



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113451582 B

(45) 授权公告日 2022. 02. 01

(21) 申请号 202111000494.X

C01G 45/12 (2006.01)

(22) 申请日 2021.08.30

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113451582 A

CN 107591519 A, 2018.01.16

CN 105552335 A, 2016.05.04

CN 104241631 A, 2014.12.24

(43) 申请公布日 2021.09.28

CN 108448109 A, 2018.08.24

(73) 专利权人 中南大学

CN 109326794 A, 2019.02.12

地址 410083 湖南省长沙市麓山南路932号

CN 107591519 A, 2018.01.16

(72) 发明人 童汇 何海梅 喻万景 郭学益
丁治英 田庆华 季勇

CN 111377487 A, 2020.07.07

CN 113299902 A, 2021.08.24

CN 111342008 A, 2020.06.26

(74) 专利代理机构 长沙朕扬知识产权代理事务
所(普通合伙) 43213

CN 111370686 A, 2020.07.03

CN 102208643 A, 2011.10.05

代理人 钱朝辉

CN 103199229 A, 2013.07.10

CN 103380529 A, 2013.10.30

(51) Int. Cl.

Guorong Chena et al..Cation and anion
Co-doping synergy to improve structural
stability of Liand.《Nano Energy》.2018,

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

C01G 53/00 (2006.01)

C01G 51/00 (2006.01)

审查员 郭王欢

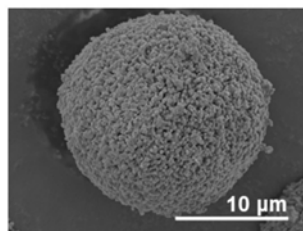
权利要求书1页 说明书8页 附图2页

(54) 发明名称

一种钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料,化学通式为 $Li(Li_{0.2}M_{0.8(1-x)}W_x)O_{2-y}S_y$;其中 $0 \leq x < 0.1, 0 \leq y < 0.1$,M为Ni、Co、Mn中的至少一种。本发明还提供一种上述钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料的制备方法。本发明将二硫化钨用于富锂锰基正极材料掺杂改性得到钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料,钨阳离子、硫阴离子成功掺杂后对层状结构的富锂锰基正极材料的首次库伦效率、循环稳定性均有显著的提升。并且,针对层状结构的前驱体,本发明在配锂的过程中采用二硫化钨一步共掺杂钨和硫,制备工艺简单易行,两种元素掺杂来自同一化合物,不会引入其它杂质。



1. 一种钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料的制备方法,其特征在于,所述富锂锰基正极材料为层状结构,是 LiMO_2 和 Li_2MnO_3 组成的固溶体或者复合氧化物;所述钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料的化学通式为 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}(\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54})_{0.99}\text{W}_{0.01}]\text{O}_{1.98}\text{S}_{0.02}$;所述制备方法包括以下步骤:

(1) 过渡金属盐前驱体的制备:

按摩尔比 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=1:1:4$ 称取硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰,溶于去离子水中配制 2mol/L 混合金属盐溶液;配制 2mol/L 的碳酸钠沉淀剂溶液;

将镍钴锰硫酸盐溶液泵入装有氨水的反应釜中,并同时用氨水调节反应体系的氨水浓度保持为 0.1mol/L ,用沉淀剂溶液调节反应体系的 pH 值为 8.5 ,搅拌速度为 800rpm ,反应 30h ,将所得溶液陈化、过滤、洗涤、干燥后得到镍钴锰三元碳酸盐前驱体 $\text{Ni}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{4/6}\text{CO}_3$;

(2) 将 0.0099mol 步骤(1)所得镍钴锰三元碳酸盐前驱体, 0.007875mol 碳酸锂和 0.0001mol 二硫化钨进行混合研磨,得到均匀的钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料前驱体;

(3) 将步骤(2)所得钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料前驱体置于马弗炉空气气氛中,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温到 500°C 并保持此温度预烧 5h ,再以相同的升温速率升至 900°C 并煅烧 12h ,得到钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料。

