



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106960955 A

(43)申请公布日 2017.07.18

(21)申请号 201710396020.9

H01M 10/0525(2010.01)

(22)申请日 2017.05.31

(71)申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

(72)发明人 郑俊超 王鹏博 张宝 肖彬
汤林波 孙楠 杨璧源 童汇
喻万景 张佳峰

(74)专利代理机构 长沙星耀专利事务所 43205
代理人 陆僖 宁星耀

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

H01M 4/58(2010.01)

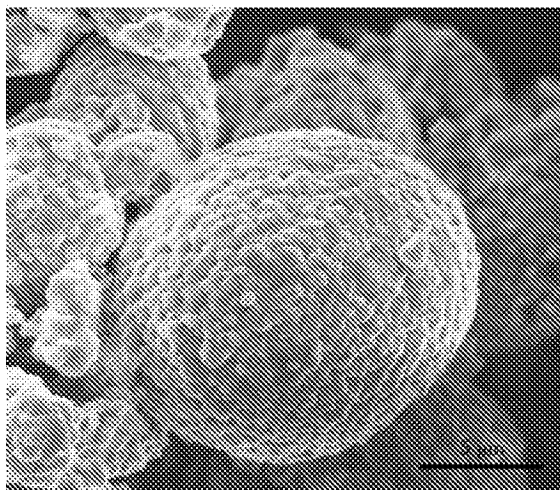
权利要求书2页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

钒硫化物包覆的锂离子电池三元正极材料及其制备方法

(57)摘要

钒硫化物包覆的锂离子电池三元正极材料及其制备方法,所述材料由以下方法制成:(1)将钒硫化物分散于有机溶剂中,超声分散,得钒硫化物分散液;(2)将锂离子电池三元正极材料加入钒硫化物分散液中,搅拌,在密封反应釜中加热反应,冷却,洗涤,过滤,干燥,得混合前驱体;(3)在还原气氛中热处理,待冷却后研磨,得钒硫化物包覆的锂离子电池三元正极材料。本发明材料制成的电池在2.7~4.3V,前10次为0.1C,第11~100次设置为1C下,首次放电比容量可达195.6mAh/g,循环100圈后容量可达136mAh/g,容量保持率可达77.27%,具有优异的倍率和循环性能;本发明方法简单,成本低廉,易于推广。



1. 一种钒硫化物包覆的锂离子电池三元正极材料,其特征在于,由以下方法制成:

(1) 将钒硫化物分散于有机溶剂中,再进行超声分散,得钒硫化物分散液;

(2) 将锂离子电池三元正极材料加入步骤(1)所得钒硫化物分散液中,搅拌均匀,再在密封反应釜中进行加热反应,然后自然冷却,洗涤,过滤,干燥,得混合前驱体;

(3) 将步骤(2)所得混合前驱体在还原气氛中热处理,待冷却后研磨,得钒硫化物包覆的锂离子电池三元正极材料。

2. 根据权利要求1所述钒硫化物包覆的锂离子电池三元正极材料,其特征在于,步骤(1)中,控制钒硫化物分散于有机溶剂后,钒离子的浓度为 $0.8 \sim 100 \text{ mmol/L}$;所述钒硫化物为二硫化钒、四硫化钒或八硫化五钒中的一种或几种;所述有机溶剂为甲醇、乙醇、正丙醇或异丙醇中的一种或几种。

3. 根据权利要求1或2所述钒硫化物包覆的锂离子电池三元正极材料,其特征在于,步骤(1)中,所述超声分散的频率为 $40 \sim 60 \text{ kHz}$,超声分散的温度为 $20 \sim 40^\circ\text{C}$,超声分散的时间为 $2 \sim 10 \text{ h}$ 。

4. 根据权利要求1~3之一所述钒硫化物包覆的锂离子电池三元正极材料,其特征在于,步骤(2)中,所述锂离子电池三元正极材料与钒硫化物分散液中钒硫化物的质量比为 $1:8 \sim 100$;所述锂离子电池三元正极材料为 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 或 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 中的一种或几种。

5. 根据权利要求1~4之一所述钒硫化物包覆的锂离子电池三元正极材料,其特征在于,步骤(2)中,所述锂离子电池三元正极材料的制备方法是:将锂离子电池三元正极材料前驱体和锂盐研磨混合,有氧煅烧后,冷却,研磨,即成;所述锂盐中的锂元素与锂离子电池三元正极材料前驱体中金属元素总量的摩尔比为 $1.0 \sim 1.2:1$;所述煅烧的温度为 $700 \sim 1000^\circ\text{C}$,煅烧的时间为 $5 \sim 22 \text{ h}$ 。

6. 根据权利要求5所述钒硫化物包覆的锂离子电池三元正极材料,其特征在于:所述锂离子电池三元正极材料前驱体为 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 中的一种或几种;所述锂盐为碳酸锂、硝酸锂或氢氧化锂,及上述锂盐的水合物中的一种或几种。

