



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113517425 B

(45) 授权公告日 2022.08.09

(21) 申请号 202110473195.1

H01M 10/0525 (2010.01)

(22) 申请日 2021.04.29

C01G 33/00 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C01G 41/02 (2006.01)

申请公布号 CN 113517425 A

C01G 51/00 (2006.01)

(43) 申请公布日 2021.10.19

审查员 马海燕

(73) 专利权人 厦门大学

地址 361005 福建省厦门市思明南路422号

(72) 发明人 李君涛 陈守潇 周尧 孙世刚

黄令

(74) 专利代理机构 北京高沃律师事务所 11569

专利代理师 马丛

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

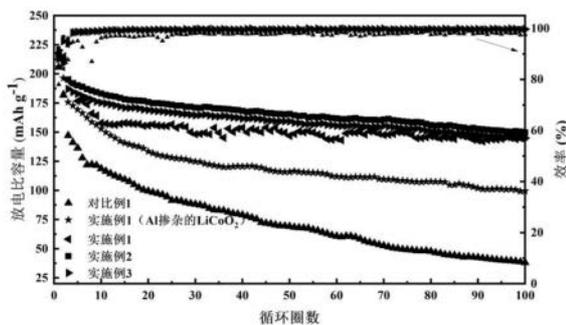
权利要求书1页 说明书7页 附图4页

(54) 发明名称

一种锂离子电池正极材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及锂离子电池正极材料技术领域，尤其涉及一种锂离子电池正极材料及其制备方法。本发明提供了锂离子电池正极材料，所述锂离子电池正极材料包括LiCoO₂和包覆在所述LiCoO₂表面的铌钨氧化物；所述LiCoO₂中掺杂有Al、Nb和W三种元素。所述锂离子电池正极材料在高倍率充放电条件下具有较高的循环稳定性。



1. 一种锂离子电池正极材料,其特征在于,所述锂离子电池正极材料包括 LiCoO_2 和包覆在所述 LiCoO_2 表面的铌钨氧化物;

所述 LiCoO_2 中掺杂有Al、Nb和W三种元素;

所述锂离子电池正极材料的制备方法,包括以下步骤:

将可溶性钴盐、可溶性铝盐、水和氨水混合,进行共沉淀反应,得到Al掺杂的 Co_3O_4 ;

将所述Al掺杂的 Co_3O_4 与 Li_2CO_3 混合,进行烧结,得到Al掺杂的 LiCoO_2 ;

将 Nb_2O_5 和 WO_3 混合后,依次进行第一煅烧和纳米加工化,得到铌钨氧化物;

在所述Al掺杂的 LiCoO_2 表面包覆铌钨氧化物后,进行第二煅烧,得到所述锂离子电池正极材料。

2. 如权利要求1所述的锂离子电池正极材料,其特征在于,所述铌钨氧化物中铌和钨的摩尔比为18:16或16:5;

所述 LiCoO_2 和铌钨氧化物的质量比为200:(0.2~0.6)。

3. 权利要求1或2所述的锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

将可溶性钴盐、可溶性铝盐、水和氨水混合,进行共沉淀反应,得到Al掺杂的 Co_3O_4 ;

将所述Al掺杂的 Co_3O_4 与 Li_2CO_3 混合,进行烧结,得到Al掺杂的 LiCoO_2 ;

将 Nb_2O_5 和 WO_3 混合后,依次进行第一煅烧和纳米加工化,得到铌钨氧化物;

在所述Al掺杂的 LiCoO_2 表面包覆铌钨氧化物后,进行第二煅烧,得到所述锂离子电池正极材料。

4. 如权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述可溶性钴盐和可溶性铝盐的摩尔比为100:(0.1~0.25);

所述可溶性钴盐和水的质量比为(560~561):1500。

5. 如权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述氨水的质量浓度为13~15%;

所述水与氨水的体积比为1:2。

6. 如权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述共沉淀反应在通氮气和搅拌的条件下进行;

所述氮气的流速为25~35mL/min;所述搅拌的转速为700~800转/min;

所述共沉淀反应的pH=11~12,温度为50~60°C,时间为36~48h。

7. 如权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述Al掺杂的 Co_3O_4 与 Li_2CO_3 的质量比为120:(6~7);

所述烧结的温度为1000~1100°C,时间为6~8h。

8. 如权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述 Nb_2O_5 中的Nb和 WO_3 中的W的摩尔比为18:16或16:5;

所述第一煅烧的温度为1100~1250°C,时间为10~12h。

9. 如权利要求3所述的制备方法,其特征在于,进行所述表面包覆时,所述Al掺杂的 LiCoO_2 和铌钨氧化物的质量比为200:(0.2~0.6)。

10. 如权利要求4或9所述的制备方法,其特征在于,所述第二煅烧的温度为450~650°C,时间为4~8h。

一种锂离子电池正极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池正极材料技术领域,尤其涉及一种锂离子电池正极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 目前,锂离子电池(LIBs)被广泛的应用在电子产品行业、电动汽车行业甚至发电站行业并已经成为了我们日常生活中密不可分的一部分。因为它具有稳定的电化学性能和较高的能量密度,锂离子电池正极材料作为锂离子电池极为关键的一部分自始至终都吸引了科学家们的密切关注和研究。

[0003] 锂离子电池正极材料是限制其能量密度进一步提高的一大短板,目前锂离子电池正极材料主要分为层状氧化物(LiCoO₂材料和三元材料),尖晶石氧化物(锰酸锂材料)以及聚阴离子氧化物等。LiCoO₂作为锂离子电池正极材料具有以下优势:1、其具有优异的结构稳定性;2、其具有较高的电子传导率和较高的锂离子传导率;3、其工作电压可高达4V。但是LiCoO₂材料的Co^{3+/4+}能带与O²⁻:2p能带顶重叠,使得其实际容量限制在140mA·h·g⁻¹(理论容量为275mA·h·g⁻¹);为了进一步提高其实际容量,常规的方法就是提高其充电截止电压,但是这将带来新的问题,即1、Co³⁺溶解;2、固体电解质相间层的大量生长;3、电化学性能迅速下降。

