



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116190593 A

(43) 申请公布日 2023. 05. 30

(21) 申请号 202211616898.6

H01M 4/505 (2010.01)

(22) 申请日 2022.12.15

(71) 申请人 北京大学深圳研究生院

地址 518055 广东省深圳市南山区西丽街  
道深圳大学城北大园区H栋208室

申请人 未名电池科技(深圳)有限公司

(72) 发明人 潘锋 赵庆贺 林海

(74) 专利代理机构 深圳鼎合诚知识产权代理有  
限公司 44281

专利代理师 李小焦 彭家恩

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

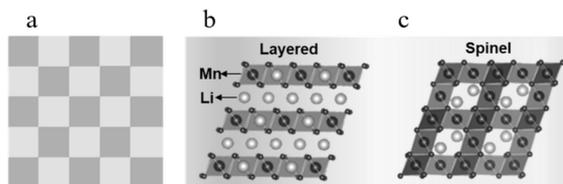
权利要求书2页 说明书8页 附图3页

(54) 发明名称

一种混相结构的锂电池正极材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本申请公开了一种混相结构的锂电池正极材料及其制备方法和应用。本申请的锂电池正极材料,其晶体结构中具有层状相和非层状相的混合相结构,且层状相和非层状相两者相间分隔排列。本申请的锂电池正极材料,在高压充电过程中,层状相中的晶格氧迁移及氧析出过程被相邻的非层状相抑制,缓解了循环过程中层状相不可逆的氧流失和结构紊乱,提高了层状相结构稳定性,并抑制了电压衰减;同时,层状相和非层状相的协同效应也降低了充放电过程中正极材料晶格参数的变化,减少颗粒内微裂纹的产生。因此,本申请的锂电池正极材料在大于4.5V的高电压下表现出超过 $440\text{mAh g}^{-1}$ 的可逆容量、优异的倍率和循环稳定性,表现出优异的电化学性能。



1. 一种混相结构的锂电池正极材料,其特征在于:所述锂电池正极材料的晶体结构中具有层状相和非层状相的混合相结构,且层状相和非层状相两者相间分隔排列。

2. 根据权利要求1所述的锂电池正极材料,其特征在于:所述非层状相为纳米尺度;

优选的,所述纳米尺度为0.5-10nm;

优选的,所述层状相和非层状相的混合相结构在锂电池正极材料的颗粒中均匀分布;

优选的,所述层状相和非层状相的相间界面晶畴晶格适配。

3. 根据权利要求1所述的锂电池正极材料,其特征在于:所述非层状相包括尖晶石相、钙钛矿相和岩盐相中的至少一种;

优选的,所述非层状相具有高的离子和/或电子导电性;

优选的,所述非层状相通过抑制晶格氧迁移和/或氧析出过程,提高所述层状相的结构稳定性,从而提高所述锂电池正极材料在高电压下的循环稳定性。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的锂电池正极材料,其特征在于:所述电池正极活性材料的分子式为 $\text{Li}_x\text{TM}_y\text{O}_2\text{A}_z$ ,其中, $1 \leq x \leq 2$ , $0.5 \leq y \leq 1.5$ , $0 \leq z \leq 0.2$ ,TM为Mn、Co、Ni、Al、Ti、Zr和Nb中的至少一种;A为F、 $\text{BO}_3$ 、 $\text{SiO}_4$ 、 $\text{PO}_4$ 和 $\text{SO}_4$ 中的至少一种。

5. 根据权利要求4所述的锂电池正极材料,其特征在于:所述层状相的分子式为 $\text{Li}_2\text{TMO}_3$ 或 $\text{LiTMO}_2$ ,其中,TM为Mn、Co和Ni中的至少一种;

优选的,所述层状相中存在锂和TM反位;

优选的,所述锂和TM反位的含量为1~40%;

优选的,所述非层状相的分子式为尖晶石相 $\text{Li}_x\text{TM}_2\text{O}_4$ 、钙钛矿相 $\text{LiTMO}_3$ 或岩盐相 $\text{Li}_x\text{TM}_{1-x}\text{O}$ ,其中, $0 \leq x \leq 1$ ,TM为Mn、Co、Ni、Al、Ti、Zr和Nb中的至少一种;

优选的,所述非层状相中存在锂和TM混排;

优选的,所述锂和TM混排的含量为1%-10%。

6. 根据权利要求1-3任一项所述的锂电池正极材料,其特征在于:所述锂电池正极材料为大的一次颗粒,或者由小的一次颗粒堆积而成的二次颗粒;

所述大的一次颗粒的尺寸为1-20 $\mu\text{m}$ ;

所述二次颗粒的尺寸为1-20 $\mu\text{m}$ ;

所述小的一次颗粒的尺寸为50nm-2 $\mu\text{m}$ ;

优选的,层状相和非层状相的相间界面晶畴尺寸为0.5-10nm。

7. 权利要求1-6任一项所述的锂电池正极材料的制备方法,其特征在于:包括采用高温烧结法、化学法和电化学法中的至少一种,获得晶体结构中具有层状相和非层状相两相呈相间分隔排列的混合相结构的锂电池正极材料。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于:所述化学法包括,将烧结合成的富锂锰基正极材料置于含硝酸锂、氯化锂和氧化锂中的至少一种的熔融盐中,在温度250-350 $^{\circ}\text{C}$ 处理1-24h,即获得层状相和非层状相混合相结构的锂电池正极材料;

所述电化学法包括,将烧结合成的富锂锰基正极材料、导电碳和聚偏氟乙烯粘结剂以90:5:5比例调浆,做成极片,将极片置于含锂盐电解液中充放电不大于3圈,即获得层状相和非层状相混合相结构的锂电池正极材料;

优选的,所述高温烧结法包括,将制备锂电池正极材料的多相混合前驱体与碳酸锂按照比例混合烧结,烧结温度为800-1000 $^{\circ}\text{C}$ ,烧结时间为1-24h,获得层状相和非层状相混合

