



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111453779 A

(43)申请公布日 2020.07.28

(21)申请号 202010293625.7

H01M 4/525(2010.01)

(22)申请日 2020.04.15

H01M 4/62(2006.01)

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 李红朝 朱金鑫 王鹏飞

拉杰什·麦加 苏强

普拉杰什·PP 马加力

(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.

C01G 53/00(2006.01)

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/505(2010.01)

权利要求书1页 说明书8页 附图5页

(54)发明名称

降低正极材料表面残留碱含量的方法及其应用

(57)摘要

本发明公开了降低正极材料表面残留碱含量的方法及其应用。其中降低正极材料表面残留碱含量的方法包括：将表面有碱残留的镍钴锰三元正极基体材料与包覆剂混合并进行焙烧处理，使得所述正极基体材料表面的残留碱与所述包覆剂反应，以便在所述正极基体材料表面形成包覆层，得到表面碱残留含量低正极材料。该方法不仅可以有效解决现有去除残留碱的方法对正极材料性能及环境造成的危害，还能提高锂离子电池的电化学性能、安全性能及使用寿命。

1. 一种降低正极材料表面残留碱含量的方法,其特征在于,包括:

将表面有碱残留的镍钴锰三元正极基体材料与包覆剂混合并进行焙烧处理,使得所述正极基体材料表面的残留碱与所述包覆剂反应,以便在所述正极基体材料表面形成包覆层,得到表面碱残留含量低的正极材料。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述正极基体材料为 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$,其中,x的取值范围为0.3~0.9,y的取值范围为0.1~0.35,a的取值范围为0.95~1.03。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述包覆剂包括锰盐和第一锂盐,所述锰盐与所述第一锂盐和所述正极基体材料表面的残留碱反应形成所述包覆层,

任选地,所述锰盐为选自甲酸锰、醋酸锰、丙酸锰、磷酸锰、氯化锰和氢氧化锰中的至少一种,所述第一锂盐为选自氢氧化锂、草酸锂和碳酸锂中的至少一种。

4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,所述正极基体材料、所述锰盐和所述第一锂盐的摩尔比为1:(0.005~0.1):(0.005~0.2),

任选地,所述锰盐与所述第一锂盐的摩尔比为1:(0.95~1.995),任选地,所述锰盐为醋酸锰,所述第一锂盐为氢氧化锂,所述正极基体材料、所述锰盐和所述第一锂盐的摩尔比为1:(0.005~0.05):(0.009~0.1)。

5. 根据权利要求1或4所述的方法,其特征在于,所述焙烧处理是在氧气气氛下于400~720°C下进行6~12h。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,所述镍钴锰三元正极基体材料是将镍钴锰三元前驱体材料与第二锂盐混合并进行焙烧处理得到的,

任选地,所述镍钴锰三元前驱体材料与第二锂盐混合焙烧处理是在氧气气氛下于600~850°C下进行4~12h,

任选地,所述镍钴锰三元前驱体材料与所述第二锂盐的摩尔比为1:(1.001~1.05),

任选地,所述镍钴锰三元前驱体材料为含有镍钴锰的氢氧化物和/或含有镍钴锰的碳酸盐。

7. 根据权利要求1或6所述的方法,其特征在于,进一步包括:对所述正极材料进行研磨和筛分处理。

8. 一种正极材料,其特征在于,采用权利要求1~7中任一项所述的方法得到。

9. 一种锂电池,其特征在于,具有权利要求8所述的正极材料或采用权利要求1~7中任一项所述的方法得到的正极材料。

10. 一种储能设备,其特征在于,包括权利要求9所述的锂电池或权利要求8所述的正极材料或采用权利要求1~7中任一项所述的方法得到的正极材料。

降低正极材料表面残留碱含量的方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于锂电池领域,具体而言,涉及降低正极材料表面残留碱含量的方法及其应用。

背景技术

[0002] 目前,锂离子电池用三元正极材料NCM111、NCM523、NCM622已经量产使用,但是当前主流的电池技术所采用的正极材料仍不能完全满足高能量密度、长续航里程等的要求,为解决里程焦虑问题,研究者们一直试图开发高能量密度的锂离子电池正极材料,如NCM811等,但是随着正极材料镍含量的提高,Li/Ni混排现象加剧。为了很好地形成层状结构,合成过程中需放入过剩的锂源,合成后产生Li₂O状态未反应的锂氧化物,这种未反应的锂氧化物会和空气中的水和二氧化碳等发生反应形成LiOH、Li₂CO₃并残留在正极材料表面。然而,高镍正极材料大幅增加的表面残留碱性杂质会导致锂离子电池在充放电过程中出现严重的产气问题,从而导致电池膨胀变形、循环搁置寿命变短以及存在安全隐患等问题。因此,高镍正极材料表面高的残留碱含量成为制约其在高能量密度动力电池中应用的关键因素之一。

发明内容

[0003] 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降低正极材料表面残留碱含量的方法及其应用,以显著降低正极材料表面的残留碱含量并改善其电化学性能。

[0004] 本发明主要是基于以下问题提出的:

[0005] 目前,降低正极材料表面残留碱含量的方法主要有调整合成工艺、采用去离子水或有机溶剂清洗来去除正极材料表面残留碱。具体地,调整合成工艺又包括调整正极材料前驱体与锂源(如LiOH·H₂O或者Li₂CO₃)的比例、调整反应温度以及反应时间等,目前有在烧结反应混料时使得正极材料前驱体在合成反应中过量,锂源比例降低,使化学反应平衡沿着生成正极材料的方向移动,降低最终成品中的残留碱含量,但是该方法仅能降低约20%的残留碱,在实际生产中多用于微调和平衡镍钴锰酸锂正极材料中残留碱含量与压实密度,不能高效改善正极材料性能,例如可能需要数次加入锂源,制备时间延长,耗能高、成本高而且其容量保持率低;也有提高反应温度以及延长反应时间来降低正极材料表面残留碱,但是该方法容易导致锂镍混排尤其对于高镍材料,从而导致制备的正极材料结构不稳定,降低材料的电化学性能。此外还有采用弱酸类试剂对正极材料进行清洗处理,然而该方法中弱酸类试剂与表面残留碱反应容易生成水,且有机类弱酸试剂在使用过程中对环境危害大且成本高。因此,降低正极材料表面残留碱含量的方法仍有待进一步改进。

