



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103456946 A

(43) 申请公布日 2013. 12. 18

(21) 申请号 201310414823. 4

(22) 申请日 2013. 09. 12

(71) 申请人 刘志航

地址 523000 广东省东莞市东城区景湖春天
31 栋 A702

(72) 发明人 刘志航 赵孝连

(74) 专利代理机构 天津市北洋有限责任专利代
理事务所 12201

代理人 曹玉平

(51) Int. Cl.

H01M 4/505 (2010. 01)

H01M 4/525 (2010. 01)

权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

锂离子电池正极材料

(57) 摘要

本发明属于锂离子电池技术领域,特指一种锂离子电池正极材料,正极材料具有层状结构,并且正极材料的表达式为 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-x-y}\text{O}_2$, 正极材料还包括包覆于 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-x-y}\text{O}_2$ 表面的金属氧化物或金属氟化物。相对于现有技术,本发明提供的 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-x-y}\text{O}_2$, 虽然其中的 x 大于 0.5, 采用适当的合成工艺,使其结构很稳定,包含该正极材料的锂离子电池的正极材料的循环性能都较好; 而且由于 Ni 的含量高,使得本发明的正极材料的比容量较高,达到 130mAh/g 以上,而且由于该材料具有层状结构,其倍率性能好,能够快速充电或放电。

1. 一种锂离子电池正极材料,其特征在于:所述正极材料具有层状结构,并且所述正极材料的表达式为 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-x-y}\text{O}_2$,其中, $0.5 \leq x \leq 0.9$, $0.1 \leq y \leq 0.5$, $0.9 \leq x+y \leq 1$, $0 < z \leq 0.1$ 所述 A 为 Mg、Zr、Ti、Si、Sc、La 和 Al 中的至少一种元素,所述正极材料还包括包覆于所述 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-x-y}\text{O}_2$ 表面的金属氧化物或金属氟化物。

2. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池正极材料,其特征在于:所述金属氧化物为 Al_2O_3 、 MgO 、 La_2O_3 或 TiO_2 。

3. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池正极材料,其特征在于:所述金属氟化物为 AlF_3 或 LiF 。

4. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池正极材料,其特征在于:所述金属氧化物或金属氟化物占所述正极材料总质量的 0.01~3wt%。

5. 根据权利要求 4 所述的锂离子电池正极材料,其特征在于:所述金属氧化物或金属氟化物占所述正极材料总质量的 0.1~2wt%。

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

第一步,选取镍盐和锰盐,将镍盐和锰盐充分溶解至溶剂中并混合均匀,使镍锰摩尔比大于或等于 1,加入沉淀剂使镍盐和锰盐沉淀,得到沉淀物,将沉淀物分离出来,干燥煅烧后得到锰镍前驱体盐;

第二步,将锰镍前驱体盐与锂源化合物及 A 的无机盐通过球磨法混合后在 700-1500℃ 下煅烧 0.1-20h,得到掺杂材料前驱体;

第三步,重复第二步 1-10 次后,得到 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-x-y}\text{O}_2$,将其置于可溶性金属盐的水溶液中,然后向所述水溶液中加入含碳酸根或氟离子的沉淀剂,使水溶液中的金属离子在 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-x-y}\text{O}_2$ 表面沉淀而得到沉淀物,然后在含氧气氛下在 300-500℃ 下进行烧结,粉碎后得到正极材料。

7. 根据权利要求 6 所述的锂离子电池正极材料,其特征在于:第一步所述镍盐为硫酸镍和 / 或硝酸镍,所述锰盐为硫酸锰和 / 或硝酸锰,所述溶剂为去离子水,所述沉淀剂为氢氧化铵、氢氧化锂、碳酸锂和醋酸锂中的至少一种。

8. 根据权利要求 6 所述的锂离子电池正极材料,其特征在于:第一步所述镍盐为草酸镍和 / 或碳酸镍,所述锰盐为草酸锰和 / 或碳酸锰,所述溶剂为氨水,所述沉淀剂为氢氧化锂、碳酸锂和醋酸锂中的至少一种。

