



(10) 授权公告号 CN 114497525 B

(45) 授权公告日 2024.09.10

(21) 申请号 202011258346.3

H01M 10/0525 (2010.01)

(22) 申请日 2020.11.12

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 114373900 A, 2022.04.19

申请公布号 CN 114497525 A

毛彩云等.《新型材料及其应用》.北京理工大学出版社有限责任公司,2020,第53页.

(43) 申请公布日 2022.05.13

审查员 崔彩艳

(73) 专利权人 宁德新能源科技有限公司

地址 352100 福建省宁德市蕉城区漳湾镇
新港路1号

(72) 发明人 吴霞

(74) 专利代理机构 北京天达共和律师事务所

11798

专利代理师 关刚

(51) Int. Cl.

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

正极活性材料、电化学装置和电子装置

(57) 摘要

本申请提供正极活性材料、电化学装置和电子装置,其中正极活性材料包括:P63mc相化合物和R-3m相化合物;正极活性材料的X射线衍射图的 2θ 衍射角在 17.5° 至 19° 范围内包括有至少2个衍射峰。本申请实施例提出的正极活性材料在高电压下具有较好的结构稳定性,能够提高采用该正极活性材料的电化学装置在高电压下的循环性能。

1. 一种正极活性材料,其特征在于,包括:

$P6_3mc$ 相化合物和 $R-3m$ 相化合物;

所述正极活性材料的X射线衍射图的 2θ 衍射角在 17.5° 至 19° 范围内包括至少2个衍射峰;

所述正极活性材料的X射线衍射图的 2θ 衍射角在 17.5° 至 18.7° 之间具有第一峰,在 18.2° 至 19° 之间具有第二峰;所述第二峰和所述第一峰的峰位差为 $\Delta 2\theta$, $0^\circ < \Delta 2\theta < 1^\circ$;所述第一峰是所述 $P6_3mc$ 相化合物(002)晶面的衍射峰,所述第二峰是所述 $R-3m$ 相化合物(003)晶面的衍射峰;

所述正极活性材料包括: $Li_xNa_zCo_{1-y}M_yO_2$, $0.60 < x \leq 0.95$, $0 \leq y < 0.15$, $0 \leq z < 0.03$,其中,M包括Al、Mg、Ti、Mn、Fe、Ni、Zn、Cu、Nb、Cr、Zr或Y元素中的至少一种。

2. 根据权利要求1所述的正极活性材料,其特征在于,所述第二峰的峰强 I_2 与所述第一峰的峰强 I_1 的比值为 $r = I_2/I_1$, $0 < r < 1$ 。

3. 根据权利要求1所述的正极活性材料,其特征在于,

所述正极活性材料的X射线衍射图的 2θ 衍射角在 18.2° 至 19° 之间具有第二峰,所述正极活性材料的X射线衍射图的 44° 至 46° 范围内具有第三峰,所述第二峰的峰强为 I_2 ,所述第三峰的峰强为 I_3 , $\eta = I_3/I_2$,其中, $0 < \eta < 0.3$ 。

4. 根据权利要求1所述的正极活性材料,其特征在于,所述正极活性材料的颗粒满足如下条件(d) - (f)中的至少一个:

(d) 所述正极活性材料颗粒包括具有孔洞的颗粒;

(e) 所述正极活性材料颗粒包括具有裂缝的颗粒;

(f) 所述正极活性材料颗粒的平均粒径为 $10\mu m$ 至 $20\mu m$ 。

5. 根据权利要求1至4任一项所述的正极活性材料,其特征在于,所述正极活性材料在空气中经 $200^\circ C$ 至 $400^\circ C$ 热处理5h后的X射线衍射图中,在 15° 至 20° 范围只具有一个衍射峰。

6. 一种电化学装置,其特征在于,包括:

正极,包括集流体和设置在所述集流体上的正极活性物质层,所述正极活性物质层包括如权利要求1至5中任一项所述的正极活性材料;

负极;

隔离膜,设置在所述正极和所述负极之间。

7. 根据权利要求6所述的电化学装置,其特征在于,

正极活性物质层的比表面积为 $0.1m^2/g$ 至 $1.4m^2/g$ 。

8. 根据权利要求6所述的电化学装置,其特征在于,

所述电化学装置在放电克容量不低于 $200mAh/g$ 条件下,平均每圈循环在负极表面的Co元素含量增量小于等于 $5ppm$ 。

9. 一种电子装置,其特征在于,包括权利要求6至8中任一项所述的电化学装置。

正极活性材料、电化学装置和电子装置

技术领域

[0001] 本申请涉及电化学技术领域,尤其涉及一种正极活性材料、电化学装置和电子装置。

背景技术

[0002] 随着电化学装置(例如,锂离子电池)的发展和进步,对其容量提出了越来越高的要求。为了提高电化学装置的容量,一个重要的途径是提高电化学装置的电压,然而电化学装置的正极活性材料在高电压下晶体结构不稳定,容量快速衰减,循环性能大幅降低。

发明内容

[0003] 本申请的正极活性材料中包括 $P6_3mc$ 相和 $R-3m$ 相化合物,且正极活性材料的X射线衍射图的 2θ 衍射角在 17.5° 至 19° 范围内包括有至少2个衍射峰,本申请提出的正极活性材料具有良好的结构稳定性,从而提升了电化学装置在高电压下的循环性能。

[0004] 本申请的实施例中提出了一种正极活性材料,包括:

[0005] $P6_3mc$ 相化合物和 $R-3m$ 相化合物;

[0006] 正极活性材料的X射线衍射图的 17.5° 至 19° 范围内包括有至少2个衍射峰。

[0007] 在一些实施例中,在正极活性材料的X射线衍射图的第一峰的峰位在 17.5° 至 18.7° 之间具有第一峰,第二峰的峰位在 18.2° 至 19° 之间具有第二峰。

