



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103515606 A

(43) 申请公布日 2014. 01. 15

(21) 申请号 201210211960. 3

(22) 申请日 2012. 06. 21

(71) 申请人 中国科学院宁波材料技术与工程研究所

地址 315201 浙江省宁波市镇海区庄市大道519号

(72) 发明人 毕玉敬 王德宇 黎军

(74) 专利代理机构 上海一平知识产权代理有限公司 31266

代理人 雷芳 赵向辉

(51) Int. Cl.

H01M 4/62 (2006. 01)

H01M 4/48 (2010. 01)

H01M 10/0525 (2010. 01)

权利要求书2页 说明书10页 附图9页

(54) 发明名称

高能量密度锂离子电池氧化物正极材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种高能量密度锂离子电池氧化物正极材料及其制备方法。所述正极材料包括正极材料主体和位于正极材料主体表面的包覆层, 包覆层材料为 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 MgO 、 SiO_2 、 ZnO_2 、 TiO_2 、 $LiAlO_2$ 中的一种或其组合; 所述正极材料主体包括壳层和位于壳层内的核心, 其中, 核心材料为 $Li_{1+x}[Ni_{1-y-z}Co_yMn_z]O_2$; 壳层材料为 $Li_{1+a}[Co_{1-b}X_b]O_2$; 或所述正极材料主体为 $Li_{1+x}[Ni_{1-y-z}Co_yMn_z]O_2$ 和 $LiCoO_2$ 的混合物, 其中, x 、 y 、 z 、 a 、 b 的定义如说明书中所述。本发明正极材料具有容量高、循环性好、表面活性低、耐高压、安全性好等优点, 且制备工艺简单, 适合大规模生产应用。

1. 一种正极材料,其特征在于,所述正极材料包括正极材料主体和位于正极材料主体表面的包覆层,

其中,包覆层材料为 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 MgO 、 SiO_2 、 ZnO_2 、 TiO_2 、 Y_3O_4 、 LiAlO_2 中的一种或其组合;

所述正极材料主体包括壳层和位于壳层内的核心,其中,核心材料为 $\text{Li}_{1+x}[\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$,其中, $-0.1 \leq x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 \leq y+z \leq 0.7$;壳层材料为 $\text{Li}_{1+a}[\text{Co}_{1-b}\text{X}_b]\text{O}_2$,其中, $-0.1 \leq a \leq 0.2$, $0 \leq b \leq 0.5$, X 为 Al、Mg、Cu、Zr、Ti、Cr、V、Fe、Mn、Ni 中的一种或其组合;或

所述正极材料主体为 $\text{Li}_{1+x}[\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ 和 LiCoO_2 的混合物,其中 $-0.1 \leq x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 \leq y+z \leq 0.7$ 。

2. 如权利要求 1 所述的正极材料,其特征在于,所述核心材料和所述壳层材料的晶格结构均为 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型,空间群均为 R-3m。

3. 如权利要求 1 所述的正极材料,其特征在于,所述壳层厚度与所述正极材料颗粒半径的比例为 0.005-0.5;和/或

所述包覆层的厚度为 0.2~50nm。

4. 如权利要求 1 所述的正极材料,其特征在于,所述核心材料中 Ni 含量大于所述壳层材料中 Ni 含量,所述核心材料中 Co 含量小于所述壳层材料中 Co 含量。

5. 如权利要求 1 所述的正极材料,其特征在于,所述核心由 0.1-5 μm 的晶粒构成,所述壳层由 0.1~5 μm 的晶粒构成。

6. 如权利要求 1~5 任一项所述的正极材料的制备方法,其特征在于,包括步骤:

(a) 在 $\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z(\text{OH})_2$ 表面沉降 Co 的氢氧化物,或 X 和 Co 的氢氧化物,得到核壳前驱体;

(b) 将所述核壳前驱体与锂源按照 1-1.2 的摩尔比混合后烧结;

(c) 在烧结后的样品的表面沉降金属 M 的氢氧化物;

(d) 在 200-1000 $^\circ\text{C}$ 烧结 0.5-24 小时,得到所述正极材料,

其中, $0 \leq y \leq 1.0$, $0 \leq z \leq 1.0$, $0 \leq y+z \leq 1$; $0 \leq b \leq 1.0$, X、M 独立地选自为 Al、Mg、Cu、Zr、Ti、Cr、V、Fe、Mn、Ni、Y、Zn 中的一种或其组合。

7. 如权利要求 1 所述的正极材料的制备方法,其特征在于,包括步骤:

(a) 在 $\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z(\text{OH})_2$ 与 Co_3O_4 混合,得到核壳前驱体;

(b) 将所述核壳前驱体与锂源按照 1-1.2 的摩尔比混合后烧结;

(c) 在烧结后的样品的表面沉降金属 M 的氢氧化物;

(d) 在 200-1000 $^\circ\text{C}$ 烧结 0.5-24 小时,得到所述正极材料,

其中, $0 \leq y \leq 1.0$, $0 \leq z \leq 1.0$, $0 \leq y+z \leq 1$; $0 \leq b \leq 1.0$, X、M 独立地选自为 Al、Mg、Cu、Zr、Ti、Cr、V、Fe、Mn、Ni、Y、Zn 中的一种或其组合。

8. 如权利要求 6 或 7 所述的方法,其特征在于,所述步骤 (c) 中,将烧结后的样品置于缓冲溶液中,加入所述金属 M 的盐溶液,调节 pH 至碱性,在所述烧结后的样品的表面沉降金属 M 的氢氧化物。

9. 如权利要求 8 所述的方法,其特征在于,所述缓冲溶液为醋酸-醋酸钠、醋酸-醋酸钾、醋酸-醋酸锂、氨-氯化铵、氨水、醋酸铵-醋酸钠、醋酸、氨-氢氧化钠、氨-氢氧化钾、磷酸盐缓冲溶液、硼酸盐缓冲溶液中的一种或其组合,所述缓冲溶液的 pH 为 4.0-14.0。

10. 一种锂离子电池,其特征在于,包括权利要求 1~5 任一项所述的正极材料。

高能量密度锂离子电池氧化物正极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于能源材料领域,涉及一种高能量密度锂离子电池用正极材料及其制备方法。

技术背景

[0002] 锂离子二次电池是一种理想的储能系统,具有能量密度高、循环性好、自放电率低和环境兼容性好等优点,在各类消费电子产品领域获得迅速发展,并在电动工具、电动汽车和发电储能领域显示出巨大的潜力。

[0003] 高容量正极材料是开发高能量密度锂离子电池的基础与关键,近年来成为了世界研究的焦点。镍基材料具有明显的成本优势,随着镍含量的增加,材料容量能够明显提高,如NCA在4.25V能够达到180mAh/g,但高镍正极材料的表面活性较高,容易与电解液发生副反应造成电池胀气,因此需要对这些正极材料进行改性处理。

[0004] 核壳结构是一种有效的改性处理方法,在核心颗粒外形成一层比基体更稳定的壳层,提高材料整体性能。在颗粒在加上包覆层,安全性能得到大幅提高。目前,核壳结构正极材料的主要研究局限于壳层为高锰材料,本领域尚需研制新型的正极材料。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于,提供一种新型的高能量密度锂离子电池氧化物正极材料及其制备方法。

[0006] 本发明的第一方面,提供一种正极材料,所述正极材料包括正极材料主体和位于正极材料主体表面的包覆层,

[0007] 其中,包覆层材料为 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 MgO 、 SiO_2 、 ZnO_2 、 TiO_2 、 Y_3O_4 、 $LiAlO_2$ 中的一种或其组合;

[0008] 所述正极材料主体包括壳层和位于壳层内的核心,其中,核心材料为 $Li_{1+x}[Ni_{1-y-z}Co_yMn_z]O_2$,其中, $-0.1 \leq x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 \leq y+z \leq 0.7$;壳层材料为 $Li_{1+a}[Co_{1-b}X_b]O_2$,其中, $-0.1 \leq a \leq 0.2$, $0 \leq b \leq 0.5$,X为Al、Mg、Cu、Zr、Ti、Cr、V、Fe、Mn、Ni中的一种或其组合;或

[0009] 所述正极材料主体为 $Li_{1+x}[Ni_{1-y-z}Co_yMn_z]O_2$ 和 $LiCoO_2$ 的混合物,其中 $-0.1 \leq x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 \leq y+z \leq 0.7$ 。

[0010] 壳层材料为 $Li_{1+a}[Co_{1-b}X_b]O_2$, $-0.1 \leq a \leq 0.2$,X为Al、Mg、Cu、Zr、Ti、Cr、V、Fe、Mn、Ni中两种以上的组合时,各b独立地为: $0 < b \leq 0.5$ 。

