



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 113782743 B

(45) 授权公告日 2022.07.12

(21) 申请号 202110997500.7

(22) 申请日 2021.08.27

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113782743 A

(43) 申请公布日 2021.12.10

(73) 专利权人 合肥国轩高科动力能源有限公司

地址 230011 安徽省合肥市新站区岱河路
599号

(72) 发明人 王庆莉 王辉 严雪枫 高玉仙

徐丹丹 丁楚雄 陈方

(74) 专利代理机构 合肥天明专利事务所(普通

合伙) 34115

专利代理师 张梦媚

(51) Int.Cl.

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 105576217 A, 2016.05.11

CN 104009242 A, 2014.08.27

CN 103904322 A, 2014.07.02

TW 512133 B, 2002.12.01

CN 109461907 A, 2019.03.12

CN 109478645 A, 2019.03.15

CN 110998930 A, 2020.04.10

JP 2005235624 A, 2005.09.02

JP 2006278322 A, 2006.10.12

CN 109841822 A, 2019.06.04

审查员 王翠莲

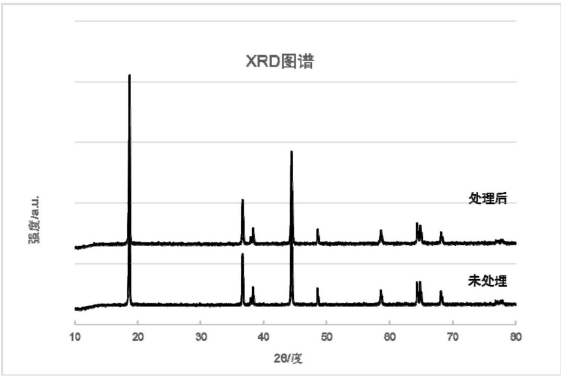
权利要求书1页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称

一种锂离子电池正极材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种锂离子电池正极材料及其制备方法和应用,包括下列步骤:按照化学通式 $Al_2Ti_{1+a}O_5$ 将水溶性的钛源和铝源溶于水中,混合均匀,获得混合溶液;将水凝胶和三元正极材料混合均匀,获得第一混合物;将混合溶液滴入第一混合物中,获得第二混合物;将第二混合物等离子体活化后,烧结、破碎、过筛,得到锂离子电池正极材料。该制备方法操作简单,成本低,获得的锂离子电池正极材料残碱含量低,界面结构稳定,具有优异的电化学性能。



1. 一种锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,包括下列步骤:

按照化学通式 $\text{Al}_2\text{Ti}_{1+a}\text{O}_5$ 将水溶性的钛源和铝源溶于水中,混合均匀,获得混合溶液;其中,钛和铝的化学计量比为(1.01-1.15):2;所述钛源选自三氯化钛、四氯化钛、硫酸钛、钛酸四丁酯、钛酸异丙酯中的至少一种,所述铝源选自铝盐中的至少一种;

将高分子水凝胶和三元正极材料混合均匀,获得第一混合物,所述高分子水凝胶选自聚丙烯酰胺水凝胶、聚丙烯酸水凝胶、海藻酸钠水凝胶、琼脂水凝胶、葡甘聚糖水凝胶中的至少一种;

在超声震动条件下,将混合溶液滴入第一混合物中,获得第二混合物;

将第二混合物等离子体活化后,烧结、破碎、过筛,得到锂离子电池正极材料;其中,所述等离子体活化具体为:在氮气或惰性气氛中,采用流速为50-200L/h的空气为工作气体,在20-35kV高压下激发低温等离子体发生器得到等离子体处理第二混合物,处理时间0.1-2h;所述烧结采用梯度烧结,所述梯度烧结具体为:在空气或者氧浓度为30%-99.5%的富氧条件下,第一梯度:烧结温度200-300℃,烧结时间0.5-3h;第二梯度:烧结温度500-650℃,烧结时间0.5-3h;第三梯度:烧结温度400-600℃,烧结时间1-4h;第四梯度:烧结温度200-300℃,烧结时间0.5-12h。

2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述混合溶液中,金属离子浓度为5-20g/L。

3. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述第一混合物中,所述高分子水凝胶与三元正极材料的质量为1:(10-100)。

4. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述三元正极材料为二次球多晶、单晶、类单晶材料中的至少一种。

5. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述超声震动的温度为40-80℃,超声分散频率为5-25kHz。

6. 一种锂离子电池正极材料,其特征在于,采用如权利要求1-5任一项所述的制备方法制得。

7. 一种锂离子电池,其包括正极,所述正极含有活性物质,其特征在于,所述活性物质采用如权利要求6所述的锂离子电池正极材料。

一种锂离子电池正极材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池技术领域,具体涉及一种锂离子电池正极材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 随着新能源汽车的发展,对动力锂电池提出了更高的要求,其中,能量密度、成本、安全性、热稳定性、循环寿命是动力锂电池的5个关键性能指标。正极材料作为动力锂电池的核心,其性能直接影响动力锂电池的性能。目前已大规模市场化应用的正极材料主要包括钴酸锂(LCO)、锰酸锂(LMO)、磷酸铁锂(LFP)和三元材料(NCM/NCA)等四大类。其中,磷酸铁锂和锰酸锂材料在基础研究方面已没有太大技术突破空间,其能量密度和主要技术指标已接近应用极限。从技术进步的角度看,三元材料由于具有高能量密度、较长循环寿命、较高可靠性等优点,逐渐成为动力锂电正极材料的主流,可有效弥补钴酸锂、镍酸锂、锰酸锂各自的不足,广泛应用于动力锂离子电池领域。

