



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108390022 B

(45) 授权公告日 2020.12.25

(21) 申请号 201711480922.7

H01M 4/62 (2006.01)

(22) 申请日 2017.12.29

H01M 4/485 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

H01M 4/505 (2010.01)

申请公布号 CN 108390022 A

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(43) 申请公布日 2018.08.10

(56) 对比文件

(73) 专利权人 桑德新能源技术开发有限公司

CN 107195899 A, 2017.09.22

地址 101102 北京市通州区环宇路3号院14号楼3层

CN 106784658 A, 2017.05.31

专利权人 桑顿新能源科技有限公司

CN 107275619 A, 2017.10.20

(72) 发明人 张鹏 苗力孝 陈橙

CN 107123803 A, 2017.09.01

US 2017294678 A1, 2017.10.12

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司

审查员 李爽

责任公司 11240

代理人 韩建伟 梁文惠

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

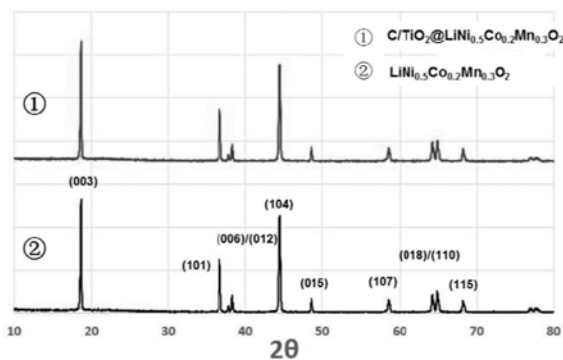
权利要求书2页 说明书12页 附图1页

(54) 发明名称

碳-金属氧化物复合包覆的锂电池三元正极材料、其制备方法及锂电池

(57) 摘要

本发明提供了一种碳-金属氧化物复合包覆的锂电池三元正极材料、其制备方法及锂电池。该碳-金属氧化物复合包覆的锂电池三元正极材料包括：三元正极材料基体；复合包覆物，复合包覆物包括碳-金属氧化物的复合物。由于复合包覆物包含了碳-金属氧化物的复合物，综合碳包覆和金属氧化物的各自优势，比如因此利用碳包覆能够有效提高材料的电子导电率和离子扩散系数、减少团聚，同时还能够有效阻止电解液对正极材料的侵蚀，稳定材料的结构，提高了材料的电子导电率、倍率性能、循环性能，因此保证了Li⁺在材料表面的快速传输和电化学活性；无定形金属氧化物包覆减少电极材料与电解液的副反应，提高离子电导性，最大限度的提升了综合性能。



1. 一种碳-金属氧化物复合包覆的锂电池三元正极材料,其特征在于,包括:
三元正极材料基体;
复合包覆物,所述复合包覆物包括碳-金属氧化物的复合物,
所述金属氧化物中的金属为还原电势小于-0.27V的金属,
所述复合包覆物相对于所述三元正极材料基体的质量比例为0.06~8%,所述金属氧化物相对于所述三元正极材料基体的质量比例为0.05~5%。
2. 根据权利要求1所述的碳-金属氧化物复合包覆的锂电池三元正极材料,其特征在于,所述金属选自镁、铝、锆、钛、锌、钡、锶、钒、钨和钼中的任意一种或多种。
3. 根据权利要求1所述的碳-金属氧化物复合包覆的锂电池三元正极材料,其特征在于,所述三元正极材料基体具有以下结构通式 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$,其中 $1-x-y \geq 0.3$,M为Mn和/或Al。
4. 一种碳-金属氧化物复合包覆的锂电池三元正极材料的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括:
将MOFs与三元正极材料基体混合,形成混合物;
在氮气气氛或惰性气氛下,将所述混合物在300~800℃下进行烧结,得到碳-金属氧化物复合包覆的锂电池三元正极材料,
所述金属氧化物中的金属为还原电势小于-0.27V的金属,
所述MOFs与所述三元正极材料基体按照所述金属氧化物相对于所述三元正极材料基体的质量比例为0.05~5%混合。
5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述金属选自镁、铝、锆、钛、锌、钡、锶、钒、钨和钼中的任意一种或多种。
6. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述三元正极材料基体具有以下结构通式 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$,其中 $1-x-y \geq 0.3$,M为Mn和/或Al。
7. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述形成混合物的过程包括利用球磨机对所述MOFs与所述三元正极材料基体进行球磨。
8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述形成混合物的过程包括:
将所述MOFs、所述三元正极材料基体和磨球置于球磨罐中形成待磨物;以及
在400~700rpm的转速下对所述待磨物进行球磨2~6h,得到所述混合物。
9. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述形成混合物的过程包括:
将所述MOFs与所述三元正极材料基体置于溶剂中,形成混合液;
对所述混合液进行搅拌和加热至所述溶剂挥发完全,得到初混物;
对所述初混物进行干燥,得到所述混合物。
10. 根据权利要求9所述的制备方法,其特征在于,形成混合液的过程包括:
将所述MOFs分散于所述溶剂中形成第一分散液;
再将所述三元正极材料基体分散于所述第一分散液中,得到所述混合液。
11. 根据权利要求9所述的制备方法,其特征在于,所述溶剂为去离子水、酒精或四氢呋喃中的任意一种或多种。
12. 根据权利要求11所述的制备方法,其特征在于,所述溶剂与所述三元正极材料基体的质量比为1~3:1。

13. 根据权利要求4所述的制备方法, 其特征在于, 所述MOFs中的配体为含氮杂环类配体、有机羧酸类配体或含氮氧杂环配体。

14. 一种锂电池, 包括正极材料, 其特征在于, 所述正极材料为权利要求1至3中任一项所述的碳-金属氧化物复合包覆的锂电池三元正极材料。

碳-金属氧化物复合包覆的锂电池三元正极材料、其制备方法 及锂电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂电池领域,具体而言,涉及一种碳-金属氧化物复合包覆的锂电池三元正极材料、其制备方法及锂电池。

