



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111430683 A

(43)申请公布日 2020.07.17

(21)申请号 202010054679.8

H01M 4/58(2010.01)

(22)申请日 2020.01.17

H01M 10/0525(2010.01)

(71)申请人 蜂巢能源科技有限公司

地址 213200 江苏省常州市金坛区鑫城大道8899号

(72)发明人 乔齐齐 江卫军 许鑫培 施泽涛  
马加力 陈思贤

(74)专利代理机构 北京清亦华知识产权代理事务  
所(普通合伙) 11201

代理人 肖阳

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/485(2010.01)

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

权利要求书1页 说明书8页 附图5页

(54)发明名称

锂离子电池的无钴正极材料及其制备方法和锂离子电池

(57)摘要

本发明提供了锂离子电池的无钴正极材料及其制备方法和锂离子电池。所述无钴正极材料的通式为： $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{R}_c\text{O}_2$ ，其中， $1 \leq x \leq 1.15$ ， $0.5 \leq a \leq 0.95$ ， $0.02 \leq b \leq 0.48$ ， $0 < c \leq 0.05$ ，R为铝或钨。由此，上述无钴正极材料中不含金属钴，可以有效降低正极材料的成本，而且无钴正极材料中的铝或钨可以更好地稳固正极材料的晶体结构，进而可以使得锂离子电池具有优异的倍率性能和循环性能，而且在高温高压的测试条件下仍能维持锂离子电池良好的循环稳定性。

1. 一种锂离子电池的无钴正极材料,其特征在于,所述无钴正极材料的通式为: $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{R}_c\text{O}_2$ ,其中, $1 \leq x \leq 1.15$ , $0.5 \leq a \leq 0.95$ , $0.02 \leq b \leq 0.48$ , $0 < c \leq 0.05$ ,R为铝或钨。
2. 根据权利要求1所述的无钴正极材料,其特征在于,  
R为所述钨时, $0.03 \leq b \leq 0.48$ , $0 < c \leq 0.02$ ;  
R为所述铝时, $0.02 \leq b \leq 0.45$ , $1 \leq x \leq 1.10$ 。
3. 根据权利要求1或2所述的无钴正极材料,其特征在于,所述无钴正极材料满足以下条件至少之一:  
晶体为层状结构;  
六方晶系;  
 $R^3m$ 空间点群;  
形貌为单晶或多晶;  
晶粒尺寸为1~15微米。
4. 根据权利要求1或2所述的无钴正极材料,其特征在于,所述无钴正极材料的RXD谱图中,I(003)/I(104)峰值比大于等于1.2。
5. 根据权利要求1或2所述的无钴正极材料,其特征在于,所述无钴正极材料满足以下条件至少之一:  
比表面积为 $0.15 \sim 1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ;  
pH值小于等于12;  
残余碱含量为 $0.05 \text{ wt}\% \sim 0.7 \text{ wt}\%$ ;  
振实密度大于等于 $1.3 \text{ g}/\text{cm}^3$ ;  
松装密度大于等于 $0.9 \text{ g}/\text{cm}^3$ ;  
水分含量小于等于1000ppm;  
磁性物质杂质小于等于300ppb。
6. 一种制备权利要求1~5中任一项所述的无钴正极材料的方法,其特征在于,包括:  
将氢氧化锂和前驱体 $\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{R}_c(\text{OH})_2$ 均匀混合,得到预混合物,其中, $0.5 \leq a \leq 0.95$ , $0.02 \leq b \leq 0.48$ , $0 < c \leq 0.05$ ,R为铝或钨;  
在含氧氛围中,使所预混合物在预定温度下进行反应,得到所述无钴正极材料。
7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,所述预定温度为 $700^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ ,反应的时间为10~20小时。
8. 根据权利要求6或7所述的方法,其特征在于,所述预定温度是通过逐渐升温达到的,其中,升温速率为 $1 \sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。
9. 根据权利要求6或7所述的方法,其特征在于,所述含氧氛围中,氧气的浓度大于等于90%。
10. 一种锂离子电池,其特征在于,包括权利要求1~5中任一项所述的无钴正极材料。

## 锂离子电池的无钴正极材料及其制备方法和锂离子电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及电池技术领域,具体的,涉及锂离子电池的无钴正极材料及其制备方法和锂离子电池。

### 背景技术

[0002] 目前,锂离子电池广泛使用的三元正极材料均包括Ni、Co、Mn三种金属元素,在这3种金属元素中,Co价格最高,资源最稀缺,因此,传统的三元正极材料价格比较高。

[0003] 因此,关于锂离子电池的正极材料的研究有待深入。

### 发明内容

[0004] 本发明旨在至少在一定程度上解决相关技术中的技术问题之一。为此,本发明的一个目的在于提出一种新型的无钴三元正极材料,该材料的制备成本较低或电池性能较佳。

[0005] 在本发明的一个方面,本发明提供了一种锂离子电池的无钴正极材料。根据本发明的实施例,所述无钴正极材料的通式为: $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{R}_c\text{O}_2$ ,其中, $1 \leq x \leq 1.15$ , $0.5 \leq a \leq 0.95$ , $0.02 \leq b \leq 0.48$ , $0 < c \leq 0.05$ ,R为铝或钨。由此,上述无钴正极材料中不含金属钴,可以有效降低正极材料的成本,而且无钴正极材料中的铝或钨可以更好地稳固正极材料的晶体结构,进而可以使得锂离子电池具有优异的倍率性能和循环性能,而且在高温高压的测试条件下仍能维持锂离子电池良好的循环稳定性。

[0006] 根据本发明的实施例,R为所述钨时, $0.03 \leq b \leq 0.48$ , $0 < c \leq 0.02$ ;R为所述铝时, $0.02 \leq b \leq 0.45$ , $1 \leq x \leq 1.10$ 。

[0007] 根据本发明的实施例,所述无钴正极材料满足以下条件至少之一:晶体为层状结构;六方晶系; $R^3m$ 空间点群;形貌为单晶或多晶;晶粒尺寸为1~15微米。

[0008] 根据本发明的实施例,所述无钴正极材料的RXD谱图中,I(003)/I(104)峰值比大于等于1.2。

[0009] 根据本发明的实施例,所述无钴正极材料满足以下条件至少之一:比表面积为 $0.15 \sim 1.5 \text{m}^2/\text{g}$ ;pH值小于等于12;残余碱含量为 $0.05\text{wt}\% \sim 0.7\text{wt}\%$ ;振实密度大于等于 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ ;松装密度大于等于 $0.9\text{g}/\text{cm}^3$ ;水分含量小于等于1000ppm;磁性物质杂质小于等于300ppb。

