



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105932251 A

(43)申请公布日 2016.09.07

(21)申请号 201610389932.9

(22)申请日 2016.06.03

(71)申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

(72)发明人 张治安 赖延清 徐明 张凯
李劼

(74)专利代理机构 长沙市融智专利事务所
43114

代理人 魏娟

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/48(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

B82Y 30/00(2011.01)

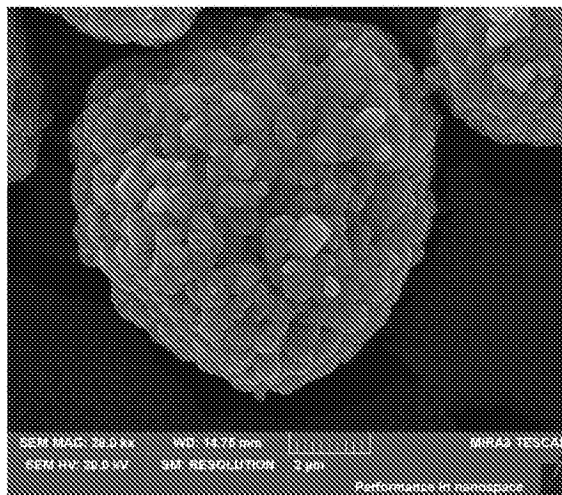
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

一种金属氧化物包覆锂离子电池正极材料的制备方法及其应用

(57)摘要

本发明公开了一种金属氧化物包覆锂离子电池正极材料的制备方法及应用,将纳米级金属粉末与正极材料球磨混合后,在所得混合物中加水进行反应,得到表面包覆金属氢氧化物胶体的正极材料;所述表面包覆金属氢氧化物胶体的正极材料置于高温下进行煅烧,即得到表面形成一层致密均匀、稳定性好的金属氧化物包覆层的正极材料,制得的金属氧化物包覆锂离子电池正极材料可制备出循环稳定性好,循环寿命长的锂离子电池;且金属氧化物包覆锂离子电池正极材料的制备方法具有成本低,操作简单,环境友好等特点,可以被大规模的应用于工业化生产。



1. 一种金属氧化物包覆锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:将纳米级金属粉末与正极材料球磨混合后,与水在 $40^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ 温度下进行反应,得到表面包覆金属氢氧化物胶体的正极材料;所述表面包覆金属氢氧化物胶体的正极材料置于 $200^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$ 温度下进行煅烧,即得。

2. 根据权利要求1所述的金属氧化物包覆锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:纳米级金属粉末质量为正极材料质量的 $0.5\%\sim 10.0\%$ 。

3. 根据权利要求2所述的金属氧化物包覆锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:所述的纳米级金属粉末粒径分布为 $50\text{nm}\sim 500\text{nm}$ 。

4. 根据权利要求1~3任一项所述的金属氧化物包覆锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:所述的纳米级金属粉末为纳米级铷粉、纳米级镧粉、纳米级铈粉、纳米级钇粉、纳米级镁粉、纳米级铝粉中的至少一种。

5. 根据权利要求4所述的金属氧化物包覆锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:所述的纳米级金属粉通过酸腐蚀法进行预活化处理。

6. 根据权利要求5所述的金属氧化物包覆锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:所述的酸腐蚀法是通过浓度为 $0.1\text{mol/L}\sim 1.0\text{mol/L}$ 的盐酸、硫酸、硝酸进行浸泡处理。

7. 根据权利要求1或2所述的金属氧化物包覆锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:所述的正极材料为:具有尖晶石结构的 LiM_2O_4 , $\text{M}=\text{Ni}$ 和/或 Mn ;和/或具有层状结构的 LiMO_2 , $\text{M}=\text{Ni}$ 、 Co 、 Mn 、 Al 中至少一种;和/或富锂锰正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3\cdot(1-x)\text{LiMO}_2$, $0.1<x<0.9$, $\text{M}=\text{Ni}$ 、 Co 、 Mn 中至少一种。

8. 根据权利要求1所述的金属氧化物包覆锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:所述的球磨通过行星式球磨机或辊轴式球磨机实现,球磨机转速为 $400\sim 800\text{r/min}$,球磨时间为 $1\text{h}\sim 8\text{h}$ 。

