



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114709377 A

(43) 申请公布日 2022. 07. 05

(21) 申请号 202210319511.4

(22) 申请日 2022.03.29

(71) 申请人 东莞理工学院

地址 523000 广东省东莞市松山湖科技产
业园区大学路1号

(72) 发明人 王涛 肖高发 王严杰 林葆雯
陈奕琳

(74) 专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限
公司 44102

专利代理师 唐琴

(51) Int.Cl.

H01M 4/32 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

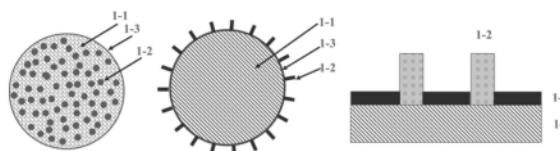
权利要求书1页 说明书9页 附图5页

(54) 发明名称

一种高镍正极材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种高镍正极材料及其制备方法和应用,高镍正极材料的颗粒包括内核、原位生长在内核表面且向外延伸的多个柱状凸起,以及设于内核表面的包覆层,多个柱状凸起分散在所述内核的表面,包覆层包覆于内核表面除柱状凸起以外的位置,相邻颗粒的柱状凸起交错以使相邻颗粒之间形成咬合关系;内核由高镍正极材料构成;柱状凸起由电化学非活性且结构稳定的氧化物、碳管或纤维中的至少一种材料构成;包覆层由碳质材料构成,本发明巧妙地在材料表面构建类似荷叶的仿生结构,可有效降低水汽或电解液在高镍界面反应活性,而不影响材料离子输运特性。



1. 一种高镍正极材料,其特征在于,所述高镍正极材料颗粒包括内核、固定在内核表面且向外延伸的多个柱状凸起,以及设于内核表面的包覆层,多个柱状凸起分散在所述内核的表面,所述包覆层包覆于内核表面除柱状凸起以外的位置,相邻颗粒的柱状凸起交错以使相邻颗粒之间形成咬合关系;

所述内核为高镍三元核;

所述柱状凸起由固态电解质、或电化学非活性且结构稳定的氧化物材料构成;

所述包覆层由碳质材料构成。

2. 根据权利要求1所述的高镍正极材料,其特征在于,所述高镍正极材料核为 $\text{LiNi}_x\text{M}_y\text{M}'_z\text{O}_2$, 其中, $0.6 \leq x \leq 1$, $0.0 \leq y \leq 0.4$, $0.0 \leq z \leq 0.4$, 且 $x+y+z=1$; M为Co、Fe、Mn中的一种; M'为Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、B、La、P、F中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的高镍正极材料,其特征在于,所述固态电解质为钙钛矿型(LLTO)、反钙钛矿型、NASICON型、Garnet型、卤化物化物及硫化物、 Li_3N 及其衍生物、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 体系玻璃态、 Li_4SiO_4 衍生物中一种或至少两种的复合物。

4. 根据权利要求1所述的高镍正极材料,其特征在于,所述氧化物为氧化铝、二氧化钛、二氧化硅、氧化镁和氧化锆中的任意一种或至少两种的复合物。

5. 根据权利要求1所述的高镍正极材料,其特征在于,所述碳质材料为硬碳、软碳、碳纳米管和石墨烯,或两者组成的混合物;或者掺杂有氮、硫、硼或磷的硬碳、软碳、碳纳米管和石墨烯。

6. 根据权利要求1所述的高镍正极材料,其特征在于,所述柱状凸起沿内核径向方向的高度为50-1000nm,所述柱状凸起的直径为1-50nm。

7. 根据权利要求1所述的高镍正极材料,其特征在于,所述包覆层的厚度为2-50nm。

8. 根据权利要求1所述的高镍正极材料,其特征在于,所述内核的粒径为5-100 μm 。

9. 一种如权利要求1-8任一项所述的高镍正极材料的制备方法,包括以下步骤:

S1: 制备具有有机包覆层的高镍正极材料壳核结构,所得产物在惰性气氛下进行第一次热处理,使有机包覆层收缩热解,从而在高镍正极材料壳核结构表面形成具有多孔结构的包覆层;

S2: 将步骤S1所得的产物置于柱状凸起生长源的溶液中,进行包覆层孔隙中沉积,然后进行第二次热处理。

10. 一种如权利要求1-8任一项所述的高镍正极材料,或如权利要求9所述的制备方法制得的高镍正极材料作为二次电池正极的电极应用及制造器件。

一种高镍正极材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及二次电池制备技术领域,尤其涉及一种高镍正极材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 锂离子电池具有高能量密度、高输出电压、高输出功率等优点,广泛应用于电子、交通、能源等领域。特别在新能源汽车领域,锂离子电池是公认最优前途的动力储能技术之一。锂电池的核心部件为正极材料、负极材料、电解液、隔膜,以及相应的连通的附件和回路。正负极材料可以脱/嵌锂离子,实现能量的存储和释放。电解液是锂离子在正负极之间传输的载体,不导电的隔膜可通过锂离子,但将正负极隔开防止短路。其中,正负极材料是发挥储能功能的主体部分,电芯能量密度,循环性能及安全性能最直接的体现者。尤其是正极材料的发展直接制约新能源电动汽车续航、安全性能的提升。因此发展高性能、高安全、低成本的正极材料是研究的关键之一。

[0003] 高镍(镍含量大于60%)三元正极材料越来越广泛的应用在动力电池中,存在的瓶颈也备受关注。随着镍含量增加,材料热稳定性变差; Ni^{4+} 含量变高,容易发生氧化反应,与电解液发生副反应,导致电池循环衰减,安全性能变差。此外,高镍材料在制造、存储过程及后续使用过程中,很容易发生界面反应,即高镍材料表面的游离锂与空气中水分和二氧化碳发生不可逆界面反应,由此引发很多实际问题,如浆料结胶、电芯产气、容量衰减、高温存储失效、电解液消耗和不可逆相变等严重问题。

