



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111916697 B

(45) 授权公告日 2021.09.21

(21) 申请号 202010677212.9

H01M 4/525 (2010.01)

(22) 申请日 2020.07.14

H01M 4/583 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

H01M 4/62 (2006.01)

申请公布号 CN 111916697 A

H01M 10/0525 (2010.01)

(43) 申请公布日 2020.11.10

(56) 对比文件

(73) 专利权人 蜂巢能源科技有限公司

CN 109621847 A, 2019.04.16

地址 213200 江苏省常州市金坛区鑫城大道8899号

CN 108390022 A, 2018.08.10

(72) 发明人 乔齐齐 江卫军 孙明珠 许鑫培
施泽涛 马加力 陈思贤 王鹏飞

CN 104752713 A, 2015.07.01

CN 109970106 A, 2019.07.05

CN 102931394 A, 2013.02.13

CN 102969498 A, 2013.03.13

CN 104900865 A, 2015.09.09

CN 110085837 A, 2019.08.02

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司 11283

代理人 刘依云 乔雪微

班丽卿等. 长寿命高镍无钴锂离子正极材料的制备.《无机化学学报》.2020,

钟盛文. 无钴镍基正极材料LiNi0.8Mn0.202的制备及电化学性能研究.《电源技术》.2016,

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

审查员 张雪

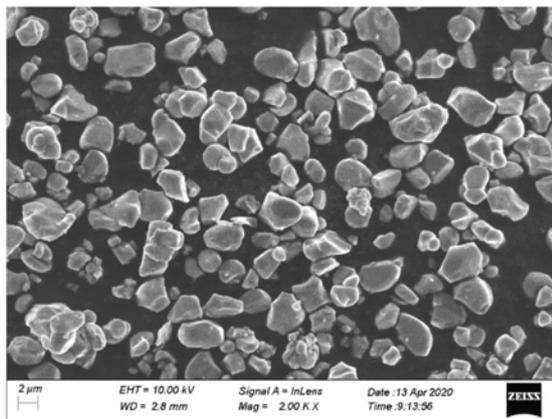
权利要求书1页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

无钴正极材料及其制备方法以及锂离子电池正极和锂电池

(57) 摘要

本发明涉及锂离子电池技术领域,公开了一种无钴正极材料及其制备方法以及锂离子电池正极和锂电池。所述正极材料包括核以及包覆所述核的壳,所述核为无钴正极材料,所述核的化学式为 $LiNi_xMn_yO_2$,其中, $0.55 \leq x \leq 0.95, 0.05 \leq y \leq 0.45$,所述壳为包覆剂和碳。本发明的方法能够提高无钴正极材料包覆过程中的分散性,同时能够提高无钴正极材料的导电性。



1. 一种无钴正极材料的制备方法,其特征在于,该方法包括:

(1) 将锂盐和前驱体混合后进行反应,得到无钴正极材料;其中,所述前驱体的化学式为 $\text{Ni}_x\text{Mn}_y(\text{OH})_2$, $0.55 \leq x \leq 0.95$, $0.05 \leq y \leq 0.45$;

(2) 将所述无钴正极材料、包覆剂和导电物质混合后进行焙烧处理;所述导电物质为导电炭黑,所述导电物质的比表面积为 $50-200\text{m}^2/\text{g}$,平均粒径为 $50-500\text{nm}$;所述包覆剂选自 Al_2O_3 和/或 ZrO_2 ;且以所述前驱体的总重量为基准,所述锂盐的用量为 $47-50$ 重量%,所述导电物质的用量为 $0.105-0.525$ 重量%,所述无钴正极材料的用量为 $105-108$ 重量%,所述包覆剂的用量为 $0.21-0.525$ 重量%;

(3) 将经步骤(2)后的物质进行粉碎处理,得到无钴正极材料。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,在步骤(1)中,所述反应的条件包括:温度为 $800-1000^\circ\text{C}$,时间为 $10-20\text{h}$ 。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中,在步骤(2)中,所述焙烧的条件包括:在 N_2 气氛下,温度为 $300-700^\circ\text{C}$,时间为 $5-10\text{h}$ 。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中,以所述前驱体的总重量为基准,所述锂盐的用量为 $47-48$ 重量%,所述导电物质的用量为 $0.315-0.525$ 重量%,所述无钴正极材料的用量为 $105-106$ 重量%,所述包覆剂的用量为 $0.21-0.315$ 重量%。

5. 一种由权利要求1-4中任意一项所述的方法制得的无钴正极材料。

6. 根据权利要求5所述的无钴正极材料,其中,所述正极材料包括核以及包覆所述核的壳,所述核为无钴正极材料,所述核的化学式为 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$,其中, $0.55 \leq x \leq 0.95$, $0.05 \leq y \leq 0.45$,所述壳为包覆剂和碳。