[0011] 在另一优选例中, $x=0$ 。

[0012] 在另一优选例中, $a=0$ 。

[0013] 在另一优选例中,所述核心材料和所述壳层材料的晶格结构均为 $\alpha-NaFeO_2$ 型,空间群均为R-3m。

[0014] 在另一优选例中,所述核心材料和所述壳层材料均具有离子脱嵌能力。

[0015] 在另一优选例中,所述壳层厚度与所述正极材料颗粒半径的比例为 0.005-0.5; 和/或

[0016] 所述包覆层的厚度为 0.2~50nm。

[0017] 在另一优选例中,所述核心材料中 Ni 含量大于所述壳层材料中 Ni 含量,所述核心材料中 Co 含量小于所述壳层材料中 Co 含量。

[0018] 在另一优选例中,所述核心由 0.1-5 μm 的晶粒构成,所述壳层由 0.1~5 μm 的晶粒构成。

[0019] 本发明的第二方面,提供第一方面所述的正极材料的制备方法,包括步骤:

[0020] (a) 在 $Ni_{1-y-z}Co_yMn_z(OH)_2$ 表面沉降 Co 的氢氧化物,或 X 和 Co 的氢氧化物,得到核壳前驱体;

[0021] (b) 将所述核壳前驱体与锂源按照 1-1.2 的摩尔比混合后烧结;

[0022] (c) 在烧结后的样品的表面沉降金属 M 的氢氧化物;

[0023] (d) 在 200-1000℃ 烧结 0.5-24 小时,得到所述正极材料,

[0024] 其中, $0 \leq y \leq 1.0, 0 \leq z \leq 1.0, 0 \leq y+z \leq 1; 0 \leq b \leq 1.0$, X、M 独立地选自为 Al、Mg、Cu、Zr、Ti、Cr、V、Fe、Mn、Ni、Y、Zn 中的一种或其组合。

[0025] 在另一优选例中,所述步骤 (c) 中,将烧结后的样品置于缓冲溶液中,加入所述金属 M 的盐溶液,调节 pH 至碱性,在所述烧结后的样品的表面沉降金属 M 的氢氧化物。

[0026] 在另一优选例中,所述缓冲溶液为醋酸-醋酸钠、醋酸-醋酸钾、醋酸-醋酸锂、氨-氯化铵、氨水、醋酸铵-醋酸钠、醋酸、氨-氢氧化钠、氨-氢氧化钾、磷酸盐缓冲溶液、硼酸盐缓冲溶液中的一种或其组合,所述缓冲溶液的 pH 为 4.0-14.0。

[0027] 本发明的第三方面,提供第一方面所述的正极材料的制备方法,包括步骤:

[0028] (a) 在 $Ni_{1-y-z}Co_yMn_z(OH)_2$ 与 Co_3O_4 混合,得到核壳前驱体;

[0029] (b) 将所述核壳前驱体与锂源按照 1-1.2 的摩尔比混合后烧结;

[0030] (c) 在烧结后的样品的表面沉降金属 M 的氢氧化物;

[0031] (d) 在 200-1000℃ 烧结 0.5-24 小时,得到所述正极材料,

[0032] 其中, $0 \leq y \leq 1.0, 0 \leq z \leq 1.0, 0 \leq y+z \leq 1; 0 \leq b \leq 1.0$, X、M 独立地选自为 Al、Mg、Cu、Zr、Ti、Cr、V、Fe、Mn、Ni、Y、Zn 中的一种或其组合。

[0033] 在另一优选例中, $Ni_{1-y-z}Co_yMn_z(OH)_2$ 与 Co_3O_4 的质量比为 0.1:0.9 至 0.9:0.1。

[0034] 在另一优选例中,锂源采用碳酸锂、一水氢氧化锂、醋酸锂、硝酸锂中的一种或其组合。

[0035] 在另一优选例中,所述 Co_3O_4 的颗粒尺寸为 0.1-5 μm。

[0036] 在另一优选例中,所述步骤 (c) 中,将烧结后的样品置于缓冲溶液中,加入所述金属 M 的盐溶液,调节 pH 至碱性,在所述烧结后的样品的表面沉降金属 M 的氢氧化物。

[0037] 在另一优选例中,所述缓冲溶液为醋酸-醋酸钠、醋酸-醋酸钾、醋酸-醋酸锂、氨-氯化铵、氨水、醋酸铵-醋酸钠、醋酸、氨-氢氧化钠、氨-氢氧化钾、磷酸盐缓冲溶液、硼酸盐缓冲溶液中的一种或其组合,所述缓冲溶液的 pH 为 4.0-14.0。

[0038] 本发明的第四方面,提供一种锂离子电池,包括第一方面所述的正极材料。

[0039] 应理解,在本发明范围内中,本发明的上述各技术特征和在下文(如实施例)中具体描述的各技术特征之间都可以互相组合,从而构成新的或优选的技术方案。限于篇幅,在

此不再一一累述。

附图说明

- [0040] 图 1 为实施例 1 制备的核壳前驱体的扫描电镜图。
[0041] 图 2 为实施例 1 制备的正极材料的扫描电镜图。
[0042] 图 3 为实施例 2 制备的核壳前驱体的扫描电镜图。
[0043] 图 4 为实施例 2 制备的正极材料的扫描电镜图。
[0044] 图 5 为实施例 3 制备的核壳前驱体的扫描电镜图。
[0045] 图 6 为实施例 3 制备的正极材料的扫描电镜图。
[0046] 图 7 为实施例 3 制备的正极材料的颗粒内部形貌图。
[0047] 图 8 为实施例 3 壳层 EDS 谱图。
[0048] 图 9 为实施例 3 核心 EDS 谱图。
[0049] 图 10 为实施例 4 制备的正极材料的扫描电镜图。
[0050] 图 11 为实施例 5 制备的核壳前驱体的扫描电镜图。
[0051] 图 12 为实施例 5 制备的正极材料的扫描电镜图。
[0052] 图 13 为实施例 6 制备的正极材料的扫描电镜图。
[0053] 图 14 实施例 7 制备的正极材料的扫描电镜图。
[0054] 图 15 为实施例 8、9 制备的正极材料的 XRD 谱图。
[0055] 图 16 实施例 10 制备的正极材料的扫描电镜图。
[0056] 图 17 为实施例 3 制备的正极材料谱图精修后的结果图。
[0057] 图 18 为实施例 1-4 制备的正极材料的放电曲线。
[0058] 图 19 为实施例 5、6、10 制备的正极材料的放电曲线。
[0059] 图 20 为实施例 7-9 制备的正极材料的放电曲线。
[0060] 图 21 为实施例 3、实施例 4 制备的正极材料充放电循环图。
[0061] 图 22 为实施例 5、实施例 6 制备的正极材料充放电循环图。
[0062] 图 23 为实施例 7、实施例 8 制备的正极材料充放电循环图。

具体实施方式

[0063] 本申请的发明人经过广泛而深入地研究,意外研发出一种新型的正极材料,在正极材料主体外沉积一层无定形氧化物包覆层,可进一步提高正极材料的综合性能,能够用于制作锂离子二次电池。在此基础上,完成了本发明。

[0064] 正极材料

[0065] 本发明的正极材料包括正极材料主体和位于正极材料主体表面的包覆层,

[0066] 其中,包覆层材料为 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 MgO 、 SiO_2 、 ZnO_2 、 TiO_2 、 Y_3O_4 、 LiAlO_2 中的一种或其组合;

[0067] 所述正极材料主体包括壳层和位于壳层内的核心,其中,核心材料为 $\text{Li}_{1+x}[\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$, 其中, $-0.1 \leq x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 \leq y+z \leq 0.7$; 壳层材料为 $\text{Li}_{1+a}[\text{Co}_{1-b}\text{X}_b]\text{O}_2$, 其中, $-0.1 \leq a \leq 0.2$, $0 \leq b \leq 0.5$, X 为 Al、Mg、Cu、Zr、Ti、Cr、V、Fe、Mn、Ni 中的一种或其组合;或

[0068] 所述正极材料主体为 $\text{Li}_{1+x}[\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ 和 LiCoO_2 的混合物, 其中 $-0.1 \leq x \leq 0.2, 0 \leq y \leq 0.5, 0 \leq z \leq 0.5, 0 \leq y+z \leq 0.7$ 。