[0006] 为此,根据本发明的第一个方面,本发明提出了一种降低正极材料表面残留碱含量的方法。根据本发明的实施例,该方法包括:

[0007] 将表面有碱残留的镍钴锰三元正极基体材料与包覆剂混合并进行焙烧处理,使得

所述正极基体材料表面的残留碱与所述包覆剂反应,以便在所述正极基体材料表面形成包覆层,得到表面碱残留含量低的正极材料。

[0008] 进一步地,所述正极基体材料为 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$,其中,x的取值范围为0.3~0.9,y的取值范围为0.1~0.35,a的取值范围为0.95~1.03。

[0009] 进一步地,所述包覆剂包括锰盐和第一锂盐,所述锰盐与所述第一锂盐和所述正极基体材料表面的残留碱反应形成所述包覆层。

[0010] 进一步地,所述锰盐为选自甲酸锰、醋酸锰、丙酸锰、磷酸锰、氯化锰和氢氧化锰中的至少一种,所述第一锂盐为选自氢氧化锂、草酸锂和碳酸锂中的至少一种。

[0011] 进一步地,所述正极基体材料、所述锰盐和所述第一锂盐的摩尔比为1:(0.005~0.1):(0.005~0.2)。

[0012] 进一步地,所述锰盐与所述第一锂盐的摩尔比为1:(0.95~1.995)。进一步地,所述锰盐为醋酸锰,所述第一锂盐为氢氧化锂,所述正极基体材料、所述锰盐和所述第一锂盐的摩尔比为1:(0.005~0.05):(0.009~0.1)。

[0013] 进一步地,所述焙烧处理是在氧气气氛下于400~720℃下进行6~12h。

[0014] 进一步地,所述镍钴锰三元正极基体材料是将镍钴锰三元前驱体材料与第二锂盐混合并进行焙烧处理得到的。

[0015] 进一步地,所述镍钴锰三元前驱体材料与第二锂盐的混合焙烧处理是在氧气气氛下于600~850℃下进行4~12h。

[0016] 进一步地,所述镍钴锰三元前驱体材料与所述第二锂盐的摩尔比为1:(1.001~1.05)。进一步地,所述镍钴锰三元前驱体材料为含有镍钴锰的氢氧化物和/或含有镍钴锰的碳酸盐。

[0017] 进一步地,降低正极材料表面残留碱含量的方法进一步包括:对所述正极材料进行研磨和筛分处理。

[0018] 相对于现有技术,本发明所述的降低正极材料表面残留碱含量的方法至少具有以下优势:使包覆剂与正极基体材料表面的残留碱反应并在正极基体材料表面形成包覆层,不仅可以消耗残留在正极基体材料表面的残留碱,显著降低正极材料表面的残留碱含量,还可以使正极材料的比表面积增加较小,从而减缓电解液与正极基体材料在界面处发生副反应,减少正极材料在充放电循环中的极化问题,从而改善材料的容量衰减问题,提升正极材料的电化学性能。由此不仅可以有效解决现有去除残留碱的方法对正极材料性能及环境造成的危害,还能提高锂离子电池的电化学性能、安全性能及使用寿命。

[0019] 本发明的另一个目的在于提出一种正极材料,以解决锂电池在充放电过程中因正极材料表面残留碱含量过多而导致发生膨胀变形、循环搁置寿命变短及安全性能差的问题。

[0020] 为达到上述目的,根据本发明的第二个方面,本发明提出了一种正极材料。根据本发明的实施例,该正极材料采用上述降低正极材料表面残留碱含量的方法得到。相对于现有技术,本发明所述的正极材料表面残留碱含量少,且镍钴锰三元正极基体材料表面形成有一层包覆层,比表面积增加较小,能够有效减缓电解液与正极基体材料在界面处发生副反应,减少正极材料在充放电循环中的极化问题,从而改善材料的容量衰减问题,提升正极材料的电化学性能,进而使锂离子电池具有较好电化学性能、安全性能和较长的使用寿命。

[0021] 本发明的另一个目的在于提出一种锂电池,以提高电池的电化学性能、安全性能及使用寿命。为达到上述目的,根据本发明的第三个方面,本发明提出了一种锂电池。根据本发明的实施例,该锂电池具有上述正极材料或采用上述降低正极材料表面残留碱含量的方法得到的正极材料。相对于现有技术,本发明所述的锂电池在充放电过程中不易发生膨胀变形,循环稳定性好且安全性高,使用寿命更长。

[0022] 本发明的另一个目的在于提出一种储能设备,以提高储能设备的循环稳定性、安全性能及使用寿命。为达到上述目的,根据本发明的第四个方面,本发明提出了一种储能设备,根据本发明的实施例,该储能设备包括上述锂电池或上述正极材料或采用上述降低正极材料表面残留碱含量的方法得到的正极材料。相对于现有技术,本发明所述的储能设备循环稳定性好且安全性高,使用寿命更长。

[0023] 本发明的附加方面和优点将在下面的描述中部分给出,部分将从下面的描述中变得明显,或通过本发明的实践了解到。

附图说明

[0024] 本发明的上述和/或附加的方面和优点从结合下面附图对实施例的描述中将变得明显和容易理解,其中:

[0025] 图1是本发明实施例1~3及对比例1~2得到的正极材料表面残留碱含量测试结果对比图。

[0026] 图2是本发明实施例1~2及对比例1~2得到的正极材料比表面积大小测试结果对比图。

[0027] 图3是本发明对比例1得到的正极材料的扫描电镜图。

[0028] 图4是本发明对比例2得到的正极材料的扫描电镜图。

[0029] 图5是本发明实施例1得到的正极材料的扫描电镜图。

[0030] 图6是本发明实施例1得到的正极材料的再一个扫描电镜图。

[0031] 图7是本发明实施例2得到的正极材料的扫描电镜图。

[0032] 图8是本发明实施例2得到的正极材料的再一个扫描电镜图。

[0033] 图9是利用本发明实施例1~2及对比例1~2得到的正极材料制备的扣式半电池的首次充放电曲线对比图。

[0034] 图10是利用本发明实施例1~2及对比例1~2得到的正极材料制备的扣式半电池在50个充放电循环过程中的放电比容量变化对比图。

具体实施方式

[0035] 下面详细描述本发明的实施例,所述实施例的示例在附图中示出,其中自始至终相同或类似的标号表示相同或类似的元件或具有相同或类似功能的元件。下面通过参考附图描述的实施例是示例性的,旨在用于解释本发明,而不能理解为对本发明的限制。

[0036] 根据本发明的第一个方面,本发明提出了一种降低正极材料表面残留碱含量的方法。根据本发明的实施例,该方法包括:将表面有碱残留的镍钴锰三元正极基体材料与包覆剂混合并进行焙烧处理,使得正极基体材料表面的残留碱与包覆剂反应,以便在正极基体材料表面形成包覆层,得到表面碱残留含量低正极材料。与现有技术相比,该方法中使包

覆剂与正极基体材料表面的残留碱反应并在正极基体材料表面形成包覆层,不仅可以消耗残留在正极基体材料表面的残留碱,显著降低正极材料表面的残留碱含量,还可以使正极基体材料的比表面积增加较小,从而减缓电解液与正极基体材料在界面处发生副反应,减少正极材料在充放电循环中的极化问题,从而改善材料的容量衰减问题,提升正极材料的电化学性能。

[0037] 下面对本发明上述实施例的降低正极材料表面残留碱含量的方法进行详细描述。

[0038] 根据本发明的一个具体实施例,镍钴锰三元正极基体材料可以为 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$,其中,x的取值范围可以为0.3~0.9,y的取值范围可以为0.1~0.35,a的取值范围可以为0.95~1.03。发明人发现,本发明中降低正极材料表面残留碱含量的方法无论对高镍三元正极基体材料还是镍含量相对较低的三元正极基体材料均能达到较好的残留碱去除效果,从而不仅可以有效解决现有去除残留碱的方法对正极材料性能及环境造成的危害,还能提高锂离子电池的电化学性能、安全性能及使用寿命。

[0039] 根据本发明的再一个具体实施例,包覆剂可以包括锰盐和第一锂盐,锰盐与第一锂盐和正极基体材料表面的残留碱反应形成包覆层。需要说明的是,本发明中锰盐和第一锂盐的类型并不受特别限制,本领域技术人员可以根据实际需要进行选择,只需满足锰盐能同时与正极基体材料表面的残留碱和第一锂盐发生高温固相反应即可,例如,锰盐可以为选自甲酸锰、醋酸锰、丙酸锰、磷酸锰、氯化锰和氢氧化锰中的至少一种,第一锂盐可以为选自氢氧化锂、草酸锂和碳酸锂中的至少一种,由此在焙烧处理过程中不仅可以使正极基体材料表面的残留碱参与反应,进而显著降低正极材料表面的残留碱,还可以使锰盐与第一锂盐反应形成包覆层,进而减缓电解液与正极基体材料在界面处发生副反应,改善正极材料的电化学性能。

[0040] 根据本发明的又一个具体实施例,正极基体材料、锰盐和第一锂盐的摩尔比可以为 $1:(0.005\sim 0.1):(0.005\sim 0.2)$ 。发明人发现,相对于正极基体材料,若锰盐和第一锂盐的配比过小,不利于在正极基体表面形成均匀有效的包覆结构,正极材料比表面积的增加量相对较大,与电解液在界面处发生的副反应也会增多,影响正极材料的电化学性能;而若锰盐和第一锂盐的配比过大,又会导致包覆层厚度过大,降低锂离子的传输速度,同样会影响正极材料的电化学性能。本发明中通过控制正极基体材料、锰盐和第一锂盐为上述摩尔比,不仅可以有效降低正极材料表面的碱含量,并使正极基体材料的比表面积增加较小,降低其在界面处与电解液发生的副反应,还可以避免因包覆层过厚而影响锂离子传输的问题,从而能够显著提高正极材料的电化学性能。进一步地,锰盐可以相对于第一锂盐过量,例如锰盐与第一锂盐的摩尔比可以为 $1:(0.95\sim 1.995)$,由此可以进一步促使锰盐与正极材料基体表面的残留碱反应,从而更有利于降低正极材料表面的残留碱含量。

[0041] 根据本发明的又一个具体实施例,将正极基体材料、锰盐和第一锂盐混合进行焙烧处理时,锰盐可以为醋酸锰,第一锂盐可以为氢氧化锂,正极基体材料、锰盐和第一锂盐的摩尔比可以为 $1:(0.005\sim 0.05):(0.009\sim 0.1)$,本发明中通过以醋酸锰和氢氧化锂作为包覆剂并控制上述摩尔比,不仅可以使锰盐在焙烧处理过程中与正极基体材料表面的残留碱和第一锂盐反应,形成均匀包覆于正极基体材料表面的 $\text{MnO}_2\text{-Li}_2\text{MnO}_3$ 类物质,从而减少正极基体材料表面的残留碱,还可以使正极基体材料的比表面积增加较小,降低其在界面处与电解液发生的副反应,从而减少正极材料在充放电循环中的极化问题,显著改善材料的

容量衰减问题,同时还能避免因包覆层过厚而影响锂离子传输的问题,由此可以显著提高正极材料的电化学性能。

[0042] 根据本发明的又一个具体实施例,将正极基体材料、锰盐和第一锂盐混合进行焙烧处理时,可以在氧气气氛下于400~720℃下进行6~12h,例如焙烧温度可以为400℃、440℃、480℃、520℃、560℃、600℃、640℃、680℃或720℃等,焙烧时间可以为6h、7h、8h、9h、10h、11h或12h等。发明人发现,若焙烧温度过低,则生成的包覆层结晶性能差,导致包覆层离子电导率低,锂离子传输阻抗大,比容量低,若焙烧温度过高,则容易使得被包覆正极基体材料的晶体结构遭到破坏,Li/Ni混排现象加剧;而若焙烧时间过短,则包覆层与正极基体材料的结合强度不够且包覆层晶型较差,若焙烧时间过长,又容易使得被包覆正极基体材料内部结构锂离子从颗粒内部脱出至材料表面,进而会导致材料晶型结构变差,本发明中通过控制上述焙烧条件,可以使得被包覆正极基体材料的晶体结构完好,且与包覆层的结合度强,从而使锂离子传输阻抗降低。