7. 根据权利要求6所述的无钴正极材料,其中,以所述核的总重量为基准,所述壳的含量为 $0.1-1.0$ 重量%。

8. 根据权利要求7所述的无钴正极材料,其中,以所述核的总重量为基准,所述壳的含量为 $0.3-1.0$ 重量%。

9. 根据权利要求6所述的无钴正极材料,其中,所述包覆剂的含量为 $0.25-0.3$ 重量%,所述碳的含量为 $0.35-0.45$ 重量%。

10. 根据权利要求6所述的无钴正极材料,其中,所述无钴正极材料为单晶材料。

11. 根据权利要求6或10所述的无钴正极材料,其中,所述无钴正极材料的平均粒径为 $1-10\mu\text{m}$ 。

12. 根据权利要求11所述的无钴正极材料,其中,所述无钴正极材料的平均粒径为 $2-4\mu\text{m}$ 。

13. 一种锂离子电池正极,其特征在于,所述锂离子电池正极含有权利要求5-12中任意一项所述的无钴正极材料。

14. 一种锂离子电池,其特征在于,该锂离子电池包括正极和负极,其中,所述正极为权利要求13所述的锂离子电池正极。

无钴正极材料及其制备方法以及锂离子电池正极和锂电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池技术领域,具体涉及一种无钴正极材料及其制备方法以及锂离子电池正极和锂电池。

背景技术

[0002] 当前,新能源汽车领域对锂离子动力电池的安全、续航里程、成本要求越来越高。在动力电池的四大主材中,正极材料性能对整个电池性能起着至关重要的作用,同时其成本占动力电池总成本的30~40%。因此,若要提高电池性能,降低其成本,需要提高提高正极材料性能,降低正极材料的成本。

[0003] 目前广泛使用的NCM正极中钴元素价格昂贵,易对环境造成污染,因此需要降低三元正极材料的钴含量,或者使材料中不含钴。然而,无钴单晶层状正极材料因为一次粒径比较小, D_{50} 在2-4 μm ,所以在干法包覆过程中容易团聚,导致包覆均匀性较差。同时,无钴材料中因确实钴而导致导电性差,倍率性能差。

[0004] CN108199027A公开了一种铌掺无钴镍基正极材料及其制备方法,其虽然能够提升了正极材料的循环稳定性及倍率性能,但倍率性能提升不明显;CN106257718A公开了一种BN包覆无钴Ni-Mn固溶镍基正极材料,其虽然能够达到稳定材料结构,提高材料循环性能的作用,但该专利中的包覆未对材料倍率性能进行改进。

[0005] 目前,对于无钴单晶层状正极材料包覆过程中团聚、导电性差研究的较少,未见有报道提出明确的改善方案。

[0006] 因此,研究和开发一种无钴正极材料具有重要意义。

发明内容

[0007] 本发明的目的是为了克服现有技术存在的无钴正极材料在干法包覆过程中容易团聚,导致包覆均匀性较差的缺陷问题,以及不能提高无钴单晶正极材料的导电性的缺陷问题,提供无钴正极材料及其制备方法以及锂离子电池正极和锂电池,该方法能够提高无钴正极材料包覆过程中的分散性,同时提高无钴正极材料的导电性。

[0008] 为了实现上述目的,本发明第一方面提供了一种无钴正极材料,其中,所述正极材料包括核以及包覆所述核的壳,所述核为无钴正极材料,所述核的化学式为 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$,其中, $0.55 \leq x \leq 0.95$, $0.05 \leq y \leq 0.45$,所述壳为包覆剂和碳。

[0009] 根据本发明,以所述核的总重量为基准,所述壳的含量为0.1-1.0重量%;优选地,所述壳的含量为0.3-1.0重量%。

[0010] 根据本发明,优选地,所述包覆剂为 Al_2O_3 和/或 ZrO_2 。

[0011] 根据本发明,更优选地,所述包覆剂的含量为0.25-0.3重量%,所述碳的含量为0.35-0.45重量%。

[0012] 根据本发明,所述正极材料为单晶材料。

[0013] 根据本发明,优选地,所述正极材料的平均粒径为1-10 μm ,更优选为2-4 μm 。

[0014] 本发明第二方面提供了一种无钴正极材料的制备方法,其中,该方法包括:

[0015] (1) 将锂盐和前驱体混合后进行反应,得到无钴正极材料;其中,所述前驱体的化学式为 $\text{Ni}_x\text{Mn}_y(\text{OH})_2$, $0.55 \leq x \leq 0.95$, $0.05 \leq y \leq 0.45$;

[0016] (2) 将所述无钴正极材料、包覆剂和导电物质混合后进行焙烧处理;

[0017] (3) 将经步骤(2)后的物质进行粉碎处理,得到无钴正极材料。

[0018] 根据本发明,在步骤(1)中,所述反应的条件包括:温度为 $800-1000^\circ\text{C}$,时间为 $10-20\text{h}$ 。

[0019] 根据本发明,优选地,在步骤(2)中,所述焙烧的条件包括:在 N_2 气氛下,温度为 $300-700^\circ\text{C}$,时间为 $5-10\text{h}$ 。

[0020] 根据本发明,在步骤(2)中,以所述前驱体的总重量为基准,所述锂盐的用量为 $47-50$ 重量%,所述导电物质的用量为 $0.105-0.525$ 重量%,所述无钴正极材料的用量为 $105-108$ 重量%,所述包覆剂的用量为 $0.21-0.525$ 重量%。

[0021] 根据本发明,优选地,以所述前驱体的总重量为基准,所述锂盐的用量为 $47-48$ 重量%,所述导电物质的用量为 $0.315-0.525$ 重量%,所述无钴正极材料的用量为 $105-106$ 重量%,所述包覆剂的用量为 $0.21-0.315$ 重量%。

[0022] 根据本发明,所述导电物质选自导电炭黑、石墨和石墨烯中的一种或多种,优选为导电炭黑。

[0023] 根据本发明,优选地,所述导电物质的比表面积为 $50-200\text{m}^2/\text{g}$,平均粒径为 $50-500\text{nm}$ 。

