



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104393285 B

(45)授权公告日 2017.01.11

(21)申请号 201410542043.2

H01M 4/62(2006.01)

(22)申请日 2014.10.14

审查员 钟丽敏

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104393285 A

(43)申请公布日 2015.03.04

(73)专利权人 鸿源控股有限公司

地址 518000 广东省深圳市福田区振兴路
桑达小区405栋6楼西B区

(72)发明人 桂松 徐荣 常嘉兴 黄进清

(74)专利代理机构 深圳市德力知识产权代理事
务所 44265

代理人 林才桂

(51)Int.Cl.

H01M 4/525(2010.01)

H01M 4/485(2010.01)

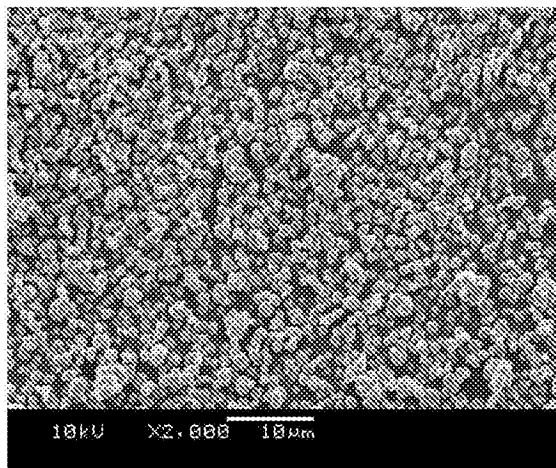
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

镍钴铝三元正极材料及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及电极材料领域,具体涉及一种镍钴铝三元电极材料及其制备方法。为解决现有技术中镍钴铝三元正极材料循环性能差的技术问题,本发明提供了一种镍钴铝三元正极材料及其制备方法,通过采用共沉淀法制备三元正极材料前驱体,改善了三元正极材料前驱体的物化性能,以提高镍钴铝三元正极材料的堆积密度和循环性能,并采用LB0(Li₂O-2B₂O₃)表面包覆对三元正极材料LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂进行改性,提高镍钴铝三元正极材料的性能。



1. 一种镍钴铝三元正极材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1)将镍盐、钴盐、铝盐按照一定的摩尔比混合,加入去离子水搅拌溶解,制成混合盐溶液;将可溶性碱溶于去离子水中,配制成碱溶液;将氧化剂溶于去离子水中,配制成氧化剂溶液;在25~80℃下,将碱溶液和氧化剂溶液分别以5mL/min~100mL/min的流速同时加入到所述混合盐溶液中,匀速搅拌,待碱溶液和氧化剂溶液完全加入后,密封反应釜,常压下继续搅拌反应3~8h,得到共沉淀反应混合物;将上述共沉淀反应混合物进行固液分离,用去离子水洗涤3~4次,将过滤物置于烘箱中,在80~100℃下真空干燥12~24h,得到三元正极材料前驱体;

(2)在上述三元正极材料前驱体中加入锂盐混合研磨,锂盐的加入量为Li:(Ni+Co+Al)摩尔比为1~1.2:1,研磨均匀后,进行高温固化反应:先在500℃下保温5h,再升温到900℃下烧结24h,得到正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$;

(3)将锂盐和硼化合物按照摩尔比Li:B=1:2加入到乙醇溶液中,搅拌1~2h,将正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 加入到该溶液中,在70~80℃的温度下混合搅拌4~8h,直到乙醇完全蒸发,在空气气氛400~600℃下热处理4~10h,得到 $\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$ 包覆的镍钴铝三元正极材料;

所述步骤(1)中,所述镍盐、钴盐、铝盐按摩尔比Ni:Co:Al=16:3:1的比例配制混合盐溶液。

2.如权利要求1所述的一种镍钴铝三元正极材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中,所述镍盐为硫酸镍,硝酸镍和氯化镍中的至少一种,所述钴盐为硫酸钴,硝酸钴和氯化钴中的至少一种,所述铝盐为硝酸铝和硫酸铝的至少一种。

3.如权利要求1所述的一种镍钴铝三元正极材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中,所述混合盐溶液中金属离子浓度为0.25mol/L~2mol/L。