[0004] 目前针对以高镍材料作为正极材料的锂离子电池高温存储、安全性能、循环稳定性及加工性能差的问题,目前主要通过表面金属氧化物的包覆、表面聚合物的包覆、快离子导体包覆,元素体掺杂以及表面处理(等离子体、高能激光、化学酸处理等)等改性手段来抑制和改善。其中,在高镍材料表面包覆包覆有机、无机疏水层(CN201410317277.7)、导电聚合物(CN105895877A)、硅烷偶联剂(CN108155352A)和含氟烷基化物(CN108270010A)等,然而实现有效的包覆层难以在材料动力学性能和成本之间达到兼顾。

[0005] CN101301598A公开了一种无机粉体材料表面的疏水处理方法,其中,无机粉体材料可以是镍钴铝酸锂、钴镍锰酸锂或镍钴酸锂锂离子电池正极材料;其采用疏水剂对无机粉体材料进行处理后得到湿粉体;然后将湿粉体在80-150℃条件下烘干;即完成对无机粉体材料表面的疏水处理;其中疏水剂为醇类、醛类、酮类、酯类、硅烷中一种或其中几种的混合,解决了无机粉体材料在常温常压的大气环境或高湿度的条件下储存、运输和使用时会吸收空气中的水分的问题。虽然其提供了一种锂离子电池正极材料表面的疏水处理方法,但该方法选择的疏水材料有限,且仅进行材料表面疏水处理,并未形成有效的包覆层,难以解决材料中痕量水与电解液的副反应。

[0006] CN103392249A公开了一种锂离子二次电池及其制造方法,其技术要点是该电池具备使用包含水系溶剂的组合物形成的正极,所述正极具备正极集电体和在该集电体上形成的正极合剂层,所述正极合剂层至少含有正极活性物质和粘结剂,所述正极活性物质,其表

面被疏水性被膜被覆,所述粘结剂是在水系溶剂中溶解或分散的粘结剂,所述疏水性被膜由憎水性树脂形成,因此可以防止正极活性物质和水系溶剂的接触。虽然其同样提供了一种锂离子电池正极材料表面的疏水处理方法,但该方法仅局限在水系溶剂,同时憎水性树脂为简单的包覆在正极活性物质表面,憎水性树脂会增加正极活性物质的电阻,不利于电子和离子的传输。

[0007] CN102709591A公开了一种锂离子二次电池,所述正极膜片包括正极集流体和设置于正极集流体的正极活性物质层,所述正极膜片或隔离膜表面涂覆有有机疏水剂涂层,该锂离子二次电池的正极膜片表面或隔离膜表面涂有机疏水剂的涂层,能够有效降低锂离子电池中的水含量,从而减少锂离子二次电池工作过程中由水引发的副反应,改善锂离子二次电池的循环性能和存储性能。但该方法为在正极膜片上涂覆有机疏水层,正极活性物质内部没有包覆效果,因此活性物质间的疏水性有限。

[0008] CN102583321A公开了一种高比表面积碳纳米管/氧化物复合膜及其制备方法,该复合膜的比表面积为 $100-1800\text{m}^2/\text{g}$,具有超疏水性,结构呈网状结构,细长的少壁碳纳米管相互交错,组成架状结构,有缺陷的多壁碳纳米管和氧化物相互混合,搭在架状结构空隙,可将其应用于锂离子电池中。但如何将该复合膜用于锂离子电池并未涉及,而且,其作为膜结构用于锂离子电池时,无法在正极活性物质表面形成包覆效果,因此活性物质间的疏水性也会比较有限。

[0009] CN201510628492.3公开了一种锂离子电池高镍正极材料,是将表面沉积有纳米粉末材料的改性超疏水材料包覆在锂离子电池高镍正极材料的表面,同时锂离子电池高镍正极材料的颗粒与颗粒之间由改性超疏水材料桥接,形成改性超疏水材料包覆锂离子电池高镍正极材料的复合正极材料。但是如何将疏水膜和纳米材料颗粒有效均匀的包覆在正极材料表面,形成完整的疏水结构,很难保证,其结果有可能多孔、分布不均匀的包覆层,实际的疏水作用很有限。

[0010] 因此,研发出一种包覆均匀、自组装构建超疏水微纳结构的包覆层,实现高镍正极材料表面疏水性,高的离子电子电导及优异的电化学特性,将更大的提升锂离子电池高镍正极材料的存储性、安全性和循环性能,为锂离子电池高镍正极材料的更广泛应用提供技术支持。

发明内容

[0011] 本发明要解决的技术问题是克服现有技术的不足,提供一种有效降低水汽或电解液在高镍界面反应活性,而不影响材料离子输运特性的高镍正极材料,还相应提供该高镍正极材料的制备方法及其在二次电池中作为正极材料的应用。

[0012] 为解决上述技术问题,本发明采用以下技术方案:

[0013] 一种高镍正极材料,所述高镍正极材料的颗粒包括内核、原位生长在内核表面且向外延伸的多个柱状凸起,以及设于内核表面的包覆层,多个柱状凸起分散在所述内核的表面,所述包覆层包覆于内核表面除柱状凸起以外的位置;

[0014] 所述内核由高镍正极材料构成;所述柱状凸起由电化学非活性且结构稳定的氧化物、碳管或纤维中的至少一种材料构成;所述包覆层由碳质材料构成。

[0015] 本发明巧妙地在材料表面构建类似荷叶的仿生结构,即微纳柱状阵列,该结构显

著增大高镍材料表面的接触角,形成表面粗糙的不润湿结构和超疏水界面,对空气中的水蒸气液滴形成较大的润湿角,有效降低水汽在高镍界面反应活性,同时也阻隔空气中二氧化碳与高镍界面的接触,从而抑制高镍材料在制备、存储和加工过程中发生失效的界面反应,避免材料失效。同时,该非活性触点结构均匀分布在颗粒表面,不影响离子的输运特性,减少电解液和界面的反应,即提升材料结构稳定性而不牺牲动力学特性。此外,颗粒之间的纳米凸起相互咬合从而增加极片的粘结力。