7. 根据权利要求6所述钒硫化物包覆的锂离子电池三元正极材料,其特征在于:当锂离子电池三元正极材料前驱体为镍含量较高的 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 时,在 $700 \sim 750^\circ\text{C}$ 下煅烧;当锂离子电池三元正极材料前驱体为镍含量中等的 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 时,在 $800 \sim 850^\circ\text{C}$ 下煅烧;当锂离子电池三元正极材料前驱体为镍含量较低的 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}(\text{OH})_2$ 时,在 $900 \sim 950^\circ\text{C}$ 下煅烧。

8. 根据权利要求5~7之一所述钒硫化物包覆的锂离子电池三元正极材料,其特征在于:所述有氧煅烧的气氛为氧气或空气气氛;所述研磨混合的时间为 $0.5 \sim 1.5 \text{ h}$;所述煅烧后研磨 $0.5 \sim 1.0 \text{ h}$ 至粒径为 $8 \sim 12 \mu\text{m}$ 。

9. 根据权利要求1~8之一所述钒硫化物包覆的锂离子电池三元正极材料,其特征在于,步骤(2)中,所述搅拌的时间为 $1 \sim 4 \text{ h}$;所述加热反应的温度为 $120 \sim 220^\circ\text{C}$,加热反应的时间为 $3 \sim 24 \text{ h}$ 。

10. 根据权利要求1~9之一所述钒硫化物包覆的锂离子电池三元正极材料,其特征在于,步骤(3)中,所述热处理的温度为200~600℃,热处理的时间为4~8h;所述还原气氛为氢气、氮气、氩气或氩/氢混合气,其中,氩/氢混合气中氢气的体积分数为1~10%。

钒硫化物包覆的锂离子电池三元正极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂离子电池三元正极材料及其制备方法,具体涉及一种钒硫化物包覆的锂离子电池三元正极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 目前,锂离子电池正极材料主要有磷酸铁锂、钴酸锂、锰酸锂以及三元材料。但是,这四种材料均存在一定的缺陷。磷酸铁锂的导电率低,振实密度低,能量密度低;由于钴酸锂中锂离子脱嵌比例的限制,容量比较低,且钴资源非常昂贵并且有毒;而锰酸锂虽然安全性高,但由于充放电过程中晶体结构不稳定,循环性能比较差;三元材料虽然具有能量密度高、循环寿命长、环境友好以及安全性能好等优点,是目前最具发展前景的一种锂离子电池正极材料,但其倍率性能和循环性能较差。以上技术缺陷都严重的制约了所述锂离子电池正极材料的广泛应用,特别是,三元材料的缺陷使得其难以在电动汽车及混合动力汽车领域的使用与推广。

[0003] 三元材料的倍率性能和循环性能较差是制约锂离子三元动力电池进一步发展的关键问题。

[0004] 目前,提高三元材料电化学性能的方法主要有:离子掺杂、表面包覆等措施。材料表面包覆是一种目前最常用、工艺简单、成本低廉的方法。三元材料表面包覆的材料主要有金属氧化物、金属氟化物和金属磷酸盐。

[0005] CN106384815A公开了一种高温稳定性镍钴锰酸锂复合电极及其制备方法与应用,是在纳米级镍钴锰酸锂表面预包覆一层二维层状材料,再在外表面包覆一层磷酸铁锂形成具有高温稳定性的镍钴锰酸锂复合电极,有效抑制了电极与电解液之间的反应,提高了材料的结构稳定性。但是,由于其内核材料选择纳米级镍钴锰酸锂,振实密度变低,降低了镍钴锰酸锂材料的能量密度。同时制备工艺复杂,成本较高,制约其商业化运用。

[0006] CN103794753A公开了一种锂离子电池复合正极材料及其制备方法,是在锂离子电池正极材料表面包覆一层钒氧化物,这层氧化物降低了正极材料与电解液之间的接触面积,抑制了两者由于直接接触而发生的副反应,提高了正极材料的电化学性能。该材料的制备方法是在加热条件下向去离子水中加入有机溶剂,使偏钒酸铵从水中析出,包覆在三元材料上,但是,并不能保证表面包覆的均匀度。

[0007] CN104134796A公开了一种锂离子电池三元正极材料的改性方法,是在锂离子电池三元正极材料表面包覆一层 VPO_4 ,避免三元正极材料与电解液的直接接触,抑制电解液中 HF 对三元正极材料的腐蚀,以达到改性目的,而且 VPO_4 具有优越的可插锂特性,层与层之间允许锂离子的传输,可以提高材料的空气存储性能、高温存储性能和循环性能。但是,该材料的改性方法将三元正极材料分散于去离子水中,而水分会严重破坏三元正极材料的结构,降低电化学性能;且采用喷雾干燥技术难度大,工艺成本高。

[0008] 因此,常规包覆材料例如金属氧化物、氟化物导电性能差,抑制锂离子传输,限制三元材料容量的发挥。目前亟需开发一种简单易行的采用钒硫化物包覆商用锂离子电池三

