

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102237518 A

(43) 申请公布日 2011. 11. 09

(21) 申请号 201010170638. 1

(22) 申请日 2010. 05. 07

(71) 申请人 深圳市比克电池有限公司

地址 518119 广东省深圳市龙岗区葵涌街道  
比克工业园

(72) 发明人 相江峰

(74) 专利代理机构 深圳鼎合诚知识产权代理有  
限公司 44281

代理人 罗瑶

(51) Int. Cl.

H01M 4/1391 (2010. 01)

H01M 4/48 (2010. 01)

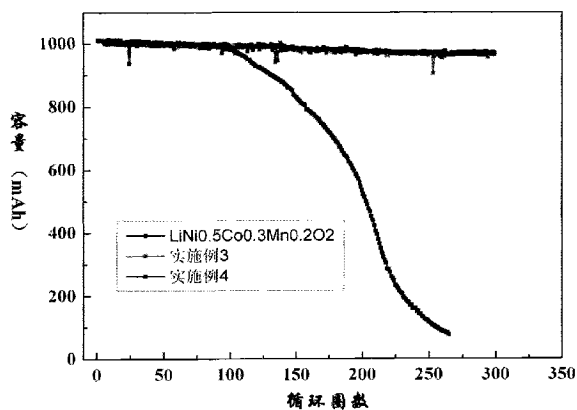
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 4 页

(54) 发明名称

三元材料处理方法及提升锂电池容量和循环性能的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种三元材料  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  ( $x+y+z=1$ ) 的处理方法。首先将  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  材料 pH 调节至 8.0-12.0 的碱性或强碱性, 然后不断搅拌的条件下, 将钴盐溶液逐渐加入碱性或强碱性的  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  悬浊液中, 最后将混合后的材料烘干后加入适量锂盐在空气气氛中, 适当温度下, 灼烧 5-24 小时, 制备出  $\text{LiCoO}_2$  表面处理过的  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  材料, 该方法过程简单, 制备出的产物在高电压范围内具有良好的电化学性能, 便于大规模生产。



1. 一种三元材料处理方法,所述三元材料为  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ,  $x+y+z = 1$ ,所述方法包括,  
A、将三元材料粉体加水调成浆状后加入碱性溶液调节 pH 值至 8.0-12.0 ;  
B、在步骤 A 的产物中加入可溶性钴盐溶液进行充分反应 ;  
C、将步骤 B 的产物烘干后加入锂盐,于 500-1000℃充分灼烧 ;  
步骤 B 钴盐及步骤 C 锂盐的加入量按照生成的  $\text{LiCoO}_2$  占  $\text{LiCoO}_2$  与三元材料总质量 1%~10%的比例加入。
2. 根据权利要求 1 所述的三元材料处理方法,其特征在于:步骤 B 钴盐及步骤 C 锂盐的加入量按照生成的  $\text{LiCoO}_2$  占  $\text{LiCoO}_2$  与三元材料总质量 3%~7%的比例加入。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的三元材料处理方法,其特征在于:步骤 A 中,所述碱性溶液为浓度 1-10mol/L 的氨水或 LiOH 溶液。
4. 根据权利要求 1 或 2 所述的三元材料处理方法,其特征在于:步骤 A 中,调节 pH 值至 10.0-12.0。
5. 根据权利要求 1 或 2 所述的三元材料处理方法,其特征在于:步骤 B 中,所述可溶性钴盐为醋酸钴盐、柠檬酸钴盐或硝酸钴盐中的至少一种,所述可溶性钴盐的浓度为 1~10mol/L。
6. 根据权利要求 1 或 2 所述的三元材料处理方法,其特征在于:步骤 B 中,所述充分反应是指在不断搅拌的情况下充分反应 1-5 小时。
7. 根据权利要求 1 或 2 所述的三元材料处理方法,其特征在于:步骤 C 中,所述锂盐为  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$  或 LiOH 中的至少一种。
8. 根据权利要求 1 或 2 所述的三元材料处理方法,其特征在于:步骤 C 中,所述烘干于 100~150℃下进行,所述充分灼烧是指灼烧 5-24 小时。
9. 由权利要求 1~8 任意一项所述的方法处理得到的三元材料。
10. 一种提升以三元材料为正极材料的锂离子电池容量和循环性能的方法,包括用权利要求 1~8 任意一项所述的方法对三元材料进行处理,所述三元材料为  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ,  $x+y+z = 1$ 。

## 三元材料处理方法及提升锂电池容量和循环性能的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池技术领域,特别是涉及一种三元材料处理方法,该处理方法处理得到的三元材料,以及提升以三元材料为正极材料的锂离子电池容量和循环性能的方法,所述三元材料为  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ,  $x+y+z = 1$ 。