4.如权利要求1所述的一种镍钴铝三元正极材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中,所述可溶性碱为氢氧化钠,氢氧化铵和氢氧化钾中的至少一种;所述氧化剂为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 中的至少一种。

5.如权利要求1所述的一种镍钴铝三元正极材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中,所述碱溶液中可溶性碱的浓度为1mol/L~5mol/L;所述氧化剂溶液中氧化剂的浓度为1mol/L~2mol/L。

6.如权利要求1所述的一种镍钴铝三元正极材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中所述锂盐为氢氧化锂,乙酸钠,草酸锂和碳酸锂中的至少一种。

7.如权利要求1所述的一种锂离子电池三元正极材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中的高温固相反应在空气或氧气气氛中进行。

8.如权利要求1所述的一种镍钴铝三元正极材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中所述锂盐为氢氧化锂,乙酸钠,草酸锂和碳酸锂中的至少一种;所述硼化合物为 H_3BO_3 , B_2O_3 和 BP_4 中的至少一种;投料比按质量比 $\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$: $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ =1~5:100。

9.一种采用权利要求1-8任一项所述的制备方法制得的镍钴铝三元正极材料,其特征在于,包括三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 和包覆材料 $\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$,所述包覆材料 $\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$ 分布在所述三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 表面,将其包覆起来,其中,所述包覆材料 $\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$ 与三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的质量比为1~5:100。

镍钴铝三元正极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电极材料领域,具体涉及一种镍钴铝三元电极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池作为新一代环保、高能电池,已成为电池产业发展的重点之一。目前研究较多的锂离子电池正极材料主要有 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 等,均存在自身的不足和缺陷。研究者一直致力于新一代锂离子电池材料的研究。

[0003] 基于 LiCoO_2 和 LiNiO_2 有类似于 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构, $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)已经被广泛研究。为了提高正极材料电化学性能,一些其它金属元素,例如Al, Mn, Fe和Nb已经被利用来部分取代Ni和Co。近来,三元层状结构的 $\text{Li}[\text{Ni-Co-Mn}]_2\text{O}_2$ 正极材料由于其高的放电容量以及毒性小等优点成为了当今研究的热点。 $\text{Li}[\text{Ni-Co-Al}]_2\text{O}_2$ 正极材料由于其高的热稳定性和放电容量也成为研究的热点。三元正极材料的反应可逆性好,大电流放电能力强,有较好的循环稳定性和安全性能,并且将充放电电压范围适当拓宽时,比容量可以提升至 200mAh/g 以上而不会出现由于过充电引起的安全问题或结构不稳定现象,被认为是最有可能取代 LiCoO_2 的正极材料,其商品化具有较大的发展空间。

[0004] 目前,三元正极材料还存在高温循环性能差的缺点。活性材料物质与电解液接触,在高温条件下,会被HF等腐蚀,破坏界面结构,进而导致金属Ni, Co, Al在电解液中的溶解,造成容量的衰减。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是提供一种循环性能好的镍钴铝三元正极材料及其制备方法。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明提供一种镍钴铝三元正极材料的制备方法,包括如下步骤:

[0007] (1)将镍盐、钴盐、铝盐按照一定的摩尔比混合,加入去离子水搅拌溶解,制成混合盐溶液;将可溶性碱溶于去离子水中,配制成碱溶液;将氧化剂溶于去离子水中,配制成氧化剂溶液;在 $25\sim 80^\circ\text{C}$ 下,将碱溶液和氧化剂溶液分别以 $5\text{mL}/\text{min}\sim 100\text{mL}/\text{min}$ 的流速同时加入到所述混合盐溶液中,匀速搅拌,待碱溶液和氧化剂溶液完全加入后,密封反应釜,常压下继续搅拌反应 $3\sim 8\text{h}$,得到共沉淀反应混合物;将上述共沉淀反应混合物进行固液分离,用去离子水洗涤 $3\sim 4$ 次,将过滤物置于烘箱中,在 $80\sim 100^\circ\text{C}$ 下真空干燥 $12\sim 24\text{h}$,得到三元正极材料前驱体;

[0008] (2)在上述三元正极材料前驱体中加入锂盐混合研磨,锂盐的加入量为 $\text{Li}:(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al})$ 摩尔比为 $1\sim 1.2:1$,研磨均匀后,进行高温固化反应:先在 500°C 下保温 5h ,再升温到 900°C 下烧结 24h ,得到正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$;