9. 根据权利要求1~3、5、6、8任一项所述的金属氧化物包覆锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:反应时间为 $0.5\text{h}\sim 5.0\text{h}$;煅烧时间为 $5\text{h}\sim 20\text{h}$ 。

10. 权利要求1~3、5、6、8任一项所述的金属氧化物包覆锂离子电池正极材料的应用,其特征在于:应用制备锂离子电池。

一种金属氧化物包覆锂离子电池正极材料的制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种电池正极材料的制备方法,具体涉及一种金属氧化物包覆锂离子电池正极材料的制备方法及其在锂离子电池中的应用,属于锂离子电池技术领域。

背景技术

[0002] 现如今,移动电子设备,例如智能手机,数码相机,笔记本电脑,以及电动汽车和混合动力汽车的飞速发展促进了锂离子二次电池技术的突飞猛进。但是,目前的锂离子电池正极材料,例如钴酸锂,尖晶石锰酸锂,磷酸铁锂,都具有循环寿命低的缺点,不能够满足未来纯电动设备的要求。因此,研究并开发一种具有高循环寿命的正极材料成为了全世界研究人员的共同目标。

[0003] 包覆改性是采用一种物理化学性能优异的材料,在目标材料颗粒表面形成一层均匀包覆层的保护方法。由于在锂离子电池的充放电循环过程中,电解液对正极材料具有腐蚀作用,导致正极材料的晶体结构畸变,循环寿命降低。因此,包覆改性常被应用于改善正极材料的电化学性能。各类金属氧化物近几年来被广泛的应用于锂离子电池正极材料的表面包覆改性。一些研究人员利用原子沉积法,磁控溅射法等方法进行金属氧化物的包覆改性,但是由于操作过程复杂,制备工艺繁琐和成本过高等缺点,不可能大规模的应用于工业化生产。

发明内容

[0004] 针对现有技术存在的缺陷,在本发明的目的是在于提供了一种具有致密均匀、稳定性好的金属氧化物包覆层的改性锂离子电池正极材料的制备方法,该制备方法操作简单,成本低,环境友好,有利于工业化生产。

[0005] 本发明的另一个目的是在于提供所述的金属氧化物包覆锂离子电池正极材料的应用,将其作为锂离子正极材料可以制备循环寿命长的锂离子电池。

[0006] 为了实现上述技术目的,本发明提供了一种金属氧化物包覆锂离子电池正极材料的制备方法,该方法是将纳米级金属粉末与正极材料球磨混合后,与水在 $40^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ 温度下进行反应,得到表面包覆金属氢氧化物胶体的正极材料;所述表面包覆金属氢氧化物胶体的正极材料置于 $200^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$ 温度下进行煅烧,即得。

[0007] 优选的方案,纳米级金属粉末质量为正极材料质量的 $0.5\%\sim 10.0\%$ 。

[0008] 较优选的方案,纳米级金属粉末粒径分布为 $50\text{nm}\sim 500\text{nm}$ 。

[0009] 较优选的方案,纳米级金属粉末为纳米级铷粉、纳米级镧粉、纳米级铈粉、纳米级钇粉、纳米级镁粉、纳米级铝粉中的至少一种。

[0010] 进一步优选的方案,纳米级金属粉末通过酸腐蚀法进行预活化处理。

[0011] 最优选的方案,酸腐蚀法是通过浓度为 $0.1\text{mol/L}\sim 1.0\text{mol/L}$ 的盐酸、硫酸、硝酸进行浸泡处理。

[0012] 较优选的方案,正极材料为具有尖晶石结构的 LiM_2O_4 , $M=\text{Ni}$ 和/或 Mn ;和/或具有层状结构的 LiMO_2 , $M=\text{Ni}$ 、 Co 、 Mn 、 Al 中至少一种;和/或富锂锰正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$, $M=\text{Ni}$ 、 Co 、 Mn 中至少一种。

