



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105428637 B

(45)授权公告日 2019.03.29

(21)申请号 201410479797.8

H01M 10/0525(2010.01)

(22)申请日 2014.09.18

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

CN 103943854 A, 2014.07.23, 说明书第0005-0041段.

申请公布号 CN 105428637 A

CN 103811745 A, 2014.05.21, 说明书第0008-0019段.

(43)申请公布日 2016.03.23

(73)专利权人 宁德时代新能源科技股份有限公司

CN 103855377 A, 2014.06.11,

CN 103928664 A, 2014.07.16,

地址 352100 福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号

CN 103606673 A, 2014.02.26,

CN 102738451 A, 2012.10.17,

(72)发明人 何金铨 张小细 罗文辉

CN 103094542 A, 2013.05.08,

CN 102694165 A, 2012.09.26,

(74)专利代理机构 广州三环专利商标代理有限公司 44202

CN 101969110 A, 2011.02.09,

代理人 王基才 王冬华

孟凡玉.Li<sub>20</sub>-Al<sub>0</sub>-Si<sub>02</sub>快离子导体包覆钴酸锂正极材料研究.《创新技术》.2013,第6-8页.

审查员 许成

(51)Int.Cl.

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

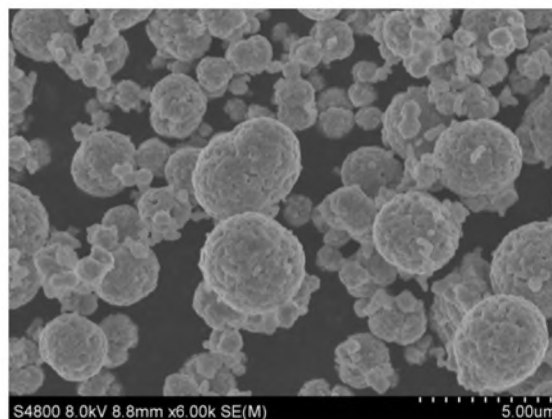
权利要求书1页 说明书7页 附图3页

## (54)发明名称

锂离子电池及其正极材料的制备方法

## (57)摘要

本发明公开了一种锂离子电池及其正极材料和制备方法。所述正极材料为快离子导体材料表面包覆的富锂锰基正极材料，其采用液相法制备而成；锂离子电池是采用上述正极材料作为正极活性物质的电池。与现有技术相比，本发明锂离子电池正极材料采用了快离子导体为表面包覆物，因此大幅提高了倍率性能以及高电压下循环稳定性，从而使以其作为正极活性物质的电池具有倍率性能好、比容量高、循环稳定性强、首次效率高等优点。



1. 一种正极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 将制备快离子导体的原材料溶于溶剂中,加入5~50ml硫酸、盐酸或硝酸,并于60~120℃水浴条件下以70~240r/min的转速搅拌;

2) 按照快离子导体占快离子导体与本体材料总质量分数为0.5%~12%的量称取本体材料 $\text{Li}[\text{Li}_{(1-2x)/3}\text{M}_x\text{Mn}_{(2-x)/3}]\text{O}_2$ 粉末悬浮在步骤1)制成的溶液中,继续在60~120℃水浴条件下,先超声1h~6h,然后搅拌使 $\text{Li}[\text{Li}_{(1-2x)/3}\text{M}_x\text{Mn}_{(2-x)/3}]\text{O}_2$ 粉末均匀分散在溶液中,并最终将溶液中所有的溶剂蒸发完毕,得到混合均匀的复合材料; $\text{Li}[\text{Li}_{(1-2x)/3}\text{M}_x\text{Mn}_{(2-x)/3}]\text{O}_2$ 粉末中的M选自Ni、Co、Cr中的至少一种,x为0~0.33;

3) 将步骤2)得到的复合材料在300~600℃下煅烧3~20h,即可得到正极材料,所述正极材料包括本体材料 $\text{Li}[\text{Li}_{(1-2x)/3}\text{M}_x\text{Mn}_{(2-x)/3}]\text{O}_2$ 和包覆在本体材料表面的快离子导体材料;所述快离子导体材料中的锂离子位于四面体位,且能够参与锂离子的脱嵌而弥补本体材料消耗的锂离子;快离子导体材料占本体材料和快离子导体材料总质量的百分比为0.5%~12%。

2. 根据权利要求1所述的正极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤1)和2)中的快离子导体是指 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{ZrS}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{mB}_2\text{O}_3$ 中的一种或几种。