一种钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于电池材料领域,尤其涉及一种富锂锰基正极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 能源是21世纪三大经济支柱产业之一,是人类赖以生存的重要依靠。传统的化石燃料可提供能量,但会带来严重的环境污染问题。越来越多的人认识到选择一种高能量密度、长使用寿命、可反复使用的能源和环境友好的电池能源是十分重要的。高能量密度的锂离子电池一直是人们在移动终端、电动汽车等方面所追求的目标。在现有的电池技术中,已经商用的石墨负极材料具有超过 $350\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电容量,而正极材料容量远低于负极材料,因此限制锂离子电池能量密度的因素主要是正极材料。目前锂离子电池提升容量的重点在于如何在保证安全性的前提下提升正极材料的比容量。

[0003] 层状富锂锰基正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3\cdot(1-x)\text{LiMO}_2$ ($0<x<1$, $M=\text{Mn},\text{Co},\text{Ni}$) 可以被认为是 LiMO_2 ($M=\text{Mn},\text{Co},\text{N}$) 和 Li_2MnO_3 组成的固溶体或者复合氧化物,它由于具有高理论比容量、宽工作电压窗口以及良好的热稳定性等优势,引起了人们的广泛研究,有望成为下一代锂离子电池正极材料。然而,由于其结构特征和充放电机理的复杂性,使得富锂锰基正极材料存在首圈库伦效率低、循环稳定性差、电压衰减严重等一系列问题,限制了富锂材料在锂离子电池中的实际应用。为了解决这些问题,研究者提出表面包覆、元素掺杂、形貌优化、酸处理等改性方法,从不同角度改善富锂材料的性能。

[0004] 研究表明,元素掺杂通过对材料中不同元素进行取代,可有效抑制锂嵌入/脱出过程中的结构变化,从而提高材料的电化学性能。如公开号为CN109904425A的中国专利公开了一种阴阳离子共掺杂富锂锰基复合材料及制备方法,制备了 Nb^{5+} 离子和 F^- 离子共掺杂 $\text{Li}_{1.18}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.52}\text{O}_2$ 复合材料,提高了材料的首次库伦效率,但是材料在0.5C倍率下循环100次的容量保持率仅为84.1%,仍然不能解决长周期循环稳定性差的缺点。并且,溶胶凝胶法具有一定的不可控性,产率较低,不适宜规模化生产。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是克服以上背景技术中提到的不足和缺陷,提供一种循环稳定性好、首次库伦效率高、掺杂工艺简单的钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料及其制备方法。为解决上述技术问题,本发明提出的技术方案为:

[0006] 一种钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料,化学通式为 $\text{Li}(\text{Li}_{0.2}\text{M}_{0.8(1-x)}\text{W}_x)\text{O}_{2-y}\text{S}_y$; 其中 $0\leq x<0.1$, $0\leq y<0.1$, M 为 $\text{Ni},\text{Co},\text{Mn}$ 中的至少一种。上述掺杂量过大,掺杂元素可能难以进入材料晶格内部,达不到预期效果;可提供容量的活性金属含量过低,会造成电池的放电容量降低;并且,掺杂元素导电性不佳,其用量过大可能会导致电池的综合性能不好。

[0007] 作为一个总的技术构思,本发明还提供一种上述的钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0008] (1) 利用共沉淀法制备富锂锰基正极材料的过渡金属碳酸盐前驱体;

[0009] (2)将步骤(1)中得到的过渡金属碳酸盐前驱体与锂盐、二硫化钨粉末混合研磨,得到钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料前驱体;上述过渡金属碳酸盐前驱体与锂盐、二硫化钨粉末的比例关系按上述化学通式中比例关系确定,可控制锂盐稍过量;

[0010] (3)将步骤(2)中得到的钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料前驱体进行煅烧处理,即得到所述钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料。

[0011] 上述制备方法中,优选的,利用共沉淀法制备富锂锰基正极材料的过渡金属碳酸盐前驱体包括以下步骤:

[0012] (1)将过渡金属盐溶解得到混合盐溶液,将碳酸盐溶解得到沉淀剂溶液;上述过渡金属盐按上述化学通式中比例关系配置;

