



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112018345 A

(43) 申请公布日 2020.12.01

(21) 申请号 202010673140.0

H01M 10/052 (2010.01)

(22) 申请日 2020.07.14

C01G 51/00 (2006.01)

(71) 申请人 桑顿新能源科技(长沙)有限公司
地址 410013 湖南省长沙市高新开发区尖山路39号长沙中电软件园总部大楼G0232室

(72) 发明人 陈敏 唐泽勋 商士波

(74) 专利代理机构 长沙楚为知识产权代理事务所(普通合伙) 43217

代理人 李大为

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

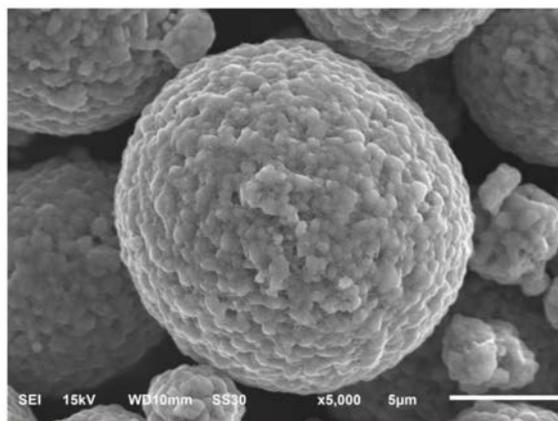
权利要求书1页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

高镍复合正极材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及一种高镍复合正极材料及其制备方法和应用,所述高镍复合正极材料包括:锂镍基过渡金属氧化物;以及式I表示的复合氧化物,包覆在所述锂镍基过渡金属氧化物表面上: $A_{1-x}B_xCO_{3-z}$ (I);其中,式I中的A选自稀土元素,B选自碱土金属元素,C选自一种过渡金属元素或多种过渡金属元素的组合,且 $0.05 < x \leq 0.4$, $0.02 < z < 0.2$ 。本发明提供的高镍复合正极材料,通过在锂镍基过渡金属氧化物的表面上包覆复合氧化物,使其具有良好的电子和二次传输能力;而且在用于锂二次电池中,可以提高锂二次电池的循环性能和倍率性能。



1. 一种高镍复合正极材料,其特征在于,包括:
锂镍基过渡金属氧化物;以及
式I表示的复合氧化物,包覆在所述锂镍基过渡金属氧化物表面上:
 $A_{1-x}B_xCO_{3-z}$ (I);
其中,式I中的A选自稀土元素,B选自碱土金属元素,C选自一种过渡金属元素或多种过渡金属元素的组合,且 $0.05 < x \leq 0.4$, $0.02 < z < 0.2$ 。
2. 根据权利要求1所述的高镍复合正极材料,其特征在于,所述式I中的A选自La,B选自Sr,C选自Co和Fe的组合。
3. 根据权利要求2所述的高镍复合正极材料,其特征在于,所述式I为:
 $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-z}$;
其中, $0.05 < x \leq 0.4$, $0 < y \leq 0.9$, $0.02 < z < 0.2$ 。
4. 根据权利要求1所述的高镍复合正极材料,其特征在于,所述复合氧化物的粒径为20-200nm。
5. 根据权利要求1所述的高镍复合正极材料,其特征在于,所述复合氧化物的包覆量为0.1-2%。
6. 根据权利要求1-5任一项所述的高镍复合正极材料,所述锂镍基过渡金属氧化物如式II所示:
 $LiNi_\sigma Co_\lambda Mn_{1-\sigma-\lambda}O_2$ (II);
其中, $0.6 \leq \sigma < 1$, $0 < \lambda < 0.4$ 。
7. 根据权利要求6所述的高镍复合正极材料,其特征在于,所述锂镍基过渡金属氧化物选自 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ 、 $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ 和 $LiNi_{0.85}Co_{0.1}Mn_{0.05}O_2$ 中的至少一种;
所述复合氧化物选自 $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{2.9}$ 、 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{2.85}$ 和 $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.3}Fe_{0.7}O_{2.93}$ 中的至少一种。
8. 一种权利要求1-7任一项所述高镍复合正极材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:
将所述锂镍基过渡金属氧化物与所述复合氧化物进行混合,得到混合物;
将所述混合物进行烧结,得到所述高镍复合正极材料。
9. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于,所述混合为无重力混合,且所述混合的时间为0.5-4h;所述烧结的温度为300-800℃,所述烧结的时间为4-12h。
10. 一种锂二次电池,其特征在于,所述锂二次电池包括:
正极,所述正极包含权利要求1-7任一项所述的高镍复合正极材料;
负极;以及
在正极和负极之间的电解液和隔膜。