[0003] 三元材料($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$, M为锰(Mn)或铝(Al),简称“NCM”或“NCA”)是目前最有前途的动力锂电正极材料之一,其正朝着高容量、高循环、耐高温、安全性能高以及结构稳定的方向发展。研究表明:NCM三元材料(镍钴锰锂三元材料)由于阳离子混排、强氧化性的 Ni^{3+} 和 Ni^{4+} 的存在高温高倍率性能差,并且随着循环次数的增加材料的性能会衰减的越来越快。此外,三元材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ 的良好物理性能与电化学性能,使得它在便携式电源用锂电方面成为替代最理想的材料,但是三元材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ 的高倍率性能并不是很理想,阻碍了它在混合型动力电源上的应用,这主要与材料的电子电导率有关;并且该材料在高充放电电压下,循环稳定性较差。因此,改善三元材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ 循环性能的关键在于提高材料的电子电导率,以及加强与电解质溶液接触的表面层的稳定性。

[0004] 为了克服上述问题,目前广泛采用对三元材料进行掺杂、包覆的方法来稳定材料的结构,从而改善三元材料的性能,并且大量研究表明,掺杂与取代改性、包覆改性以及共混改性对于提高三元材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ 的电化学性能具有显著的效果。并且,在制备三元材料原料配比工序设计一般情况下Li/Me摩尔比大于1,使得锂离子三元正极材料表面有部分锂盐存在,因此在规模化量产的过程中往往需要控制材料表面残留锂盐含量,不然制备的电池在使用时活性物质与电解液产生副反应过程中有大量的气体产生,导致电池鼓包,具有较大的安全隐患。控制三元正极材料表面残留锂盐含量、结构完整性和表面活性直接影响着三元材料电化性能。

[0005] 包覆作为三元材料改性的一种常用方式,其是通过在三元材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ 形成均匀的薄层,来有效抑制循环过程中电解液所产生的扩散,减少活性材料的分解,从而降低电池的阻抗,使得材料的循环性能以及安全性能得到明显的改善。虽然金属氧化物、氢氧化物等包覆层能有效地提高材料的循环性能,但包覆层的存在对锂离子的脱嵌起到了一定的阻隔作用,导致材料的首轮充放电容量有所下降。随着锂离子电池的电压体系的提升,高温条件下进行快充对锂离子电池正极中的正极活性物质的破坏会加剧,尤其当正极活性物

质掺杂和/或包覆量增大后,正极片的直流内阻(DCR)有一定程度的增大,倍率性能变差,当充电速度加快时,容易导致正极片的过电位变高,正极大化增大,对循环产生不利的影响。

发明内容

[0006] 有鉴于此,本发明有必要提供一种锂离子电池正极材料的制备方法,以及通过该制备方法制得的锂离子电池正极材料和该锂离子电池正极材料的应用。通过该制备方法制得的锂离子电池正极材料,残碱含量低,首效和循环性能均得到显著提高,改善正极材料的电化学性能并降低DCR。

[0007] 为了实现上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0008] 本发明提供了一种锂离子电池正极材料的制备方法,包括下列步骤:

[0009] 按照化学通式 $\text{Al}_2\text{Ti}_{1+a}\text{O}_5$ 将水溶性的钛源和铝源溶于水中,混合均匀,获得混合溶液;

[0010] 将高分子水凝胶和三元正极材料混合均匀,获得第一混合物;

[0011] 在超声震动条件下,将混合溶液滴入第一混合物中,获得第二混合物;

[0012] 将第二混合物等离子体活化后,烧结、破碎、过筛,得到锂离子电池正极材料。

[0013] 进一步方案,所述混合溶液中,金属离子浓度为5-20g/L,其中,钛和铝的化学计量比为(1.01-1.15):2。

[0014] 进一步方案,所述钛源选自三氯化钛、四氯化钛、硫酸钛、钛酸四丁酯、钛酸异丙酯或非定形二氧化钛中的至少一种;

[0015] 所述铝源选自铝盐、氢氧化铝或非定性氧化铝中的至少一种。

[0016] 进一步方案,所述第一混合物中,所述高分子水凝胶选自聚丙烯酰胺水凝胶、聚丙烯酸水凝胶、海藻酸钠水凝胶、琼脂水凝胶、葡甘聚糖水凝胶中的至少一种,所述高分子水凝胶与三元正极材料的质量为1:(10-100)。