[0024] 根据本发明,优选地,所述包覆剂选自 Al_2O_3 和/或 ZrO_2 。

[0025] 本发明第三方面提供了一种由前述所述的方法制得的无钴正极材料。

[0026] 本发明第四方面提供了一种锂离子电池正极,其中,所述锂离子电池正极含有前述所述的无钴正极材料。

[0027] 本发明第五方面提供了一种锂离子电池,其中,该锂离子电池包括正极和负极,其中,所述正极为前述所述的锂离子电池正极。

[0028] 通过上述技术方案,本发明的技术方案具有如下优势:

[0029] (1) 采用添加导电物质,能够改善颗粒分散性,提高包覆效果;

[0030] (2) 采用该方法制得的无钴正极材料的导电性能够得到提高;

[0031] (3) 制备方法简单,可以大规模应用。

附图说明

[0032] 图1是对比例1没有加入导电物质的无钴正极材料的SEM电镜照片;

[0033] 图2是实施例1制得的无钴正极材料的SEM电镜照片;

[0034] 图3是对比例1没有加入炭黑的材料以及实施例1制得的无钴正极材料的首周充放电曲线示意图;

[0035] 图4是对比例1没有加入炭黑的材料以及实施例1制得的无钴正极材料的循环性能曲线示意图。

[0036] 附图标记说明

[0037] 1,3,5是对比例1没有加入炭黑的材料;

[0038] 2,4,6是实施例1制得的无钴正极材料。

具体实施方式

[0039] 在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值,这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说,各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间,以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围,这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

[0040] 本发明第一方面提供了一种无钴正极材料,其中,所述正极材料包括核以及包覆所述核的壳,所述核为无钴正极材料,所述核的化学式为 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$,其中, $0.55 \leq x \leq 0.95$, $0.05 \leq y \leq 0.45$,所述壳为包覆剂和碳。

[0041] 本发明的发明人通过实验发现:现有技术中,由于无钴正极材料的粒径比较小,所以在干法包覆过程中容易团聚,导致包覆均匀性较差;并且,不能提高无钴正极材料的导电性。本发明的发明人通过将无钴正极材料、包覆剂和导电物质混合后进行焙烧处理,由于该导电物质具有比较大的比表面积和比较小的粒径,能够改善包覆过程中的分散性,同时,由于导电物质具有良好的导电性,能够提高无钴正极材料的导电性。

[0042] 另外,本发明的正极材料为无钴正极材料,无钴正极材料结构稳定,摆脱了对钴元素的依赖,成本比含钴材料低。

[0043] 在本发明中,需要说明的是,所述无钴正极材料,属于单晶材料,并且从电镜照片上能够确定,本发明中的无钴正极材料,即为无钴单晶层状正极材料。

[0044] 根据本发明,以所述核的总重量为基准,所述壳的含量为0.1-1.0重量%;优选地,所述壳的含量为0.3-1.0重量%。在本发明中,将所述壳的含量限定为前述范围之内,能够改善包覆过程中的分散性,并且,能够提高无钴正极材料的导电性。

[0045] 根据本发明,所述包覆剂为 Al_2O_3 和/或 ZrO_2 。

[0046] 根据本发明,更优选地,所述包覆剂的含量为0.25-0.3重量%,所述碳的含量为0.35-0.45重量%。

[0047] 根据本发明,优选情况下, $0.55 \leq x \leq 0.8$, $0.2 \leq y \leq 0.45$ 。

[0048] 根据本发明,优选情况下,例如,x可以为0.75、0.55和0.8以及这些点值中的任意两个所构成的范围中的任意值。

[0049] 根据本发明,优选情况下,例如,y可以为0.2、0.25和0.45以及这些点值中的任意两个所构成的范围中的任意值。

[0050] 根据本发明,更优选情况下,x为0.75,y为0.25。

[0051] 根据本发明, $x+y=1$ 。

[0052] 根据本发明,所述正极材料为单晶材料。

[0053] 根据本发明,所述正极材料的平均粒径为1-10 μm ,更优选为2-4 μm 。在本发明中,需要说明的是,“平均粒径”指的是所述正极材料的 D_{50} ;进一步,“平均粒径”采用激光粒度仪进行测量。

[0054] 本发明第二方面提供了一种无钴正极材料的制备方法,其中,该方法包括:

[0055] (1) 将锂盐和前驱体混合后进行反应,得到无钴正极材料;其中,所述前驱体的化学式为 $\text{Ni}_x\text{Mn}_y(\text{OH})_2$, $0.55 \leq x \leq 0.95$, $0.05 \leq y \leq 0.45$;