元材料的方法。

发明内容

[0009] 本发明所要解决的技术问题是,克服现有技术存在的上述缺陷,提供一种有效降低三元材料表面锂的残余含量,同时可以阻止电解液对于电极表面的侵蚀,显著提高三元正极材料的倍率性能和循环性能的钒硫化物包覆的锂离子电池三元正极材料及其制备方法。

[0010] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案如下:钒硫化物包覆的锂离子电池三元正极材料,由以下方法制成:

(1)将钒硫化物分散于有机溶剂中,再进行超声分散,得钒硫化物分散液;

(2)将锂离子电池三元正极材料加入步骤(1)所得钒硫化物分散液中,搅拌均匀,再在密封反应釜中进行加热反应,然后自然冷却,洗涤,过滤,干燥,得混合前驱体;

(3)将步骤(2)所得混合前驱体在还原气氛中热处理,待冷却后研磨,得钒硫化物包覆的锂离子电池三元正极材料。

[0011] 优选地,步骤(1)中,控制钒硫化物分散于有机溶剂后,钒离子的浓度为 $0.8\sim 100\text{ mmol/L}$ (更优选 $0.9\sim 50.0\text{ mmol/L}$,更进一步优选 $1\sim 15\text{ mmol/L}$)。有机溶剂中的钒离子浓度比在水溶液中要相对低一点,若钒离子浓度过高,容易发生团聚现象,影响包覆效果,但是也不能过低,会造成有机溶剂的浪费。

[0012] 优选地,步骤(1)中,所述钒硫化物为二硫化钒、四硫化钒或八硫化五钒等中的一种或几种。钒硫化物是一种典型的过渡金属硫化物,具有类似石墨烯的二维层状结构。按照硫与钒配比的不同,存在二硫化钒、四硫化钒和八硫化五钒等材料,其中,二硫化钒层内通过S-V-S共价键相连形成三明治结构,而层间通过较弱的范德华力相连,层间距为 $5.76\text{ \AA}$;八硫化五钒具有三维立体结构,其结构是在二硫化钒层间插入空位钒原子,层间距可达到 $11.32\text{ \AA}$ 。由于钒硫化物的这种特殊结构,层间可存贮较小的原子、分子和离子,可有效提高三元正极材料的电化学性能。

[0013] 优选地,步骤(1)中,所述有机溶剂为甲醇、乙醇、正丙醇或异丙醇等中的一种或几种。由于三元正极材料尤其是高镍三元正极材料,如 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 或 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 等对水分相对敏感,本发明使用有机溶剂代替水作为分散相,可避免三元正极材料结构的破坏。

[0014] 优选地,步骤(1)中,所述超声分散的频率为 $40\sim 60\text{ kHz}$,超声分散的温度为 $20\sim 40\text{ }^\circ\text{C}$,超声分散的时间为 $2\sim 10\text{ h}$ (更优选 $5\sim 8\text{ h}$)。超声分散可使得钒硫化物在有机溶剂中分散均匀,超声分散时间不宜过短,会导致分散不均匀进而团聚。

[0015] 优选地,步骤(2)中,所述锂离子电池三元正极材料与钒硫化物分散液中钒硫化物的质量比为 $1:8\sim 100$ (更优选 $1:9\sim 30$)。若钒硫化物相对于三元正极材料用量过低,则钒硫化物不足以包覆三元正极材料的球形二次颗粒,难以起到较好的包覆效果;若钒硫化物相对于三元正极材料用量过高,则包覆层过厚,限制了锂离子的嵌入脱出的速率,会导致三元正极材料倍率性能变差。

[0016] 优选地,步骤(2)中,所述锂离子电池三元正极材料为 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 或

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 等中的一种或几种。

[0017] 优选地,步骤(2)中,所述锂离子电池三元正极材料的制备方法是:将锂离子电池三元正极材料前驱体和锂盐研磨混合,有氧煅烧后,冷却,研磨,即成。所述锂离子电池三元正极材料也可市购。

[0018] 优选地,所述锂盐中的锂元素与锂离子电池三元正极材料前驱体中金属元素总量的摩尔比为1.0~1.2:1(更优选1.02~1.10:1)。

[0019] 优选地,所述煅烧的温度为700~1000℃,煅烧的时间为5~22h(更优选15~20h)。煅烧时,若煅烧温度过低,则锂离子不能很好的进入三元材料的晶格中;若煅烧温度过高,则会造成过烧现象,三元正极材料的一次颗粒变得粗大,锂离子的传输路径变长,会导致三元正极材料倍率性能变差,控制合适的煅烧条件可获得结晶性能良好的三元正极材料。

[0020] 优选地,所述锂离子电池三元正极材料前驱体为 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 等中的一种或几种。