9. 根据权利要求 6 所述的锂离子电池正极材料,其特征在于:第二步所述锂源化合物为氢氧化锂、碳酸锂和醋酸锂中的至少一种,所述 A 的无机盐为 A 的醋酸盐、A 的碳酸盐和 A 的硫酸盐中的至少一种,第三步所述可溶性金属盐为 Mg、Zr、Ti、Si、Sc、La、Al、Fe 和 Li 的磷酸盐或硝酸盐。

10. 根据权利要求 6 所述的锂离子电池正极材料,其特征在于:所述 A 的无机盐采用 A 的纳米氧化物代替。

锂离子电池正极材料

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池技术领域,特指一种具有良好结构稳定性和较高比容量的锂离子电池正极材料。

背景技术

[0002] 锂离子电池由于具有能量密度高、循环性能好、工作电压高、无记忆效应等优点,成为应用最为广范的二次电池之一。随着电子技术的飞速发展,人们对锂离子电池提出了更高的能量密度及更长的循环性能等要求。因此,开发高性能的正极材料对于锂离子电池的发展显得尤为重要。

[0003] 在目前商品化的锂离子电池正极材料中,应用最广泛、最为成熟的正极材料为钴酸锂 (LiCoO_2)。虽然 LiCoO_2 的理论克容量为 275mAh/g ,但其在 4.2V 工作截止电压下的可逆克容量仅为 140mAh/g 左右,相对较低。提高 LiCoO_2 的充电截止电压(即高于 4.2V),容易使其发生结构破坏,热稳定性变差,导致电池的循环性能变差,并带来很大的安全隐患。此外, LiCoO_2 中的钴属于稀有金属,资源紧缺,因而成本较高,而且其对环境有破坏作用。因此,寻找低成本、高能量密度、安全性好的非钴或低钴正极材料成为锂电正极材料的一个发展方向,如 $\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{O}_2$ 等。在层状结构的 $\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{O}_2$ 中, Ni 能够提升材料的容量, Mn 能够降低材料的价格, Co 的存在是能够稳定材料中由 Li-Ni-Mn 搭建的晶体框架结构。随着研究的进一步深入,发现通过合成方法优化在 Li-Ni-Mn 框架结构中不再掺杂 Co,材料依然能够稳定存在为 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ 。例如,申请号为 201210532234.1 和 200510024462.8 的中国专利申请所公开的锂镍锰氧复合材料。但是普遍认为, $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ 中, x 的值不宜大于 0.5,否则会因为 Li 与 Ni 在晶格中出现混杂造成结构会不稳定,导致较大的不可逆容量损失和较差的循环性能。而且现有技术中,对于 x 大于 0.5 的锂镍锰氧的合成还没有提出很好的方法。

[0004] 但是,本发明的发明人经过潜心研究,发现通过前驱体筛选及多次烧结优化的方式制备的 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-x-y}\text{O}_2$ 材料中 x 的值大于 0.5 时,材料中 Li-Ni 相位变得均匀稳定从而使材料获得稳定的晶相结构,并且具有很高的比容量,振实密度也未降低。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于:针对现有技术的不足,而提供一种具有良好结构稳定性和较高比容量的锂离子电池正极材料。

[0006] 为了达到上述目的,本发明采用如下技术方案:一种锂离子电池正极材料,所述正极材料具有层状结构,并且所述正极材料的表达式为 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-x-y}\text{O}_2$,其中, $0.5 \leq x \leq 0.9$, $0.1 \leq y \leq 0.5$, $0.9 \leq x+y \leq 1$, $0 < z \leq 0.1$ 所述 A 为 Mg、Zr、Ti、Si、Sc、La 和 Al 中的至少一种元素,所述正极材料还包括包覆于所述 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-x-y}\text{O}_2$ 表面的金属氧化物或金属氟化物。