[0069] 该正极材料核心部分组成与壳层部分都有离子脱嵌能力, 两者的结构相同, 但元素组成不同。壳层为高钴材料, 具有更好的电化学性能, 在壳层外沉积一层无定形氧化物包覆层, 可进一步提高材料的综合性能。

[0070] 从壳层至核心, Ni 的浓度逐渐增加, Co 的浓度逐渐减小。根据合成的正极材料 XRD 谱图解析, 核心和壳层材料均具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构, 空间群为 $R\bar{3}m$ 。Li 占据 3a 位置, Ni、Co、Mn 占据 3b 位置, O 占据 3c 位置。

[0071] 该材料的特征还在于, 核心和壳层组成球形颗粒, 球形颗粒由 $0.1\text{-}2\ \mu\text{m}$ 的晶粒构成, 该球形颗粒的尺寸为 $2\text{-}50\ \mu\text{m}$ 。

[0072] 包覆层材料的质量占活性正极材料总质量的 $0.001\text{-}10\%$, 包覆层厚度为 $0.2\text{-}50\text{nm}$ 。壳层厚度与整个正极材料球形颗粒粒径的比值为 $0.005\text{-}0.5$ 。

[0073] 制备方法

[0074] 本发明的正极材料的制备方法, 包括步骤:

[0075] (a) 在 $\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z(\text{OH})_2$ 表面沉降 Co 的氢氧化物, 或 X 和 Co 的氢氧化物, 得到核壳前驱体;

[0076] (b) 将所述核壳前驱体与锂源按照 $1\text{-}1.2$ 的摩尔比混合后烧结;

[0077] (c) 在烧结后的样品的表面沉降金属 M 的氢氧化物;

[0078] (d) 在 $200\text{-}1000^\circ\text{C}$ 烧结 $0.5\text{-}24$ 小时, 得到所述正极材料,

[0079] 其中, $0 \leq y \leq 1.0, 0 \leq z \leq 1.0, 0 \leq y+z \leq 1; 0 \leq b \leq 1.0$, X、M 独立地选自为 Al、Mg、Cu、Zr、Ti、Cr、V、Fe、Mn、Ni、Y、Zn 中的一种或其组合。

[0080] 本发明的方法, 制备的前驱体具有核壳结构, 烧结后, 颗粒形成一个具有浓度梯度的壳层。采用本制备方法, 能够使包覆层物质均匀附着在核壳材料表面。

[0081] 在一优选实施方式中, 本发明的正极材料可以通过以下方法制备:

[0082] a. 将前驱体 $\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z(\text{OH})_2, 0 \leq y \leq 1.0, 0 \leq z \leq 1.0, 0 \leq y+z \leq 1$, 加入到溶剂 S 中, 搅拌形成分散液 S1。溶剂 S 可以是水、乙醇、乙二醇中的一种或几种的混合物。

[0083] b. 将 Co 的盐溶液或 Co、X 的盐溶液加入到 S1 中。Co、X 盐溶液的浓度为 $0\sim 10\text{mol/L}$ 。操作气氛可以是空气、氮气、氩气中的一种或几种。X 为 Al、Mg、Cu、Zr、Ti、Cr、V、Fe、Mn 中的一种或几种能溶于溶剂 S1 的盐。

[0084] c. 在 b 步骤操作的同时, 加入碱性溶液 E, 使金属离子 Co 或 Co 和 X 完全沉淀。碱性溶液可以是氨水、氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾溶液中的一种或几种。

[0085] d. 过滤、干燥得核壳前驱体 P1。干燥温度为 $50\text{-}200^\circ\text{C}$ 。

[0086] e. 将包覆前驱体 P1 与锂盐按摩尔比 $\text{Li/P1}=1.0\sim 1.2$ 进行混合。锂盐采用碳酸锂、一水氢氧化锂、醋酸锂、硝酸锂中的一种或几种。

[0087] f. 高温煅烧。化合物在 T1 温度下预烧 $0\text{-}20$ 小时, 然后在 T2 温度下保温 $5\text{-}50$ 小时, 其中 $T1=100\text{-}1000^\circ\text{C}, T2=400\text{-}1000^\circ\text{C}$ 。

[0088] g. 烧结后的样品加入到缓冲溶液中, 搅拌形成分散液。该缓冲溶液可以是醋酸-醋酸钠、醋酸-醋酸钾、醋酸-醋酸锂、氨-氯化铵、氨水、氯化铵中的一种或几种。缓冲溶液 pH 范围在 $4.0\text{-}14.0$ 之内。

[0089] h. 加入包覆金属 M 的盐溶液,金属 M 盐类化合物必须能溶于溶于溶剂 S,可以是铝、镁、锆、硅、锌、钛的氯化物、硝酸盐、硫酸盐、醋酸盐中的一种或几种。溶剂 S 可以是水、乙醇、乙二醇中的一种或几种的混合物。M 盐溶液的浓度为 $0.01 \sim 10 \text{ mol/L}$ 。

[0090] i. 加入碱性溶液 E,使金属 M 完全沉淀。碱性溶液可以是氨水、氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾溶液中的一种或几种。

[0091] j. 过滤后干燥,干燥温度为 $50 \sim 200^\circ\text{C}$ 。

[0092] k. 高温焙烧,焙烧温度为 $300 \sim 1000^\circ\text{C}$,焙烧时间为 1-24 小时。包覆金属盐化合物的重量为含锂活性物质重量的 0.5-10%。

[0093] 本发明的正极材料的制备方法,包括步骤:

[0094] (a) 在 $\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z(\text{OH})_2$ 与 Co_3O_4 混合,得到核壳前驱体;

[0095] (b) 将所述核壳前驱体与锂源按照 1-1.2 的摩尔比混合后烧结;

[0096] (c) 在烧结后的样品的表面沉降金属 M 的氢氧化物;

[0097] (d) 在 $200 \sim 1000^\circ\text{C}$ 烧结 0.5-24 小时,得到所述正极材料,

[0098] 其中, $0 \leq y \leq 1.0, 0 \leq z \leq 1.0, 0 \leq y+z \leq 1; 0 \leq b \leq 1.0$, X、M 独立地选自为 Al、Mg、Cu、Zr、Ti、Cr、V、Fe、Mn、Ni、Y、Zn 中的一种或其组合。

[0099] 本发明的有益之处在于:

[0100] (1) 本发明提供了一种新型结构和组成的正极材料。

[0101] (2) 本发明的正极材料壳层均匀,厚度可控。

[0102] (3) 正极材料具有最外层的包覆层,对正极材料主体起到良好的保护作用。

[0103] (4) 本发明的正极材料具有容量高、循环性好、表面活性低、耐高压、安全性好等优点。

[0104] (5) 本发明的制备工艺简单,适合大规模应用。

[0105] 本发明提到的上述特征,或实施例提到的特征可以任意组合。本案说明书所揭示的所有特征可与任何组合物形式并用,说明书中所揭示的各个特征,可以被任何提供相同、均等或相似目的的替代性特征取代。因此除有特别说明,所揭示的特征仅为均等或相似特征的一般性例子。

[0106] 下面结合具体实施例,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而并不用于限制本发明的范围。下列实施例中未注明具体条件的实验方法,通常按照常规条件或按照制造厂商所建议的条件。

[0107] 除非另行定义,文中所使用的所有专业与科学用语与本领域熟练人员所熟悉的意义相同。此外,任何与所记载内容相似或均等的方法及材料皆可应用于本发明方法中。文中所述的较佳实施方法与材料仅作示范之用。

[0108] 实施例 1

[0109] 制备核心为 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$,壳层为 $\text{Li}[(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.99}\text{Al}_{0.01}]_2\text{O}_2$ 的正极材料。

[0110] 称取 13.3234g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$,加入到 100g 水中完全溶解,加入前驱体 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 18.3083g,搅拌形成前驱体的分散液,加入浓度为 2% 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,使 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 完全沉淀出来,终点 pH 值在 9 左右,滴加完后,继续搅拌 60 分钟,停止搅拌后过滤,水洗两次,将被包覆的前驱体在 120°C 下干燥 12 小时,其形貌如图 1 所示,粒径为 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 。然后将一水氢氧化锂与干燥的前驱体按照摩尔比 1.10 混合均匀,将混合物在

空气中 450℃ 预烧 5 小时后,升温至 900℃ 焙烧 12 小时,自然冷却至室温。得到表面为 $\text{Li}[(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.99}\text{Al}_{0.01}]\text{O}_2$, 内部基体为 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的正极活性材料,其形貌如图 2 所示,粒径为 1-21 μm ,壳层厚度为 0.2 μm 。