[0013] (2)将步骤(1)中得到的混合盐溶液泵入装有氨水的反应釜中,并同时用氨水调节反应体系的氨水浓度,用沉淀剂溶液调节反应体系的pH值,搅拌反应,反应完全后经陈化、过滤、洗涤、干燥后即得到所述过渡金属碳酸盐前驱体。

[0014] 上述制备方法中,优选的,所述过渡金属盐为过渡金属的硫酸盐、硝酸盐或乙酸盐中的一种或多种(更优选的为锰、镍及钴的硫酸盐);所述混合盐溶液浓度中过渡金属盐的浓度为1-5mol/L。

[0015] 上述制备方法中,优选的,所述碳酸盐包括碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸铵或碳酸氢铵中的一种或多种(更优选为碳酸钠);所述沉淀剂溶液中碳酸盐的浓度为1-10mol/L。

[0016] 上述制备方法中,优选的,所述反应釜中反应体系的氨水的浓度保持在0.05-1mol/L;所述氨水的质量浓度为25-28%。

[0017] 上述制备方法中,优选的,所述反应釜中反应体系的pH值控制在7.5-9,搅拌的速度为400-1000rpm,沉淀反应时间为8-40h。给予沉淀足够的反应时间是为了让颗粒能够生长出优良的形貌,前驱体的形貌直接影响着材料的电化学性能。

[0018] 上述制备方法中,优选的,所述锂盐包括碳酸锂、氢氧化锂和一水合氢氧化锂中的一种或多种(更优选为碳酸锂)。

[0019] 上述制备方法中,优选的,所述煅烧处理包括预煅烧和高温煅烧,所述预煅烧为以3-5°C/min的升温速率升温至400-600°C,经过4-6h的预煅烧;所述高温煅烧为以3-5°C/min的升温速率升温至800-950°C,经过10-20h的高温煅烧。更优选为以5°C/min的升温速率升温到500°C并保持此温度预烧5h,然后再以5°C/min的升温速率升至900°C并煅烧12h。

[0020] 现有技术中富锂正极材料在脱锂过程中,过渡金属层中的镍离子容易占据锂空位,使锂在嵌入过程中难以回到原来的位置,导致不可逆容量的损失及较低的首次库伦效率;氧层容易形成氧空位,在充放电过程中,金属层内部的阳离子容易占据氧空位,进而导致材料结构发生变化,由层状结构转化为岩盐结构,导致材料容量快速衰减;本发明采用二硫化钨作原料来实现钨离子和硫离子共掺杂,钨离子半径较大可以部分取代过渡金属的位置,增大层间距,加大了镍迁移到锂层的难度,保证脱出的锂可以回到原来的位置,从而提升首次库伦效率;硫阴离子可以占据氧的空位,从而稳定材料结构,起到提高循环稳定性的作用。

[0021] 需要强调的是,本发明利用二硫化钨一步共掺杂钨和硫,相比于分开采用钨源与硫源,如利用三氧化钨和硫化锂,利用二硫化钨进行掺杂的掺杂效果更好,最终得到的钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料 $\text{Li}(\text{Li}_{0.2}\text{M}_{0.8(1-x)}\text{W}_x)\text{O}_{2-y}\text{S}_y$ 的电化学性能更加优异。

[0022] 与现有技术相比,本发明的优点在于:

[0023] 1、本发明将二硫化钨用于富锂锰基正极材料掺杂改性得到钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料,该正极材料颗粒均匀,钨阳离子、硫阴离子成功掺杂后对层状结构的富锂锰基正极材料的首次库伦效率、循环稳定性均有显著的提升。

[0024] 2、针对层状结构的前驱体,本发明在配锂的过程中采用二硫化钨一步共掺杂钨和硫,制备工艺简单易行,两种元素掺杂来自同一化合物,掺杂效果更好,不会引入其它杂质,成功合成出钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料 $\text{Li}(\text{Li}_{0.2}\text{M}_{0.8(1-x)}\text{W}_x)\text{O}_{2-y}\text{S}_y$ 。

[0025] 3、本发明制备钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料的工艺具有成本低、合成方法简单易操作、电池安全有效等优势,适用于大规模生产。

附图说明

[0026] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0027] 图1为实施例1制备的钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料的SEM图。

[0028] 图2为实施例1制备的钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料的X射线衍射图谱。