[0009] (3)将锂盐和硼化合物按照摩尔比 $\text{Li}:\text{B}=1:2$ 加入到乙醇溶液中,搅拌 $1\sim 2\text{h}$,将正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 加入到该溶液中,在 $70\sim 80^\circ\text{C}$ 的温度下混合搅拌 $4\sim 8\text{h}$,直到乙

醇完全蒸发,在空气气氛400~600℃下热处理4~10h,得到 $\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$ 包覆的镍钴铝三元正极材料。

[0010] 所述步骤(1)中,所述镍盐为硫酸镍,硝酸镍和氯化镍中的至少一种,所述钴盐为硫酸钴,硝酸钴和氯化钴中的至少一种,所述铝盐为硝酸铝和硫酸铝的至少一种。

[0011] 所述步骤(1)中,所述镍盐、钴盐、铝盐按摩尔比 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al}=16:3:1$ 的比例配制混合盐溶液。

[0012] 所述步骤(1)中,所述混合盐溶液中金属离子浓度为 $0.25\text{mol/L}\sim 2\text{mol/L}$ 。

[0013] 所述可溶性碱为氢氧化钠,氢氧化铵和氢氧化钾中的至少一种;所述氧化剂为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 中的至少一种。

[0014] 所述碱溶液中可溶性碱的浓度为 $1\text{mol/L}\sim 5\text{mol/L}$;所述氧化剂溶液中氧化剂的浓度为 $1\text{mol/L}\sim 2\text{mol/L}$ 。

[0015] 所述步骤(2)中所述锂盐为氢氧化锂,乙酸锂,草酸锂和碳酸锂中的至少一种。

[0016] 所述步骤(2)中的高温固相反应在空气或氧气气氛中进行。

[0017] 所述步骤(3)中所述锂盐为氢氧化锂,乙酸锂,草酸锂和碳酸锂中的至少一种;所述硼化合物为 H_3BO_3 , B_2O_3 和 BPO_4 中的至少一种;投料比按质量比 $\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3:\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2=1\sim 5:100$ 。

[0018] 本发明还提供一种镍钴铝三元正极材料,其特征在于,包括三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 和包覆材料 $\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$,所述包覆材料 $\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$ 分布在所述三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 表面,将其包覆起来,其中,所述包覆材料 $\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$ 与三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的质量比为 $1\sim 5:100$ 。

[0019] 本发明的有益效果:本发明提供的镍钴铝三元正极材料及其制备方法,通过采用共沉淀法制备三元正极材料前驱体,改善了三元正极材料前驱体的物化性能,以提高镍钴铝三元正极材料的堆积密度和循环性能,并采用LBO($\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$)表面包覆对三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 进行改性,提高镍钴铝三元正极材料的性能。

[0020] 为了能更进一步了解本发明的特征以及技术内容,请参阅以下有关本发明的详细说明与附图,然而附图仅提供参考与说明用,并非用来对本发明加以限制。

附图说明

[0021] 下面结合附图,通过对本发明的具体实施方式详细描述,将使本发明的技术方案及其它有益效果显而易见。

[0022] 附图中,

[0023] 图1是本发明实施例2制备的包覆的镍钴铝三元正极材料的扫描电子显微镜图(SEM);

[0024] 图2是本发明实施例2制备的包覆的镍钴铝三元正极材料在25℃的0.2C下充放电曲线图,图中1和10分别表示第一次和第十次放电曲线;

[0025] 图3是本发明实施例2制备的包覆的镍钴铝三元正极材料与实施例1制备的未包覆的镍钴铝三元正极材料的循环性能测试比较图。

具体实施方式

[0026] 为进一步阐述本发明所采取的技术手段及其效果,以下结合本发明的优选实施例及其附图进行详细描述。

[0027] 本发明提供一种镍钴铝三元正极材料的制备方法,包括如下步骤:

[0028] (1)将镍盐、钴盐、铝盐按照一定的摩尔比混合,加入去离子水搅拌溶解,制成混合盐溶液;将可溶性碱溶于去离子水中,配制成碱溶液;将氧化剂溶于去离子水中,配制成氧化剂溶液;在25~80℃下,将碱溶液和氧化剂溶液分别以5mL/min~100mL/min的流速同时加入到所述混合盐溶液中,匀速搅拌,待碱溶液和氧化剂溶液完全加入后,密封反应釜,常压下继续搅拌反应3~8h,得到共沉淀反应混合物;将上述共沉淀反应混合物进行固液分离,用去离子水洗涤3~4次,将过滤物置于烘箱中,在80~100℃下真空干燥12~24h,得到三元正极材料前驱体;

[0029] 所述步骤(1)中,所述镍盐、钴盐、铝盐按摩尔比Ni:Co:Al=16:3:1的比例配制混合盐溶液,所述混合盐溶液中金属离子浓度为0.25mol/L~2mol/L。

[0030] 其中,所述镍盐为硫酸镍,硝酸镍和氯化镍中的至少一种,所述钴盐为硫酸钴,硝酸钴和氯化钴中的至少一种,所述铝盐为硝酸铝和硫酸铝的至少一种。

[0031] 所述步骤(1)中,所述碱溶液中可溶性碱的浓度为1mol/L~5mol/L;所述氧化剂溶液中氧化剂的浓度为1mol/L~2mol/L。

[0032] 其中,所述可溶性碱为氢氧化钠,氢氧化铵和氢氧化钾中的至少一种;所述氧化剂为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 中的至少一种。

[0033] 本发明通过采用共沉淀法制备三元正极材料前驱体,改善了三元正极材料前驱体的物化性能,以提高镍钴铝三元正极材料的堆积密度和循环性能。

[0034] (2)在上述三元正极材料前驱体中加入锂盐混合研磨,锂盐的加入量为Li:(Ni+Co+Al)摩尔比为1~1.2:1,研磨均匀后,进行高温固化反应:先在500℃下保温5h,再升温到900℃下烧结24h,得到正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$;

[0035] 所述锂盐为氢氧化锂,乙酸锂,草酸锂和碳酸锂中的至少一种。所述三元正极材料前驱体与锂盐的高温固相反应在空气或氧气气氛中进行。

[0036] (3)将锂盐和硼化合物按照摩尔比Li:B=1:2加入到乙醇溶液中,搅拌1~2h,将正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 加入到该溶液中,在70~80℃的温度下混合搅拌4~8h,直到乙醇完全蒸发,在空气气氛400~600℃下热处理4~10h,得到 $\text{LB0}(\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3)$ 包覆的镍钴铝三元正极材料。

[0037] 所述步骤(3)中所述锂盐为氢氧化锂,乙酸锂,草酸锂和碳酸锂中的至少一种;所述硼化合物为 H_3BO_3 , B_2O_3 和 BPO_4 中的至少一种。投料比按质量比 $\text{LB0}:\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2=1\sim 5:100$ 。

[0038] 通过采用 $\text{LB0}(\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3)$ 表面包覆对三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 进行改性,提高镍钴铝三元正极材料的性能。

[0039] 基于上述制备方法,本发明还提供一种镍钴铝三元正极材料,其包括三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 和包覆材料 $\text{LB0}(\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3)$,所述包覆材料 $\text{LB0}(\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3)$ 分布在所述三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 表面,将其包覆起来,其中,所述包覆材料 $\text{LB0}(\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3)$ 与三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的质量比为1~5:100。

[0040] 本发明还将通过以下几个具体实施例对本发明的镍钴铝三元正极材料的制备方

法进行阐述。

[0041] 实施例1

[0042] 将 NiSO_4 , CoSO_4 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 按摩尔比 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al}=16:3:1$ 的比例溶于一定量的去离子水中,配制成混合盐溶液,其中,金属离子总浓度为 1mol/L ,另外再配制 2mol/L 的 NaOH 溶液和 1mol/L 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液。用计量泵以 20mL/min 的流速将 500mL NaOH 溶液和 300mL $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液分别同时输入到 500mL 的金属盐混合水溶液中进行反应。待碱液和氧化剂溶液完全加入后,密封反应釜,常压, 30°C 下,继续搅拌反应 5h ,得到共沉淀反应混合物。将上述共沉淀反应混合物进行固液分离,用去离子水洗涤4次,将过滤物置于烘箱中,在 100°C 下真空干燥 12h ,得到干燥的三元正极材料前驱体。