- [0056] (2) 将所述无钴正极材料、包覆剂和导电物质混合后进行焙烧处理；
- [0057] (3) 将经步骤(2)后的物质进行粉碎处理，得到无钴正极材料。
- [0058] 根据本发明，在步骤(1)中，所述反应的条件包括：温度为800-1000℃，时间为10-20h；优选情况下，温度为900-1000℃，时间为10-15h。
- [0059] 根据本发明，在步骤(2)中，所述焙烧的条件包括：在N₂气氛下，温度为300-700℃，时间为5-10h；优选情况下，温度为300-500℃，时间为5-7h。
- [0060] 根据本发明，在步骤(1)和(2)中，所述混合在高速混料机中混合，优选情况下，在搅拌速率为800-1000rpm的条件下进行，更优选情况下，在搅拌速率为900-1000rpm的条件下进行。
- [0061] 根据本发明，在步骤(2)中，以所述前驱体的总重量为基准，所述锂盐的用量为47-50重量%，所述导电物质的用量为0.105-0.525重量%，所述无钴正极材料的用量为105-108重量%，所述包覆剂的用量为0.21-0.525重量%；优选地，以所述前驱体的总重量为基准，所述锂盐的用量为47-48重量%，所述导电物质的用量为0.315-0.525重量%，所述无钴正极材料的用量为105-106重量%，所述包覆剂的用量为0.21-0.315重量%。
- [0062] 根据本发明，所述导电物质选自导电炭黑、石墨和石墨烯中的一种或多种，优选为导电炭黑；在本发明中，所述导电炭黑选自乙炔黑、Super P和Super S中的一种或多种，其中，Super P和Super S为牌号，具体的，Super P的比表面积为120m²/g，平均粒径为55nm；Super S的比表面积为80m²/g，平均粒径为125nm。
- [0063] 根据本发明，所述导电物质的比表面积为50-200m²/g，优选为100-200m²/g；所述导电物质的平均粒径为50-500nm，优选为50-200nm。
- [0064] 根据本发明，所述包覆剂选自Al₂O₃和/或ZrO₂。
- [0065] 根据本发明，所述锂盐为LiOH和/或Li₂CO₃。
- [0066] 根据本发明，在步骤(3)中，可以采用对辊破碎和气流粉碎将材料进行粉碎处理，然后过筛得到最终产品。
- [0067] 本发明第三方面提供了一种由前述所述的方法制得的无钴正极材料。
- [0068] 本发明第四方面提供了一种锂离子电池正极，其中，所述锂离子电池正极含有前述所述的无钴正极材料。
- [0069] 本发明第五方面提供了一种锂离子电池，其中，该锂离子电池包括正极和负极，其中，所述正极为前述所述的锂离子电池正极。
- [0070] 以下将通过实施例对本发明进行详细描述。
- [0071] 以下实施例和对比例中：
- [0072] (1) 元素含量参数通过ICP测试，ICP购自珀金埃尔默企业管理(上海)有限公司，厂家型号为Avio 500；
- [0073] (2) 表面形态以及分散性通过SEM测试，SEM购自德国ZEISS，厂家型号为SUPRA 55VP；
- [0074] (3) 首周充放电和循环性能通过组装扣电，测试扣电所得；扣电制作如下：
- [0075] 按照正极材料：导电炭黑：粘结剂PVDF(聚偏氟乙烯)=92:4:4的质量比混合，以NMP(N-甲基吡咯烷酮)为溶剂混浆后涂布于铝箔上，经过90℃真空干燥得到正极极片；然后将所述负极极片(锂片)、正极极片、电解液(1mol/L的LiPF₆，EC:EMC=1:1)(EC为碳酸乙烯

酯,EMC为碳酸甲乙酯)和隔膜组装成电池。

[0076] (4)首周充放电性能测试:

[0077] 将得到的电池在 $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ 环境下进行充放电测试,充放电电压为3.0-4.4V,电流密度为0.1C/0.1C;50周循环性能测试:将得到的电池在 $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ 环境下进行充放电测试,充放电电压为3.0-4.4V,电流密度为0.1C/0.1C(0.5C充电,1C放电)。

[0078] (5)锂盐购自赣锋锂业股份有限公司;前驱体购自金驰能源材料有限公司;包覆剂购自上海赢创特种化学有限公司;导电物质购自天津优盟化工科技有限公司。

[0079] 实施例1

[0080] 本实施例在于说明采用本发明的方法制备的无钴正极材料。

[0081] (1)将48gLiOH和100g前驱体 $\text{Ni}_x\text{Mn}_y(\text{OH})_2$,x为0.75,y为0.25,在高速混合机中,在搅拌速率为950rpm的条件下进行混合,然后在 950°C 高温反应10h,合成无钴正极材料;

[0082] (2)将无钴正极材料105g、包覆剂(具体为 Al_2O_3)0.25g、比表面积为 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的导电炭黑0.35g在高速混料机中,在搅拌速率为1000rpm的条件下中混合,将混合好的物料在 400°C , N_2 气氛下热处理,时间为5h;其中,以所述前驱体的总重量为基准,所述锂盐的用量为48重量%,所述导电物质的用量为0.35重量%,所述无钴正极材料的用量为105重量%,所述包覆剂的用量为0.25重量%;

[0083] (3)采用对辊破碎和气流粉碎将上述材料进行粉碎处理,过300-400目筛。

[0084] 结果得到最终产品无钴正极材料,标记为 $\text{C}_1\text{-LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$;所述正极材料包括核以及包覆所述核的壳,所述核为无钴正极材料,所述核的化学式为 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$,所述壳为包覆剂和碳;且以所述核的总重量为基准,所述壳的含量为0.6重量%(其中,所述包覆剂 Al_2O_3 的含量为0.25重量%,所述碳(导电炭黑)的含量为0.35重量%);包覆层均匀。

[0085] 实施例2

[0086] 本实施例在于说明采用本发明的方法制备的无钴正极材料。

[0087] (1)将47LiOH和100g前驱体 $\text{Ni}_x\text{Mn}_y(\text{OH})_2$,x为0.55,y为0.45,在高速混合机中,在搅拌速率为900rpm的条件下进行混合,然后在 980°C 高温反应12h,合成无钴正极材料;

