



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108899539 A

(43)申请公布日 2018. 11. 27

(21)申请号 201810684274.5

(22)申请日 2018.06.28

(71)申请人 上海电力学院

地址 200090 上海市杨浦区平凉路2103号

(72)发明人 赖春艳 雷轶轲 杨帅 艾进进

(74)专利代理机构 上海科盛知识产权代理有限公司 31225

代理人 杨元焱

(51)Int. Cl.

H01M 4/525(2010.01)

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

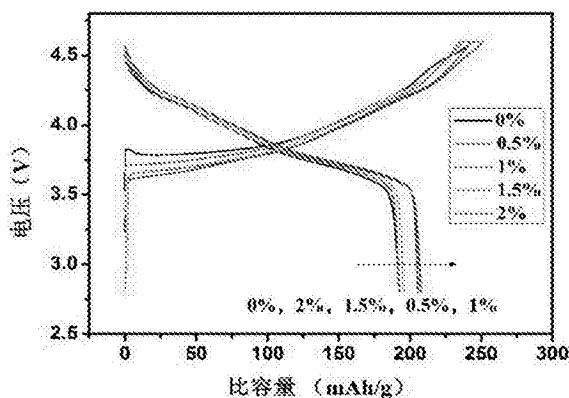
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

一种高镍三元锂离子正极材料及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种高镍三元锂离子正极材料及其制备方法,该高镍三元锂离子正极材料为铌掺杂的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$,其化学式为 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$, $0 < x \leq 2\%$,制备方法为将镍源、钴源、锰源和铌源与尿素混合,加水搅拌至溶解进行水热反应;反应结束对反应釜内溶液及沉淀过滤洗涤,干燥后得到前驱体,将前驱体研磨成粉末,并混入等摩尔量的锂源,混合研磨均匀,将所得混合粉末在氧气气氛中进行高温烧结,冷却至室温将粉末研磨后,即得到高镍三元锂离子正极材料,该三元正极材料相比于未掺杂的材料表现出更好的倍率和循环性能。



1. 一种高镍三元锂离子正极材料,其特征在于,该高镍三元锂离子正极材料为铌掺杂的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$,其化学式为 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$,其中, $0 < x \leq 2\%$ 。

2. 一种如权利要求1所述的一种高镍三元锂离子正极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 按配比称取镍源、钴源、锰源和铌源,将它们与尿素混合,再加入去离子水,搅拌直至完全溶解,将混合液转移至反应釜中进行水热反应;

(2) 反应结束自然冷却至室温,对反应釜内溶液及沉淀过滤洗涤,直至滤液pH小于7.5,将过滤所得沉淀物干燥后,得到 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{CO}_3$;

(3) 将 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{CO}_3$ 研磨成粉末,并混入等摩尔量的锂源,混合研磨均匀,将所得混合粉末在氧气气氛中进行高温烧结,结束后自然冷却至室温,将粉末研磨后,即得到高镍三元锂离子正极材料。

3. 根据权利要求1所述的一种高镍三元锂离子正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述镍源、钴源、锰源及尿素的摩尔比为0.8:0.1:0.1:3.3。

4. 根据权利要求1所述的一种高镍三元锂离子正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述镍源为 $\text{C}_4\text{H}_6\text{NiO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的一种。

5. 根据权利要求1所述的一种高镍三元锂离子正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述钴源为 $\text{C}_4\text{H}_6\text{CoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的一种。

6. 根据权利要求1所述的一种高镍三元锂离子正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述锰源为 $\text{C}_4\text{H}_6\text{MnO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的一种。

7. 根据权利要求1所述的一种高镍三元锂离子正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述铌源为水合草酸铌、 NbCl_5 或 Nb_2O_5 的一种。

8. 根据权利要求1所述的一种高镍三元锂离子正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)水热反应的温度为190-210℃,时间为9-11h。

9. 根据权利要求1所述的一种高镍三元锂离子正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(3)高温烧结时,升温速率为2-4℃/min,升温至500~550℃,保温5.5-6.5h,随后升温至750-850℃,保温14-16h。

10. 根据权利要求1所述的一种高镍三元锂离子正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(3)所述锂源为 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Li} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Li} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或 Li_2CO_3 的一种。