[0043] 根据本发明的又一个具体实施例,可以将正极材料与包覆剂机械研磨均匀混合后再进行焙烧处理,由此可以进一步有利于在正极基体表面形成均匀的包覆层。进一步地,在焙烧处理后,还可以对表面碱残留含量低正极材料进行研磨和筛分处理,由此可以更有利于提高正极材料及电池的电化学性能。

[0044] 根据本发明的又一个具体实施例,镍钴锰三元正极基体材料可以将镍钴锰三元前驱体材料与第二锂盐混合并进行焙烧处理得到,其中,镍钴锰三元前驱体材料和第二锂盐的类型并不受特别限制,本领域技术人员可以根据实际需要进行选择,例如,镍钴锰三元前驱体材料可以为含有镍钴锰的氢氧化物和/或含有镍钴锰的碳酸盐等。

[0045] 根据本发明的又一个具体实施例,镍钴锰三元前驱体材料与第二锂盐的混合焙烧处理可以在氧气气氛下于600~850℃下进行4~12h,例如焙烧温度可以为600℃、650℃、700℃、750℃、800℃或850℃等,焙烧时间可以为4h、6h、8h、10h或12h等。发明人发现,若焙烧温度过低,则反应不完全,容易生成不定形材料,包覆材料的结晶性能不好且含有杂相,而若焙烧温度过高,又容易生成缺氧型氧化物,同时材料的晶粒过大,不利于锂离子的脱出与嵌入;若焙烧时间过短或过长则会对材料表面残余碱含量以及材料颗粒粒径大小产生负面影响。本发明中控制的上述焙烧条件是综合考虑了材料容量、比表面积、表面残余碱含量、振实密度等理化性能后的优化结果,可以同时降低正极材料的表面残余碱含量并改善正极材料的电化学性能。

[0046] 根据本发明的又一个具体实施例,镍钴锰三元前驱体材料与第二锂盐的摩尔比可以为1:(1.001~1.05)。由此在制备镍钴锰正极材料尤其是高镍正极材料时,可以显著改善锂镍的混排现象,从而大大降低对正极材料及锂离子扩散系数造成的不利影响。

[0047] 综上,相对于现有技术,本发明的降低正极材料表面残留碱含量的方法至少具有以下优势:使包覆剂与正极基体材料表面的残留碱反应并在正极基体材料表面形成包覆层,不仅可以消耗残留在正极基体材料表面的残留碱,显著降低正极材料表面的残留碱含量,还可以使正极材料的比表面积增加较小,从而减缓电解液与正极基体材料在界面处发生副反应,减少正极材料在充放电循环中的极化问题,从而改善材料的容量衰减问题,提升正极材料的电化学性能。由此采用该方法不仅可以有效解决现有去除残留碱的方法对正极材料性能及环境造成的危害,还能提高锂离子电池的电化学性能、安全性能及使用寿命,可

行性高,适用于工业化量产。

[0048] 根据本发明的第二个方面,本发明提出了一种正极材料。根据本发明的实施例,该正极材料采用上述降低正极材料表面残留碱含量的方法得到。相对于现有技术,该正极材料表面残留碱含量少,且镍钴锰三元正极基体材料表面形成有一层包覆层,比表面积增加较小,能够有效减缓电解液与正极基体材料在界面处发生副反应,减少正极材料在充放电循环中的极化问题,从而改善材料的容量衰减问题,提升正极材料的电化学性能,进而使锂离子电池具有较好电化学性能、安全性能和较长的使用寿命。需要说明的是,针对上述降低正极材料表面残留碱含量的方法所描述的特征及效果同样适用于该正极材料,此处不再一一赘述。

[0049] 根据本发明的第三个方面,本发明提出了一种锂电池。根据本发明的实施例,该锂电池具有上述正极材料或采用上述降低正极材料表面残留碱含量的方法得到的正极材料。相对于现有技术,该锂电池在充放电过程中不易发生膨胀变形,循环稳定性好且安全性高,使用寿命更长。需要说明的是,针对上述正极材料和降低正极材料表面残留碱含量的方法所描述的特征及效果同样适用于该锂电池,此处不再一一赘述。

[0050] 根据本发明的第四个方面,本发明提出了一种储能设备,根据本发明的实施例,该储能设备包括上述锂电池或上述正极材料或采用上述降低正极材料表面残留碱含量的方法得到的正极材料。相对于现有技术,该储能设备循环稳定性好且安全性高,使用寿命更长。需要说明的是,针对上述锂电池、正极材料和降低正极材料表面残留碱含量的方法所描述的特征及效果同样适用于该储能设备,此处不再一一赘述。另外,需要说明的是,本发明中储能设备的类型并不受特别限制,本领域技术人员可以根据实际需要进行选择,例如,储能设备可以为电池组件等,也可以为车辆等具有电池组件的设备。

[0051] 下面将结合实施例对本发明的方案进行解释。本领域技术人员将会理解,下面的实施例仅用于说明本发明,而不应视为限定本发明的范围。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。

[0052] 对比例1

[0053] 称量1mol的 $\text{Ni}_{0.835}\text{Co}_{0.1074}\text{Mn}_{0.0575}(\text{OH})_2$ 以及1.02mol的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 置于研钵中进行充分研磨混合均匀,随后置于箱式气氛炉中于740℃和氧气气氛下进行高温烧结10h,取出物料进行超离心研磨、筛分得到最终所需正极材料。