[0021] 优选地,所述锂盐为碳酸锂、硝酸锂或氢氧化锂等,及上述锂盐的水合物中的一种或几种。

[0022] 优选地,当锂离子电池三元正极材料前驱体为镍含量较高的 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 时,在700~750℃下煅烧;当锂离子电池三元正极材料前驱体为镍含量中等的 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 时,在800~850℃下煅烧;当锂离子电池三元正极材料前驱体为镍含量较低的 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}(\text{OH})_2$ 时,在900~950℃下煅烧。

[0023] 优选地,所述有氧煅烧的气氛为氧气或空气气氛。所述氧气有高纯气体,纯度为99.99%。

[0024] 优选地,所述研磨混合的时间为0.5~1.5h。

[0025] 优选地,所述煅烧后研磨0.5~1.0h至粒径为8~12 μm 。

[0026] 优选地,步骤(2)中,所述搅拌的时间为1~4h。

[0027] 优选地,步骤(2)中,所述加热反应的温度为120~220℃(更优选150~180℃),加热反应的时间为3~24h(更优选10~20h)。通过在所述密封反应釜中加热反应,以制造高温高压的氛围,促使钒硫化物均匀的包覆在三元正极材料表面。

[0028] 优选地,步骤(2)中,所述洗涤过滤过程使用与步骤(1)相同的有机溶剂。

[0029] 优选地,步骤(3)中,所述热处理的温度为200~600℃,热处理的时间为4~8h。步骤(2)中加热反应后,钒硫化物是以较为松散的状态包覆在三元正极材料表面的,通过在步骤(3)所述温度和时间下进行热处理,可使钒硫化物包覆层更为紧密,以得到结晶性能良好、包覆层紧密的钒硫化物包覆三元正极材料,因此热处理温度不能太高。

[0030] 优选地,步骤(3)中,所述还原气氛为氢气、氮气、氩气或氩/氢混合气等,其中,氩/氢混合气中氢气的体积分数为1~10%(更优选4~8%)。

[0031] 本发明锂离子电池三元正极材料表面包覆的钒硫化物层具有较好的循环稳定性,钒硫化物材料在电解液中结构稳定,可以很好地隔绝空气中的水分、二氧化碳和电解液的腐蚀,阻止电极中副反应的发生,抑制电极中镍锂混排的现象,稳定三元正极材料的层状结构,锂离子可以稳定地嵌入、脱出,提高了三元正极材料的循环稳定性,并确保其电化学性

能的充分发挥。钒硫化物具有二维层状结构,本身也可以作为电极材料使用,层间可存贮锂离子,能提高材料整体的放电容量,且我国钒资源丰富,使用钒硫化物作为包覆材料成本低廉。

[0032] 本发明的有益效果如下:

(1) 本发明钒硫化物包覆的锂离子电池三元正极材料表面具有均匀的钒硫化物包覆层,可以阻止电解液对电极的腐蚀,降低电极表面残余的锂含量;将本发明材料制成的电池进行充放电试验,结果表明,在2.7~4.3V,充电电流为0.1C(1C=180mAh/g),放电电流前10次设置为0.1C,第11~100次设置为1C的情况下,首次放电比容量最高可达195.6mAh/g,循环100圈后容量最高可达136mAh/g,容量保持率最高可达77.27%,说明本发明材料具有优异的倍率性能和循环性能;

(2) 本发明制备工艺简单,钒硫化物原料及工艺成本低廉,易于推广。

附图说明

[0033] 图1是本发明实施例1所得钒硫化物包覆的锂离子电池三元正极材料的SEM图;

图2是对比例1所得未包覆的锂离子电池三元正极材料的SEM图;

图3是本发明实施例1与对比例1所得锂离子电池三元正极材料的放电循环比容量曲线图;

图4是本发明实施例2与对比例1所得锂离子电池三元正极材料的放电循环比容量曲线图;

图5是本发明实施例3与对比例1所得锂离子电池三元正极材料的放电循环比容量曲线图;图6是本发明实施例4与对比例1所得锂离子电池三元正极材料的放电循环比容量曲线图。

具体实施方式

[0034] 下面结合实施例和附图对本发明作进一步说明。

[0035] 本发明实施例所使用高纯氧气的纯度为99.99%;本发明实施例所使用的原料或化学试剂,如无特殊说明,均通过常规商业途径获得。

[0036] 本发明实施例中Li:M表示所述锂盐中的锂元素与锂离子电池三元正极材料前驱体中金属元素总量的摩尔比。

[0037] 参考例1

锂离子电池三元正极材料的制备方法:准确称量1g $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 三元正极材料前驱体和0.484g一水合氢氧化锂(Li:M=1.05:1),研磨1h混合均匀,放入管式电阻炉中,在高纯氧气气氛中,于750℃下,煅烧15h,待冷却后,研磨1h至粒径为8~12 μm ,得锂离子电池三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$,放入烘箱中备用。