[0010] 在本发明的另一方面,本发明提供了一种制备前面所述的无钴正极材料的方法。根据本发明的实施例,制备无钴正极材料的方法包括:将氢氧化锂和前驱体 $\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{R}_c(\text{OH})_2$ 均匀混合,得到预混合物,其中, $0.5 \leq a \leq 0.95$ , $0.02 \leq b \leq 0.48$ , $0 < c \leq 0.05$ ,R为铝或钨;在含氧氛围中,使所预混合物在预定温度下进行反应,得到所述无钴正极材料。由此,上述方法制备的无钴正极材料中不含金属钴,可以有效降低正极材料的成本,而且无钴正极材料中的铝或钨可以更好地稳固正极材料的晶体结构,进而可以使得锂离子电池具有优异的倍率性能和循环性能,而且在高温高压的测试条件下仍能维持锂离子电池良好的循环稳定

性。

[0011] 根据本发明的实施例,所述预定温度为700℃~1000℃,反应的时间为10~20小时。

[0012] 根据本发明的实施例,所述预定温度是通过逐渐升温达到的,其中,升温速率为1~5℃/min。

[0013] 根据本发明的实施例,所述含氧氛围中,氧气的浓度大于等于90%。

[0014] 在本发明的又一方面,本发明提供了一种锂离子电池。根据本发明的实施例,所述锂离子电池包括前面所述的无钴正极材料。由此,锂离子电池的成本较低,且具有优异的倍率性能和循环性能,在高温高压的测试条件下仍能维持锂离子电池良好的循环稳定性。

## 附图说明

[0015] 图1是实施例1中无钴正极材料 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mn}_{0.06}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ 的扫描电镜图;

[0016] 图2是实施例1中无钴正极材料 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mn}_{0.06}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ 的XRD谱图;

[0017] 图3是实施例1中无钴正极材料 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mn}_{0.06}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ 的EDS谱图;

[0018] 图4是实施例1中锂离子电池的首周充放电曲线;

[0019] 图5是实施例1中锂离子电池的循环曲线;

[0020] 图6是实施例2中无钴正极材料 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mn}_{0.07}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ 的扫描电镜图;

[0021] 图7是实施例2中无钴正极材料 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mn}_{0.07}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ 的XRD谱图;

[0022] 图8是实施例2中无钴正极材料 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mn}_{0.07}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ 的EDS谱图;

[0023] 图9是实施例2中锂离子电池的首周充放电曲线;

[0024] 图10是实施例2中锂离子电池的循环曲线。

## 具体实施方式

[0025] 下面详细描述本发明的实施例。下面描述的实施例是示例性的,仅用于解释本发明,而不能理解为对本发明的限制。实施例中未注明具体技术或条件的,按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市购获得的常规产品。

[0026] 在本发明的一个方面,本发明提供了一种锂离子电池的无钴正极材料。根据本发明的实施例,所述无钴正极材料的通式为: $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{R}_c\text{O}_2$ ,其中, $1 \leq x \leq 1.15$  (比如x为1、1.05、1.08、1.10、1.12、1.15), $0.5 \leq a \leq 0.95$  (比如a为0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、0.95), $0.02 \leq b \leq 0.48$  (比如b为0.02、0.03、0.05、0.1、0.15、0.2、0.25、0.3、0.35、0.4、0.48), $0 < c \leq 0.05$  (比如c为0.01、0.02、0.03、0.04、0.05),R为铝或钨。由此,上述无钴正极材料中不含金属钴,可以有效降低正极材料的成本,而且无钴正极材料中的铝或钨可以更好地稳固正极材料的晶体结构,进而可以使得锂离子电池具有优异的倍率性能和循环性能,而且在高温高压的测试条件下仍能维持锂离子电池良好的循环稳定性。

[0027] 根据本发明的实施例,R为所述钨时, $0.03 \leq b \leq 0.48$ , $0 < c \leq 0.02$ ;R为所述铝时, $0.02 \leq b \leq 0.45$ , $1 \leq x \leq 1.10$ 。由此,在制备时,便于 $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{W}_c\text{O}_2$ 和 $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Al}_c\text{O}_2$ 的制备。

[0028] 根据本发明的实施例,无钴正极材料满足以下条件至少之一:晶体为层状结构;六方晶系; $R^3_m$ 空间点群;形貌为单晶或多晶;晶粒尺寸为1~15微米(比如1微米、2微米、3微

米、5微米、7微米、9微米、10微米、11微米、13微米或15微米)。由此,上述晶型和晶体结构可以使得无钴正极材料具有良好的电性能,从而使得锂离子电池具有较佳的循环性能、充放电性能以及容量保持率等电池性能;上述尺寸的晶粒,不仅可以使得无钴正极材料具有较佳的活性和比容量,而且无钴正极材料的比表面积较小,可以进一步地防止电解液与无钴正极材料接触而发生副反应;若晶粒尺寸大于15微米,则无钴正极材料的一次颗粒的尺寸过大,使得无钴正极材料的比容量和倍率性能会相对降低;若晶粒尺寸小于1微米,则无钴正极材料的比表面积相对较大,进而其与电解液发生副反应几率会加大。需要说明的是,上述粒径为平均粒径。

[0029] 根据本发明的实施例,无钴正极材料的RXD谱图中,I(003)/I(104)峰值比大于等于1.2,比如I(003)/I(104)峰值为1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0。由此,无钴正极材料中的锂元素和镍元素的混排程度较低(峰值比越大,镍元素与锂元素的混排程度越低),进而保证无钴正极材料较佳的电性能。

[0030] 根据本发明的实施例,所述无钴正极材料满足以下条件至少之一:

[0031] 比表面积为 $0.15\sim 1.5\text{m}^2/\text{g}$ (比如 $0.15\text{m}^2/\text{g}$ 、 $0.2\text{m}^2/\text{g}$ 、 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 、 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 、 $0.7\text{m}^2/\text{g}$ 、 $0.9\text{m}^2/\text{g}$ 、 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 、 $1.1\text{m}^2/\text{g}$ 、 $1.3\text{m}^2/\text{g}$ 、 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ ),如此,无钴正极材料具有良好的活性,且与电解液接触发生副反应的几率较小;若比表面积小于 $0.15\text{m}^2/\text{g}$ ,则无钴正极材料的活性相对较小,进而影响锂离子电池的充放电性能;若无钴正极材料的比表面积大于 $0.15\text{m}^2/\text{g}$ ,则无钴正极材料与电解液发生反应的风险较大,进而影响锂离子电池的电性能。