高镍复合正极材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及锂二次电池技术领域,尤其涉及一种高镍复合正极材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 锂二次电池由于具有高电压、高比能量、循环性能好等优点,在电子产品、医疗产品及可穿戴产品等领域得到广泛的应用。随着上述产品与人们的社会生活关系变得更加紧密,对锂二次电池的电化学性能要求也越来越高。而正极活性材料作为锂二次电池的重要组成部分,能够在电池充放电过程中提供向正负极往复移动的锂离子,因此,正极活性材料对改善锂二次电池电化学性能至关重要。

[0003] 镍钴锰(NCM)三元正极活性材料由于具有高比容量、长循环寿命、低毒和廉价等特点,使其成为锂二次电池中应用最为广泛的正极活性材料。中国专利申请号为CN201911251189.0、发明名称为一种具有复合包覆层的高镍正极材料及其制备方法中记载,将纳米材料包覆的高镍正极材料与溶有可溶性锂化合物的去二次水及可溶性磷酸盐混合,搅拌均匀,真空抽滤,再经窑炉烘干返烧,冷却,破碎,过筛后得具有复合包覆层的高镍正极材料,该正极材料具有循环性能好及热稳定性好等优点。

[0004] 然而,上述高镍正极材料在充放电过程中,尤其在高温下,容易产生氧气,进而使材料的结构发生改变,影响其循环性能和倍率性能,并进一步限制其应用。

发明内容

[0005] 鉴于上述问题,本发明提供了一种高镍复合正极材料及其制备方法和应用,将锂镍基过渡金属氧化物与包覆在锂镍基过渡金属氧化物表面上的复合氧化物作为正极活性材料,在应用于锂二次电池充放电过程中时,可以抑制氧气的产生,避免材料发生相变,进而提高其循环性能和倍率性能。

[0006] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0007] 本发明的第一个方面提供了一种高镍复合正极材料,包括:

[0008] 锂镍基过渡金属氧化物;以及

[0009] 式I表示的复合氧化物,包覆在所述锂镍基过渡金属氧化物表面上:

[0010] $A_{1-x}B_xCO_{3-z}$ (I);

[0011] 其中,式I中的A选自稀土元素,B选自碱土金属元素,C选自一种过渡金属元素或多种过渡金属元素的组合,且 $0.05 < x \leq 0.4$, $0.02 < z < 0.2$ 。

[0012] 在一些可选的实施方案中,所述式I中的A选自La,B选自Sr,C选自Co和Fe的组合。

[0013] 在一些可选的实施方案中,所述式I为:

[0014] $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-z}$;

[0015] 其中, $0.05 < x \leq 0.4$, $0 < y \leq 0.9$, $0.02 < z < 0.2$ 。

[0016] 在一些可选的实施方案中,所述复合氧化物的粒径为20-200nm。

- [0017] 在一些可选的实施方案中,所述复合氧化物的包覆量为0.1-2%。
- [0018] 在一些可选的实施方案中,所述锂镍基过渡金属氧化物如式II所示:
- [0019] $\text{LiNi}_\sigma\text{Co}_\lambda\text{Mn}_{1-\sigma-\lambda}\text{O}_2$ (II);
- [0020] 其中, $0.6 \leq \sigma < 1, 0 < \lambda < 0.4$ 。
- [0021] 在一些可选的实施方案中,所述锂镍基过渡金属氧化物选自 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 中的至少一种;
- [0022] 所述复合氧化物选自 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{2.9}$ 、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{2.85}$ 和 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{2.93}$ 中的至少一种。
- [0023] 本发明的第二个方面提供了一种上述任一实施方案中所述高镍复合正极材料的制备方法,包括如下步骤:
- [0024] 将所述锂镍基过渡金属氧化物与所述复合氧化物进行混合,得到混合物;
- [0025] 将所述混合物进行烧结,得到所述高镍复合正极材料。
- [0026] 在一些可选的实施方案中,所述混合为无重力混合,且所述混合的时间为0.5-4h;所述烧结的温度为300-800℃,所述烧结的时间为4-12h。
- [0027] 本发明的第三个方面提供一种锂二次电池,所述锂二次电池包括:
- [0028] 正极,所述正极包含上述任一实施方案中所述的高镍复合正极材料;
- [0029] 负极;以及
- [0030] 在正极和负极之间的电解液和隔膜。
- [0031] 本发明的实施方案,至少具有如下优点:
- [0032] 1) 本发明提供的高镍复合正极材料,可以抑制正极在充放电过程中氧气的产生,避免了材料发生相变,进而提高锂二次电池的循环性能和倍率性能。
- [0033] 2) 本发明提供的上述高镍复合正极材料的制备方法,简单可控,适合工业化生产。
- [0034] 3) 发明提供的锂二次电池,由于该锂二次电池的正极包含上述高镍复合正极材料,因此,锂二次电池具有较好的循环性能和倍率性能。

附图说明

- [0035] 图1为本申请实施例1制备的高镍复合正极材料的扫描电镜(SEM)图。

具体实施方案

[0036] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合本发明的实施例,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