[0017] 进一步方案,所述三元正极材料为二次球多晶、单晶、类单晶材料中的至少一种。

[0018] 进一步方案,所述超声震动的温度为40-80℃,超声分散频率为5-25kHz。

[0019] 进一步方案,所述等离子体活化的步骤,具体为:在氮气或惰性气氛中,采用流速为50-200L/h的空气为工作气体,在20-35kV高压下激发低温等离子体发生器得到等离子体处理第二混合物,处理时间0.1-2h。

[0020] 进一步方案,所述烧结采用梯度烧结,所述梯度烧结具体为:在空气或者氧浓度为30%-99.5%的富氧条件下,第一梯度:烧结温度200-300℃,烧结时间0.5-3h;第二梯度:烧结温度500-650℃,烧结时间0.5-3h;第三梯度:烧结温度400-600℃,烧结时间1-4h;第四梯度:烧结温度200-300℃,烧结时间0.5-12h。

[0021] 本发明进一步提供了一种锂离子电池正极材料,采用如前述任一项所述的制备方法制得。

[0022] 本发明还提供了一种锂离子电池,其包括正极,所述正极含有活性物质,所述活性物质采用如前所述的锂离子电池正极材料。

[0023] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0024] 本发明通过在三元正极表面改性包覆 $\text{Al}_2\text{Ti}_{1+a}\text{O}_5$,降低表面残留碱含量,提高了材料的表面结构稳定性,增强了表面结构(减少与电解液的直接接触,抑制Mn的溶解),同时提

高了材料的离子迁移率,从而提升三元材料的电化学性能。由于富钛钛酸铝是一种无定形态,化学活性更高,能够与三元材料表面的残留碱反应降低材料表面残碱含量的同时生成导电性高的快离子导体,大幅度提升了锂离子转移能力,有利于提高锂离子的迁移速率,从而提高正极材料的倍率性能。

[0025] 本发明采用具有吸水性能的高分子水凝胶在超声条件下反应能够渗入材料的内部,从而吸出材料内部的残留碱;并且高分子水凝胶可以作为有机碳源,有机碳源经热处理形成具有网络状的无定形碳,无定形碳具有良好的导电性能,能确保制得的正极材料形成稳定、均匀的碳包覆结构。无定形碳有效降低了三元正极材料与电解液的接触面积,无定形碳的网络状还能有效吸附电解液,有利于提高浸润性;并且无定形碳层的存在可以减少后续三元正极材料制作电池合浆过程中导电碳的使用量,提高电池制作效率。配合大气压低温等离子体活使高分子水凝胶具有活性自由基,进一步提高高分子水凝胶的渗透能力,进一步降低了材料表面的残留碱,同时使得电池的导电性等性能均得到显著提高。

附图说明

[0026] 图1为实施例1中制得的单晶 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2@ \text{Al}_2\text{Ti}_{1.05}\text{O}_5$ 锂离子正极材料(处理后)和对比例1中单晶正极材料 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (未处理)XRD图谱;

[0027] 图2为实施例1中制得的单晶 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2@ \text{Al}_2\text{Ti}_{1.05}\text{O}_5$ 锂离子正极材料(处理后的)的SEM图;

[0028] 图3为对比例1中单晶正极材料 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (未处理)的SEM图。

具体实施方式

[0029] 为了便于理解本发明,下面将结合具体的实施例对本发明进行更全面的描述。但是,本发明可以以许多不同的形式来实现,并不限于本文所描述的实施方式。相反地,提供这些实施方式的目的是使对本发明的公开内容理解的更加透彻全面。

[0030] 除非另有定义,本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本发明的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。本文中在本发明的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实施方式的目的,不是旨在于限制本发明。

[0031] 本发明第一方面提供了一种锂离子电池正极材料的制备方法,包括下列步骤:

[0032] 按照化学通式 $\text{Al}_2\text{Ti}_{1+a}\text{O}_5$ 将水溶性的钛源和铝源溶于水中,混合均匀,获得混合溶液;

[0033] 将高分子水凝胶和三元正极材料混合均匀,获得第一混合物;

[0034] 在超声震动条件下,将混合溶液滴入第一混合物中,获得第二混合物;

[0035] 将第二混合物等离子体活化后,烧结、破碎、过筛,得到锂离子电池正极材料。

[0036] 该制备方法中,三元正极材料指的是本领域中常规的三元正极材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$,其中,M为锰(Mn)或铝(Al), $0 < x < 1$, $0 < y < 1$ 。本发明利用富钛钛酸铝 $\text{Al}_2\text{Ti}_{1+a}\text{O}_5$ (其中, $a > 0$)对三元材料进行包覆,由于富钛钛酸铝是一种无定形态,化学活性高,能够与三元材料表面的残碱反应从而降低材料表面残碱含量的同时,导电性高的快离子导体,大幅度提高锂离子转移能力,有利于锂离子的迁移速率,提高三元正极材料的倍率性能。并且在制备过程中采用具有吸水性能的高分子水凝胶在超声条件下反应能够吸出渗入材料内部的残留碱;