[0008] 在一些实施例中,正极活性材料满足条件(a)-(c)中的至少一个:

[0009] (a) 第二峰和第一峰的峰位差为 $\Delta 2\theta$, $0^\circ < \Delta 2\theta < 1^\circ$;

[0010] (b) 第二峰的峰强 I_2 与第一峰的峰强 I_1 的比值为 $r = I_2/I_1$, $0 < r < 1$;

[0011] (c) 第一峰是 $P6_3mc$ 相化合物(002)晶面的衍射峰,第二峰是 $R-3m$ 相化合物(003)晶面的衍射峰。

[0012] 在一些实施例中,活性材料的X射线衍射图的 2θ 衍射角在 44° 至 46° 范围内具有第三峰,第二峰的峰强为 I_2 ,第三峰的峰强为 I_3 , $\eta = I_3/I_2$,其中, $0 < \eta < 0.3$ 。

[0013] 在一些实施例中,正极活性材料包括: $Li_xNa_zCo_{1-y}M_yO_2$, $0.60 < x \leq 0.95$, $0 \leq y < 0.15$, $0 \leq z < 0.03$,其中,M包括Al、Mg、Ti、Mn、Fe、Ni、Zn、Cu、Nb、Cr、Zr或Y元素中的至少一种。

[0014] 在一些实施例中,正极活性材料的颗粒满足如下条件(d)-(f)中的至少一个:

[0015] (d) 正极活性材料的颗粒包括具有孔洞的颗粒;

[0016] (e) 正极活性材料的颗粒包括具有裂缝的颗粒;

[0017] (f) 正极活性材料的颗粒的平均粒径为 $10\mu m$ 至 $20\mu m$ 。

[0018] 在一些实施例中,正极活性材料在空气中经 $200^\circ C$ 至 $400^\circ C$ 热处理5h后的X射线衍射图中,在 15° 至 20° 范围内只具有一个衍射峰。

[0019] 本申请的实施例中提出一种电化学装置,包括:

[0020] 正极,包括集流体和设置在集流体上的正极活性物质层,正极活性物质层包括上述任一项的正极活性材料;

[0021] 负极;

[0022] 隔离膜,设置在正极和负极之间。

[0023] 在一些实施例中,正极活性物质层的比表面积为 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 至 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0024] 在一些实施例中,电化学装置在放电克容量不低于 200mAh/g 条件下,平均每圈循环在负极表面的Co元素含量增量小于等于 5ppm 。

[0025] 本申请实施例中提出一种电子装置,包括上述任一项的电化学装置。

[0026] 本申请实施例提出的正极活性材料中具有 $\text{P6}_3\text{mc}$ 相化合物和 R-3m 相化合物的原位共生,通过原位共生的 $\text{P6}_3\text{mc}$ 相化合物和 R-3m 相化合物能够提高正极活性材料在高电压下的结构稳定性,提高采用该正极活性材料的电化学装置在高电压下的循环性能。

具体实施方式

[0027] 下面将更详细地描述本申请的实施例。应当理解的是,本申请的实施例仅用于示例性作用,并非用于限制本申请的保护范围。

[0028] 目前,电化学装置(例如,锂离子电池)中广泛使用的钴酸锂正极活性材料为 R-3m 晶相结构,其理论容量为 273.8mAh/g ,其具有良好的循环性能和安全性能,在正极活性材料市场占有重要地位。为了获得更高的比能量,钴酸锂材料正在朝着高电压的方向发展,目前钴酸锂材料在充电电压为 4.5V 时,容量也仅仅达到 190mAh/g ,人们尝试通过从钴酸锂材料的晶体结构中脱出更多的锂离子从而提高钴酸锂材料的容量,但随着电压的进一步升高,锂离子从钴酸锂的晶体结构中脱出将导致一系列不可逆的相变,使得钴酸锂材料的循环性能和存储性能大大降低,并且在高电压下界面副反应增加,钴金属溶出严重,电解液分解增加,钴酸锂材料的容量衰减十分严重。

[0029] 由此可知,现有技术中钴酸锂正极活性材料在高电压下晶体结构发生不可逆转变,具有 R-3m 相的正极活性材料在 4.8V 及以上的高电压下易发生不可逆相变,(104)晶面释氧崩塌,颗粒开裂,锂离子回嵌受阻,容量衰减严重。因此,长期以来钴酸锂正极活性材料一直无法兼容稳定晶体结构和保持高容量。

[0030] 为了至少部分解决上述问题,本申请的一些实施例中提出一种正极活性材料,包括: $\text{P6}_3\text{mc}$ 相化合物和 R-3m 相化合物;正极活性材料的X射线衍射图的 17.5° 至 19° 范围内包括有至少2个衍射峰。

[0031] 现有技术中钴酸锂正极活性材料具有 R-3m 相,其高电压(例如 4.8V)下晶体结构不稳定,导致容量快速衰减,而在本申请的实施例中,正极活性材料中具有 $\text{P6}_3\text{mc}$ 相化合物和 R-3m 相化合物,并且在X射线衍射图的 17.5° 至 19° 范围内包括有至少2个衍射峰, $\text{P6}_3\text{mc}$ 相化合物和 R-3m 相化合物原位共生, $\text{P6}_3\text{mc}$ 相化合物其具有特殊的HCP(hexagonal close packed structure,密排六方)氧结构在高电压下十分稳定,循环性能优异。当 $\text{P6}_3\text{mc}$ 相化合物和 R-3m 相化合物原位共生时, R-3m 相化合物的(104)晶面生长得到抑制,循环过程正极活性材料的颗粒开裂得以减缓。此外, $\text{P6}_3\text{mc}$ 相化合物具有独特的缺锂结构,在脱锂/嵌锂过程中,由于其晶体结构中存在锂空位,具有容纳额外锂离子的能力,可容纳 R-3m 相化合物不可逆的锂离子,从而防止容量衰减,因此,本实施例中提出的正极活性材料通过原位共生的 $\text{P6}_3\text{mc}$ 相化合物和 R-3m 相化合物能够提高在高电压下保持结构稳定性减少容量衰减,提高采用该正极活性材料的电化学装置在高电压(例如 4.8V 及以上)下的循环性能。