- [0037] 本发明首先提供一种高镍复合正极材料,包括:
- [0038] 锂镍基过渡金属氧化物;
- [0039] 式I表示的复合氧化物,包覆在所述锂镍基过渡金属氧化物表面上:
- [0040] $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{CO}_{3-z}$ (I);
- [0041] 其中,式I中的A选自稀土元素,B选自碱土金属元素,C选自一种过渡金属元素或多种过渡金属元素的组合,且 $0.05 < x \leq 0.4, 0.02 < z < 0.2$ 。

[0042] 本发明提供的高镍复合正极材料用于锂二次电池中,可以改善锂二次电池的循环性能和倍率性能。发明人基于此现象进行分析,认为可能:式I表示的复合氧化物在锂二次电池充放电的过程中,会在锂镍基过渡金属氧化物表面上产生大量带有正电荷的氧空位,而这些氧空位会聚集形成势阱,该势阱容易捕获氧离子,进而抑制了氧气的产生,避免正极活性材料发生相变,从而实现改善锂二次电池的循环性能和倍率性能。

[0043] 为了能够提高电池的能量密度,现有方法中通常提高NCM三元正极活性材料中镍的摩尔百分含量。然而,镍含量的增加会导致电池的循环性能及倍率性能变差。在本实施例中,锂镍基过渡金属氧化物中镍的摩尔百分含量一般控制在60%以上,由于该锂镍基过渡金属氧化物表面上包覆了式I的复合氧化物,进而在提高锂二次电池的能量密度的同时,还能提高其循环性能和倍率性能。

[0044] 示例性的,锂镍基过渡金属氧化物中镍的摩尔百分含量可以但不限于为60%、65%、70%、75%、80%、85%和90%。对于镍的具体含量,可以根据实际应用进行选择。

[0045] 在本实施例中,对于锂镍基过渡金属氧化物中其他元素的摩尔百分含量不做特别限定,只要各元素的摩尔百分含量之和为100%即可。

[0046] 在本发明一种可选的实施方案中,锂镍基过渡金属氧化物中过渡金属可以选自Ti、Co、Al、Cu、Fe、Mg、B、Cr、Zr、Zn、Mn或它们的组合。在本发明的具体实施方案中,上述过渡金属选自Co和Mn。

[0047] 进一步的,锂镍基过渡金属氧化物为式II所示的化合物:

[0048] $\text{LiNi}_\sigma\text{Co}_\lambda\text{Mn}_{1-\sigma-\lambda}\text{O}_2$ (II);

[0049] 其中, $0.6 \leq \sigma < 1, 0 < \lambda < 0.4$ 。

[0050] 在式II中,示例性的, σ 的取值可以但不限于为0.6、0.65、0.7、0.75、0.8、0.85、0.9、0.95, λ 的取值可以但不限于为0.1、0.15、0.2、0.25、0.3、0.35。

[0051] 在本发明一种可选的实施方案中,锂镍基过渡金属氧化物可以由上述取值任意组合得到。在本发明的具体实施方案中, σ 取值为0.6、0.8、0.85, λ 取值为0.1、0.2,即,锂镍基过渡金属氧化物可以但不限于为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 。

[0052] 在本发明提供的高镍复合正极材料中,包覆在上述锂镍基过渡金属氧化物表面上的复合氧化物,可以为锂镍基过渡金属氧化物与电解液提供足够的反应面积,而且还可以在锂镍基过渡金属氧化物表面上形成氧空位以抑制氧气的产生,进而有助于改善锂二次电池的循环性能和倍率性能。

[0053] 在本发明的实施例中,式I中的A选自稀土金属,该稀土金属可以为镧系元素或镧系元素之间的组合。具体的,该镧系元素为镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钷(Pm)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)和镱(Lu)。

[0054] 式I中的B选自碱土金属元素,具体的,碱土金属元素为铍(Be)、镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)、镭(Ra)。

[0055] 式I中的C选自一种过渡金属元素或多种过渡金属元素的组合,其中,过渡金属元素可以为钪(Sc)、钛(Ti)、钒(V)、锰(Mn)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)和锌(Zn)。

[0056] 在本发明的一种可选的实施方案中,式I中的A选自La,B选自Sr,C选自Co和Fe的组合时,形成具有如下通式的复合氧化物可以进一步改善锂二次电池的循环性能和倍率性

能。

[0057] $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-z}$;

[0058] 其中, $0.05 < x \leq 0.4$, $0 < y \leq 0.9$, $0.02 < z < 0.2$ 。

[0059] 示例性的,在复合氧化物的通式中,x的取值可以但不限于为0.1、0.2、0.3、0.4,y的取值可以但不限于为0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9,z的取值可以但不限于为0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.09、0.1、0.11、0.12、0.13、0.14、0.15、0.16、0.17、0.18、0.19。