并且高分子水凝胶可以作为有机碳源,有机碳源经热处理形成具有网络状的无定形碳,无定形碳具有良好的导电性能,能确保制得的正极材料形成稳定、均匀的碳包覆结构。无定形碳有效降低三元正极材料与电解液的接触面积,无定形碳的网络状还能有效吸附电解液,有利于提高浸润性;并且无定形碳层的存在可以减少后续三元正极材料制作电池合浆过程中导电碳的使用量,提高电池制作效率。

[0037] 进一步方案,本发明中可根据需要对富钛钛酸铝的包覆量进行调整,在本发明的一个或多个实施例中,所述混合溶液中,金属离子浓度为5-20g/L,这里的金属离子指的是钛和铝的总和,其中,钛和铝的化学计量比为(1.01-1.15):2。

[0038] 进一步方案,本发明中采用的钛源和铝源均为水溶性,其具体种类没有特殊的限制,在本发明的一个或多个实施例中,所述钛源可提及的实例包括但不限于三氯化钛、四氯化钛、硫酸钛、钛酸四丁酯、钛酸异丙酯或非定形二氧化钛中的至少一种;

[0039] 所述铝源可提及的实例包括但不限于铝盐、氢氧化铝或非定性氧化铝中的至少一种。

[0040] 进一步方案,在本发明的一个或多个实施例中,所述第一混合物中,所述高分子水凝胶选自聚丙烯酰胺水凝胶、聚丙烯酸水凝胶、海藻酸钠水凝胶、琼脂水凝胶、葡甘聚糖水凝胶中的一种或两种以上的混合,其中,高分子水凝胶与三元正极材料的质量为1:(10-100)。

[0041] 进一步方案,所述三元正极材料为二次球多晶、单晶、类单晶材料中的至少一种。

[0042] 进一步方案,所述超声震动的温度为40-80℃,超声分散频率为5-25kHz。

[0043] 进一步方案,所述等离子体活化的步骤,具体为:在氮气或惰性气氛中,采用流速为50-200L/h的空气为工作气体,在20-35kV高压下激发低温等离子体发生器得到等离子体处理第二混合物,处理时间0.1-2h。

[0044] 进一步方案,本发明中通过烧结配合吸水性能水凝胶,可以将表面的 $\text{Al}_2\text{Ti}_{1+a}\text{O}_5$ 改性物质渗透到三元材料内部,烧结过程提升了改性物质与三元材料的结合效果,优选的,在本发明的一个或多个实施例中,采用梯度烧结,所述梯度烧结具体为:在空气或者氧浓度为30%-99.5%的富氧条件下,第一梯度:烧结温度200-300℃,烧结时间0.5-3h;第二梯度:烧结温度500-650℃,烧结时间0.5-3h;第三梯度:烧结温度400-600℃,烧结时间1-4h;第四梯度:烧结温度200-300℃,烧结时间0.5-12h。通过梯度烧结的方式,使得 $\text{Al}_2\text{Ti}_{1+a}\text{O}_5$ 改性物质梯度渗透到三元材料内部,可进一步提高渗透效果。

[0045] 本发明进一步提供了一种锂离子电池正极材料,采用如前述任一项所述的制备方法制得,该锂离子电池正极材料具有较低的残碱量和优异的电化学性能,在本发明的一个或多个实施例中,富钛钛酸铝与 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ 的质量百分比为0.05-0.5wt%。

[0046] 本发明还提供了一种锂离子电池,其包括正极,所述正极含有活性物质,所述活性物质采用如前所述的锂离子电池正极材料。

[0047] 下面将结合说明书附图,对本发明的技术方案进行进一步的详细说明。

[0048] 实施例1

[0049] 本实施例中单晶 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2@ \text{Al}_2\text{Ti}_{1.05}\text{O}_5$ 锂离子正极材料的制备具体步骤如下:

[0050] 按照化学式 $\text{Al}_2\text{Ti}_{1.05}\text{O}_5$ 称取水溶性三氯化钛和三氯化铝,溶于去离子水中,磁力搅

拌均匀,获得金属离子浓度为10g/L的混合溶液;

[0051] 将聚丙烯酰胺水凝胶和单晶正极材料 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 按照1:60的质量比干法混合均匀,获得第一混合物;

[0052] 在超声震动的条件下,将混合溶液逐滴滴入第一混合物中,形成第二混合物;继续在超声条件下反应1h,其中,温度为50℃,超声分散频率为10kHz;然后将第二混合物平铺在托盘上,在氩气保护下,以100L/h的空气为工作气体,在30kV下产生等离子体,对第二混合物处理0.5h;

[0053] 将处理后的第二混合物进行梯度烧结,具体的,压缩空气氛围下,第一梯度:烧结温度250℃,烧结时间2h;第二梯度:烧结温度500℃,烧结时间2h;第三梯度:烧结温度550℃,烧结时间2h;第四梯度:烧结温度250℃,烧结时间3h;

[0054] 最后破碎、过300目筛网后得到单晶 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2@ \text{Al}_2\text{Ti}_{1.05}\text{O}_5$ 锂离子正极材料。