[0054] 对比例2

[0055] 称量1mol的 $\text{Ni}_{0.835}\text{Co}_{0.1074}\text{Mn}_{0.0575}(\text{OH})_2$ 以及1.02mol的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 置于研钵中进行充分研磨混合均匀,随后置于箱式气氛炉中于740℃和氧气气氛下进行高温烧结10h,取出物料进行超离心研磨、筛分;按重量比称量1:2比例的正极材料与去离子水,磁力搅拌水洗时间约30s,后真空抽滤以及150℃下真空干燥10h,得到最终所需正极材料。

[0056] 实施例1

[0057] 称量1mol的 $\text{Ni}_{0.835}\text{Co}_{0.1074}\text{Mn}_{0.0575}(\text{OH})_2$ 以及1.02mol的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 置于研钵中进行充分研磨混合均匀,随后置于箱式气氛炉中于740℃和氧气气氛下进行高温烧结10h,取出物料进行超离心研磨、筛分,得到正极基体材料;称量1mol的正极基体材料、0.01mol $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、0.02mol $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$,置于研钵中进行充分研磨混合均匀,随后置于箱式气氛炉

中于700℃和氧气气氛下进行高温烧结6h得到最终所需正极材料。

[0058] 实施例2

[0059] 称量1mol的 $\text{Ni}_{0.835}\text{Co}_{0.1074}\text{Mn}_{0.0575}(\text{OH})_2$ 以及1.02mol的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 置于研钵中进行充分研磨混合均匀,随后置于箱式气氛炉中于740℃和氧气气氛下进行高温烧结10h,取出物料进行超离心研磨、筛分,得到正极基体材料;称量1mol的正极基体材料、0.03mol $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、0.06mol $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$,置于研钵中进行充分研磨混合均匀,随后置于箱式气氛炉中于700℃和氧气气氛下进行高温烧结6h得到最终所需正极材料。

[0060] 实施例3

[0061] 称量1mol的 $\text{Ni}_{0.835}\text{Co}_{0.1074}\text{Mn}_{0.0575}(\text{OH})_2$ 以及1.02mol的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 置于研钵中进行充分研磨混合均匀,随后置于箱式气氛炉中于740℃和氧气气氛下进行高温烧结10h,取出物料进行超离心研磨、筛分;称量1mol的正极材料、0.03mol $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、0.0598mol $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$,置于研钵中进行充分研磨混合均匀,随后置于箱式气氛炉中于700℃和氧气气氛下进行高温烧结6h得到最终所需正极材料。

[0062] 在相同条件下分别对实施例1~3及对比例1~2得到的正极材料进行评价

[0063] 1、对实施例1~3及对比例1~2得到的正极材料进行表面残留碱含量的测试

[0064] 测试过程如下:首先对粉末样品置于100℃真空烘箱干燥4h,将5g样品置于95g去离子水溶液中,搅拌5分钟后抽滤,用电位滴定仪,根据当点值 V_1 及 V_2 ,计算溶液中 Li_2CO_3 的含量。

[0065] 其中,残留碱含量测试结果如图1所示,对比例1、对比例2、实施例1、实施例2、实施例3得到的正极材料表面残留碱含量依次为2500ppm,1800ppm,1600ppm,1800ppm,1700ppm,由此说明,本发明上述实施例的降低正极材料表面残留碱含量的方法可以达到与水洗工序类似甚至更优的降低正极材料表面残留碱含量的效果。

[0066] 2、对实施例1~2及对比例1~2得到的正极材料进行比表面积大小值的测试

[0067] 测试过程如下:首先对粉末样品置于100℃真空烘箱干燥4h,将样品进行高温下的脱气处理,称取适量样品进行气体吸附测试,得到比表面积值。

[0068] 其中,比表面积测试结果如图2所示,对比例1、对比例2、实施例1、实施例2得到的正极材料比表面积值依次为 $0.54\text{m}^2/\text{g}$, $1.59\text{m}^2/\text{g}$, $0.62\text{m}^2/\text{g}$, $0.59\text{m}^2/\text{g}$,显然,实施例1~2得到的正极材料的比表面积与对比例1差距不大,由此说明,相较于水洗工艺降低正极材料表面残余碱含量,本发明上述实施例的降低正极材料表面残留碱含量的方法对正极材料表面结构的破坏更小,在降低正极材料表面残碱的同时材料比表面积变化不大,这可以避免正极材料因过大的比表面积在充放电循环中产生更多副产物,从而降低界面阻抗,减少极化,一定程度上改善材料电化学性能。

[0069] 3、对实施例1~2及对比例1~2得到的正极材料进行扫描电子显微镜测试

[0070] 测试过程如下:首先对粉末样品置于100℃真空烘箱干燥4h,取出后称量一定量的粉末样品粘贴在样品台上,并放入到仪器的样品腔中。在一定的真空度条件下,进行不同放大倍率下的表面形貌测试。

[0071] 其中,对比例1得到的正极材料的扫描电镜图如图3所示,对比例2得到的正极材料的扫描电镜图如图4所示,实施例1得到的正极材料的扫描电镜图如图5和图6所示,实施例2得到的正极材料的扫描电镜图如图7和图8所示。对比图3~8可知,实施例1和2得到的正极

材料的表面均形成有均匀的包覆层,说明正极基体材料与锰盐和锂盐混合焙烧后在正极基体材料表面形成了包覆物质。

[0072] 4、对实施例1~2及对比例1~2得到的正极材料进行扣式半电池电性能评测

[0073] 测试过程如下:在充满氩气的手套箱中负极用锂金属片组装扣式电池。正极极片由92wt%活性物质、4wt%Super-P(即超导炭黑)导电剂和4wt%的PVDF(聚偏氟乙烯)粘结剂组成。循环测试充放电的测试制度:电压范围为3-4.3V、前两圈循环充放电倍率为0.1C;后分别在0.5C和1C的充放电倍率下循环50次,再复位至0.1C和0.1C的充放电倍率循环2次。