3. 根据权利要求2所述的正极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤1)中制备快离子导体的原材料是按所需制备的快离子导体进行选择,快离子导体中的各元素分别来自以下原材料:Li元素来自氢氧化锂、碳酸锂、乙酸锂、氯化锂、硫酸锂中的一种或几种;B元素来自硼酸、碳酸硼以及三氧化二硼中的一种或几种;V元素来自偏硼酸铵、五氧化二钒、三氧化二钒中的一种或几种;Al元素来自乙酸铝、硝酸铝、氯化铝、硫酸铝中的一种或几种;Si元素来自二氧化硅、硅酸、硅酸钠中的一种或几种;Zr元素来自二氧化锆、氧化氯锆、硫酸锆、硝酸锆中的一种或几种;S元素来自硫酸钠、硫化钠中的一种或几种;P元素来自磷酸铵、磷酸氢铵、磷酸二氢铵中的一种或几种。

4. 根据权利要求1所述的正极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤2)中的 $\text{Li}[\text{Li}_{(1-2x)/3}\text{M}_x\text{Mn}_{(2-x)/3}]\text{O}_2$ 粉末采用固相法、氢氧化物或碳酸盐或草酸盐沉淀法、燃烧法或溶胶凝胶法制备。

5. 根据权利要求1所述的正极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤1)中的溶剂选自去离子水、无水乙醇。

6. 一种锂离子电池,包括正极片、负极片、间隔于正负极片之间的隔离膜,以及电解液,正极片包括正极集流体和分布于正极集流体上的正极活性物质,负极片包括负极集流体和分布在负极集流体上的负极活性物质,其特征在于:所述正极活性物质为权利要求1至5中任意一项方法制备出的正极材料。

## 锂离子电池及其正极材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池领域,更具体地说,本发明涉及一种正极材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 目前限制锂离子电池能量密度提升以及价格的关键因素,主要是在正极材料方面。市场上现有的正极材料主要以层状 $\text{LiCoO}_2$ 为主,尖晶石锰酸锂、层状锰酸锂、层状镍钴锰酸锂、橄榄石磷酸铁锂等也各占有一定的市场份额。在这些材料中, $\text{LiCoO}_2$ 是商业化最成熟的材料之一,特别是在消费电子产品中,占据了很大的市场份额;但不足之处是Co属于稀缺资源,价格昂贵,还会对环境造成污染,而且在电压高于4.3V之后结构变得不稳定,导致安全方面也是一个很大的挑战。锰系 $\text{LiMnO}_2$ 具有价格低廉、理论容量高等优点,但该材料处于一种热力学不稳定状态,不仅制备非常困难,而且在充放电过程中还会发生层状结构向尖晶石结构的转变,导致容量在循环过程中衰减比较快,电化学性能不稳定,锰系 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 能够在一定程度上弥补 $\text{LiMnO}_2$ 的不足,可是却容易在循环过程中出现锰离子的溶解,特别是在高温下,锰的溶解会被加剧,而且 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 中的锰离子易发生Jahn-Teller效应,导致循环衰减比较快以及高温性能不理想。而 $\text{LiFePO}_4$ 虽然原料广泛、价格便宜,还具有优良的循环性能、安全性能和热稳定性等诸多优点,但工作电压平台却比较低,因而也不能满足电池对高能量密度的要求。相比之下,具有三种金属离子协同效应的层状三元材料Li-Ni-Co-Mn弥补了上述层状材料的不足,具有比容量高、循环性能好、安全性能稳定、合成制备工艺简单等优点,令人惋惜的是,此类材料的比容量还是在200mAh/g之内,以至于对电池能量密度的提升有一定的限制。

[0003] 研究发现,在上述层状三元材料中添加过量锂能够得到一种新的富锂锰基固溶体正极材料,该材料可视为 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 与 $\text{LiMO}_2$  (M为Co、Fe、Ni、 $\text{Ni}_x\text{Co}_y$ 、 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z$ )的固溶体,其比容量高于250mAh/g (是目前正极材料实际克容量的2倍多),且具有稳定的结构、低廉的价格、较宽的充放电电压范围、良好的安全性能以及优异的循环稳定性,这使得该材料受到了广泛地关注,并被众多学者和产业界视为下一代锂离子电池的首选正极材料。但是,该材料虽然具有较高的实际比容量,充放电倍率却很低,当充放电倍率增加后,其比容量下降很快,表现出很差的倍率性能;此外,该材料只有充电到4.5V之上,将 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 活化后才具有很高的比容量,高电压下还会使材料结构受到破坏。可见,该材料的实际性能并没有达到高能量密度的要求,因此迫切需要对其进行改性,以使它能在倍率性能、首次效率、高电压下的结构稳定性等方面得到较大改善,从而尽快实现工业化应用。

[0004] 目前,业界已在改善上述层状三元材料的循环稳定性方面做了很多工作,也取得了一定的效果,例如:利用 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 对 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}$ 进行包覆后,其循环性能和倍率性能得到了很大改善,循环50次后,容量保持率也从90%提高到94%;利用 $\text{TiO}_2$ 和 $\text{AlF}_3$ 包覆的 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}$ ,在首次充放电效率得到改善的同时,在55℃下的循环性能也得到了明显地改善。可见,上述包覆方法确实对改善Li-Ni-Co-Mn三元材料的首次效率和循环稳定