[0043] 将上述烘干物即前驱体加入 LiOH 混合研磨, LiOH 的加入量为 $\text{Li}:(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al})$ 摩尔比为 $1.1:1$,研磨均匀后,于空气气氛中 500°C 下预烧 5h ,再于 900°C 烧结 24h ,得到未包覆的正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。

[0044] 实施例2

[0045] 将 NiSO_4 , CoSO_4 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 按摩尔比 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al}=16:3:1$ 的比例溶于一定量的去离子水中,配制成混合盐溶液,其中,金属离子总浓度为 1mol/L ,另外再配制 2mol/L 的 NaOH 溶液和 1mol/L 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液。用计量泵以 20mL/min 的流速将 500mL NaOH 溶液和 300mL $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液分别同时输入到 500mL 的金属盐混合水溶液中进行反应。待碱液和氧化剂溶液完全加入后,密封反应釜,常压, 30°C 下,继续搅拌反应 5h ,得到共沉淀反应混合物。将上述共沉淀反应混合物进行固液分离,用去离子水洗涤4次,将过滤物置于烘箱中,在 100°C 下真空干燥 12h ,得到干燥的三元正极材料前驱体。

[0046] 将上述烘干物即前驱体加入 LiOH 混合研磨, LiOH 的加入量为 $\text{Li}:(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al})$ 摩尔比为 $1.1:1$,研磨均匀后,于空气气氛中 500°C 下预烧 5h ,再于 900°C 烧结 24h ,得到正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。

[0047] 将 LiOH 和 H_3BO_3 加入乙醇溶液中, $\text{LiOH}:\text{H}_3\text{BO}_3$ 摩尔比为 $1:2$,搅拌 1h ,在该溶液中加入正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。投料比按质量比 $\text{LBO}:\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2=3:100$ 。在 70°C 的温度下,搅拌混合物 8h ,直到溶剂乙醇完全蒸发,再在空气气氛, 500°C 下热处理 4h ,得到包覆的镍钴铝三元正极材料如图1所示,形貌呈近球形。

[0048] 用纯锂片为对电极,组装成扣式电池,在 $2.8\sim 4.3\text{V}$ 电压范围内, 25°C 的 0.2C 下充放电曲线图,如图2所示。该包覆的三元正极材料首次放电容量为 164.5mAh/g ,首次充放电效率为 90.8% 。10次循环后曲线形状变化较小,充放电性能稳定,可逆容量为 157.8mAh/g ,库仑效率在 97% 以上。

[0049] 图3显示了实施例2所制的包覆的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 与实施例1所制的未包覆的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料循环性能的比较曲线,表明本发明实施例2制备的包覆三元正极材料具有良好的稳定循环性能。

[0050] 实施例3

[0051] 将 NiSO_4 , CoSO_4 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 按摩尔比 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al}=16:3:1$ 的比例溶于一定量的去离子水中,配制成混合盐溶液,其中,金属离子总浓度为 1mol/L ,另外再配制 1mol/L 的 NaOH 溶液和 0.5mol/L 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液。用计量泵以 20mL/min 的流速将 500mL NaOH 溶液和 300mL $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液分别同时输入到 500mL 的金属盐混合水溶液中进行反应。待碱液和氧化剂溶液完全加

入后,密封反应釜,常压,30℃下,继续搅拌反应5h,得到共沉淀反应混合物。将上述共沉淀反应混合物进行固液分离,用去离子水洗涤4次,将过滤物置于烘箱中,在100℃下真空干燥12h,得到干燥的三元正极材料前驱体。

[0052] 将上述烘干物即前驱体加入LiOH混合研磨,LiOH的加入量为Li:(Ni+Co+Al)摩尔比为1.1:1,研磨均匀后,于空气气氛中500℃下预烧5h,再于900℃烧结24h,得到正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。

[0053] 将LiOH和 H_3BO_3 加入乙醇溶液中,LiOH: H_3BO_3 摩尔比为1:2,搅拌1h,在该溶液中加入正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。投料比按质量比 $\text{LiBO}:\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2=3:100$ 。在70℃的温度下,搅拌混合物8h,直到溶剂乙醇完全蒸发,再在空气气氛,500℃下热处理4h,得到包覆的镍钴铝三元正极材料。