[0004] 针对上述问题,一系列应用在锂离子电池上可快速充放电的负极材料被发明出来,但是能实现快速充放电且稳定循环的正极材料少之又少。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种锂离子电池正极材料及其制备方法。所述锂离子电池正极材料在高倍率充放电条件下具有较高的循环稳定性。

[0006] 为了实现上述发明目的,本发明提供以下技术方案:

[0007] 本发明提供了一种锂离子电池正极材料,所述锂离子电池正极材料包括LiCoO₂和包覆在所述LiCoO₂表面的铌钨氧化物;

[0008] 所述LiCoO₂中掺杂有Al、Nb和W三种元素。

[0009] 优选的,所述铌钨氧化物中铌和钨的摩尔比为18:16或16:5;

[0010] 所述LiCoO₂和铌钨氧化物的质量比为200:(0.2~0.6)。

[0011] 本发明还提供了上述技术方案所述的锂离子电池正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0012] 将可溶性钴盐、可溶性铝盐、水和氨水混合,进行共沉淀反应,得到Al掺杂的Co₃O₄;

[0013] 将所述Al掺杂的Co₃O₄与Li₂CO₃混合,进行烧结,得到Al掺杂的LiCoO₂;

[0014] 将Nb₂O₅和WO₃混合后,依次进行第一煅烧和纳米加工化,得到铌钨氧化物;

[0015] 在所述Al掺杂的LiCoO₂表面包覆铌钨氧化物后,进行第二煅烧,得到所述锂离子电池正极材料。

- [0016] 优选的,所述可溶性钴盐和可溶性铝盐的摩尔比为100:(0.1~0.25);
- [0017] 所述可溶性钴盐和水的质量比为(560~561):1500。
- [0018] 优选的,所述氨水的质量浓度为13~15%;
- [0019] 所述水与氨水的体积比为1:2。
- [0020] 优选的,所述共沉淀反应在通氮气和搅拌的条件下进行;
- [0021] 所述氮气的流速为25~35mL/min;所述搅拌的转速为700~800转/min;
- [0022] 所述共沉淀反应的pH=11~12,温度为50~60℃,时间为36~48h。
- [0023] 优选的,所述Al掺杂的 Co_3O_4 与 Li_2CO_3 的质量比为120:(6~7);
- [0024] 所述烧结的温度为1000~1100℃,时间为6~8h。
- [0025] 优选的,所述 Nb_2O_5 中的Nb和 WO_3 中的W的摩尔比为18:16或16:5;
- [0026] 所述第一煅烧的温度为1100~1250℃,时间为10~12h。
- [0027] 优选的,进行所述表面包覆时,所述Al掺杂的 LiCoO_2 和铌钨氧化物的质量比为200:(0.2~0.6)。
- [0028] 优选的,所述第二煅烧的温度为450~650℃,时间为4~8h。
- [0029] 本发明提供了一种锂离子电池正极材料,所述锂离子电池正极材料包括 LiCoO_2 和包覆在所述 LiCoO_2 表面的铌钨氧化物;所述 LiCoO_2 中掺杂有Al、Nb和W三种元素。
- [0030] 1) 本发明在所述 LiCoO_2 表面包覆一层快离子导体铌钨氧化物可以促进锂离子的传输,通过Nb和W三种元素的共同缠在可以形成部分锂空位和电子空位,锂空位的存在也会促进锂离子的传输,高离子半径 W^{6+} 和 Nb^{5+} 能够增大层间距,对锂离子传导提供一个更加顺畅的通道,无论是正电离子中心 Al^{3+} 还是高价离子 W^{6+} 和 Nb^{5+} 都可以通过晶格弛豫作用来增大 LiCoO_2 晶胞的C轴长度,以上原因综合作用提高了锂离子传导率从而促进倍率性能的提升;根据实施例的记载,将其组装成扣式半电池,在15C(充放电电流密度为 $2700\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$)的快速充放电下(4.5V)仍然有 $140.5\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量;
- [0031] 2) 本发明采用铝元素对 LiCoO_2 的掺杂, Al^{3+} 作为带正电荷的中心,在循环过程中可以有效的抑制 LiCoO_2 材料在充放电过程中有序无序转变和H1-3相变这两个过程的发生;同时铌钨氧化物的包覆也可以在一定程度上对 LiCoO_2 进行保护,防止其在循环过程中与电解液发生副反应,也可以抑制 LiCoO_2 材料晶格氧的缺失和 Co^{3+} 在循环过程的溶出,从而促进锂离子电池正极材料的循环稳定性,这使得所述锂离子电池正极材料在4.4V电压下在15C(充放电电流密度为 $2700\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$)的倍率下具有 $141\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量且能够稳定循环500圈仍具有73.5%的保持率,4.5V电压下在10C(充放电电流密度为 $1800\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$)的倍率下具有 $160\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量且能够稳定循环500圈仍具有68.88%的保持率;
- [0032] 3) 本发明还实现了 LiCoO_2 材料在4.6V高压下的稳定循环,使其在0.1C(充放电电流密度为 $18\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$)下具有 $217\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量,在0.5C(充放电电流密度为 $90\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$)的倍率下循环100圈后仍具有77.5%的保持率。
- [0033] 本发明还提供了上述技术方案所述的锂离子电池正极材料的制备方法,包括以下步骤:将可溶性钴盐、可溶性铝盐、水和氨水混合,进行共沉淀反应,得到Al掺杂的 Co_3O_4 ;将所述Al掺杂的 Co_3O_4 与 Li_2CO_3 混合,进行烧结,得到Al掺杂的 LiCoO_2 ;将 Nb_2O_5 和 WO_3 混合后,依次进行第一煅烧和纳米加工化,得到铌钨氧化物;在所述Al掺杂的 LiCoO_2 表面包覆铌钨氧化物后,进行第二煅烧,得到所述锂离子电池正极材料。