一种高镍三元锂离子正极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池领域,具体涉及一种高镍三元锂离子正极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着煤石油等化石能源的减少,能源问题日益突出,寻找新的储能材料成为当下科研的热点之一。锂离子电池是目前为止市场上最常见的能量转换及储存装置,由于其能量密度高、电压高、寿命长等优点,广泛应用于手机、电脑、电动车、以及各类数码产品上,成为人类生活必不可少的一部分。

[0003] 锂离子电池的组成包括正极材料、负极材料、隔膜、电解液以及集流体等,其中,正极材料的容量一般偏小,这在很大程度上决定了整个电池的性能,目前市场上已经商业化的锂离子电池正极材料主要有钴酸锂、磷酸铁锂等。磷酸铁锂导电性较差,振实密度低;钴酸锂价格昂贵且钴有一定毒性,这在一定程度上限制了它们在动力汽车等大型储能设备上的应用。

[0004] 在众多新兴的锂离子电池正极材料中,三元正极材料综合了 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 三种层状材料的优点,如容量高、成本低、安全性能好、电压平台高等,自发现起就得到很快的发展,但这种材料也同样存在着一些缺点如导电性不佳,大倍率性能差等,从一定程度上限制了其大规模的应用。根据化学式中镍钴锰元素的摩尔比例不同,可将三元材料又分为333、523、622、811等其他类型,其中,镍的存在可以为材料提供更高的容量,但过多会容易引发严重的镍锂混排,钴的存在能稳定材料的层状结构,一直镍锂阳离子混排,并且提高材料的导电性和倍率性能;锰的存在对材料结构起到稳定的作用,降低材料成本,并改善材料的安全性。随着对电极材料能量密度的要求越来越高,容量较高的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 逐渐受到人们的关注。

[0005] 针对 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 导电性差、循环性能和大倍率性能差的缺点,研究者们提出了很多改性的方法,如掺杂、包覆等,体相掺杂由于其方法简便,性能提升明显而受到越来越多的关注,主要包括在锂位掺杂,过渡金属位掺杂,以及在氧位掺杂,所得到的材料在循环和倍率性能方面都有一定的效果,但也仍需要继续改进,尤其是 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料的循环稳定性差和大倍率性能不佳。

发明内容

[0006] 本发明的目的就是为了解决上述问题而提供一种高镍三元锂离子正极材料及其制备方法,主要用于解决先有技术制备出的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 循环稳定性差和大倍率性能不佳等问题。

[0007] 本发明的目的通过以下技术方案实现:

[0008] 一种高镍三元锂离子正极材料,该高镍三元锂离子正极材料为铌掺杂的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$,其化学式为 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$,其中, $0 < x \leq 2\%$ 。

[0009] 一种高镍三元锂离子正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0010] (1) 按配比称取镍源、钴源、锰源和铌源,将它们与尿素混合,再加入去离子水,搅拌直至完全溶解,将混合液转移至反应釜中进行水热反应;

[0011] (2) 反应结束自然冷却至室温,对反应釜内溶液及沉淀过滤洗涤,直至滤液pH小于7.5,将过滤所得沉淀物干燥后,得到 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{CO}_3$;

[0012] (3) 将 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{CO}_3$ 研磨成粉末,并混入等摩尔量的锂源,混合研磨均匀,将所得混合粉末在氧气气氛中进行高温烧结,结束后自然冷却至室温,将粉末研磨后,即得到高镍三元锂离子正极材料。

[0013] 进一步地,步骤(1)所述镍源、钴源、锰源及尿素的摩尔比为0.8:0.1:0.1:3.3。

[0014] 进一步地,步骤(1)所述镍源为 $\text{C}_4\text{H}_6\text{NiO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的一种。

[0015] 进一步地,步骤(1)所述钴源为 $\text{C}_4\text{H}_6\text{CoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的一种。

[0016] 进一步地,步骤(1)所述锰源为 $\text{C}_4\text{H}_6\text{MnO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的一种。

[0017] 进一步地,步骤(1)所述铌源为水合草酸铌、 NbCl_5 或 Nb_2O_5 的一种。

[0018] 进一步地,步骤(1)水热反应的温度为190-210℃,时间为9-11h。

[0019] 进一步地,步骤(3)高温烧结时,升温速率为2-4℃/min,升温至500~550℃,保温5.5-6.5h,随后升温至750-850℃,保温14-16h。