性方面有很大帮助,但是由于这些包覆材料本身具有较差的离子导电性,所以导致包覆方法在改善倍率方面没有太大的帮助。另外,有人提出采用快离子导体相修饰用稀土元素掺杂的富锂锰基锂离子电池正极材料,这一方法同样在循环性能和倍率性能方面取得了一定的效果,且扩展了电池的充放电温度范围;但是,由于富锂锰基材料中 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 的结构本身没有被活化,且采用固相法合成,不同材料颗粒间很难得到纳米级均匀混合,因此对倍率性能的改善效果受到了一定的限制。

[0005] 有鉴于此,确有必要提供一种能制备高容量富锂锰基正极材料的表面改性方法,以改善现有富锂锰基正极材料的不足。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的在于:提供一种表面包覆的富锂锰基正极材料及其制备方法,以改善现有富锂锰基正极材料的不足。

[0007] 为了实现上述发明目的,本发明提供了一种正极材料,其包括本体材料 $\text{Li}[\text{Li}_{(1-2x)/3}\text{M}_x\text{Mn}_{(2-x)/3}]\text{O}_2$ 和包覆在本体材料表面的快离子导体材料;所述本体材料中,M选自Ni、Co、Cr中的至少一种,x为0~0.33;快离子导体材料中的锂离子位于四面体位,且可以参与锂离子的脱嵌而弥补本体材料消耗的锂离子;快离子导体材料占本体材料和快离子导体材料总质量的百分比为0.5%~12%。

[0008] 与现有技术相比,本发明正极材料采用了四面体的快离子导体作为表面包覆物,因此倍率性能以及高电压下循环稳定性得到了有效地改善,从而使以其作为正极活性物质的电池具有倍率性能好、比容量高、循环稳定性强、首次效率高等优点。

[0009] 作为本发明正极材料的一种改进,所述快离子导体为 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{ZrS}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{mB}_2\text{O}_3$ 中的一种或几种。

[0010] 为了实现上述发明目的,本发明还提供了一种正极材料制备方法,其包括以下步骤:

[0011] 1) 将制备快离子导体的原材料溶于溶剂中,加入5~50ml酸,并于60~120℃水浴条件下以70~240r/min的转速搅拌;

[0012] 2) 按照快离子导体占快离子导体与本体材料总质量分数为0.5%~12%的量称取 $\text{Li}[\text{Li}_{(1-2x)/3}\text{M}_x\text{Mn}_{(2-x)/3}]\text{O}_2$ 粉末悬浮在步骤1)制成的溶液中,继续在60~120℃水浴条件下,先超声1h~6h,然后搅拌使 $\text{Li}[\text{Li}_{(1-2x)/3}\text{M}_x\text{Mn}_{(2-x)/3}]\text{O}_2$ 粉末均匀分散在溶液中,并最终将溶液中所有的溶剂蒸发完毕,得到混合均匀的复合材料; $\text{Li}[\text{Li}_{(1-2x)/3}\text{M}_x\text{Mn}_{(2-x)/3}]\text{O}_2$ 粉末中的M选自Ni、Co、Cr中的至少一种,x为0~0.33;

[0013] 3) 将步骤2)得到的复合材料在300~600℃下煅烧3~20h,即可得到表面包覆有快离子导体的正极材料。

[0014] 与现有技术相比,本发明采用液相法制备快离子导体表面包覆的富锂锰基正极材料,至少具有以下优点:

[0015] 1) 液相制备法可以实现离子纳米级混合,使得修饰离子更均匀地包覆在本体材料表面而改善其性能;

[0016] 2) 采用具有锂在四面体位的快离子导体材料来包覆本体材料富锂锰基正极材料,通过液相法制备,快离子导体能够均匀分布在本体材料的表面,抑制本体材料中过渡金属

的溶解和副反应的发生,可以有效防止该正极材料在高截止电压下与电解液发生反应破坏材料结构,进而提高了其在工作电压范围内的循环性能,极大地提升了该材料的倍率性能,并且在抑制循环后电压平台方面也有明显地效果;

[0017] 3) 此外,在步骤1中酸的引入能够使本体材料 $\text{Li}[\text{Li}_{(1-2x)/3}\text{M}_x\text{Mn}_{(2-x)/3}]\text{O}_2$ 中 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 结构单元被首先活化,在增加离子传导的同时,使本体材料的容量得到最大程度地发挥,达到高能量密度的要求;

[0018] 4) 具有工艺路线简单、工艺参数容易控制、流程短、对环境无污染等优点,适合大规模生产,因此具有广阔的规模化生产前景。

[0019] 作为本发明正极材料的制备方法的一种改进,所述步骤1)和2)中的快离子导体是指 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{ZrS}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{mB}_2\text{O}_3$ 中的一种或几种。

