



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118299542 A

(43) 申请公布日 2024. 07. 05

(21) 申请号 202410557765.9

H01M 4/525 (2010.01)

(22) 申请日 2024.05.07

(71) 申请人 昆明理工大学

地址 650031 云南省昆明市一二一大街文
昌路68号

(72) 发明人 徐辉 冯东 游棕洒 刘先帅
谢于辉 吴枫 朱远蹊 谢德龙
梅毅

(74) 专利代理机构 昆明明润知识产权代理事务
所(普通合伙) 53215
专利代理师 沈艳尼

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

一种铈钼复合氧化物包覆改性制备正极材料的方法

(57) 摘要

本发明公开一种铈钼复合氧化物包覆改性制备正极材料的方法,将富镍正极材料与铈源粉末、钼源粉末加入到球磨机中,加入溶剂进行球磨处理,产物干燥后,在含氧气氛下进行煅烧,得到铈钼复合氧化物包覆改性的富镍正极材料;本发明表面形成的Ce-Mo涂层可以抑制循环过程中电荷转移电阻的增大并稳定活性材料结构,同时Ce-O\Mo-O结构提供丰富的氧空位能够促进锂离子扩散,降低电荷转移阻力,同时高价态的Mo⁶⁺能够优先占据过渡金属层中的Ni位点,扩大了Li⁺扩散通道,提高了正极材料的Li⁺扩散速率,并改善了LIB的容量和倍率性能,本发明采用的铈钼复合氧化物包覆改性策略为其它低电导率电极材料的高性能化提供借鉴。

1. 一种铈钼复合氧化物包覆改性制备正极材料的方法,其特征在于,具体步骤如下:

(1) 将正极材料、铈源粉末、钼源粉末加入溶剂一起研磨,得到复合浆料;

(2) 将步骤(1)中所得复合浆料固液分离,滤渣洗涤、干燥、煅烧后,制备得到铈钼复合氧化物包覆改性的正极材料。

2. 根据权利要求1所述铈钼复合氧化物包覆改性制备正极材料的方法,其特征在于,步骤(1)中正极材料为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.815}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.035}\text{O}_2$ 、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiFePO_4 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中的一种或多种任意比例混合。

3. 根据权利要求1所述铈钼复合氧化物包覆改性制备正极材料的方法,其特征在于,步骤(1)铈源为 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 中的一种或多种任意比例混合。

4. 根据权利要求1所述铈钼复合氧化物包覆改性制备正极材料的方法,其特征在于,步骤(1)钼源为 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 中的一种或多种任意比例混合。

5. 根据权利要求1所述铈钼复合氧化物包覆改性制备正极材料的方法,其特征在于,步骤(1)铈源、钼源中的铈和钼的摩尔比为1:0.5~1:2。

6. 根据权利要求1所述铈钼复合氧化物包覆改性制备正极材料的方法,其特征在于,步骤(1)正极材料与铈源、钼源中的铈和钼总和的摩尔比为1:0.03。

7. 根据权利要求1所述铈钼复合氧化物包覆改性制备正极材料的方法,其特征在于,步骤(1)研磨转速为200~300rpm,研磨时间为1.5~2.5h。

8. 根据权利要求1所述铈钼复合氧化物包覆改性制备正极材料的方法,其特征在于,步骤(2)中干燥温度为60~110℃,干燥时间为12~24h。

9. 根据权利要求1所述铈钼复合氧化物包覆改性制备正极材料的方法,其特征在于,步骤(1)煅烧温度为500~600℃,时间为6~9h,烧结气氛为空气或氧气。

一种铈钼复合氧化物包覆改性制备正极材料的方法

技术领域

[0001] 本发明属于正极材料制备领域,具体涉及一种铈钼复合氧化物包覆改性制备正极材料的方法。

背景技术

[0002] 随着传统能源的日益匮乏,选择一种更安全、更可靠的能源替代品变得至关重要。在现代电力时代,锂离子电池作为一种迅速崛起的高效储能技术,因其出色的便携性、高能量密度和稳定的循环特性而成为研究的重点,并被广泛应用于便携式电子产品、汽车和航空航天等行业。尽管现代电池技术取得了长足的进步,但电池的续航能力和成本仍然是广泛使用的主要障碍,这也凸显了汽油车和电动车之间的相对差异。