相结构的锂电池正极材料；所述多相混合前驱体为锂电池正极材料中各金属元素的氧化物。

9. 权利要求1-8任一项所述的锂电池正极材料在制备动力电池、储能电池，或者3C消费电子产品、无人机或电子烟的锂离子电池中的应用。

10. 一种采用权利要求1-9任一项所述的锂电池正极材料的锂离子电池。

## 一种混相结构的锂电池正极材料及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本申请涉及锂电池正极材料技术领域,特别是涉及一种混相结构的锂电池正极材料及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 全球新能源汽车市场渗透率快速提升,动力电池需求旺盛,极大促进了锂电池正极材料的研发和产业化进展。层状正极材料为目前锂电池正极材料的主流正极材料,包括钴酸锂、镍钴锰三元材料、富锂锰正极材料等,但这些层状材料在高电压服役条件下(电压大于4.5V)均会产生晶格氧的氧化还原过程,这导致剧烈的相结构演变,导致循环容量降低,电压衰减。以富锂锰基正极材料为例,该正极材料是一种典型的锂离子电池正极材料,可发生阴、阳离子的可逆氧化还原反应,具有远高于高电压钴酸锂、高镍三元正极材料的放电比容量。这使得富锂锰基正极材料展现出高比容量和强续航能力优势,是极具发展潜力的下一代新能源汽车锂离子电池正极材料。富锂锰基正极材料在开发高能量密度锂电池,尤其是,全固态锂金属电池时极具应用潜力。在不远的将来,随着锂盐价格的降低,富锂锰基正极材料有望在市场获得应用。研究显示,富锂锰基正极材料已经表现出大于千亿级别的潜在市场空间。

[0003] 1997年,Numata等首次报道了层状 $\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot \text{LiCoO}_2$ 固溶体材料,获得了将近 $280\text{mAh g}^{-1}$ 的初始放电容量,开启了富锂锰材料的研发里程。富锂锰基正极材料 $x\text{LiMO}_2 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ,其中,M为掺杂元素,是近年来学界和产业界备受关注的材料,其理论容量超过 $300\text{mAh g}^{-1}$ 以上,实际容量也超过 $200\text{mAh g}^{-1}$ ,且工作电压在4.5V左右,具有高的能量密度;因此,具有发展为动力电池正极材料的潜力。当前,学界和产业界均关注纯Mn基或少量掺杂的富锂锰正极的研发应用。

[0004] 一般来说,富锂锰正极材料是富锂锰酸锂和经典层状锂过渡金属氧化物的固溶体结构,是在纳米尺度上均匀混合的两相化合物。一般认为,纯锰基富锂锰正极材料中的两种相结构,一种是层状 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ,属于 $c2/m$ 空间群,单斜晶系,其中3a位点被 $\text{Li}^+$ 占据,3b位点被 $1/3$ 的 $\text{Li}^+$ 和 $2/3$ 的 $\text{Mn}^{4+}$ 占据,6c位点被 $\text{O}^{2-}$ 离子占据;另一种是 $\text{LiMnO}_2$ 层状结构属于 $R-3m$ 空间群,六方晶系,其中3a位点被 $\text{Li}^+$ 占据,3b位点被 $\text{Mn}^{3+}$ 占据,6c位点被 $\text{O}^{2-}$ 离子占据。由此,纯锰基的富锂锰材料的分子式可被写作 $x\text{LiMnO}_2 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ,其中 $0 \leq x \leq 1$ 。

[0005] 富锂锰正极材料的高容量、高电压特性,与其成分、结构、尺寸和形貌有不同程度的相关性。以往的研究认为,富锂锰的容量、电压变化机理是“多原子参与,有顺序倾向的复杂过程”,这是导致其超高容量、电压不能多次稳定保持的原因。其中,高电压下晶格框架中氧变价、氧迁移乃至氧析出是其容量衰减及电压衰减的根本原因之一。

[0006] 尽管富锂锰正极材料展现出高容量、高电压、低成本的巨大优势;但是,其导电性差、容量利用率低以及循环稳定性差的劣势也制约着该类材料的产业化应用。因此,如何从晶体结构设计角度,抑制氧变价及氧迁移过程,增强富锂锰正极材料的可逆容量、倍率和循环稳定性,是包含富锂锰正极材料在内所有层状结构材料的研究重点和难点。

## 发明内容

[0007] 本申请的目的是提供一种新的混相结构的锂电池正极材料及其制备方法和应用。

[0008] 本申请采用了以下技术方案：

[0009] 本申请的一方面公开了一种混相结构的锂电池正极材料，该锂电池正极材料的晶体结构中具有层状相和非层状相的混合相结构，且层状相和非层状相两者相间分隔排列。

[0010] 需要说明的是，本申请的锂电池正极材料，具有层状相和非层状相两者呈相间分隔排列的混合相结构的晶体，在高压充电过程中层状相结构中的晶格氧迁移及氧析出过程被相邻的非层状相抑制，极大的缓解了循环过程中层状相不可逆的氧流失和结构紊乱，从而提高层状相结构稳定性，并抑制电压衰减；同时，层状相和非层状相的协同效应也降低了充放电过程中锂电池正极材料晶格参数的变化，减少颗粒内微裂纹的产生。因此，本申请的锂电池正极材料，在大于4.5V的高电压下表现出超过 $440\text{mAh g}^{-1}$ 的可逆容量、优异的倍率和循环稳定性，在高电压充放电条件下表现出优异的电化学性能。

[0011] 还需要说明的是，本申请的锂电池正极材料的晶体结构中，层状相和非层状相两者相间分隔排列，形成类似于“马赛克”式分布的微观结构。例如，无论从什么方向出发层状相和非层状相的排列都是，层状相-非层状相-层状相-非层状相-层状相-非层状相-层状相-非层状相，如此相互间隔排列。

[0012] 本申请的一种实现方式中，非层状相为纳米尺度。优选的，纳米尺度为0.5-10nm，即非层状相为0.5-10nm。

[0013] 需要说明的是，本申请中非层状相的主要作用在于通过抑制相邻的层状相结构中的晶格氧迁移及氧析出过程，提高结构稳定性，并作为高速离子和/或电子传统通道，提高倍率性能。本申请的非层状相的尺度优选为0.5-10nm，如低于0.5nm，则该相通常被看做为晶体缺陷，而非单独的非层状相结构；如该非层状相尺度高于10nm，则该非层状相在整个正极材料中占比会增加，由于非层状相并非主要的容量贡献相，该相比例增多对正极材料容量的发挥不利。因此，为保证正极材料综合性能，在合成过程中通过工艺控制优选的将非层状相的尺度控制在0.5-10nm之间。