[0020] 进一步地,步骤(3)所述锂源为 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Li} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Li} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或 Li_2CO_3 的一种。

[0021] 本发明利用稀有元素铌掺入纯相的高镍三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 中,掺杂后的材料在形貌和电化学性能方面都有明显提升。首先,掺杂后的材料表面形成多孔状的结构,有利于材料与电解液的浸润,能够显著提高锂离子扩散速率,提升材料的容量;其次,铌的掺入在一定程度上稳定了材料的结构,使其循环性能和倍率性能进一步优化,与已报道的纯相三元正极材料相比,具有更优异的电化学性能。本发明提供的这种利用水热-高温固相法制备出的高镍三元正极材料,同时在材料中掺入铌元素,所得到的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$,相比于纯相的高镍三元正极材料有更好的循环性能和倍率性能。

[0022] 掺杂后的三元正极材料在0.2C下进行充放电,充放电电压范围为2.8-4.6V,最大放电容量达到207.5mAh/g,并且有良好的容量保持率,在变倍率充放电测试中,2C下最大放电容量达到164.1mAh/g,结果显示有良好的倍率性能。

附图说明

[0023] 图1是实施例1-5制备得到的正极材料的XRD图;

[0024] 图2是实施例1-5制备得到的正极材料的三元材料SEM图;

[0025] 图3是实施例1-5制备得到的正极材料的首次充放电曲线;

[0026] 图4是实施例1-5制备得到的正极材料的在0.2C下的循环性能图;

[0027] 图5是实施例1-5制备得到的正极材料的在0.2C下的倍率性能图。

具体实施方式

[0028] 下面结合附图和具体实施例对本发明进行详细说明。

[0029] 实施例中,制备的正极材料用于电池装配时,具体步骤为:

[0030] (1) 将得到的锂离子电池三元正极材料制备成正极极片:

[0031] 将三元正极材料、PVDF、乙炔黑按8:1:1的质量比例进行混合,以N-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂,球磨搅拌均匀制成涂布浆料,均匀的涂于铝箔上,于110℃真空干燥箱中真空烘干。

[0032] (2) 用1MLiPF₆/(EC(碳酸乙烯酯)+EMC(碳酸甲基乙基酯)+DMC(碳酸二甲酯))配制的有机溶液做电解液,其中三种有机溶剂的体积比为1:1:1,以金属锂片做负极极片,按顺序组装制备成纽扣电池供电化学测试。

[0033] 以下实施例1-5分别为不同铌掺入量(x=0%、0.5%、1%、1.5%、2%)的具体实施步骤。

[0034] 实施例1

[0035] 一种纯相的锂离子电池三元正极材料,其化学式为LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂,制备过程的具体步骤如下:

[0036] 1) 水热法制备前驱体(化学式Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}CO₃)的步骤:

[0037] 称取2.32914g四水乙酸镍、0.29142g四水乙酸钴、0.28676g四水乙酸锰和2.45946g尿素混合于烧杯中,加入去离子水40ml搅拌直至完全溶解,转移至100ml聚四氟乙烯反应釜中,置于鼓风干燥箱里200℃保温10h,保温结束后使其自然冷却至室温,对反应釜内溶液及沉淀进行过滤洗涤,至其滤液pH小于7.5,滤液颜色由蓝色变为无色,得到淡绿色沉淀。

[0038] 2) 高温固相法制备LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂的步骤:

[0039] 将所得沉淀于90℃进行干燥,得到淡绿色固体Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}CO₃,将沉淀研磨成粉末,并称量质量并计算摩尔数,取对应量的一水合氢氧化锂,混合研磨均匀,将所得粉末置于管式炉中在氧气气氛中进行高温烧结,升温速率为3℃/min,升温至500~550℃保温6h,随后升温至800℃保温15h,结束后使其自然冷却至室温,将所得的黑色粉末进行研磨30min左右,得到纯相的LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂三元正极材料。

[0040] 实施例2

[0041] 一种锂离子电池三元正极材料,其化学式为Li(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})_{0.99}Nb_{0.01}O₂,其制备过程的具体步骤如下:

[0042] 1) 水热法制备前驱体(化学式(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})_{0.99}Nb_{0.01}CO₃)的步骤:

[0043] 称取2.30585g四水乙酸镍、0.28851g四水乙酸钴、0.2839g四水乙酸锰、0.06295g水合草酸铌和2.45946g尿素混合于烧杯中,加入去离子水40ml搅拌直至完全溶解,转移至100ml聚四氟乙烯反应釜中,置于鼓风干燥箱里200℃保温10h,保温结束后使其自然冷却至室温,对反应釜内溶液及沉淀进行过滤洗涤,至其滤液pH小于7.5,滤液颜色由蓝色变为无色,得到淡绿色沉淀。

[0044] 2) 高温固相法制备Li(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})_{0.99}Nb_{0.01}O₂的步骤:

[0045] 将所得沉淀于90℃进行干燥,得到淡绿色固体Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}CO₃,将沉淀研磨成粉末,并称量质量并计算摩尔数,取对应量的一水合氢氧化锂,混合研磨均匀,将所得粉末置于管式炉中在氧气气氛中进行高温烧结,升温速率为3℃/min,升温至500~550℃保温6h,随后升温至800℃保温15h,结束后使其自然冷却至室温,将所得的黑色粉末进行研磨30min左右,得到掺杂Nb比例为1%的高镍三元正极材料(化学式为Li(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})

$0.99\text{Nb}_{0.01}\text{O}_2$)。

[0046] 实施例3

[0047] 一种锂离子电池三元正极材料,其化学式为 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.995}\text{Nb}_{0.005}\text{O}_2$,其制备过程的具体步骤如下:

[0048] 1) 水热法制备前驱体(化学式 $(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.995}\text{Nb}_{0.005}\text{CO}_3$)的步骤:

[0049] 称取2.31749g四水乙酸镍、0.28996g四水乙酸钴、0.28533g四水乙酸锰、0.03148g水合草酸铌和2.45946g尿素混合于烧杯中,加入去离子水40ml搅拌直至完全溶解,转移至100ml聚四氟乙烯反应釜中,置于鼓风干燥箱里200℃保温10h,保温结束后使其自然冷却至室温,对反应釜内溶液及沉淀进行过滤洗涤,至其滤液pH小于7.5,滤液颜色由蓝色变为无色,得到淡绿色沉淀。

[0050] 2) 高温固相法制备 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.995}\text{Nb}_{0.005}\text{O}_2$ 的步骤:

[0051] 将所得沉淀于90℃进行干燥,得到淡绿色固体 $(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.995}\text{Nb}_{0.005}\text{CO}_3$,将沉淀研磨成粉末,并称量质量并计算摩尔数,取对应量的一水合氢氧化锂,混合研磨均匀,将所得粉末置于管式炉中在氧气气氛中进行高温烧结,升温速率为3℃/min,升温至500~550℃保温6h,随后升温至800℃保温15h,结束后使其自然冷却至室温,将所得的黑色粉末进行研磨30min左右,得到掺杂Nb比例为0.5%的高镍三元正极材料(化学式为 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.995}\text{Nb}_{0.005}\text{O}_2$)。

[0052] 实施例4

[0053] 一种锂离子电池三元正极材料,化学式为 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.985}\text{Nb}_{0.015}\text{O}_2$,其制备过程的具体步骤如下:

[0054] 1) 水热法制备前驱体(化学式 $(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.985}\text{Nb}_{0.015}\text{CO}_3$)的步骤:

[0055] 称取2.29420g四水乙酸镍、0.28705g四水乙酸钴、0.28246g四水乙酸锰、0.09443g水合草酸铌和2.45946g尿素混合于烧杯中,加入去离子水40ml搅拌直至完全溶解,转移至100ml聚四氟乙烯反应釜中,置于鼓风干燥箱里200℃保温10h,保温结束后使其自然冷却至室温,对反应釜内溶液及沉淀进行过滤洗涤,至其滤液pH小于7.5,滤液颜色由蓝色变为无色,得到淡绿色沉淀。

[0056] 2) 高温固相法制备 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.985}\text{Nb}_{0.015}\text{O}_2$ 的步骤:

[0057] 将所得沉淀于90℃进行干燥,得到淡绿色固体 $(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.985}\text{Nb}_{0.015}\text{CO}_3$,将沉淀研磨成粉末,并称量质量并计算摩尔数,取对应量的一水合氢氧化锂,混合研磨均匀,将所得粉末置于管式炉中在氧气气氛中进行高温烧结,升温速率为3℃/min,升温至500~550℃保温6h,随后升温至800℃保温15h,结束后使其自然冷却至室温,将所得的黑色粉末进行研磨30min左右,得到掺杂Nb比例为1.5%的高镍三元正极材料(化学式为 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.985}\text{Nb}_{0.015}\text{O}_2$)。

[0058] 实施例5

[0059] 一种纯相的锂离子电池三元正极材料,化学式为 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_2$,其制备过程的具体步骤如下:

[0060] 1) 水热法制备前驱体(化学式 $(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{CO}_3$)的步骤:

[0061] 称取一定量的2.28256g四水乙酸镍、0.28559g四水乙酸钴、0.28102g四水乙酸锰、0.12590g水合草酸铌和2.45946g尿素混合于烧杯中,加入去离子水40ml搅拌直至完全溶

解,转移至100ml聚四氟乙烯反应釜中,置于鼓风干燥箱里200℃保温10h,保温结束后使其自然冷却至室温,对反应釜内溶液及沉淀进行过滤洗涤,至其滤液pH小于7.5,滤液颜色由蓝色变为无色,得到淡绿色沉淀。

[0062] 2) 高温固相法制备 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_2$ 的步骤:

[0063] 将所得沉淀于90℃进行干燥,得到淡绿色固体 $(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{CO}_3$,将沉淀研磨成粉末,并称量质量并计算摩尔数,取对应量的一水合氢氧化锂,混合研磨均匀,将所得粉末置于管式炉中在氧气气氛中进行高温烧结,升温速率为3℃/min,升温至500~550℃保温6h,随后升温至800℃保温15h,结束后使其自然冷却至室温,将所得的黑色粉末进行研磨30min左右,得到掺杂Nb比例为2%的高镍三元正极材料(化学式为 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_2$)。

[0064] 采用Bruker公司型号为D8ADVANCE型的X射线衍射仪对上述实施例1的纯相三元 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料,实施例2的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_2$ 正极材料;实施例3得到的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.995}\text{Nb}_{0.005}\text{O}_2$ 正极材料;实施例4得到的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.985}\text{Nb}_{0.015}\text{O}_2$ 正极材料和实施例5的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_2$ 正极材料分别进行测试,所得到的XRD图如图1所示,从图中可以看出所有合成的样品都有相同位置且强度相差不大的衍射峰,与标准PDF卡片对比,所得材料具有单晶相六方晶系 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构,属于R3-m空间群,实施例2、实施例3、实施例4、实施例5和实施例1相比,衍射峰位置均相同,说明少量铌的掺入并没有改变晶体原本的结构。

[0065] 用钨灯丝扫描电镜对实施例1所得的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 和实施例2所得的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_2$ 的材料进行测试,所得SEM图如图2所示,a和b为未掺杂的单个粒子的整体形貌和放大后的表面形貌,c和d为掺杂1%的铌之后单个粒子的整体形貌和放大后的表面形貌。从图2中可以看出所合成的纯相材料表面和掺杂后的材料有明显区别,掺杂后的材料表面疏松多孔,这在理论上更有利于材料与电解液的浸润,能够显著提高锂离子扩散速率,提升材料的容量;并且铌的掺入在一定程度上稳定了材料的结构,能够有效抑制材料与电解液的副反应。因此,本发明最终得到的材料其循环性能和倍率性能进一步优化。

[0066] 将上述实施例1中的纯相三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$;实施例2中掺杂1%Nb的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_2$;实施例3中掺杂0.5%Nb的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.995}\text{Nb}_{0.005}\text{O}_2$;实施例4中掺杂1.5%Nb的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.985}\text{Nb}_{0.015}\text{O}_2$;实施例5中掺杂2%Nb的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_2$ 做正极材料活性物质按上述电池装配方式球磨涂布做正极极片,然后装配成纽扣电池,最后用武汉市蓝电电子股份有限公司的LAND电池测试仪器控制恒温25℃的条件下以0.1C倍率进行充放电测试,充放电电压范围为2.8-4.6V,其充放电结果如图3所示,图3展示的是实施例1中的纯相三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$;实施例2中掺杂1%Nb的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_2$;实施例3中掺杂0.5%Nb的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.995}\text{Nb}_{0.005}\text{O}_2$;实施例4中掺杂1.5%Nb的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.985}\text{Nb}_{0.015}\text{O}_2$;实施例5中掺杂2%Nb的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_2$ 的首次充放电曲线。从图中可以看出,实施例1中的纯相三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$;实施例2中掺杂1%Nb的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_2$;实施例3中掺杂0.5%Nb的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.995}\text{Nb}_{0.005}\text{O}_2$;实施例4中掺杂1.5%Nb的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.985}\text{Nb}_{0.015}\text{O}_2$;实施例5中掺杂2%Nb的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_2$ 其首次充放电比容量分别为 245.8mAhg^{-1} 、 192.3mAhg^{-1} ;