[0054] 用纯锂片为对电极,组装成扣式电池,在2.8~4.3V电压范围内,25℃的0.2C下充放电。该包覆的三元正极材料首次放电容量为158.7mAh/g,首次充放电效率为90.2%。10次循环后曲线形状变化较小,充放电性能稳定,可逆容量为153.3mAh/g,库仑效率在96%以上。

[0055] 实施例4

[0056] 将 NiSO_4 , CoSO_4 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 按摩尔比Ni:Co:Al=16:3:1的比例溶于一定量的去离子水中,配制成混合盐溶液,其中,金属离子总浓度为1mol/L,另外再配制2mol/L的NaOH溶液和1mol/L的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液。用计量泵以20mL/min的流速将500mLNaOH溶液和300mL $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液分别同时输入到500mL的金属盐混合水溶液中进行反应。待碱液和氧化剂溶液加入完全后,密封反应釜,常压,30℃下,继续搅拌反应5h,得到共沉淀反应混合物。将上述共沉淀反应混合物进行固液分离,用去离子水洗涤4次,将过滤物置于烘箱中,在100℃下真空干燥12h,得到干燥的三元正极材料前驱体。

[0057] 将上述烘干物即前驱体加入LiOH混合研磨,LiOH的加入量为Li:(Ni+Co+Al)摩尔比为1.1:1,研磨均匀后,于空气气氛中500℃下预烧5h,再于900℃烧结24h,得到正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。

[0058] 将LiOH和 H_3BO_3 加入乙醇溶液中,LiOH: H_3BO_3 摩尔比为1:2,搅拌1h,在该溶液中加入正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。投料比按质量比 $\text{LiBO}:\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2=5:100$ 。在70℃的温度下,搅拌混合物8h,直到溶剂乙醇完全蒸发,再在空气气氛,500℃下热处理4h,得到包覆的镍钴铝三元正极材料。

[0059] 用纯锂片为对电极,组装成扣式电池,在2.8~4.3V电压范围内,25℃的0.2C下充放电。该包覆的三元正极材料首次放电容量为155.8mAh/g,首次充放电效率为90.7%。10次循环后曲线形状变化较小,充放电性能稳定,可逆容量为154.2mAh/g,库仑效率在97%以上。

[0060] 实施例5

[0061] 将 NiSO_4 , CoSO_4 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 按摩尔比Ni:Co:Al=16:3:1的比例溶于一定量的去离子水中,配制成混合盐溶液,其中,金属离子总浓度为1mol/L,另外再配制2mol/L的NaOH溶液和1mol/L的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液。用计量泵以20mL/min的流速将500mLNaOH溶液和300mL $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液分别同时输入到500mL的金属盐混合水溶液中进行反应。待碱液和氧化剂溶液加入完全后,密封反应釜,常压,30℃下,继续搅拌反应5h,得到共沉淀反应混合物。将上述共沉淀反

应混合物进行固液分离,用去离子水洗涤4次,将过滤物置于烘箱中,在100℃下真空干燥12h,得到干燥的三元正极材料前驱体。

[0062] 将上述烘干物即前驱体加入LiOH混合研磨,LiOH的加入量为Li:(Ni+Co+Al)摩尔比为1.1:1,研磨均匀后,于空气气氛中500℃下预烧5h,再于900℃烧结24h,得到正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。

[0063] 将LiOH和 H_3BO_3 加入乙醇溶液中,LiOH: H_3BO_3 摩尔比为1:2,搅拌1h,在该溶液中加入正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。投料比按质量比LBO: $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2=1:100$ 。在70℃的温度下,搅拌混合物8h,直到溶剂乙醇完全蒸发,再在空气气氛,500℃下热处理4h,得到包覆的镍钴铝三元正极材料。

[0064] 用纯锂片为对电极,组装成扣式电池,在2.8~4.3V电压范围内,25℃的0.2C下充放电。该包覆的三元正极材料首次放电容量为163.9mAh/g,首次充放电效率为91.4%。10次循环后曲线形状变化较小,充放电性能稳定,可逆容量为147.5mAh/g,库仑效率在97%以上。