[0003] 锂离子电池因其具有能量密度高、成本低、循环时间长等优点,在电源和储能领域得到了广泛的应用。而电池充满电后的使用时间和快速充电功能是人们选择电池产品时主要考虑的方面,高的能量密度意味着长久的续航,大倍率充电能减少充电时间,提高设备使用率,因此高能量密度和大倍率充放电电池亟待开发。高能量密度,要求电池的容量大、质量和体积小,能够满足长时间使用的需求;大倍率充放电,要求电池能够在高电流下快速充电且稳定性和安全性能不受影响。锂离子电池的正极材料包括层状 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ (NCM) 和 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ (NCA)、尖晶石 LiMnO_4 和橄榄石 LiFePO_4 等,其中,富Ni层状NCM材料($\text{Ni} \geq 0.6$)因其优越的比容量而被广泛研究; $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM622) 正极材料结合了稳定性好的低镍NCM材料(如NCM111和NCM424)和高容量的高镍正极材料(如NCM811)的优点,已成为最受关注的替代材料之一。然而,NCM622正极材料仍存在一些不足,比如富镍材料具有较多的不稳定 Ni^{3+} ,这些离子往往会转化为稳定的 Ni^{2+} ,由于 Ni^{2+} (0.069nm) 的离子半径接近 Li^+ (0.072nm), Ni^{2+} 位点3b位点将占据 Li^+ 位点的3a位点,从而阻碍层状结构中的 Li^+ 扩散通道,增加不可逆容量。此外,由于 Ni^{4+} 离子在循环过程中的高反应性,富镍材料表面更容易与电解液反应,使正极材料的表面结构变差,不利于循环稳定性。此外,在充放电过程中,碱性物质会粘附在富镍材料表面,与电解液反应生成钝化膜,阻碍 Li^+ 的离子扩散,导致倍率和循环性能差,特别是在高截止电压下。此外,电解液中的 LiPF_6 很容易与阴极材料表面的痕量水发生反应,产生有害的HF,从而腐蚀正极材料。表面涂层能够提供有效的保护,防止正极材料受到电解质侵蚀。

[0004] 晶体的电子结构和镍含量的变化对NCM材料的合成方法、掺杂和涂层改性有很大影响,NCM阴极材料在充放电过程中会出现阳离子混合和相变等缺点,掺杂和涂层改性可以有效缓解这些问题,通过抑制副反应和稳定结构,同时提高导电性、循环寿命、速率能力、存储容量以及高温高压性能,这些领域将继续成为研究重点。

[0005] 在锂离子电池充放电过程中容易发生由于锂离子脱嵌而产生的相变,同时长时间的循环也容易导致过渡金属的溶解等现象,通过在材料表面添加涂层改变材料的表面化学性质可以改变这种劣化现象,通过隔绝电解液与基材的相互反应以减少副反应发生,从而提高其电化学性能。但是现阶段并没有找到很好的方法实现这一目的。

发明内容

[0006] 本发明提供一种铈钼复合氧化物包覆改性制备正极材料的方法,针对正极材料在充放电循环过程中的容量快速衰减等问题,采用铈钼氧化物包覆改性制备正极材料,表面形成的Ce-Mo涂层可以抑制循环过程中电荷转移电阻的增大并稳定活性材料结构,Ce-O\Mo-O结构提供丰富的氧空位(OVs)能够促进锂离子扩散,降低电荷转移阻力,并提高LIB的容量和倍率性能。本发明技术方案如下:

[0007] 一种铈钼复合氧化物包覆改性制备正极材料的方法,具体步骤如下:

[0008] (1) 将正极材料与铈源粉末和钼源粉末加入玛瑙球磨罐中并加入玛瑙球,再加入溶剂,在行星球磨机中研磨,得到铈钼离子混合的正极材料的复合浆料;