[0014] 本申请的一种实现方式中，层状相和非层状相的混合相结构在锂电池正极材料的颗粒中均匀分布。

[0015] 需要说明的是，本申请的锂电正极材料，非层状相的作用之一在于通过与层状相之间协同效应，降低正极材料总体晶体结构参数变化，减少内部微裂纹的产生。本申请的混相正极材料，其中层状相结构在充放电过程中的TM-0层滑移(TM包括Ni、Co、Mn等)是正极材料晶格参数变化的主要原因。将尺度为0.5-10nm的非层状纳米相均匀分布在材料晶体结构中，能有效抑制层状相结构中TM-0层的滑移。在传统的正极材料保护策略中，非层状相只是富集在正极材料表面，尽管材料在高电压服役条件下的界面副反应会被抑制，但充放电过程中晶格参数变化引起的微裂纹产生问题并没有得到改善。因此，在本申请中，层状相和非层状相的混合相结构在正极材料颗粒中均匀分布能有效的缓解晶格参数变化引起的内部微裂纹产生问题。

[0016] 本申请的一种实现方式中，层状相和非层状相的相间界面晶畴晶格适配。

[0017] 需要说明的是，本申请正极材料的混合相结构之间晶畴晶格适配，能有效缓解两相界面结构的晶格紊乱和相结构差异导致的晶格内应力情况。同时，两相相间界面晶畴晶

格适配也有利于锂离子在正极材料晶体结构框架中的高效传输,增加材料倍率性能。

[0018] 本申请的一种实现方式中,非层状相包括尖晶石相、钙钛矿相和岩盐相中的至少一种。

[0019] 需要说明的是,本申请正极材料中的非层状相,不管是尖晶石相、钙钛矿相还是岩盐相结构,均能与层状相之间实现两相晶格适配,这保证了材料晶体结构内部较低的晶格紊乱和内应力;同时,这三种相结构均含有锂离子三维传输网络,能够实现锂离子高效传输;并且,这三种相结构均表现出相比层状相比较高的结构稳定性,这种较高的结构稳定性是有效抑制氧迁移和氧析出的结构起源。

[0020] 本申请的一种实现方式中,非层状相具有较高的离子和/或电子导电性,以保证高效的锂离子和电子传输。通常,非层状相结构中锂离子电导率和电子电导率均大于 $10^{-5}\text{S cm}^{-1}$ 。

[0021] 本申请的一种实现方式中,非层状相通过抑制晶格氧迁移和/或氧析出过程,提高层状相的结构稳定性,从而提高锂电池正极材料在高电压下的循环稳定性。本申请中高电压是指大于4.4V或者大于4.5V的电压。

[0022] 本申请的一种实现方式中,电池正极活性材料的分子式为 $\text{Li}_x\text{TM}_y\text{O}_2\text{A}_z$ ,其中, $1 \leq x \leq 2$ , $0.5 \leq y \leq 1.5$ , $0 \leq z \leq 0.2$ ,TM为Mn、Co、Ni、Al、Ti、Zr和Nb中的至少一种;A为F、 $\text{BO}_3$ 、 $\text{SiO}_4$ 、 $\text{PO}_4$ 和 $\text{SO}_4$ 中的至少一种。

[0023] 本申请的一种实现方式中,层状相的分子式为 $\text{Li}_2\text{TMO}_3$ 或 $\text{LiTMO}_2$ ,其中,TM为Mn、Co和Ni中的至少一种。

[0024] 本申请的一种实现方式中,层状相中存在锂和TM反位。

[0025] 本申请的一种实现方式中,锂和TM反位的含量为1~40%。

[0026] 需要说明的是,本申请中,层状相中存在的锂和TM反位的情况,指的是部分过渡金属层中的TM离子与锂层中的锂离子进行位置交换的现象。通过锂和TM反位,混相结构的晶体结构参数得到调控优化,以更好的实现层状和非层状相之间的晶格适配,减少两相界面晶格应力,这对混相结构正极材料高的循环稳定性和容量发挥起到关键作用。针对不同层状相和非层状相的组合,两相之间相匹配的难易程度各有不同,这导致层状相中锂和TM反位的含量不同。本申请中,由于两相结构的差异,层状相中至少会存在1%的锂和TM反位;同时,为保证层状相的基本结构框架,过渡金属层中至多有40%的TM进入到锂层。

[0027] 本申请的一种实现方式中,非层状相的分子式为尖晶石相 $\text{Li}_x\text{TM}_2\text{O}_4$ 、钙钛矿相 $\text{LiTMO}_3$ 或岩盐相 $\text{Li}_x\text{TM}_{1-x}\text{O}$ ,其中, $0 \leq x \leq 1$ ,TM为Mn、Co、Ni、Al、Ti、Zr和Nb中的至少一种。

[0028] 本申请的一种实现方式中,非层状相中存在锂和TM混排。

[0029] 本申请的一种实现方式中,锂和TM混排的含量为1%-10%。

[0030] 需要说明的是,本申请中,非层状相中存在锂和TM混排,指的是Li和TM以一定比例共同占据晶体结构中阳离子位点的现象。通过锂和TM混排,非层状相晶体结构参数得到优化,以更好的匹配层状相的晶体结构,减少两相界面晶格应力和晶格紊乱情况,这对混相结构正极材料高的循环稳定性和容量发挥起到关键作用。本申请中,正极材料的混相结构特征必然导致非层状相中存在超过1%的锂和TM混排,但由于非层状相相比层状相晶体结构稳定性较高,晶体结构中存在的锂和TM混排的比例较少,一般不超过10%。

[0031] 本申请的一种实现方式中,锂电池正极材料为大的一次颗粒,或者由小的一次颗

粒堆积而成的二次颗粒；其中，大的一次颗粒的尺寸为1-20 $\mu\text{m}$ ；二次颗粒的尺寸为1-20 $\mu\text{m}$ ；小的一次颗粒的尺寸为50nm-2 $\mu\text{m}$ 。