[0034] 1) 本发明将可溶性铝盐添加至可溶性钴盐和氨水的共沉淀反应中实现Al在LiCoO₂材料中的掺杂,将快离子导体铌钨氧化物包覆至Al掺杂的LiCoO₂表面,并对其进行煅烧将Nb和W三种元素共同掺杂至Al掺杂的LiCoO₂材料的体相中,改变了LiCoO₂材料的晶胞参数(尤其是C轴的改变),对LiCoO₂材料进行了表面形貌的调控和体相结构的调控;

[0035] 2) 利用本发明所述制备方法制备得到的锂离子电池正极材料是一种快锂离子导体,其在常温下的锂离子传导系数为 $7.952977 \times 10^{-9} \text{cm}^2 \cdot \text{S}^{-1}$,是传统LiCoO₂材料的十倍。

附图说明

[0036] 图1为实施例1制备得到的Al掺杂的LiCoO₂,实施例1~3和对比例1所述的锂离子电池正极材料制备得到的半电池在100mA·g⁻¹的充放电电流密度下的循环性能曲线;

[0037] 图2为实施例1制备得到的Al掺杂的LiCoO₂,实施例1~3和对比例1所述的锂离子电池正极材料制备得到的半电池在2700mA·g⁻¹的充放电电流密度下的循环性能曲线;

[0038] 图3为实施例1制备得到的Al掺杂的LiCoO₂,实施例1~3和对比例1所述的锂离子电池正极材料制备得到的半电池在1800mA·g⁻¹的充放电电流密度下的循环性能曲线;

[0039] 图4为实施例1制备得到的Al掺杂的LiCoO₂,实施例1~3和对比例1所述的锂离子电池正极材料制备得到的半电池的倍率性能曲线;

[0040] 图5为实施例1所述的锂离子电池正极材料的能谱图;

[0041] 图6为实施例3和对比例1所述的锂离子电池正极材料的XPS图;

[0042] 图7为对比例1所述的锂离子电池正极材料的SEM图;

[0043] 图8为实施例3所述的锂离子电池正极材料的SEM图。

具体实施方式

[0044] 本发明提供了一种锂离子电池正极材料,所述锂离子电池正极材料包括LiCoO₂和包覆在所述LiCoO₂表面的铌钨氧化物;

[0045] 所述LiCoO₂中掺杂有Al、Nb和W三种元素。

[0046] 在本发明中,所述铌钨氧化物中铌和钨的摩尔比优选为18:16或16:5;所述铌钨氧化物的化学式具体为Nb₁₈W₁₆O₉₃或Nb₁₆W₅O₅₅。所述LiCoO₂和铌钨氧化物的质量比为200:(0.2~0.6),更优选为200:(0.2~0.5)。

[0047] 在本发明中,所述锂离子电池正极材料的粒径优选为5~12μm;所述LiCoO₂的粒径优选为5~12μm;所述铌钨氧化物的粒径优选为50~500nm。

[0048] 本发明还提供了上述技术方案所述的锂离子电池正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0049] 将可溶性钴盐、可溶性铝盐、水和氨水混合,进行共沉淀反应,得到Al掺杂的Co₃O₄;

[0050] 将所述Al掺杂的Co₃O₄与Li₂CO₃混合,进行烧结,得到Al掺杂的LiCoO₂;

[0051] 将Nb₂O₅和WO₃混合后,依次进行第一煅烧和纳米加工化,得到铌钨氧化物;

[0052] 在所述Al掺杂的LiCoO₂表面包覆铌钨氧化物后,进行第二煅烧,得到所述锂离子电池正极材料。

[0053] 在本发明中,如无特殊说明,所有制备原料均为本领域技术人员熟知的市售产品。

[0054] 本发明将可溶性钴盐、可溶性铝盐、水和氨水混合,进行共沉淀反应,得到Al掺杂

的 Co_3O_4 。

[0055] 本发明对所述可溶性钴盐的种类没有任何特殊的限定,采用本领域技术人员熟知的种类即可。在本发明的具体实施例中,所述可溶性钴盐具体为 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。

[0056] 本发明对所述可溶性铝盐的种类没有任何特殊的限定,采用本领域技术人员熟知的种类即可。在本发明的实施例中,所述可溶性铝盐具体为 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 。

[0057] 在本发明中,所述水优选为三次水。在本发明中,所述三次水优选经过除氧处理。

[0058] 在本发明中,所述氨水的质量浓度优选为13~15%,更优选为13~13.5%。在本发明中,所述氨水优选经过除氧处理。

[0059] 在本发明中,所述混合优选为将所述可溶性钴盐和可溶性铝盐溶解在水中后,加入氨水。

[0060] 在本发明中,所述可溶性钴盐和可溶性铝盐的摩尔比优选为100:(0.1~0.25),更优选为100:(0.15~0.2);所述可溶性钴盐和水的质量比优选为(560~561):1500,更优选为(560.5~561):1500,最优选为560.87:1500;所述水与氨水的体积比优选为1:2。