[0032] 在一些实施例中,在正极活性材料的X射线衍射图的第一峰的峰位在 17.5° 至 18.7° 之间具有第一峰,第二峰的峰位在 18.2° 至 19° 之间具有第二峰。

[0033] 在一些实施例中,第二峰和第一峰的峰位差为 $\Delta 2\theta, 0^{\circ} < \Delta 2\theta < 1^{\circ}$ 。一些实施例中,第一峰为 $P6_3mc$ 相化合物的主峰,第二峰为 $R-3m$ 相化合物的主峰,两者的主峰的峰位差小于 1° ,因此可以确定两者是原位共生关系,而不是简单的将两相化合物混合在一起,原位共生的两相之间结合强度高,晶体结构的稳定性高,并且 $P6_3mc$ 相化合物能够可容纳 $R-3m$ 相化合物不可逆的锂离子,从而减少容量衰减;而将 $P6_3mc$ 相化合物与 $R-3m$ 相化合物直接混合时,两相化合物的结合强度低,晶体结构不稳定, $R-3m$ 相容易在高电压下发生不可逆的相变导致容量衰减。

[0034] 在一些实施例中,第二峰的峰强 I_2 与第一峰的峰强 I_1 的比值为 $r = I_2/I_1, 0 < r < 1$ 。在本实施例中,当 $0 < r < 1$ 时,有利于提高正极活性材料的循环性能,保证循环后的容量保持率。

[0035] 在一些实施例中,第一峰是 $P6_3mc$ 相化合物(002)晶面的衍射峰,第二峰是 $R-3m$ 相化合物(003)晶面的衍射峰。

[0036] 在一些实施例中,在正极活性材料的X射线衍射图的 18.2° 至 19° 之间具有第二峰,正极活性材料的X射线衍射图的 44° 至 46° 范围内具有第三峰,第二峰的峰强为 I_2 ,第三峰的峰强为 $I_3, \eta = I_3/I_2$,其中, $0 < \eta < 0.3$ 。在一些实施例中,第二峰为 $R-3m$ 相化合物的(003)晶面的衍射峰,第三峰为 $R-3m$ 相化合物(104)晶面的衍射峰,本申请的发明人经研究发现,通过控制 η 的取值,可以影响采用该正极活性材料的电化学装置在高电压下的循环性能,当 $0 < \eta < 0.3$,可以提高采用该正极活性材料的电化学装置在高电压下的循环后的容量保持率。

[0037] 在一些实施例中,正极活性材料包括: $Li_xNa_zCo_{1-y}M_yO_2, 0.60 < x \leq 0.95, 0 \leq y < 0.15, 0 \leq z < 0.03$,其中,M包括Al、Mg、Ti、Mn、Fe、Ni、Zn、Cu、Nb、Cr、Zr或Y元素中的至少一种。一些实施例中, $P6_3mc$ 相化合物和 $R-3m$ 相化合物的化学组成相同,一些实施例中,正极活性材料可以采用掺杂或未掺杂的钴酸锂材料,通过在钴酸锂中进行掺杂,可以提高结构稳定性,但掺杂元素的含量过高时,可能会导致容量损失过大,在本申请所限定的范围内,能够在保证容量的情况下提高结构稳定性。

[0038] 在一些实施例中,正极活性材料的颗粒包括具有孔洞的颗粒。具有孔洞的颗粒能够与电解液充分接触,并且在正极活性材料的颗粒在充放电的过程中发生膨胀时,孔洞能够减少正极活性材料的内应力,从而有利于提高晶体结构的稳定性。在一些实施例中,一个颗粒上的孔洞数量不大于50个,孔洞数量过多可能导致正极活性材料的机械强度不够,容易发生晶体坍塌。

[0039] 在一些实施例中,正极活性材料的颗粒包括具有裂缝的颗粒。裂缝可以在正极活性材料膨胀时减少正极活性材料的内应力,从而提高晶体结构的稳定性。

[0040] 在一些实施例中,正极活性材料的颗粒的平均粒径为 $10\mu m$ 至 $20\mu m$ 。正极活性材料的颗粒的平均粒径小于 $10\mu m$ 时,容易增加电解液的消耗,并且可能导致循环性能下降,当平均粒径大于 $20\mu m$ 时,可能会影响倍率性能。

[0041] 在一些实施例中,正极活性材料在空气中经 $200^{\circ}C$ 至 $400^{\circ}C$ 热处理5h后的X射线衍射图中,在 15° 至 20° 范围内只具有一个衍射峰。正极活性材料在经过热处理之前,在 $15^{\circ}C$ 至 $20^{\circ}C$ 的范围内至少具有两个衍射峰,在经过热处理之后衍射峰只有一个,这表明正极活性材料在热处理的过程中发生了相变,使得正极活性材料中不同的晶相结构变为同一种晶

相结构。

[0042] 本申请的实施例中提出一种电化学装置,包括:正极、隔离膜和负极;正极,包括集流体和设置在集流体上的正极活性物质层,正极活性物质层包括上述任一项的正极活性材料;隔离膜,设置在正极和负极之间。