[0032] 需要说明的是，本申请的锂电池正极材料可以是一次颗粒，也可以是一次颗粒堆积形成的二次颗粒，具体根据需求而定。

[0033] 本申请的一种实现方式中，层状相和非层状相的相间界面晶畴尺寸为0.5-10nm。

[0034] 本申请的另一面公开了本申请的锂电池正极材料的制备方法，包括采用高温烧结法、化学法和电化学法中的至少一种，获得晶体结构中具有层状相和非层状相两相呈相间分隔排列的混合相结构的锂电池正极材料。

[0035] 本申请的一种实现方式中，化学法包括，将烧结合成的富锂锰基正极材料置于含硝酸锂、氯化锂和氧化锂中的至少一种的熔融盐中，在温度250-350 $^{\circ}\text{C}$ 处理1-24h，即获得层状相和非层状相混合相结构的锂电池正极材料。

[0036] 本申请的一种实现方式中，电化学法包括，将烧结合成的富锂锰基正极材料、导电碳和聚偏氟乙烯粘结剂以90:5:5比例调浆，做成极片，将极片置于含锂盐电解液中充放电不大于3圈，即获得层状相和非层状相混合相结构的锂电池正极材料。

[0037] 本申请的一种实现方式中，优选采用高温烧结法，其包括将制备锂电池正极材料的多相混合前驱体与碳酸锂按照比例混合烧结，烧结温度为800-1000 $^{\circ}\text{C}$ ，烧结时间为1-24h，获得层状相和非层状相混合相结构的锂电池正极材料；多相混合前驱体为锂电池正极材料中各金属元素的氧化物。

[0038] 本申请的再一面公开了本申请的锂电池正极材料在制备动力电池、储能电池，或者3C消费电子产品、无人机或电子烟的锂离子电池中的应用。

[0039] 本申请的再一面公开了一种采用本申请的锂电池正极材料的锂离子电池。

[0040] 本申请的有益效果在于：

[0041] 本申请的锂电池正极材料，在高压充电过程中，层状相结构中的晶格氧迁移及氧析出过程被相邻的非层状相抑制，缓解了循环过程中层状相不可逆的氧流失和结构紊乱，提高了层状相结构稳定性，并抑制了电压衰减；同时，层状相和非层状相混相结构的协同效应也降低了充放电过程中正极材料晶格参数的变化，减少颗粒内微裂纹的产生。因此，本申请的锂电池正极材料，在大于4.5V的高电压下表现出超过440mAh  $\text{g}^{-1}$ 的可逆容量、优异的倍率和循环稳定性，表现出优异的电化学性能。

## 附图说明

[0042] 图1是本申请实施例中正极材料混相结构的马赛克混合分布示意图(a)、层状相和非层状的尖晶石相的晶体结构图示(b、c)；

[0043] 图2是本申请实施例中 $\text{Li}_{1.13}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ 的表面形貌(a)、TEM及电子衍射(b)特征分析结果，标尺分别为200nm和10nm；

[0044] 图3是本申请实施例中 $\text{Li}_{1.13}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ 的晶体结构分析(a)、高分辨TEM晶体结构表征(b)、和层状相与尖晶石相晶格适配示意图(c)；

[0045] 图4是本申请实施例中 $\text{Li}_{1.13}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ 的纯层状、纯尖晶石相及层状/尖晶石混相结构的三种材料的电化学曲线对比(a)、层状相和混相结构材料循环稳定性及中值电压变化对比(b、c)； $\text{Li}_{1.13}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ 混相结构的原位XRD结果(d)。

## 具体实施方式

[0046] 近年来,富锂锰材料以其高电压、高容量、低成本的特性,受到学界和产业界的广泛关注。传统的层状正极材料,包括钴酸锂 $\text{LiCoO}_2$ 和三元正极材料 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}]\text{O}_2$  ( $0 < x < 1, 0 < y < 1$ ) 为代表的层状正极活性材料,通过阳离子变价及少量的阴离子变价实现容量发挥,其可逆容量发挥一般 $< 200\text{mAh g}^{-1}$ ,能量密度一般 $< 800\text{Wh kg}^{-1}$ ,但富锂锰正极材料通过对阴离子变价反应的有效利用,使得可逆容量 $\geq 250\text{mAh g}^{-1}$ ,能量密度 $\geq 1000\text{Wh kg}^{-1}$ 成为可能。

[0047] 在有掺杂元素时,富锂锰材料的分子式可写为 $x\text{LiMn}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ,其中M为掺杂元素, $0 < x < 1, 0 < y < 1$ 。从结构角度看,富锂锰正极材料可看做是经典层状锂过渡金属氧化物和富锂锰酸锂的固溶体结构,是在纳米尺度上均匀混合的两相化合物。也就是说,富锂锰正极材料中纳米尺度存在两种相结构:一种是 $\text{LiMnO}_2$ 层状结构属于R-3m空间群,六方晶系,其中3a位点被 $\text{Li}^+$ 占据,3b位点被 $\text{Mn}^{3+}$ 占据,6c位点被 $\text{O}^{2-}$ 离子占据,可逆放电容量 $< 200\text{mAh g}^{-1}$ ;另一种结构为层状 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ,属于c2/m空间群,单斜晶系,其中3a位点被 $\text{Li}^+$ 占据,3b位点被1/3的 $\text{Li}^+$ 和2/3的 $\text{Mn}^{4+}$ 占据,6c位点被 $\text{O}^{2-}$ 离子占据,可逆容量 $\geq 459\text{mAh g}^{-1}$ 。综合来看,归因于特殊结构和阴阳离子变价电化学反应过程,富锂锰正极材料在2.0-4.8V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ 区间范围内,能够发挥超过 $300\text{mAh g}^{-1}$ 的容量。