背景技术

[0002] 近些年,锂离子电池因其高能量密度、快充特性、高安全性和低成本等特点,在电动汽车和储能领域的应用需求激增。锂离子电池发展至今,正极材料已是制约其进一步发展的关键因素。当前商用的锂电池正极材料主要有层状结构的钴酸锂、三元材料、尖晶石结构的锰酸锂以及橄榄石结构的磷酸铁锂。

[0003] 镍钴锰酸锂三元材料NCM综合了 LiCoO_2 、 LiNiO_2 和 LiMnO_2 三种材料的优点,由于Ni、Co和Mn之间存在明显的协同效应,NCM性能好于单一组分层状正极材料。因NCM拥有较高的比容量、能量密度和功率密度及比较稳定的性能,从而成为商业化正极的热门材料。但NCM的充放电效率较低、与电解液易发生副反应、电子电导率低、阳离子混排、压实密度不高、倍率性能不理想、高温存储和循环性不好等缺陷还需进一步改善,尤其是在高温和高电压的条件下。随着镍含量的提高,这些问题显得尤为突出。因此,对于NCM的改性十分重要。

[0004] 体相掺杂、表面包覆和改进合成工艺是解决上述问题的有效途径。表面包覆可以有效隔绝电解液和活性电极材料的直接接触,抑制副反应发生,形成更薄的SEI膜,降低氧原子的析出,减少过渡金属在电解液中的溶解,防止颗粒循环过程中的体积膨胀和粉化,有效提高材料的电化学性能。通过筛选合适的包覆材料,锂离子、电子导电性能、热稳定性得到显著地提高,因此得到很好的倍率和循环性能。除此之外,NCM的表面包覆还可以有效地降低高镍三元材料表面残碱含量。相关研究表明,金属氧化物 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZnO 、 ZrO_2 等可以有效改善NCM的电化学性能,但也会存在包覆不均匀,包覆层非多孔和不导电,影响 Li^+ 在材料表面的快速传输和电化学活性等劣势。

发明内容

[0005] 本发明的主要目的在于提供一种碳-金属氧化物复合包覆的锂电池三元正极材料、其制备方法及锂电池,以解决现有技术中金属氧化物包覆三元正极材料影响电化学活性的问题。

[0006] 为了实现上述目的,根据本发明的一个方面,提供了一种碳-金属氧化物复合包覆的锂电池三元正极材料,包括:三元正极材料基体;复合包覆物,复合包覆物包括碳-金属氧化物的复合物。

[0007] 进一步地,上述复合包覆物相对于三元正极材料基体的质量比例为0.06~8%,金属氧化物相对于三元正极材料基体的质量比例为0.05~5%。

[0008] 进一步地,上述金属氧化物中的金属为还原电势小于-0.27V的金属,优选金属选自镁、铝、镉、钛、锌、钡、锶、钒、钽、镱和钇中的任意一种或多种,优选三元正极材料基体具

有以下结构通式 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$,其中 $1-x-y \geq 0.3$,M为Mn和/或Al。

[0009] 根据本发明的另一方面,提供了一种碳-金属氧化物复合包覆的锂电池三元正极材料的制备方法,该制备方法包括:将MOFs与三元正极材料基体混合,形成混合物;在氮气气氛或惰性气氛下,将混合物在 $300 \sim 800^\circ\text{C}$ 下进行烧结,得到碳-金属氧化物复合包覆的锂电池三元正极材料。

[0010] 进一步地,上述MOFs与三元正极材料基体按照金属氧化物相对于三元正极材料基体的质量比例为 $0.05 \sim 5\%$ 混合。

[0011] 进一步地,上述金属氧化物中的金属为还原电势小于 -0.27V 的金属,优选金属选自镁、铝、锆、钛、锌、钡、锶、钒、钽、镉和钇中的任意一种或多种,优选三元正极材料基体具有以下结构通式 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$,其中 $1-x-y \geq 0.3$,M为Mn和/或Al。

[0012] 进一步地,上述形成混合物的过程包括利用球磨机对MOFs与三元正极材料进行球磨,优选形成混合物的过程包括:将MOFs、三元正极材料基体和磨球置于球磨罐中形成待磨物;以及在 $400 \sim 700\text{rpm}$ 的转速下对待磨物进行球磨 $2 \sim 6\text{h}$,得到混合物。

[0013] 进一步地,上述形成混合物的过程包括:将MOFs与三元正极材料基体置于溶剂中,形成混合液;对混合液进行搅拌和加热至溶剂挥发完全,得到初混物;对初混物进行干燥,得到混合物,其中,优选形成混合液的过程包括:将MOFs分散于溶剂中形成第一分散液;再将三元正极材料基体分散于第一分散液中,得到混合液;优选溶剂为去离子水、酒精或四氢呋喃中的任意一种或多种,更优选溶剂与三元正极材料基体的质量比为 $1 \sim 3:1$ 。

[0014] 进一步地,上述MOFs中的配体为含氮杂环类配体、有机羧酸类配体或含氮氧杂环配体。

[0015] 根据本发明的另一方面,提供了一种锂电池,包括正极材料,正极材料为上述任一种的碳-金属氧化物复合包覆的锂电池三元正极材料。

[0016] 应用本发明的技术方案,由于复合包覆物包含了碳-金属氧化物的复合物,综合碳包覆和金属氧化物的各自优势,比如由于碳拥有多孔特性,因此利用其包覆能够有效提高材料的电子导电率和离子扩散系数、减少团聚,同时还能够有效阻止电解液对正极材料的侵蚀,稳定材料的结构,提高了材料的电子电导率、倍率性能、循环性能,因此保证了 Li^+ 在材料表面的快速传输和电化学活性;无定形金属氧化物包覆减少电极材料与电解液的副反应,提高离子电导性,最大限度的提升了三元正极材料的综合性能。

附图说明

[0017] 构成本申请的一部分的说明书附图用来提供对本发明的进一步理解,本发明的示意性实施例及其说明用于解释本发明,并不构成对本发明的不当限定。在附图中:

[0018] 图1示出了根据本发明的实施例1和对比例2制备的材料的XRD测试图谱;以及

[0019] 图2示出了根据本发明的实施例1、对比例1和对比例2制备的材料在 $1\text{C}/1\text{C}$ 的100次充放电的循环曲线。

具体实施方式

[0020] 需要说明的是,在不冲突的情况下,本申请中的实施例及实施例中的特征可以相互组合。下面将参考附图并结合实施例来详细说明本发明。

[0021] 如本申请背景技术所分析的,现有技术金属氧化物包覆三元正极材料虽然可以有效改善三元正极材料的电化学性能,但也会存在包覆不均匀,包覆层非多孔和不导电,影响 Li^+ 在材料表面的快速传输和电化学活性等劣势。为了解决该问题,本申请对多孔材料进行研究,发现金属有机框架材料MOFs是由含氧或氮原子的有机配位体与过渡金属或稀土金属通过自组装链接而形成的一类新型配位聚合物多孔材料,基于高比表面积、结构可控以及富含有机物质等优点,将MOFs应用于三元正极材料的包覆成为改善金属氧化物包覆的一个重要途径。

[0022] 但是,在试验中发现,以MOFs为原料对三元正极材料进行包覆时,以传统方法制作最终的包覆材料仍然为金属氧化物,导致MOFs的结构和组成特点不能充分发挥,而无法解决现有技术的金属氧化物包覆的问题。本申请对此进行了进一步研究,并对工艺进行改进,且提供了一种碳-金属氧化物复合包覆的锂电池三元正极材料、其制备方法及其锂电池。

[0023] 在本申请一种典型的实施方式中,提供了一种碳-金属氧化物复合包覆的锂电池三元正极材料,包括三元正极材料基体和复合包覆物,复合包覆物包括碳-金属氧化物的复合物。

[0024] 由于本申请的复合包覆物包含了碳-金属氧化物的复合物,综合碳包覆和金属氧化物的各自优势,比如由于碳拥有多孔特性,因此利用其包覆能够有效提高材料的电子导电率和离子扩散系数、减少团聚,同时还能够有效阻止电解液对正极材料的侵蚀,稳定材料的结构,提高了材料的电子电导率、倍率性能、循环性能,因此保证了 Li^+ 在材料表面的快速传输和电化学活性;无定形金属氧化物包覆减少电极材料与电解液的副反应,提高离子电导性,最大限度的提升了三元正极材料的综合性能。

[0025] 为了实现更稳定、更均匀的包覆效果并且保证单元正极材料的电性能的稳定持久发挥,优选上述复合包覆物相对于三元正极材料基体的质量比例为0.06~8%,优选为1.25~3.15%,金属氧化物相对于三元正极材料基体的质量比例为0.05~5%,优选1.0~2.0%。上述复合包覆物中除了金属氧化物其他成分基本为碳。

[0026] 在本申请一种优选的实施例中,为了使得金属氧化物中金属元素的作用充分发挥,避免引入过多的金属单质,优选上述金属氧化物中的金属为还原电势小于-0.27V的金属,进一步优选金属选自镁、铝、铅、钛、锌、钡、锶、钒、钽、镉和钇中的任意一种或多种。

[0027] 本申请的三元正极材料基体为现有技术中常用的三元正极材料基体,优选其具有以下结构通式 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$,其中 $1-x-y \geq 0.3$, $0 < x < 0.7$, $0 < y < 0.7$,M为Mn和/或Al,其中的x,y均可在现有技术范围进行进一步优选,在此不再赘述。

[0028] 在本申请另一种典型的实施方式中,提供了一种碳-金属氧化物复合包覆的锂电池三元正极材料的制备方法,该制备方法包括:将MOFs与三元正极材料基体混合,形成混合物;在氮气气氛或惰性气氛下,将混合物在300~800℃下进行烧结,得到碳-金属氧化物复合包覆的锂电池三元正极材料。进一步地,上述烧结温度优选为600~750℃。

[0029] MOFs(Metal-Organic Frameworks,金属-有机框架材料)是由有机配体和金属离子或团簇通过配位键自组装形成的具有分子内孔隙的有机-无机杂化材料。MOFs衍生的杂化微纳结构由于不同组分之间的协同效应而与其各自的对应物相比表现出增强的性能,有利于改善三元正极材料基体存在的问题;将其与三元正极材料基体的混合物在氮气气氛或惰性气氛下进行烧结时,其中的有机配体的碳元素同金属元素一起被保留,形成了碳-金属

氧化物的复合物以包覆三元正极材料基体。所得到的包覆后的锂电池三元正极材料,综合碳包覆和金属氧化物的各自优势,比如由于碳拥有多孔特性,因此利用其包覆能够有效提高材料的电子导电率和离子扩散系数、减少团聚,同时还能够有效阻止电解液对正极材料的侵蚀,稳定材料的结构,提高了材料的电子电导率、倍率性能、循环性能,因此保证了 Li^+ 在材料表面的快速传输和电化学活性;无定形金属氧化物包覆减少电极材料与电解液的副反应,提高离子电导性,最大限度的提升了三元正极材料的综合性能。

[0030] 为了实现更稳定、更均匀的包覆效果并且保证单元正极材料的电性能的稳定持久发挥,MOFs与三元正极材料基体按照金属氧化物相对于三元正极材料基体的质量比例为0.05~5%混合,优选1.0~2.0%。另外MOFs中配体的选择决定了碳-金属氧化物复合包覆的锂电池三元正极材料中碳的含量。

[0031] 在本申请一种优选的实施例中,为了使得金属氧化物中金属元素的作用充分发挥,避免引入过多的金属单质,优选金属氧化物中的金属为还原电势小于-0.27V的金属,优选金属选自镁、铝、锆、钛、锌、钡、锶、钒、钽、镉和钇中的任意一种或多种。