[0088] (2)将无钴正极材料106g、包覆剂(具体为 ZrO_2)0.30g、比表面积为 $120\text{m}^2/\text{g}$ 的导电炭黑0.40g在高速混料机中,在搅拌速率为980rpm的条件下中混合,将混合好的物料在 500°C , N_2 气氛下热处理,时间为6h;其中,以所述前驱体的总重量为基准,所述锂盐的用量为47重量%,所述导电物质的用量为0.40重量%,所述无钴正极材料的用量为106重量%,所述包覆剂的用量为0.30重量%;

[0089] (3)采用对辊破碎和气流粉碎将上述材料进行粉碎处理,过300-400目筛。

[0090] 结果得到最终产品无钴正极材料,标记为 $\text{C}_2\text{-LiNi}_{0.55}\text{Mn}_{0.45}\text{O}_2$;所述正极材料包括核以及包覆所述核的壳,所述核为无钴正极材料,所述核的化学式为 $\text{LiNi}_{0.55}\text{Mn}_{0.45}\text{O}_2$,所述壳为包覆剂和碳;且以所述核的总重量为基准,所述壳的含量为0.7重量%(其中,所述包覆剂 ZrO_2 的含量为0.30重量%,所述碳(导电炭黑)的含量为0.40重量%);包覆层均匀。

[0091] 实施例3

[0092] 本实施例在于说明采用本发明的方法制备的无钴正极材料。

[0093] (1)将48LiOH和100g前驱体 $\text{Ni}_x\text{Mn}_y(\text{OH})_2$,x为0.80,y为0.20,在高速混合机中,在搅拌速率为950rpm的条件下进行混合,然后在 900°C 高温反应15h,合成无钴单晶层状正极材

料;

[0094] (2) 将无钴单晶层状正极材料105.5g、包覆剂(具体为 Al_2O_3)0.28g、比表面积为 $150\text{m}^2/\text{g}$ 的导电炭黑0.45g在高速混料机中,在搅拌速率为1000rpm的条件下中混合,将混合好的物料在 500°C , N_2 气氛下热处理,时间为7h;其中,以所述前驱体的总重量为基准,所述锂盐的用量为48重量%,所述导电物质的用量为0.45重量%,所述无钴正极材料的用量为105.5重量%,所述包覆剂的用量为0.28重量%;

[0095] (3) 采用对辊破碎和气流粉碎将上述材料进行粉碎处理,过300-400目筛。

[0096] 结果得到最终产品无钴正极材料,标记为 $\text{C}_3\text{-LiNi}_{0.80}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$;所述正极材料包括核以及包覆所述核的壳,所述核为无钴正极材料,所述核的化学式为 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$,所述壳为包覆剂和碳;且以所述核的总重量为基准,所述壳的含量为0.73重量%(其中,所述包覆剂 Al_2O_3 的含量为0.28重量%,所述碳(导电炭黑)的含量为0.45重量%);包覆层均匀。

[0097] 实施例4

[0098] 本实施例在于说明采用本发明的方法制备的无钴正极材料。

[0099] 按照与实施例1相同的方法制备无钴正极材料,所不同之处在于:

[0100] 在步骤(1)中,将“ LiOH ”替换为“ Li_2CO_3 ”;

[0101] 在步骤(2)中,将“比表面积为 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的导电炭黑”修改为“比表面积为 $80\text{m}^2/\text{g}$ 的导电炭黑”,以所述前驱体的总重量为基准,所述锂盐的用量为47重量%,所述导电物质的用量为0.35重量%,所述无钴正极材料的用量为105重量%,所述包覆剂的用量为0.25重量%。

[0102] 结果得到最终产品无钴正极材料,标记为 $\text{C}_4\text{-LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$;所述正极材料包括核以及包覆所述核的壳,所述核为无钴正极材料,所述核的化学式为 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$,所述壳为包覆剂和碳;且以所述核的总重量为基准,所述壳的含量为0.6重量%(其中,所述包覆剂 Al_2O_3 的含量为0.25重量%,所述碳(导电炭黑)的含量为0.35重量%);包覆层均匀。

[0103] 实施例5

[0104] 本实施例在于说明采用本发明的方法制备的无钴正极材料。

[0105] 按照与实施例1相同的方法制备无钴正极材料,所不同之处在于:

[0106] 在步骤(1)中,将“在 950°C 高温反应10h”修改为“在 880°C 高温反应20h”;

[0107] 在步骤(2)中,将“在 400°C , N_2 气氛下热处理,时间为5h”修改为“在 700°C , N_2 气氛下热处理,时间为8h”。

[0108] 结果得到最终产品无钴正极材料,标记为 $\text{C}_5\text{-LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$;所述正极材料包括核以及包覆所述核的壳,所述核为无钴正极材料,所述核的化学式为 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$,所述壳为包覆剂和碳;且以所述核的总重量为基准,所述壳的含量为0.6重量%(其中,所述包覆剂 Al_2O_3 的含量为0.25重量%,所述碳(导电炭黑)的含量为0.35重量%);包覆层均匀。

[0109] 对比例1

[0110] 按照与实施例1相同的条件制备无钴正极材料,所不同之处在于:在步骤(2)中,没有添加导电炭黑。

[0111] 结果得到最终产品无钴正极材料,标记为 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 。

[0112] 图1是对比例1没有加入导电物质的无钴正极材料的SEM电镜照片;图2是实施例1制得的无钴正极材料的SEM电镜照片;从图1和图2的SEM测试结果显示,图2实施例1中加入