[0013] 优选的方案,球磨通过行星式球磨机或辊轴式球磨机实现,球磨机转速为400~800p/min,球磨时间为1h~8h。球磨罐以玛瑙、刚玉、尼龙或钢材质,磨球为氧化锆球、钢球或玛瑙球。

[0014] 优选的方案,反应时间为0.5h~5.0h。

[0015] 优选的方案,煅烧时间为5h~20h。

[0016] 本发明还提供了所述的金属氧化物包覆锂离子电池正极材料的应用,将所述的金属氧化物包覆锂离子电池正极材料应用制备锂离子电池。

[0017] 本发明的制备金属氧化物包覆锂离子电池正极材料的方法包括以下具体步骤:

[0018] 1)将粒径在50nm~500nm之间的铷(Rb)、镧(La)、铈(Ce)、钇(Y)、镁(Mg)、铝(Al)中的至少一种金属粉末和具有尖晶石结构的 LiM_2O_4 ($M=\text{Ni}$ 和/或 Mn),和/或具有层状结构的 LiMO_2 ($M=\text{Ni}$ 、 Co 、 Mn 、 Al 中至少一种),和/或富锂锰正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($M=\text{Ni}$ 、 Co 、 Mn 中的至少一种),通过行星式球磨机或辊轴式球磨机球磨混合,球磨机转速为400~800p/min,混合时间为1h~8h,纳米级金属粉与正极材料的质量比为0.005:1.0~0.1:1.0,球磨介质可以是氧化锆球、钢球或玛瑙球;

[0019] 2)将水加入至步骤1)中得到的混合物中,在40℃~80℃的水浴中,保温0.5h~5.0h,制备出金属氢氧化物包覆后的正极材料;

[0020] 3)将金属氢氧化物包覆后的正极材料经过抽滤,洗涤后,放入真空烘箱中在70~120℃下干燥8~14h,得到金属氢氧化物包覆后的正极材料前驱体;

[0021] 4)将所述前驱体转入马弗炉中,在200℃~900℃之间保温5h~20h,自然冷却至室温,最终得到金属氧化物包覆后的正极材料。

[0022] 本发明制备的金属氧化物包覆锂离子电池正极材料用于制备锂离子电池:将金属氧化物包覆锂离子电池正极材料与导电剂(导电炭黑)和粘结剂(PVDF)及少量NMP经研磨充分混合形成均匀的糊状物,涂覆在铝箔基体上作为测试电极,以金属锂作为对电极制成扣式电池,其电解液为1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}$ (V:V=1:1)。

[0023] 本发明的技术方案利用球磨法或者酸腐蚀法将纳米金属粉末进行表面活化处理,活化处理后的纳米金属粉末在适当的条件下与水反应生成金属氢氧化物,生成的金属氢氧化物表面带电荷,能均匀吸附在正极材料表面,再进一步利用金属氢氧化物在高温下脱水生成纳米金属氧化物颗粒,生成的纳米金属氧化物颗粒原位沉积在正极材料表面,得到致密均匀、稳定性好的金属氧化物包覆层。

[0024] 相对现有技术,本发明的技术方案带来的有益技术效果:

[0025] 本发明的技术方案制备的金属氧化物包覆锂离子电池正极材料中的金属氧化物包覆层致密均匀、稳定性好,能有效防止在锂离子电池的充放电循环过程中,电解液对正极材料的腐蚀作用,大大延长了锂离子电池的循环寿命。

[0026] 本发明的制备金属氧化物包覆锂离子电池正极材料的方法,充分利用了纳米级金属粉末与水反应生成金属氢氧化物溶胶和金属氢氧化物具有较好吸附性,以及金属氢氧化物溶胶高温分解生成金属氧化物的原理。在正极材料表面形成致密均匀、稳定性好的金属

氧化物层,能有效防止正极活性物质与电解质溶液接触而溶解流失,大大延长了电池的循环寿命;同时大大提高了电极的离子和电子导电率,改善了锂离子电池的电化学性能。

[0027] 本发明的金属氧化物包覆锂离子电池正极材料的通过低温合成前驱体材料 结合高温烧结的方法制备,具有原料成本低,操作简单、环境友好的特点,克服了传统的金属氧化物包覆改性方法中,由于原料成本高,操作过程复杂和工艺繁琐等缺点。