[0061] 在本发明中,所述共沉淀反应优选在通氮气和搅拌的条件下进行;所述氮气的流速优选为25~35mL/min,更优选为28~32mL/min;所述搅拌的转速优选为700~800转/min,更优选为730~760转/min;所述共沉淀反应的pH优选为11~12;温度优选为50~60℃,更优选为54~57℃;时间优选为36~48h,更优选为40~48h。

[0062] 所述共沉淀反应完成后,本发明还优选包括依次进行的洗涤和干燥;本发明对所述洗涤和干燥的过程没有任何特殊的限定,采用本领域技术人员熟知的过程进行即可。

[0063] 在本发明中,所述Al掺杂的 Co_3O_4 中Al的掺杂量优选为0.14~0.16%,更优选为0.145~0.155%。

[0064] 得到Al掺杂的 Co_3O_4 后,本发明将所述Al掺杂的 Co_3O_4 与 Li_2CO_3 混合,进行烧结,得到Al掺杂的 LiCoO_2 。

[0065] 本发明对所述混合的过程没有任何特殊的限定,采用本领域技术人员熟知的过程进行即可。

[0066] 在本发明中,所述Al掺杂的 Co_3O_4 与 Li_2CO_3 的质量比优选为120:(6~7),更优选为120:(6.3~7),最优选为120.4:6.34。

[0067] 在本发明中,所述烧结的温度优选为1000~1100℃,更优选为1000~1050℃;时间优选为6~8h,更优选为6~7h。

[0068] 本发明所述制备方法还包括将 Nb_2O_5 和 WO_3 混合后,依次进行第一煅烧和纳米加工化,得到铌钨氧化物。

[0069] 在本发明中,所述混合优选包括依次进行的研磨和球磨;在本发明中,所述研磨的时间优选为1h;本发明对所述球磨的过程没有任何特殊的限定,采用本领域技术人员熟知的过程能够保证将 Nb_2O_5 和 WO_3 混合均匀即可。

[0070] 在本发明中,所述 Nb_2O_5 中的Nb和 WO_3 中的W的摩尔比优选为18:16或16:5。

[0071] 所述混合完成后,本发明还优选包括压块;本发明对所述压块的过程没有任何特殊的限定,采用本领域技术人员熟知的过程进行即可。

[0072] 在本发明中,所述第一煅烧的温度优选为1200℃,时间优选为12h。

[0073] 本发明对所述纳米加工化的过程没有任何特殊的限定,采用本领域技术人员熟知

的过程能够保证得到的所述铌钨氧化物的粒径在50~500nm的范围内即可。

[0074] 得到Al掺杂的LiCoO₂和铌钨氧化物后,本发明在所述Al掺杂的LiCoO₂表面包覆铌钨氧化物后,进行第二煅烧,得到所述锂离子电池正极材料。

[0075] 在本发明中,进行所述表面包覆时,所述Al掺杂的LiCoO₂和铌钨氧化物的质量比优选为200:(0.2~0.6),更优选为200:(0.2~0.5),最优选为200:(0.3~0.4)。

[0076] 在本发明中,所述包覆优选在高速包覆机中进行,本发明对所述包覆的具体过程没有任何特殊的限定,采用本领域技术人员熟知的过程进行即可。

[0077] 在本发明中,所述第二煅烧的温度优选为450~650℃,更优选为550℃;时间优选为4~8h,更优选为6h。

[0078] 在本发明中,所述第二煅烧的目的是让铌钨氧化物更好的与Al掺杂的LiCoO₂结合在一起,同时,可以将铌元素和钨元素由于热力学扩散的作用掺杂到LiCoO₂体相中。

[0079] 下面结合实施例对本发明提供的锂离子电池正极材料及其制备方法进行详细的说明,但是不能把它们理解为对本发明保护范围的限定。

[0080] 实施例1

[0081] 将560.87g (2.0mol) CoSO₄·7H₂O、0.9725g (0.0028mol) Al₂(SO₄)₃和1.5L除氧后的三次水混合后,加入100mL氨水进行共沉淀反应,在所述共沉淀反应中,体系的pH=11.5,温度为60℃,搅拌的转速为800转/min,氮气的流速为30mL/min,反应48h,洗涤,干燥,得到Al掺杂的Co₃O₄ (铝的掺杂摩尔比量为0.15%);

[0082] 将120.4gAl掺杂的Co₃O₄和6.3422g Li₂CO₃混合,在1000℃的温度下烧结6h,得到Al掺杂的LiCoO₂;

[0083] 将7.9743g (0.03mol) Nb₂O₅和12.36g (0.053mol) WO₃混合研磨1h后,球磨至充分混合,在1200℃的温度下煅烧12h,得到Nb₁₈W₁₆O₉₃;

[0084] 将200gAl掺杂的LiCoO₂和0.4g Nb₁₈W₁₆O₉₃在高速包覆机中进行包覆后,在450℃的温度下煅烧6h,得到锂离子电池正极材料。

[0085] 实施例2

[0086] 参考实施例1的制备方法,区别仅在于,将200gAl掺杂的LiCoO₂和0.4g Nb₁₈W₁₆O₉₃在高速包覆机中进行包覆后,在550℃的温度下煅烧6h,得到锂离子电池正极材料。

[0087] 实施例3

[0088] 参考实施例1的制备方法,区别仅在于,将200gAl掺杂的LiCoO₂和0.4g Nb₁₈W₁₆O₉₃在高速包覆机中进行包覆后,在650℃的温度下煅烧6h,得到锂离子电池正极材料。

[0089] 实施例4

[0090] 将560.87g CoSO₄·7H₂O、0.9725gAl₂(SO₄)₃和1.5L除氧后的三次水混合后,加入100mL氨水进行共沉淀反应,在所述共沉淀反应中,体系的pH=11.5,温度为60℃,搅拌的转速为800转/min,氮气的流速为30mL/min,反应48h,洗涤,干燥,得到Al掺杂的Co₃O₄ (铝的掺杂摩尔比量为0.15%);