### 背景技术

[0002] 锂离子二次电池具有循环寿命长、放电电压平稳、比容量大以及无记忆效应等诸多优点,使其在移动电话、笔记本电脑和便携电子器件等诸多领域的广泛应用而越来越受到公众的关注和青睐。

[0003] 2001年,日本科学家 T. Ohzuku 课题组采用高温固相法合成了  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  正极材料,并报道了用其作为锂离子电池正极材料的电化学性能 (Ohzuku, T.; Makimura, Y. Chem. Lett. 2001, 642.)。研究表明,该材料具有与层状  $\text{LiNiO}_2$  和  $\text{LiCoO}_2$  相似的结构,属六方晶系,为  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  型层状结构。由于层状  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  理论容量为 278mAh/g,在以石墨为对电极的全电池中,电压范围为 3.0-4.2V 条件下,三元材料的实际发挥的放电克容量为 160-170mAh/g 左右,远高于已产业化的  $\text{LiCoO}_2$  (145-150mAh/g) 具有优异的大电流放电及循环稳定性,且过充时热稳定性好,是一种高性能锂离子电池正极材料,从而引起了人们的普遍关注,并很快就实现了产业化。

[0004] 近几年来,随着信息产业的快速发展,特别是我国 3G 业务的不断增长,很显然,目前锂离子电池的体积能量密度、质量能量密度都很难满足人们对高容量电池的需求。高电压有利于提升材料放电克容量的发挥,作为一种有效的提升体积能量密度及质量能量密度的方法,已经被国外一些一流电池制造商所采用(通过提升以  $\text{LiCoO}_2$  为正极材料的锂离子电池的电压范围来提升电池比容量)。三元材料  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  ( $x+y+z = 1$ ) 以其较低的价格,高的倍率放电性能,良好的循环性能得到了人们的普遍关注。当电压范围从 3.0-4.2V 提高至 3.0-4.3V 时,三元材料  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  ( $x+y+z = 1$ ) 的放电克容量发挥可以从原先的 160-170mAh/g 左右提升至 171-182mAh/g。然而,在高电压下,  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  材料很容易与电解液发生反应,产生大量的气体导致较差的循环稳定性和安全性能。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的是针对现有技术的不足,提供一种简单易行的三元材料处理方法,该方法过程简单,产物具有良好的电化学性能,便于大规模生产。

[0006] 本发明的另一目的在于提供一种由上述处理方法处理得到的三元材料。

[0007] 本发明的再一目的在于提供一种提升以三元材料为正极材料的锂离子电池容量和循环性能的方法。

[0008] 为实现上述目的,本发明采用了以下技术方案:

[0009] 本发明公开了一种三元材料处理方法,所述三元材料为  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ,  $x+y+z = 1$ ,所述方法包括,

- [0010] A、将三元材料粉体加水调成浆状后加入碱性溶液调节 pH 值至 8.0-12.0；
- [0011] B、在步骤 A 的产物中加入可溶性钴盐溶液进行充分反应；
- [0012] C、将步骤 B 的产物烘干后加入锂盐，于 500-1000℃充分灼烧；
- [0013] 步骤 B 钴盐及步骤 C 锂盐的加入量按照生成的  $\text{LiCoO}_2$  占  $\text{LiCoO}_2$  与三元材料总质量 1%~10%的比例加入。
- [0014] 优选的，步骤 B 钴盐及步骤 C 锂盐的加入量按照生成的  $\text{LiCoO}_2$  占  $\text{LiCoO}_2$  与三元材料总质量 3%~7%的比例加入。
- [0015] 步骤 A 中，所述碱性溶液优选为浓度 1-10mol/L 的氨水或 LiOH 溶液；优选调节 pH 值至 10.0-12.0。
- [0016] 步骤 B 中，所述可溶性钴盐优选为醋酸钴盐、柠檬酸钴盐或硝酸钴盐中的至少一种。浓度优选为 1~10mol/L。所述充分反应是指在不断搅拌的情况下充分反应 1-5 小时。
- [0017] 步骤 C 中，所述锂盐优选为  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$  或 LiOH 中的至少一种。所述烘干优选于 100~150℃下进行，所述充分灼烧优选灼烧 5-24 小时。
- [0018] 本发明还公开了由上述方法处理得到的三元材料。
- [0019] 本发明进一步公开了一种提升以三元材料为正极材料的锂离子电池容量和循环性能的方法，包括用上述方法对三元材料进行处理，所述三元材料为  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ， $x+y+z=1$ 。
- [0020] 由于采用了以上技术方案，使本发明具备的有益效果在于：
- [0021] 经本发明的方法处理得到三元材料，相比较未处理的三元材料，作为锂离子电池正极材料用于制作锂离子电池时，能够提升电池容量及循环性能，特别在高电压下具有良好的电化学性能。本发明的方法过程简单，便于大规模生产。