[0007] 作为本发明锂离子电池正极材料的一种改进,所述金属氧化物为 Al_2O_3 、 MgO 、 La_2O_3

或 TiO_2 。

[0008] 作为本发明锂离子电池正极材料的一种改进,所述金属氟化物为 AlF_3 或 LiF 。

[0009] 作为本发明锂离子电池正极材料的一种改进,所述金属氧化物或金属氟化物占所述正极材料总质量的 $0.01\sim 3\text{wt}\%$ 。若包覆量过大,会使得正极材料的晶相结构中存在杂相,从而导致材料电化学性能的下降;若包覆量太小,又起不到包覆效果。

[0010] 作为本发明锂离子电池正极材料的一种改进,所述金属氧化物或金属氟化物占所述正极材料总质量的 $0.1\sim 2\text{wt}\%$ 。更优选的,所述金属氧化物或金属氟化物占所述正极材料总质量的 $1\text{wt}\%$ 。

[0011] 作为本发明锂离子电池正极材料的一种改进,所述正极材料的制备方法包括以下步骤:

第一步,选取镍盐和锰盐,将镍盐和锰盐充分溶解至溶剂中并混合均匀,使镍锰摩尔比大于或等于 1,加入沉淀剂使镍盐和锰盐沉淀,得到沉淀物,将沉淀物分离出来,干燥煅烧后得到锰镍前驱体盐。

[0012] 第二步,将锰镍前驱体盐与锂源化合物及 A 的无机盐通过球磨法混合后在 $700\sim 1500^\circ\text{C}$ 下煅烧 $0.1\sim 20\text{h}$,得到掺杂材料前驱体。

[0013] 第三步,重复第二步 1-10 次后,得到 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-x-y}\text{O}_2$,将其置于可溶性金属盐的水溶液中,然后向所述水溶液中加入含碳酸根或氟离子的沉淀剂,使水溶液中的金属离子在 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-x-y}\text{O}_2$ 表面沉淀而得到沉淀物,然后在含氧气氛下在 $300\sim 500^\circ\text{C}$ 下进行烧结,粉碎后得到正极材料。

[0014] 其中,在第三步以前,可以对掺杂前驱体进行充分粉碎,达到近纳米级,并根据分析所得杂质存在情况,对材料进行提纯处理。

[0015] 作为本发明锂离子电池正极材料的一种改进,第一步所述镍盐为硫酸镍和 / 或硝酸镍,所述锰盐为硫酸锰和 / 或硝酸锰,所述溶剂为去离子水,所述沉淀剂为氢氧化铵、氢氧化锂、碳酸锂和醋酸锂中的至少一种。即镍盐和锰盐为可溶性盐。

[0016] 作为本发明锂离子电池正极材料的一种改进,第一步所述镍盐为草酸镍和 / 或碳酸镍,所述锰盐为草酸锰和 / 或碳酸锰,所述溶剂为氨水,所述沉淀剂为氢氧化锂、碳酸锂和醋酸锂中的至少一种,即镍盐和锰盐还可以是不可溶性盐。

[0017] 作为本发明锂离子电池正极材料的一种改进,第二步所述锂源化合物为氢氧化锂、碳酸锂和醋酸锂中的至少一种,所述 A 的无机盐为 A 的醋酸盐、A 的碳酸盐和 A 的硫酸盐中的至少一种,第三步所述可溶性金属盐为 Mg、Zr、Ti、Si、Sc、La、Al、Fe 和 Li 的磷酸盐或硝酸盐。

[0018] 作为本发明锂离子电池正极材料的一种改进,所述 A 的无机盐采用 A 的纳米氧化物代替。

[0019] 其中,第三步还可以采用以下步骤:重复第二步 1-10 次后,得到 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-x-y}\text{O}_2$,然后将其置于纳米氧化物溶胶的水分散体系中,经过水的脱附,获得水合氧化物包覆的 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-x-y}\text{O}_2$,然后在含氧气氛下在 $300\sim 500^\circ\text{C}$ 下进行烧结,得到正极材料。这是本发明的第二种实施方式。