[0016] 同时凸点之间微纳结构,形成毛细管作用,有利于电解液吸附、电子电导和离子传输。有限固相包覆和局部碳包覆有利减少活性反应点,防止电解液与活性物质直接接触而产生过多的副反应,有利于电池循环稳定性和安全特性。并且,碳包覆层能增加材料电子电导率,有利提升倍率特性。

[0017] 上述的高镍正极材料,所述高镍正极材料核为 $\text{LiNi}_x\text{M}_y\text{M}'_z\text{O}_2$,其中, $0.6 \leq x \leq 1$, $0.0 \leq y \leq 0.4$, $0.0 \leq z \leq 0.4$,且 $x+y+z=1$;M为Co、Fe、Mn中的一种;M'为Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、B、La、P、F中的一种或多种。

[0018] 所述固态电解质为钙钛矿型(LLTO)、反钙钛矿型、NASICON型、Garnet型、卤化物化物及硫化物、 Li_3N 及其衍生物、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 体系玻璃态、 Li_4SiO_4 衍生物中一种或至少两种的复合物。

[0019] 所述氧化物包括但不限于氧化铝、二氧化钛、二氧化硅、氧化镁或氧化锆。

[0020] 所述氧化物优选为氧化铝、二氧化硅中的至少一种,进一步优选为氧化铝。

[0021] 所述氧化物可以是上述氧化物中的一种,也可以是两种或多种组合的异质结构形式,例如氧化铝和二氧化硅的组合,氧化镁和氧化锆的组合,氧化铝、二氧化钛和氧化镁的组合等等。

[0022] 上述的高镍正极材料,优选地,所述固态电解质包括但不限于钙钛矿型(LLTO)、反钙钛矿型、NASICON型、Garnet型、卤化物化物及硫化物、 Li_3N 及其衍生物、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 体系玻璃态、 Li_4SiO_4 衍生物。

[0023] 所述固态电解质优选为 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)、 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP)榴石型 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)中的至少一种,进一步优选为LATP。

[0024] 上述的高镍正极材料,优选地,所述柱状凸起沿内核径向方向的高度为50-1000nm,所述柱状凸起的直径为2-50nm。

[0025] 上述的高镍正极材料,优选地,所述包覆层的厚度为2-200nm

[0026] 上述的高镍正极材料,优选地,所述包覆层为碳源裂解产物。

[0027] 包覆层材料是碳源裂解所形成的硬碳、软碳、碳纳米管和石墨烯,或两者组成的混合物;也可以为掺杂氮、硫、硼或磷的各类硬碳、软碳、碳纳米管或石墨烯。

[0028] 上述包覆层在二次热处理过程中,全部或部分转化为二氧化碳。

[0029] 上述的高镍正极材料,优选地,高镍内核,为镍含量大于或等于60%以上的镍、钴、锰三元正极材料,镍、铁、铝三元正极,镍、锰、硼三元正极。

[0030] 其中,锂离子电池高镍正极材料为镍钴铝酸锂、镍钴锰酸锂、镍锰酸锂或镍钴酸锂中的至少一种。即,可以只选择镍钴铝酸锂、镍钴锰酸锂、镍锰酸锂或镍钴酸锂中的任意一种,也可以是两种或多种组合的形式,例如镍钴铝酸锂和镍钴锰酸锂的组合,镍锰酸锂和镍钴酸锂的组合,镍钴锰酸锂、镍钴铝酸锂和镍锰酸锂的组合等等。

[0031] 上述的高镍正极材料,优选地,所述内核的粒径为5-100 μm 。

[0032] 作为一个总的发明构思,本发明还提供一种上述的高镍正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0033] S1:制备具有碳源包覆层的高镍正极材料颗粒,所得产物在无氧气氛下进行第一次热处理,使碳源包覆层发生裂解反应,从而在高镍正极材料表面形成具有多孔结构的所述包覆层;

[0034] S2:将步骤S1所得的产物置于柱状凸起生长源溶液中,通过共沉淀或溶胶凝胶法,填充包覆层微孔,再进行第二次热处理,使内核的表面原位生成多个所述柱状凸起,且所述柱状凸起从包覆层的相应孔隙中向外延伸。

[0035] 作为一个总的发明构思,本发明还提供一种上述的高镍正极材料,或上述的制备方法制得的高镍正极材料作为二次电池正极材料的应用。

[0036] 与现有技术相比,本发明的优点在于:

[0037] 1、本发明的高镍正极材料,通过在高镍正极材料颗粒表面构建仿生结构的凸点(柱状)阵列,凸点之间填充碳质包覆层。凸点阵列可以提高材料接触角,形成不润湿结构,减缓水汽的侵蚀,提高加工性能;并且,有限固相包覆和局部碳包覆有利减少活性反应点,防止电解液与活性物质直接接触而产生过多的副反应,有利于电池循环稳定性和安全特性。此外,碳包覆层还能增加材料电子电导率,有利提升倍率特性。

[0038] 2、本发明的高镍正极材料的制备方法,先通过热处理使高镍正极材料颗粒表面的碳源包覆层裂解,以形成多孔碳包覆层,再巧妙地利用化学原理,在高镍正极材料颗粒表面除碳包覆层的位置生长柱状凸起,柱状凸起从碳包覆层的多孔中向外延伸生长,从而形成粗糙的不润湿结构。该制备方法简单可行,成本低,具有广阔的应用前景。

附图说明

[0039] 图1为本发明的高镍正极材料的结构示意图,其中,左图为俯视示意图,中图为截面示意图,右图为局部放大示意图。

[0040] 图2为本发明的高镍正极材料的制备流程示意图;

[0041] 图3为实施例2制备的高镍正极材料高倍SEM图谱;

[0042] 图4为实施例2制备高镍正极材料的低倍数SEM图谱;

[0043] 图5为实施例3制备的高镍正极材料高倍SEM图谱;

[0044] 图6为实施例3制备高镍正极材料的低倍数SEM图谱;

[0045] 图7为实施例4制备的高镍正极材料高倍SEM图谱;

[0046] 图8为实施例4制备高镍正极材料的低倍数SEM图谱;

[0047] 图9实施例1-6及对比例的扣式电池循环测试图;