### 附图说明

- [0022] 图 1 为实施例 1 中所制备的  $\text{LiCoO}_2$  处理的  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  三元粉体材料的 XRD 谱图。
- [0023] 图 2 为实施例 2 中所制备的  $\text{LiCoO}_2$  处理的  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  三元粉体材料的 XRD 谱图。
- [0024] 图 3 为实施例 3 中所制备的  $\text{LiCoO}_2$  处理的  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  三元粉体材料的 XRD 谱图。
- [0025] 图 4 为实施例 4 中所制备的  $\text{LiCoO}_2$  处理的  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  三元粉体材料的 XRD 谱图。
- [0026] 图 5 为  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  和  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  材料在 3.0-4.3V 的循环曲线。
- [0027] 图 6 为  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ ，实施例 1 和实施例 2 制备的  $\text{LiCoO}_2$  表面处理过的  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  材料在 3.0-4.3V 的循环曲线。
- [0028] 图 7 为  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ ，实施例 3 和实施例 4 制备的  $\text{LiCoO}_2$  表面处理过的  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  材料在 3.0-4.3V 的循环曲线。

### 具体实施方式

- [0029] 本发明涉及一种简单易行的三元材料  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  ( $x+y+z=1$ ) 的表面处理方法。

[0030] 本发明的方法主要包括

[0031] (1) 三元材料  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  ( $x+y+z = 1$ ) 的前处理：

[0032] 将  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  ( $x+y+z = 1$ ) 粉体材料加入适量的水调节至泥巴浆状。然后配置适量浓度优选 1-10mol/L 的氨水或 LiOH 溶液, 在不断搅拌的情况下将  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  ( $x+y+z = 1$ ) 悬浊液的 pH 值调节至 8.0-12.0 (碱性, 强碱性)。碱性的大小影响后续反应的速度, 碱性越强, 后续反应速度越快, 所以优选调节 pH 值至 10.0-12.0。

[0033] (2) 表面处理材料的制备：

[0034] 配置适当浓度优选 1-10mol/L 的钴盐溶液, 在不断搅拌的条件下, 将钴盐溶液逐步加入上述调节好 pH 值的  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  ( $x+y+z = 1$ ) 悬浊液。并在室温, 不断搅拌的情况下充分反应, 优选反应 1-5 小时, 之后优选在 100-150°C 的烘箱中烘干。

[0035] 加入钴盐是为了引入钴元素, 因此只要是能在后续灼烧过程中除钴外的其他元素能够燃烧去除的所有可溶性钴盐均可适用于本发明, 比如, 可以选用醋酸钴盐、柠檬酸钴盐或硝酸钴盐中的至少一种。

[0036] (3) 最终材料的制备：

[0037] 将烘干的材料加入适量锂盐, 充分混合后在空气气氛中, 适当灼烧温度充分灼烧, 优选于 500-1000°C 灼烧 5-24 小时下反应完成, 得到最终产物。

[0038] 加入锂盐是为了引入锂元素, 因此只要是能在后续灼烧过程中除锂外的其他元素能够燃烧去除的所有锂盐同样均可适用于本发明, 比如, 可以优选  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$  或 LiOH 中的至少一种。

[0039] 上述步骤 (2) 和 (3) 通过引入钴元素及锂元素, 使在后续灼烧过程中于三元材料表面生成钴酸锂  $\text{LiCoO}_2$ 。在本发明的方法中, 应保证生成钴酸锂的质量占  $\text{LiCoO}_2$  与三元材料总质量的 1%~10%, 优选 3%~7%, 因此上述步骤 (2) 和 (3) 中所加入的钴盐及锂盐, 也应基本参照这个用量原则加入。

[0040] 其中, 锂盐相对于钴盐可以适当过量, 比如, Li、Co 的摩尔比在 1-1.05 : 1 范围内均可。特别的, 当在步骤 (1) 中利用 LiOH 调节 pH 值时, 由于已引入了部分锂元素, 因此步骤 (3) 中所加入的锂盐可以适当减少, 只需使 Li 元素的总量与 Co 元素的摩尔比基本满足上述 1-1.05 : 1 即可。

[0041] 经本发明的上述方法处理得到三元材料, 相比较未处理的三元材料, 作为锂离子电池正极材料用于制作锂离子电池时, 能够提升电池容量及循环性能, 特别在高电压下具有良好的电化学性能。本发明的方法过程简单, 便于大规模生产。