[0055] 实施例2

[0056] 本实施例中二次球 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2@ \text{Al}_2\text{Ti}_{1.05}\text{O}_5$ 锂离子正极材料的制备具体步骤如下:

[0057] 按照化学式 $\text{Al}_2\text{Ti}_{1.05}\text{O}_5$ 称取水溶性三氯化钛和三氯化铝,溶于去离子水中,磁力搅拌均匀,获得金属离子浓度为10g/L的混合溶液;

[0058] 将聚丙烯酸水凝胶和二次球正极材料 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 按照2:90的质量比干法混合均匀,获得第一混合物;

[0059] 在超声震动的条件下,将混合溶液逐滴滴入第一混合物中,形成第二混合物;继续在超声条件下反应1h,其中,温度为50℃,超声分散频率为15kHz;然后将第二混合物平铺在托盘上,在氩气保护下,以100L/h的空气为工作气体,在30kV下产生等离子体,对第二混合物处理0.2h;

[0060] 将处理后的第二混合物进行梯度烧结,具体的,压缩空气氛围下,第一梯度:烧结温度250℃,烧结时间2h;第二梯度:烧结温度550℃,烧结时间3h;第三梯度:烧结温度550℃,烧结时间2h;第四梯度:烧结温度250℃,烧结时间3h;

[0061] 最后破碎、过250目筛网后得到二次球 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2@ \text{Al}_2\text{Ti}_{1.05}\text{O}_5$ 锂离子正极材料。

[0062] 实施例3

[0063] 本实施例中单晶 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2@ \text{Al}_2\text{Ti}_{1.05}\text{O}_5$ 锂离子正极材料的制备具体步骤如下:

[0064] 按照化学式 $\text{Al}_2\text{Ti}_{1.05}\text{O}_5$ 称取水溶性钛酸丁酯和明矾,溶于去离子水中,磁力搅拌均匀,获得金属离子浓度为10g/L的混合溶液;

[0065] 将琼脂水凝胶和单晶正极材料 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 按照2:90的质量比干法混合均匀,获得第一混合物;

[0066] 在超声震动的条件下,将混合溶液逐滴滴入第一混合物中,形成第二混合物;继续在超声条件下反应1h,其中,温度为50℃,超声分散频率为15kHz;然后将第二混合物平铺在托盘上,在氩气保护下,以100L/h的空气为工作气体,在30kV下产生等离子体,对第二混合物处理0.2h;

[0067] 将处理后的第二混合物进行梯度烧结,具体的,压缩空气氛围下,第一梯度:烧结温度250℃,烧结时间2h;第二梯度:烧结温度550℃,烧结时间3h;第三梯度:烧结温度500℃,烧结时间2h;第四梯度:烧结温度250℃,烧结时间3h;

[0068] 最后破碎、过250目筛网后得到单晶 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2@ \text{Al}_2\text{Ti}_{1.05}\text{O}_5$ 锂离子正极材料。

[0069] 对比例1

[0070] 本对比例中未进行改性处理,锂离子正极材料为实施例1中的单晶正极材料 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 。

[0071] 通过图1-图3中的表征结果可以看出,XRD衍射图上的衍射峰均与JCPDS卡片09-0063的层状 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构的特征衍射峰相吻合,说明材料属于 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构,无其它杂峰,并且衍射峰尖锐,正极材料晶型结构较好;且通过图2和图3的对比可以看出,实施例1中制得的材料形貌保持原有单晶形貌,且表面比较圆润,无明显团聚现象。

[0072] 对比例2

[0073] 本对比例中未进行改性处理,锂离子正极材料为实施例1中的二次球正极材料 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 。

[0074] 对比例3

[0075] 本对比例中未进行改性处理,锂离子正极材料为实施例3中的单晶 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 。

[0076] 对比例4

[0077] 本对比例采用同实施例1相同的实施方式,不同之处在于:未获得第一混合物,直接在超声震动条件下,将混合溶液逐滴滴入单晶正极材料 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 中,形成混合物。

[0078] 对比例5

[0079] 本对比例采用同实施例1相同的实施方式,不同之处在于:将第二混合物超声分散后,未进行等离子体活化处理。

[0080] 对比例6

[0081] 本对比例采用同实施例1相同的实施方式,不同之处在于:本对比例中烧结程序为将等离子活化后的第二混合物在压缩空气氛围下,于500℃烧结9h。

[0082] 测试例

[0083] 1、对实施例1-3和对比例1-6中制得的锂离子电池正极材料分别进行相关性质测试,结果见表1。

[0084] 表1 锂离子正极材料相关性质测试结果

[0085]

| | pH | 残碱LiOH (%) | 残碱Li ₂ CO ₃ (%) | 游离锂 (ppm) |
|------|------|------------|---------------------------------------|-----------|
| 实施例1 | 11.3 | 0.053 | 0.049 | 246.24 |
| 实施例2 | 11.4 | 0.057 | 0.055 | 269.16 |
| 实施例3 | 11.4 | 0.055 | 0.045 | 244.49 |
| 对比例1 | 11.9 | 0.19 | 0.21 | 947.53 |
| 对比例2 | 11.9 | 0.195 | 0.23 | 999.77 |
| 对比例3 | 12 | 0.2 | 0.23 | 1014.28 |

| | | | | |
|------|-------|------|------|--------|
| 对比例4 | 11.6 | 0.1 | 0.13 | 535.44 |
| 对比例5 | 11.7 | 0.11 | 0.14 | 583.32 |
| 对比例6 | 11.65 | 0.1 | 0.15 | 573.17 |