[0032] pH值小于等于12(比如pH为12、11、10),如此,无钴正极材料的结构稳定性较佳。

[0033] 残余碱含量为 $0.05\text{wt}\%\sim 0.7\text{wt}\%$ ,比如 $0.05\text{wt}\%$ 、 $0.1\text{wt}\%$ 、 $0.2\text{wt}\%$ 、 $0.3\text{wt}\%$ 、 $0.4\text{wt}\%$ 、 $0.5\text{wt}\%$ 、 $0.6\text{wt}\%$ 、 $0.7\text{wt}\%$ 。由此,无钴正极材料的残余碱(氢氧化锂和碳酸锂)含量较低,进而有效保证锂离子电池的良好倍率、比容量和循环性能。

[0034] 振实密度大于等于 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ ,比如 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.9\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $2.3\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $2.8\text{g}/\text{cm}^3$ ,松装密度大于等于 $0.9\text{g}/\text{cm}^3$ ,比如 $0.9\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.1\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.9\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $2.3\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 。如此,锂离子电池具有较佳的比容量;若振实密度小于 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 或松装密度小于 $0.9\text{g}/\text{cm}^3$ ,则在电芯使用时的压实密度低,进而容易导致锂离子电池的能量密度相对偏低)。

[0035] 水分含量小于等于1000ppm,如此,可以进一步地提高无钴正极材料的电学性能,进而提高锂离子电池的比容量、倍率以及循环性能。

[0036] 磁性物质杂质小于等于300ppb,磁性物质的存在会影响无钴正极材料的电性能,进而影响锂离子电池的电池性能,但是制备无钴正极材料的制备过程中很难避免磁性物质杂质的引入,而本申请的无钴正极材料的磁性物质杂质含量低于300ppb,如此可以尽可能地降低磁性物质杂质对锂离子电池自放电的影响。

[0037] 在本发明的另一方面,本发明提供了一种制备前面所述的无钴正极材料的方法。根据本发明的实施例,制备无钴正极材料的方法包括:

[0038] S100:将氢氧化锂和前驱体 $\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{R}_c(\text{OH})_2$ 均匀混合,得到预混合物,其中, $0.5\leq a\leq 0.95$ , $0.02\leq b\leq 0.48$ , $0<c\leq 0.05$ ,R为铝或钨。

[0039] 根据本发明的实施例,前驱体 $\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{R}_c(\text{OH})_2$ 的具体制备方法没有特殊要求,本领

域技术人员可以根据实际情况灵活选择。在一些实施例中,前驱体 $\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{R}_c(\text{OH})_2$ 的具体制备方法包括:按照化学计量比称取 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (或 $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ),混合配制成2mol/L的金属盐溶液,配制成4mol/L的氢氧化钠溶液,将金属盐溶液、NaOH溶液和氨水加入到 $\text{N}_2$ 气氛保护的反应釜中,反应釜中体系温度为 $55^\circ\text{C}$ ,pH控制在11.3左右,搅拌转速为500转/分钟,生成前驱体 $\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{R}_c(\text{OH})_2$ 沉淀,干燥后得到 $\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{R}_c(\text{OH})_2$ 。

[0040] 进一步的,氢氧化锂和前驱体 $\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{R}_c(\text{OH})_2$ 的混合质量比例,本领域技术人员可以根据所需的 $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{R}_c\text{O}_2$ 中的x、a、b和c的具体值进行确定,以便得到锂、镍、锰和R(铝或钨)的摩尔比为x:a:b:c的无钴正极材料 $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{R}_c\text{O}_2$ 。

[0041] 根据本发明的实施例,氢氧化锂和前驱体 $\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{R}_c(\text{OH})_2$ 的混合是在高速混合设备中进行的,其中,混合设备的转速为800~900rpm,混合时间为5~20分钟,混合设备中的物料填充率为40%~80%。由此,可以使得氢氧化锂和前驱体 $\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{R}_c(\text{OH})_2$ 混合地更为均匀,以提高后续氢氧化锂和前驱体 $\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{R}_c(\text{OH})_2$ 反应的均匀性和充分性。

[0042] S200:在含氧氛围中,使混合物在预定温度下进行反应,得到无钴正极材料。在反应过程中,氢氧化锂熔融,并生成氧化锂,前驱体失水生成金属氧化物,在含氧环境下,其与氧化锂融合为一体,得到单一相的无钴正极材料 $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{R}_c\text{O}_2$ 。

[0043] 根据本发明的实施例,预定温度为 $700^\circ\text{C}$ ~ $1000^\circ\text{C}$ (比如 $700^\circ\text{C}$ 、 $750^\circ\text{C}$ 、 $800^\circ\text{C}$ 、 $850^\circ\text{C}$ 、 $900^\circ\text{C}$ 、 $950^\circ\text{C}$ 、 $1000^\circ\text{C}$ ),反应的时间为10~20小时。由此,在上述条件下可以得到所需晶体结构、晶型且晶粒尺寸适宜的无钴正极材料 $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{R}_c\text{O}_2$ ;若温度低于 $700^\circ\text{C}$ ,则会使得反应不充分,进而导致无钴正极材料的晶体生长不完整,影响无钴正极材料的电性能;若温度高于 $1000^\circ\text{C}$ ,则会使得晶体颗粒生长的过大(即晶粒尺寸偏大),进而相对降低锂离子电池的比容量和倍率性能。

[0044] 根据本发明的实施例,预定温度是通过逐渐升温达到的,其中,升温速率为 $1\sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$ ,比如 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。由此,升温速率较为缓慢温和,可以避免因升温速率过快导致得不到所需晶型和晶体结构的无钴正极材料。

[0045] 根据本发明的实施例,所述含氧氛围中,氧气的浓度大于等于90%,比如为90%、92%、94%、95%、98%、100%。如此,可以有效保证无钴正极材料的生成,抑制无钴正极材料中不稳定的 $\text{Ni}^{3+}$ 向稳定的 $\text{Ni}^{2+}$ 的转化,以保证无钴正极材料的稳定性。