[0038] 参考例2

锂离子电池三元正极材料的制备方法:准确称量1g $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 三元正极材料前驱体和0.426g碳酸锂(Li:M=1.05:1),研磨1h混合均匀,放入管式电阻炉中,在高纯氧气气氛中,于700℃下,煅烧20h,待冷却后,研磨0.5h至粒径为8~12 μm ,得锂离子电池三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 三元正极材料,放入烘箱中备用。

[0039] 参考例3

锂离子电池三元正极材料的制备方法:准确称量1g $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 三元正极材料前驱体和0.469g一水合氢氧化锂($\text{Li}:\text{M}=1.03:1$),研磨1h混合均匀,放入管式电阻炉中,在高纯氧气气氛中,于800℃下,煅烧15h,待冷却后,研磨0.5h至粒径为8~12 μm ,得锂离子电池三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$,放入烘箱中备用。

[0040] 实施例1

(1)准确称量0.05g二硫化钒,将其分散于80mL无水乙醇中,在40kHz,20℃下,超声分散6h,得二硫化钒分散液;

(2)取0.95g参考例1所得 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极三元正极材料加入步骤(1)所得二硫化钒分散液中,磁力搅拌4h后,将混合液加入到聚四氟乙烯反应釜中,密封后,置于180℃烘箱中,反应12h,取出待自然冷却后,用无水乙醇洗涤、过滤3次后,干燥,得混合前驱体;

(3)将步骤(2)所得混合前驱体置于管式电阻炉中,在氩/氢混合气(氢气的体积分数为5%)的还原气氛中,于400℃下,煅烧6h,待冷却后研磨,得二硫化钒包覆的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 三元正极材料。

[0041] 如图1所示,二硫化钒包覆 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 三元正极材料表面均匀包覆有一层外表粗糙的二硫化钒包覆物。

[0042] 将本实施例所得二硫化钒包覆的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 三元正极材料制作成CR2025型扣式电池。充放电程序设置如下:充放电的电压范围为2.7~4.3V,充电电流为0.1C(1C=180mAh/g),放电电流前10次设置为0.1C,第11~100次设置为1C,测得首次放电比容量为183.1mAh/g,循环100圈后容量为132.1mAh/g,容量保持率为72.15%。可见,添加钒硫化物材料制备的锂离子电池具有良好的循环稳定性,且容量保持率较高。

[0043] 实施例2

(1)准确称量0.01g二硫化钒,将其分散于80mL无水异丙醇中,在60kHz,40℃下,超声分散8h,得二硫化钒分散液;

(2)取0.99g参考例2所得 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 三元正极材料加入步骤(1)所得二硫化钒分散液中,磁力搅拌2h后,将混合液加入到聚四氟乙烯反应釜中,密封后,置于150℃烘箱中,反应20h,取出待自然冷却,用无水异丙醇洗涤、过滤3次后,干燥,得混合前驱体;

(3)将步骤(2)所得混合前驱体置于管式电阻炉中,在氩/氢混合气(氢气的体积分数为8%)的还原气氛中,于200℃下,煅烧6h,待冷却后研磨,得二硫化钒包覆的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 三元正极材料。

[0044] 将本实施例所得二硫化钒包覆的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 三元正极材料制作成CR2025型扣式电池。充放电程序设置如下:充放电的电压范围为2.7~4.3V,充电电流为0.1C(1C=180mAh/g),放电电流前10次设置为0.1C,第11~100次设置为1C,测得首次放电比容量为184.9mAh/g,循环100圈后容量为111mAh/g,容量保持率为60%。可见,添加钒硫化物材料制备的锂离子电池具有良好的循环稳定性,且容量保持率较高。

[0045] 实施例3

(1)准确称量0.10g二硫化钒,将其分散于80mL无水乙醇中,在40kHz,20℃下,超声分散8h,得二硫化钒分散液;

(2)取0.90g参考例3所得 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 三元正极材料加入步骤(1)所得二硫化钒

分散液中,磁力搅拌4h后,将混合液加入到聚四氟乙烯反应釜中,密封后,置于160℃烘箱中,反应12h,取出待自然冷却,用无水乙醇洗涤、过滤3次后,干燥,得混合前驱体;

(3)将步骤(2)所得混合前驱体置于管式电阻炉中,在氩/氢混合气(氢气的体积分数为5%)的还原气氛中,于400℃下,煅烧8h,待冷却后研磨,得二硫化钒包覆的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 三元正极材料。

[0046] 将本实施例所得二硫化钒包覆的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 三元正极材料制作成CR2025型扣式电池。充放电程序设置如下:充放电的电压范围为2.7~4.3V,充电电流为0.1C(1C=175mAh/g),放电电流前10次设置为0.1C,第11~100次设置为1C,测得首次放电比容量为176mAh/g,循环100圈后容量为136mAh/g,容量保持率为77.27%。可见,添加钒硫化物材料制备的锂离子电池具有良好的循环稳定性,且容量保持率较高。