[0020] 作为本发明正极材料的制备方法的一种改进,所述步骤1)中制备快离子导体的原材料是按所需制备的快离子导体进行选择,快离子导体中的各元素分别来自以下原材料:

[0021] Li元素来自Li化合物,具体包括氢氧化锂、碳酸锂、乙酸锂、氯化锂、硫酸锂中的一种或几种;

[0022] B元素来自硼酸、碳酸硼以及三氧化二硼中的一种或几种;

[0023] V元素来自偏矾酸铵、五氧化二钒、三氧化二钒中的一种或几种;

[0024] Al元素来自乙酸铝、硝酸铝、氯化铝、硫酸铝中的一种或几种;

[0025] Si元素来自二氧化硅、硅酸、硅酸钠中的一种或几种;

[0026] Zr元素来自二氧化锆、氧化氯锆、硫酸锆、硝酸锆中的一种或几种;

[0027] S元素来自硫酸钠、硫化钠中的一种或几种;

[0028] P元素来自磷酸铵、磷酸氢铵、磷酸二氢铵中的一种或几种。

[0029] 作为本发明正极材料的制备方法的一种改进,所述步骤2)中的 $\text{Li}[\text{Li}_{(1-2x)/3}\text{M}_x\text{Mn}_{(2-x)/3}]\text{O}_2$ 粉末采用现有的方法进行制备,也可以采用后续开发的新方法进行制备,包括但不限于固相法、氢氧化物或碳酸盐或草酸盐沉淀法、燃烧法或溶胶凝胶法等。

[0030] 作为本发明正极材料的制备方法的一种改进,所述步骤1)中的酸可选自硫酸、盐酸、硝酸。

[0031] 作为本发明正极材料的制备方法的一种改进,所述步骤1)中的溶剂可选自去离子水、无水乙醇。

[0032] 为了实现上述发明目的,本发明又提供了一种锂离子电池,包括正极片、负极片、间隔于正负极片之间的隔离膜,以及电解液,正极片包括正极集流体和分布于正极集流体上的正极活性物质,负极片包括负极集流体和分布在负极集流体上的负极活性物质,其中,正极活性物质为上述任一段落所述的表面包覆的富锂锰基正极材料。

[0033] 与现有技术相比,本发明锂离子电池采用上述快离子导体表面包覆的富锂锰基正极材料作为正极活性物质,因此具有很高的放电容量、优异的倍率性能、稳定的循环性能。

## 附图说明

[0034] 下面结合附图和具体实施方式,对本发明锂离子电池正极材料、制备方法、使用该正极材料制得的锂离子电池及其有益效果进行详细说明。

[0035] 图1为本发明实施例1制得的 $\text{Li}_2\text{O}-\text{mB}_2\text{O}_3$ 包覆富锂锰基正极材料的SEM图。

[0036] 图2为本发明实施例1制得的 $\text{Li}_2\text{O}-\text{mB}_2\text{O}_3$ 包覆富锂锰基正极材料的XRD图。

[0037] 图3为采用本发明实施例1制得的正极材料为正极活性物质的扣式电池在30mA电流密度下的首次充放电曲线图。

[0038] 图4为采用本发明实施例1制得的正极材料为正极活性物质的扣式电池在不同电流密度下的循环曲线图。

[0039] 图5为采用本发明实施例2制得的正极材料为正极活性物质的扣式电池在30mA电流密度下的循环曲线图。

### 具体实施方式

[0040] 为了使本发明的发明目的、技术方案和有益技术效果更加清晰,以下结合实施例对本发明进行进一步详细说明。应当理解的是,本说明书中描述的实施例仅仅是为了解释本发明,并非为了限定本发明,实施例的配方、比例等可因地制宜做出选择而对结果并无实质性影响。

[0041] 实施例1

[0042] 制备正极材料:

[0043] a) 按摩尔比为1:0.5的比例称取氢氧化锂和硼酸,将其分别溶解到去离子水中后,加入10ml硝酸,并于80°C的温度下,以70r/min的转速搅拌使其溶解;

[0044] b) 按照 $\text{Li}_2\text{O}-\text{mB}_2\text{O}_3$ 占本体材料与快离子导体材料的质量分数为0.5%称取 $\text{Li}[\text{Li}_{0.22}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.61}]\text{O}_2$ 粉末材料,使其悬浮到a)溶液中,继续在80°C水浴的条件下先超声1h后,接着搅拌使 $\text{Li}[\text{Li}_{0.22}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.61}]\text{O}_2$ 粉末均匀分散在a)溶液中,分散均匀后将溶液中所有溶剂蒸发完毕,得到混合均匀的复合材料;

[0045] c) 将步骤b得到的混合材料于350°C下热处理3h,即得到快离子导体 $\text{Li}_2\text{O}-\text{mB}_2\text{O}_3$ 包覆的富锂锰基正极材料。