[0065] 本发明提供的镍钴铝三元正极材料及其制备方法,通过采用共沉淀法制备三元正极材料前驱体,改善了三元正极材料前驱体的物化性能,以提高镍钴铝三元正极材料的堆积密度和循环性能,并采用LBO($\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$)表面包覆对三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 进行改性,提高镍钴铝三元正极材料的性能。

[0066] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改、组合和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的权利要求范围之内。

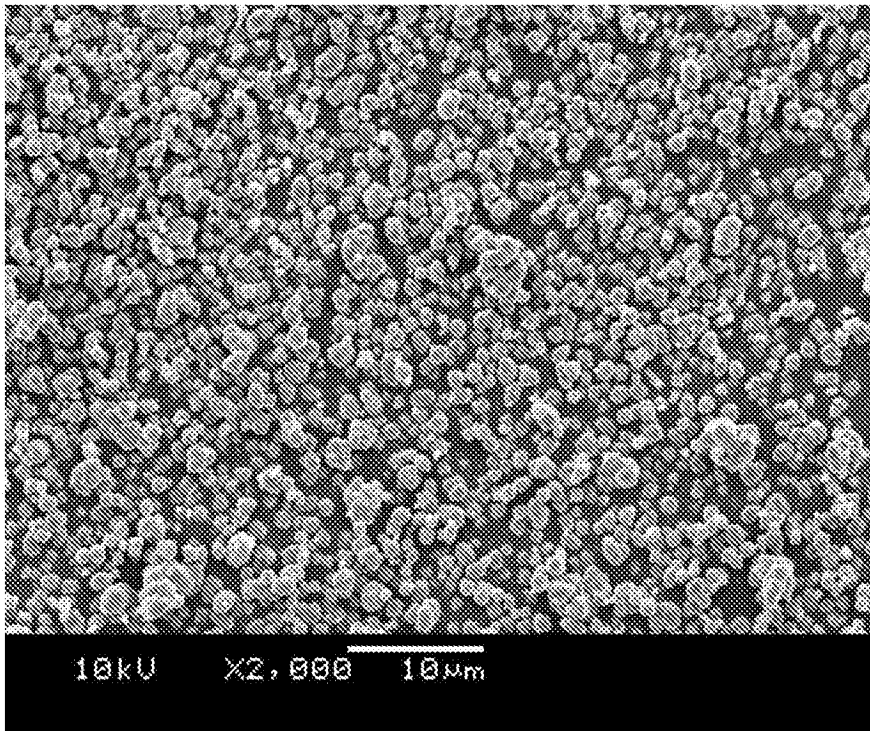


图1

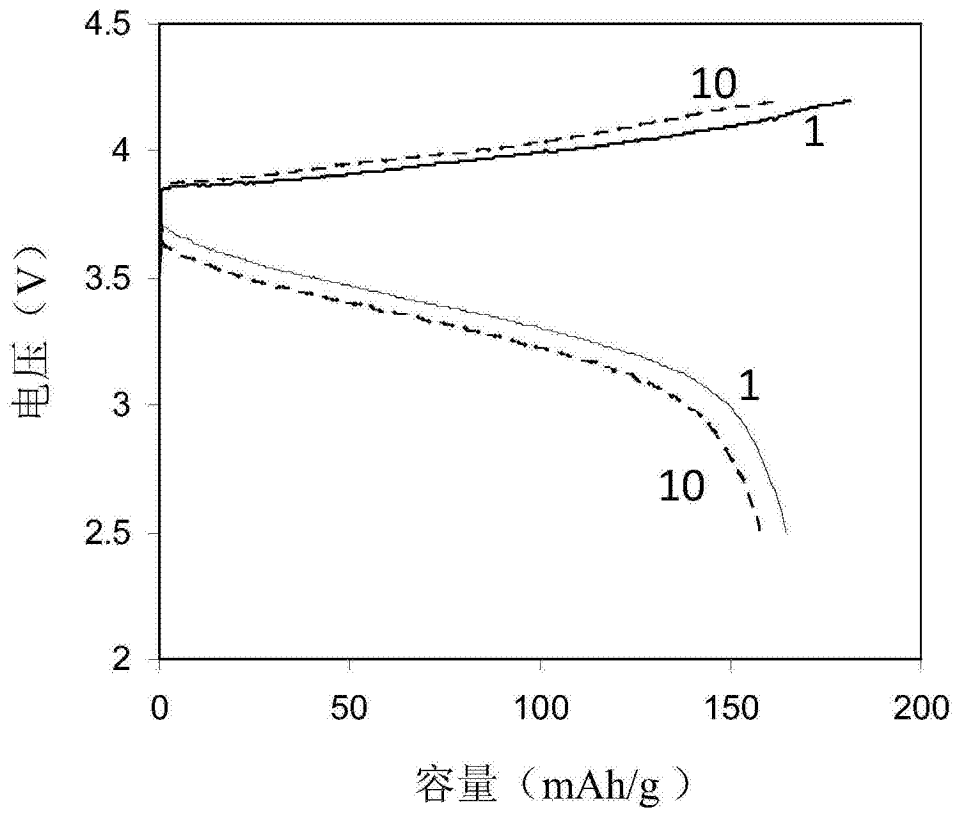


图2

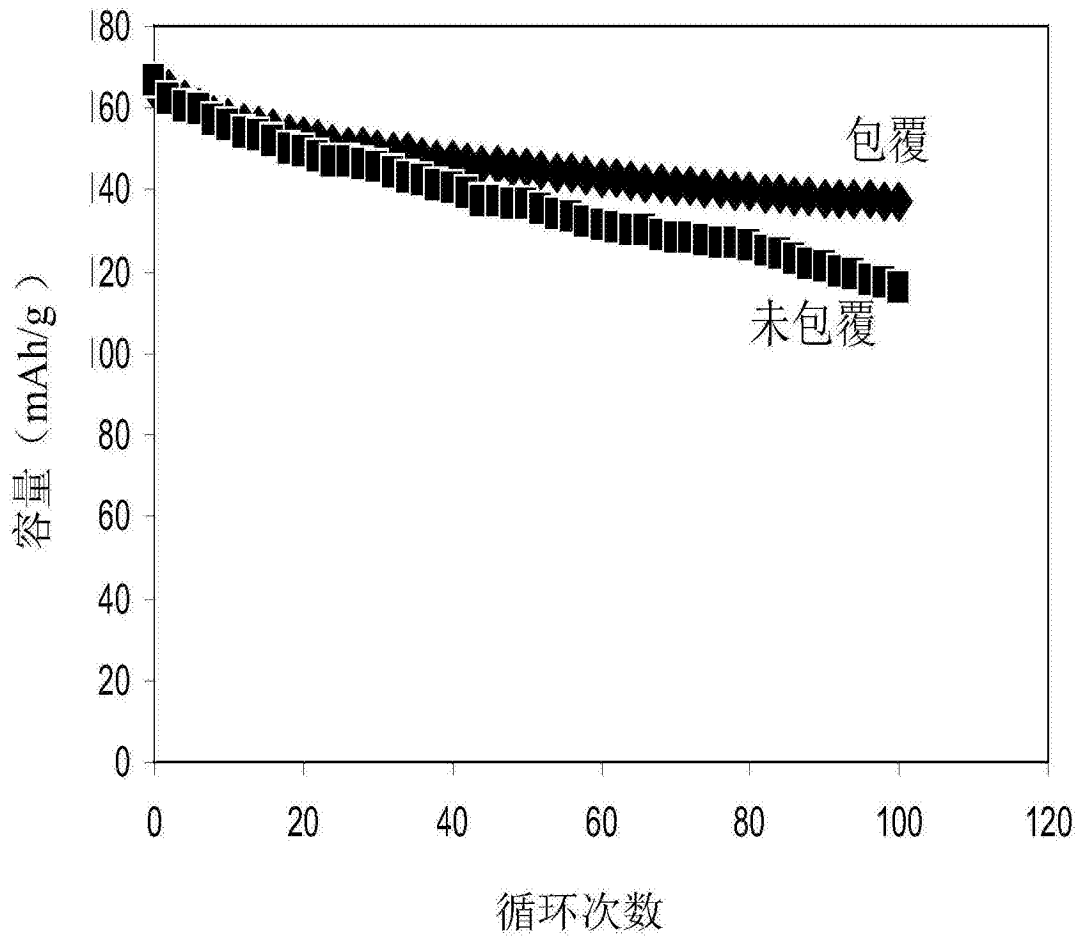


图3