[0046] 根据本发明的实施例,在S200步骤反应结束之后,自然降温,之后还可以进一步对无钴正极材料进行粉碎,并过300~400目筛,得到适宜粒径大小的无钴正极材料。

[0047] 根据本发明的实施例,上述方法制备的无钴正极材料中不含金属钴,可以有效降低正极材料的成本,而且无钴正极材料中的铝或钨可以更好地稳固正极材料的晶体结构,进而可以使得锂离子电池具有优异的倍率性能和循环性能,而且在高温高压的测试条件下仍能维持锂离子电池良好的循环稳定性。

[0048] 在本发明的又一方面,本发明提供了一种锂离子电池。根据本发明的实施例,所述锂离子电池包括前面所述的无钴正极材料。由此,锂离子电池的成本较低,且具有优异的倍率性能和循环性能,在高温高压的测试条件下仍能维持锂离子电池良好的循环稳定性。

[0049] 根据本发明的实施例,该锂离子电池中的负极和电解液的具体材料没有特殊要求,本领域技术人员可以根据实际情况灵活选择现有技术中的任一种材料的负极和电解

液。

[0050] 实施例

[0051] 实施例1

[0052] 无钴正极材料 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mn}_{0.06}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ 的制备方法包括:

[0053] 步骤1:前驱体 $\text{Ni}_{0.92}\text{Mn}_{0.06}\text{Al}_{0.02}(\text{OH})_2$ 的具体制备方::按照化学计量比称取 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (镍、锰、和铝的摩尔比为0.92:0.06:0.02), 将上述硫酸盐混合配制成2mol/L的金属盐溶液, 配制成4mol/L的氢氧化钠溶液, 将金属盐溶液、NaOH溶液和氨水加入到 $\text{N}_2$ 气氛保护的反应釜中, 反应釜中体系温度为 $55^\circ\text{C}$ , pH控制在11.3左右, 搅拌转速为500转/分钟, 生成前驱体 $\text{Ni}_{0.92}\text{Mn}_{0.06}\text{Al}_{0.02}(\text{OH})_2$ 沉淀, 干燥后得到 $\text{Ni}_{0.92}\text{Mn}_{0.06}\text{Al}_{0.02}(\text{OH})_2$ ;

[0054] 步骤2:前驱体 $\text{Ni}_{0.92}\text{Mn}_{0.06}\text{Al}_{0.02}(\text{OH})_2$ 和LiOH的混合步骤:按照化学计量比分别称取LiOH和 $\text{Ni}_{0.92}\text{Mn}_{0.06}\text{Al}_{0.02}(\text{OH})_2$ , 并将两者在高速混合设备中均匀混合, 以便得到预混合物, 其中, 锂、镍、锰、和铝的摩尔比为1:0.92:0.06:0.02, 高速混合设备的转速为850rpm, 混合时间为10分钟, 混合设备中的物料填充率为55%;

[0055] 步骤3:无钴正极材料 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mn}_{0.06}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ 的反应步骤:将预混合物置于在氧气氛围(含氧浓度为95%)中, 并在 $750^\circ\text{C}$  (升温速率为 $1\sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$ )下高温反应10小时, 合成得到无钴正极材料 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mn}_{0.06}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ , 之后自然降温, 并进行粉碎, 过400目筛, 得到适宜粒径大小的无钴正极材料 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mn}_{0.06}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ 。

[0056] 测试分析:

[0057] (1)对得到的无钴正极材料 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mn}_{0.06}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ 进行电镜扫描, 扫描电镜图参照图1, 由扫描电镜图可知, 制备的无钴正极材料为单晶形貌, 颗粒平均粒径为 $3\sim 4$ 微米。

[0058] (2)对得到的无钴正极材料 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mn}_{0.06}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ 进行XRD测试, 测试谱图参照图2, 由图2可知, 制备的无钴正极材料为层状结构, 六方晶系,  $R^3_m$ 空间点群, 而且 $I(003)/I(104)$ 比值为1.8, 由此可见, 无钴正极材料中镍和锂的混排程度较低。

[0059] (3)对得到的无钴正极材料 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mn}_{0.06}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ 进行EDS测试, 测试谱图参照图3, 由图3中可以看出, 制备的无钴正极材料中含有Ni、Mn和Al三种金属元素(通过ICP测试, 可以进一步确定锂元素的存在)。

[0060] (4)将获得的无钴正极材料与负极(锂片)、电解液(电解液成分为 $\text{LiPF}_6/(\text{六氟磷酸锂})\text{EC}(\text{碳酸乙烯酯})-\text{DMC}(\text{碳酸二甲酯})$ )等组装成锂离子电池, 对锂离子电池进行充放电性能测试, 充放电性能测试(电压范围为 $3.0\sim 4.3\text{V}$ )结果参见图4(首周充放电曲线)。结合图4可见, 在 $0.1\text{C}$ 放电速率下, 锂离子电池的首周充电和放电比容量分别为 $233.3\text{mAh/g}$ 和 $212.2\text{mAh/g}$ , 首次效率为91%。

[0061] (5)对(4)中获得锂离子电池在 $25^\circ\text{C}$ 下进行循环性能测试(测试电压为 $3.0\sim 4.3\text{V}$ ),  $0.5\text{C}/1\text{C}$ 下的循环曲线参照图5, 从图5中可以看出, 锂离子电池循环50周后容量保持率为98.7%。其中, 无钴正极材料循环性能优异的原因为:较多的Mn和Al元素, 稳固了无钴正极材料的晶体结构。

[0062] 实施例2

[0063] 采用与实施例1相同的方法和步骤制备无钴正极材料 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mn}_{0.06}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ , 其区别在于:高温反应温度为 $800^\circ\text{C}$ 。

[0064] 采用与实施例1相同的条件,将制备的无钴正极材料作为正极,制备锂离子电池,并对锂离子电池的首周充放电性能和循环性能进行测试(测试条件与实施例1相同),在0.1C放电速率下,锂离子电池的首周充电和放电比容量分别为230.8mAh/g和207.5mAh/g,首次效率为89.9%;锂离子电池在0.5C/1C下循环50周后容量保持率为97.2%。

[0065] 实施例3

[0066] 采用与实施例1相同的方法和步骤制备无钴正极材料 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mn}_{0.06}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ ,其区别在于:高温反应温度为850℃。