[0060] 在本发明一种可选的实施方案中,复合氧化物可以由上述取值任意组合得到。在本发明的具体实施方案中,x取值为0.2、0.3,y取值为0.7、0.8,z取值为0.07、0.1、0.15,即,复合氧化物可以但不限于为 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{2.9}$ 、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{2.85}$ 和 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{2.93}$ 。

[0061] 发明人经实验研究发现,Sr的掺杂量可以影响氧空位的形成,进而影响电池的循环性能和倍率性能。当x的取值低于上述范围时,则会导致无法形成足够多的氧空位,进而不能有效的抑制氧气的产生,从而使电池的循环性能和倍率性能下降;当x的取值超出上述范围时,则会形成过量的氧空位,进而导致复合氧化物的导电性能下降,从而致使锂二次电池的循环性能和倍率性能下降。

[0062] 在本发明一种可选的实施方案中,复合氧化物的粒径为20-200nm,可以进一步提高锂二次电池的循环性能和倍率性能。

[0063] 此外,复合氧化物的包覆量也可以促进改善锂二次电池的循环性能和倍率性能。在一种可选的实施方案中,复合氧化物的包覆量为0.1-2%,即包覆在锂镍基过渡金属氧化物表面上的复合氧化物质量为该锂镍基过渡金属氧化物质量的0.1-2%。

[0064] 示例性的,复合氧化物的包覆量可以但不限于为0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%、0.7%、0.8%、0.9%、1%、1.1%、1.2%、1.3%、1.4%、1.5%、1.6%、1.7%、1.8%、1.9%、2%。在本发明的具体实施方案中,复合氧化物的包覆量为0.1%、0.5%、1%。

[0065] 本发明的第二个方面提供了上述任一实施方案中高镍复合正极材料的制备方法,包括如下步骤:

[0066] 1) 将锂镍基过渡金属氧化物与复合氧化物进行混合,得到混合物;

[0067] 其中,锂镍基过渡金属氧化物为式II所示的化合物: $\text{LiNi}_\sigma\text{Co}_\lambda\text{Mn}_{1-\sigma-\lambda}\text{O}_2$ (II), $0.6 \leq \sigma < 1$, $0 < \lambda < 0.4$ 。

[0068] 上述锂镍基过渡金属氧化物可以通过如下方法制备得到,或直接购买获得,该方法具体如下:

[0069] 将含有过渡金属的前驱体与锂源(例如氢氧化锂、碳酸锂等)按一定摩尔比混合,在含氧气氛(如空气、氧气等)或惰性气氛(如氩气等)中烧结,得到锂镍基过渡金属氧化物。

[0070] 2) 将混合物进行烧结,得到高镍复合正极材料。

[0071] 在具体操作中,步骤1)中锂镍基过渡金属氧化物与复合氧化物的混合可以在无重力混合釜中进行无重力混合,且混合的时间为0.5-4h,以使锂镍基过渡金属氧化物与复合氧化物;步骤2)中,烧结温度为300-800℃,烧结的时间为4-12h。

[0072] 本发明提供的高镍复合正极材料的制备方法,简单可控,适合工业化生产。

[0073] 本发明的第三个方面提供了一种正极,该正极包含上述任一实施方案中的高镍复

合正极材料或上述任一实施方案中制备方法制得的高镍复合正极材料。

[0074] 本发明的第四个方面提供了一种锂二次电池,该锂二次电池包括:上述实施方案中的正极、负极以及在正极和负极之间的电解液和隔膜。

[0075] 在本发明提供的锂二次电池中,正极具体包括正极集流体和设置在正极集流体表面的正极膜片。其中,正极集流体可以是本领域技术人员所熟知的集流体,例如金属箔。具体的,该金属箔可以选自铜、铝、镍、钛、铁、银、金或它们的合金。在本发明的具体实施过程中,正极集流体选自铝箔。正极膜片由上述高镍复合正极材料、导电剂和粘结剂形成。

[0076] 在制备正极时,可以将上述实施方案中的高镍复合正极材料与导电剂和粘结剂分散在溶剂中,充分搅拌混合形成均匀的正极浆料;将正极浆料均匀涂覆在正极集流体上,经干燥、辊压和分切后,得到正极。

[0077] 在本发明的一些可选实施方式中,导电剂选自炭黑、乙炔黑、石墨烯、科琴黑和碳纤维中的至少一种。

[0078] 粘结剂选自聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚乙烯醇、羧甲基纤维素、羟丙基纤维素、二乙酰基纤维素、聚氯乙烯、羧化聚氯乙烯、含环氧乙烷的聚合物、聚乙烯吡咯烷酮、聚氨酯中的至少一种。

[0079] 在本发明提供的锂二次电池中,负极采用金属箔,该金属箔可以选自铜、铝、镍、钛、铁、银、金、锂或它们的合金。在本发明的具体实施过程中,金属箔为金属锂箔。