[0032] 本申请将MOFs与三元正极材料基体混合的方法有干法混合和湿法混合两大类,在本申请一种实施例中,形成混合物的过程包括利用球磨机对MOFs与三元正极材料基体进行球磨,即利用干法混合法实现混合,优选形成混合物的过程包括:将MOFs、三元正极材料基体和磨球置于球磨罐中形成待磨物,优选三元正极材料与磨球的质量比为1:1~5:1,进一步优选磨球中小球和中球的重量比为0.5:1~2:1;以及在400~700rpm的转速下对待磨物进行球磨2~6h,得到混合物。通过球磨机进行球磨即利用简单的物理方法进行混合;为了实现快速、高效的球磨,可以对球磨条件在上述范围内进行选择。上述磨球采用现有技术中球磨机常用的磨球即可,其中的中球和小球都是本领域的通常说法,因此其具体大小在此不作限定,比如选择直径为20mm的中球,直径为15mm的小球。

[0033] 在本申请另一种实施例中,采用湿法混合的方式形成上述混合物,即形成混合物的过程包括:将MOFs与三元正极材料基体置于溶剂中,形成混合液;对混合液进行搅拌和加热至溶剂挥发完全,得到初混物;对初混物进行干燥,得到混合物。为了进一步优化包覆效果,优选形成混合液的过程包括:将MOFs分散于溶剂中形成第一分散液;再将三元正极材料基体分散于第一分散液中,得到混合液,将原料分步骤进行混合,提高MOFs在溶剂中的分散性,进而优化了其对三元正极材料基体的包覆性能。

[0034] 上述溶剂可以采用对MOFs和三元正极材料基体具有分散性以及化学惰性的物质,优选溶剂为去离子水、酒精或四氢呋喃中的任意一种或多种,更优选溶剂与单元正极材料的质量比为1~3:1。具体的干燥时间和干燥温度以所选用的溶剂挥发性能来确定,优选上述干燥的温度为70~120℃,干燥的时间为1~12h。

[0035] 优选地,上述烧结的时间为4~10h,优选为5~6h,一方面提高了包覆的稳定性和均匀性,另一方面保证了烧结后形成的三元正极材料基体的晶体结构的稳定性。

[0036] 用于本申请的MOFs可以从现有技术中多种类型进行选择,优选上述MOFs中的配体为含氮杂环类配体、有机羧酸类配体或含氮氧杂环配体,比如MOFs为Ti-MIL-125、UiO-66、Al-MIL-101-NH₂、ZIF-7。以利用其中的金属离子实现对三元正极材料基体良好的包覆效果。

[0037] 本申请上述制备方法所采用的三元正极材料以及MOFs可以采用现有技术的方法

制备,比如采用共沉淀法制备三元正极材料,采用溶剂热法制备MOFs,其具体的操作可以参考现有技术在此不再赘述。

[0038] 在本申请又一种典型的实施方式中,提供了一种上述任一种的制备方法得到的碳-金属氧化物复合包覆的锂电池三元正极材料。

[0039] 本申请的制备方法得到的碳-金属氧化物复合包覆的锂电池三元正极材料的复合包覆物包含了碳-金属氧化物的复合物,综合碳包覆和金属氧化物的各自优势,比如由于碳拥有多孔特性,因此利用其包覆能够有效提高材料的电子导电率和离子扩散系数、减少团聚,同时还能够有效阻止电解液对正极材料的侵蚀,稳定材料的结构,提高了材料的电子电导率、倍率性能、循环性能,因此保证了 Li^+ 在材料表面的快速传输和电化学活性;无定形金属氧化物包覆减少电极材料与电解液的副反应,提高离子电导性,最大限度的提升了三元正极材料的综合性能。

[0040] 在本申请再一种典型的实施方式中,提供了一种锂电池,包括正极材料,该正极材料为上述的碳-金属氧化物复合包覆的锂电池三元正极材料。

[0041] 由于本申请的碳-金属氧化物复合包覆的锂电池三元正极材料具有稳定的结构,且 Li^+ 在材料表面的快速传输和电化学活性,因此,提升了三元正极材料的综合性能,进而提高了具有其的锂电池的综合性能。

[0042] 以下将结合实施例和对比例,进一步说明本申请的有益效果。

[0043] 实施例1

[0044] 氢氧化物共沉淀法制备前驱体 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$,然后将前驱体与 Li_2CO_3 按Li与金属摩尔比1:1.05混合均匀,空气气氛下 950°C 烧结10h,破碎,过300目筛网得到 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 。

[0045] 溶剂热法制备Ti-MIL-125:将有机配体苯二甲酸溶于DMF和甲醇的混合溶剂中,超声混合均匀得到透明的混合溶液,向混合溶液添加钛酸四丁酯,继续超声混合均匀后,加入到聚四氟乙烯衬里不锈钢反应釜中 150°C 反应48h,固液分离,洗涤后放入真空干燥箱 50°C 干燥24h,得到碳和金属Ti氧化物前驱物Ti-MIL-125。

[0046] 按照金属氧化物与 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的质量比为2.0%:1称取Ti-MIL-125和 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$,先将Ti-MIL-125分散于乙醇中形成第一分散液;然后将 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 分散到第一分散液中形成混合液,乙醇与 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的重量比为2:1, 80°C 下搅拌混合液直至蒸干得到初混物,将初混物放入真空干燥箱, 80°C 下干燥8h,得到混合均匀的粉末状混合物。

[0047] 将上述粉末状混合物置于匣钵中,放入马弗炉,通入氩气置换其中的空气,2h后开启加热, 600°C 烧结6h,过筛后得到碳和氧化钛包覆的三元材料 $\text{C}/\text{TiO}_2@\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$,其中复合包覆物相对于三元正极材料的质量比例为3.14%。

[0048] 对比例1

[0049] 氢氧化物共沉淀法制备前驱体 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$,然后前驱体与 Li_2CO_3 按Li与金属摩尔比1:1.05混合均匀,空气气氛下 950°C 烧结10h,破碎,过300目筛网得到 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 。