[0028] 本发明的制备金属氧化物包覆锂离子电池正极材料的方法通过球磨法或酸腐蚀法,使金属表面活化,大大提高了金属与水反应的效率,使工艺简单化,条件温和化。

[0029] 本发明的金属氧化物包覆锂离子电池正极材料制备正极,应用于锂离子电池,表现出优异的循环性能,大大延长了循环寿命。

附图说明

[0030] 【图1】为实施例1中包覆改性前的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料扫描电镜图(SEM)。

[0031] 【图2】为实施例1中 Al_2O_3 包覆改性后的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料扫描电镜图(SEM)。

[0032] 【图3】为未经过包覆改性的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料和实施例1制得的 Al_2O_3 包覆改性后的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料100次循环性能曲线图。

具体实施方式

[0033] 以下实施例旨在对本发明内容做进一步详细说明,而本发明权利要求的保护范围不受实施例限制。

[0034] 实施例1

[0035] (1)将粒径为50nm的超细铝粉按照相对正极材料为1%的质量百分比分别称取铝粉和 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料,加入到容量为250mL并盛有氧化锆球的玛瑙球磨罐中,然后调整转速至400p/min研磨2h。

[0036] (2)将研磨后的混合物加入到容量为250mL的三口烧瓶中并加入100mL去离子水,在50℃下搅拌反应1h。

[0037] (3)用去离子水洗涤步骤(2)得到的沉淀3次,然后用无水乙醇洗涤3次,然后过滤,将滤饼在80℃的鼓风烘箱中保温12小时,得到氢氧化铝包覆的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料的前驱体。

[0038] (4)将步骤(3)得到的前驱体装入坩埚中,在450℃保温5小时,得到 Al_2O_3 包覆改性后的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料。

[0039] (5)称取0.48g的上述制得的 Al_2O_3 包覆改性后的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料,加入0.05g导电炭黑作为导电剂,0.05g PVDF作为粘结剂,加少量NMP经研磨充分混合形成均匀的糊状物,涂覆在铝箔基体上作为测试电极,以金属锂作为对电极制成扣式电池,其电解液为1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}(\text{V}:\text{V}=1:1)$,测试充放电倍率为1C。

[0040] 采用本实施例制备的 Al_2O_3 包覆改性后的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料,其材料表征和电化学性能如图1~3所示:

[0041] 图1中可看出未经过包覆改性的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料由尺寸为300~800nm的一次颗粒组成的类球形结构,表面光滑。

[0042] 图2中可看出经过 Al_2O_3 包覆改性后的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料颗粒表面具有分布均匀的片状包覆层。

[0043] 图3中表明采用 Al_2O_3 包覆改性后的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料制成的电极,在室温下在1C倍率下恒流放电时,循环100次后比容量仍可保持在190mAh/g;表现出良好的循环性能。

[0044] 实施例2

[0045] (1)将粒径为100nm的超细镁粉按照相对正极材料为0.5%的质量百分比分别称取镁粉和 $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{LiNi}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{Mn}_{0.333}\text{O}_2$ 正极材料,加入到容量为250mL并盛有钢球的刚玉球磨罐中,然后调整转速至500p/min研磨4h。

[0046] (2)将研磨后的混合物加入到容量为250mL的三口烧瓶中并加入100mL去离子水,在40℃下搅拌反应2h。

[0047] (3)用去离子水洗涤步骤(2)得到的沉淀3次,然后用无水乙醇洗涤3次,然后过滤,将滤饼在80℃的鼓风烘箱中保温12小时,得到氢氧化镁包覆的 $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{LiNi}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{Mn}_{0.333}\text{O}_2$ 正极材料的前驱体。

[0048] (4)将步骤(3)得到的前驱体装入坩埚中,在400℃保温3小时,得到 MgO 包覆改性后的 $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{LiNi}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{Mn}_{0.333}\text{O}_2$ 正极材料。