[0111] 将制备的正极材料分别与导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)在氮甲基吡咯烷酮(NMP)溶液中混合均匀,正极材料、乙炔黑和粘结剂的质量比分别为 90:5:5,然后将混合均匀的料浆涂覆在铝箔上,120℃ 下真空干燥 12 小时,制得锂离子电池正极。

[0112] 使用上述极片为正极,以金属锂为负极,电解液采用 1mol/L 六氟磷酸锂的碳酸乙烯酯和碳酸二甲酯的溶液,20 微米厚的聚乙烯为隔膜,组装成 CR2032 型纽扣锂离子电池。

[0113] 组装成的纽扣电池在蓝电充放电测试仪上,进行充放电测试,电压范围为 2.8-4.3 伏,充放电电流密度采用 16mA/g。

[0114] 实施例 2

[0115] 制备核心为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$, 壳层为 $\text{Li}[(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})_{0.99}\text{Al}_{0.01}]\text{O}_2$ 的正极材料。

[0116] 称取 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 1.4450g,溶于 100mL 水中,加入 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 10.0420g,形成前驱体的分散液,滴加浓度为 1% 氨水,调节 pH 值至 9.0 左右,继续用浓氨水调节 pH 至 11,搅拌 60 分钟,停止搅拌后过滤,水洗两次,将被包覆的前驱体在 120℃ 下干燥 12 小时,其形貌如图 3 所示,粒径为 1-20 μm 。然后将一水氢氧化锂与干燥的前驱体按照摩尔比 1.10 混合均匀,将混合物在氧气气氛中 900℃ 焙烧 12 小时,自然冷却至室温。得到壳层为 $\text{Li}[(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})_{0.99}\text{Al}_{0.01}]\text{O}_2$, 核心为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的正极活性材料,其形貌如图 4 所示,粒径为 1-25 μm 。壳层厚度为 0.5 μm 。

[0117] 将制备的正极材料分别于导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)在氮甲基吡咯烷酮(NMP)溶液中混合均匀,正极材料、乙炔黑和粘结剂的质量比分别为 90:5:5,然后将混合均匀的料浆涂覆在铝箔上,120℃ 下真空干燥 12 小时,制得锂离子电池正极。

[0118] 使用上述极片为正极,以金属锂为负极,电解液采用 1mol/L 六氟磷酸锂的碳酸乙烯酯和碳酸二甲酯的溶液,20 微米厚的聚乙烯为隔膜,组装成 CR2032 型纽扣锂离子电池。

[0119] 组装成的纽扣电池在蓝电充放电测试仪上,进行充放电测试,电压范围为 2.8-4.3 伏,充放电电流密度采用 16mA/g。

[0120] 实施例 3

[0121] 制备核心为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$, 壳层为 LiCoO_2 的正极材料。

[0122] 称取 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1.4411g,溶于 100mL 水中,加入 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 10.0200g,形成前驱体的分散液,滴加浓度为 1% 氨水,调节 pH 值至 9.0 左右,继续用浓氨水调节 pH 至 11,搅拌 60 分钟,停止搅拌后过滤,水洗两次,将被包覆的前驱体在 120℃ 下干燥 12 小时,其形貌如图 5 所示,粒径为 1-20 μm ,然后将一水氢氧化锂与干燥的前驱体按照摩尔比 1.10 混合均匀,将混合物在氧气气氛中 900℃ 焙烧 12 小时,自然冷却至室温。得到表面为 LiCoO_2 , 内部基体为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的正极活性材料,其形貌如图 6 所示,粒径为 1-25 μm 。壳层厚度为 0.5 μm 。

[0123] 图 7 为正极材料的颗粒内部形貌图。核壳材料的壳层和核心部分均由 0.1-2 μm 小晶粒组成。

[0124] 采用能谱 EDS 分别对壳层、核心进行分析,结果如图 8、图 9 和表 1 所示。核心中 Ni 含量大于壳层中 Ni 含量,核心中 Co 含量小于壳层中 Co 含量。

[0125] 表 1 壳层和核心部分 EDS 元素分析结果

	壳层		核心	
	质量百分比	摩尔百分比	质量百分比	摩尔百分比
[0126] Mn	15.79	7.97	20.28	13.60
Co	14.23	6.70	19.34	12.09
Ni	28.55	13.49	38.61	24.22
O	41.44	71.84	21.76	50.10

[0127] 将制备的正极材料分别于导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏氟乙烯 (PVDF) 在氮甲基吡咯烷酮 (NMP) 溶液中混合均匀, 正极材料、乙炔黑和粘结剂的质量比分别为 90 : 5 : 5, 然后将混合均匀的料浆涂覆在铝箔上, 120°C 下真空干燥 12 小时, 制得锂离子电池正极。

[0128] 使用上述极片为正极, 以金属锂为负极, 电解液采用 1mol/L 六氟磷酸锂的碳酸乙烯酯和碳酸二甲酯的溶液, 20 微米厚的聚乙烯为隔膜, 组装成 CR2032 型纽扣锂离子电池。

[0129] 组装成的纽扣电池在蓝电充放电测试仪上, 进行充放电测试, 电压范围为 2.8-4.3 伏, 充放电电流密度采用 16mA/g。

[0130] 实施例 4

[0131] 制备核心为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$, 壳层为 LiCoO_2 , 包覆层为 Al_2O_3 的正极材料。

[0132] 采用实施例 2 中制备的正极材料, 称取 5g, 加入到 pH 为 6.0 的 100mL 醋酸-醋酸锂缓冲溶液中, 逐渐加入 0.1mol/L 的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 搅拌 30 分钟后, 滴加 5% 氨水, 调节 pH 至 8.0, 搅拌 30 分钟, 停止搅拌后过滤, 水洗两次, 将被包覆的前驱体在 120°C 下干燥 12 小时, 然后在 550°C 下焙烧 8 小时。得到表面为 Al_2O_3 , 壳层为 LiCoO_2 , 内部基体为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的正极活性材料, 其形貌如图 10 所示, 粒径为 1-25 μm 。包覆层的厚度 25nm。

[0133] 将制备的正极材料分别与导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏氟乙烯 (PVDF) 在氮甲基吡咯烷酮 (NMP) 溶液中混合均匀, 正极材料、乙炔黑和粘结剂的质量比分别为 90 : 5 : 5, 然后将混合均匀的料浆涂覆在铝箔上, 120°C 下真空干燥 12 小时, 制得锂离子电池正极。

[0134] 使用上述极片为正极, 以金属锂为负极, 电解液采用 1mol/L 六氟磷酸锂的碳酸乙烯酯和碳酸二甲酯的溶液, 20 微米厚的聚乙烯为隔膜, 组装成 CR2032 型纽扣锂离子电池。

[0135] 组装成的纽扣电池在蓝电充放电测试仪上, 进行充放电测试, 电压范围为 2.8-4.3 伏, 充放电电流密度采用 16mA/g。

[0136] 实施例 5

[0137] 制备核心为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$, 壳层为 $\text{LiCo}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的正极材料。

[0138] 称取 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 5.4360g, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0.9097g, 溶于 100mL 水中, 加入 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 20.0100g, 搅拌形成前驱体的分散液, 滴加浓度为 5% 氨水, 调节 pH 至 9.0 左右, 然后用 1mol/L 的 NaOH 溶液调节 pH 值至 11.0, 搅拌 30 分钟, 停止搅拌后过来, 水洗两次, 将此前驱体在 120°C 下干燥 12 小时, 其形貌如图 11 所示, 粒径为 1-25 μm 然后将一水氢氧化锂与干燥的前驱体按照摩尔比 1.10 混合均匀, 将混合物在氧气气氛中 900°C 焙烧 12 小时, 自然冷却至室温。得到表面为 LiCoO_2 , 内部基体为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的正极活性材料, 其形貌如图 12 所示, 粒径为 1-25 μm 。壳层厚度为 0.6 μm 。

[0139] 将制备的正极材料分别与导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)在氮甲基吡咯烷酮(NMP)溶液中混合均匀,正极材料、乙炔黑和粘结剂的质量比分别为 90 :5 :5,然后将混合均匀的料浆涂覆在铝箔上,120℃下真空干燥 12 小时,制得锂离子电池正极。

[0140] 使用上述极片为正极,以金属锂为负极,电解液采用 1mol/L 六氟磷酸锂的碳酸乙烯酯和碳酸二甲酯的溶液,20 微米厚的聚乙烯为隔膜,组装成 CR2032 型纽扣锂离子电池。