炭黑的无钴正极材料分散性明显优于图1没有加入导电物质例如炭黑的分散性。另外,从图2能够看出,所述无钴正极材料为单晶材料,平均粒径为1-5 μm ,更优选为2-4 μm 。

[0113] 另外,在本发明中,需要说明的是,在图1和图2中,“ZEISS”为设备厂家标识。

[0114] 图3是对比例1没有加入炭黑的材料以及实施例1制得的无钴正极材料的首周充放电曲线示意图;图3为材料在25 $^{\circ}\text{C}$,电压在3.0-4.4V时,0.1C/0.1C充放电下首周充放电曲线。从图3中能够看出,对比例1没有加入炭黑的材料,0.1C的首周充电和放电比容量分别为213.0mAh/g和184.1mAh/g,首周充放电效率为86.38%;实施例1制得的无钴正极材料0.1C的首周充电和放电比容量分别为222.6mAh/g和196.6mAh/g,首周充放电效率为88.32%。

[0115] 因此,在包覆过程中加入炭黑,有利于提高材料的首周充放电效率和放电比容量。

[0116] 图4是对比例1没有加入炭黑的材料以及实施例1制得的无钴正极材料的循环性能曲线示意图;图4为材料在25 $^{\circ}\text{C}$,电压在3.0-4.4V时,0.5C/1C下循环曲线。从图4中能够看出,对比例1没有加入炭黑的材料循环50周后容量保持率为95.7%,实施例1制得的无钴正极材料循环50周后容量保持率为98.8%。循环性能提高的原因为:在包覆过程中加入炭黑,如实施例1,能够提高材料的包覆均匀性,减少了材料和电解液之间的副反应,改善了材料的导电性。

[0117] 对比例2

[0118] 按照与实施例1相同的方法制备无钴正极材料,所不同之处在于:

[0119] 在步骤(2)中,以所述前驱体的总重量为基准,所述锂盐的用量为48重量%,所述导电物质的用量为0.08重量%,所述无钴正极材料的用量为105重量%,所述包覆剂的用量为0.25重量%。

[0120] 结果得到最终产品无钴正极材料,标记为 $\text{DC}_2\text{-LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$;所述正极材料包括核以及包覆所述核的壳,所述核为无钴正极材料,所述核的化学式为 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$,所述壳为包覆剂和碳;且以所述核的总重量为基准,所述壳的含量为0.33重量%(其中,所述包覆剂 Al_2O_3 的含量为0.25重量%,所述碳(导电炭黑)的含量为0.08重量%)。

[0121] 对比例3

[0122] 按照与实施例1相同的方法制备无钴正极材料,所不同之处在于:

[0123] 在步骤(1)中,将“在950 $^{\circ}\text{C}$ 高温反应10h”修改为“在1100 $^{\circ}\text{C}$ 高温反应8h”;

[0124] 在步骤(2)中,将“在400 $^{\circ}\text{C}$, N_2 气氛下热处理,时间为5h”修改为“在800 $^{\circ}\text{C}$, N_2 气氛下热处理,时间为12h”。

[0125] 结果得到最终产品无钴正极材料,标记为 $\text{DC}_3\text{-LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$;所述正极材料包括核以及包覆所述核的壳,所述核为无钴正极材料,所述核的化学式为 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$,所述壳为包覆剂和碳;且以所述核的总重量为基准,所述壳的含量为0.55重量%(其中,所述包覆剂 Al_2O_3 的含量为0.20重量%,所述碳(导电炭黑)的含量为0.35重量%)。

[0126] 对比例4

[0127] 按照与实施例1相同的条件制备无钴正极材料,所不同之处在于:在步骤(2)中,添加普通导电炭黑,即非大比表的炭黑,具体地,该普通导电炭黑的比表面积为25 m^2/g 。另外,在本发明中,该普通导电炭黑购自天津星龙泰化工产品科技有限公司,型号为x1t-1。

[0128] 结果得到最终产品无钴正极材料,标记为 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$,所述正极材料包括核以及包覆所述核的壳,所述核为无钴正极材料,所述核的化学式为 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$,所述壳为

包覆剂和碳；且以所述核的总重量为基准，所述壳的含量为0.6重量%（其中，所述包覆剂 Al_2O_3 的含量为0.25重量%，所述碳（导电炭黑）的含量为0.35重量%）；但是，包覆层不均匀。

[0129] 测试例1

[0130] 按照对比例1和实施例1的方法制备n个样品，从中随机取3个样品测试ICP，结果如表1-ICP测试结果对比所示。

[0131] 表1

[0132]	对比例 1	检验项目	1	2	3
		Li(%)	7.08	7.29	6.92
		Ni(%)	43.68	43.96	44.09
		Mn(%)	14.36	14.45	13.96
		Al(ppm)	1342	1058	1125
[0132]	实施例 1	检验项目	1	2	3
		Li(%)	7.26	7.31	7.27
		Ni(%)	43.39	43.74	43.11
		Mn(%)	14.11	14.17	14.12
		Al(ppm)	1423	1425	1450

[0133] 从表1能够看出：实施例1中加入炭黑的物料，Ni，Mn，Al（包覆剂）3种元素的均匀性均高于对比例1不加炭黑的。

[0134] 相应地，按照对比例2-4和实施例2-5的方法制备n个样品，从中随机取3个样品测试ICP，结果实施例2-5中加入炭黑的物料，Ni，Mn，Al（包覆剂）3种元素的均匀性均高于对比例2-4不加炭黑的。