[0080] 此外,负极还可以设置导电层,该导电层由导电剂与粘结剂形成。具体的,导电剂选自自然石墨、人造石墨、炭黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维和石墨烯中的至少一种。

[0081] 粘结剂选自羧甲基纤维素钠、丁苯橡胶、聚氯乙烯、羧化聚氯乙烯、聚氟乙烯、含环氧乙烷的聚合物、聚乙烯吡咯烷酮、聚氨酯、聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺酰亚胺、聚乙烯醇、聚丙烯酸钠中的至少一种。

[0082] 在制备负极时,可以将导电剂与粘结剂分散在适量的去离子水中,充分搅拌混合形成均匀的负极浆料;将负极浆料均匀涂覆在金属箔上,经过烘干、辊压和分切,得到负极。

[0083] 关于本发明锂离子二次中的电解液并没有特别限定,可以是本领域技术人员所熟知的电解液,例如非水电解液。在本发明的一些可选实施方案中,非水电解液包括电解质和有机溶剂。

[0084] 在本发明的具体实施过程中,电解质可以选择锂盐,该锂盐包括六氟磷酸锂(LiPF_6)、二氟磷酸锂、四氟硼酸锂、六氟砷酸锂、高氯酸锂、双氟磺酰亚胺锂、双三氟甲烷磺酰亚胺锂、双草酸硼酸锂和二氟草酸硼酸锂中的至少一种。

[0085] 有机溶剂选自碳酸乙烯酯(简称EC)、碳酸丙烯酯、碳酸亚丁酯、 γ -丁内酯和碳酸亚戊酯、碳酸二甲酯(简称DMC)、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯和碳酸甲乙酯。羧酸酯可以但不限于为丁酸乙酯、丁酸甲酯、丙酸丙酯、丙酸乙酯、丙酸甲酯、乙酸乙酯和乙酸甲酯中的至少一种。

[0086] 此外,上述非水电解液中还可以加入添加剂,用于提高锂二次电池的电化学性能。该添加剂可以为本领域技术人员所熟知的添加剂,示例性的,添加剂可以选自SEI膜成膜添加剂、阻燃添加剂、防过充添加剂和导电添加剂中的至少一种。

[0087] 关于本发明锂离子二次中的隔膜材料并没有特别限定,可以是本领域技术人员所熟知的隔膜材料,例如,隔膜的材料可以选自聚丙烯隔膜、聚乙烯隔膜或聚偏二氟乙烯隔膜

中的一种。

[0088] 本发明对锂二次电池的形态不做特别限定,其形态可以是纽扣型、圆筒型、方型等。

[0089] 以下,通过具体实施例对本发明的高镍复合正极材料及其制备方法和锂二次电池(扣式电池)进行详细的介绍。

[0090] 如无特别说明,以下实施例和对比例中所用化学材料及仪器,均为常规化学材料及常规仪器,均可商购获得。

[0091] 实施例1

[0092] 本实施例提供的高镍复合正极材料的制备方法,包括如下步骤:

[0093] 1) 将 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 和氢氧化锂混合均匀后,在氧气气氛下于 810°C 烧结12h,自然冷却后,制得锂镍基过渡金属氧化物 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$;其中Li:(Ni+Co+Mn)的摩尔比为1.03:1;

[0094] 2) 将 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 与 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{2.9}$ 加入到无重力混合釜中混合1h,使锂镍基过渡金属氧化物与复合氧化物均匀混合,得到混合物;其中, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 与 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{2.9}$ 的质量比为1000:1, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{2.9}$ 的粒径约为30nm;

[0095] 3) 将上述混合物于 600°C 烧结6h后取出,经过筛处理,得到高镍复合正极材料,该材料可表示为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2@ \text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{2.9}$;其中, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{2.9}$ 的包覆量为0.1%。

[0096] 图1为实施例1制备的高镍复合正极材料的SEM图,从图1可知,高镍复合正极材料成球状,且粒径约为 $15\mu\text{m}$ 。

[0097] 本实施例还提供了扣式电池(型号为CR2032)的制备方法,具体步骤如下:

[0098] 1) 正极极片的制备:将实施例1制备的高镍复合正极材料与乙炔黑、粘结剂按质量比为88:6:6的比例配制成糊状的正极浆料;

[0099] 将上述浆料均匀涂覆铝箔上,再将该铝箔置于真空干燥箱中, 100°C 下干燥12h后,于20MPa下压实得到正极极片;其中,该正极极片上负载的活性材料的量为 $4\text{--}5\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$;

[0100] 2) 将上述正极极片放置于扣式电池的下盖中,并在正极极片上放置隔膜(型号为cele-gard2300),向其中注入电解液 $300\mu\text{l}$,其中,该电解液是在碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC)的体积比为1:1的溶剂中,将浓度为 1mol/L 的 LiPF_6 溶解于上述溶剂中的溶液。