[0086] 其中,表1中各测试方法信息具体可参见湖南合纵科技有限公司《镍钴锰酸锂分析测定方法》:

[0087] (1) pH测试:将锂粒子电池正极材料与蒸馏水按照固液比1:10溶解后,采用pH计进行测试,具体可参见《镍钴锰酸锂分析测定方法》中第4部分;

[0088] (2) 残碱测定:采用酸碱滴定法,具体可参见《镍钴锰酸锂分析测定方法》中第5部分;

[0089] (3) 表1中游离锂含量为残留碳酸锂和氢氧化锂中锂离子含量总和。

[0090] 通过表1中的测试结果可以看出,采用本发明中的制备方法制备样品的pH以及残留碱含量低于对比例,这说明采用本发明中的制备方法可以制备出残留碱含量低的三元正极材料。

[0091] 2、电化学性能测试

[0092] 将实施例1-3和对比例1-6中的锂离子电池正极材料分别组装成2016纽扣电池,其中,正极为活性材料:炭黑:聚偏氟乙烯为90: 5: 5的质量比溶于N甲基吡咯烷酮中,均匀涂抹在铝箔上,120℃干燥12小时后制成;负极为锂片;隔膜为Celgard 2400;电解液为1 M LiPF₆ 溶于EC / DMC/ DEC (1: 1: 1 in wt.%)。电池的组装过程在手套箱内完成。

[0093] 纽扣电池的充放电测试在新威CT-3008上进行。单晶材料采用2.8~4.35V电压范围测试电化学性能,二次球材料采用2.8~4.3V电压范围测试电化学性能,不同倍率的放电容量、1C倍率下50周循环保持率。测试结果见表2。

[0094] 表2 电化学性能测试结果

[0095]

| | 0.2C首充 (mAh/g) | 0.2C首放 (mAh/g) | 首效 % | 0.33C (mAh/g) | 0.5C (mAh/g) | 1C (mAh/g) | 2C (mAh/g) | 保持率 % |
|------|----------------|----------------|-------|---------------|--------------|------------|------------|-------|
| 实施例1 | 222.10 | 189.79 | 85.45 | 186.00 | 185.20 | 177.00 | 175.10 | 98.07 |
| 实施例2 | 215.91 | 187.73 | 86.95 | 183.53 | 182.00 | 175.77 | 173.50 | 97.53 |
| 实施例3 | 209.98 | 179.11 | 85.30 | 175.58 | 173.50 | 167.41 | 164.90 | 97.21 |
| 对比例1 | 211.04 | 180.02 | 85.30 | 170.66 | 167.60 | 162.56 | 155.10 | 90.10 |
| 对比例2 | 206.58 | 175.94 | 85.17 | 169.00 | 165.16 | 159.96 | 152.00 | 91.72 |
| 对比例3 | 202.59 | 170.28 | 84.05 | 164.30 | 161.60 | 159.13 | 152.50 | 92.00 |
| 对比例4 | 215.33 | 182.73 | 84.86 | 173.12 | 170.72 | 166.00 | 162.70 | 92.10 |
| 对比例5 | 214.31 | 182.99 | 85.38 | 174.55 | 170.00 | 165.72 | 163.90 | 92.50 |
| 对比例6 | 214.4 | 180.8 | 84.33 | 175.03 | 169.45 | 165.21 | 162.9 | 90.40 |

[0096] 通过表2中的测试结果可以看出,实施例1相比于对比例来说,在电池0.2C放电、电池0.33C放电、电池0.5C放电、电池1C放电、电池2C放电、以及电池1C循环保持率均优于对比例1、4、5、6。具体的,实施例1与对比例1相比可知本发明中的制备方法在电化学性能上有明显提升;实施例1与对比例4相比可知水凝胶与正极材料的充分混合有利于去除残留碱,得到更好的电化学性能;实施例1与对比例5、6相比可知,实施例1各方面数据优于对比例,即本发明通过等离子体处理、梯度烧结得到的三元材料优于未经过本过程处理得到的三元材料。说明通过本发明中的制备方法能够明显改善锂离子电池的电化学性能。

[0097] 其他平行实施方案

[0098] 实施例4

[0099] 本实施例中单晶LiNi_{0.7}Co_{0.1}Mn_{0.2}O₂@Al₂Ti_{1.01}O₅锂离子正极材料的制备具体步骤

如下:

[0100] 按照化学式 $\text{Al}_2\text{Ti}_{1.05}\text{O}_5$ 称取水溶性三氯化钛和三氯化铝,溶于去离子水中,磁力搅拌均匀,获得金属离子浓度为5g/L的混合溶液;