[0020] 本发明采用前驱体与锂盐多段烧结的方法能够得到结构稳定的化合物,并且采用该方法制备的材料颗粒均匀,结晶完美,具有优越的电化学性能。

[0021] 相对于现有技术,本发明提供的 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$, 虽然其中的 x 大于 0.5, 但是其结构并不像人们普遍认为的那样不稳定, 相反, 其结构很稳定, 包含该正极材料的锂离子电池的正极材料的循环性能都较好; 而且由于 Ni 的含量高(大于 50%), 从而使得本发明的正极材料的比容量较高, 达到 130mAh/g 以上, 同时其振实密度也并未降低, 而且由于该材料具有层状结构, 因此其倍率性能好, 能够快速充电或放电。其中, A 的掺杂能够稳定材料的内部结构, 使得在充放电过程中晶格参数变化很小, 可逆性增大, 大电流放电情况下有更好的容量保持率; 表面包覆则可以将正极材料与电解液隔离, 减小充放电过程中电解液对正极材料的影响(充放电过程中, 正极材料表面的电解液不停地被氧化分解而沉积于电极表面, 阻碍锂离子脱嵌, 导致其循环性能变差、容量衰减), 进而提高包含该材料的锂离子电池的循环稳定性和倍率性能。

附图说明

[0022] 下面结合说明书附图和具体实施方式, 对本发明及其有益技术效果进行详细说明, 其中:

图 1 为本发明实施例 1 的扫描电子显微镜图(SEM 图)。

[0023] 图 2 为本发明实施例 1 的 X-射线衍射图(XRD 图)。

具体实施方式

[0024] 以下结合具体实施例详细描述本发明锂离子电池及其负极极片及其制备方法, 但是, 本发明的实施例并不局限于此。

[0025] 本发明提供了一种锂离子电池正极材料。

[0026] 实施例 1

本实施例提供锂离子电池正极材料, 其具有层状结构, 其表达式为 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.35}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.35}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的表面还包覆有 Al_2O_3 , Al_2O_3 占该正极材料总质量的 1wt%。

[0027] 该正极材料的制备方法包括以下步骤:

第一步, 选取硫酸镍作为镍盐, 硫酸锰作为锰盐, 将硫酸镍和硫酸锰充分溶解至去离子水中并混合均匀, 使镍锰摩尔比为 60:35, 加入氢氧化铵使硫酸镍和硫酸锰沉淀, 得到沉淀物, 将沉淀物分离出来, 干燥煅烧后得到锰镍前驱体盐。

[0028] 第二步, 将镍锰前驱体盐与氢氧化锂及醋酸铝通过球磨法混合后在 800℃ 下煅烧 3h, 得到掺杂材料前驱体。

[0029] 第三步, 重复第二步 3 次后, 分析所得煅烧物质, 当材料结构稳定单一, 并且达到所需比例时, 停止煅烧, 得到 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.35}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, 然后将其置于硝酸铝的水溶液中, 然后向该水溶液中加入含碳酸钠的沉淀剂, 使水溶液中的铝在 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.35}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 表面沉淀而得到沉淀物 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 然后在含氧气氛下在 400℃ 下进行烧结, 从而在 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.35}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的表面包覆上占该正极材料总质量的 1wt% 的 Al_2O_3 , 得到正极材料。

[0030] 实施例 1 提供的正极材料的 SEM 图如图 1 所示, 由图 1 可以看出, 该材料的形貌为球形, 粒径为 5-15 μm 。实施例 1 提供的正极材料的 XRD 图如图 2 所示, 由图 2 可以看出, 该材料的 XRD 图峰形尖锐清晰, 这表明该材料结晶度高, 不存在或较少存在无定型成分。

[0031] 实施例 2

本实施例提供锂离子电池正极材料,其具有层状结构,其表达式为 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.26}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.26}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_2$ 的表面还包覆有 MgO , MgO 占该正极材料总质量的 2wt%。

[0032] 该正极材料的制备方法包括以下步骤:

第一步,选取硝酸镍作为镍盐,硝酸锰作为锰盐,将硝酸镍和硝酸镍充分溶解至去离子水中并混合均匀,使镍锰摩尔比为 70:26,加入氢氧化锂使硝酸镍和硝酸镍沉淀,得到沉淀物,将沉淀物分离出来,干燥煅烧后得到锰镍前驱体盐。