[0091] 将120.4gAl掺杂的Co₃O₄和6.3422g Li₂CO₃混合,在1000℃的温度下烧结6h,得到Al掺杂的LiCoO₂;

[0092] 将13.2905g (0.05mol) Nb₂O₅和7.245g (0.03125mol) WO₃混合研磨1h后,球磨至充分混合,在1200℃的温度下煅烧12h,得到Nb₁₆W₅O₅₅。

[0093] 将200g Al掺杂的 LiCoO_2 和0.4g $\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55}$ 在高速包覆机中进行包覆后,在550℃的温度下煅烧6h,得到锂离子电池正极材料。

[0094] 对比例1

[0095] 将560.87g $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和1.5L除氧后的三次水混合后,加入100mL氨水进行共沉淀反应,在所述共沉淀反应中,体系的 $\text{pH}=11.5$,温度为60℃,搅拌的转速为800转/min,氮气的流速为30mL/min,反应48h,洗涤,干燥,得到 Co_3O_4 ;

[0096] 将120.4g Co_3O_4 和6.3422g Li_2CO_3 混合,在1000℃的温度下烧结6h,得到 LiCoO_2 作为锂离子电池正极材料。

[0097] 测试例

[0098] 将0.6400g实施例1制备得到的Al掺杂的 LiCoO_2 ,实施例1~3和对比例1所述的锂离子电池正极材料(活性物质)、0.08g炭黑(Super-P,导电剂)和0.8g粘结剂(质量比为1:9的聚偏氟乙烯和1-甲基-2-吡咯烷酮凝胶)混合后加入1.6mLN-甲基吡咯烷酮,在400rpm的转速下球磨8h,得到混合浆料;

[0099] 利用涂布机将所述混合浆料均匀涂覆在涂炭铝箔上,将铝箔在40℃的温度下干燥后,在100℃的温度下真空干燥12h,得到正极基片;

[0100] 将所述正极极片转移到手套箱中放入班电池的CR2025型纽扣式正极壳然后加入厚度为2mm的锂片,将裁剪好的Celgard隔膜放入正极壳,加入电解液4~6滴,电解液配方为:1.0mol L^{-1} LiPF_6 溶于EC:EMC(=3:7体积比)加10wt% FEC作为添加剂,然后扣上负极壳,将其压实得到半电池。

[0101] 将上述半电池进行循环性能测试,测试条件为:测试温度为25℃,电流密度为100mA \cdot g $^{-1}$,电压范围为2.7~4.6V;测试结果如图1所示(其中,“实施例1(Al掺杂的 LiCoO_2)”为实施例1制备得到的Al掺杂的 LiCoO_2 ,“实施例1”为实施例1制备得到的锂离子电池正极材料),由图1可知,实施例1制备得到的Al掺杂的 LiCoO_2 ,实施例1~3制备得到的锂离子电池正极材料较对比例1具有更好的循环稳定性;其中在循环100圈后,实施例1制备得到的Al掺杂的 LiCoO_2 ,实施例1~3制备得到的锂离子电池正极材料制备得到的半电池的容量保持率分别为38.1%、56.66%、70.09%和77.5%;对比例1的容量保持率18.5%;实施例1制备得到的Al掺杂的 LiCoO_2 ,实施例1~3制备得到的锂离子电池正极材料制备得到的半电池的库伦效率分别为99.32%、99.18%、99.40%和99.35%,对比例1的库伦效率为96.669%。

[0102] 将上述半电池进行循环性能测试,测试条件为:测试温度为25℃,电流密度为2700mA \cdot g $^{-1}$,电压范围为2.7~4.4V;测试结果如图2所示(其中,“实施例1(Al掺杂的 LiCoO_2)”为实施例1制备得到的Al掺杂的 LiCoO_2 ,“实施例1”为实施例1制备得到的锂离子电池正极材料),由图2可知,在高倍率充放电条件下,实施例1制备得到的Al掺杂的 LiCoO_2 ,实施例1~3制备得到的锂离子电池正极材料较对比例1具有更好的循环稳定性;其中在循环500圈后,实施例1制备得到的Al掺杂的 LiCoO_2 ,实施例1~3制备得到的锂离子电池正极材料制备得到的半电池的容量保持率分别为35.4%、57.45%、73.89%和70.54%;对比例1的容量保持率为13.19%;实施例1制备得到的Al掺杂的 LiCoO_2 ,实施例1~3制备得到的锂离子电池正极材料制备得到的半电池的库伦效率分别为98.76%、99.3%、99.63%和99.03%,对比例1的库伦效率为98.58%。

[0103] 将上述半电池进行循环性能测试,测试条件为:测试温度为25℃,电流密度为 $1800\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$,电压范围为2.7~4.5V;测试结果如图3所示(其中,“实施例1(A1掺杂的 LiCoO_2)”为实施例1制备得到的A1掺杂的 LiCoO_2 ,“实施例1”为实施例1制备得到的锂离子电池正极材料),由图3可知,在高倍率充放电条件下,实施例1制备得到的A1掺杂的 LiCoO_2 ,实施例1~3制备得到的锂离子电池正极材料较对比例1具有更好的循环稳定性;其中在循环500圈后,实施例1制备得到的A1掺杂的 LiCoO_2 ,实施例1~3制备得到的锂离子电池正极材料制备得到的半电池的容量保持率分别为17%、57.81%、64.71%和68.88%;对比例1的容量保持率为8.3%;实施例1制备得到的A1掺杂的 LiCoO_2 ,实施例1~3制备得到的锂离子电池正极材料制备得到的半电池的库伦效率分别为98.46%、99.98%、99.36%、和99.42%,对比例1的库伦效率为98%。