[0047] 实施例4

(1)准确称量0.05g八硫化五钒,将其分散于80mL无水乙醇中,在40kHz,20℃下,超声分散6h,得八硫化五钒分散液;

(2)取0.95g $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 三元正极材料(购于长远锂科,产品型号LY308)加入到步骤(1)所得八硫化五钒分散液中,磁力搅拌1h后,将混合液加入到聚四氟乙烯反应釜中,密封后,置于180℃烘箱中,反应12h,取出待自然冷却后,用无水乙醇洗涤、过滤3次后,干燥,得混合前驱体;

(3)将步骤(2)所得混合前驱体置于管式电阻炉中,在氩/氢混合气(氢气的体积分数为5%)的还原气氛中,于400℃下,煅烧8h,待冷却后研磨,得八硫化五钒包覆的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 三元正极材料。

[0048] 将本实施例所得八硫化五钒包覆的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 三元正极材料制作成CR2025型扣式电池。充放电程序设置如下:充放电的电压范围为2.7~4.3V,充电电流为0.1C(1C=180mAh/g),放电电流前10次设置为0.1C,第11~100次设置为1C,测得首次放电比容量为195.6mAh/g,循环100圈后容量为130.2mAh/g,容量保持率为66.56%。可见,添加钒硫化物材料制备的锂离子电池具有良好的循环稳定性,且容量保持率较高。

[0049] 对比例1

准确称量1g $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 三元正极材料前驱体和0.484g一水合氢氧化锂(Li:M=1.05:1),轻轻研磨1h混合均匀,放入管式电阻炉中,在氧气气氛中,于750℃下,煅烧15h,待冷却后,破碎,得 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 三元正极材料。

[0050] 如图2所示,为表面未包覆的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 三元正极材料,表面光滑完整。

[0051] 将本对比例所得 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 三元正极材料制作成CR2025型扣式电池。充放电程序设置如下:充放电的电压范围为2.7~4.3V,充电电流为0.1C(1C=180mAh/g),放电电流前10次设置为0.1C,第11~100次设置为1C,测得首次放电比容量为193.7mAh/g,循环100圈后容量为79.8mAh/g,容量保持率仅为41.20%。