[0042] 下面通过具体实施方式结合附图对本发明作进一步详细说明。

[0043] 实施例 1

[0044] 准确称取 200g  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  三元粉体材料加入适量的水调节至泥巴状, 配置浓度为 10mol/L 的氨水溶液, 在不断搅拌的情况下将 200g  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  悬浊液的 pH 值调节至 11.0, 使混合物成强碱性, 准确称取 20g  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  溶液调节其浓度值为 10mol/L, 在不断搅拌的条件下, 将钴盐溶液逐步加入调节好的  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  悬浊液。当钴盐溶液完全加入至  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  悬浊液中时, 在室温, 不断搅拌的情况下持续反应 5 小时后, 将反应制备的前驱物在 100-150°C 的烘箱中烘干。最后准确称取 2.5g LiOH 粉体, 将烘干后的前驱物与 LiOH 粉体混合均匀后置于马弗炉中, 空气气氛下, 灼烧温度为 850°C, 灼烧 9 小

时下反应完成,得到最终为  $\text{LiCoO}_2$  包覆的  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  三元粉体材料。通过该法制备的材料在高电压情况下具有优异的电化学循环性能。

#### [0045] 实施例 2

[0046] 准确称取 200g  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  三元粉体材料加入适量的水调节至泥巴状,配置浓度为 10mol/L 的氨水溶液,在不断搅拌的情况下将 200g  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  悬浊液的 pH 值调节至 11.0,使混合物成强碱性,准确称取 27.5g  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  溶液调节其浓度值为 10mol/L,在不断搅拌的条件下,将钴盐溶液逐步加入调节好的  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  悬浊液。当钴盐溶液完全加入至  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  悬浊液中时,在室温,不断搅拌的情况下持续反应 5 小时后,将反应制备的前驱物在 100-150°C 的烘箱中烘干。最后准确称取 5.6g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  粉体,将烘干后的前驱物与  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  粉体混合均匀后置于马弗炉中,空气气氛下,灼烧温度为 850°C,灼烧 9 小时下反应完成,得到最终为  $\text{LiCoO}_2$  包覆的  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  三元粉体材料。通过该法制备的材料在高电压情况下具有优异的电化学循环性能。

#### [0047] 实施例 3

[0048] 准确称取 200g  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  三元粉体材料加入适量的水调节至泥巴状,配置浓度为 10mol/L 的  $\text{LiOH}$  溶液,在不断搅拌的情况下将 200g  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  悬浊液的 pH 值调节至 11.0,使混合物成强碱性,准确称取 20g  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  溶液调节其浓度值为 10mol/L,在不断搅拌的条件下,将钴盐溶液逐步加入调节好的  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  悬浊液。当钴盐溶液完全加入至  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  悬浊液中时,在室温,不断搅拌的情况下持续反应 5 小时后,将反应制备的前驱物在 100-150°C 的烘箱中烘干。最后准确称取 2.0g  $\text{LiOH}$  粉体,将烘干后的前驱物与  $\text{LiOH}$  粉体混合均匀后置于马弗炉中,空气气氛下,灼烧温度为 850°C,灼烧 9 小时下反应完成,得到最终为  $\text{LiCoO}_2$  包覆的  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  三元粉体材料。通过该法制备的材料在高电压情况下具有优异的电化学循环性能。

#### [0049] 实施例 4

[0050] 准确称取 200g  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  三元粉体材料加入适量的水调节至泥巴状,配置浓度为 10mol/L 的  $\text{LiOH}$  溶液,在不断搅拌的情况下将 200g  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  悬浊液的 pH 值调节至 11.5,使混合物成强碱性,准确称取 11g  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  溶液调节其浓度值为 10mol/L,在不断搅拌的条件下,将钴盐溶液逐步加入调节好的  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  悬浊液。当钴盐溶液完全加入至  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  悬浊液中时,在室温,不断搅拌的情况下持续反应 5 小时后,将反应制备的前驱物在 100-150°C 的烘箱中烘干。最后准确称取 2.0g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  粉体,将烘干后的前驱物与  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  粉体混合均匀后置于马弗炉中,空气气氛下,灼烧温度为 850°C,灼烧 9 小时下反应完成,得到最终为  $\text{LiCoO}_2$  包覆的  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  三元粉体材料。通过该法制备的材料在高电压情况下具有优异的电化学循环性能。

[0051] 图 1-图 4 是通过本发明制备的实施例 1、实施例 2、实施例 3 及实施例 4 中材料的 X 射线衍射谱图,从谱图中可以看出经过  $\text{LiCoO}_2$  表面处理过的  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  材料中,由于  $\text{LiCoO}_2$  材料的含量相对较低从而并未影响材料的主体结构,其 XRD 谱图与未处理的  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  材料的谱图相近,但也可以看出少量的  $\text{LiCoO}_2$  材料的 XRD 谱图。

[0052] 采用本发明方法所得  $\text{LiCoO}_2$  表面处理过的  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  材料制作电池正极浆料的过程与现有技术中电池正极浆料过程相同。

[0053] 将实施例 1 所得  $\text{LiCoO}_2$  表面处理过的  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  材料和 Super P、PVDF 按