[0050] 按先后顺序将金属氧化物与的质量比为2.0%:1将上述 TiO_2 和 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 加入乙醇中,乙醇与 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的重量比为2:1, 80°C 下搅拌直至蒸干得到初混物,

将初混物放入真空干燥箱,80℃下干燥8h,得到混合均匀的粉末状混合物。

[0051] 将上述粉末状混合物置于匣钵中,放入马弗炉,空气气氛下,600℃烧结6h,过筛后得到氧化钛包覆的三元材料 $\text{TiO}_2@\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 。

[0052] 对比例2

[0053] 氢氧化物共沉淀法制备前驱体 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$,然后前驱体与 Li_2CO_3 按Li与金属摩尔比1:1.05混合均匀,空气气氛下950℃烧结10h,破碎,过300目筛网得到 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 。

[0054] 对比例3

[0055] 与实施例1的不同在于:将粉末状混合物置于匣钵中,放入马弗炉,在空气气氛中、600℃烧结6h,过筛后得到产物 $\text{TiO}_2@\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$,因Ti-MIL-125中的碳在空气中烧结转化为气体排出,故为得到的产物为MOFs衍生氧化钛包覆的三元材料。

[0056] 实施例2

[0057] 氢氧化物共沉淀法制备前驱体 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$,然后前驱体与 Li_2CO_3 按Li与金属摩尔比1:1.05混合均匀,空气气氛下950℃烧结10h,破碎,过300目筛网得到 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 。

[0058] 溶剂热法制备UiO-66:将摩尔比为1:1的1,4-苯二甲酸(H_2BDC)与 ZrCl_4 室温下溶于DMF中,混合均匀密封后得到混合溶液,将上述混合溶液加入到聚四氟乙烯衬里不锈钢反应釜中120℃反应24h,固液分离,利用DMF洗涤固体后固体在室温下干燥,得到碳和金属Zr氧化物前驱物UiO-66。

[0059] 按照与实施例1相同的顺序将金属氧化物与的质量比为2.0%:1将上述UiO-66和 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 加入去离子水中形成混合液,去离子水与 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的重量比为3:1,100℃搅拌混合液直至蒸干得到初混物,将初混物放入真空干燥箱,90℃下干燥6h,得到混合均匀的粉末状混合物。

[0060] 将上述粉末状混合物置于匣钵中,放入马弗炉,通入氩气,2h后开启加热,700℃烧结6h,过筛后得到碳和氧化钛包覆的三元材料 $\text{C}/\text{ZrO}_2@\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$,其中复合包覆物相对于三元正极材料的质量比例为2.48%。

[0061] 实施例3

[0062] 氢氧化物共沉淀法制备前驱体 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$,然后前驱体与 Li_2CO_3 按Li与金属摩尔比1:1.05混合均匀,空气气氛下950℃烧结10h,破碎,过300目筛网得到 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 。

[0063] 溶剂热法制备Al-MIL-101-NH₂:将摩尔比为1:1的有机配体2-氨基对苯二甲酸($\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2-\text{CO}_2\text{H}$)与 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 室温下溶于DMF中,混合均匀密封后,将上述混合溶液加入到聚四氟乙烯衬里不锈钢反应釜中130℃反应72h,固液分离,丙酮洗涤固体后将其于室温下干燥,得到碳和金属Al氧化物前驱物Al-MIL-101-NH₂。

[0064] 按照与实施例1相同的顺序将金属氧化物与的质量比为2.0%:1将上述Al-MIL-101-NH₂和 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 加入乙醇中形成混合液,乙醇与 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的重量比为1:1,80℃搅拌混合液直至蒸干得到初混物,将初混物放入真空干燥箱,80℃下干燥8h,得到混合均匀的粉末状混合物。

[0065] 将上述粉末状混合物置于匣钵中,放入马弗炉,通入氩气,2h后开启加热,600℃烧

结5h,过筛后得到碳和氧化铝包覆的三元材料C/Al₂O₃@LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂,其中复合包覆物相对于三元正极材料的质量比例为2.45%。

[0066] 实施例4

[0067] 氢氧化物共沉淀法制备前驱体Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}(OH)₂,然后前驱体与LiOH按Li与金属摩尔比1:1.05混合均匀,空气气氛下850℃烧结10h,破碎,过300目筛网得到LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂。

[0068] 溶剂热法制备Al-MIL-101-NH₂:将摩尔比为1:1的有机配体2-氨基对苯二甲酸(HO₂C-C₆H₃NH₂-CO₂H)与AlCl₃·6H₂O室温下溶于DMF中,混合均匀密封后,将上述混合溶液加入到聚四氟乙烯衬里不锈钢反应釜中130℃反应72h,固液分离,丙酮洗涤后室温下干燥,得到碳和金属Al氧化物前驱物Al-MIL-101-NH₂。

[0069] 按照金属氧化物与LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂的质量比为1.0%:1将制备的LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂与Al-MIL-101-NH₂加入球磨罐中,并向球磨罐中加入与LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂质量比为0.5:1的中小球,中小球质量比为1:1,600rpm转速下混合4h得到均匀混合的粉末状混合物。上述中球为直径为20mm的聚氨酯球,小球直径为15mm的聚氨酯球。

[0070] 将上述粉末状混合物置于匣钵中,放入马弗炉,通入氩气,2h后开启加热,600℃烧结5h,过筛后得到碳和氧化铝包覆的三元材料C/Al₂O₃@LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂,其中复合包覆物相对于三元正极材料的质量比例为1.23%。

[0071] 对比例4

[0072] 氢氧化物共沉淀法制备前驱体Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}(OH)₂,然后前驱体与LiOH按Li与金属摩尔比1:1.05混合均匀,空气气氛下850℃烧结10h,破碎,过300目筛网得到LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂。

[0073] 按照金属氧化物与LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂的质量比为1.0%:1将制备的LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂与纳米Al₂O₃粉末加入球磨罐中,加入与LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂质量比为0.5:1的中小球,中小球质量比为1:1,600rpm转速下混合4h得到均匀混合粉末。