[0048] 尽管富锂锰正极材料展现出高容量、高电压、低成本的巨大优势,但其导电性差、容量利用率低以及循环稳定性差的劣势也制约着该类材料的产业化应用。研究表明,富锂锰正极材料的容量/电压变化机理是原子参与,有顺序倾向的复杂过程,在首圈充电过程中,先后发生 $\text{Li}^+$ 从 $\text{LiMn}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ 的Li层中脱出、 $\text{Li}^+$ 从 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 的Li层和Mn层中脱出、产生 $\text{Li}_2\text{O}$ 的过程;同时,伴随 $\text{Li}^+$ 脱出, $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 的晶格氧框架中形成氧空位,表明部分金属离子也会向内迁移,导致晶格框架的不可逆相变。而在后续的放电过程中,由于氧空位的减少,部分 $\text{Li}^+$ 不能重新嵌入到体相中,导致首次充放电过程中大量的容量损失。随后的充放电过程中,由于氧空位产生/消失和晶体结构相变的逐步增加,富锂锰正极材料出现剧烈的容量和电压衰减。

[0049] 综上所述,富锂锰正极材料的容量和电压衰减起源于氧变价及氧迁移形成氧空位的过程,因此,如能从结构设计角度实现氧迁移抑制,则能大幅提高富锂锰材料的结构稳定性,进而提高循环稳定性和抑制电压衰减。具有尖晶石结构特征的 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 材料,其氧变价和氧迁移能垒均较高,如能在富锂锰正极材料晶格中引入尖晶石结构特征的 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 的Mn-O结构基元,则有望获得氧迁移的抑制效果。

[0050] 基于上述研发痛点和发明构思,本申请创新性的在富锂锰材料中引入非层状相,使得锂电池正极材料的晶体结构中具有层状相和非层状相的混合相结构,且层状相和非层状相两者相间分隔排列。并且,在进一步的改进方案中,层状相和非层状相的混合相结构为纳米尺度,层状相和非层状相的混合相结构在锂电池正极材料的颗粒中均匀分布,且层状相和非层状相的纳米晶畴晶格适配。

[0051] 以 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 的尖晶石纳米相结构为例进行说明,本申请的新型锂电池正极材料分子式表达为 $x\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 。在该结构中, $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 尖晶石相结构即便在高于4.8V也不会产生氧变价;同时, $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 尖晶石相结构的存在也解决了在 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 层状相中由氧变价/氧迁移导致的不稳定性问题。具体来讲,针对 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 层状相,在部分脱锂后,归因于极

低的氧空位形成能,晶格框架中氧变价引起的自发氧迁移,而在 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 尖晶石相中,氧空位的形成能高达 $2.9\text{eV}$ ,迁移能高达 $2.07\text{eV}$ ,因此氧空位形成及氧迁移很难发生。因此,在由 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 尖晶石纳米相和 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 层状纳米相组成的混相结构中,氧空位的形成和氧迁移被大幅抑制,因而大幅提高了 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 层状纳米相结构的结构稳定性。此外,在充电过程中 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 层状相晶格体积扩张,而 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 尖晶石相晶格体积收缩,由此混相结构在充电过程中的晶格体积收缩和膨胀相抵消,极大缩小了体积形变应力,这也是抑制结构衰减和内部微裂纹产生的另一个原因。本申请开发的晶体结构中具有呈“马赛克”式分布的层状相和非层状相的混相结构的新型正极材料,能够从晶体结构设计角度解决富锂锰基正极材料由于不可逆氧变价和氧迁移导致容量和电压衰减的基本科学问题,并极大提高倍率和循环稳定性,开拓了富锂锰正极材料研究的新范式。本申请中的新型 $x\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 富锂锰正极材料,其中 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 尖晶石纳米相和 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 层状纳米相不仅表现出晶格结构适配的特征,而且结构中少量的Mn元素也可被其他元素替代,包括Co、Ni、Al、Ti、Zr、Nb等,因而本申请的混相结构的锂电池正极材料具备结构/元素调控的多样性。基于本申请中特殊的层状相和非层状相的混合相结构,使得本申请的混相结构的锂电池正极材料实现了超过 $440\text{mAh g}^{-1}$ 的可逆克容量发挥,且具有高的倍率和循环稳定性。

[0052] 需要说明的是,除了 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 尖晶石纳米相以外,其它具有高的离子和/或电子导电性的非层状相,也能够通过增加晶格氧迁移和/或氧析出的激活提高层状相的结构稳定性,从而提高锂电池正极材料在 $>4.5\text{V}$ 的高电压下的循环稳定性,例如尖晶石相 $\text{Li}_x\text{TM}_2\text{O}_4$ ,又例如钙钛矿相 $\text{LiTMO}_3$ 、岩盐相 $\text{Li}_x\text{TM}_{1-x}\text{O}$ 等,其中, $0 \leq x \leq 1$ ,TM为Mn、Co、Ni、Al、Ti、Zr和Nb中的至少一种。

[0053] 下面通过具体实施例和附图对本申请作进一步详细说明。以下实施例仅对本申请进行进一步说明,不应理解为对本申请的限制。

[0054] 实施例一

[0055] 本例综合采用固相烧结和熔融盐离子交换方法,获得本例的具有“马赛克”式分布的层状相和非层状相混合相结构的锂电池正极材料,即层状相和非层状相两者相间分隔排列。其中,本例的非层状相具体为尖晶石相,即尖晶石纳米晶。本例锂电池正极材料具体的制备方法如下:

[0056] 步骤一:碳酸锰制备,采用化学计量比称量的硝酸锰和碳酸钠混合,在 $90^\circ\text{C}$ 溶液中搅拌反应 $3\text{h}$ 获得 $\text{MnCO}_3$ 前驱体;固相烧结,将制备获得的碳酸锰、碳酸钠、碳酸锂按照Na:Li:Mn为 $0.7:0.3:0.7$ 比例进行混合研磨,在马弗炉中、空气气氛下, $550^\circ\text{C}$ 控温烧结 $24\text{h}$ ,获得棕褐色粉末。

[0057] 步骤二:熔融盐离子交换,所获得的棕褐色粉末与 $\text{LiNO}_3/\text{LiCl}$  (88/12)的混合物以 $1:2$ 比例混合研磨,然后在 $280^\circ\text{C}$ 处理 $12\text{h}$ ,实现粉末的晶体结构中的Li/Na交换;降温后,将混合材料在去离子水中清洗, $80^\circ\text{C}$ 真空烘箱中干燥,即获得具有层状纳米相和尖晶石纳米相混相结构特征的和化学式为 $\text{Li}_{1.13}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ 的富锂锰正极材料,标记为LS-LMO。