照 80 : 15 : 5 (质量比) 的比例配制正极浆料,用强力搅拌机混合均匀后,在小型拉浆机上拉浆,极片使用铝箔(厚度 16  $\mu\text{m}$ ),拉浆面密度为 8-9 $\text{mg}/\text{cm}^2$ 。以金属 Li 作为对电极,EC、EMC、DMC 按照体积比 1 : 1 : 1 溶入 1 $\text{mol}/\text{L}$  的  $\text{LiPF}_6$  中制得电解液,在充满氩气保护且  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2$  都小于 1ppm 的手套箱中组装成半电池。对半电池以 0.1C 进行恒电流充、放电循环实验,充电截至电压 4.2V,放电截至电压 3.0V。

[0054] 实施例 2、实施例 3、实施例 4、所得  $\text{LiCoO}_2$  表面处理过的  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  材料也分别按照上述过程组装半电池,对半电池在上述同样的条件下进行恒电流充、放电循环实验。

[0055] 充、放电循环实验结果如图 5,图 6 和图 7 所示。

[0056] 图 5 为两种不同三元粉体材料  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  和  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  在较高电压的循环曲线,从图中可以看到,在高电压 (3.0-4.3V) 下,两种材料的循环性能都比较差, $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  材料相对于  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  的容量保持率相对较低。

[0057] 图 -6 中,实施例 1 所得材料的全电池首次循环充电容量 1136.1 $\text{mAh}/\text{g}$ ,放电容量为 1011.2 $\text{mAh}$ ,首次充放电效率达到 89%;实施例 2 所得材料的全电池首次循环充电容量 1153.2 $\text{mAh}$ ,放电容量为 1026.4 $\text{mAh}$ ,首次充放电效率达到 89%。两者首圈效率较为接近。其中未经处理的  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  材料在 100 圈左右开始迅速衰减,经过 150 次循环后容量从初始的 1400 $\text{mAh}$  迅速衰减至 300 $\text{mAh}$ ,容量保持率不足 30%。而经过处理过的实施例 1 及实施例 2 的材料经过 150 次循环后容量保持率均高达 96%,经过 200 次循环后仍保持在 95%左右,其高电压下循环性能远高于未处理的材料。

[0058] 图 -7 中,实施例 2 所得材料的全电池首次循环充电容量 1148.1 $\text{mAh}/\text{g}$ ,放电容量为 1010.3 $\text{mAh}$ ,首次充放电效率达到 88%;实施例 2 所得材料的全电池首次循环充电容量 1149.9 $\text{mAh}$ ,放电容量为 1009.6 $\text{mAh}$ ,首次充放电效率达到 88%。两者首圈效率较为接近。其中未经处理的  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  材料在 100 圈左右开始迅速衰减,经过 200 次循环后容量从初始的 1013 $\text{mAh}$  迅速衰减至 540 $\text{mAh}$ ,容量保持率不足 50%。经过 250 次循环后,容量保持率不足 30%,而经过处理过的实施例 3 及实施例 4 的材料经过 200 次循环后容量保持率均高达 96%,经过 200 次循环后仍保持在 95%左右,其高电压下循环性能远高于未处理的材料。

[0059] 从图 -5,图 -6 以及图 -7 可知,采用本发明方法所得的  $\text{LiCoO}_2$  表面处理过的  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  材料在高电压工作环境下具有优异的充放电循环性能,同时,在较高电压下材料的克容量发挥也大大得到提升。

[0060] 以上内容是结合具体的实施方式对本发明所作的进一步详细说明,不能认定本发明的具体实施只局限于这些说明。对于本发明所属技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干简单推演或替换,都应当视为属于本发明的保护范围。