[0029] 图3为实施例1制备的钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料与对比例1的富锂锰基正极材料组装的扣式电池在0.1C放电倍率下的首次充放电曲线图。

[0030] 图4为实施例1制备的钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料与对比例1的富锂锰基正极材料组装的扣式电池在1C放电倍率下循环曲线图。

具体实施方式

[0031] 为了便于理解本发明,下文将结合说明书附图和较佳的实施例对本发明作更全面、细致地描述,但本发明的保护范围并不限于以下具体的实施例。

[0032] 除非另有定义,下文中所使用的所有专业术语与本领域技术人员通常理解的含义相同。本文中所使用的专业术语只是为了描述具体实施例的目的,并不是旨在限制本发明的保护范围。

[0033] 除非另有特别说明,本发明中用到的各种原材料、试剂、仪器和设备等均可通过市场购买得到或者可通过现有方法制备得到。

[0034] 实施例1:

[0035] 一种钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料,化学通式为 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}(\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54})_{0.99}\text{W}_{0.01}]\text{O}_{1.98}\text{S}_{0.02}$ 。

[0036] 上述的钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0037] (1)过渡金属盐前驱体的制备:

[0038] 按摩尔比 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=1:1:4$ 称取硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰,溶于去离子水中配制2mol/L混合金属盐溶液;配制2mol/L的碳酸钠沉淀剂溶液;

[0039] 将镍钴锰硫酸盐溶液泵入装有氨水的反应釜中,并同时用氨水调节反应体系的氨水浓度保持为0.1mol/L,用沉淀剂溶液调节反应体系的pH值为8.5,搅拌速度为800rpm,反

应30h,将所得溶液陈化、过滤、洗涤、干燥后得到镍钴锰三元碳酸盐前驱体 $\text{Ni}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{4/6}\text{CO}_3$ 。

[0040] (2)将0.0099mol步骤(1)所得镍钴锰三元碳酸盐前驱体,0.007875mol碳酸锂(Li过量5%)和0.0001mol二硫化钨进行混合研磨,得到均匀的钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料前驱体;

[0041] (3)将步骤(2)所得钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料前驱体置于马弗炉空气气氛中,以5°C/min的升温速率升温到500°C并保持此温度预烧5h,再以相同的升温速率升至900°C并煅烧12h,得到钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料。

[0042] 电池的组装:称取0.2000g本实施例所得钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料,加入0.0250g导电碳黑作导电剂和0.0250g PVDF(聚偏氟乙烯)作粘结剂,混合均匀后涂在铝箔上制成正极片,在真空手套箱中以金属锂片为负极,以Celgard2300为隔膜,1mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}:\text{DEC}$ (体积比1:1:1)为电解液,组装成CR2025的扣式电池。

[0043] 如图1所示,本实施例所制备的钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料为表面平整、球形度较好的二次颗粒,粒径约15 μm 。

[0044] 如图2所示,本实施例所制备的钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料的XRD峰形完整尖锐,说明材料层状结构发育程度良好。

[0045] 如图3所示,本实施例所组装的电池在2.0-4.8V电压范围内,0.1C下首次放电容量为259.6mAh/g,首次库伦效率为81.61%。

[0046] 如图4所示,本实施例所组装的电池在2.0-4.8V电压范围内,在1C充放电倍率下循环100圈,容量保持率为94.94%。

[0047] 实施例2:

[0048] 一种钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料,化学通式为 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}(\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54})_{0.98}\text{W}_{0.02}]\text{O}_{1.96}\text{S}_{0.04}$ 。

[0049] 上述的钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0050] (1)过渡金属盐前驱体的制备:

[0051] 按摩尔比 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=1:1:4$ 称取硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰,溶于去离子水中配制2mol/L混合金属盐溶液;配制2mol/L的碳酸钠沉淀剂溶液;

[0052] 将镍钴锰硫酸盐溶液泵入装有氨水的反应釜中,并同时用氨水调节反应体系的氨水浓度保持为0.1mol/L,用沉淀剂溶液调节反应体系的pH值为8.5,搅拌速度为800rpm,反应30h,将所得溶液陈化、过滤、洗涤、干燥后得到镍钴锰三元碳酸盐前驱体 $\text{Ni}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{4/6}\text{CO}_3$ 。