[0049] (5)称取0.48g的上述制得的 MgO 包覆改性后的 $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{LiNi}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{Mn}_{0.333}\text{O}_2$ 正极材料,加入0.05g导电炭黑作为导电剂,0.05g PVDF作为粘结剂,加少量NMP经研磨充分混合形成均匀的糊状物,涂覆在铝箔基体上作为测试电极,以金属锂作为对电极制成扣式电池,其电解液为1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}(\text{V}:\text{V}=1:1)$,测试充放电倍率为1C。

[0050] 采用本实施例制备的 MgO 包覆改性后的 $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{LiNi}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{Mn}_{0.333}\text{O}_2$ 正极材料备电极并与金属锂片组装成扣式电池,在室温下1C恒流放电时,循环100次后比容量仍可保持在267mAh/g,表现出良好的循环性能。

[0051] 实施例3

[0052] (1)将粒径为200nm的超细铈粉按照相对正极材料为2.0%的质量百分比分别称取铈粉和 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料,加入到容量为250mL并盛有玛瑙球的尼龙球磨罐中,然后调整转速至600p/min研磨6h。

[0053] (2)将研磨后的混合物加入到容量为250mL的三口烧瓶中并加入100mL去离子水,在60℃下搅拌反应3h。

[0054] (3)用去离子水洗涤步骤(2)得到的沉淀3次,然后用无水乙醇洗涤3次,然后过滤,将滤饼在80℃的鼓风烘箱中保温12小时,得到氢氧化铈包覆的 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料的前驱体。

[0055] (4)将步骤(3)得到的前驱体装入坩埚中,在600℃保温8小时,得到 CeO_2 包覆改性后的 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料。

[0056] (5)称取0.48g的上述制得的 CeO_2 包覆改性后的 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料,加入0.05g导电炭黑作为导电剂,0.05g PVDF作为粘结剂,加少量NMP经研磨充分混合形成均匀的糊状物,涂覆在铝箔基体上作为测试电极,以金属锂作为对电极制成扣式电池,其电解液为1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}(\text{V}:\text{V}=1:1)$,测试充放电倍率为

1C。

[0057] 采用本实施例制备的CeO₂包覆改性后的0.5Li₂MnO₃·0.5LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂正极材料备电极并与金属锂片组装成扣式电池,在室温下1C恒流放电时,循环100次后比容量仍可保持在274mAh/g,表现出良好的循环性能。

[0058] 实施例4

[0059] (1)将粒径为300nm的超细铷粉按照相对正极材料为4.0%的质量百分比分别称取铷粉和0.7Li₂MnO₃·0.3LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂正极材料,加入到容量为250mL并盛有钢球的玛瑙球磨罐中,然后调整转速至800p/min研磨8h。

[0060] (2)将研磨后的混合物加入到容量为250mL的三口烧瓶中并加入100mL去离子水,在80℃下搅拌反应5h。

[0061] (3)用去离子水洗涤步骤(2)得到的沉淀3次,然后用无水乙醇洗涤3次,然后过滤,将滤饼在80℃的鼓风烘箱中保温12小时,得到氢氧化铷包覆的0.7Li₂MnO₃·0.3LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂正极材料的前驱体。

[0062] (4)将步骤(3)得到的前驱体装入坩埚中,在600℃保温12小时,得到RbO₂包覆改性后的0.7Li₂MnO₃·0.3LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂正极材料。

[0063] (5)称取0.48g的上述制得的RbO₂包覆改性后的0.7Li₂MnO₃·0.3LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂正极材料,加入0.05g导电炭黑作为导电剂,0.05g PVDF作为粘结剂,加少量NMP经研磨充分混合形成均匀的糊状物,涂覆在铝箔基体上作为测试电极,以金属锂作为对电极制成扣式电池,其电解液为1M LiPF₆/EC:DMC(V:V=1:1),测试充放电倍率为1C。

[0064] 采用本实施例制备的RbO₂包覆改性后的0.7Li₂MnO₃·0.3LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂正极材料备电极并与金属锂片组装成扣式电池,在室温下1C恒流放电时,循环100次后比容量仍可保持在282mAh/g,表现出良好的循环性能。

[0065] 实施例5

[0066] (1)将粒径为500nm的超细钇粉按照相对正极材料为6.0%的质量百分比分别称取钇粉和LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄正极材料,加入到容量为250mL的并盛有玛瑙球的尼龙球磨罐中,然后调整转速至600p/min研磨5h。