[0058] 电化学测试:采用NMP作为溶剂,将 $\text{LiCoO}_2@\text{LCAF-Spinel}$ 、炭黑和PVDF以质量比 $8:1:1$ 的比例均匀混合,制备成正极极片,活性物质载量约为 $5\text{mg cm}^{-2}$ 。使用2032纽扣电池制备以锂片作为负极的半电池,使用Celgard 2035隔膜和高电压电解液,将该半电池在 $2.0-4.9\text{V}$  (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ )之间循环。其中,高电压电解液的质量比 $\text{LiPF}_6:\text{EMC}:\text{FEC}=15:55:30$ 。与此

同时,本例还对比测试了纯层状相正极材料 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 、纯尖晶石相正极材料 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 的电化学性能。

[0059] 图1给出了正极材料混相结构的马赛克混合分布示意图(a)、层状相和非层状的尖晶石相的晶体结构图示(b、c)。本申请的LS-LMO的富锂锰混相结构正极材料,其晶体结构中包含了呈“马赛克式”相间排列分布的尖晶石相结构。

[0060] 采用扫描电子显微镜(SEM)对本例制备的LS-LMO进行观察,结果如图2所示。图2的结果显示,本例合成的LS-LMO的富锂锰正极材料表现为球形二次颗粒,尺寸约 $2\mu\text{m}$ ,一次颗粒尺寸约 $200\text{nm}$ ,层状纳米相和尖晶石纳米相的纳米晶畴尺寸在 $10\text{nm}$ 左右。

[0061] 采用XRD和中子衍射分析本例制备的LS-LMO的材料物相结构,结果表明本例制备的富锂锰材料相结构为层状纳米相和尖晶石纳米相的混相结构,高分辨TEM结果显示,层状纳米相和尖晶石纳米相之间呈现晶格适配特征,如图3所示。

[0062] 电化学结果显示,LS-LMO的电化学充放电曲线兼具层状 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 和尖晶石相 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 的充放电曲线特征,同时LS-LMO的可逆放电容量超过 $440\text{mAh/g}$ ,远高于纯层状 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 和尖晶石 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 的容量,如图4所示。相比 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ,表现出更高的容量、倍率和循环稳定性,同时电压衰减问题得到极大改善。

[0063] 原位XRD结果表明,在充放电过程中,LS-LMO的综合晶胞参数基本没有变化,这是由于充放电过程中层状 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 相和尖晶石 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 相晶胞参数相反的变化趋势造成的,这极大提高材料的结构稳定性。

#### [0064] 实施例二

[0065] 本例在实施例一的基础上,采用钙钛矿相替换实施例一的尖晶石相,具体的是采用钙钛矿相 $\text{LiTi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 。其中,本实施例中的层状相为 $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ ,非层状相为 $\text{LiTi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 的钙钛矿相结构。本例中具有层状和非层状混相结构的锂电池正极材料的合成方法如下:

[0066] 步骤一:合成多元混合前驱体,将 $0.01\text{mol}$ 的钛酸四乙酯溶解在 $50\text{mL}$ 乙醇溶液中,形成溶液A;将 $0.03\text{mol}$ 的硫酸锰和 $0.01\text{mol}$ 的硫酸铵溶解在 $200\text{mL}$ 的去离子水中,形成溶液B;将 $0.03\text{mol}$ 的 $\text{NaOH}$ 溶解在 $50\text{mL}$ 的去离子水中,形成溶液C。将溶液B在水浴锅中,加热到 $60^\circ\text{C}$ ,在搅拌过程中,通过蠕动泵分别将A和C溶液,在 $3\text{h}$ 内,逐滴加入到溶液B中。反应结束后,将混合溶液继续在 $60^\circ\text{C}$ 水浴锅中加热 $3\text{h}$ 。总的液相反应时间为 $6\text{h}$ 。反应结束后,抽滤并采用去离子水和乙醇清洗。将所得前驱体,在马弗炉中(空气气氛) $500^\circ\text{C}$ 加热 $6\text{h}$ ,得到多元混合前驱体。

[0067] 步骤二:高温烧结,将步骤一中所得前驱体,按照 $\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Ti})=1.15$ 比例混合,锂源采用 $\text{LiOH}$ 。混合均匀后,烧结条件为 $800-12\text{h}$ ,即获得具有层状和非层状混相结构的锂电池正极材料,编号为LPO-LMO。

[0068] 采用了TEM和XRD精修,确定了LPO-LMO的晶体结构为层状相 $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ 和非层状钙钛矿相 $\text{LiTi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 的混相结构。电化学结果显示,LPO-LMO的电化学充放电曲线兼具层状相 $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ 和非层状钙钛矿相 $\text{LiTi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 的充放电曲线特征,同时LPO-LMO的可逆放电容量超过 $400\text{mAh/g}$ ,且表现出较高的循环稳定性。

#### [0069] 实施例三

[0070] 本例在实施例一的基础上,采用岩盐相替换实施例一的尖晶石相,具体采用岩盐

相 $\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.4}\text{O}$ 作为非层状相结构。其中,本实施例中的层状相为 $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ ,非层状相为 $\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.4}\text{O}$ 的岩盐相结构。本例中具有层状和非层状混相结构的锂电池正极材料的合成方法如下:

[0071] 步骤一:合成多元混合前驱体。将0.005mol的醋酸镍溶解在50mL水溶液中,形成溶液A;将0.03mol的硫酸锰和0.01mol的硫酸铵溶解在200mL的去离子水中,形成溶液B;将0.035mol的NaOH溶解在50mL的去离子水中,形成溶液C。将溶液B在水浴锅中,加热到60℃,在搅拌过程中,通过蠕动泵分别将A和C溶液,在3h内,逐滴加入到溶液B中。反应结束后,将混合溶液继续在60℃水浴锅中加热3h。总的液相反应时间为6h。反应结束后,抽滤并采用去离子水和乙醇清洗。将所得前驱体,在马弗炉中(空气气氛)500℃加热6h,得到多元混合前驱体。

[0072] 步骤二:高温烧结。将步骤一中所得前驱体,按照 $\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Ni})=1.25$ 比例混合,锂源采用 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 。混合均匀后,烧结条件为800-24h,即获得具有层状和非层状混相结构的锂电池正极材料,编号为LRO-LMO。