[0141] 组装成的纽扣电池在蓝电充放电测试仪上,进行充放电测试,电压范围为 2.8-4.3 伏,充放电电流密度采用 16mA/g。

[0142] 实施例 6

[0143] 制备核心为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$,壳层为 $\text{LiCo}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$,包覆层为 MgO 的正极材料。

[0144] 采用实施例 5 中制备的正极材料,称取 5.0204g,加入到 100mL 水中,搅拌后形成分散液,加入浓度为 0.1mol/L 的 MgSO_4 溶液,用 1mol/L 的 NaOH 溶液调节 pH 值至 12,搅拌 120min 后,过滤、水洗,得到表面包覆有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的正极材料,将该正极材料在 120℃下干燥 10 小时,然后在 500℃下焙烧 12 小时,得到表面为 MgO,壳层为 $\text{LiCo}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$,内部基体为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的正极活性材料,其形貌如图 13 所示,粒径为 1-25 μm 。包覆层的厚度 30nm。

[0145] 将制备的正极材料分别与导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)在氮甲基吡咯烷酮(NMP)溶液中混合均匀,正极材料、乙炔黑和粘结剂的质量比分别为 90 :5 :5,然后将混合均匀的料浆涂覆在铝箔上,120℃下真空干燥 12 小时,制得锂离子电池正极。

[0146] 使用上述极片为正极,以金属锂为负极,电解液采用 1mol/L 六氟磷酸锂的碳酸乙烯酯和碳酸二甲酯的溶液,20 微米厚的聚乙烯为隔膜,组装成 CR2032 型纽扣锂离子电池。

[0147] 组装成的纽扣电池在蓝电充放电测试仪上,进行充放电测试,电压范围为 2.8-4.3 伏,充放电电流密度采用 16mA/g。

[0148] 实施例 7

[0149] 将 Co_3O_4 与 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 前驱体按照摩尔比 1:4 混合均匀,混合均匀的前驱体与碳酸锂按照摩尔比 1.0:1.1 的比例混合均匀,在 900℃下烧结 12 小时,烧结气氛为氧气,得到正极材料,为 LiCoO_2 和 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ 的混合物。正极材料的形貌如图 14 所示,粒径为 0.5-25 μm 。

[0150] 将制备的正极材料分别与导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)在氮甲基吡咯烷酮(NMP)溶液中混合均匀,正极材料、乙炔黑和粘结剂的质量比分别为 90 :5 :5,然后将混合均匀的料浆涂覆在铝箔上,120℃下真空干燥 12 小时,制得锂离子电池正极。

[0151] 使用上述极片为正极,以金属锂为负极,电解液采用 1mol/L 六氟磷酸锂的碳酸乙烯酯和碳酸二甲酯的溶液,20 微米厚的聚乙烯为隔膜,组装成 CR2032 型纽扣锂离子电池。

[0152] 组装成的纽扣电池在蓝电充放电测试仪上,进行充放电测试,电压范围为 2.8-4.3 伏,充放电电流密度采用 16mA/g。

[0153] 实施例 8

[0154] 将实施例 7 中的正极材料 5g,加入到 pH 为 6.0 的 100mL 醋酸-醋酸锂缓冲溶液中,逐渐加入 0.1mol/L 的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液,搅拌 30 分钟后,滴加 5% 氨水,调节 pH 至 8.0,搅拌 30 分钟,停止搅拌后过滤,水洗两次,将被包覆的前驱体在 120℃下干燥 8 小时,然后在 450℃下焙烧 15 小时。得到表面为 Al_2O_3 ,正极材料主体为 LiCoO_2 和 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ 的

混合物的正极材料。

[0155] 将制备的正极材料分别与导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)在氮甲基吡咯烷酮(NMP)溶液中混合均匀,正极材料、乙炔黑和粘结剂的质量比分别为 90 :5 :5,然后将混合均匀的料浆涂覆在铝箔上,120°C下真空干燥 12 小时,制得锂离子电池正极。

[0156] 使用上述极片为正极,以金属锂为负极,电解液采用 1mol/L 六氟磷酸锂的碳酸乙烯酯和碳酸二甲酯的溶液,20 微米厚的聚乙烯为隔膜,组装成 CR2032 型纽扣锂离子电池。

[0157] 组装成的纽扣电池在蓝电充放电测试仪上,进行充放电测试,电压范围为 2.8-4.3 伏,充放电电流密度采用 16mA/g。

[0158] 实施例 9

[0159] 将 Co_3O_4 与 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 前驱体按照摩尔比 1:3 混合均匀,混合均匀的前驱体与醋酸锂按照摩尔比 1.0:1.1 的比例混合均匀,在 950°C 下烧结 12 小时,烧结气氛为氧气。烧结后的正极材料加入到 pH 为 6.0 的 100mL 醋酸-醋酸钠缓冲溶液中,逐渐加入 0.1mol/L 的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液,搅拌 60 分钟后,滴加 1% 氨水,调节 pH 至 8.0,搅拌 50 分钟,停止搅拌后过滤,水洗两次,将被包覆的前驱体在 120°C 下干燥 8 小时,然后在 450°C 下焙烧 12 小时。得到表面为 Al_2O_3 ,正极材料主体为 LiCoO_2 和 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ 的混合物的正极材料。

[0160] 将制备的正极材料分别与导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)在氮甲基吡咯烷酮(NMP)溶液中混合均匀,正极材料、乙炔黑和粘结剂的质量比分别为 90 :5 :5,然后将混合均匀的料浆涂覆在铝箔上,120°C下真空干燥 12 小时,制得锂离子电池正极。

[0161] 使用上述极片为正极,以金属锂为负极,电解液采用 1mol/L 六氟磷酸锂的碳酸乙烯酯和碳酸二甲酯的溶液,20 微米厚的聚乙烯为隔膜,组装成 CR2032 型纽扣锂离子电池。

[0162] 组装成的纽扣电池在蓝电充放电测试仪上,进行充放电测试,电压范围为 2.8-4.3 伏,充放电电流密度采用 16mA/g。

[0163] 图 15 为实施例 8、9 制备的正极材料的 XRD 谱图。结果表明,正极材料中钴酸锂的衍射峰强度随前驱体中四氧化三钴的比例增加而增加。

[0164] 实施例 10

[0165] 制备核心为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$,壳层为 $\text{LiCo}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的正极材料,包覆层为 ZrO_2 的正极材料。

[0166] 称取 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 5.4380g, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0.9085g,溶于 100mL 水中,加入 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 20.0120g,搅拌形成前驱体的分散液,滴加浓度为 5% 氨水,调节 pH 至 9.0 左右,然后用 1mol/L 的 NaOH 溶液调节 pH 值至 11.0,搅拌 30 分钟,停止搅拌后过滤,水洗两次,将此前驱体在 120°C 下干燥 12 小时,粒径为 1-20 μm 。然后将一水氢氧化锂与干燥的前驱体按照摩尔比 1.10 混合均匀,将混合物在氧气气氛中 900°C 焙烧 12 小时,自然冷却至室温。得到壳层为 $\text{LiCo}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$,内部基体为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的正极活性材料,其形貌如图 16 所示,粒径为 1-25 μm 。壳层厚度为 0.5 μm 。

[0167] 配制 pH=5.5 的 HAc-NaAc 缓冲溶液 50mL,上述合成的正极材料加入缓冲溶液中,然后将 0.1mol/L 的 $\text{Zr}(\text{Ac})_4$ 溶液加入到缓冲溶液中,逐渐沉降 $\text{Zr}(\text{OH})_4$,搅拌 60 分钟后过滤,水洗三次。在干燥箱中 110°C 下,干燥 5 个小时,然后在 550°C 煅烧 6 小时,冷却到室温,得到三层结构的正极材料。颗粒直径 1-25 μm ,壳层厚度为 0.5 μm 。

[0168] 将制备的正极材料分别与导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)在氮甲基吡咯烷酮(NMP)溶液中混合均匀,正极材料、乙炔黑和粘结剂的质量比分别为 90 :5 :5,然后将混合均匀的料浆涂覆在铝箔上,120℃下真空干燥 12 小时,制得锂离子电池正极。

[0169] 使用上述极片为正极,以金属锂为负极,电解液采用 1mol/L 六氟磷酸锂的碳酸乙烯酯和碳酸二甲酯的溶液,20 微米厚的聚乙烯为隔膜,组装成 CR2032 型纽扣锂离子电池。

[0170] 组装成的纽扣电池在蓝电充放电测试仪上,进行充放电测试,电压范围为 2.8-4.3 伏,充放电电流密度采用 16mA/g。

[0171] 结构表征及性能测试:

[0172] 以实施例 3 制备的正极材料为例,对其 XRD 图谱进行解析,结果如图 17 所示。根据解析结果可知,该正极材料具有 α -NaFeO₂ 型结构,空间群为 R-3m。Li 占据 3a 位置,Ni、Co、Mn 占据 3b 位置,0 占据 3c 位置。解析的晶胞参数为, a=b=2.8662, c=14.2302,精修结果中 R_p=0.99%, R_wp=1.36%, GOF=1.32%。

[0173] 图 18、19、20 为实施例 1~10 制备的正极材料的放电曲线。

[0174] 表 2 显示各实施例制备的正极材料的初始放电容量。

[0175] 结果表明,核壳正极材料容量与核心材料容量基本一致,核壳材料表面包覆氧化物后,容量较包覆之前略有减小。

[0176] 表 2 初始放电容量对比

[0177]

实施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
容量 (mAh/g)	143.1	141.1	160.8	150.2	155.0	151.3	164.6	161.5	155.4	156.6

[0178] 以实施例 3~8 制备正极材料为例,对表面未包覆氧化物的正极材料和表面包覆氧化物的正极材料的充放电循环结果进行比较,如图 21-23 所示。结果表明,表面包覆氧化物的核壳正极材料较未包覆的正极材料容量保持率高,循环性较好。

[0179] 在本发明提及的所有文献都在本申请中引用作为参考,就如同每一篇文献被单独引用作为参考那样。此外应理解,在阅读了本发明的上述讲授内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