[0053] (2)将0.0049mol步骤(1)所得镍钴锰三元碳酸盐前驱体,0.0039375mol碳酸锂(Li过量5%)和0.0001mol二硫化钨进行混合研磨,得到均匀的钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料前驱体;

[0054] (3)将步骤(2)所得钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料前驱体置于马弗炉空气气氛中,以5°C/min的升温速率升温到500°C并保持此温度预烧5h,再以相同的升温速率升至900°C并煅烧12h,得到所述钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料。

[0055] 电池的组装:称取0.2000g本实施例所得钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料,加入0.0250g导电碳黑作导电剂和0.0250g PVDF(聚偏氟乙烯)作粘结剂,混合均匀后涂在铝

箔上制成正极片,在真空手套箱中以金属锂片为负极,以Celgard2300为隔膜,1mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}:\text{DEC}$ (体积比1:1:1)为电解液,组装成CR2025的扣式电池。

[0056] 本实施例所组装的电池在2.0-4.8V电压范围内,0.1C下首次放电容量为253.4mAh/g,首次库伦效率为80.32%,在1C充放电倍率下循环100圈,容量保持率为92.86%。

[0057] 实施例3:

[0058] 一种钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料,化学通式为 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}(\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54})_{0.99}\text{W}_{0.01}]_{0.98}\text{S}_{0.02}$ 。

[0059] 上述的钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0060] (1)过渡金属盐前驱体的制备:

[0061] 按摩尔比 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=1:1:4$ 称取硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰,溶于去离子水中配制1mol/L混合金属盐溶液;配制1mol/L的碳酸钠沉淀剂溶液;

[0062] 将镍钴锰硫酸盐溶液泵入装有氨水的反应釜中,并同时用氨水调节反应体系的氨水浓度保持为0.08mol/L,用沉淀剂溶液调节反应体系的pH值为8,搅拌速度为600rpm,反应20h,将所得溶液陈化、过滤、洗涤、干燥后得到镍钴锰三元碳酸盐前驱体 $\text{Ni}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{4/6}\text{CO}_3$ 。

[0063] (2)将0.0049mol步骤(1)所得镍钴锰三元碳酸盐前驱体,0.007875mol氢氧化锂(Li过量5%)和0.0001mol二硫化钨进行混合研磨,得到均匀的钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料前驱体;

[0064] (3)将步骤(2)所得钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料前驱体置于马弗炉空气气氛中,以5°C/min的升温速率升温到450°C并保持此温度预烧5h,再以相同的升温速率升至850°C并煅烧15h,得到所述钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料。

[0065] 电池的组装:称取0.2000g本实施例所得钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料,加入0.0250g导电碳黑作导电剂和0.0250g PVDF(聚偏氟乙烯)作粘结剂,混合均匀后涂在铝箔上制成正极片,在真空手套箱中以金属锂片为负极,以Celgard2300为隔膜,1mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}:\text{DEC}$ (体积比1:1:1)为电解液,组装成CR2025的扣式电池。

[0066] 本实施例所组装的电池在2.0-4.8V电压范围内,0.1C下首次放电容量为246.2mAh/g,首次库伦效率为79.81%,在1C充放电倍率下循环100圈,容量保持率为87.65%。

[0067] 实施例4:

[0068] 一种钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料,化学通式为 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}(\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6})_{0.99}\text{W}_{0.01}]_{0.98}\text{S}_{0.02}$ 。

[0069] 上述的钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0070] (1)过渡金属盐前驱体的制备:

[0071] 按摩尔比 $\text{Ni}:\text{Mn}=1:3$ 称取硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰,溶于去离子水中配制2mol/L混合金属盐溶液;配制2mol/L的碳酸钠沉淀剂溶液;

[0072] 将镍锰硫酸盐溶液泵入装有氨水的反应釜中,并同时用氨水调节反应体系的氨水浓度保持为0.2mol/L,用沉淀剂溶液调节反应体系的pH值为8,搅拌速度为750rpm,反应15h,将所得溶液陈化、过滤、洗涤、干燥后得到镍锰二元碳酸盐前驱体 $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$ 。