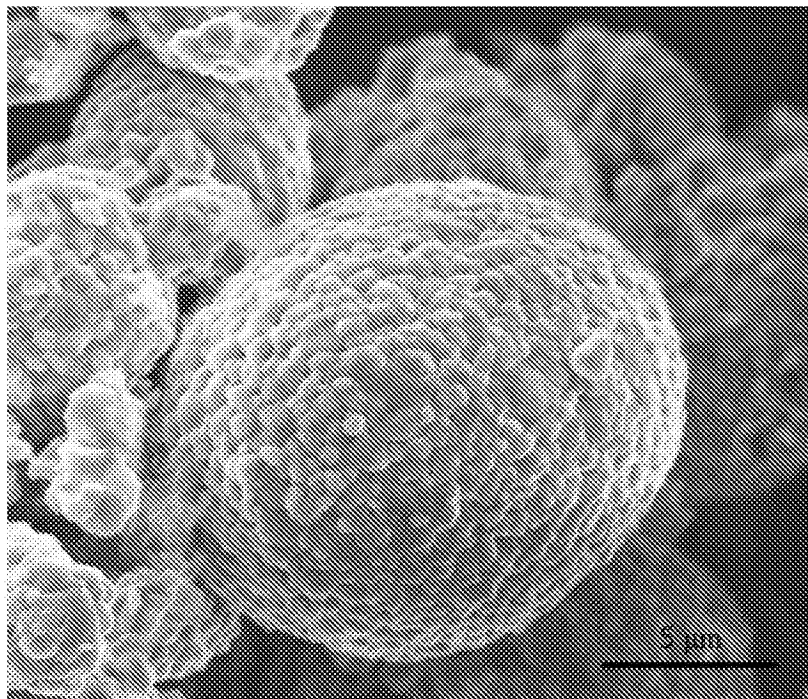


图1

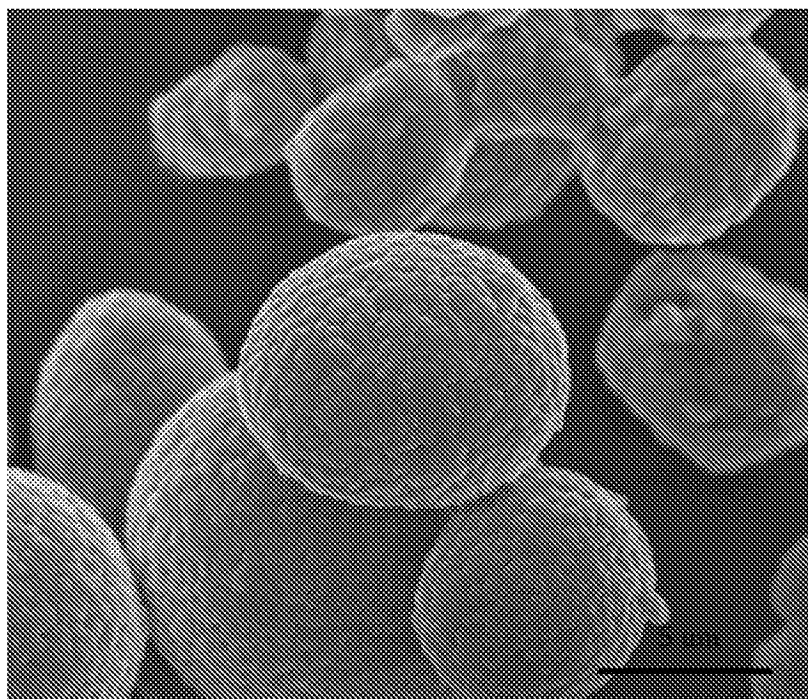


图2

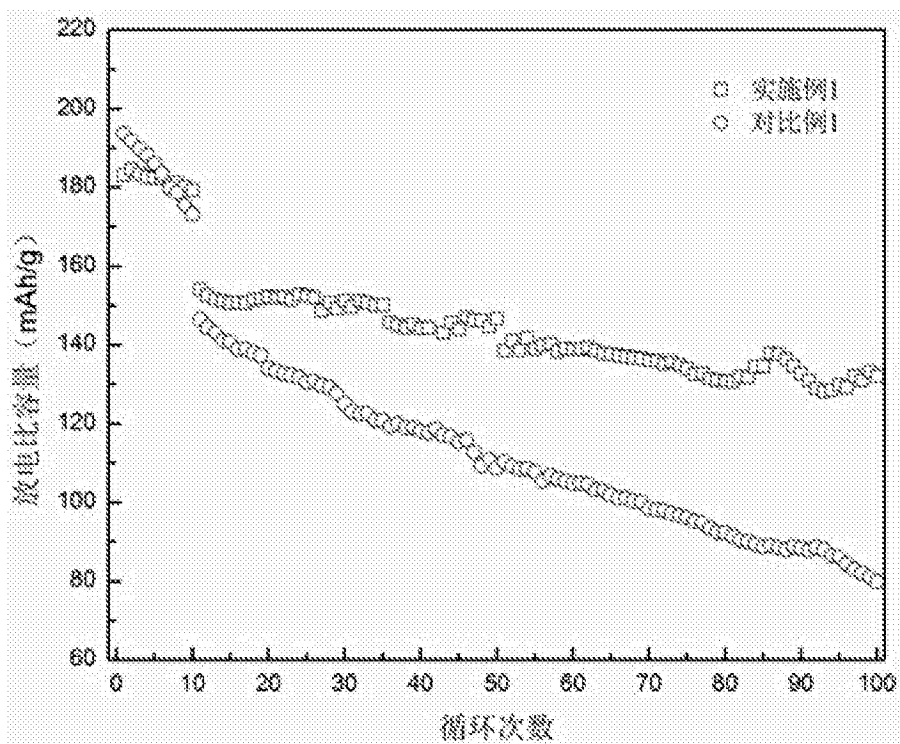


图3