[0074] 其中,由实施例1~2及对比例1~2得到的正极材料制备的扣式半电池的首次充放电曲线对比图如图9所示,对比例1对应的扣式半电池:首次充电比容量、首次放电比容量、首次效率分别为为216.9mA·h/g、199.5mA·h/g、91.95%;对比例1对应的扣式半电池:首次充电比容量、首次放电比容量、首次效率分别为为221.7mA·h/g、201.2mA·h/g、90.72%;实施例1对应的扣式半电池:首次充电比容量、首次放电比容量、首次效率分别为为225.2mA·h/g、208.2mA·h/g、92.44%;实施例1对应的扣式半电池:首次充电比容量、首次放电比容量、首次效率分别为为225.9mA·h/g、213.5mA·h/g、94.70%。对比可知,采用本发明上述实施例制备得到的正极材料制备的扣式半电池较对比例1首次充电比容量、首次放电比容量、首次效率均有提高。

[0075] 其中,由实施例1~2及对比例1~2得到的正极材料制备的扣式半电池在50个充放电循环过程中放电比容量变化对比图如图10所示,在相同测试条件下对比例1、对比例2、实施例1、实施例2对应的扣式半电池经过50个充放电循环后放电比容量依次为:192.1mA·h/g、178.2mA·h/g、200.2mA·h/g、201.3mA·h/g,实施例1和2的放电容量优于对比例1~2;在相同测试条件下对比例1、对比例2、实施例1、实施例2对应的扣式半电池经过50个充放电循环后的容量保持率依次为96.6%,88.6%,97.0%,95.0%,这表明采用本发明上述实施例的降低正极材料表面残留碱含量的方法得到的正极材料的循环稳定性相对于对比例2得到了显著改善。

[0076] 在本说明书的描述中,需要理解的是,术语“第一”、“第二”仅用于描述目的,而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量。由此,限定有“第一”、“第二”的特征可以明示或者隐含地包括至少一个该特征。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。