151.0mAhg⁻¹、205.6mAhg⁻¹；253.1mAhg⁻¹、207.5mAhg⁻¹；246.7mAhg⁻¹、195.8mAhg⁻¹；240.6mAhg⁻¹、192.4mAhg⁻¹；计算得出其首次库伦效率分别为78.23%、81.91%、81.98%、79.37%、79.96%。从这些数据可以看出，随着掺杂量的增加，电池充放电比容量以及首次库伦效率都呈现先升后降的趋势。

[0067] 图4展示的是实施例1中的纯相三元正极材料LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂；实施例2中掺杂1%Nb的Li(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})_{0.99}Nb_{0.01}O₂；实施例3中掺杂0.5%Nb的Li(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})_{0.995}Nb_{0.005}O₂；实施例4中掺杂1.5%Nb的Li(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})_{0.985}Nb_{0.015}O₂；实施例5中掺杂2%Nb的Li(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})_{0.98}Nb_{0.02}O₂分别在0.1C、0.2C、0.5C、1C、2C、最后回到0.1C下的变倍率性能图。可以从图中看出当倍率逐渐增大时，电池容量也在不断下降，其中实施例1中的纯相三元正极材料LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂在2C是容量下降最为严重，有98.2mAhg⁻¹，为材料在0.1C下容量的51.07%；而实施例2中掺杂1%Nb的Li(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})_{0.99}Nb_{0.01}O₂在2C下的容量为164.1mAhg⁻¹，为材料在0.1C下容量的79.08%，另外，实施例3中掺杂0.5%Nb的Li(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})_{0.995}Nb_{0.005}O₂；实施例4中掺杂1.5%Nb的Li(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})_{0.985}Nb_{0.015}O₂；实施例5中掺杂2%Nb的Li(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})_{0.98}Nb_{0.02}O₂在2C下的容量分别为146.7mAhg⁻¹、142.7mAhg⁻¹、131.6mAhg⁻¹，分别为材料在0.1C下容量的74.92%、74.17%、68.29%。由此可以看出，铌掺杂后的材料比起纯相材料具有良好的倍率性能。

[0068] 图5展示的是实施例1中的纯相三元正极材料LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂和实施例2中掺杂1%Nb的Li(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})_{0.99}Nb_{0.01}O₂所组装成的电池在0.2C下循环100圈的循环性能图，电压范围为2.8-2.6V。可以看出实施例1中的纯相三元正极材料LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂其首圈放电容量为191.8mAhg⁻¹，实施例2中掺杂1%Nb的Li(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})_{0.99}Nb_{0.01}O₂其首圈放电容量为201.5mAhg⁻¹，而在循环100圈后，其容量分别为145mAhg⁻¹、172.1mAhg⁻¹，其容量保持率为75.59%、85.41%。比较两个曲线所代表的容量衰减趋势，可以明显看出实施例2中掺杂1%Nb的Li(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})_{0.99}Nb_{0.01}O₂其循环电化学性能明显优于实施例1中的纯相三元正极材料LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂。

[0069] 本发明的一种三元正极锂离子电池材料，当掺杂1%铌元素的材料(化学式为Li(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})_{0.99}Nb_{0.01}O₂)，具有较好的倍率性能和循环性能。