[0101] 将琼脂水凝胶、单晶正极材料 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 按照1:200的质量比干法混合均匀,获得第一混合物;

[0102] 在超声震动的条件下,将混合溶液逐滴滴入第一混合物中,形成第二混合物;继续在超声条件下反应0.5h,其中,温度为40℃,超声分散频率为25kHz;然后将第二混合物平铺在托盘上,在氮气保护下,以50L/h的空气为工作气体,在20kV下产生等离子体,对第二混合物处理2h;

[0103] 将处理后的第二混合物进行梯度烧结,具体的,压缩空气氛围下,第一梯度:烧结温度200℃,烧结时间3h;第二梯度:烧结温度550℃,烧结时间0.5h;第三梯度:烧结温度450℃,烧结时间1h;第四梯度:烧结温度300℃,烧结时间0.5h;

[0104] 最后破碎、过300目筛网后得到单晶 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2@ \text{Al}_2\text{Ti}_{1.01}\text{O}_5$ 锂离子正极材料。

[0105] 实施例5

[0106] 本实施例中单晶 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2@ \text{Al}_2\text{Ti}_{1.15}\text{O}_5$ 锂离子正极材料的制备具体步骤如下:

[0107] 按照化学式 $\text{Al}_2\text{Ti}_{1.05}\text{O}_5$ 称取水溶性三氯化钛和三氯化铝,溶于去离子水中,磁力搅拌均匀,获得金属离子浓度为20g/L的混合溶液;

[0108] 将琼脂水凝胶、单晶正极材料 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 按照1:10的质量比干法混合均匀,获得第一混合物;

[0109] 在超声震动的条件下,将混合溶液逐滴滴入第一混合物中,形成第二混合物;继续在超声条件下反应4h,其中,温度为80℃,超声分散频率为5kHz;然后将第二混合物平铺在托盘上,在氮气保护下,以200L/h的空气为工作气体,在35kV下产生等离子体,对第二混合物处理2h;

[0110] 将处理后的第二混合物进行梯度烧结,具体的,压缩空气氛围下,第一梯度:烧结温度300℃,烧结时间0.5h;第二梯度:烧结温度650℃,烧结时间3h;第三梯度:烧结温度600℃,烧结时间4h;第四梯度:烧结温度200℃,烧结时间12h;

[0111] 最后破碎、过300目筛网后得到单晶 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2@ \text{Al}_2\text{Ti}_{1.05}\text{O}_5$ 锂离子正极材料。

[0112] 实施例6

[0113] 采用同实施例1相同的实施方式,不同之处在于:三元正极材料为单晶正极材料NCA。

[0114] 以上平行实施方案,经过同实施例1-3相同的测试方式测试,其pH均在11.5以下,残碱LiOH在0.06%以下,残碱 Li_2CO_3 在0.06%以下,游离锂控制在300ppm以下。

[0115] 以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合,为使描述简洁,未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述,然而,只要这些技术特征的组合不存在矛盾,都应当认为是本说明书记载的范围。

[0116] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但并不

不能因此而理解为对发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,本发明的保护范围应以所附权利要求为准。