[0073] (2)将0.0099mol步骤(1)所得镍钴锰三元碳酸盐前驱体,0.007875mol碳酸锂(Li过量5%)和0.0001mol二硫化钨进行混合研磨,得到均匀的钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料前驱体;

[0074] (3)将步骤(2)所得钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料前驱体置于马弗炉空气气氛中,以5°C/min的升温速率升温到500°C并保持此温度预烧5h,再以相同的升温速率升至900°C并煅烧15h,得到所述钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料。

[0075] 电池的组装:称取0.2000g本实施例所得钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料,加入0.0250g导电碳黑作导电剂和0.0250g PVDF(聚偏氟乙烯)作粘结剂,混合均匀后涂在铝箔上制成正极片,在真空手套箱中以金属锂片为负极,以Celgard2300为隔膜,1mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}:\text{DEC}$ (体积比1:1:1)为电解液,组装成CR2025的扣式电池。

[0076] 本实施例所组装的电池在2.0-4.8V电压范围内,0.1C下首次放电容量为261.6mAh/g,首次库伦效率为77.85%,在1C充放电倍率下循环100圈,容量保持率为90.68%。

[0077] 对比例1:

[0078] 本对比例的富锂锰基正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0079] (1)过渡金属盐前驱体的制备:

[0080] 按摩尔比 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=1:1:4$ 称取硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰,溶于去离子水中配制2mol/L混合金属盐溶液;配制2mol/L的碳酸钠沉淀剂溶液;

[0081] 将镍钴锰硫酸盐溶液泵入装有氨水的反应釜中,并同时用氨水调节反应体系的氨水浓度保持为0.1mol/L,用沉淀剂溶液调节反应体系的pH值为8.5,搅拌速度为800rpm,反应30h,将所得溶液陈化、过滤、洗涤、干燥后得到镍钴锰三元碳酸盐前驱体 $\text{Ni}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{4/6}\text{CO}_3$ 。

[0082] (2)将0.01mol步骤(1)所得镍钴锰三元碳酸盐前驱体,0.007875mol碳酸锂(Li过量5%)进行混合研磨,得到锂离子电池富锂锰基正极材料前驱体;

[0083] (3)将步骤(2)所得富锂锰基正极材料前驱体置于马弗炉空气气氛中,以5°C/min的升温速率升温到500°C并保持此温度预烧5h,再以相同的升温速率升至900°C并煅烧15h,得到富锂锰基正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]_2\text{O}_2$ 。

[0084] 电池的组装:称取0.2000g本对比例所得富锂锰基正极材料,加入0.0250g导电碳黑作导电剂和0.0250g PVDF(聚偏氟乙烯)作粘结剂,混合均匀后涂在铝箔上制成正极片,在真空手套箱中以金属锂片为负极,以Celgard2300为隔膜,1mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}:\text{DEC}$ (体积比1:1:1)为电解液,组装成CR2025的扣式电池。

[0085] 如图3所示,本对比例所组装的电池在2.0-4.8V电压范围内,0.1C下首次放电容量为235.6mAh/g,首次库伦效率为72.89%。

[0086] 如图4所示,本对比例所组装的电池在2.0-4.8V电压范围内,在1C充放电倍率下循环100圈,容量保持率为75.75%。

[0087] 对比例2:

[0088] 本对比例的富锂锰基正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0089] (1)过渡金属盐前驱体的制备:

[0090] 按摩尔比 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=1:1:4$ 称取硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰,溶于去离子水中配制2mol/L混合金属盐溶液;配制2mol/L的碳酸钠沉淀剂溶液;

[0091] 将镍钴锰硫酸盐溶液泵入装有氨水的反应釜中,并同时用氨水调节反应体系的氨水浓度保持为0.1mol/L,用沉淀剂溶液调节反应体系的pH值为8.5,搅拌速度为800rpm,反应30h,将所得溶液陈化、过滤、洗涤、干燥后得到镍钴锰三元碳酸盐前驱体 $\text{Ni}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{4/6}\text{CO}_3$ 。