[0067] 采用与实施例1相同的条件,将制备的无钴正极材料作为正极,制备锂离子电池,并对锂离子电池的首周充放电性能和循环性能进行测试(测试条件与实施例1相同),在0.1C放电速率下,锂离子电池的首周充电和放电比容量分别为228.4mAh/g和203.5mAh/g,首次效率为89.1%;锂离子电池在0.5C/1C下循环50周后容量保持率为95.6%。

[0068] 实施例4

[0069] 采用与实施例1相同的方法和步骤制备无钴正极材料 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mn}_{0.06}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ ,其区别在于:高温反应温度为900℃。

[0070] 采用与实施例1相同的条件,将制备的无钴正极材料作为正极,制备锂离子电池,并对锂离子电池的首周充放电性能和循环性能进行测试(测试条件与实施例1相同),在0.1C放电速率下,锂离子电池的首周充电和放电比容量分别为215.9mAh/g和190.4mAh/g,首次效率为88.2%;锂离子电池在0.5C/1C下循环50周后容量保持率为93.8%。

[0071] 实施例5

[0072] 采用与实施例1相同的方法和步骤制备无钴正极材料 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mn}_{0.06}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ ,其区别在于:高温反应温度为1000℃。

[0073] 采用与实施例1相同的条件,将制备的无钴正极材料作为正极,制备锂离子电池,并对锂离子电池的首周充放电性能和循环性能进行测试(测试条件与实施例1相同),在0.1C放电速率下,锂离子电池的首周充电和放电比容量分别为205.8mAh/g和180.1mAh/g,首次效率为87.5%;锂离子电池在0.5C/1C下循环50周后容量保持率为90.5%。

[0074] 实施例6

[0075] 无钴正极材料 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mn}_{0.07}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ 的制备方法包括:

[0076] 步骤1:前驱体 $\text{Ni}_{0.92}\text{Mn}_{0.07}\text{W}_{0.01}(\text{OH})_2$ 的具体制备方:按照化学计量比称取 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_4 \cdot 1 \sim x\text{H}_2\text{O}$ ,其中x为10。镍、锰、和钨的摩尔比为0.92:0.07:0.01),将上述盐混合配制成2mol/L的金属盐溶液,配制成4mol/L的氢氧化钠溶液,将金属盐溶液、NaOH溶液和氨水加入到 $\text{N}_2$ 气氛保护的反应釜中,反应釜中体系温度为55℃,pH控制在11.3左右,搅拌转速为500转/分钟,生成前驱体 $\text{Ni}_{0.92}\text{Mn}_{0.07}\text{W}_{0.01}(\text{OH})_2$ 沉淀,干燥后得到 $\text{Ni}_{0.92}\text{Mn}_{0.07}\text{W}_{0.01}(\text{OH})_2$ ;

[0077] 步骤2:前驱体 $\text{Ni}_{0.92}\text{Mn}_{0.07}\text{W}_{0.01}(\text{OH})_2$ 和LiOH的混合步骤:按照化学计量比分别称取LiOH和 $\text{Ni}_{0.92}\text{Mn}_{0.07}\text{W}_{0.01}(\text{OH})_2$ ,并将两者在高速混合设备中均匀混合,以便得到预混合物,其中,锂、镍、锰、和铝的摩尔比为1:0.92:0.07:0.01,高速混合设备的转速为900rpm,混合时间为10分钟,混合设备中的物料填充率为60%;

[0078] 步骤3:无钴正极材料 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mn}_{0.07}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ 的反应步骤:将预混合物置于在氧气氛围(含氧浓度为95%)中,并在740℃(升温速率为1~5℃/min)下高温反应12小时,合成得到

无钴正极材料 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mn}_{0.07}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ ，之后自然降温，并进行粉碎，过400目筛，得到适宜粒径大小的无钴正极材料 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mn}_{0.07}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ 。

[0079] 测试分析：

[0080] (1) 对得到的无钴正极材料 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mn}_{0.07}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ 进行电镜扫描，扫描电镜图参照图6，由扫描电镜图可知，制备的无钴正极材料为单晶形貌，颗粒平均粒径为2~4微米。

[0081] (2) 对得到的无钴正极材料 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mn}_{0.07}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ 进行XRD测试，测试谱图参照图7，由图7可知，制备的无钴正极材料为层状结构，六方晶系， $R^3m$ 空间点群，而且I(003)/I(104)比值为1.9，由此可见，无钴正极材料中镍和锂的混排程度较低。

[0082] (3) 对得到的无钴正极材料 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mn}_{0.07}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ 进行EDS测试，测试谱图参照图8，由图8中可以看出，制备的无钴正极材料中含有Ni、Mn和W三种金属元素。

[0083] (4) 将获得的无钴正极材料与负极(锂片)、电解液(电解液成分为 $\text{LiPF}_6$ /(六氟磷酸锂)EC(碳酸乙烯酯)-DMC(碳酸二甲酯))等组装成锂离子电池，对锂离子电池进行充放电性能测试，充放电性能测试(电压范围为3.0~4.3V)结果参见图9(首周充放电曲线)。结合图4可见，在0.1C放电速率下，锂离子电池的首周充电和放电比容量分别为246.1mAh/g和213.8mAh/g，首次效率为86.8%。

[0084] (5) 对(4)中获得锂离子电池在25℃下进行循环性能测试(测试电压为3.0~4.3V)，0.5C/1C下的循环曲线参照图10，从图10中可以看出，锂离子电池循环50周后容量保持率为98.5%。其中，无钴正极材料循环性能优异的原因为：较多的Mn和W元素，稳固了无钴正极材料的晶体结构。

[0085] 实施例7

[0086] 采用与实施例1相同的方法和步骤制备无钴正极材料 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mn}_{0.07}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ ，其区别在于：高温反应温度为800℃。

[0087] 采用与实施例1相同的条件，将制备的无钴正极材料作为正极，制备锂离子电池，并对锂离子电池的首周充放电性能和循环性能进行测试(测试条件与实施例1相同)，在0.1C放电速率下，锂离子电池的首周充电和放电比容量分别为242.6mAh/g和208.7mAh/g，首次效率为86.0%；锂离子电池在0.5C/1C下循环50周后容量保持率为98.5%。

[0088] 实施例8

[0089] 采用与实施例1相同的方法和步骤制备无钴正极材料 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mn}_{0.07}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ ，其区别在于：高温反应温度为850℃。