[0101] 3) 使用金属锂作为负极,将金属锂放置在隔膜上侧,隔着密封垫盖上上盖,用铆接机进行铆接,得到扣式电池。

[0102] 需要说明的是,上述电池的组装需在氩气气氛的手套箱内进行。

[0103] 实施例2

[0104] 本实施例提供的高镍复合正极材料的制备方法,包括如下步骤:

[0105] 1) 将 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 和氢氧化锂混合均匀后,在氧气气氛下于 880°C 烧结10h,自然冷却后,制得锂镍基过渡金属氧化物 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$;其中Li:(Ni+Co+Mn)的摩尔比为1.06:1;

[0106] 2) 将 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 与 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{2.85}$ 加入到无重力混合釜中混合1.5h,使锂镍基过渡金属氧化物与复合氧化物均匀混合,得到混合物;其中, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 与 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{2.85}$ 的质量比为1000:1, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{2.85}$ 的

粒径约为20nm;

[0107] 3) 将上述混合物于630℃烧结6h后取出,经过筛处理,得到高镍复合正极材料,该材料可表示为 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2@ \text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{2.85}$;其中, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{2.85}$ 的包覆量为0.5%。

[0108] 本实施例提供的扣式电池的制备方法与实施例1基本相同,不同的地方在于:正极活性材料采用实施例2制备的高镍复合正极材料。

[0109] 实施例3

[0110] 本实施例提供的高镍复合正极材料的制备方法,包括如下步骤:

[0111] 1) 将 $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 和氢氧化锂混合均匀后,在氧气气氛下于785℃烧结15h,自然冷却后,制得锂镍基过渡金属氧化物 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$;其中Li:(Ni+Co+Mn)的摩尔比为1.02:1;

[0112] 2) 将 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 与 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{2.93}$ 加入到无重力混合釜中混合1.5h,使锂镍基过渡金属氧化物与复合氧化物均匀混合,得到混合物;其中, $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 与 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{2.93}$ 的质量比为100:1, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{2.93}$ 的粒径约为50nm;

[0113] 3) 将上述混合物于630℃烧结6h后取出,经过筛处理,得到高镍复合正极材料,该材料可表示为 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2@ \text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{2.93}$;其中, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{2.93}$ 的包覆量为1%。

[0114] 本实施例提供的扣式电池的制备方法与实施例1基本相同,不同的地方在于:正极活性材料采用实施例3制备的高镍复合正极材料。

[0115] 对比例1

[0116] 本对比例提供的高镍复合正极材料的制备方法,包括如下步骤:

[0117] 1) 将 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 和氢氧化锂混合均匀后,在氧气气氛下于810℃烧结12h,自然冷却后,制得锂镍基过渡金属氧化物 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$;其中Li:(Ni+Co+Mn)的摩尔比为1.03:1;

[0118] 2) 将 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 与 $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{2.98}$ 加入到无重力混合釜中混合1h,使锂镍基过渡金属氧化物与复合氧化物均匀混合,得到混合物;其中, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 与 $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{2.98}$ 的质量比为1000:1, $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{2.98}$ 的粒径约为30nm;

[0119] 3) 将上述混合物于600℃烧结6h后取出,经过筛处理,得到高镍复合正极材料,该材料可表示为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2@ \text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{2.98}$;其中, $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{2.98}$ 的包覆量为0.1%。

[0120] 本对比例提供的扣式电池的制备方法与实施例1基本相同,不同的地方在于:正极活性材料采用对比例1制备的高镍复合正极材料。

[0121] 对比例2

[0122] 本对比例提供的高镍复合正极材料的制备方法,包括如下步骤:

[0123] 1) 将 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 和氢氧化锂混合均匀后,在氧气气氛下于810℃烧结12h,自然冷却后,制得锂镍基过渡金属氧化物 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$;其中Li:(Ni+Co+Mn)的摩尔比为1.03:1;

[0124] 2) 将 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 与 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{2.78}$ 加入到无重力混合釜中混合1h,使锂镍基过渡金属氧化物与复合氧化物均匀混合,得到混合物;其中, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 与 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{2.78}$ 的质量比为1000:1, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{2.78}$ 的粒径约为30nm;

[0125] 3) 将上述混合物于600℃烧结6h后取出,经过筛处理,得到高镍复合正极材料,该材料可表示为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2@ \text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{2.78}$;其中, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{2.78}$ 的包覆量为0.1%。

[0126] 本对比例提供的扣式电池的制备方法与实施例1基本相同,不同的地方在于:正极活性材料采用对比例2制备的高镍复合正极材料。

[0127] 对比例3

[0128] 本对比例提供的正极活性材料的制备方法,包括如下步骤:

[0129] 1) 将 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 和氢氧化锂混合均匀后,在氧气气氛下于810℃烧结12h,自然冷却后,制得锂镍基过渡金属氧化物 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$;其中Li:(Ni+Co+Mn)的摩尔比为1.03:1;