[0046] 图1和图2分别为 $\text{Li}_2\text{O}-\text{mB}_2\text{O}_3$ 包覆的富锂锰基正极材料的SEM图和XRD图,从图1和图2中可以看出,采用液相法,可以使包覆物更均匀的分布在本体材料的表面,且没有杂质相存在。

[0047] 制备电池并进行测试:

[0048] 以 $\text{Li}_2\text{O}-\text{mB}_2\text{O}_3$ 快离子导体包覆的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.22}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.61}]\text{O}_2$ 为正极活性物质,将其与导电剂、粘结剂按85:10:5的质量比,在氮甲基吡咯烷酮(NMP)中均匀混合,然后涂覆在铝箔集流体上,置于真空环境下于120°C下干燥后得到正极片;以金属锂片为负极,按照常规方法组装成扣式电池。对所组装的扣式电池在室温下进行恒流充放电测试,其中测试电压范围为2.0~4.8V。结果显示,使用本实施例经过包覆处理的正极材料制得的电池,其放电容量达到297mAh/g,并且首次效率高达89%,循环50次以后98.8%。

[0049] 实施例2

[0050] 制备正极材料:

[0051] a) 按照摩尔比为1.5:1:1.5的比例称取 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,将其溶解到无水乙醇中,加入50ml盐酸,并于80°C的温度下,以150r/min的转速搅拌使其溶解;

[0052] b) 按照 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 占本体材料与快离子导体材料的质量分数5%称取 $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.14}\text{Mn}_{0.57}]\text{O}_2$ 粉末材料,使其悬浮到a)溶液中,继续在80°C水浴的条件下先超声

1h后,接着搅拌使其 $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.14}\text{Mn}_{0.57}]\text{O}_2$ 粉末均匀分散在a)溶液中,分散均匀后将溶液中所有溶剂蒸发完毕,得到混合均匀的复合材料;

[0053] c) 将步骤b得到的混合材料于 $500^\circ\text{C}$ 下热处理10h,即得到快离子导体 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 包覆的富锂锰基正极材料。

[0054] 制备电池并进行测试:

[0055] 根据实施例1的方法,采用 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 快离子导体包覆的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.14}\text{Mn}_{0.57}]\text{O}_2$ 材料为正极活性物质,组装成扣式电池,在 $2.0\sim 4.8\text{V}$ 电压范围内用 $0.1\text{C}$ 电流进行充放电测试。结果显示,电池的放电容量为 $298\text{mAh/g}$ ,首次效率为 $91\%$ ;同时,通过调节充放电电压范围,也获得了很高的容量,如在 $2.0\sim 4.6\text{V}$ 之间充放电,电池容量达到了 $275\text{mAh/g}$ ,首次效率高达 $88\%$ ,循环50次以后为 $98.3\%$ 。

[0056] 实施例3

[0057] 制备正极材料:

[0058] a) 按照摩尔比为 $1:1:1$ 的比例称取 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{SiO}_2$ ,将其溶解到无水乙醇中,加入 $15\text{ml}$ 硫酸,并于 $80^\circ\text{C}$ 的温度下,以 $240\text{r/min}$ 的转速搅拌使其溶解;

[0059] b) 按照 $\text{Li}_2\text{O}-\text{AlO}-\text{SiO}_2$ 占本体材料与快离子导体材料的质量分数 $12\%$ 称取 $\text{Li}[\text{Li}_{0.3}\text{Cr}_{0.05}\text{Mn}_{0.65}]\text{O}_2$ 粉末材料,使其悬浮到a)溶液中,继续在 $80^\circ\text{C}$ 水浴的条件下先超声1h后,接着搅拌使其 $\text{Li}[\text{Li}_{0.3}\text{Cr}_{0.05}\text{Mn}_{0.65}]\text{O}_2$ 粉末均匀分散在a)溶液中,分散均匀后将溶液中所有溶剂蒸发完毕,得到混合均匀的复合材料;

[0060] c) 将步骤b得到的混合材料于 $600^\circ\text{C}$ 下热处理20h,即得到快离子导体 $\text{Li}_2\text{O}-\text{AlO}-\text{SiO}_2$ 包覆的富锂锰基正极材料。

[0061] 制备电池并进行测试:

[0062] 根据实施例1的方法,采用 $\text{Li}_2\text{O}-\text{AlO}-\text{SiO}_2$ 快离子导体包覆的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.3}\text{Cr}_{0.05}\text{Mn}_{0.65}]\text{O}_2$ 为正极活性物质,组装成扣式电池,在 $2.0\sim 4.8\text{V}$ 电压范围内用 $0.1\text{C}$ 电流进行充放电测试,得到电池的放电容量为 $290\text{mAh/g}$ ,首次效率为 $89\%$ ,循环50次以后为 $97.2\%$ ;同时,采用不同的电流密度进行循环充放电,发现通过快离子导体包覆的富锂锰基正极材料有优异倍率性能以及稳定的循环性能。