[0033] 第二步,将镍锰前驱体盐与碳酸锂及硫酸镁通过球磨法混合后在 1000°C 下煅烧 5h,得到掺杂材料前驱体。

[0034] 第三步,重复第二步 5 次后,分析所得煅烧物质,当材料结构稳定单一,并且达到所需比例时,停止煅烧,得到 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.26}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_2$,然后将其置于硝酸镁的水溶液中,然后向该水溶液中加入含碳酸钠的沉淀剂,使水溶液中的镁在 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.26}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_2$ 表面沉淀而得到沉淀物 MgCO_3 ,然后在含氧气氛下在 450°C 下进行烧结,从而在 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.26}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_2$ 的表面包覆上占该正极材料总质量的 2wt% 的 MgO ,得到正极材料。

[0035] 实施例 3

本实施例提供锂离子电池正极材料,其具有层状结构,其表达式为 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.55}\text{Mn}_{0.45}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.55}\text{Mn}_{0.45}\text{O}_2$ 的表面还包覆有 LiF , LiF 占该正极材料总质量的 3wt%。

[0036] 该正极材料的制备方法包括以下步骤:

第一步,选取草酸镍作为镍盐,草酸锰作为锰盐,将草酸镍和草酸镍充分溶解至氨水中并混合均匀,使镍锰摩尔比为 55:45,加入碳酸锂使草酸镍和草酸镍沉淀,得到沉淀物,将沉淀物分离出来,干燥煅烧后得到锰镍前驱体盐。

[0037] 第二步,将镍锰前驱体盐与碳酸锂通过球磨法混合后在 1200°C 下煅烧 1h,得到掺杂材料前驱体。

[0038] 第三步,重复第二步 1 次后,分析所得煅烧物质,当材料结构稳定单一,并且达到所需比例时,停止煅烧,得到 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.55}\text{Mn}_{0.45}\text{O}_2$,然后将其置于硝酸锂的水溶液中,然后向该水溶液中加入含氟化钠的沉淀剂,使水溶液中的 Li 在 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.55}\text{Mn}_{0.45}\text{O}_2$ 表面沉淀而得到沉淀物 LiF ,然后在含氧气氛下在 350°C 下进行烧结,从而在 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.55}\text{Mn}_{0.45}\text{O}_2$ 的表面包覆上占该正极材料总质量的 3wt% 的 LiF ,得到正极材料。

[0039] 实施例 4

本实施例提供锂离子电池正极材料,其具有层状结构,其表达式为 $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.15}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.15}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$ 的表面还包覆有 AlF_3 , AlF_3 占该正极材料总质量的 0.5wt%。

[0040] 该正极材料的制备方法包括以下步骤:

第一步,选取碳酸镍作为镍盐,碳酸锰作为锰盐,将碳酸镍和碳酸镍充分溶解至氨水中并混合均匀,使镍锰摩尔比为 80:15,加入醋酸锂使碳酸镍和碳酸镍沉淀,得到沉淀物,将沉淀物分离出来,干燥煅烧后得到锰镍前驱体盐。

[0041] 第二步,将镍锰前驱体盐与氢氧化锂、硫酸铝通过球磨法混合后在 1000°C 下煅烧 5h,得到掺杂材料前驱体。

[0042] 第三步,重复第二步 2 次后,分析所得煅烧物质,当材料结构稳定单一,并且达到所需比例时,停止煅烧,得到 $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.15}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$, 然后将其置于硝酸铝的水溶液中,然后向该水溶液中加入含氟化钠的沉淀剂,使水溶液中的 Al 在 $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.15}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$ 表面沉淀而得到沉淀物 AlF_3 , 然后在含氧气氛下在 500°C 下进行烧结,从而在 $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.15}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$ 的表面包覆上占该正极材料总质量的 0.5wt% 的 AlF_3 , 得到正极材料。

[0043] 实施例 5

本实施例提供锂离子电池正极材料,其具有层状结构,其表达式为 $\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.85}\text{Mn}_{0.11}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.85}\text{Mn}_{0.11}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_2$ 的表面还包覆有 TiO_2 , TiO_2 占该正极材料总质量的 1.5wt%。