[0090] 采用与实施例1相同的条件，将制备的无钴正极材料作为正极，制备锂离子电池，并对锂离子电池的首周充放电性能和循环性能进行测试(测试条件与实施例1相同)，在0.1C放电速率下，锂离子电池的首周充电和放电比容量分别为235.6mAh/g和201.7mAh/g，首次效率为85.6%；锂离子电池在0.5C/1C下循环50周后容量保持率为96.4%。

[0091] 实施例9

[0092] 采用与实施例1相同的方法和步骤制备无钴正极材料 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mn}_{0.07}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ ，其区别在于：高温反应温度为900℃。

[0093] 采用与实施例1相同的条件，将制备的无钴正极材料作为正极，制备锂离子电池，并对锂离子电池的首周充放电性能和循环性能进行测试(测试条件与实施例1相同)，在0.1C放电速率下，锂离子电池的首周充电和放电比容量分别为219.9mAh/g和186.4mAh/g，

首次效率为84.8%；锂离子电池在0.5C/1C下循环50周后容量保持率为94.2%。

[0094] 实施例10

[0095] 采用与实施例1相同的方法和步骤制备无钴正极材料 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mn}_{0.07}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ ，其区别在于：高温反应温度为1000℃。

[0096] 采用与实施例1相同的条件，将制备的无钴正极材料作为正极，制备锂离子电池，并对锂离子电池的首周充放电性能和循环性能进行测试（测试条件与实施例1相同），在0.1C放电速率下，锂离子电池的首周充电和放电比容量分别为210.4mAh/g和175.5mAh/g，首次效率为83.4%；锂离子电池在0.5C/1C下循环50周后容量保持率为92.3%。

[0097] 通过对实施例1-5和实施例6-10的测试数据分析可见，随着反应温度的提升，锂离子电池的放电比容量、首效和容量保持率逐渐降低，这主要是因为随着反应温度的提升，无钴正极材料的晶粒颗粒生长的尺寸越来越大（即晶粒尺寸越来越大），故而导致锂离子电池的上述性能逐渐降低。但是，由上述实施例的测试结果可知，反应温度在700~1000℃范围内时，制备的无钴正极材料具有良好的电性能，从而使得锂离子电池具有较佳的放电比容量、首效和容量保持率。

[0098] 在本说明书的描述中，参考术语“一个实施例”、“一些实施例”、“示例”、“具体示例”、或“一些示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中，对上述术语的示意性表述不必针对的是相同的实施例或示例。而且，描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。此外，在不相互矛盾的情况下，本领域的技术人员可以将本说明书中描述的不同实施例或示例以及不同实施例或示例的特征进行结合和组合。

[0099] 尽管上面已经示出和描述了本发明的实施例，可以理解的是，上述实施例是示例性的，不能理解为对本发明的限制，本领域的普通技术人员在本发明的范围内可以对上述实施例进行变化、修改、替换和变型。