[0063] 实施例4

[0064] 制备正极材料:

[0065] a) 按照摩尔比为 $1.5:1:1.5$ 的比例称取 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,将其溶解到无水乙醇中,加入 $5\text{ml}$ 硝酸,并于 $80^\circ\text{C}$ 的温度下,以 $80\text{r/min}$ 的转速搅拌使其溶解;

[0066] b) 按照 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 占本体材料与快离子导体材料的质量分数 $7\%$ 称取 $\text{Li}[\text{Li}_{0.16}\text{Cr}_{0.15}\text{Ni}_{0.18}\text{Mn}_{0.51}]\text{O}_2$ 粉末材料,使其悬浮到a)溶液中,继续在 $80^\circ\text{C}$ 水浴的条件下先超声1h后,接着搅拌使其 $\text{Li}[\text{Li}_{0.16}\text{Cr}_{0.15}\text{Ni}_{0.18}\text{Mn}_{0.51}]\text{O}_2$ 粉末均匀分散在a)溶液中,分散均匀后将溶液中所有溶剂蒸发完毕,得到混合均匀的复合材料;

[0067] c) 将步骤b得到的混合材料于 $550^\circ\text{C}$ 下热处理12h,即得到快离子导体 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 包覆的富锂锰基正极材料。

[0068] 制备电池并进行测试:

[0069] 根据实施例1的方法,采用 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 快离子导体包覆的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.16}\text{Cr}_{0.15}\text{Ni}_{0.18}\text{Mn}_{0.51}]\text{O}_2$ 材料为正极活性物质,组装成扣式电池,在 $2.0\sim 4.8\text{V}$ 电压范围内



用0.1C电流进行充放电测试,得到电池的放电容量为295mAh/g,首次效率为90%,循环50次以后为98.1%。

[0070] 对比例1

[0071] 以实施例1中所用没有经过包覆处理过的Li<sub>2</sub>[Li<sub>0.22</sub>Ni<sub>0.17</sub>Mn<sub>0.61</sub>]O<sub>2</sub>作为正极活性物质,将其与导电剂、粘结剂按85:10:5的质量比,在氮甲基吡咯烷酮(NMP)中均匀混合,然后涂覆在铝箔集流体上,置于真空环境下于120℃下干燥后得到正极片;以金属锂片为负极,按照常规方法组装成扣式电池,对所组装的扣式电池在室温下进行恒流充放电测试,在电压范围为2.0~4.8V内以0.1C电流进行充放电,得到电池的放电容量为241mAh/g,首次效率为78%,循环50次以后为85%。

[0072] 对比例2

[0073] 按照Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>的质量分数7%称取Li<sub>2</sub>[Li<sub>0.16</sub>Cr<sub>0.15</sub>Ni<sub>0.18</sub>Mn<sub>0.51</sub>]O<sub>2</sub>粉末材料,并且以乙醇为介质,在恒星球磨机中机械活化2h,将所得前驱体于80℃干燥后,所得的混合物材料与550℃下高温热处理12h,即得到快离子导体Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>包覆的富锂锰基正极材料。

[0074] 扣式电池的组装

[0075] 分别以实施例1~4和对比例中1~2制得的正极材料为正极活性物质,将其与导电剂、粘结剂按85:10:5的质量比,在氮甲基吡咯烷酮(NMP)中均匀混合,然后涂覆在铝箔集流体上,置于真空环境下于120℃下干燥后得到正极片,然后将其冲成直径为2mm的小圆片;并且以金属锂片为负极,以LiPF<sub>6</sub>/EC+DMC为电解液,以PP或PE为隔离膜,在充满惰性气体的手套箱内组装成2032型扣式电池。

[0076] 电池性能测试

[0077] 在室温下,对实施例1~4和对比例1~2所组装的扣式电池先以0.1C恒流充电到4.8V,静置3min后,再以0.1C恒流放电到3.0V,记录这次充电容量为该材料的首次充电容量,放电容量为该材料的首次放电容量,首次放电容量与首次充电容量的比值为该材料的首次效率。循环性能测试采用充电和放电相同的倍率进行测试,测试结果如图3-5和表1所示。

[0078] 表1、实施例1~4和对比例1~2的电池性能测试结果

	首次放电比容量 (mAh/g) (0.1C/0.2C/0.5C/1C/1.5C/2C)	第 50 次容量保持率 (0.1C/2C)(%)	首次效率 (0.1C) (%)
实施例 1	297/273/259/237//208/188	98.8/92.3	89
实施例 2	298/275/264/245/225/196	98.3/93.7	91
实施例 3	290/270/256/235/206/185	97.2/92.8	89
实施例 4	295/271/260/243/220/192	98.1/93.2	90
对比例 1	241/215/175/145/115/80	85/65	78
对比例 2	251/215/158/118	90/88	80