[0130] 2) 将上述 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 于600℃烧结6h后取出,经过筛处理,得到正极活性材料

[0131] 本对比例提供的扣式电池的制备方法与实施例1基本相同,不同的地方在于:正极活性材料采用对比例3制备的正极活性材料。

[0132] 对比例4

[0133] 本对比例提供的高镍复合正极材料的制备方法,包括如下步骤:

[0134] 1) 将 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 和氢氧化锂混合均匀后,在氧气气氛下于810℃烧结12h,自然冷却后,制得锂镍基过渡金属氧化物 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$;其中Li:(Ni+Co+Mn)的摩尔比为1.03:1;

[0135] 2) 将 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 与 TiO_2 加入到无重力混合釜中混合1h,使 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 与 TiO_2 均匀混合,得到混合物;其中,上述 TiO_2 可由中国专利公开号为CN109192969A记载的方法制备得到,该 TiO_2 具有氧空位,且粒径约为30nm; $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 与 TiO_2 的质量比为1000:1;

[0136] 3) 将上述混合物于600℃烧结处理6h后取出,过筛处理,得到高镍复合正极材料,该材料可表示为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2@ \text{TiO}_2$ 。

[0137] 本对比例提供的扣式电池的制备方法与实施例1基本相同,不同的地方在于:正极活性材料采用对比例4制备的高镍复合正极材料。

[0138] 对比例5

[0139] 本对比例提供的高镍复合正极材料的制备方法,包括如下步骤:

[0140] 1) 将 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 和氢氧化锂混合均匀后,在氧气气氛下于810℃烧结12h,自然冷却后,制得锂镍基过渡金属氧化物 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$;其中Li:(Ni+Co+Mn)的摩尔比为1.03:1;

[0141] 2) 将 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 与MgO加入到无重力混合釜中混合1h,使 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 与MgO均匀混合,得到混合物;其中,上述MgO可由中国专利公开号为CN109192969A记载的方法制备得到,该MgO具有氧空位,且粒径约为30nm; $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 与MgO的质量比为1000:1;

[0142] 3) 将上述混合物于600℃烧结处理6h后取出,过筛处理,得到高镍复合正极材料,该材料可表示为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2@ \text{MgO}$ 。

[0143] 本对比例提供的扣式电池的制备方法与实施例1基本相同,不同的地方在于:正极活性材料采用对比例5制备的高镍复合正极材料。

[0144] 对比例6

[0145] 本对比例提供的高镍复合正极材料的制备方法,包括如下步骤:

[0146] 1) 将 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 和氢氧化锂混合均匀后,在氧气气氛下于810℃烧结12h,自然冷却后,制得锂镍基过渡金属氧化物 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$;其中Li:(Ni+Co+Mn)的摩尔比为1.03:1;

[0147] 2) 将 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 与 ZrO_2 加入到无重力混合釜中混合1h,使 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 与 ZrO_2 均匀混合,得到混合物;其中,上述 ZrO_2 可由中国专利公开号为CN109192969A记载的方法制备得到,该 ZrO_2 具有氧空位,且粒径约为30nm; $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 与 ZrO_2 的质量比为1000:1;

[0148] 3) 将上述混合物于600℃烧结处理6h后取出,过筛处理,得到高镍复合正极材料,该材料可表示为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2@ \text{ZrO}_2$ 。

[0149] 本对比例提供的扣式电池的制备方法与实施例1基本相同,不同的地方在于:正极活性材料采用对比例6制备的高镍复合正极材料。

[0150] 对上述实施例和对比例中的扣式电池进行以下测试,测试结果见表1。

[0151] 1、常温与高温下的循环测试

[0152] 将电池置于25℃和55℃环境中,在2.8~4.3V的充放电电压区间下使用1C电流进行充放电循环,记录初始容量为Q1,记录循环至200周的容量为Q2,由如下公式计算电池循环后的容量保持率:

[0153] 容量保持率(%) = $Q2/Q1 * 100\%$ 。

[0154] 2、倍率性能测试

[0155] 将电池置于25℃环境中,在2.8~4.3V的充放电电压区间下使用0.2C电流进行第一周充放电,记录容量为W1;第二周充放电以0.5C电流进行,记录为容量W2;第三周充放电以1C电流进行,记录容量为W3;由如下公式计算得到容量保持率:

[0156] 容量保持率(%) = $(W1 \text{ 或 } W2) / W3 * 100\%$ 。

[0157] 表1

[0158]	测试项目	25℃, 200 周循环容量保持率	55℃, 200 周循环容量保持率	0.2C/1C 的容量保持率	0.5C/1C 的容量保持率
--------	------	-------------------	-------------------	----------------	----------------