[0044] 该正极材料的制备方法包括以下步骤:

第一步,选取草酸镍作为镍盐,碳酸锰作为锰盐,将草酸镍和碳酸镍充分溶解至氨水中并混合均匀,使镍锰摩尔比为 85:11,加入氢氧化锂使草酸镍和碳酸镍沉淀,得到沉淀物,将沉淀物分离出来,干燥煅烧后得到锰镍前驱体盐。

[0045] 第二步,将镍锰前驱体盐与醋酸锂、纳米二氧化钛通过球磨法混合后在 900°C 下煅烧 5h,得到掺杂材料前驱体。

[0046] 第三步,重复第二步 5 次后,分析所得煅烧物质,当材料结构稳定单一,并且达到所需比例时,停止煅烧,得到 $\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.85}\text{Mn}_{0.11}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_2$, 然后将其置于纳米钛溶胶的水分散体系中,然后经过水的脱附,获得水合 TiO_2 包覆的 $\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.85}\text{Mn}_{0.11}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_2$, 然后在含氧气氛下在 500°C 下进行烧结,从而在 $\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.85}\text{Mn}_{0.11}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_2$ 的表面包覆上占该正极材料总质量的 1.5wt% 的 TiO_2 , 得到正极材料。

[0047] 这是本发明的另一种实施方式。

[0048] 实施例 6

本实施例提供锂离子电池正极材料,其具有层状结构,其表达式为 $\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.85}\text{Mn}_{0.1}\text{La}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.85}\text{Mn}_{0.1}\text{La}_{0.05}\text{O}_2$ 的表面还包覆有 La_2O_3 , La_2O_3 占该正极材料总质量的 0.1wt%。

[0049] 该正极材料的制备方法包括以下步骤:

第一步,选取硝酸镍作为镍盐,硫酸锰作为锰盐,将硝酸镍和硫酸锰充分溶解至去离子水中并混合均匀,使镍锰摩尔比为 85:10,加入碳酸锂和醋酸锂使硝酸镍和硫酸锰沉淀,得到沉淀物,将沉淀物分离出来,干燥煅烧后得到锰镍前驱体盐。

[0050] 第二步,将镍锰前驱体盐与醋酸锂及碳酸镧通过球磨法混合后在 800°C 下煅烧 4h,得到掺杂材料前驱体。

[0051] 第三步,重复第二步 6 次后,分析所得煅烧物质,当材料结构稳定单一,并且达到所需比例时,停止煅烧,得到 $\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.85}\text{Mn}_{0.1}\text{La}_{0.05}\text{O}_2$, 然后将其置于磷酸镧的水溶液中,然后向该水溶液中加入含碳酸钠的沉淀剂,使水溶液中的 La 在 $\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.85}\text{Mn}_{0.1}\text{La}_{0.05}\text{O}_2$ 表面沉淀而得到沉淀物 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$, 然后在含氧气氛下在 300°C 下进行烧结,从而在 $\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.85}\text{Mn}_{0.1}\text{La}_{0.05}\text{O}_2$ 的表面包覆上占该正极材料总质量的 0.1wt% 的 La_2O_3 , 得到正极材料。

[0052] 按照 GB/T23365-2009 测试实施例 1 至 6 的正极材料的首次放电比容量,所得结果见表 1。

[0053] 表 1 : 实施例 1 至 6 的正极材料的首次放电容量。

组别	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
首次放电比容量	155 mAh/g	165 mAh/g	150 mAh/g	175 mAh/g	169 mAh/g	150 mAh/g

[0054] 由表 1 可知 : 本发明的正极材料具有较高的首次放电比容量, 这是因为本发明的正极材料具有较高的 Ni 含量。

[0055] 将实施例 1-6 的正极材料分别与粘接剂和导电剂制备成正极片, 再与负极片、隔膜和电解液组装成锂离子电池, 分别编号为 S1-S6。

[0056] 对编号为 S1-S6 的电池进行如下测试 :