[0080] 从图3-5和表1中可以看出:

[0081] 1) 从实施例1和对比例1的测试结果可以看出,经过Li位于四面体位的快离子导体包覆处理过的富锂锰基锂离子电池正极材料不仅在首次放电容量、倍率性能以及循环性方面有明显改善,而且在首次效率方面也得到了很大地提高,这主要是因为经过快离子导体包覆后的富锂锰基正极材料在高电压下锰的溶解被抑制而改善了循环性能;此外,快离子



导体具有较快的离子传导能力,并且Li位于四面体位而可以参加到锂离子的脱嵌,因此提高了首次效率和改善倍率性能;

[0082] 2) 从实施例1和对比例2的测试结果可以看出,经过 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 包覆处理过的富锂锰基正极材料在循环性能方面有改善,这与快离子导体包覆处理的结果一致,可以抑制高电压下锰的溶出以及稳定本体材料的结构;但是首次放电容量及首次效率相差较明显,主要由于实施例1采用液相法,有利于不同材料颗粒间到纳米级均匀混合,再者液相中酸的加入,可使富锂锰基材料中 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 的结构被活化,使其本体材料中容量得到充分发挥,其首次放电容量及首次效率较高;

[0083] 3) 从实施例2与实施例1、3的对比可以看出,实施例2对富锂锰基锂离子电池正极材料的处理效果更好,这可能是由于实施例2中的快离子导体中V离子具有更多的变价,当位于四面体位的Li参与锂的脱嵌反应时,V离子可以进行价态的调整,但是整体结构不会受到微破坏,从而更好地改善了本体材料的性能。

[0084] 综上所述,在富锂锰基材料表面包覆一层具有Li位于四面体位的快离子导体,尤其是 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 快离子导体,可以使得富锂锰基材料不仅在首次放电容量、倍率性以及循环性方面得到提升,而且更重要的是能够明显地改善该材料的首次效率,同时抑制了循环过程中电压平台的下降。

[0085] 根据上述说明书的揭示和教导,本发明所属领域的技术人员还可以对上述实施方式进行适当的变更和修改。因此,本发明并不局限于上面揭示和描述的具体实施方式,对本发明的一些修改和变更也应当落入本发明的权利要求的保护范围内。此外,尽管本说明书中使用了一些特定的术语,但这些术语只是为了方便说明,并不对本发明构成任何限制。