[0067] (2)将研磨后的混合物加入到容量为250mL的三口烧瓶中并加入100mL去离子水,在70℃下搅拌反应5h。

[0068] (3)用去离子水洗涤步骤(2)得到的沉淀3次,然后用无水乙醇洗涤3次,然后过滤,将滤饼在80℃的鼓风烘箱中保温12小时,得到氢氧化钇包覆的LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄正极材料的前驱体。

[0069] (4)将步骤(3)得到的前驱体装入坩埚中,在800℃保温16小时,得到Y₂O₃包覆改性后的LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄正极材料。

[0070] (5)称取0.48g的上述制得的Y₂O₃包覆改性后的LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄正极材料,加入0.05g导电炭黑作为导电剂,0.05g PVDF作为粘结剂,加少量NMP经研磨充分混合形成均匀的糊状物,涂覆在铝箔基体上作为测试电极,以金属锂作为对电极制成扣式电池,其电解液为1M LiPF₆/EC:DMC(V:V=1:1),测试充放电倍率为1C。

[0071] 采用本实施例制备的Y₂O₃包覆改性后的LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄正极材料备电极并与金属锂

片组装成扣式电池,在室温下1C恒流放电时,循环100次后比容量仍可保持在142mAh/g,放电电压保持在4.5V,表现出良好的循环性能。

[0072] 实施例6

[0073] (1)将粒径为300nm的超细镧粉按照相对正极材料为10.0%的质量百分比分别称取镧粉和 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 正极材料,加入到容量为250mL并盛有玛瑙球的钢制球磨罐中,然后调整转速至500p/min研磨4h。

[0074] (2)将研磨后的混合物加入到容量为250mL的三口烧瓶中并加入100mL去离子水,在50℃下搅拌反应5h。

[0075] (3)用去离子水洗涤步骤(2)得到的沉淀3次,然后用无水乙醇洗涤3次,然后过滤,将滤饼在80℃的鼓风烘箱中保温12小时,得到氢氧化镧包覆的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 正极材料的前驱体。

[0076] (4)将步骤(3)得到的前驱体装入坩埚中,在550℃保温8小时,得到 La_2O_3 包覆改性后的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 正极材料。

[0077] (5)称取0.48g的上述制得的 La_2O_3 包覆改性后的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 正极材料,加入0.05g导电炭黑作为导电剂,0.05g PVDF作为粘结剂,加少量NMP经研磨充分混合形成均匀的糊状物,涂覆在铝箔基体上作为测试电极,以金属锂作为对电极制成扣式电池,其电解液为1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}(\text{V}:\text{V}=1:1)$,测试充放电倍率为1C。

[0078] 采用本实施例制备的 La_2O_3 包覆改性后的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 正极材料备电极并与金属锂片组装成扣式电池,在室温下1C恒流放电时,循环100次后比容量仍可保持在185mAh/g,表现出良好的循环性能

[0079] 实施例7

[0080] (1)将粒径为300nm的超细铝粉加入到容量为250mL并盛有浓度为0.1mol/L盐酸的三口烧瓶中进行浸泡活化处理。

[0081] (2)按照相对正极材料为2.0%的质量百分比分别称取步骤(1)中经过活化后的铝粉和 $\text{LiNi}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{Mn}_{0.333}\text{O}_2$ 正极材料加入到容量为250mL的三口烧瓶中并加入100mL去离子水,在60℃下搅拌反应5h。

[0082] (3)用去离子水洗涤步骤(2)得到的沉淀3次,然后用无水乙醇洗涤3次,然后过滤,将滤饼在80℃的鼓风烘箱中保温12小时,得到氢氧化铝包覆的 $\text{LiNi}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{Mn}_{0.333}\text{O}_2$ 正极材料的前驱体。

[0083] (4)将步骤(3)得到的前驱体装入坩埚中,在500℃保温8小时,得到 Al_2O_3 包覆改性后的 $\text{LiNi}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{Mn}_{0.333}\text{O}_2$ 正极材料。