[0077] 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。

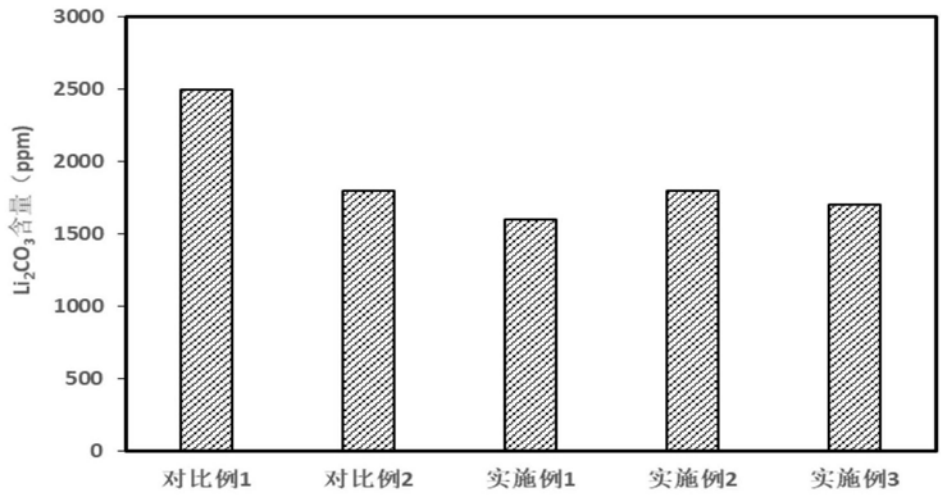


图1

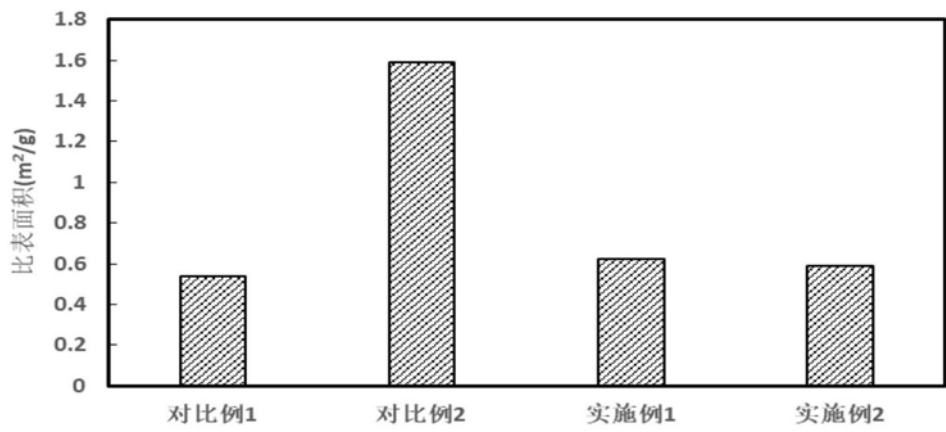


图2

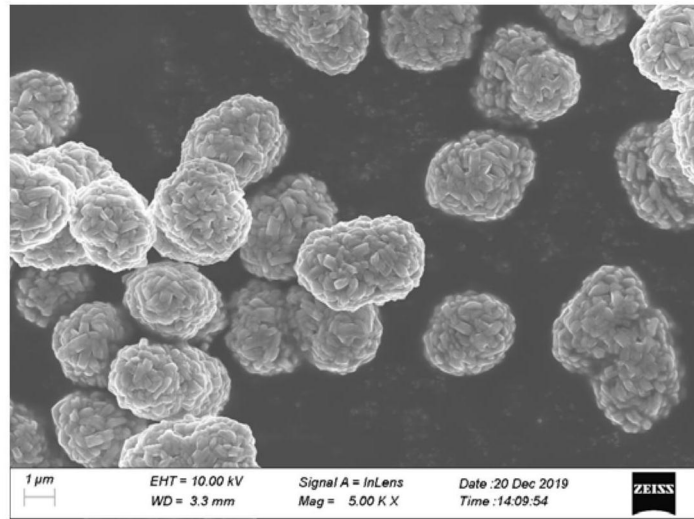


图3

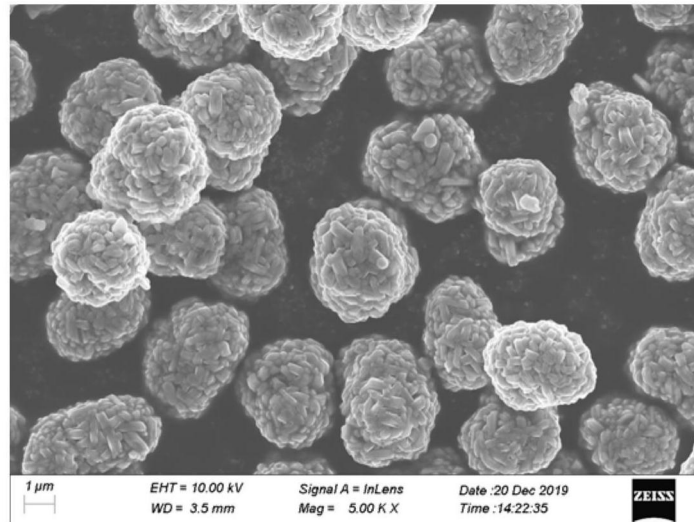


图4