${}_{6}\text{CO}_3$ 。

[0092] (2) 将0.005mol步骤(1)所得镍钴锰三元碳酸盐前驱体,0.007875mol氢氧化锂(Li过量5%)进行混合研磨,得到富锂锰基正极材料前驱体;

[0093] (3) 将步骤(2)所得富锂锰基正极材料前驱体置于马弗炉空气气氛中,以5°C/min的升温速率升温到450°C并保持此温度预烧5h,再以相同的升温速率升至850°C并煅烧15h,得到富锂锰基正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]_2\text{O}_2$ 。

[0094] 电池的组装:称取0.2000g本对比例所得富锂锰基正极材料,加入0.0250g导电碳黑作导电剂和0.0250g PVDF(聚偏氟乙烯)作粘结剂,混合均匀后涂在铝箔上制成正极片,在真空手套箱中以金属锂片为负极,以Celgard2300为隔膜,1mol/L LiPF₆/EC:DMC:DEC(体积比1:1:1)为电解液,组装成CR2025的扣式电池。

[0095] 本对比例所组装的电池在2.0-4.8V电压范围内,0.1C下首次放电容量为228.6mAh/g,首次库伦效率为71.53%,在1C充放电倍率下循环100圈,容量保持率为73.68%。

[0096] 对比例3:

[0097] 本对比例的富锂锰基正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0098] (1) 过渡金属盐前驱体的制备:

[0099] 按摩尔比Ni:Mn =1:3称取硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰,溶于去离子水中配制2mol/L混合金属盐溶液;配制2mol/L的碳酸钠沉淀剂溶液;

[0100] 将镍锰硫酸盐溶液泵入装有氨水的反应釜中,并同时用氨水调节反应体系的氨水浓度保持为0.2mol/L,用沉淀剂溶液调节反应体系的pH值为8,搅拌速度为750rpm,反应15h,将所得溶液陈化、过滤、洗涤、干燥后得到镍锰二元碳酸盐前驱体 $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$ 。

[0101] (2) 将0.001mol步骤(1)所得镍钴锰二元碳酸盐前驱体,0.007875mol碳酸锂(Li过量5%)进行混合研磨,得到富锂锰基正极材料前驱体;

[0102] (3) 将步骤(2)所得富锂锰基正极材料前驱体置于马弗炉空气气氛中,以5°C/min的升温速率升温到500°C并保持此温度预烧5h,再以相同的升温速率升至900°C并煅烧15h,得到富锂锰基正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]_2\text{O}_2$ 。

[0103] 电池的组装:称取0.2000g本对比例所得锂离子电池富锂锰基正极材料,加入0.0250g导电碳黑作导电剂和0.0250g PVDF(聚偏氟乙烯)作粘结剂,混合均匀后涂在铝箔上制成正极片,在真空手套箱中以金属锂片为负极,以Celgard2300为隔膜,1mol/L LiPF₆/EC:DMC:DEC(体积比1:1:1)为电解液,组装成CR2025的扣式电池。

[0104] 本对比例所组装的电池在2.0-4.8V电压范围内,0.1C下首次放电容量为246.6mAh/g,首次库伦效率为70.53%,在1C充放电倍率下循环100圈,容量保持率为73.23%。

[0105] 对比例4:

[0106] 本对比例的钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0107] (1) 过渡金属盐前驱体的制备:

[0108] 按摩尔比Ni:Co:Mn =1:1:4称取硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰,溶于去离子水中配制2mol/L混合金属盐溶液;配制2mol/L的碳酸钠沉淀剂溶液;

[0109] 将镍钴锰硫酸盐溶液泵入装有氨水的反应釜中,并同时用氨水调节反应体系的氨水浓度保持为0.1mol/L,用沉淀剂溶液调节反应体系的pH值为8.5,搅拌速度为800rpm,反应30h,将所得溶液陈化、过滤、洗涤、干燥后得到镍钴锰三元碳酸盐前驱体 $\text{Ni}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{4/6}$ 。

${}_{6}\text{CO}_{3}$ 。

[0110] (2) 将0.0049mol步骤(1)所得镍钴锰三元碳酸盐前驱体,0.0001mol三氧化钨,0.0002mol硫化锂和0.0037375mol碳酸锂(Li过量5%)进行混合研磨,得到均匀的钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料前驱体;