[0043] 在一些实施例中,正极活性物质层的比表面积为 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 至 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 。一些实施例中,比表面积大于 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 时,加速对于电解液的消耗,晶体结构的稳定性降低,可能会导致循环性能下降。

[0044] 在一些实施例中,电化学装置在放电克容量不低于 $200\text{mAh}/\text{g}$ 时,平均每圈循环在负极表面的Co元素含量增量小于等于 5ppm 。本实施例中,正极活性材料的稳定性较高,钴元素不易析出,因此在循环的过程中正极活性材料中的钴元素只有不到 5ppm 堆积到负极。

[0045] 在一些实施例中,正极的集流体可以采用Al箔,当然,也可以采用本领域常用的其他正极集流体。在一些实施例中,正极的集流体的厚度可以为 $1\mu\text{m}$ 至 $200\mu\text{m}$ 。在一些实施例中,正极活性物质层可以仅涂覆在正极集流体的部分区域上。在一些实施例中,正极活性物质层的厚度可以为 $10\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 。应该理解,这些仅是示例性的,可以采用其他合适的厚度。

[0046] 在一些实施例中,隔离膜包括聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰亚胺或芳纶中的至少一种。例如,聚乙烯包括选自高密度聚乙烯、低密度聚乙烯或超高分子量聚乙烯中的至少一种。尤其是聚乙烯和聚丙烯,它们对防止短路具有良好的作用,并可以通过关断效应改善电池的稳定性。在一些实施例中,隔离膜的厚度在约 $5\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 的范围内。

[0047] 在一些实施例中,隔离膜表面还可以包括多孔层,多孔层设置在隔离膜的至少一个表面上,多孔层包括无机颗粒和粘结剂,无机颗粒选自氧化铝(Al_2O_3)、氧化硅(SiO_2)、氧化镁(MgO)、氧化钛(TiO_2)、二氧化铪(HfO_2)、氧化锡(SnO_2)、二氧化铈(CeO_2)、氧化镍(NiO)、氧化锌(ZnO)、氧化钙(CaO)、氧化锆(ZrO_2)、氧化钇(Y_2O_3)、碳化硅(SiC)、勃姆石、氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钙或硫酸钡中的至少一种。在一些实施例中,隔离膜的孔具有在约 $0.01\mu\text{m}$ 至 $1\mu\text{m}$ 的范围的直径。多孔层的粘结剂选自聚偏氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯的共聚物、聚酰胺、聚丙烯腈、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、羧甲基纤维素钠、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醚、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯或聚六氟丙烯中的至少一种。隔离膜表面的多孔层可以提升隔离膜的耐热性能、抗氧化性能和电解质浸润性能,增强隔离膜与极片之间的粘接性。

[0048] 在本申请的一些实施例中,电化学装置为卷绕式或堆叠式。

[0049] 在一些实施例中,电化学装置包括锂离子电池,但是本申请不限于此。在一些实施例中,电化学装置还可以包括电解质。电解质可以是凝胶电解质、固态电解质和电解液中的一种或多种,电解液包括锂盐和非水溶剂。锂盐选自 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiSiF_6 、 LiBOB 或者二氟硼酸锂中的一种或多种。例如,锂盐选用 LiPF_6 ,因为它可以给出高的离子导电率并改善循环特性。

[0050] 非水溶剂可为碳酸酯化合物、羧酸酯化合物、醚化合物、其它有机溶剂或它们的组合。

[0051] 碳酸酯化合物可为链状碳酸酯化合物、环状碳酸酯化合物、氟代碳酸酯化合物或其组合。

[0052] 链状碳酸酯化合物的实例为碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸甲丙酯(MPC)、碳酸乙丙酯(EPC)、碳酸甲乙酯(MEC)及其组合。所述环状碳酸酯化合物的实例为碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)、碳酸乙烯基亚乙酯(VEC)或者其组合。所述氟代碳酸酯化合物的实例为碳酸氟代亚乙酯(FEC)、碳酸1,2-二氟亚乙酯、碳酸1,1-二氟亚乙酯、碳酸1,1,2-三氟亚乙酯、碳酸1,1,2,2-四氟亚乙酯、碳酸1-氟-2-甲基亚乙酯、碳酸1-氟-1-甲基亚乙酯、碳酸1,2-二氟-1-甲基亚乙酯、碳酸1,1,2-三氟-2-甲基亚乙酯、碳酸三氟甲基亚乙酯或者其组合。

[0053] 羧酸酯化合物的实例为乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸叔丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、 γ -丁内酯、癸内酯、戊内酯、甲瓦龙酸内酯、己内酯、甲酸甲酯或者其组合。

[0054] 醚化合物的实例为二丁醚、四甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、乙氧基甲氧基乙烷、2-甲基四氢呋喃、四氢呋喃或者其组合。

[0055] 其它有机溶剂的实例为二甲亚砜、1,2-二氧戊环、环丁砜、甲基环丁砜、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、甲酰胺、二甲基甲酰胺、乙腈、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三辛酯、和磷酸酯或者其组合。

[0056] 本申请的实施例还提供了包括上述电化学装置的电子装置。本申请实施例的电子装置没有特别限定,其可以是用于现有技术中已知的任何电子装置。在一些实施例中,电子装置可以包括,但不限于,笔记本电脑、笔输入型计算机、移动电脑、电子书播放器、便携式电话、便携式传真机、便携式复印机、便携式打印机、头戴式立体声耳机、录像机、液晶电视、手提式清洁器、便携CD机、迷你光盘、收发机、电子记事本、计算器、存储卡、便携式录音机、收音机、备用电源、电机、汽车、摩托车、助力自行车、自行车、照明器具、玩具、游戏机、钟表、电动工具、闪光灯、照相机、家庭用大型蓄电池和锂离子电容器等。