[0074] 将上述粉末置于匣钵中,放入马弗炉,空气气氛下,600℃烧结5h,过筛后得到氧化铝包覆的三元材料Al₂O₃@LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂。

[0075] 实施例5

[0076] 氢氧化物共沉淀法制备前驱体Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}(OH)₂,然后前驱体与Li₂CO₃按Li与金属摩尔比1:1.05混合均匀,空气气氛下950℃烧结10h,破碎,过300目筛网得到LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂。

[0077] 溶剂热法制备ZIF-7:将重量比3.54:1的ZnNO₃·6H₂O和有机配体苯并咪唑室温下溶于盛有DMF的广口瓶中,混合均匀密封后,放置在程序升温炉中,130℃反应24h后固液分离,氯仿洗涤固体后于真空条件下150℃干燥10h,得到碳和金属Zn氧化物前驱物ZIF-7。

[0078] 按照金属氧化物与LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂的质量比为0.8%:1将制备的LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂与ZIF-7加入球磨罐中,加入与LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂质量比为0.5:1的中小球,中小球质量比为1:1,600rpm转速下混合4h得到均匀混合的粉末状混合物。

[0079] 将上述粉末状混合物置于匣钵中,放入马弗炉,通入氮气,2h后开启加热,750℃烧结6h,过筛后得到碳和氧化锌包覆的三元材料C/ZnO@LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₃,其中复合包覆物

相对于三元正极材料的质量比例为1.18%。

[0080] 实施例6

[0081] 与实施例1不同之处在于,将上述粉末状混合物置于匣钵中,放入马弗炉,通入氩气置换其中的空气,2h后开启加热,300℃烧结10h,过筛后得到碳和氧化钛包覆的三元材料C/TiO₂@LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂,其中复合包覆物相对于三元正极材料的质量比例为3.14%。

[0082] 实施例7

[0083] 与实施例1不同之处在于,将上述粉末状混合物置于匣钵中,放入马弗炉,通入氩气置换其中的空气,2h后开启加热,800℃烧结4h,过筛后得到碳和氧化钛包覆的三元材料C/TiO₂@LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂,其中复合包覆物相对于三元正极材料的质量比例为3.14%。

[0084] 实施例8

[0085] 与实施例1不同之处在于,按照与实施例1相同的顺序将金属氧化物与LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂的质量比为5.0%:1将上述Ti-MIL-125和LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂加入乙醇中形成混合液,乙醇与LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂的重量比为2:1,80℃下搅拌混合液直至蒸干得到初混物,将初混物放入真空干燥箱,80℃下干燥8h,得到混合均匀的粉末状混合物,其中复合包覆物相对于三元正极材料的质量比例为7.84%。

[0086] 实施例9

[0087] 与实施例1不同之处在于,按照与实施例1相同的顺序将金属氧化物与LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂的质量比为0.05%:1将上述Ti-MIL-125和LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂加入乙醇中形成混合液,乙醇与LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂的重量比为2:1,80℃下搅拌混合液直至蒸干得到初混物,将初混物放入真空干燥箱,80℃下干燥8h,得到混合均匀的粉末状混合物,其中复合包覆物相对于三元正极材料的质量比例为0.08%。

[0088] 实施例10

[0089] 与实施例1不同之处在于,按照与实施例1相同的顺序将金属氧化物与LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂的质量比为5.3%:1将上述Ti-MIL-125和LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂加入乙醇中,乙醇与LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂的重量比为2:1,80℃下搅拌混合液直至蒸干得到初混物,将初混物放入真空干燥箱,80℃下干燥8h,得到混合均匀的粉末状混合物,其中复合包覆物相对于三元正极材料的质量比例为8.31%。

[0090] 对比例5

[0091] 氢氧化物共沉淀法制备前驱体Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}(OH)₂,然后将前驱体与Li₂CO₃按Li与金属摩尔比1:1.05混合均匀,空气气氛下950℃烧结10h,破碎,过300目筛网得到LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂。

[0092] 溶剂热法制备HKUST-1:将Cu(NO₃)₂·3H₂O溶于去离子水中,有机配体均苯三甲酸溶于乙醇中,分别超声混合均匀得到透明的混合溶液。将两种溶液混合均匀,加入到聚四氟乙烯衬里不锈钢反应釜中110℃反应24h,固液分离,洗涤后放入真空干燥箱110℃干燥12h,100℃下减压干燥6h,得到碳和金属Cu氧化物前驱物HKUST-1。

[0093] 按照与实施例1相同的顺序将金属氧化物与LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂的质量比为2.0%:1将上述HKUST-1和LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂加入乙醇中形成混合液,乙醇与LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂的重量比为2:1,80℃下搅拌混合液直至蒸干得到初混物,将初混物放入真空干燥箱,80℃下干燥8h,得到混合均匀的粉末状混合物。

[0094] 将上述粉末状混合物置于匣钵中,放入马弗炉,通入氩气置换其中的空气,2h后开启加热,600℃烧结6h,过筛后得到产物C/Cu@LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂。因Cu²⁺的还原电势为0.3402V,高于-0.27V,故HKUST-1中的Cu在有机配体的还原下生成单质Cu,从而在三元材料中引入杂质,严重影响材料的电化学性能。

[0095] 本发明上述各实施例和对比例制备的材料采用日本理学型号为Ultima III X-射线衍射仪(Cu K α 靶)对材料进行XRD分析,电流40mA,电压40kV,扫描范围10°~80°,扫描速率8°/min。

[0096] 本发明制备的材料电性能按以下步骤测试:将制备的材料与导电剂SP,粘结剂PVDF按质量百分比95:2.5:2.5比例混合均匀,加入NMP(N-甲基吡咯烷酮)配置成浆料均匀涂在铝箔集流体上,烘干、压片,然后以金属锂为负极、聚丙烯微孔薄膜为隔膜,选择1mol/L LiPF₆的EC:DMC:EMC(质量比1:1:1)有机溶液作为电解液,在手套箱内组装成CR2025扣式电池。

