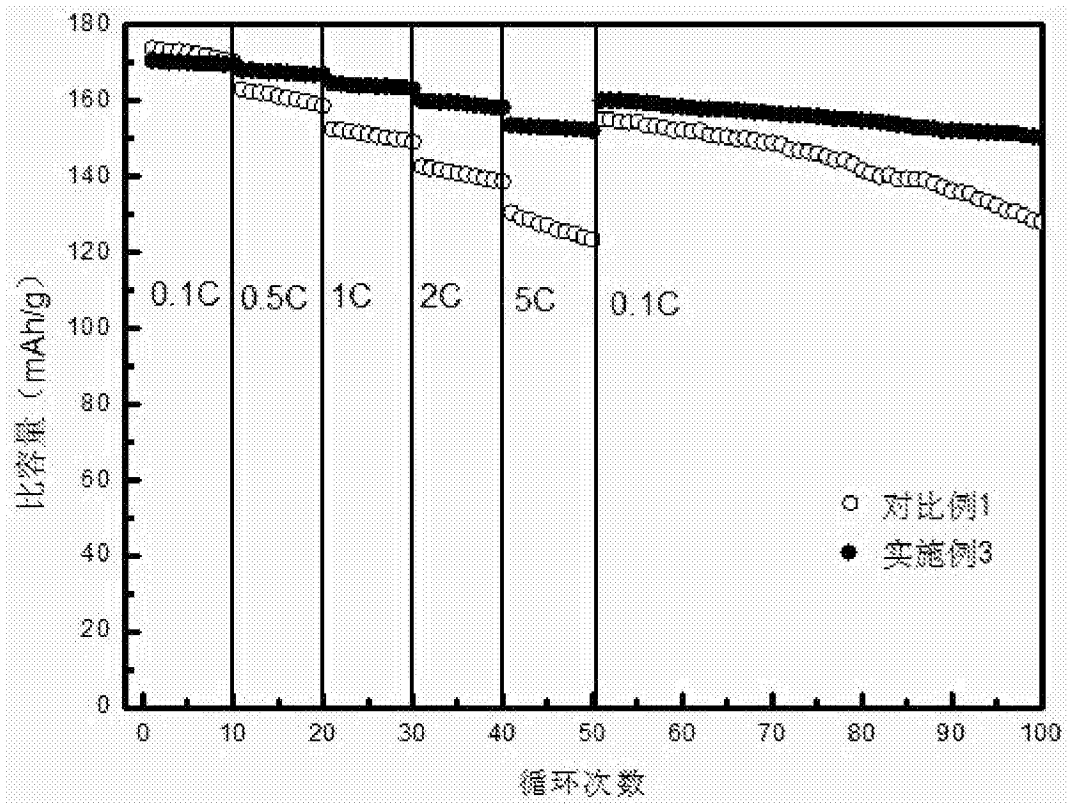


图7