[0048] 图10实施例1-6及对比例制作软包电池循环图;

[0049] 其中,附图9和附图10中的附图标记分别为:

[0050] 1-实施例1,2-实施例2,3-实施例3,4-实施例4,5-实施例5,6-实施例6,7-对比例。

具体实施方式

[0051] 下面将结合较佳实施例对本发明作进一步的说明。

[0052] 本发明主要针对高镍材料在制造、存储过程及后续使用过程中,很容易发生界面反应,即材料界面和一定湿度的空气发生不可逆界面反应,由此引发很多实际问题首效硅氧存在倍率性能差、长循环稳定性差和材料制备浆料过程中加工性能差的问题。通过精细结构设计,在三元核上构造类似荷叶的仿生结构,即凸点阵列,在表面形成不润湿结构。抑制界面水汽反应,同时不影响动力学特性,解决材料结构稳定性和动力学特性。

[0053] 如图1所示,本发明的具有仿生表面结构的高镍复合材料,具体包括:

[0054] 1) 三元高镍结构内核1(示意图1中的1-1);

[0055] 2) 内核表面的氧化物凸点阵列1-2,直径1-50nm,高度50-1000nm(示意图)

[0056] 3) 凸点阵列之间的碳包覆层1-3(局部放大图),包覆层厚度在2-200nm。

[0057] 具体如下:

[0058] 高镍内核1-1的组成为 $\text{LiNi}_x\text{M}_y\text{M}'_z\text{O}_2$ ($0.6 \leq x \leq 1, 0.0 \leq y \leq 0.4, 0.0 \leq z \leq 0.4, x+y+z=1$) 其中,M为Co、Fe、Mn中的一种; M' 为Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、B、La、P、F中的一种或多种。

[0059] 可以只选择镍钴铝酸锂、镍钴锰酸锂、镍锰酸锂或镍钴酸锂中的任意一种,也可以是两种或多种组合的形式,例如镍钴铝酸锂和镍钴锰酸锂的组合,镍锰酸锂和镍钴酸锂的组合,镍钴锰酸锂、镍钴铝酸锂和镍锰酸锂的组合等等。

[0060] 作为本发明进一步的改进,所述高镍正极材料的粒径为5-100 μm 。

[0061] 作为本发明进一步的改进,所述高镍正极材料为表面具有包覆层的高镍正极材料和/或掺杂的高镍正极材料,优选为表面具有包覆层的高镍正极材料。

[0062] 仿生结构组成1-2凸点阵列:

[0063] 所述凸点阵列为:氧化铝、二氧化钛、二氧化硅、氧化镁、氧化锆等电化学非活性、结构稳定的氧化物或碳管或碳纤维、垂直的二维材料的任意一种或至少两种的混合物,优选为氧化铝、二氧化硅中的任意一种或至少两种的混合物,进一步优选为氧化铝。

[0064] 也可以是两种或多种组合的形式,例如氧化铝和二氧化硅的组合,氧化镁和氧化锆的组合,氧化铝、二氧化钛和氧化镁的组合等等。

[0065] 所述凸起阵列为:钙钛矿型(LLTO)、反钙钛矿型、NASICON型、Garnet型、卤化物化合物及硫化物、 Li_3N 及其衍生物、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 体系玻璃态、 Li_4SiO_4 快离子导体。

[0066] 所述固态电解质优选为 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)、 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP)石榴石型 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)中的至少一种,进一步优选为LATP

[0067] 组成1-3为碳质材料包覆层

[0068] 碳质材料凸点阵列之间的包覆层,典型的包覆厚度为2-200nm。碳质材料是碳源裂解所形成的硬碳、软碳、碳纳米管和石墨烯,或者任意两者组成的混合物。

[0069] 也可以为掺杂氮、硫、硼或磷的各类硬碳、软碳、碳纳米管或石墨烯。

[0070] 本发明的高镍复合材料的制备过程如图2所示,包括以下步骤:

[0071] S1:如图2中的2-1和2-11,先在高镍材料表面形成碳源包覆层;

[0072] S2:如图2中的2-2和2-22,通过热处理使碳源裂解,形成多孔碳包覆层;

[0073] S3:如图2中的2-3和2-33,在多孔碳包覆层孔隙中的高镍材料表面上生长柱状凸起,从而在高镍材料表面构建出类似荷叶表面的粗糙结构,对水汽呈不润湿,对电解液润湿。

[0074] S4:柱状凸起之间的碳层在热处理过程中部分或全部转化成二氧化碳而消失。

[0075] 基于材料结构的工作原理说明:

[0076] 本发明基于仿生结构设计,构造微纳凸点阵列,形成表面粗糙结构,对水汽形成不润湿。从而在高镍材料在制备、存储和制作电池工艺过程中,抑制界面反应,进而避免不可逆相变;同时凸点之间为包覆碳层,有利于电解液吸附、电子电导和离子传输。有限固相包覆和局部碳包覆有利减少活性反应点,防止电解液与活性物质直接接触而产生过多的副反应,有利于电池循环稳定性和安全特性。此外,碳包覆层还能增加材料电子电导率,有利于提升倍率特性。

[0077] 以下结合具体优选的实施例对本发明作进一步描述,但并不因此而限制本发明的保护范围。

[0078] 实施例1:

[0079] 本实施例提供一种氧化铝凸点阵列的高镍复合材料,作为锂离子电池正极材料,并组装成二次电池的方法。

[0080] 1) 高镍材料表面多孔层的制备

[0081] 将1000g $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 高镍三元材料,加入到浓度5%,10L的SBR乳液中,搅拌4小时,将如上溶液,在流量2L/小时速度下,在进口温度180℃,出口温度为120℃喷雾干燥设备中,进行喷雾干燥,将获得产物,在氮气气氛下,120℃热处理2小时,获得包覆多孔碳层的高镍材料。

[0082] 2) 凸点结构的高镍复合材料

[0083] 将步骤1)制备得到的包覆多孔碳层的高镍材料,在浓度为0.1mol/L的偏铝酸溶液中,以400rmb的转速,搅拌4小时,过滤洗涤,干燥,将干燥获得的材料在空气中,500℃进行第二次热处理,获得具有氧化铝凸点结构的高镍复合材料,凸点之间为碳包覆层。