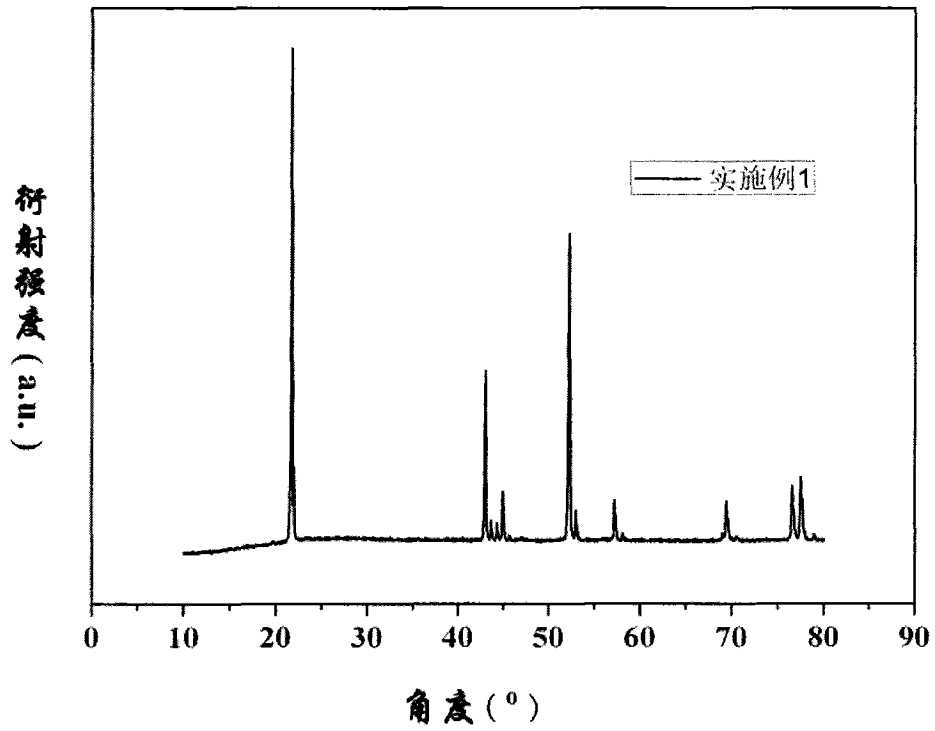


图 1

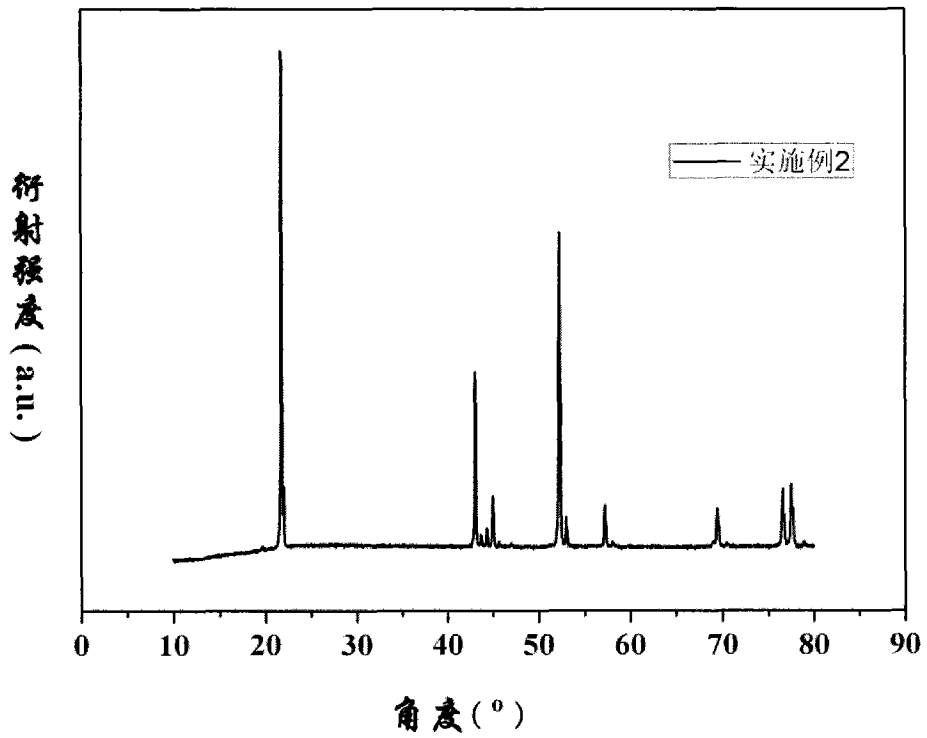


图 2