[0111] (3) 将步骤(2)所得钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料前驱体置于马弗炉空气气氛中,以5°C/min的升温速率升温到500°C并保持此温度预烧5h,再以相同的升温速率升至900°C并煅烧12h,得到所述钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料。

[0112] 电池的组装:称取0.2000g本实施例所得钨、硫共掺杂改性富锂锰基正极材料,加入0.0250g导电碳黑作导电剂和0.0250g PVDF(聚偏氟乙烯)作粘结剂,混合均匀后涂在铝箔上制成正极片,在真空手套箱中以金属锂片为负极,以Celgard2300为隔膜,1mol/L LiPF_{6} /EC:DMC:DEC(体积比1:1:1)为电解液,组装成CR2025的扣式电池。

[0113] 本对比例所组装的电池在2.0-4.8V电压范围内,0.1C下首次放电容量为245.4mAh/g,首次库伦效率为75.32%,在1C充放电倍率下循环100圈,容量保持率为79.87%。

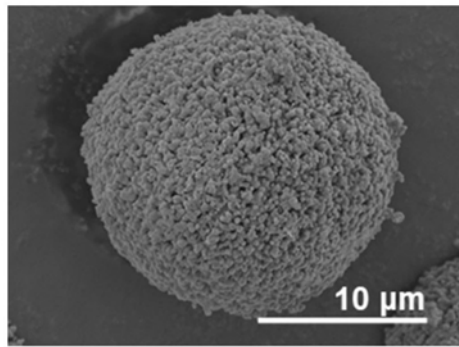


图1

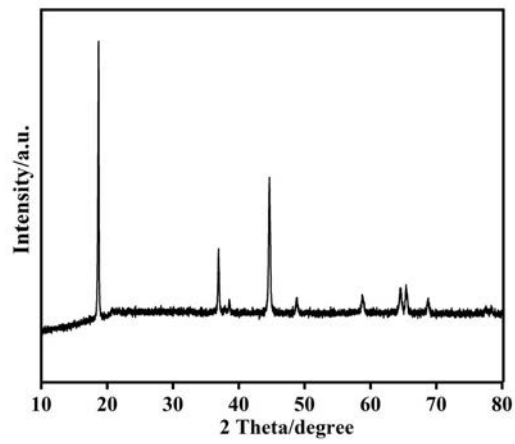


图2

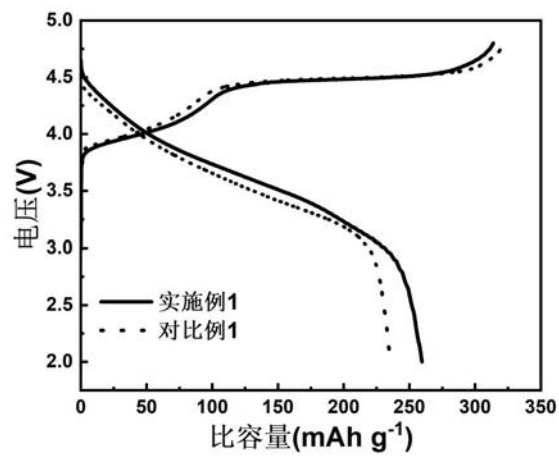


图3

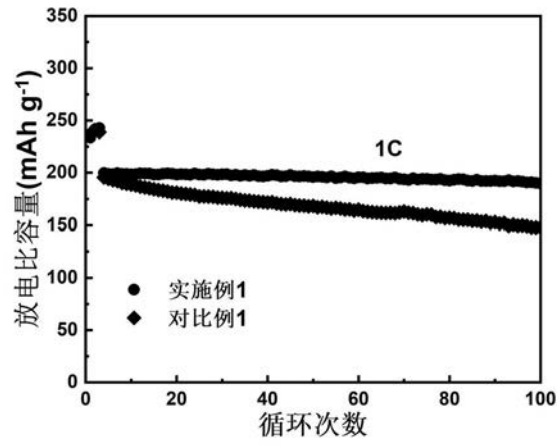


图4