[0097] 采用深圳新威尔(Neware)公司的电池充放电测试仪(型号BTS-5V/5mA)对组装的扣式CR2025电池进行恒流充放电测试。电池测试温度为25℃,电压范围3.0-4.3V,以0.2C充电,分别以0.2C、0.5C、1C、2C、5C放电测试倍率;电压范围3.0-4.5V,以1C/1C测试循环。

[0098] 图1为实施例1样品C/TiO₂@LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂和对比例2样品LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂的XRD图谱,即碳和金属氧化物复合包覆NCM523前后样品的XRD图谱。结果显示,由于C/TiO₂@LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂复合材料的各衍射曲线,既没有出现新的衍射峰,也未发生衍射角的偏移,说明C/TiO₂包覆只发生在LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂材料的表面,并未破坏材料晶体结构。此外,可以比较清楚的看到各样品(018)/(110)峰分裂明显,说明包覆材料纯度高,结晶性能好,层状结构完整;(003)处峰强度与(104)处峰强度比I(003)/I(104)大于1.2,表明包覆前后材料的阳离子的混排程度都较低,说明包覆不影响材料的晶体结构。

[0099] 为研究碳和金属氧化物复合包覆对三元材料电性能的影响,利用深圳新威尔(Neware)公司的电池充放电测试仪(型号BTS-5V/5mA)于4.3V-3.0V电压范围测试不同倍率下的容量,4.5V-3.0V电压范围测试25℃常温1C/1C循环性能。对比例2未包覆样品LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂的0.2C放电比容量为168.5mAh/g。经碳和金属氧化物复合包覆改性的实施例1中C/TiO₂@LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂的0.2C放电比容量提升为171.5mAh/g,常规TiO₂包覆的TiO₂@LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂的0.2C放电比容量增加为169.2mAh/g。这是因为碳和金属氧化物复合包覆层的存在,抑制了材料晶粒的生长,使电极颗粒尺寸较小,电荷传递阻力减小;此外,碳自身亦是电荷的良好导体。这两方面因素都能促进电荷传递,减小内部极化,从而获得更高的放电比容量。

[0100] 实施例1、对比例1和对比例2制备样品1.0C/0.2C、2.0C/0.2C和5.0C/0.2C倍率性能如表1所示,经碳和金属氧化物复合包覆的三元材料在高倍率5C下较未包覆样品提升6%,倍率性能改善明显。这是因为碳和金属氧化物复合包覆层均匀的分布和无定形结构促使加快锂离子传输动力学,从而使倍率性能更加优秀。

[0101] 图2是实施例1碳和金属氧化物复合包覆C/TiO₂@LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂、对比例1常规TiO₂包覆的TiO₂@LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂和对比例2未包覆样品LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂在1C/1C的100次充放电的循环曲线。由图2可知,复合包覆材料在1C循环100次容量保持率为95.8%,高于单一组分TiO₂包覆的90.9%,远高于未包覆材料的82.5%。循环性能改善的原因是复合包

覆物保护正极材料的表面,抑制正极材料和电解液的副反应,减小电荷转移阻抗及循环过程中阻抗的增加,且能够稳定正极材料的晶体结构,循环寿命得以改善。此外,碳/金属氧化物复合包覆层是非晶态,能提升材料的导电率,且锂离子在非晶态中的扩散系数远大于其在晶格中的扩散系数;因包覆层的存在增大了反应时的局部锂离子的传质推动力,从而增加锂离子的嵌入和脱出速率。由此可见,本申请的包覆后的三元正极材料在充放电过程中结构更稳定,极化更小,可逆性更高,电池的循环性能必然更加出色。

[0102] 同样地,实施例2-10及对比例的0.2C放电容量,倍率性能和100周循环容量保持率详见于表1。结果表明,经碳和金属氧化物复合包覆的三元正极材料放电容量、倍率性能和循环容量保持率均得到提升。

[0103] 表1

[0104]

| 电性能测试 | | 容量 | 倍率 | | | 循环 |
|-------|--|-------|-----------|-----------|-----------|------------|
| 序号 | 样品名称 | 0.2C | 1.0C/0.2C | 2.0C/0.2C | 5.0C/0.2C | 1C/1C@100周 |
| | 单位 | mAh/g | % | % | % | % |
| 实施例1 | C/TiO ₂ @LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂ | 171.5 | 94.5 | 91.9 | 79.5 | 95.8 |
| 对比例1 | TiO ₂ @LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂ | 169.2 | 93.2 | 90.6 | 76.1 | 90.9 |
| 对比例2 | LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂ | 168.5 | 92.9 | 90.3 | 73.6 | 82.5 |
| 对比例3 | TiO ₂ @LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂ | 166.8 | 93.0 | 90.8 | 73.7 | 83.1 |
| 实施例2 | C/ZrO ₂ @LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂ | 170.6 | 94.1 | 91.4 | 79.1 | 95.4 |
| 实施例3 | C/Al ₂ O ₃ @LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂ | 172.3 | 95.2 | 92.3 | 79.9 | 96.7 |

| | | | | | | | |
|--------|-----------|--|-------|------|------|------|------|
| [0105] | 实施 例4 | C/Al ₂ O ₃ @ LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂ | 182.6 | 93.4 | 89.9 | 78.5 | 92.5 |
| | 对比 例4 | Al ₂ O ₃ @ LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂ | 180.4 | 92.6 | 88.8 | 75.6 | 77.8 |
| | 实施 例5 | C/ZnO@ LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₃ | 169.7 | 93.5 | 90.8 | 78.6 | 94.3 |
| | 实施 例6 | C/TiO ₂ @LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂ | 172.1 | 94.4 | 92.0 | 79.8 | 95.4 |
| | 实施 例7 | C/TiO ₂ @LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂ | 169.0 | 94.3 | 91.7 | 78.9 | 94.0 |
| | 实施 例8 | C/TiO ₂ @LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂ | 168.6 | 93.8 | 91.1 | 78.0 | 97.2 |
| | 实施 例9 | C/TiO ₂ @LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂ | 168.7 | 94.0 | 91.3 | 79.2 | 87.1 |
| | 实施 例10 | C/TiO ₂ @LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂ | 162.6 | 92.7 | 90.5 | 76.1 | 93.1 |
| | 对比 例5 | C/Cu @LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂ | 167.9 | 92.3 | 89.1 | 72.7 | 55.4 |