[0057] 本申请的实施例中还提出一种正极活性材料的制备方法,其可以用于制备两相结构 $\text{Li}_x\text{Na}_z\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$,其中 $0.6 < x < 0.95$, $0 \leq y < 0.15$, $0 \leq z < 0.03$, M选自Al、Mg、Ti、Mn、Fe、Ni、Zn、Cu、Nb、Cr和Zr中,该制备方法包括如下步骤:

[0058] (1) 液相沉淀法加烧结法制备M元素掺杂的 $(\text{Co}_{1-y}\text{M}_y)_3\text{O}_4$ 前躯体:将可溶性钴盐(例如,氯化钴、醋酸钴、硫酸钴、硝酸钴等)和M盐(例如,硫酸盐等)按照Co与M的摩尔比为 $(1-y):y$ 的比例加入溶剂(例如,去离子水)中,按 0.1mol/L 至 3mol/L 浓度加入沉淀剂(例如碳酸钠、氢氧化钠)和络合剂(例如氨水),络合剂与沉淀剂的摩尔比为 0.1 至 1 ,调节pH值(例如,将pH值调节 5 至 9),使之沉淀;然后将沉淀物在空气下 400°C 至 800°C 进行烧结 5h 至 20h ,并对烧结产物进行研磨以获得 $(\text{Co}_{1-y}\text{M}_y)_3\text{O}_4$ 粉体,其中 $0 \leq y < 0.15$ 。

[0059] (2) 固相烧结法合成 $\text{Na}_n\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$:将 $(\text{Co}_{1-y}\text{M}_y)_3\text{O}_4$ 粉体与 Na_2CO_3 粉体按照Na与Co的摩尔比为 $0.7:1$,最大 $0.74:1$ 的比例进行混合;将混合均匀的粉体在氧气气氛中、 700°C 至 1000°C 条件下烧结 36h 至 56h 得到 $\text{P6}_3\text{mc}$ 结构的 $\text{Na}_n\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$,其中 $0.6 < n < 1$ 。

[0060] (3) 离子交换法合成 $\text{P6}_3\text{mc}$ 结构的 $\text{Li}_x\text{Na}_z\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 正极活性材料:将 $\text{Na}_n\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 与含锂熔盐(例如,硝酸锂、氯化锂、氢氧化锂等)按照Na与Li的摩尔比为 0.01 至 0.2 的比例混合均匀,在 200°C 至 400°C 、空气气氛中反应 2h 至 8h ,反应物经去离子水多次洗涤,待熔盐清洗干净,烘干粉体得到 $\text{P6}_3\text{mc}$ 与 R-3m 共生结构的 $\text{Li}_x\text{Na}_z\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 正极活性材料。

[0061] 下面列举了一些具体实施例和对比例以更好地对本申请进行说明,其中,采用锂

离子电池作为示例。

[0062] 正极极片的制备:将正极活性材料、导电剂导电炭黑、粘结剂聚偏二氟乙烯按重量比97:1.4:1.6的比例溶于N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液中,形成正极浆料。采用铝箔作为正极集流体,将正极浆料涂覆于正极集流体上,涂布重量为 $17.2\text{mg}/\text{cm}^2$,经过干燥、冷压、裁切后得到正极极片。

[0063] 负极极片的制备:负极材料为人造石墨。将负极材料、丙烯酸树脂、导电碳黑和羧甲基纤维素钠按重量比94.8:4.0:0.2:1.0的比例溶于去离子水中,形成负极活性物质层浆料,其中,硅的重量百分比为10%。采用 $10\mu\text{m}$ 厚度铜箔作为负极集流体,将负极浆料涂覆于负极集流体上,涂布重量为 $6.27\text{mg}/\text{cm}^2$,干燥至负极极片的含水量小于等于300ppm,得到负极活性物质层。裁切后得到负极极片。

[0064] 隔离膜的制备:隔离膜基材为 $8\mu\text{m}$ 厚的聚乙烯(PE),在隔离膜基材的两侧各涂覆 $2\mu\text{m}$ 氧化铝陶瓷层,最后在涂布了陶瓷层的两侧各涂覆 2.5mg 的粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF),烘干。

[0065] 电解液的制备:在含水量小于10ppm的环境下,将碳酸乙烯酯(EC):碳酸二乙酯(DEC):碳酸亚丙酯(PC):丙酸丙酯(PP):碳酸亚乙烯酯(VC)=20:30:20:28:2,重量比进行混合,之后加入六氟磷酸锂,其中,基于所述电解液总重量,六氟磷酸锂含量为12%。

[0066] 锂离子电池的制备:将正极极片、隔离膜、负极极片按顺序依次叠好,使隔离膜处于正极极片和负极极片中间起到隔离的作用,并卷绕得到电极组件。将电极组件置于外包装铝塑膜中,在 80°C 下脱去水分后,注入上述电解液并封装,经过化成,脱气,切边等工艺流程得到锂离子电池。

[0067] 实施例和对比例的锂离子电池的制备步骤相同,各个实施例和对比例的区别仅在于所采用的正极活性材料不同,具体采用的正极活性材料如下表1至表6所示。

[0068] 下面描述本申请的各个参数的测试方法。

[0069] 容量保持率测试:

[0070] 在 25°C 的环境中,进行第一次充电和放电,在0.5C(即2h内完全放掉理论容量的电流值)的充电电流下进行恒流充电,直到上限电压为4.8V;然后,在0.5C的放电电流下进行恒流放电,直到最终电压为3V,记录首次循环的放电容量;继续进行到第100次充电和放电循环,记录第100次循环的放电容量。按照如下公式计算得到锂离子电池的第100次循环后的容量保持率:

[0071] 第100次循环后的容量保持率=第100次循环的放电容量/首次循环的放电容量 \times 100%。

[0072] 孔洞和裂缝测试:

[0073] 利用离子抛光机(日本电子-IB-09010CP)对正极材料加工,得到断面。利用扫描电子显微镜对其断面进行拍摄,拍摄倍数不低于5.0K,获得颗粒图像,断面图像上可观测到孔洞和裂缝,在颗粒截面图像中,与周围颜色不同的闭合区域即为孔洞和裂缝。

[0074] 孔洞选取要求为:单个颗粒中闭合区域的最长轴与颗粒最长轴的比介于2%到10%之间,且闭合区域的最长轴与最短轴的差值小于0.5微米,即为符合计数要求的孔洞;

[0075] 裂缝的选取要求为:单个颗粒中闭合区域的最长轴与颗粒最长轴的比不低于70%时,即为符合计数要求的裂缝。

[0076] 长短轴的选取方式:连接闭合曲线任意两点,最长的距离即为最长轴,最短的距离即为最短轴。

[0077] 闭合区域是指图形中由封闭线条围成的一个区,闭合区域内部任何一点与区域外任何一点的连线都和区域的边界相交。

[0078] 元素组成测试:

[0079] 对正极材料的粉体采用iCAP7000 ICP检测仪进行元素分析测试;

[0080] 对于负载有正极材料的极片,可采用NMP溶解极片,过滤取粉体烘干,采用iCAP7000 ICP检测仪进行元素分析测试。

[0081] X射线衍射测试:采用Bruker D8 ADVANCE获取正极材料的XRD衍射图谱。若拿不到粉体,针对正极极片,可采用NMP溶解正极极片,过滤取粉体烘干,用XRD检测粉体。

[0082] 比表面积(BET)测试方法:测试设备为:BSD-BET400;测试过程:将样品放入充满 N_2 气体体系,材料的表面在液氮温度下发生物理吸附。当该物理吸附处于平衡时,通过测量平衡时的吸附压力和吸附气体的流量,可求出材料的单分子层吸附量,从而计算出试样的比表面积。

[0083] Co堆积浓度测试:将锂离子电池的正负极极片作为新的正负极制备形成扣电池,并在 $25^\circ C$, $10mA/g$ 电流下在 $3.0V$ 至 $4.8V$ 进行循环充放电。分别获得每圈循环前后的负极片进行ICP测试,循环20圈,取平均值。

[0084] 在以下实施例和对比例中,所采用的正极活性材料为 $Li_x Na_z Co_{1-y} M_y O_2$,以下表中 $P6_3mc$ 相主峰是第一峰, $R-3m$ 相主峰是第二峰, $\Delta 2\theta$ 为第二峰和第一峰的峰位差, r 是第二峰和第一峰的峰强比。

[0085] 表1

[0086]

| $\text{Li}_x\text{Na}_z\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ | 示例 | x | y | z | 第一峰峰位 | 第二峰峰位 | $\Delta 2\theta$ | r | 4.8V 首圈放电容量 mAh/g | 100 圈循环容量保持率 |
|---|----------|------|----------------------------------|-------|-------|-------|------------------|------|-------------------|--------------|
| 无 M | 实施例 1-1 | 0.73 | 0 | 0.02 | 17.7 | 18.3 | 0.6 | 0.2 | 237 | 89% |
| M=Al | 实施例 1-2 | 0.65 | 0.015 | 0 | 18 | 18.25 | 0.25 | 0.35 | 239 | 90% |
| | 实施例 1-3 | 0.65 | 0.015 | 0.002 | 17.89 | 18.4 | 0.51 | 0.36 | 239 | 91% |
| | 实施例 1-4 | 0.69 | 0.015 | 0.002 | 17.75 | 18.37 | 0.62 | 0.4 | 239.5 | 90.50% |
| | 实施例 1-5 | 0.72 | 0.015 | 0.005 | 17.78 | 18.55 | 0.77 | 0.41 | 240 | 90% |
| | 实施例 1-6 | 0.73 | 0.015 | 0.005 | 17.89 | 18.5 | 0.61 | 0.44 | 242 | 89.90% |
| | 实施例 1-7 | 0.74 | 0.02 | 0.008 | 17.9 | 18.29 | 0.39 | 0.46 | 245 | 90% |
| | 实施例 1-8 | 0.74 | 0.025 | 0.006 | 17.92 | 18.48 | 0.56 | 0.49 | 249 | 88% |
| M=Mg | 实施例 1-9 | 0.74 | 0.009 | 0.006 | 17.87 | 18.63 | 0.76 | 0.51 | 241 | 91% |
| | 实施例 1-10 | 0.74 | 0.014 | 0.01 | 17.82 | 18.62 | 0.8 | 0.54 | 239 | 90.90% |
| M=Al+Mg | 实施例 1-11 | 0.74 | Al:0.015 Mg:0.002 | 0.006 | 17.96 | 18.79 | 0.83 | 0.56 | 243 | 89% |
| | 实施例 1-12 | 0.74 | Al:0.018 Mg:0.001 | 0.005 | 17.92 | 18.69 | 0.77 | 0.59 | 243 | 88% |
| M=Al+Ti | 实施例 1-13 | 0.74 | Al:0.015 Ti:0.001 | 0.004 | 17.8 | 18.77 | 0.97 | 0.61 | 248 | 90.50% |
| | 实施例 1-14 | 0.74 | Al:0.007 Ti:0.001 | 0.004 | 17.68 | 18.56 | 0.88 | 0.63 | 249 | 91% |
| M=Al+Mg+Ti | 实施例 1-15 | 0.74 | Al:0.003 Mg:0.001 Ti:0.001 | 0.003 | 18.6 | 18.8 | 0.2 | 0.62 | 241 | 90.90% |
| | 实施例 1-16 | 0.74 | Al:0.003 Mg:0.002 Ti:0.001 | 0.003 | 18.67 | 18.89 | 0.22 | 0.61 | 241 | 89% |
| M=Al | 对比例 1-1 | 0.65 | Al:0.015 | 0.002 | 17.89 | 18.91 | 1.02 | 1.2 | 236 | 50% |
| M=Al+Mg | 对比例 1-2 | 0.8 | Al:0.015 Mg:0.002 | 0.006 | 17.86 | 18.92 | 1.06 | 1.25 | 241 | 48% |
| M=Al+Ti | 对比例 1-3 | 0.74 | Al:0.015 Ti:0.002 | 0.006 | 17.76 | 18.94 | 1.18 | 1.3 | 243 | 38% |
| M=Al+Mg+Ti | 对比例 1-4 | 0.74 | Al:0.003 Mg:0.002 Ti:0.001 | 0.003 | 17.77 | 18.85 | 1.08 | 1.31 | 241 | 47% |