[0104] 将上述半电池进行倍率性能测试,测试条件为:在25℃的测试温度下,依次在0.1C($18\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$)、0.5C($90\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$)、1C($180\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$)、2C($360\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$)、5C($900\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$)、10C($1800\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$)和15C($2700\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$)的电流密度下进行充放电循环测试,充放电电压范围为2.7~4.5V;测试结果如图4所示(其中,“实施例1(A1掺杂的 LiCoO_2)”为实施例1制备得到的A1掺杂的 LiCoO_2 ,“实施例1”为实施例1制备得到的锂离子电池正极材料),由图4可知,循环40圈后,实施例1制备得到的A1掺杂的 LiCoO_2 ,实施例1~3制备得到的锂离子电池正极材料制备得到的半电池的容量保持率分别为92.07%、89.56%、99.57%和93.8%;对比例1的容量保持率为90.87%。

[0105] 将实施例1所述的锂离子电池正极材料先通过离子冲击将材料进行切割得到材料界面,然后对材料界面进行能谱面扫,测试结果如图5所示,由图5可知,在截面上的元素分布可以得出Nb,W和Al均匀的掺杂在 LiCoO_2 中。

[0106] 将实施例3和对比例1所述的锂离子电池正极材料进行XPS测试,测试结果如图6所示,由图6可知,在图中标注处得到各个元素的峰,说明本发明制备得到的产物中不仅实现了包覆还实现了元素的掺杂。

[0107] 将实施例3和对比例1所述的锂离子电池正极材料进行SEM测试,测试结果如图7~8所示,其中图7为对比例1所述的锂离子电池正极材料的SEM图,图8为实施例3所述的锂离子电池正极材料的SEM图;由图7~8可知,实施例3所述的锂离子电池正极材料中 LiCoO_2 表面成功包覆了铌钨氧化物。