[0106] 根据表1中的数据可以看出,本申请的碳-金属氧化物的复合物包覆的三元正极材料的放电容量、倍率性能和循环容量保持率均得到提升。根据实施例9和对比例2的比较可以看出,当利用碳-金属氧化物的复合物包覆后,即使金属氧化物的含量的较低但是也能够提升三元正极材料的放电容量、倍率性能和循环容量,只不过其提升效果不如金属氧化物含量较多的情况。

[0107] 从以上的描述中,可以看出,本发明上述的实施例实现了如下技术效果:

[0108] 由于本申请的复合包覆物包含了碳-金属氧化物的复合物,综合碳包覆和金属氧化物的各自优势,比如由于碳拥有多孔特性,因此利用其包覆能够有效提高材料的电子导电率和离子扩散系数、减少团聚,同时还能够有效阻止电解液对正极材料的侵蚀,稳定材料的结构,提高了材料的电子电导率、倍率性能、循环性能,因此保证了Li⁺在材料表面的快速传输和电化学活性;无定形金属氧化物包覆减少电极材料与电解液的副反应,提高离子电导性,最大限度的提升了三元正极材料的综合性能。

[0109] MOFs (Metal-Organic Frameworks, 金属-有机框架材料) 是由有机配体和金属离子或团簇通过配位键自组装形成的具有分子内孔隙的有机-无机杂化材料。MOFs衍生的杂化微纳结构由于不同组分之间的协同效应而与其各自的对应物相比表现出增强的性能,有利于改善三元正极材料基体存在的问题;将其与三元正极材料基体的混合物在氮气气氛或惰性气氛下进行烧制时,其中的有机配体的碳元素同金属元素一起被保留,形成了碳-金属氧化物的复合物以包覆三元正极材料。所得到的包覆后的锂电池三元正极材料,综合碳包覆和金属氧化物的各自优势,比如由于碳拥有多孔特性,因此利用其包覆能够有效提高材

料的电子导电率和离子扩散系数、减少团聚,同时还能够有效阻止电解液对正极材料的侵蚀,稳定材料的结构,提高了材料的电子电导率、倍率性能、循环性能,因此保证了 Li^+ 在材料表面的快速传输和电化学活性;无定形金属氧化物包覆减少电极材料与电解液的副反应,提高离子电导性,最大限度的提升了三元正极材料的综合性能。

[0110] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

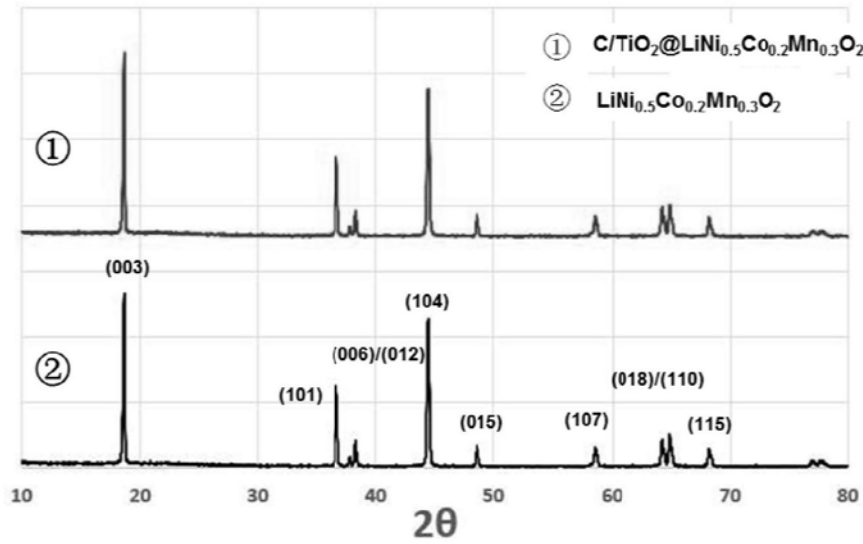


图1

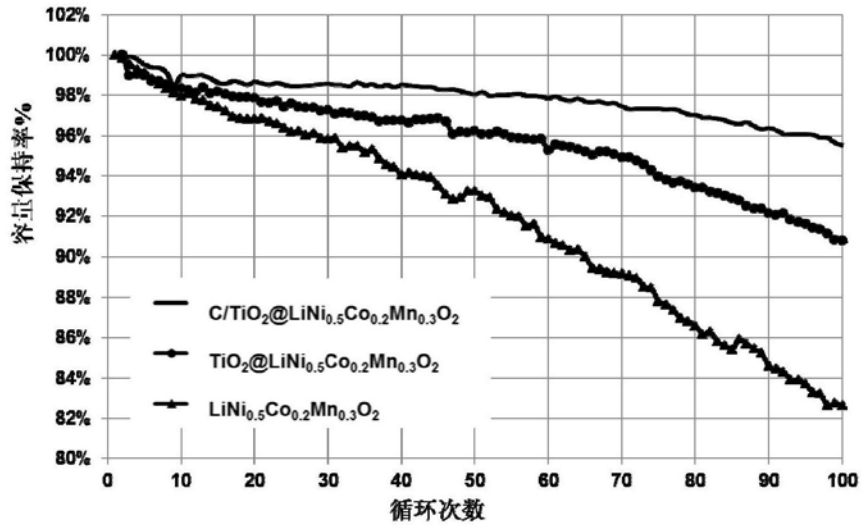


图2