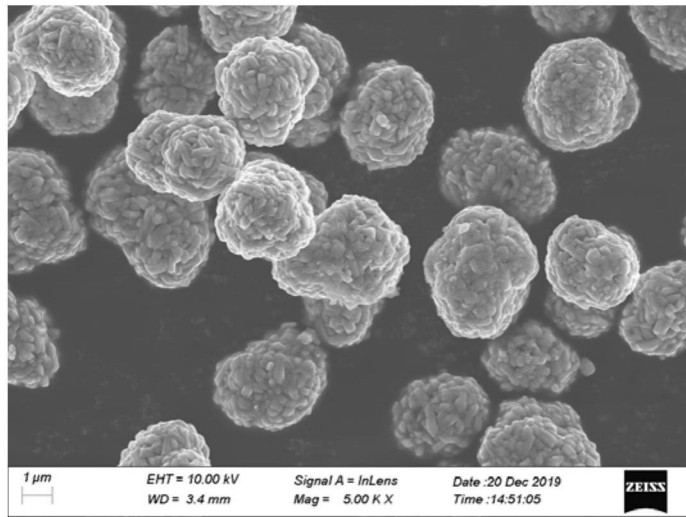


图5

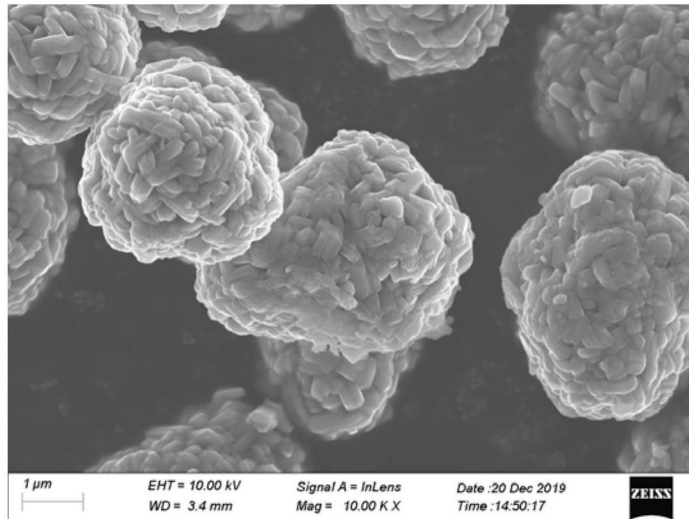


图6

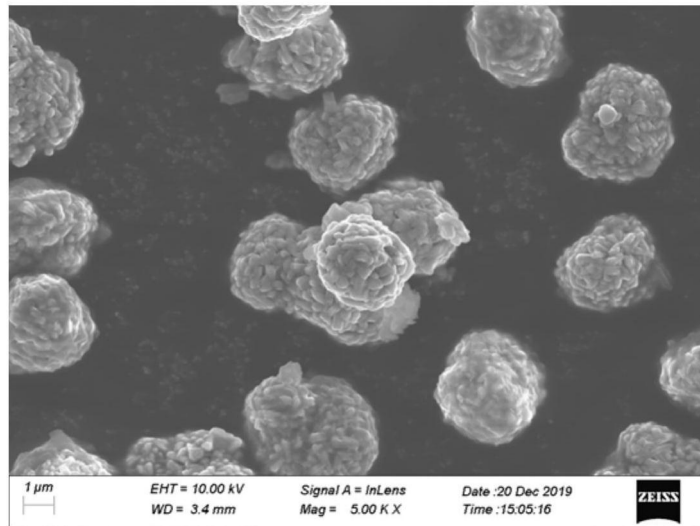


图7

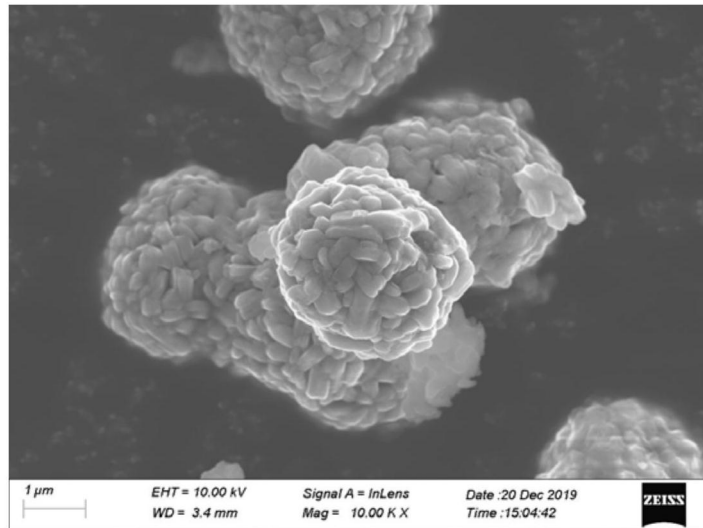


图8

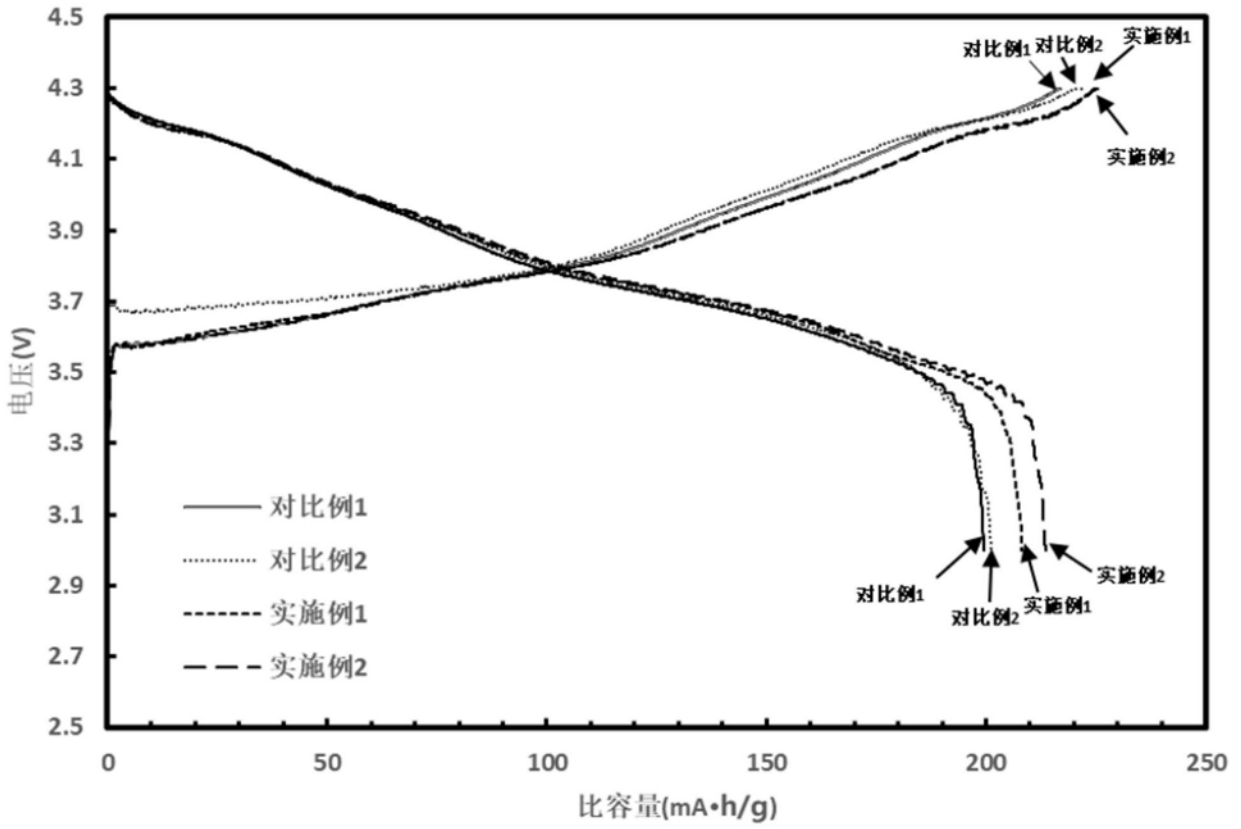


图9

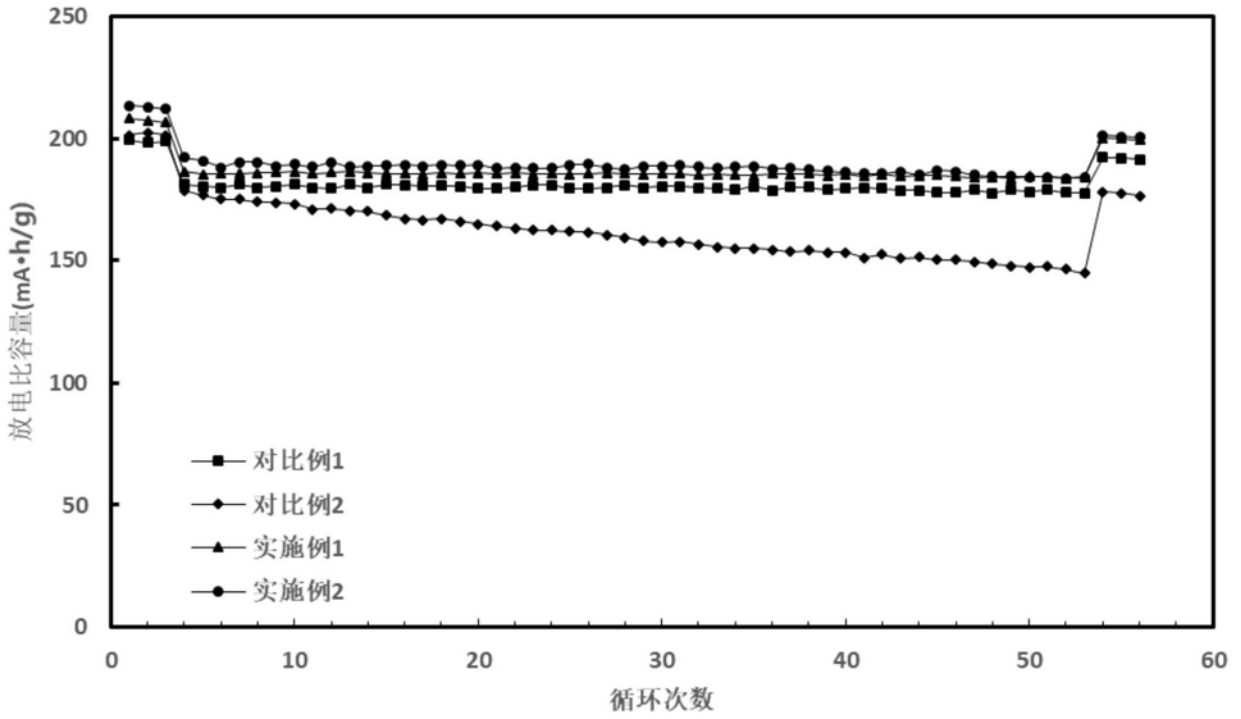


图10