[0084] (5)称取0.48g的上述制得的 Al_2O_3 包覆改性后的 $\text{LiNi}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{Mn}_{0.333}\text{O}_2$ 正极材料,加入0.05g导电炭黑作为导电剂,0.05g PVDF作为粘结剂,加少量NMP经研磨充分混合形成均匀的糊状物,涂覆在铝箔基体上作为测试电极,以金属锂作为对电极制成扣式电池,其电解液为1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}(\text{V}:\text{V}=1:1)$,测试充放电倍率为1C。

[0085] 采用本实施例制备的 Al_2O_3 包覆改性后的 $\text{LiNi}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{Mn}_{0.333}\text{O}_2$ 正极材料备电极并与金属锂片组装成扣式电池,在室温下1C恒流放电时,循环100次后比容量仍可保持在172mAh/g,表现出良好的循环性能。

[0086] 实施例8

[0087] (1)将粒径为400nm的超细镁粉加入到容量为250mL并盛有浓度为0.5mol/L硫酸的三口烧瓶中进行浸泡活化处理。

[0088] (2)按照相对正极材料为3.0%的质量百分比分别称取步骤(1)中经过活化后的镁粉和 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料加入到容量为250mL的三口烧瓶中并加入100mL去离子水,在60℃下搅拌反应5h。

[0089] (3)用去离子水洗涤步骤(2)得到的沉淀3次,然后用无水乙醇洗涤3次,然后过滤,将滤饼在80℃的鼓风烘箱中保温12小时,得到氢氧化镁包覆的 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料的前驱体。

[0090] (4)将步骤(3)得到的前驱体装入坩埚中,在500℃保温8小时,得到MgO包覆改性后的 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料。

[0091] (5)称取0.48g的上述制得的MgO包覆改性后的 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料,加入0.05g导电炭黑作为导电剂,0.05g PVDF作为粘结剂,加少量NMP经研磨充分混合形成均匀的糊状物,涂覆在铝箔基体上作为测试电极,以金属锂作为对电极制成扣式电池,其电解液为1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}(\text{V}:\text{V}=1:1)$,测试充放电倍率为1C。

[0092] 采用本实施例制备的MgO包覆改性后的 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料备电极并与金属锂片组装成扣式电池,在室温下1C恒流放电时,循环100次后比容量仍可保持在186mAh/g,表现出良好的循环性能。