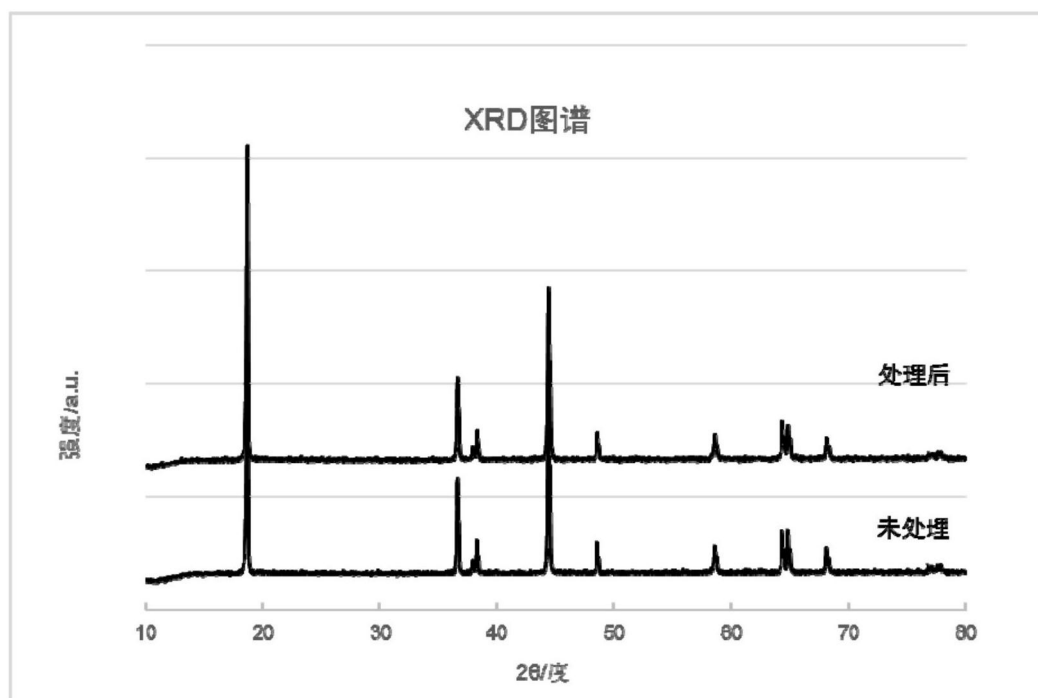


图1

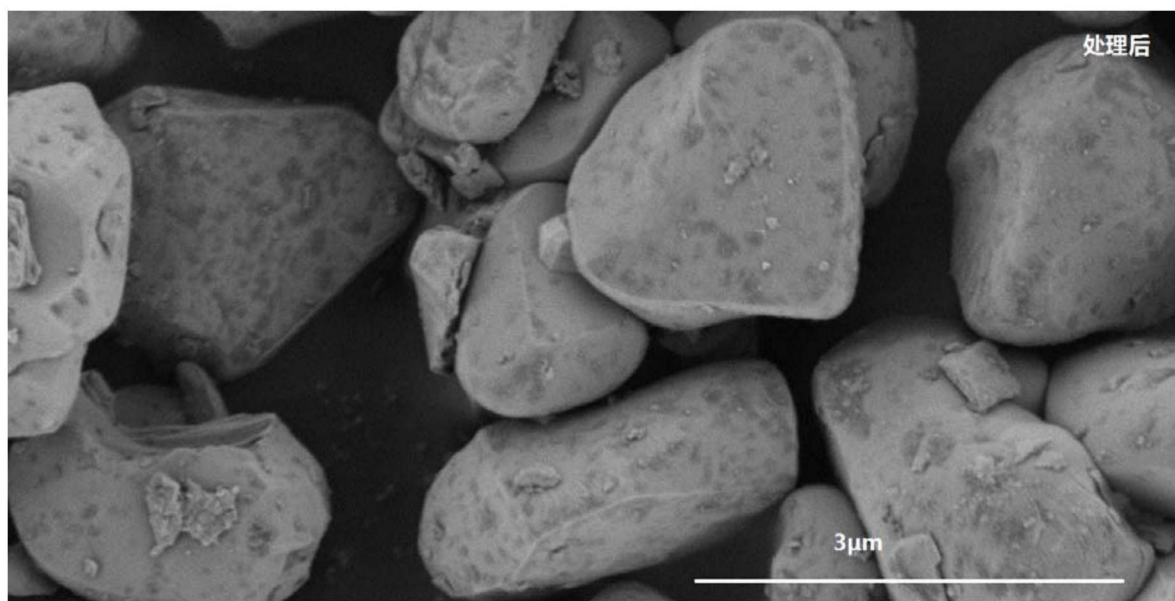


图2

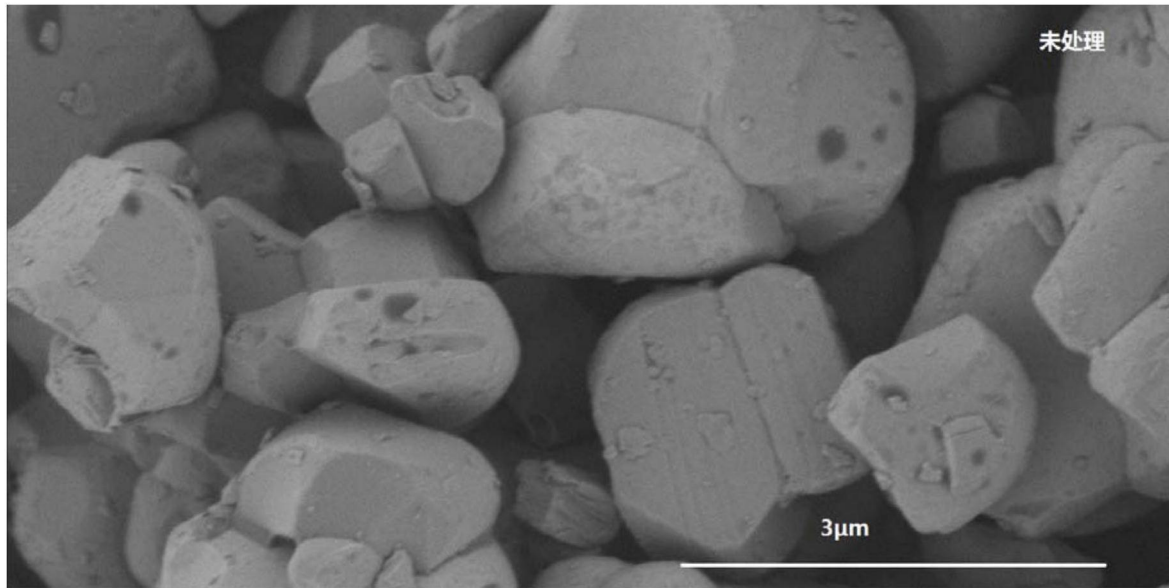


图3