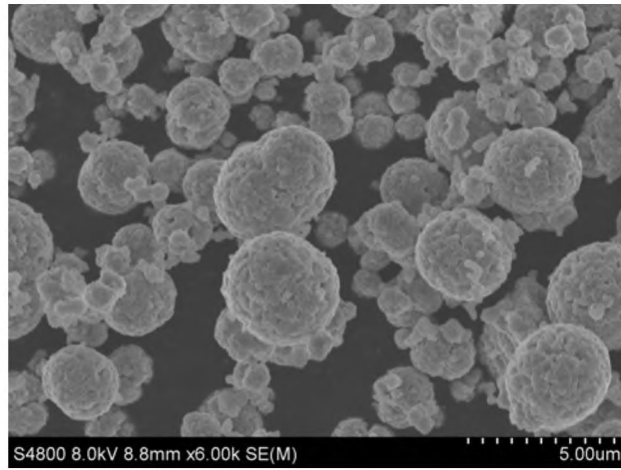


图1

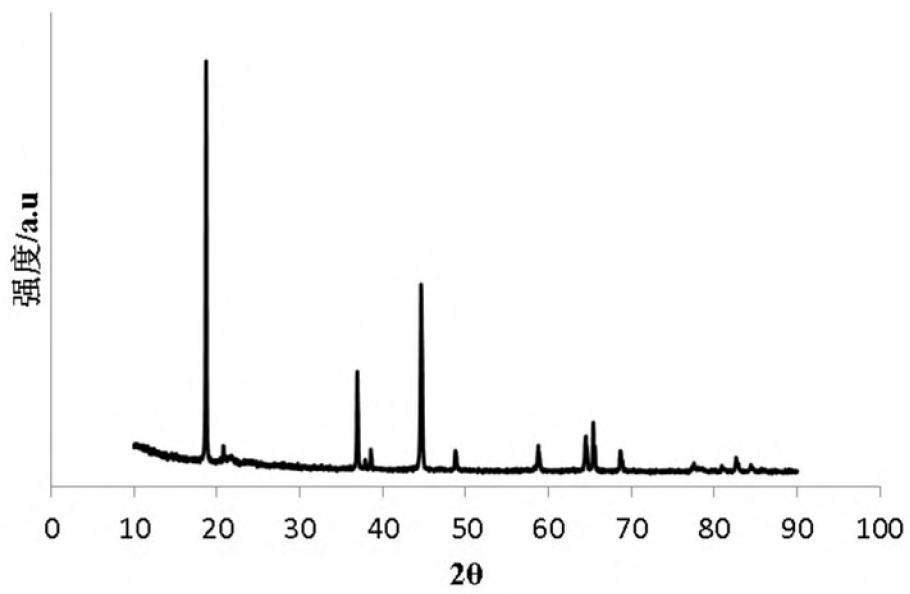


图2

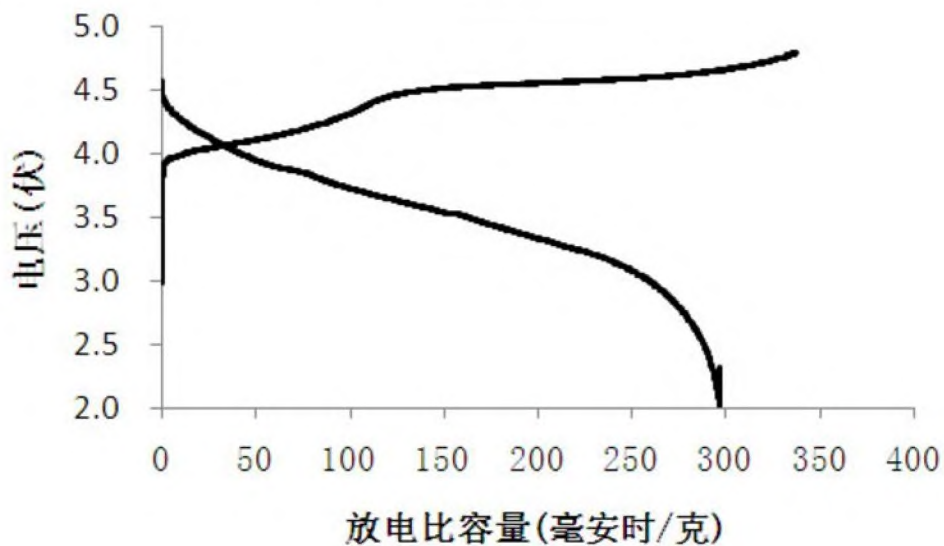


图3

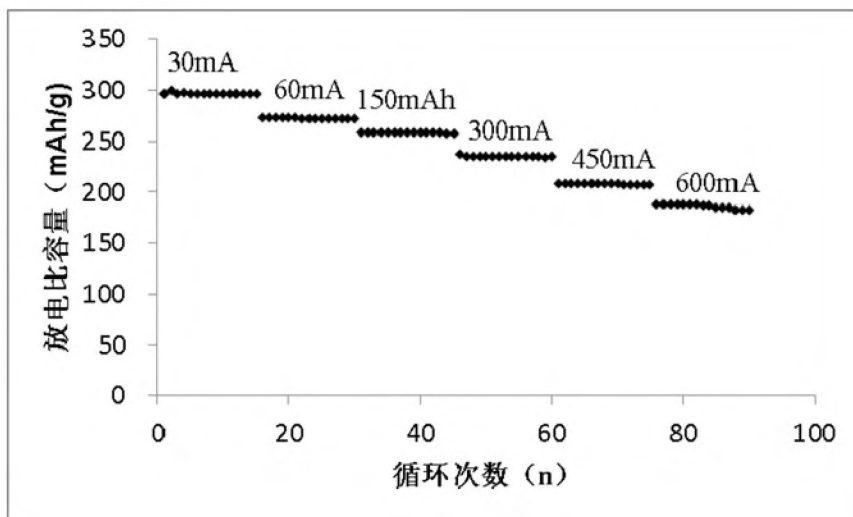


图4

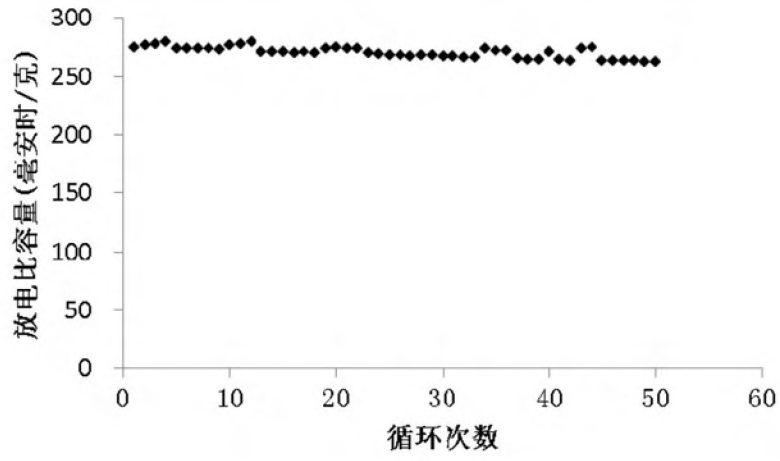


图5