[0108] 将实施例4制备得到的锂离子电池正极材料进行上述电化学性能测试,测试结果与实施例1~3的测试结果相似。

[0109] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

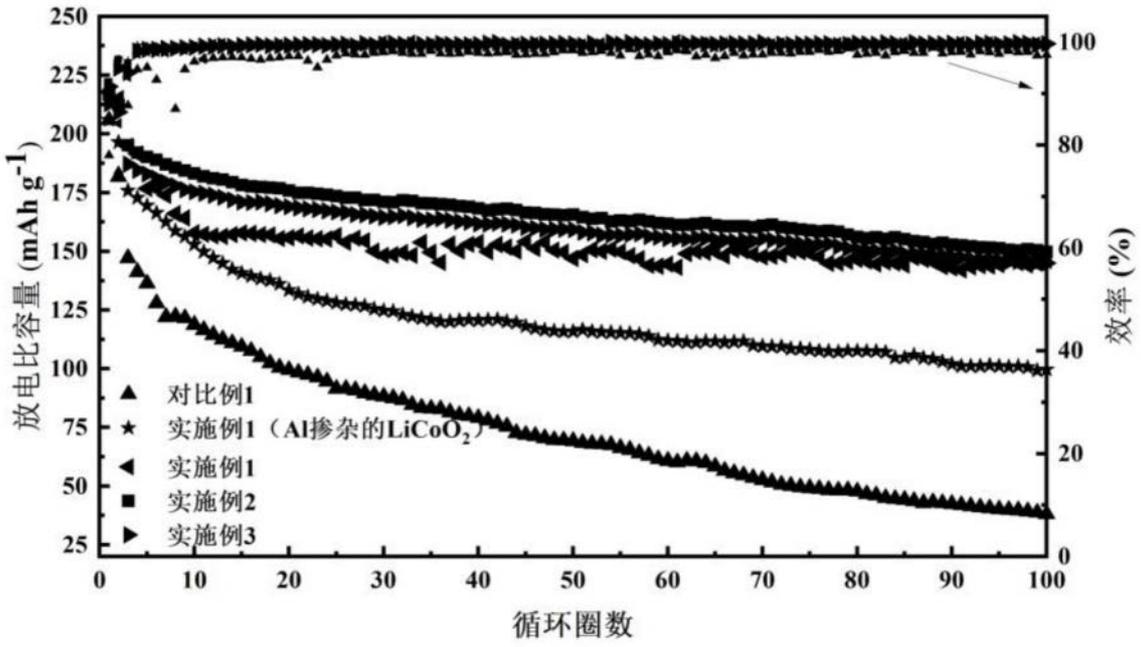


图1

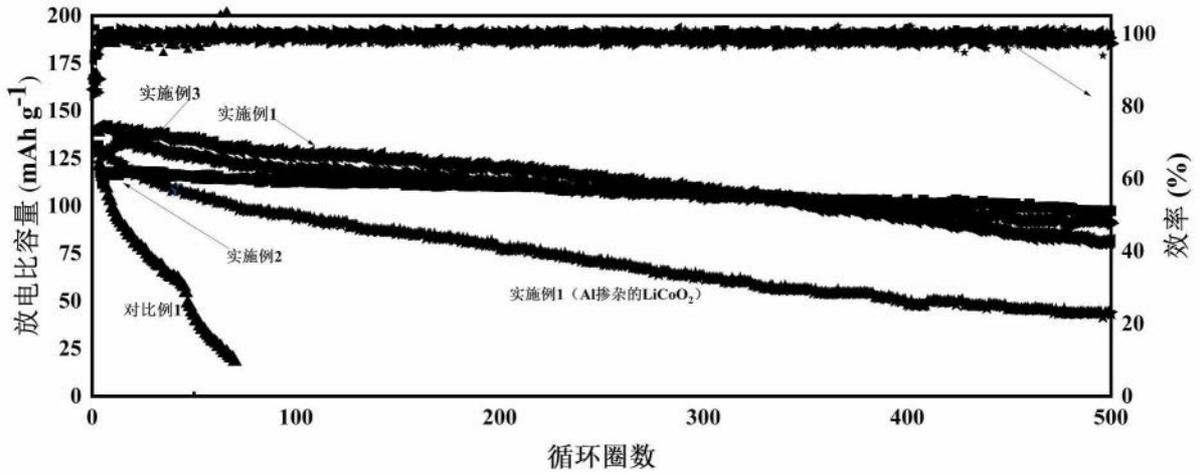


图2