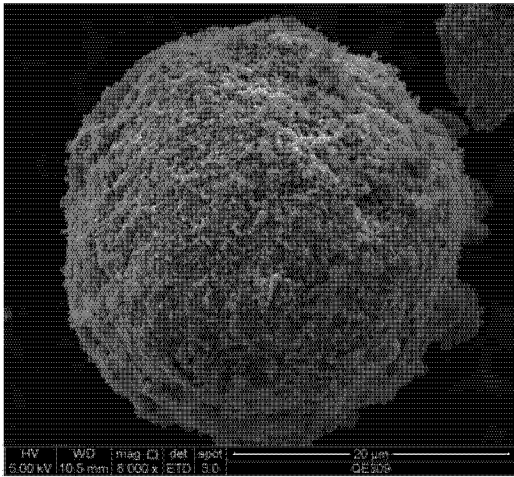


图 1

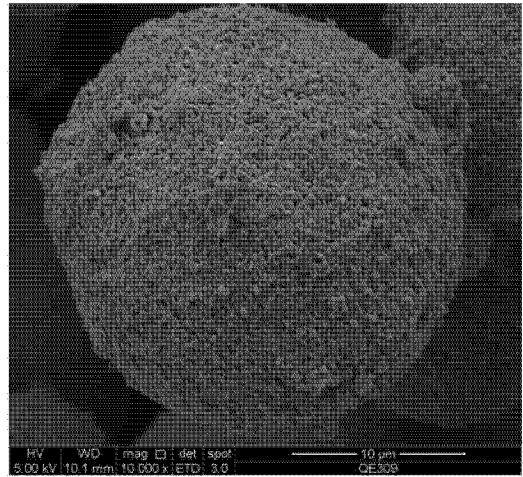


图 2

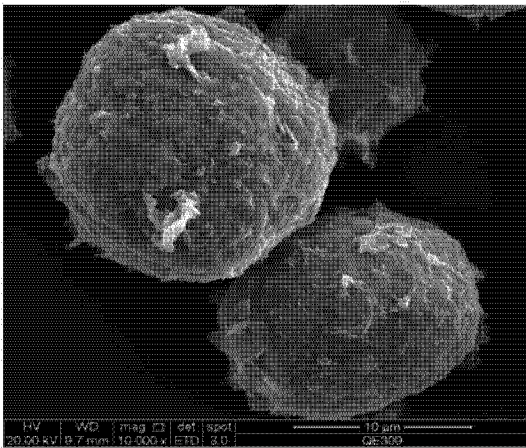


图 3

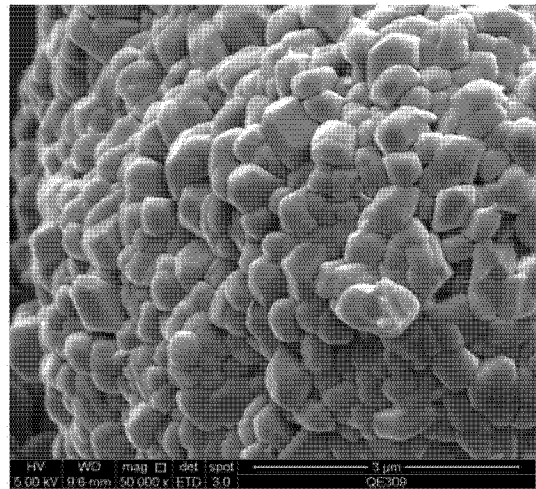


图 4

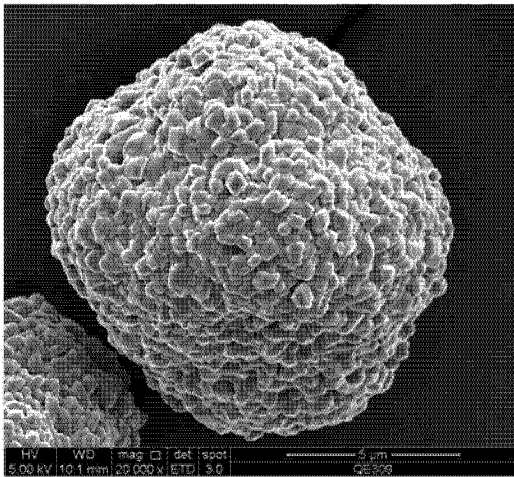


图 5

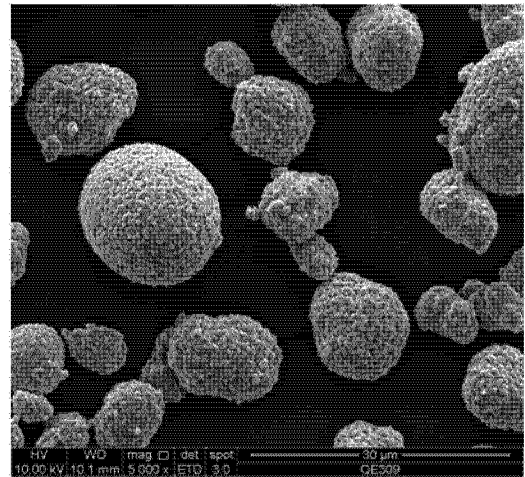


图 6

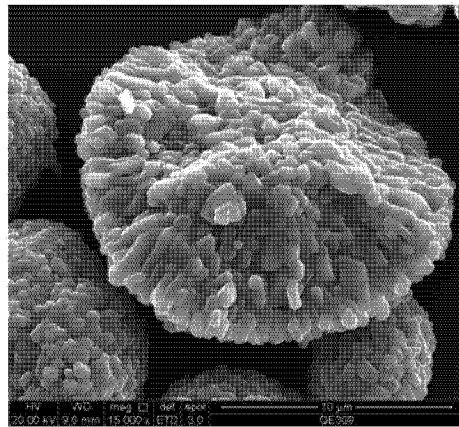


图 7

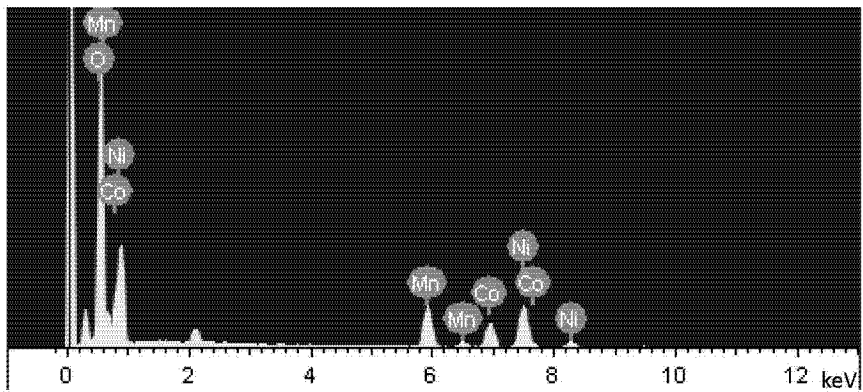


图 8

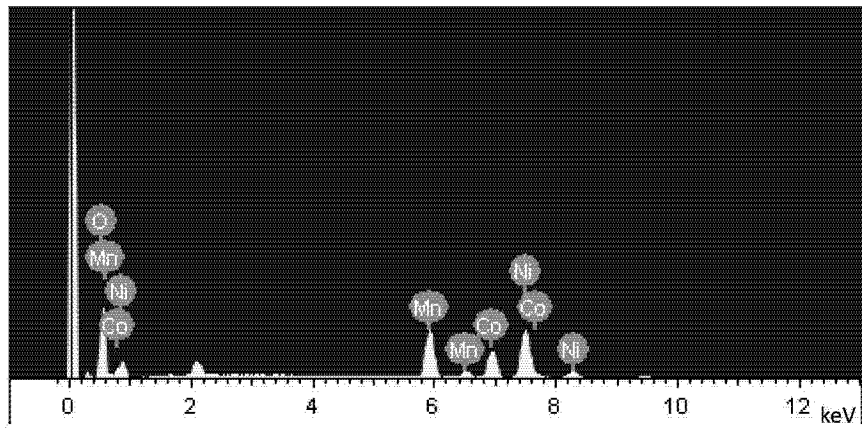


图 9

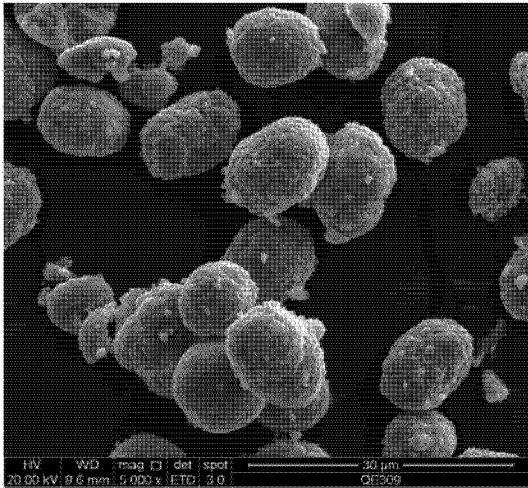


图 10

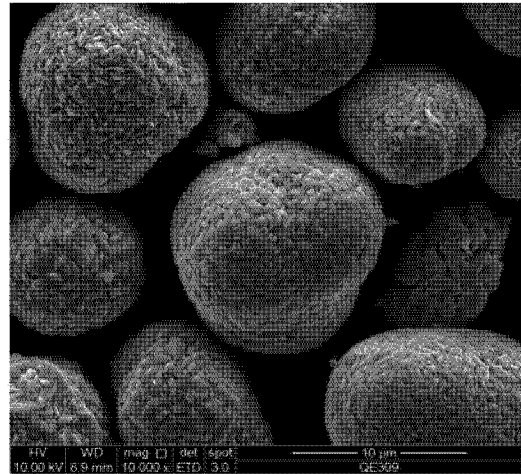


图 11

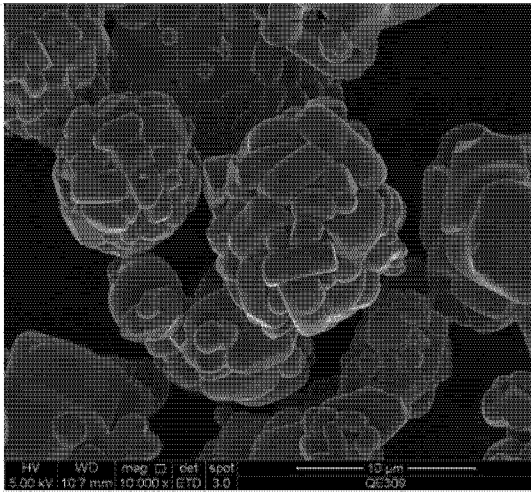