[0070] 以上所述内容仅为本发明构思下的基本说明，而依据本发明的技术方案所做的任何等效变换，均应属于本发明的保护范围。

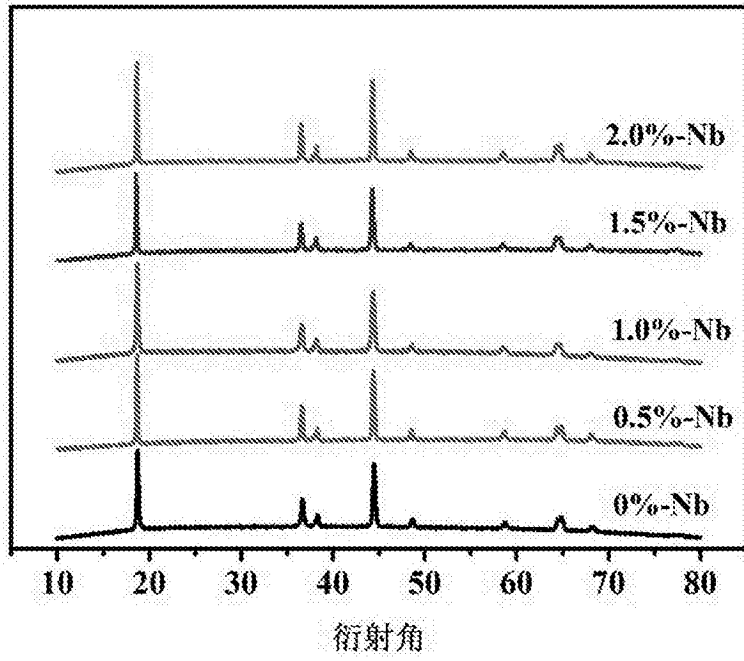


图1

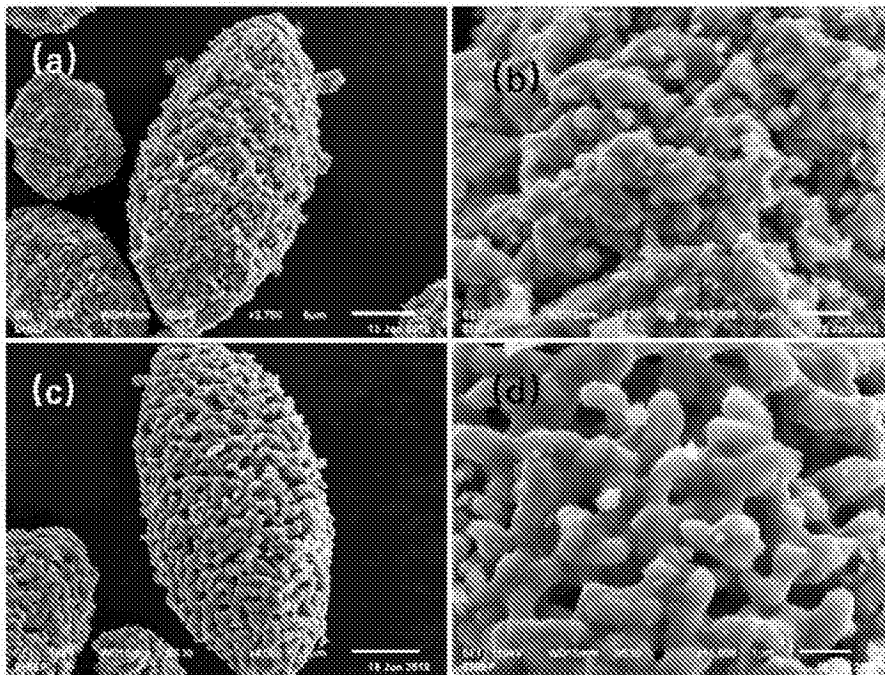