[0084] 二次电池的制备方法

[0085] 将步骤2)制备的复合材料,与导电剂Super-p、粘结剂PVDF(苏威5130)和NMP按照质量比为:97.5:1.2:1.3:142的比例混合,搅拌均匀,得到稳定均匀的浆料,在铝箔表面涂布,120℃烘干得到正极极片,配合商用的石墨负极材料,电解液为1mol/L的 LiPF_6 ,溶剂EC:PC:DEC:EMC的体积比为1:0.3:1:1,隔膜为PP/PE/PP的三层隔膜,厚度为12μm,制作标称容量为4.2Ah的软包叠片电池,用于测试材料的全电池性能。软包电池测试方法:1)静置10分钟;2)0.1C恒流充电,截至电压4.3V;3)恒压充电,截至电流0.05C;4)静置10分钟;5)0.1C恒流放电,截至电压2.8V;6)静置10分钟;7)重复2-6步骤;500次;8)结束测试。

[0086] 实施例2:

[0087] 本实施例提供一种氧化镁凸点阵列的高镍复合材料,作为锂离子电池正极材料,并组装成二次电池的方法。

[0088] 1) 高镍材料表面多孔层的制备

[0089] 将1000g $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 高镍三元材料,加入到浓度5%,10L的SBR乳液中,搅拌4小时,将如上溶液,在流量2L/小时速度下,在进口温度200℃,出口温度为120℃喷雾干燥设备中,进行喷雾干燥,将获得产物,在氮气气氛下,200℃热处理2小时,获得包覆多孔碳层的高镍材料。

[0090] 2) 凸点结构的高镍复合材料

[0091] 将步骤1) 制备得到的包覆多孔碳层的高镍材料, 在浓度为0.1mol/L的硝酸镁溶液中, 以400rmb的转速, 搅拌2小时, 过滤洗涤, 干燥, 将干燥获得的材料在空气中, 500℃进行第二次热处理, 获得具有氧化镁凸点结构的高镍复合材料。

[0092] 本实施例所制备的表面具有疏水结构的高镍正极材料颗粒的SEM形貌图如图3和4所示。

[0093] 二次电池的制备方法

[0094] 同实施例1制作过程, 软包电池测试方法同实施例1。

[0095] 实施例3:

[0096] 本实施例提供一种高镍复合材料, 作为锂离子电池正极材料, 并组装成二次电池的方法。

[0097] 1) 高镍材料表面多孔层的制备

[0098] 将1000g $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 高镍三元材料, 加入到浓度5%, 10L的SBR乳液中, 搅拌4小时, 将如上溶液, 在流量2L/小时速度下, 在进口温度150℃, 出口温度为120℃喷雾干燥设备中, 进行喷雾干燥, 将获得产物, 在氮气气氛下, 200℃热处理2小时, 获得包覆多孔碳层的高镍材料。

[0099] 2) 凸点结构的高镍复合材料

[0100] 以 Li_2CO_3 作为锂源、 Al_2O_3 作为铝源、 TiO_2 作为钛源、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 作为磷源, 按照化学计量比在玛瑙研钵中手磨5min, 放入50ml氧化铝球磨罐中进行湿法球磨。湿法球磨以直径为1mm与2mm的氧化铝球磨珠作为磨介, 两种球磨珠的质量比为1:1, 球磨珠的总质量与物料的质量比为3:1, 无水乙醇作为助磨剂, 以420转/分钟的速度球磨2h使原料均匀混合。球磨完后分离球磨珠与物料, 将物料置于干燥箱内进行干燥。待物料完全干燥后放入氧化铝坩埚中在1500℃高温下熔融2h, 水淬后得到玻璃态前驱体, 同上方法湿法球磨球磨6小时, 获得玻璃态前驱体浆料(固含量5%)

[0101] 将步骤1) 制备得到的包覆多孔碳层的高镍材料、步骤2) 制备得到的玻璃态浆料和乙醇按照1:1:1的比例混合, 搅拌2小时, 过滤, 洗剂后, 在空气气氛下, 微波加热900℃, 保温30分钟, 自然降温冷却, 获得表面凸点结构的高镍复合材料。

[0102] 本实施例所制备的表面具有疏水结构的高镍正极材料颗粒的SEM形貌图如图5和6所示。

[0103] 二次电池的制备方法

[0104] 同实施例1制作过程, 软包电池测试方法同实施例1。

[0105] 实施例4:

[0106] 1) 高镍材料表面多孔层的制备

[0107] 将1000g $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 高镍三元材料, 加入到浓度5%, 10L的SBR乳液中, 搅拌4小时, 将如上溶液, 在流量2L/小时速度下, 在进口温度200℃, 出口温度为120℃喷雾干燥设备中, 进行喷雾干燥, 将获得产物, 在氮气气氛下, 200℃热处理2小时, 获得包覆多孔碳层的高镍材料。

[0108] 2) 凸点结构的高镍复合材料

[0109] 将3克 GeO_2 、3毫升30%的双氧水和97克去离子水混合搅拌至透明溶液, 将步骤1) 制备得到的包覆多孔碳层的高镍材料100g, 加入上述溶液400mL中, 以400rmb的转速, 搅拌

0.5小时,加入5%硼酸溶液100m L,以400rmb的转速搅拌1小时,过滤洗涤,干燥,将获得的材料在空气中,500℃进行第二次热处理,获得具有凸点结构的高镍复合材料。

[0110] 本实施例所制备的表面具有疏水结构的高镍正极材料颗粒的SEM形貌图如图7和8所示。

[0111] 二次电池的制备方法

[0112] 同实施例1制作过程,软包电池测试方法同实施例1。

[0113] 实施例5:

[0114] 1) 高镍材料表面多孔层的制备

[0115] 将1000g $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 高镍三元材料,加入到浓度5%的10L的SBR乳液中,搅拌4小时,将如上溶液,在流量2L/小时速度下,在进口温度180℃,出口温度为120℃喷雾干燥设备中,进行喷雾干燥,将获得产物,在氮气气氛下,200℃热处理2小时,获得包覆多孔碳层的高镍材料。

[0116] 2) 凸点结构的高镍复合材料

[0117] 将步骤1)制备得到的包覆多孔碳层的高镍材料,在总浓度为0.1mol/L的硝酸镁和乙酸铝的混合溶液中(其中镁、锌和锰摩尔比为1:1:1),以400rmb的转速,搅拌4小时,过滤洗涤,干燥,将干燥获得的材料在空气中,500℃进行第二次热处理,获得具有复合氧化物的凸点结构高镍复合材料,凸点之间为碳包覆层。

[0118] 二次电池的制备方法

[0119] 同实施例1制作过程,软包电池测试方法同实施例1。

[0120] 实施例6:

[0121] 1) 高镍材料表面多孔层的制备

[0122] 将1000g $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 高镍三元材料,加入到浓度5%的10L的SBR乳液中,搅拌4小时,将如上溶液,在流量2L/小时速度下,在进口温度180℃,出口温度为120℃喷雾干燥设备中,进行喷雾干燥,将获得产物,在氮气气氛下,200℃热处理2小时,获得包覆多孔碳层的高镍材料。

[0123] 2) 凸点结构的高镍复合材料

[0124] 将步骤1)制备得到的包覆多孔碳层的高镍材料,在总浓度为0.1mol/L的偏硅酸锂的溶液中,以400rmb的转速,搅拌4小时,过滤洗涤,干燥,将干燥获得的材料在空气中,500℃进行第二次热处理,获得具有硅酸锂的凸点结构高镍复合材料,凸点之间为碳包覆层。

[0125] 二次电池的制备方法

[0126] 同实施例1制作过程,软包电池测试方法同实施例1。

[0127] 对比例

[0128] 二次电池的制备方法

[0129] $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 高镍三元材料,与导电剂Super-p、粘结剂PVDF(苏威5130)和NMP按照质量比为:97.5:1.2:1.3:142的比例混合,搅拌均匀,得到稳定均匀的浆料,在铝箔表面涂布,120℃烘干得到正极极片,配合商用的石墨负极材料,电解液为1mol/L的 LiPF_6 ,溶剂EC:PC:DEC:EMC的体积比为1:0.3:1:1,隔膜为PP/PE/PP的三层隔膜,厚度为12um,制作标称容量为4.2Ah的软包叠片电池,用于测试材料的全电池性能。

[0130] 将实施例1-6及对比例中制备的电池,于放置条件:温度 $\pm 25^\circ\text{C}$,湿度:60%,空气

中；在相同的条件下，测试扣电容量（0.1C，v. s. Li，电压范围：2.8-4.3V），下表1为测试结果：

[0131] 表1实施例在空气中放置容量随时间变化

[0132]	项目	初 始 容 量	放 置 （ 24h ）	放 置 （ 48h ）	放 置（1 周）	放 置（4 周）
		mAh/g, 0.1C,	容量与初始容	容量与初始	容量与初始	容量与初始
[0133]		v. s. Li)	量百分比	容量百分比	容量百分比	容量百分比
	实施例 1	199.3	98.2%	97.5%	95.4%	92.5%
	实施例 2	208.5	98.5%	97.9%	96.4%	94.5%
	实施例 3	202.2	98.4%	97.5%	96.1%	94.3%
	实施例 4	191.6	98.7%	98.1%	96.4%	94.6%
	实施例 5	208.4	99.1%	98.5%	97.4%	95.8%
	实施例 6	205.1	98.3%	97.7%	95.2%	93.4%
	对比例	208.9	97%	90%	87.5%	77.4%

[0134] 由上表可知，本发明制备出的表面具有疏水结构的高镍正极材料颗粒，其在放置过程中，稳定性更好，在放置4周后，其容量仍旧保持在90%以上，而传统的高镍正极材料，则骤减至80%以下，可见本发明提供的高镍正极材料稳定性更好，加工性能更好。

[0135] 参见附图9和附图10可知，将本发明提供的高镍正极材料应用于电池时，相较于采用传统高镍正极材料的电池，其电池循环性能更好，具体地，本发明的高镍正极材料，通过在高镍正极材料颗粒表面构建仿生结构的凸点（柱状）阵列，凸点之间填充碳质包覆层。凸点阵列可以提高材料接触角，形成不润湿结构，减缓水汽的侵蚀，提高加工性能；并且，有限固相包覆和局部碳包覆有利减少活性反应点，防止电解液与活性物质直接接触而产生过多的副反应，有利于电池循环稳定性和安全特性。此外，碳包覆层还能增加材料电子电导率，有利提升倍率特性，从而以更好地满足应用需求。

[0136] 以上所述，仅是本申请的较佳实施例，并非对本申请做任何形式的限制，虽然本申请以较佳实施例揭示如上，然而并非用以限制本申请，任何熟悉本专业的技术人员，在不脱离本申请技术方案的范围，利用上述揭示的技术内容做出些许的变动或修饰均等同于等效实施案例，均属于技术方案范围内。