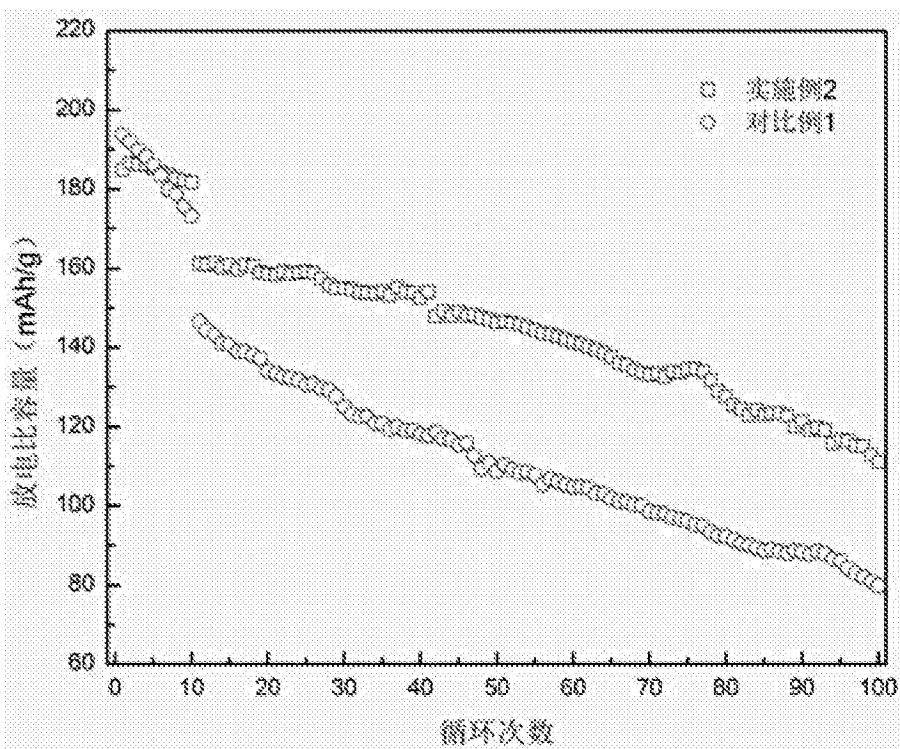


图4

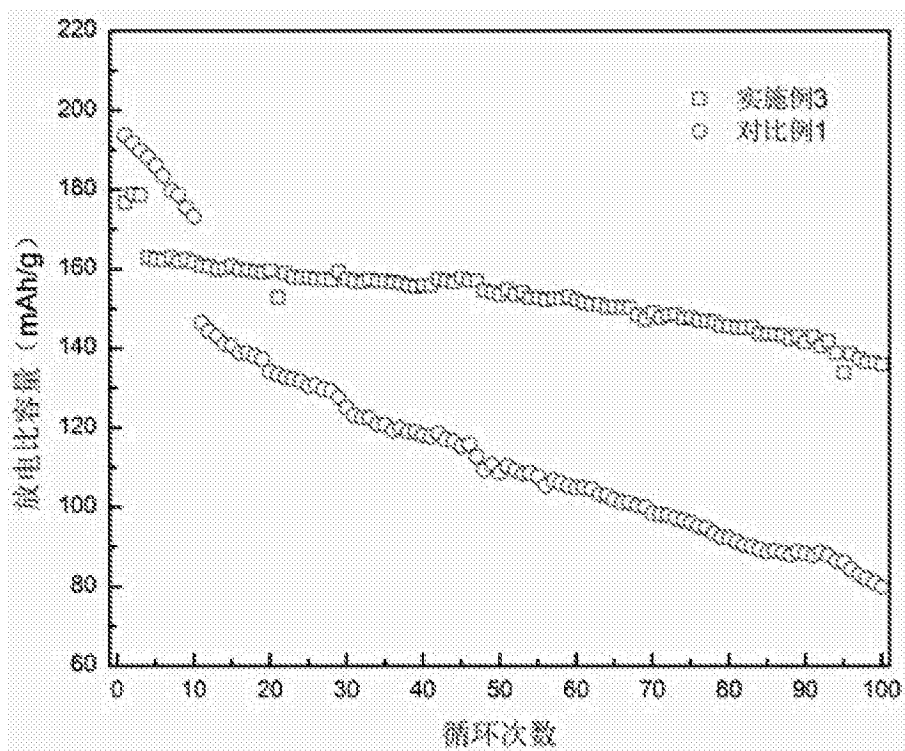


图5

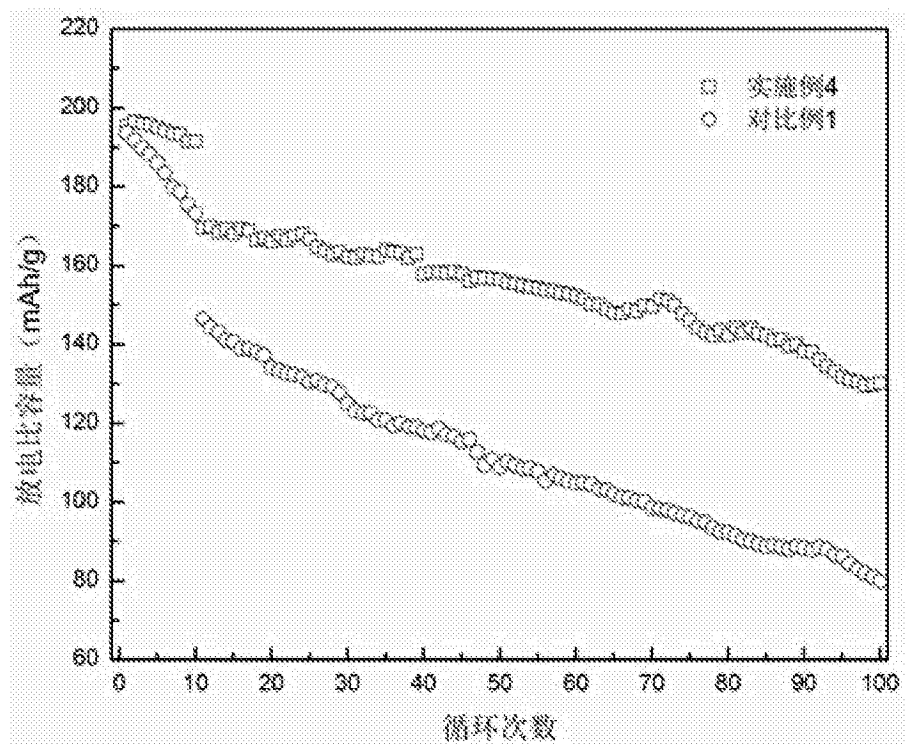


图6