(一) 测试电池在 25℃、4.40V 电压下的循环性能 : 其中充电步骤为先以 0.7C 的充电倍率恒流充电到 4.40V, 然后再恒压充电直至电流降至 0.05C ; 放电步骤为以 0.5C 的放电倍率恒流放电到 3.0V ; 循环 300 次, 记录电池的放电容量保持率, 所得结果如表 2 所示。

[0057] (二) 测试电池在室温下的倍率性能 : 其中充电步骤为先以 0.7C 的充电倍率恒流充电到 4.40V, 然后再恒压充电直至电流降至 0.05C ; 放电步骤为依次用 0.2C、0.5C、1C 的倍率恒流放电到 3.0V ; 记录电池 0.5C 和 1C 放电容量与 0.2C 放电容量之比, 所得结果示于表 2。

[0058] 表 2 : 电池的循环性能和倍率性能测试结果。

组别	循环 300 次后的放电 容量保持率	放电倍率	
		0.5C/0.2C	1.0C/0.2C
S1	92.8%	97%	95%
S2	92.3%	98%	96%
S3	93.1%	97.5%	94.5%
S4	90.5%	96%	93%
S5	91.1%	95%	91.8%
S6	90.1%	95.5%	91.9%

[0059] 由表 2 可以看出 : 采用本发明的正极材料的锂离子电池具有较好的循环稳定性和倍率性能, 这主要是因为该正极材料结构稳定, 不易坍塌, 而且还具有层状结构, 能够实现快速的充放电。

[0060] 需要说明的是, 根据上述说明书的揭示和教导, 本发明所属领域的技术人员还可以对上述实施方式进行了变更和修改。因此, 本发明并不局限于上面揭示和描述的具体实施方式, 对本发明的一些等同修改和变更也应当落入本发明的权利要求的保护范围内。此外, 尽管本说明书中使用了一些特定的术语, 但这些术语只是为了方便说明, 并不对本发明构成任何限制。