[0087] 实施例1-1到实施例1-16以及对比例1-1到对比例1-4所采用的正极活性材料以及测试结果如表1所示。

[0088] 如表1所示,对比例1-1到对比例1-4的100圈循环容量保持率明显低于实施例1-1到实施例1-16,在上述实施例1-1到实施例1-16中峰位差 θ 大于0且小于1,峰强比r大于0且小于1,而对比例1-1到对比例1-4中峰位差 $\Delta 2\theta$ 和峰强比r均大于1,由此可见,峰位差 $\Delta 2\theta$ 和峰强比r会影响锂离子电池的循环性能,因此在一些实施例中,本申请限定峰位差 $\Delta 2\theta$ 大于0且小于1,峰强比r大于0且小于1。

[0089] 表2

[0090]

| $\text{Li}_x\text{Na}_z\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ | 示例 | $\eta = I_{104}/I_{003}$ | 4.8V 首圈放电容量 mAh/g | 100 圈循环容量保持率 |
|---|---------|--------------------------|-------------------|--------------|
| $\text{Li}_{0.72}\text{Na}_{0.005}\text{Co}_{0.985}\text{Al}_{0.015}\text{O}_2$ | 实施例 1-5 | 0.19 | 240 | 90% |
| $\text{Li}_{0.73}\text{Na}_{0.05}\text{Co}_{0.985}\text{Al}_{0.015}\text{O}_2$ | 对比例 2-1 | 0.55 | 233 | 30% |

[0091] 注: I_{104} 为R-3m相化合物的(104)晶面衍射峰(第三峰)的峰强, I_{003} 为R-3m相化合物

(003) 晶面衍射峰 (第二峰) 的峰强。

[0092] 实施例1-5和对比例2-1中所采用的正极活性材料以及测试结果如表2所示。从表2中可以看出,实施例1-5和对比例2-1中正极活性材料的成分相同,首圈放电容量相近,实施例1-5循环容量保持率明显优于对比例1-2,这是因为实施例1-5和对比例2-1的 η 不同, η 通过控制材料的合成温度和时间可以得到调控。由此可见,通过控制 η 可以提高在高电压下的循环性能,因此本申请的一些实施例中限定 $0 < \eta < 0.3$ 。

[0093] 表3

| $\text{Li}_x\text{Na}_z\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ | 示例 | R-3m相和P63mc相合成方式 | 孔洞数量 | 裂缝 | 平均粒径 μm | 4.8V首圈放电容量 mAh/g | 100圈循环容量保持率 |
|---|---------|------------------|------|----|--------------------|------------------|-------------|
| $\text{Li}_{0.72}\text{Na}_{0.005}\text{Co}_{0.985}\text{Al}_{0.015}\text{O}_2$ | 实施例 1-5 | 原位共生 | 有 | 有 | 12 | 240 | 90% |
| $\text{Li}_{0.73}\text{Na}_{0.005}\text{Co}_{0.985}\text{Al}_{0.015}\text{O}_2$ | 实施例 1-6 | 原位共生 | 有 | 有 | 13 | 242 | 89.90% |
| $\text{Li}_{0.72}\text{Na}_{0.005}\text{Co}_{0.985}\text{Al}_{0.015}\text{O}_2$ | 对比例 3-1 | 原位共生 | 无 | 有 | 12 | 236 | 50% |
| $\text{Li}_{0.72}\text{Na}_{0.005}\text{Co}_{0.985}\text{Al}_{0.015}\text{O}_2$ | 对比例 3-2 | 原位共生 | 无 | 无 | 25 | 232 | 48% |

[0094] [0095] 实施例1-5、实施例1-6以及对比例3-1到对比例3-5所采用的正极活性材料以及测试结果如表3所示。

[0096] 对比实施例1-5、实施例1-6以及对比例3-1可以看出,当正极活性材料的颗粒的孔洞数量过多时,会导致100圈循环容量保持率下降,因此,在一些实施例中限定性能正极活性材料的颗粒的孔洞数量小于50个。

[0097] 对比实施例1-5、实施例1-6以及对比例3-2可以看出,当正极活性材料的颗粒的平均平均粒径过大时,会导致100圈循环容量保持率下降,因此在一些实施例中限定正极活性材料的颗粒的平均粒径为 $10\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 。