图 12

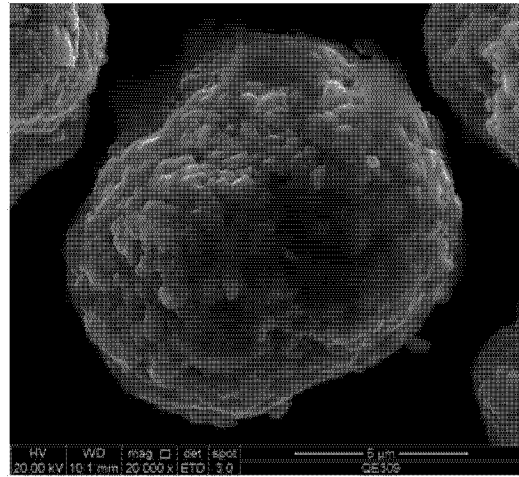


图 13

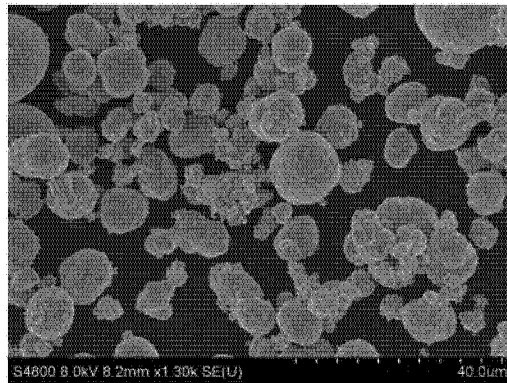


图 14

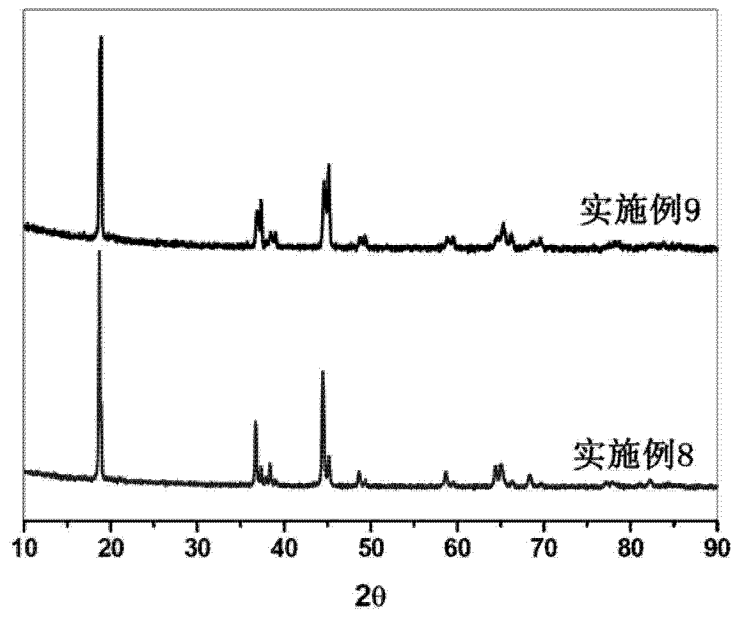


图 15

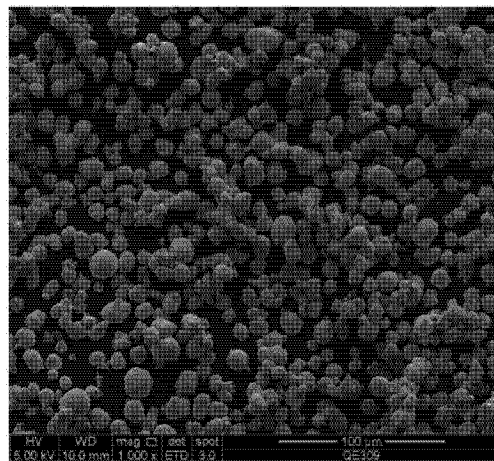


图 16

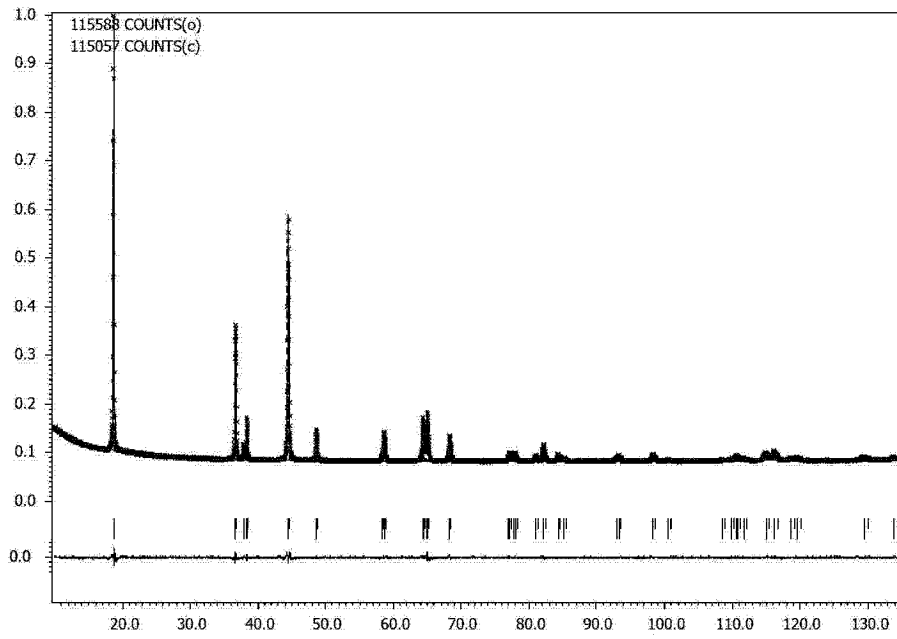


图 17

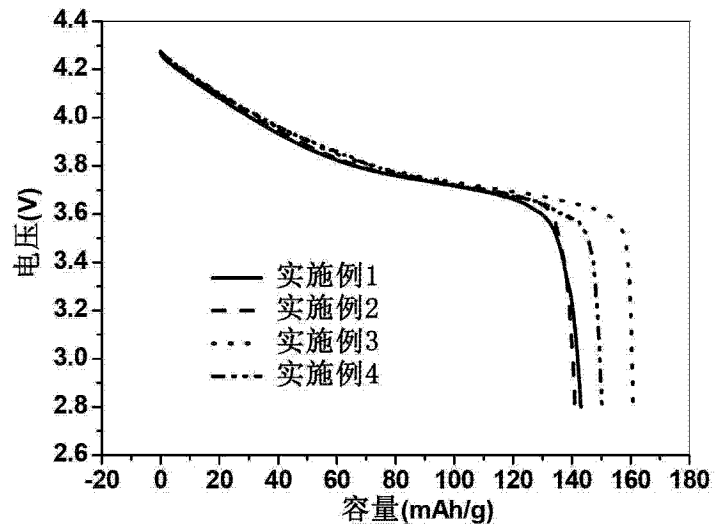


图 18

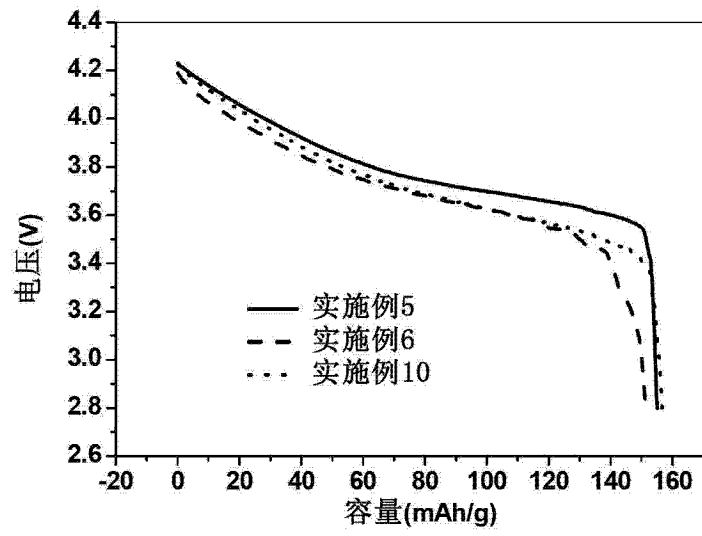


图 19

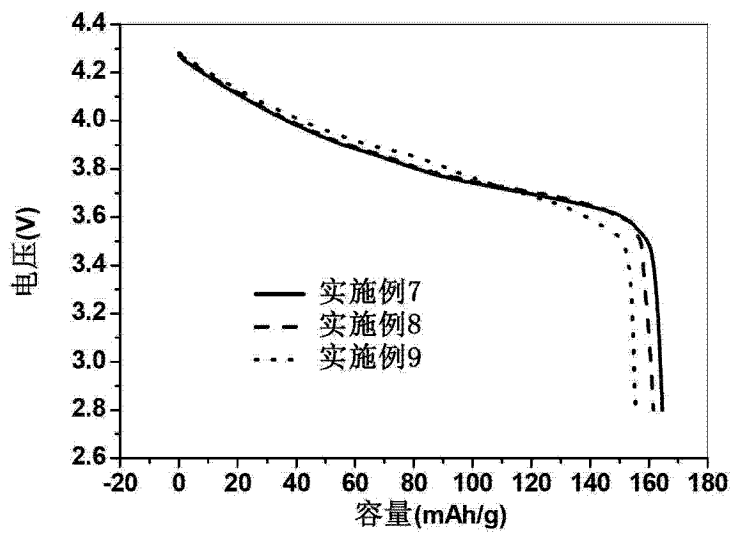


图 20

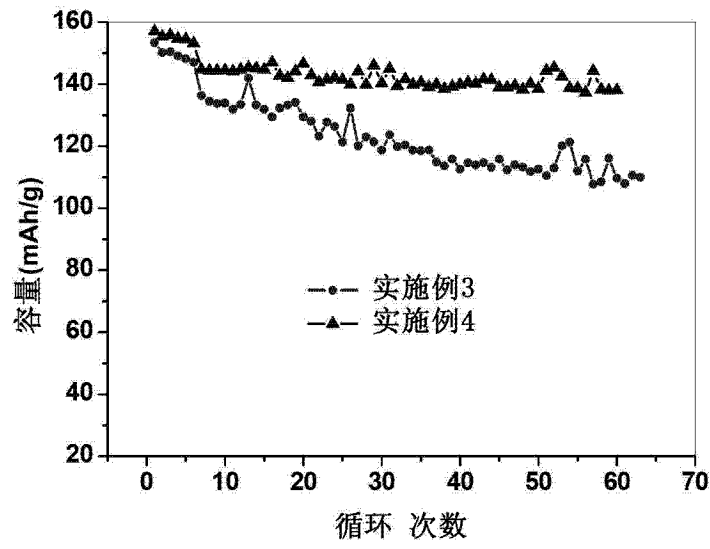


图 21

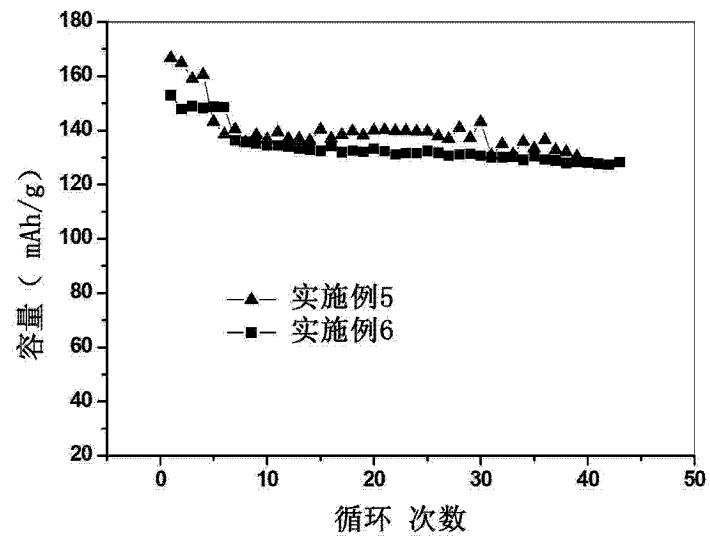


图 22

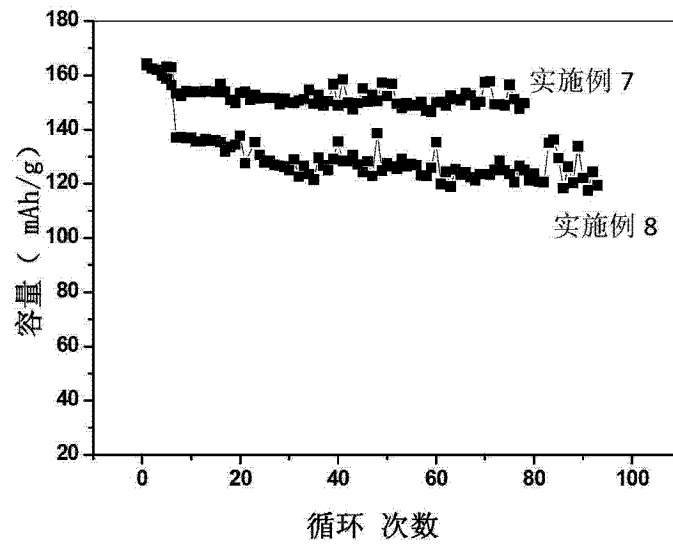


图 23