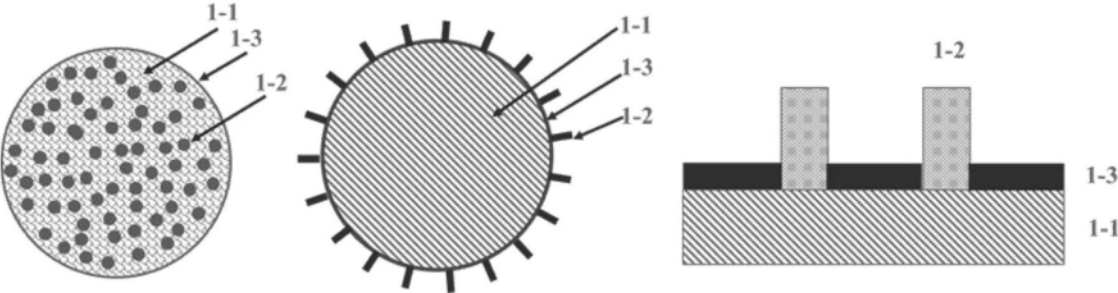


图1

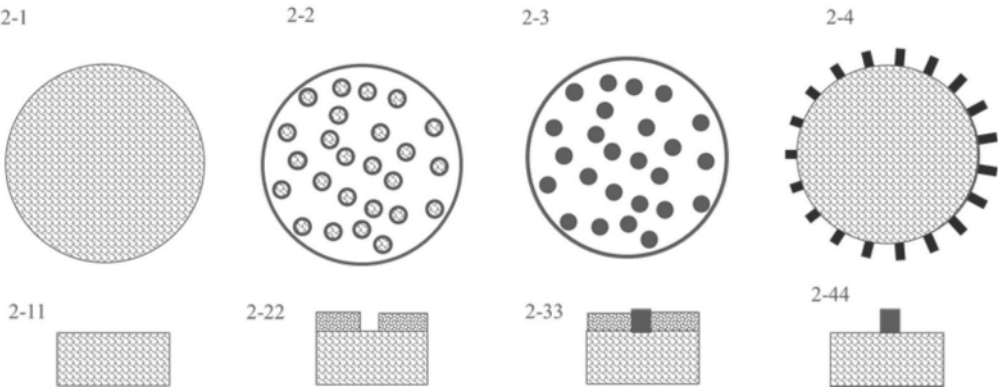


图2

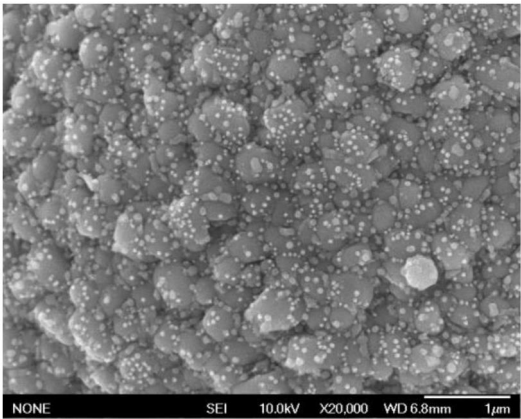


图3

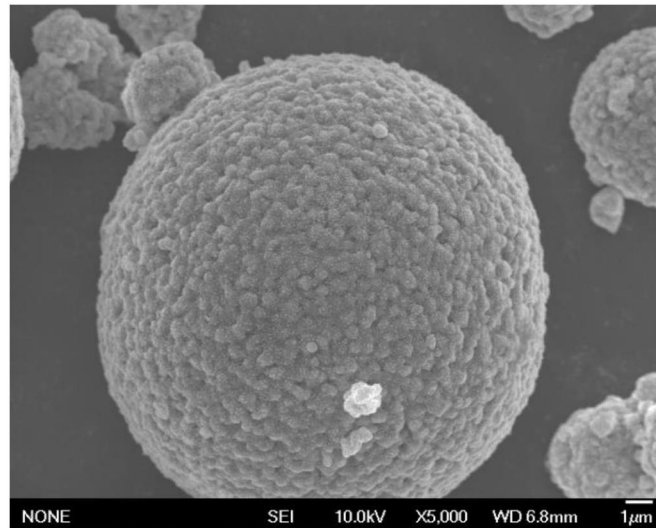


图4

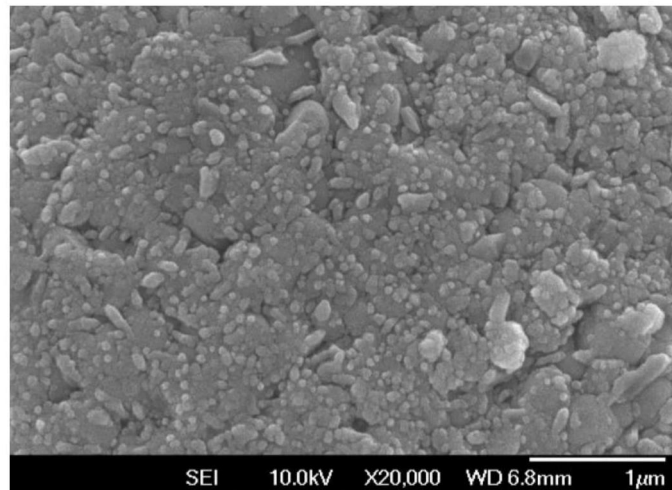


图5