[0135] 测试例2

[0136] 将对比例1-4和实施例1-5制备的材料进行倍率性能测试，结果如表2倍率性能对比所示。

[0137] 表2

样品	1/3C	0.5C	1C	2C	3C	4C
[0138] 对比例 1	178.6	173.3	164.5	153.2	148.4	138.6
对比例 2	183.8	177.5	169.8	160.3	152.0	147.4
对比例 3	174.0	168.8	160.6	150.5	144.0	133.9
[0139] 对比例 4	180.3	175.6	166.9	155.4	150.3	144.1
实施例 1	187.5	181.9	173.1	162.7	157.2	150.9
实施例 2	171.6	164.8	160.5	150.2	145.4	139.6
实施例 3	191.0	185.4	176.8	169.6	165.1	154.8
实施例 4	182.1	176.5	168.4	158.9	150.2	145.0
实施例 5	179.3	174.8	166.5	155.7	147.2	142.6

[0140] 备注：表2在各个数据的单位为mAh/g。

[0141] 通过表2的结果能够看出：

[0142] (1) 实施例1包覆过程中加入炭黑后,从1/3C至4C,能够看出实施例1制备的无钴正极材料大倍率性能有明显的提升。例如:1C倍率下,实施例1加入炭黑后的材料放电比容量提高到173.1mAh/g;4C倍率下,实施例1加入炭黑后的材料放电比容量达到150.9mAh/g。而对比例1未加入炭黑的材料,1C倍率下,放电比容量仅为164.5mAh/g,4C倍率下,对比例1未加炭黑的材料放电比容量仅为138.6mAh/g。说明倍率性能提高的原因为炭黑电子电导率较好,包覆后可以提高无钴正极材料的电化学反应活性,从而提升材料的倍率性能。

[0143] 同理,实施例4制备的无钴正极材料 C_4 -LiNi_{0.75}Mn_{0.25}O₂;将比表面积为200m²/g的导电炭黑”修改为“比表面积为80m²/g的导电炭黑,结果比实施例1容量及倍率性能差。

[0144] 实施例5制备的无钴正极材料 C_5 -LiNi_{0.75}Mn_{0.25}O₂;将“在400℃,N₂气氛下热处理,时间为5h”修改为“在700℃,N₂气氛下热处理,时间为8h后,以及以所述核的总重量为基准,所述壳的含量为0.6重量%;结果步骤(2)中的温度高,容量降低。

[0145] 而对比例2和3制备的无钴正极材料 DC_2 -LiNi_{0.75}Mn_{0.25}O₂;结果比实施例1容量及倍率性能差。对比例说明,X提高,容量提高,X降低,容量降低。

[0146] 测试例3

[0147] 将实施例2-5和对比例2-4制备的材料在25℃,电压在3.0-4.4V时,0.1C/0.1C下进行首周充放电测试,结果如表3所示。

[0148] 测试例4

[0149] 将实施例2-5和对比例2-4制备的材料在25℃,电压在3.0-4.4V时,0.5C/1C下进行循环性能测试,结果如表3所示。

[0150] 表3

	0.1C 首周充电比容量 (mAh/g)	0.1C 首周放电比容量 (mAh/g)	首周充放电效率 (%)	50 周后容量保持率 (%)
实施例 2	195.5	178.4	91.2	98.4
实施例 3	227.8	195.9	86.0	94.3
实施例 4	217.4	190.4	87.6	96.5
实施例 5	214.5	187.5	87.4	95.8
对比例 2	214.7	188.3	87.7	97.2
对比例 3	210.4	180.7	85.9	93.9
对比例 4	215.8	187.0	86.6	96.2

[0152] 通过表3的结果能够看出:

[0153] 实施例2-3结果说明,X大于0.75后,循环性能下降;实施例4-5结果说明,大比表的导电剂、合适的反应条件(一烧)和焙烧条件(二烧)温度有利于提高循环性能。

[0154] 对比例3制备的材料,反应条件(一烧)和焙烧条件(二烧)温度过高,结果部分包覆剂进入到本体材料内部,壳含量减少;对比例4采用的比表面积比较小的导电炭黑,解雇包覆层不均匀;对比例2-4结果说明导电剂含量过少、反应条件(一烧)和焙烧条件(二烧)温度过高、导电剂比较小均不利于无钴材料循环性能的提高。

[0155] 综上,本发明通过采用添加导电物质,能够改善颗粒分散性,提高包覆效果;以及采用该方法制得的无钴正极材料的导电性能够得到提高;另外,该制备方法简单,可以大规

模应用。

[0156] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合,这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容,均属于本发明的保护范围。