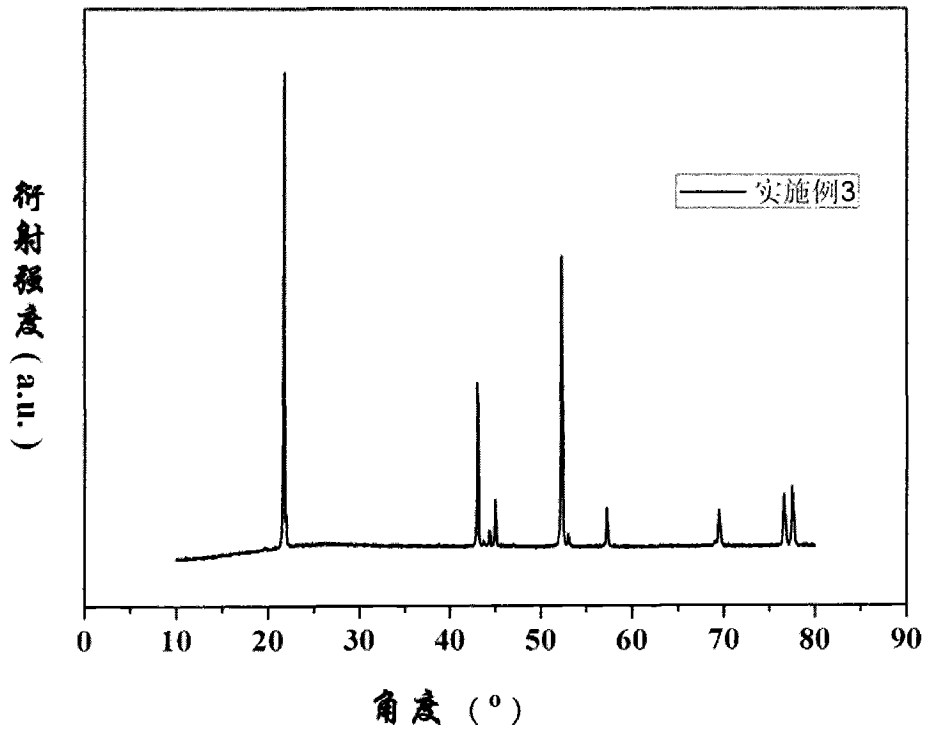


图 3

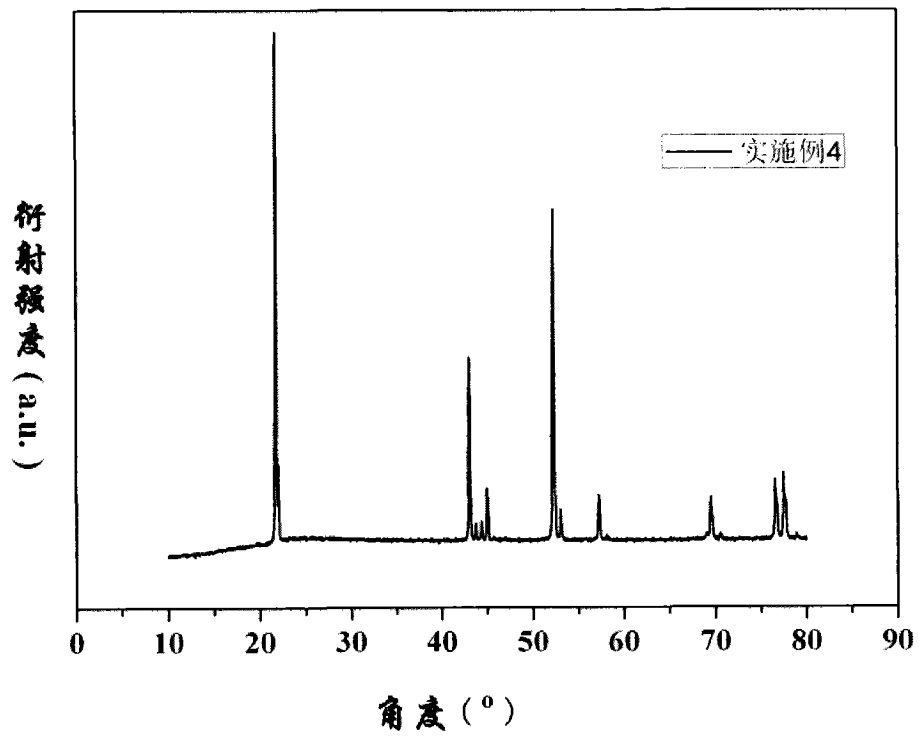


图 4

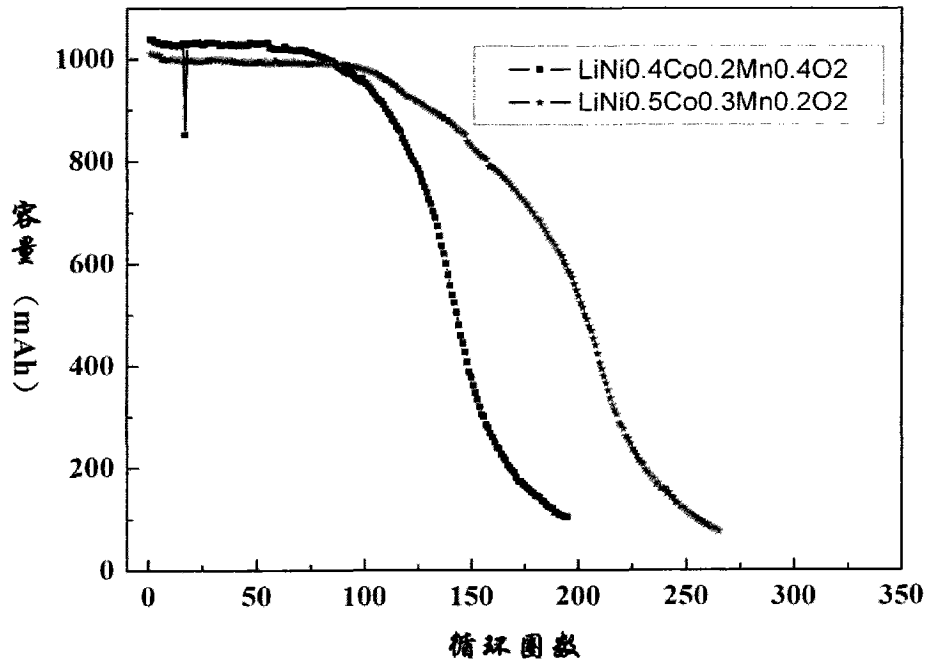