[0098] 对比实施例1-5、实施例1-6以及对比例3-3可以看出,当R-3m相化合物和P63mc相化合物采用直接混合而非原位共生的方式混合时,会导致100圈循环容量保持率下降,因此,在一些实施例中限定R-3m相化合物和P6₃mc相化合物原位共生。

[0099] 对比实施例1-5、实施例1-6以及对比例3-4可以看出,当正极活性材料的颗粒中具有孔洞时,100圈循环容量保持率较高,因此,在一些实施例中限定正极活性材料的颗粒包括具有孔洞的颗粒。

[0100] 对比实施例1-5、实施例1-6以及对比例3-5可以看出,当正极活性材料的颗粒中具有裂缝时,100圈循环容量保持率较高,因此,在一些实施例中限定正极活性材料的颗粒包括具有裂缝的颗粒。

[0101] 表4

| $\text{Li}_x\text{Na}_z\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ | 示例 | 正极活性材料层的比表面积 m^2/g | 4.8V首圈放电容量 mAh/g | 100圈循环容量保持率 |
|---|---------|------------------------------------|------------------|-------------|
| $\text{Li}_{0.72}\text{Na}_{0.005}\text{Co}_{0.985}\text{Al}_{0.015}\text{O}_2$ | 实施例 1-5 | 0.66 | 240 | 90% |
| $\text{Li}_{0.73}\text{Na}_{0.005}\text{Co}_{0.985}\text{Al}_{0.015}\text{O}_2$ | 实施例 1-6 | 0.76 | 242 | 89.90% |
| $\text{Li}_{0.72}\text{Na}_{0.005}\text{Co}_{0.985}\text{Al}_{0.015}\text{O}_2$ | 对比例 4-1 | 1.5 | 231 | 37% |
| $\text{Li}_{0.72}\text{Na}_{0.005}\text{Co}_{0.985}\text{Al}_{0.015}\text{O}_2$ | 对比例 4-2 | 2.5 | 240 | 38% |

[0102] [0103] 实施例1-5、实施例1-6以及对比例4-1到对比例4-2所采用的正极活性材料以及测试结果如表4所示。

[0104] 对比实施例1-5、实施例1-6以及对比例4-1和对比例4-2可以看出,当锂离子电池

中的正极活性材料层的比表面积过大时,会导致100圈循环容量保持率下降,因此,在一些实施例中限定正极活性材料层的比表面积。

[0105] 表5

| [0106] | $\text{Li}_x\text{Na}_z\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ | 示例 | 热处理前 | 热处理后 | 4.8V 首圈放 电容量 mAh/g | 100 圈循环容 量保持率 |
|--------|---|---------|-----------------------|-----------------------|--------------------------|------------------|
| | | | 15° 至 20° 范围 衍射峰个数 | 15° 至 20° 范围 衍射峰个数 | | |
| | $\text{Li}_{0.72}\text{Na}_{0.005}\text{Co}_{0.985}\text{Al}_{0.015}\text{O}_2$ | 实施例 1-5 | 2 | 1 | 240 | 90% |
| | $\text{Li}_{0.72}\text{Na}_{0.005}\text{Co}_{0.985}\text{Al}_{0.015}\text{O}_2$ | 对比例 5-1 | 2 | 2 | 235 | 51% |

[0107] 注:热处理是指在空气中经200°C至400°C热处理5h。

[0108] 实施例1-5以及对比例5-1所采用的正极活性材料以及测试结果如表5所示。从表5中可以看出,实施例1-5的100圈循环容量保持率明显高于对比例5-1,实施例1-5在热处理后15°至20°范围衍射峰个数为1,实施例5-1在热处理后15°至20°范围衍射峰个数为2,因此,在一些实施例中限定正极活性材料在空气中经200°C至400°C热处理5h后的X射线衍射图中,在15°至20°范围内只具有一个衍射峰。

[0109] 表6

| [0110] | $\text{Li}_x\text{Na}_z\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ | 示例 | Co 堆积浓度增长量 | 4.8V 首圈放电容量 | 100 圈循环容 量保持率 |
|--------|---|---------|------------|-------------|------------------|
| | | | ppm | mAh/g | |
| | $\text{Li}_{0.72}\text{Na}_{0.005}\text{Co}_{0.985}\text{Al}_{0.015}\text{O}_2$ | 实施例 1-5 | 3.2 | 240 | 90% |
| | $\text{Li}_{0.73}\text{Na}_{0.005}\text{Co}_{0.985}\text{Al}_{0.015}\text{O}_2$ | 实施例 1-6 | 2.7 | 242 | 89.90% |
| | $\text{Li}_{0.72}\text{Na}_{0.005}\text{Co}_{0.985}\text{Al}_{0.015}\text{O}_2$ | 对比例 6-1 | 25 | 231 | 39% |
| | $\text{Li}_{0.72}\text{Na}_{0.005}\text{Co}_{0.985}\text{Al}_{0.015}\text{O}_2$ | 对比例 6-2 | 13 | 232 | 35% |

[0111] 实施例1-5、实施例1-6以及对比例6-1和对比例6-2所采用的正极活性材料以及测试结果如表6所示。从表6中可以看出,实施例1-5和实施例1-6的100圈循环容量保持率明显高于对比例6-1和对比例6-2,由此可见Co堆积浓度增长量会影响高电压下的循环性能,因此,在一些实施例中限定电化学装置在放电克容量不低于200mAh/g条件下,平均每圈循环在负极表面的Co堆积浓度增量小于等于5ppm。

[0112] 尽管已经采用特定于结构特征和/或方法逻辑动作的语言描述了本主题,但是应当理解所附权利要求书中所限定的主题未必局限于上面描述的特定特征或动作。相反,上面所描述的特定特征和动作仅仅是实现权利要求书的示例形式。