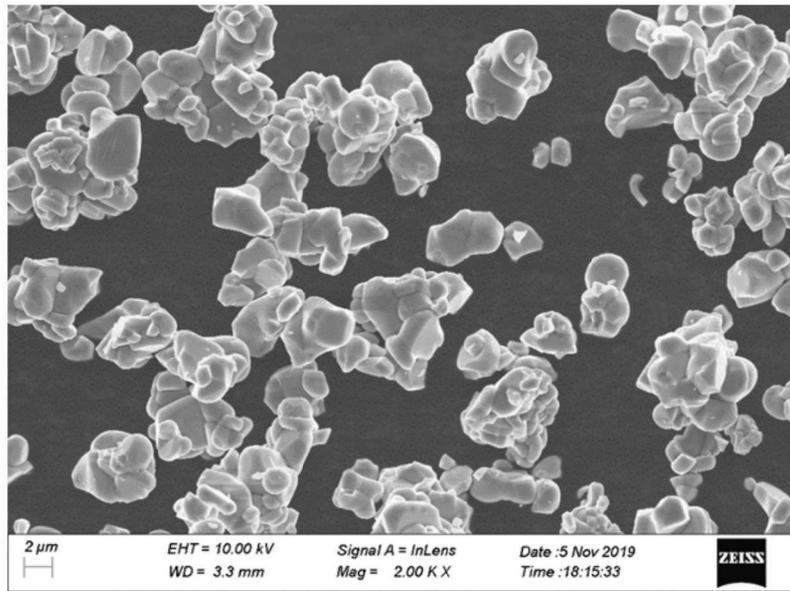


图1

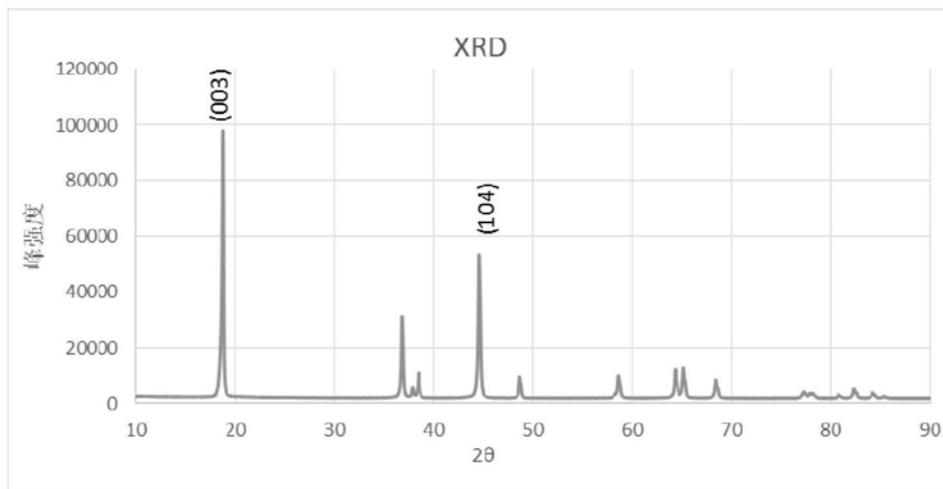


图2

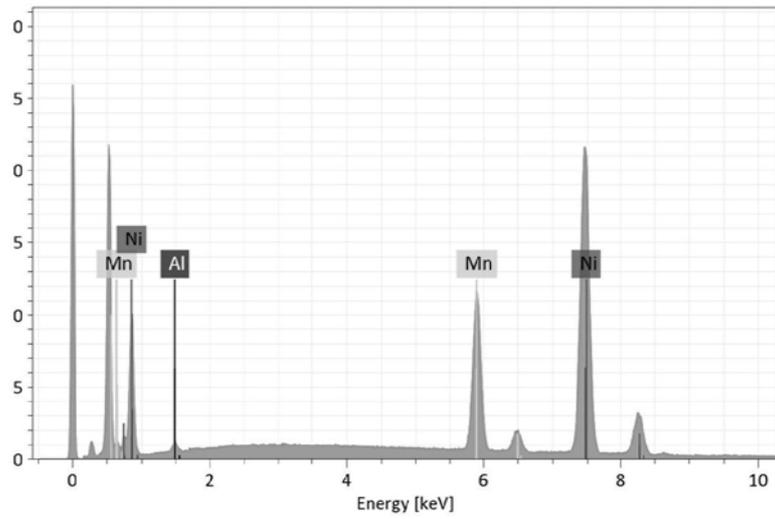


图3

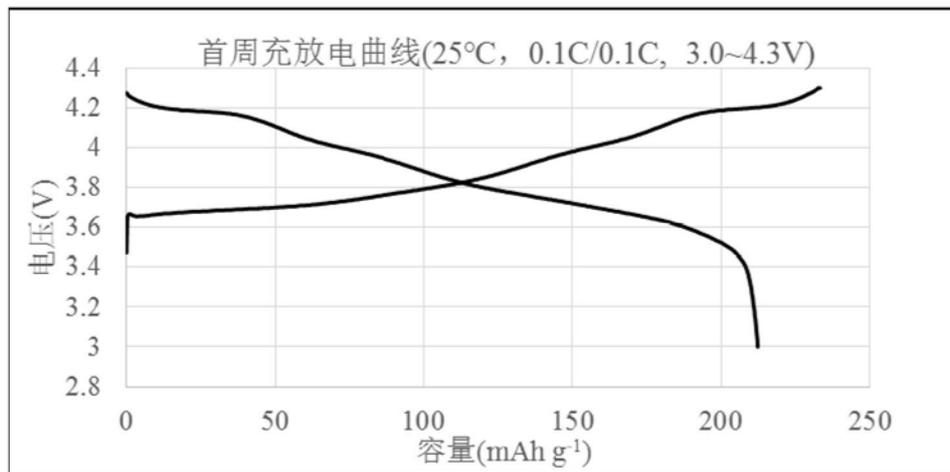


图4

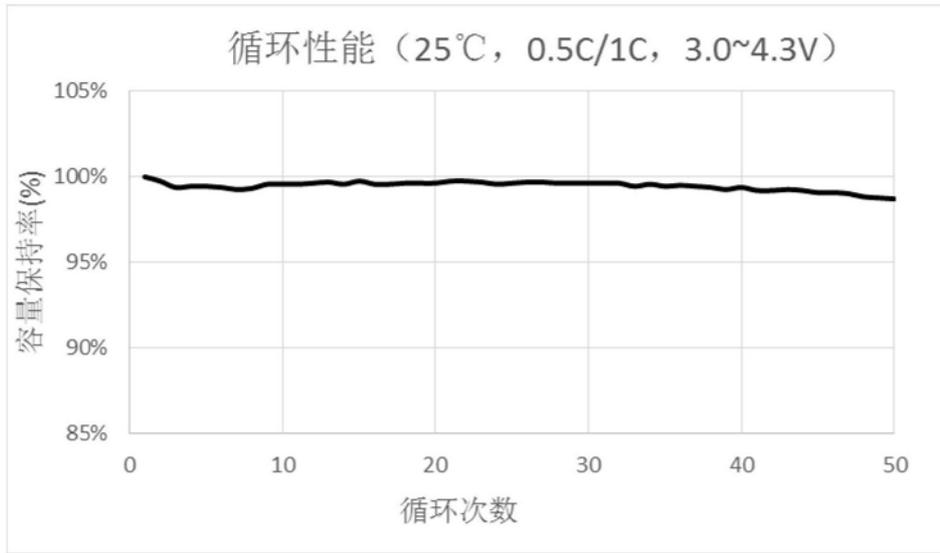


图5