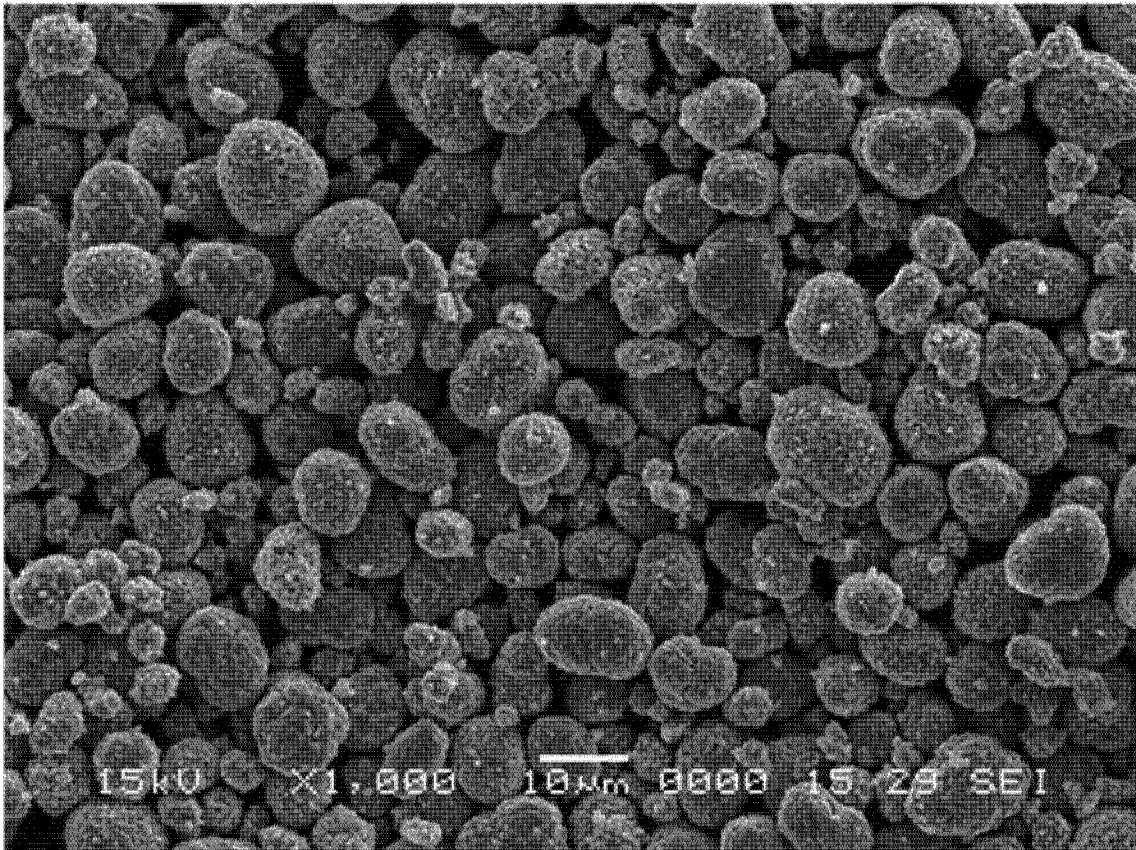


图 1

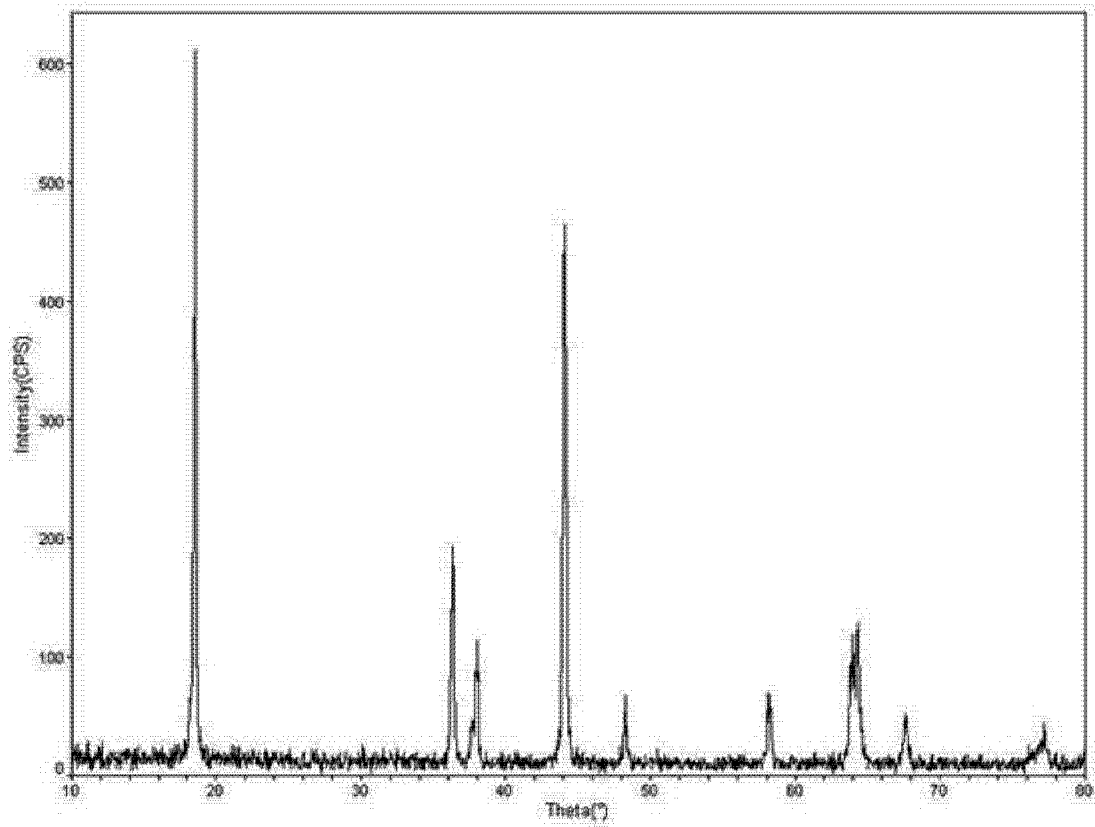


图 2