[0159]	实施例 1	91.7%	85.1%	95.2%	98.1%
	实施例 2	92.9%	88.5%	95.8%	98.6%
	实施例 3	90.3%	84.2%	94.9%	97.9%
	对比例 1	88.1%	82.2%	94.2%	97.3%
	对比例 2	89.7%	83.9%	93.1%	95.7%
	对比例 3	81.5%	74.5%	93.6%	96.2%
	对比例 4	88.3%	81.2%	94.5%	96.9%
	对比例 5	87.6%	81.6%	94.1%	96.5%
	对比例 6	87.2%	82.3%	94.6%	97.2%

[0160] 参见表1,通过对比实施例1和对比例1-2的循环性能及倍率性能测试结果可知,当式I中 $0.05 < x \leq 0.4$, $0.02 < z < 0.2$ 时,才能够使具有高镍正极材料的电池具有较好的循环性能和倍率性能。当复合氧化物通式中的x值低于本发明限定的范围时,则会导致无法形成足够多的氧空位,进而不能有效的抑制氧气的产生,从而使电池的循环性能和倍率性能下降;当x的取值超出本发明限定的范围时,则会形成过量的氧空位,进而导致复合氧化物的导电性能下降,从而致使电池的循环性能和倍率性能下降。

[0161] 将实施例1与不添加复合氧化物的对比例3相比,实施例1可以明显提高电池的循环性能和倍率性能。基于此现象,可能的原理为:在锂二次电池充放电的过程中,复合氧化物会在锂镍基过渡金属氧化物表面上产生大量带有正电荷的氧空位,而这些氧空位会聚集形成势阱,该势阱容易捕获氧离子,进而抑制了氧气的产生,避免正极活性材料发生相变,从而实现改善锂二次电池的循环性能和倍率性能。

[0162] 将实施例1与对比例4-6中的循环性能及倍率性能测试结果可知,本发明的复合氧化物相比于氧化镁、氧化钛和氧化锆,可以明显提高电池的循环性能和倍率性能。

[0163] 基于上述结果可知,通过本申请式I所示的复合氧化物包覆在锂镍基过渡金属氧化物的表面上,且 $0.05 < x \leq 0.4$, $0.02 < z < 0.2$ 时,能够使具有高镍正极材料的电池具有较好的循环性能和倍率性能。

[0164] 最后应说明的是:以上各实验例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实验例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实验例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实验例技术方案的范围。

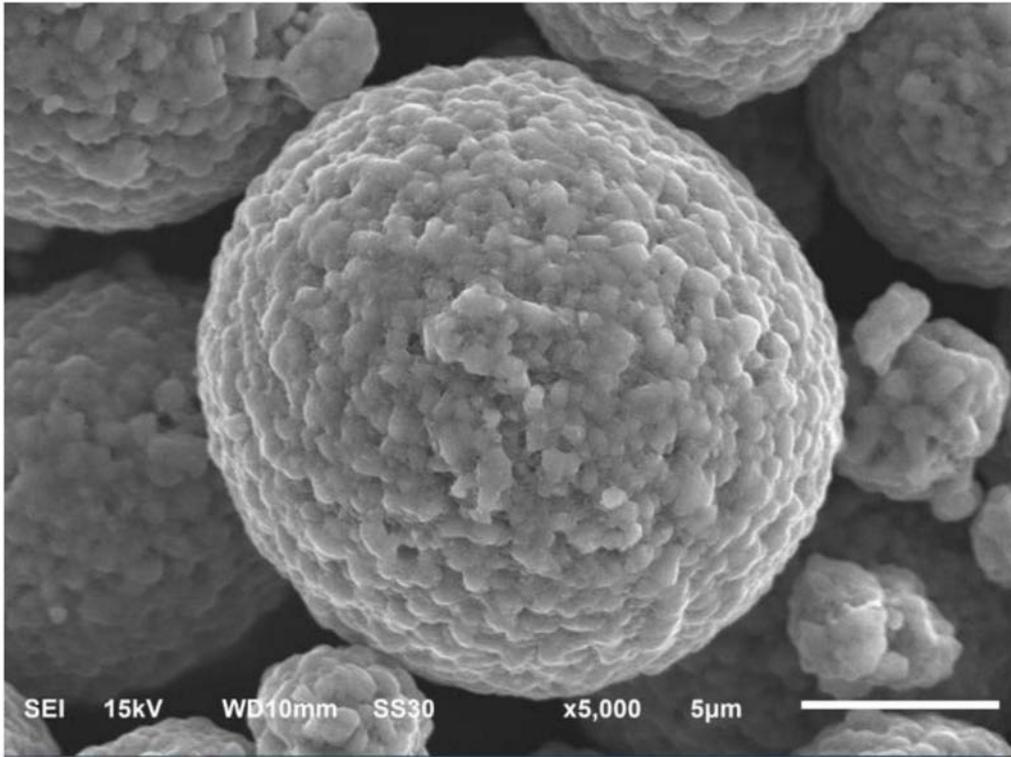


图1