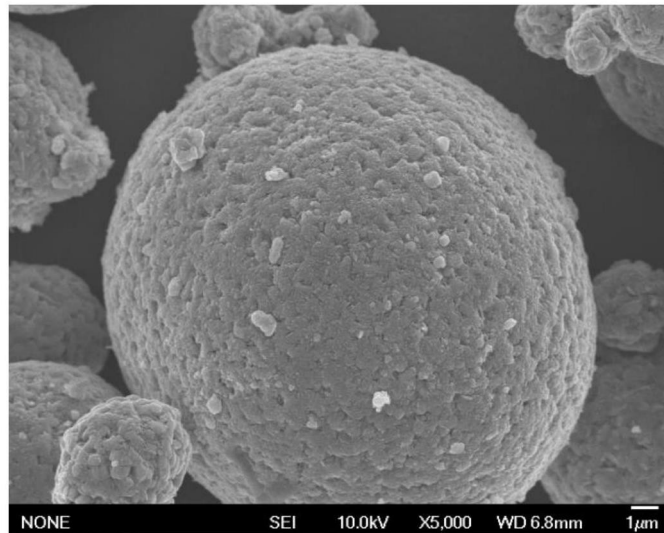


图6

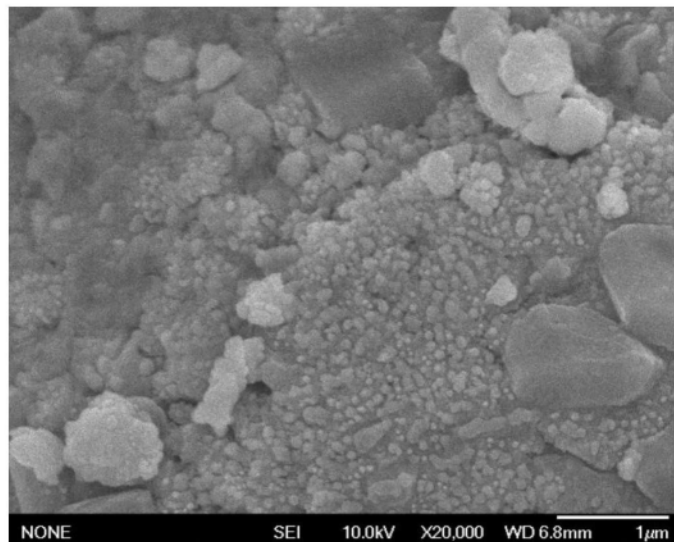


图7

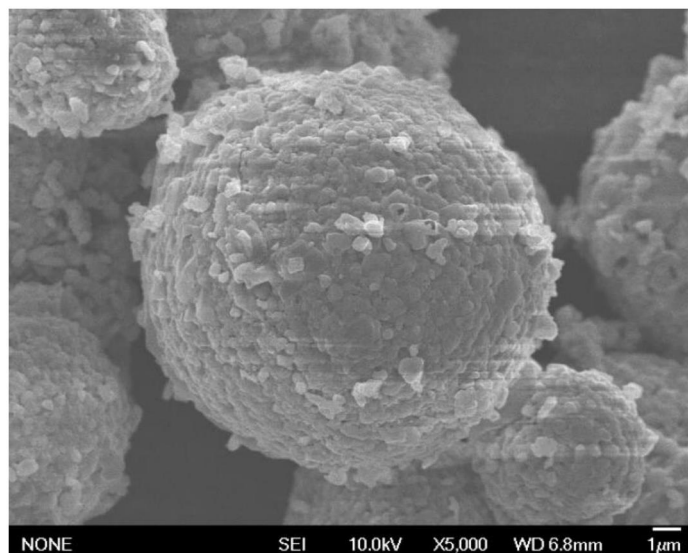


图8

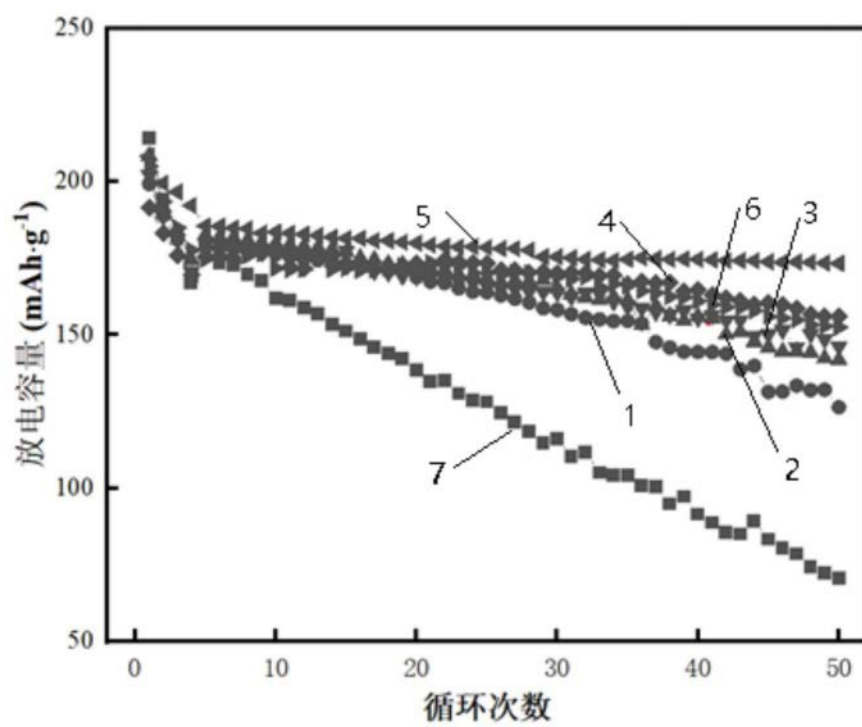


图9

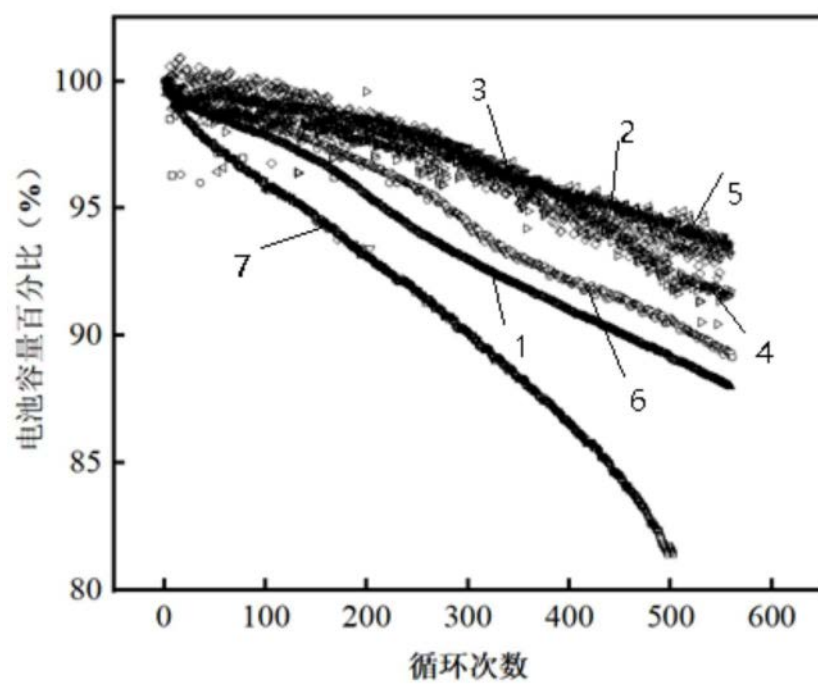


图10