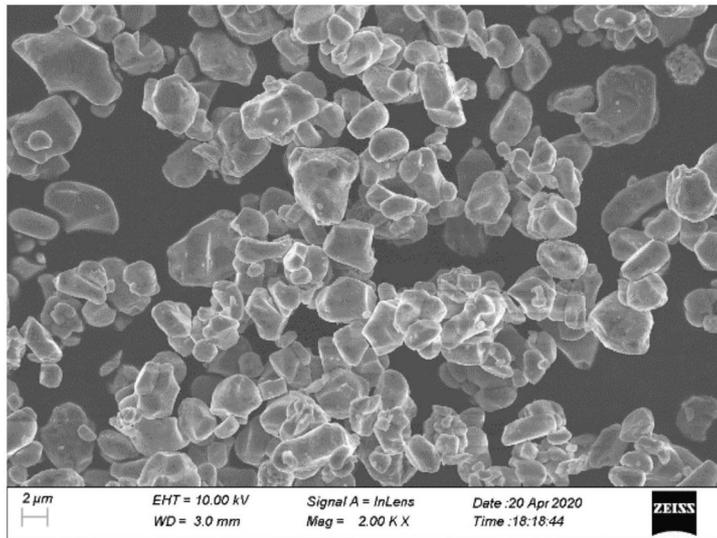


图1

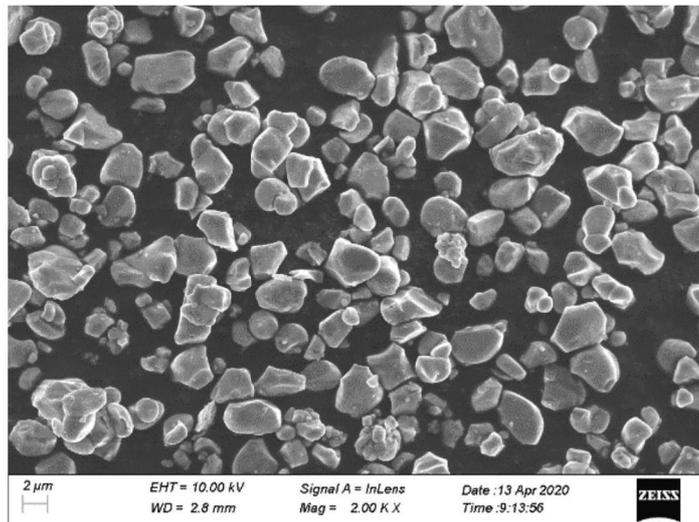


图2

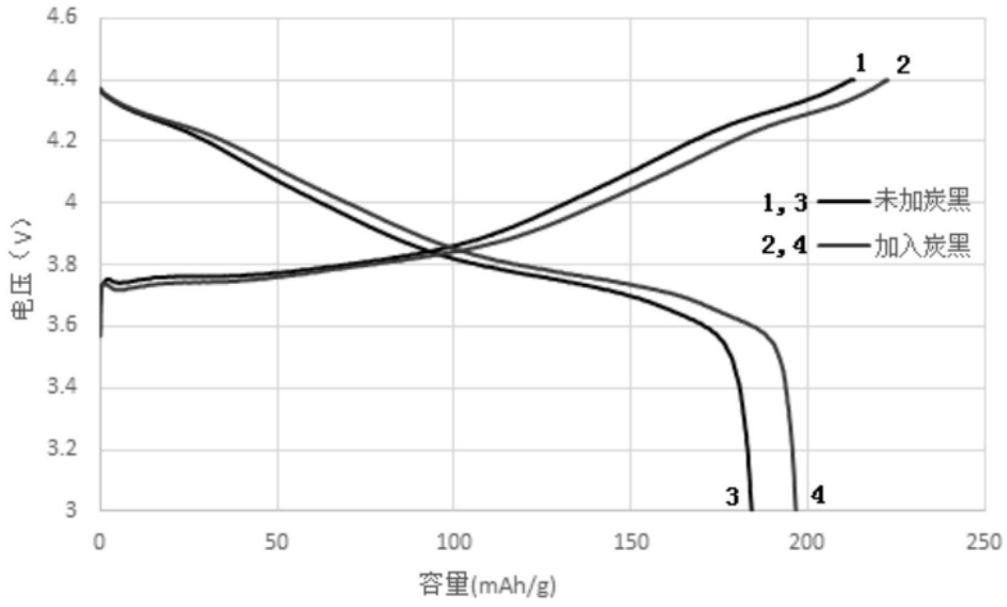


图3

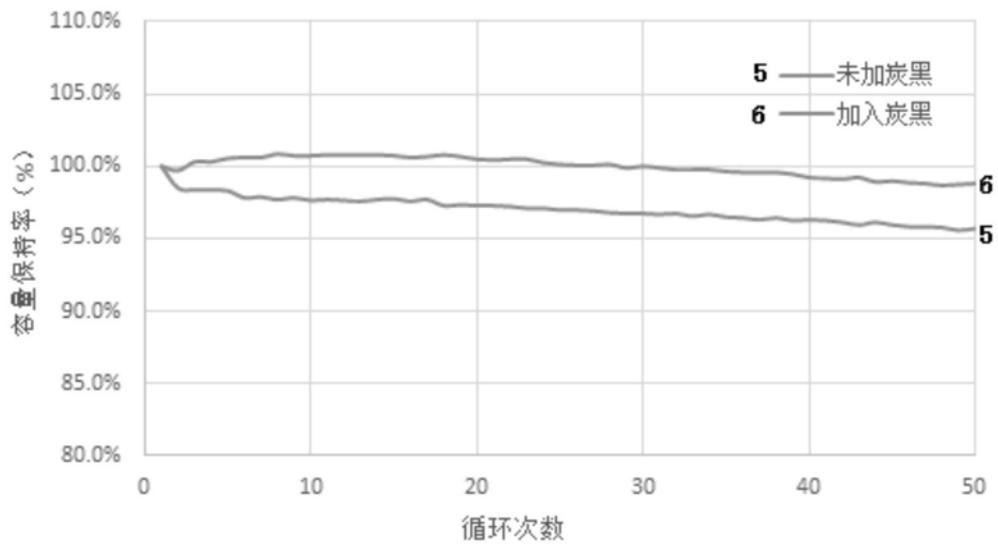


图4