图 5

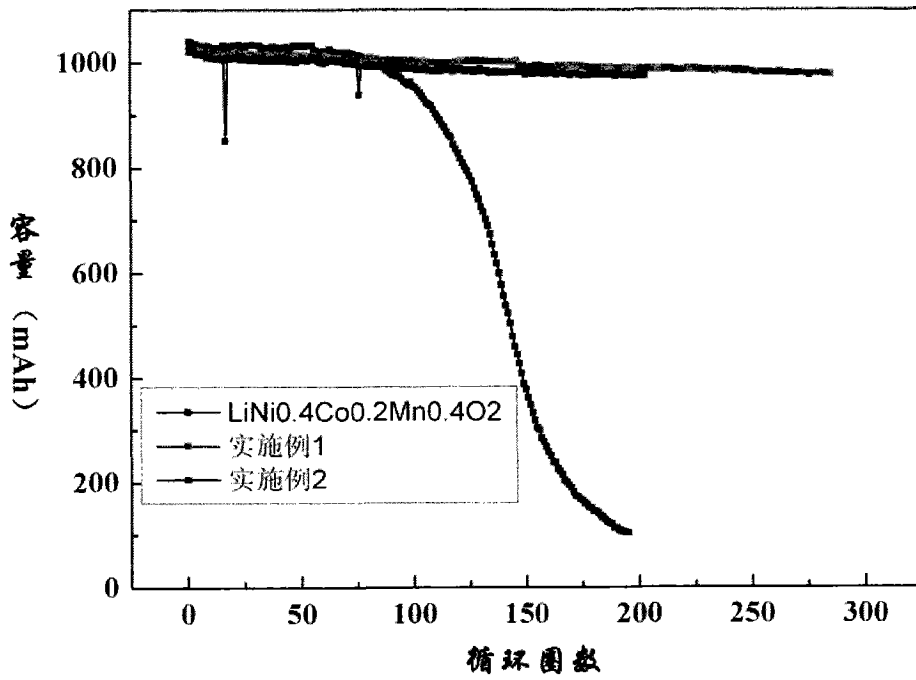


图 6

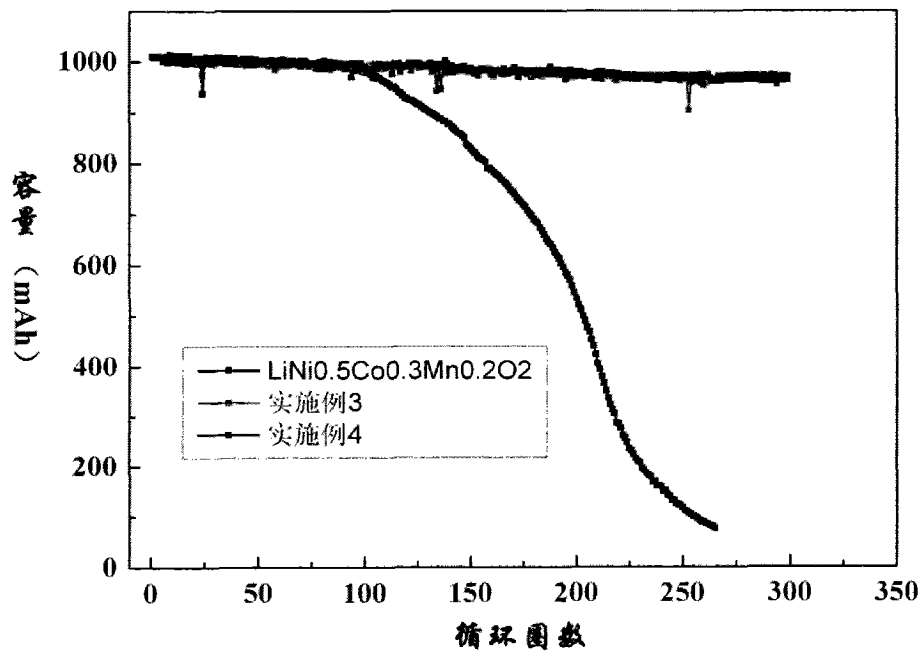


图 7