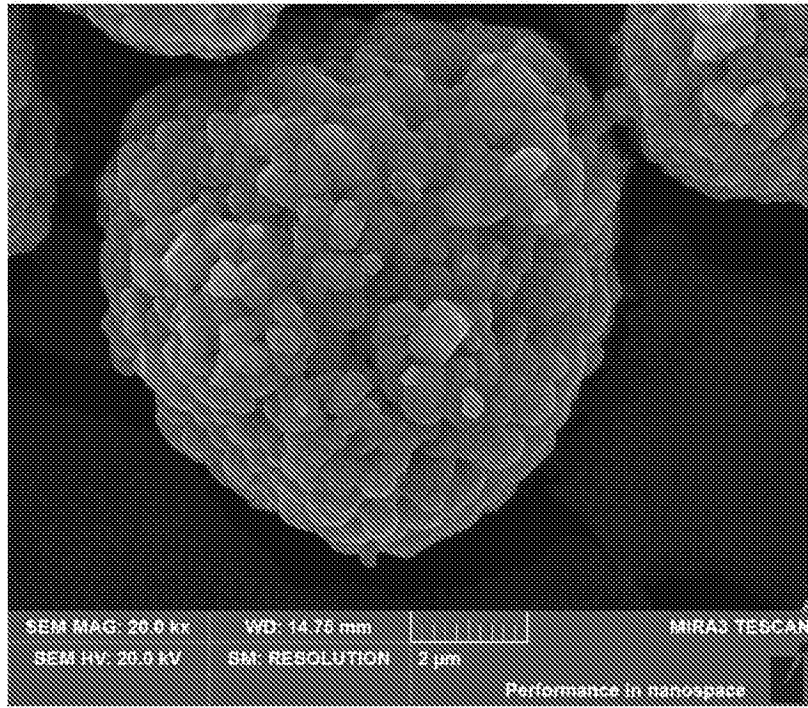


图1

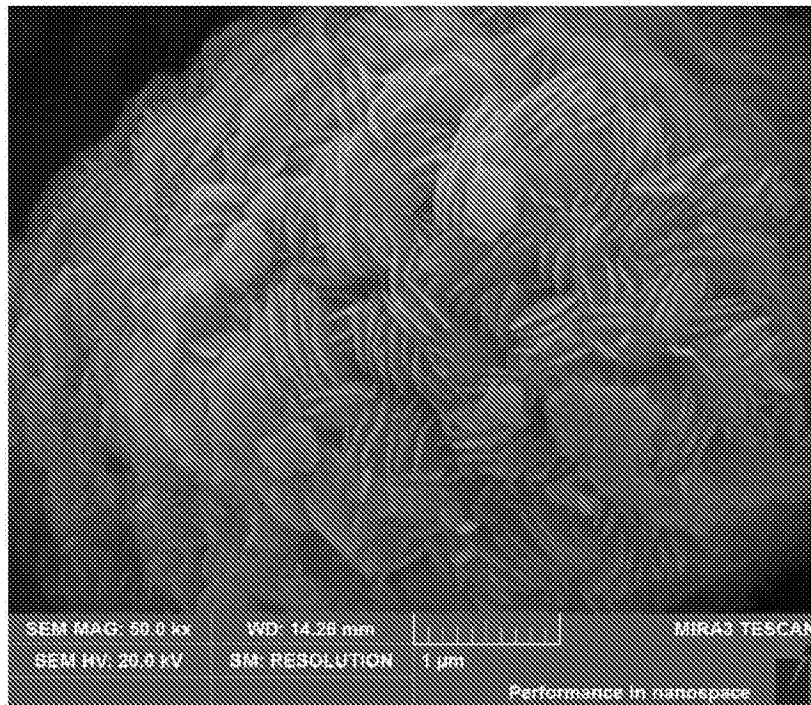


图2

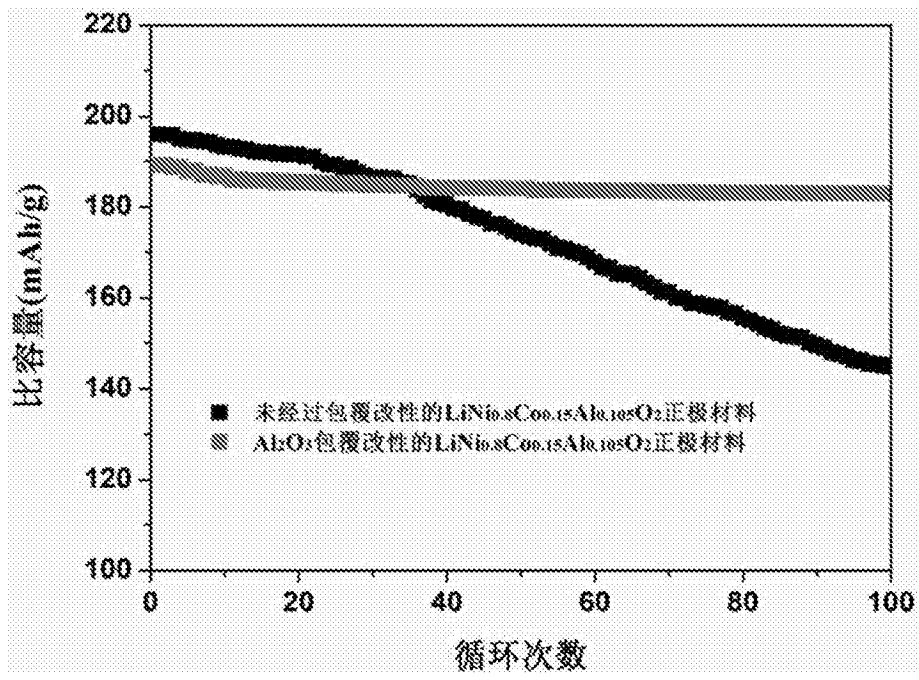


图3