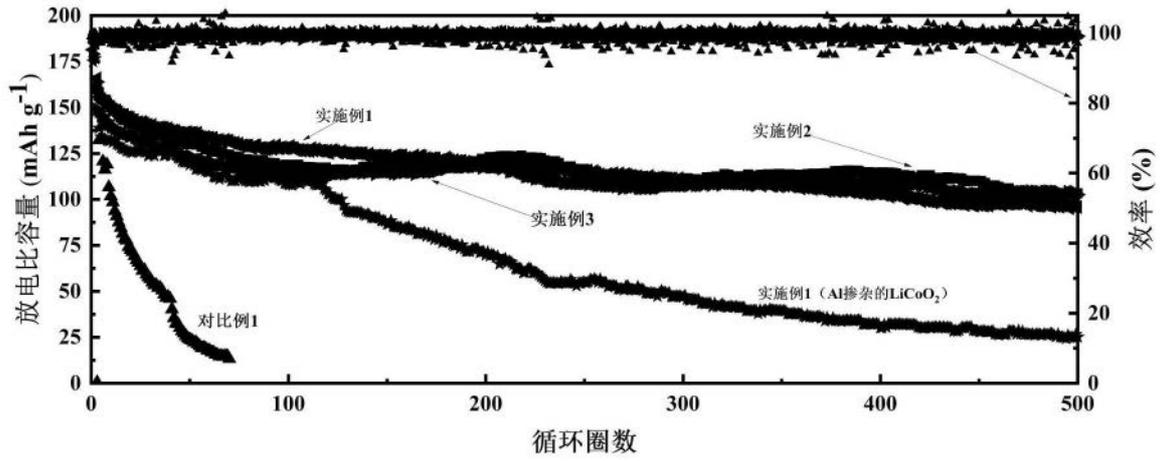


图3

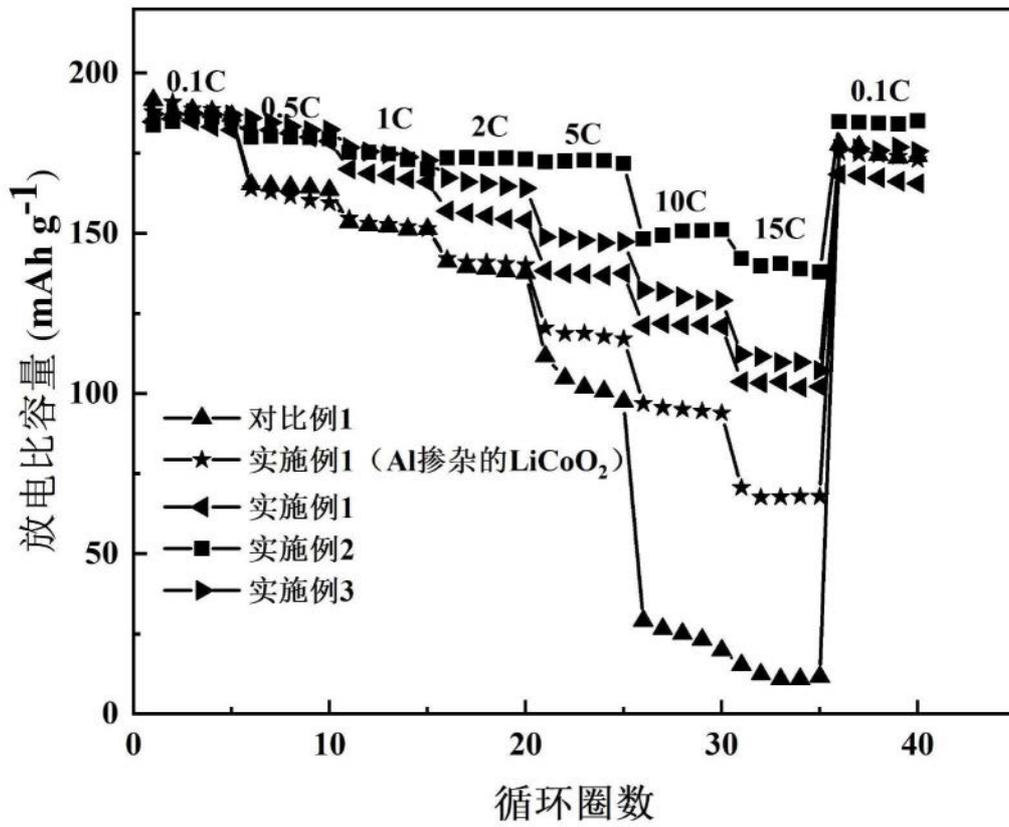


图4

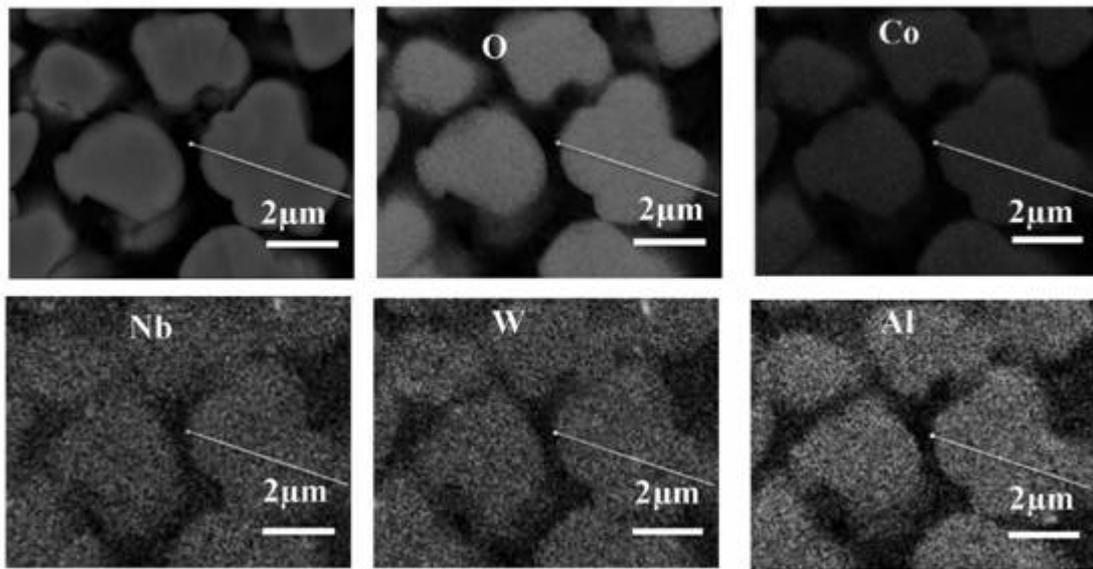


图5

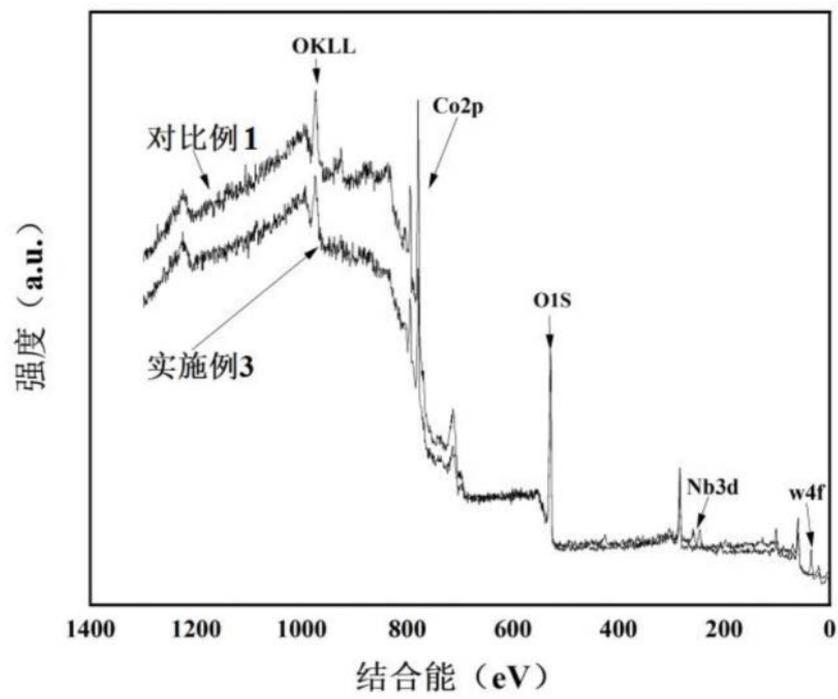


图6



图7

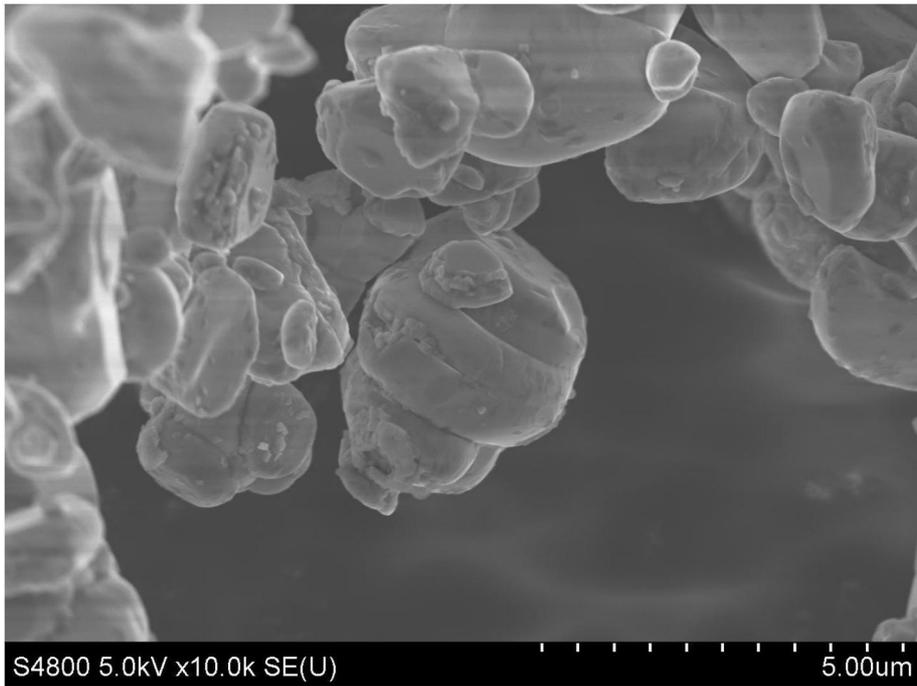


图8