图2

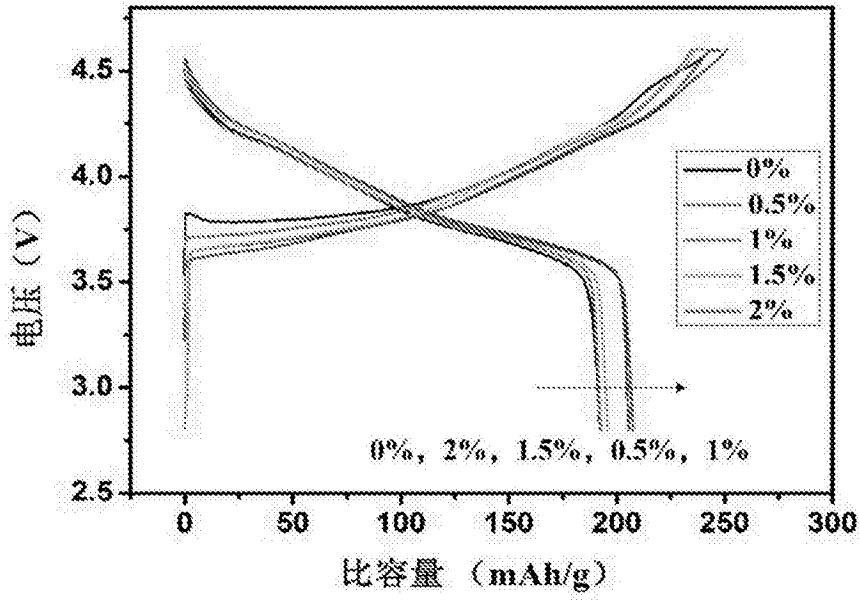


图3

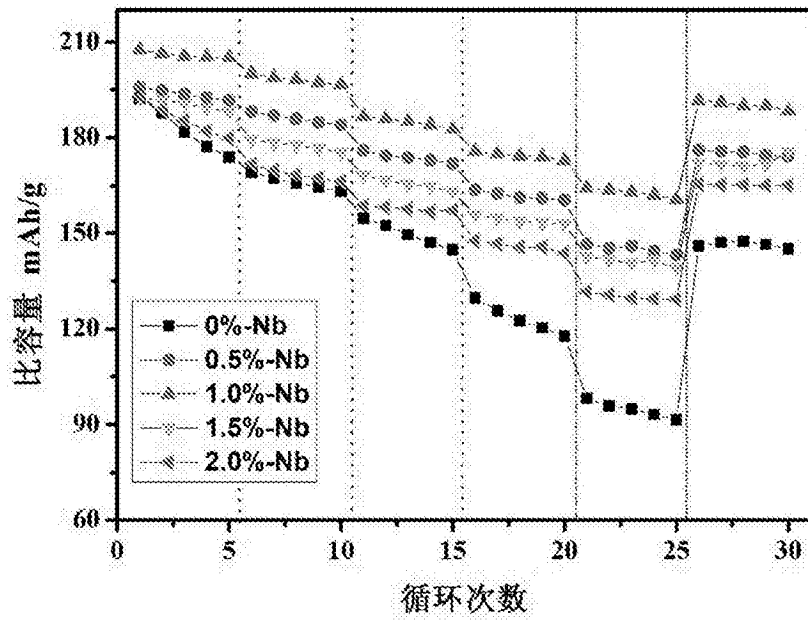


图4

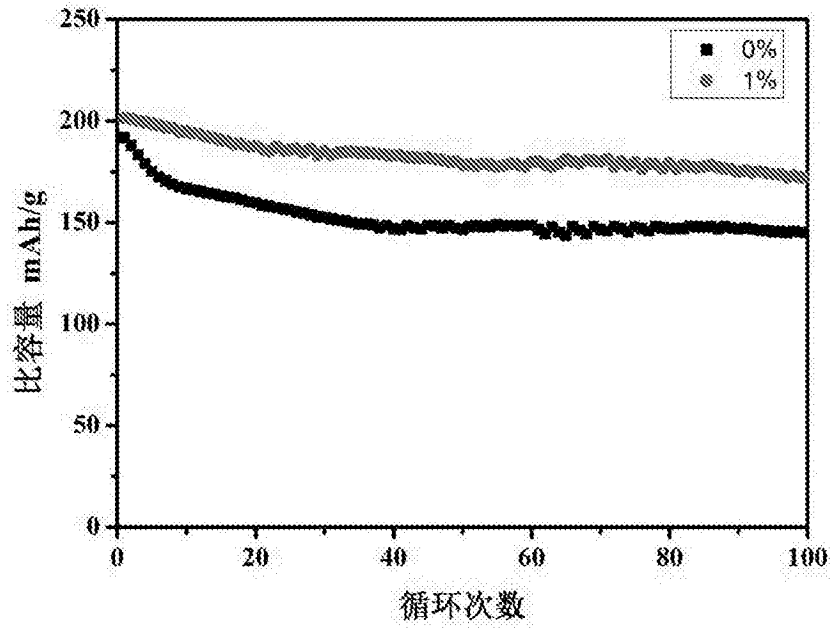


图5