[0073] 采用了TEM和XRD精修,确定了LRO-LMO的晶体结构为层状相 $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ 和非层状岩盐相 $\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.4}\text{O}$ 的混相结构。电化学结果显示,LRO-LMO的电化学充放电曲线兼具层状相 $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ 和非层状岩盐相 $\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.4}\text{O}$ 的充放电曲线特征,同时LRO-LMO的可逆放电容量超过380mAh/g,且表现出较高的循环稳定性。

[0074] 以上内容是结合具体的实施方式对本申请所作的进一步详细说明,不能认定本申请的具体实施只局限于这些说明。对于本申请所属技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本申请构思的前提下,还可以做出若干简单推演或替换,都应当视为属于本申请的保护范围。

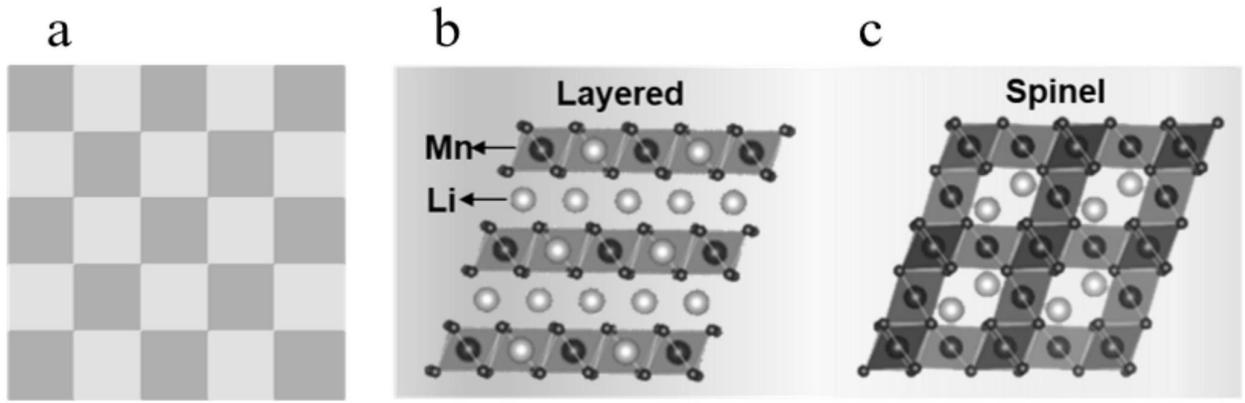


图1

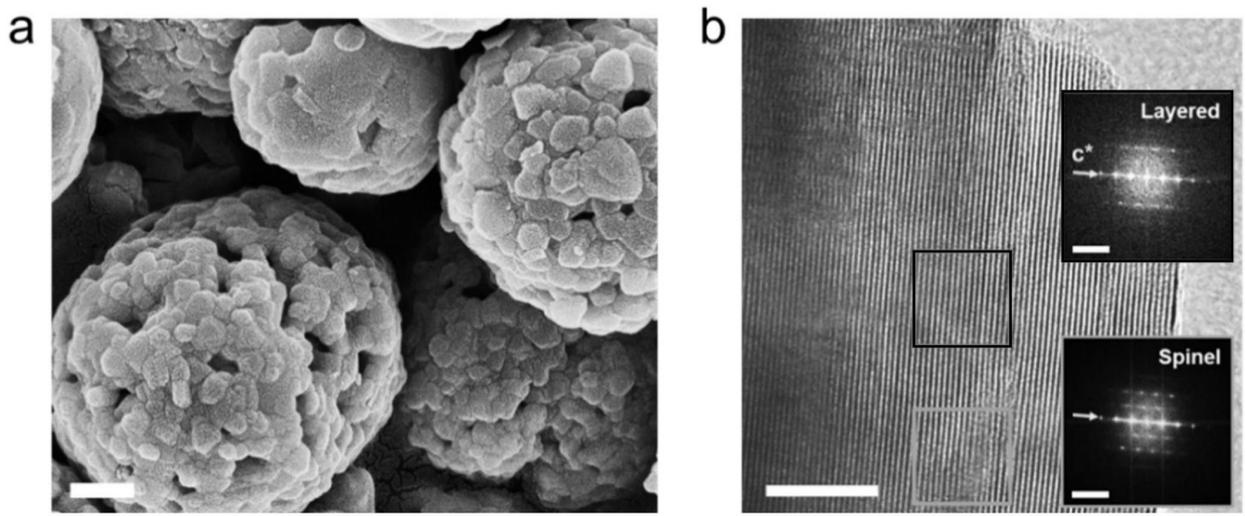


图2

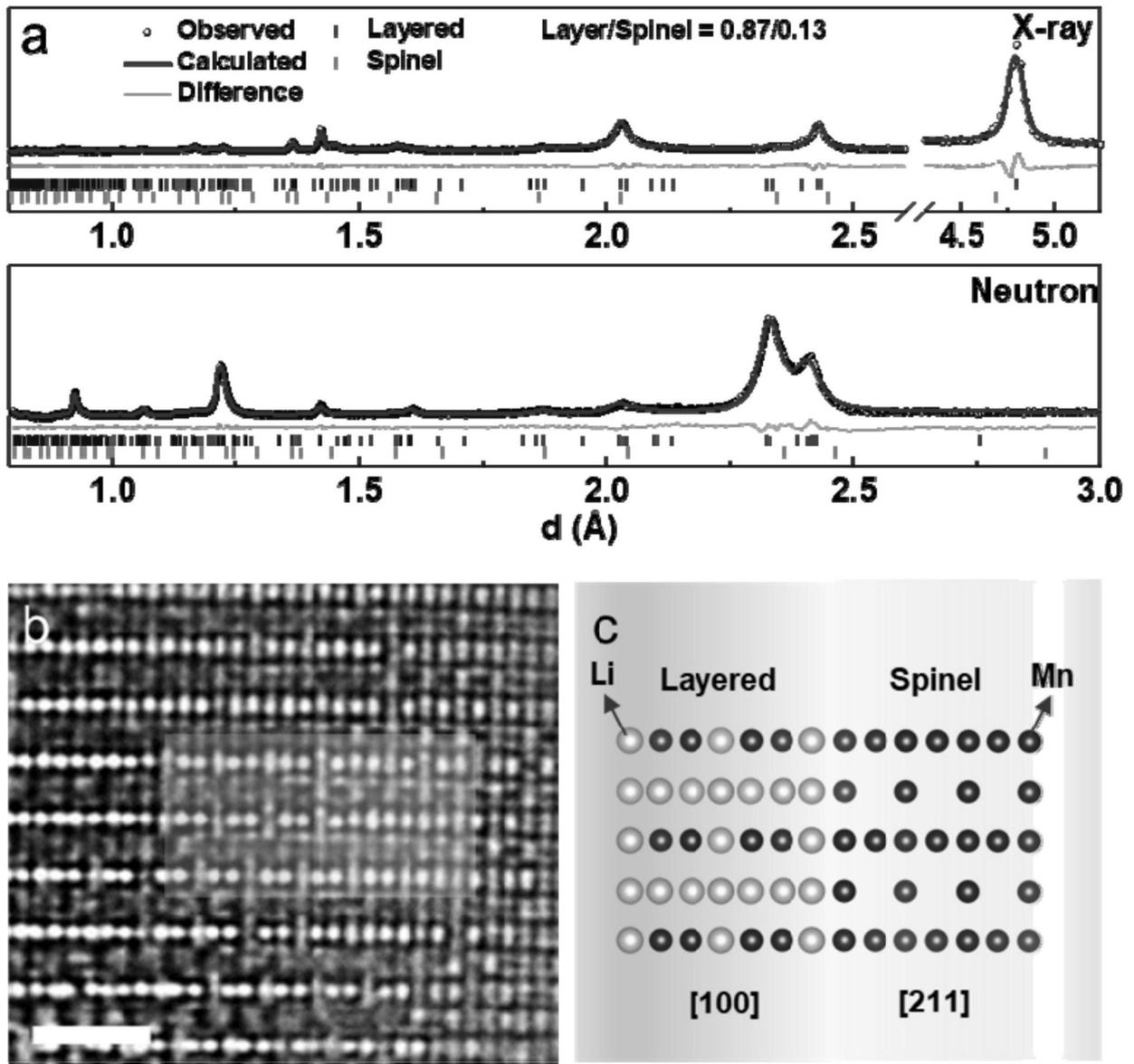


图3

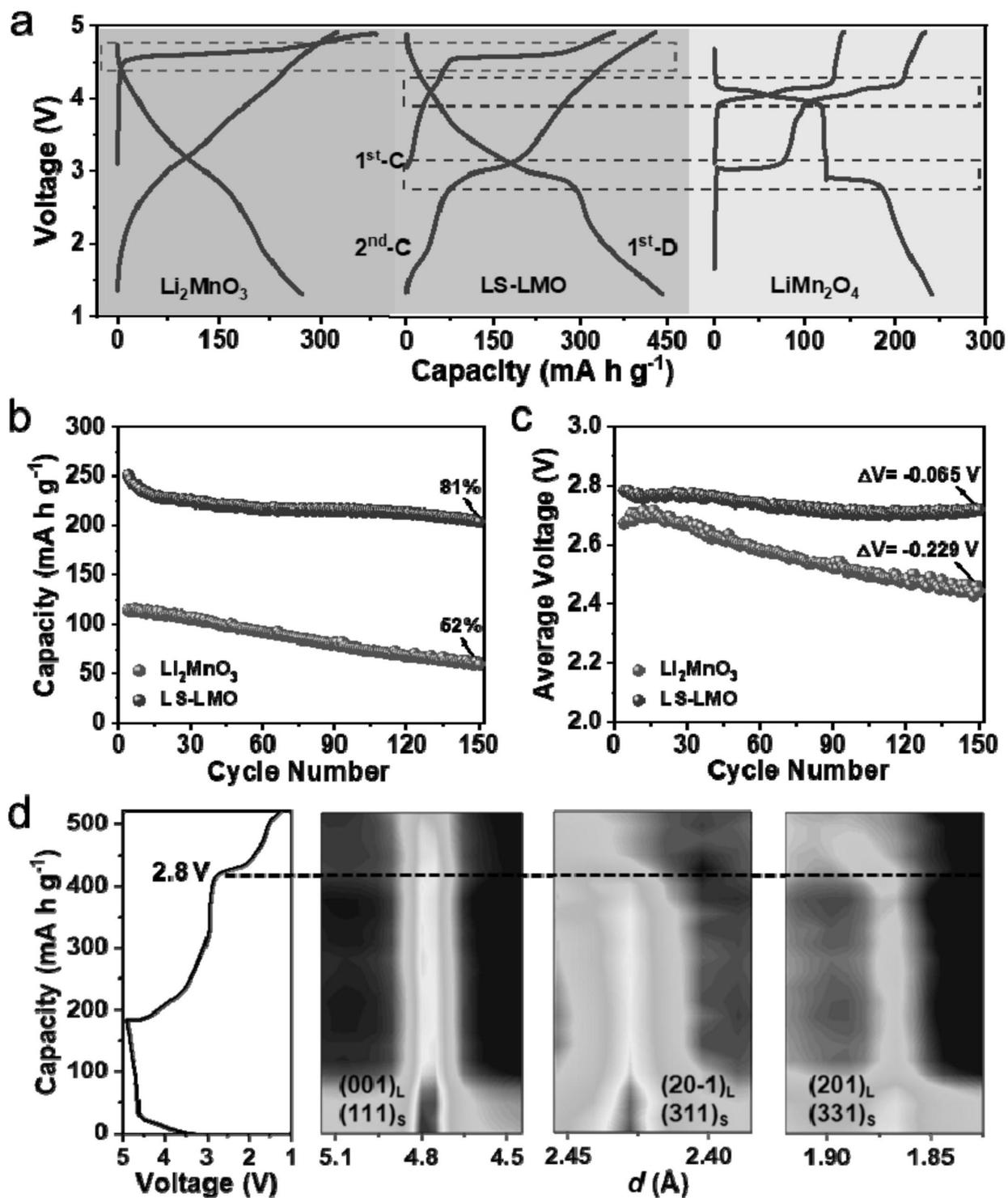


图4