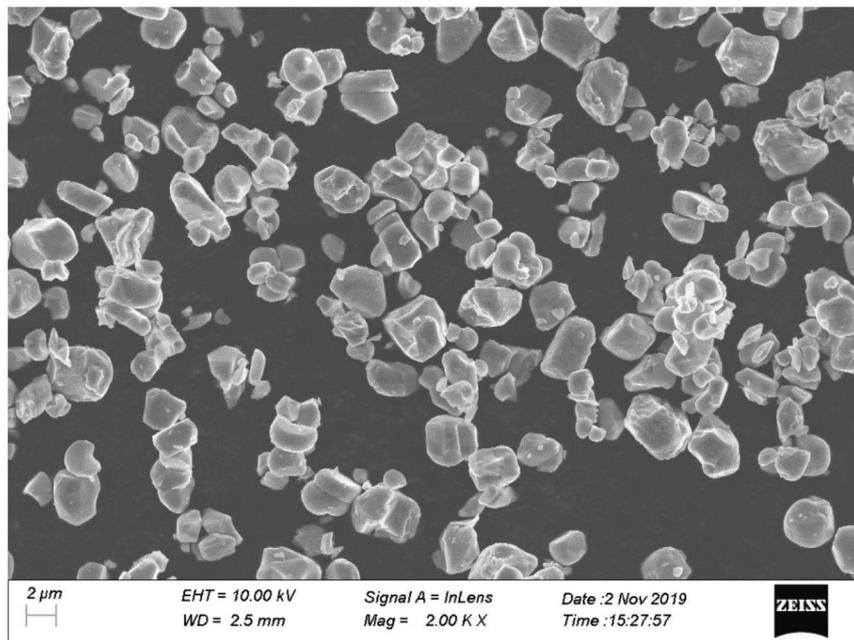


图6

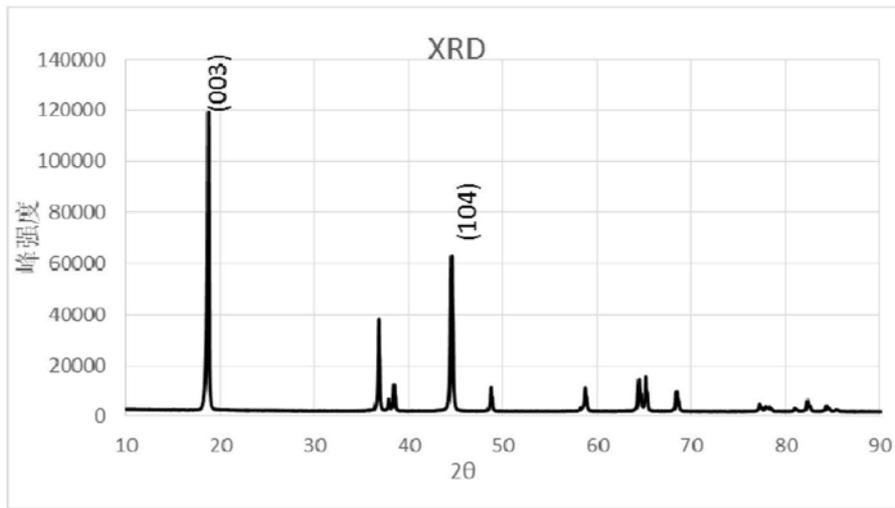


图7

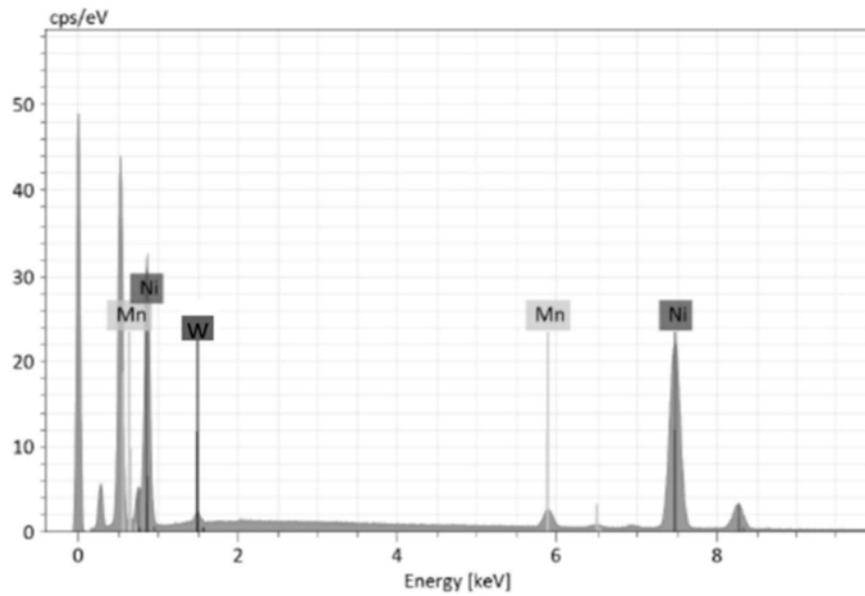


图8

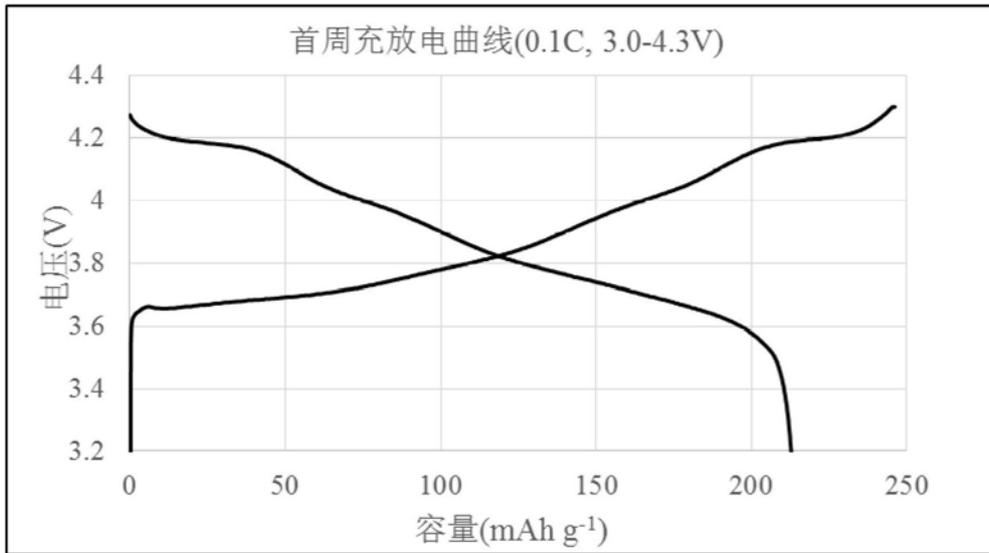


图9

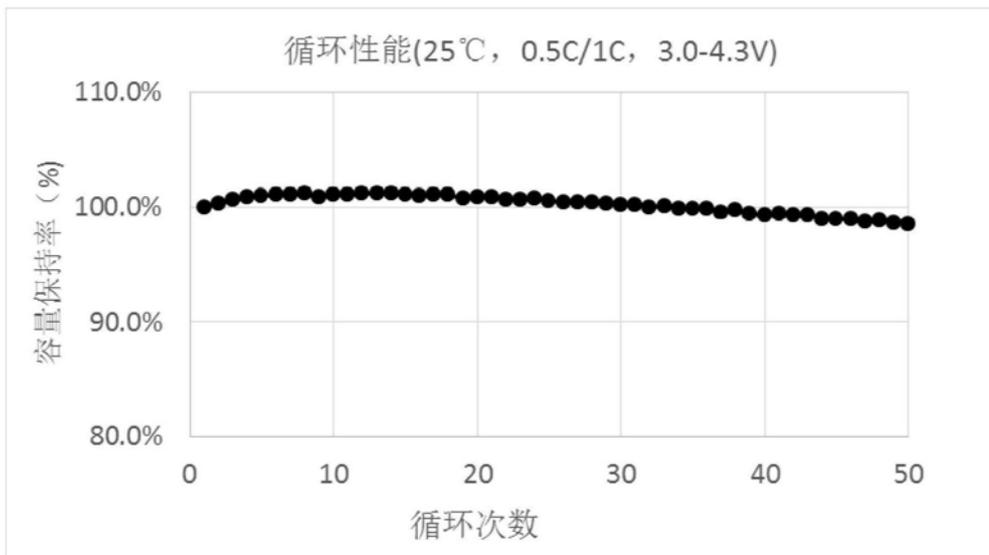


图10