[0009] (2) 将步骤(1)中所得复合浆料固液分离、洗涤并烘干处理,取出后进行烧结,得到铈钼复合氧化物包覆改性的正极材料。

[0010] 步骤(1)中正极材料为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.815}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.035}\text{O}_2$ 、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiFePO_4 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等中的一种;商业化单晶正极材料的配比与球形正极材料配比相同,仅仅材料的形态有所差异。

[0011] 步骤(1)中不同的铈源主要包括过渡金属的铈源粉末为 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 等其中的一种或多种任意比例混合。

[0012] 步骤(1)中不同的钼源主要包括过渡金属的钼源粉末为 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 等其中的一种或多种任意比例混合。

[0013] 步骤(1)铈源、钼源中的铈和钼的摩尔比为1:0.5~1:2。

[0014] 步骤(1)正极材料与铈源、钼源中的铈和钼总和的摩尔比为1:0.03。

[0015] 步骤(1)中溶剂为普适性的溶剂主要为酒精或水。

[0016] 步骤(1)中研磨转速为200~300rpm,研磨时间为1.5~2.5h。

[0017] 步骤(2)中干燥的温度为60~110°C,干燥时间为12~24h。

[0018] 步骤(2)中烧结温度为500~600°C,保温时间为6~9h,烧结气氛为空气或氧气。

[0019] 本发明的有益效果:

[0020] 本发明铈钼氧化物包覆改性制备正极材料表面形成的Ce-Mo涂层可以抑制循环过程中电荷转移电阻的增大并稳定活性材料结构,Ce-O\Mo-O结构提供丰富的氧空位(OVs)能够促进锂离子扩散,降低电荷转移阻力,并提高LIB的容量和倍率性能。

具体实施方式

[0021] 为了更好的体现本发明的内容,下面通过具体实施例对本发明做进一步的详细说明,但本发明保护范围不局限于所述内容。

[0022] 实施例1

[0023] 一种铈钼复合氧化物包覆改性制备正极材料的方法,具体步骤如下:

[0024] (1) 按照1:1的摩尔比称取0.0822g硝酸铈氨 $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 和0.0265g四水仲钼酸铵 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 加入到玛瑙球磨罐中,以 $(\text{Ce}^{4+}+\text{Mo}^{6+}):\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2=0.03:1$ 摩尔比称取商业化球形正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 粉末,加入到玛瑙球磨罐中,后加入溶剂水20mL,在行星球磨机中以200rpm研磨2h,得到复合浆料;

[0025] (2) 将步骤(1)中所得复合浆料产品过滤,并用乙醇洗涤固体后转移至烘箱进行干燥,110℃下干燥12h,制备得到3at % $(\text{Ce}^{4+}+\text{Mo}^{6+})@\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 材料粉末,在管式炉中在空气氛围下,以5℃/min升温梯度加热至500℃,并保温9h,冷却至室温后得到铈钼复合氧化物包覆的正极材料。

[0026] 实施例2

[0027] 一种铈钼复合氧化物包覆改性制备正极材料的方法,具体步骤如下:

[0028] (1) 按照1:0.5的摩尔比称取0.11g硝酸铈氨 $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 和0.0177g四水仲钼酸铵 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 加入到玛瑙球磨罐中,以 $(\text{Ce}^{4+}+\text{Mo}^{6+}):\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2=0.03:1$ 摩尔比称取商业化球形富镍正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 粉末,加入到玛瑙球磨罐中,后加入溶剂水20mL,在行星球磨机中以200rpm研磨2h,得到复合浆料;

[0029] (2) 将步骤(1)中所得复合浆料产品过滤,并用乙醇洗涤固体后转移至烘箱进行干燥,110℃下干燥18h,制备得到3at % $(\text{Ce}^{4+}+\text{Mo}^{6+})@\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 材料粉末,并在管式炉中在空气氛围下,以5℃/min升温梯度加热至500℃,并保温9h,冷却至室温后得到铈钼复合氧化物包覆的正极材料。

[0030] 实施例3

[0031] 一种铈钼复合氧化物包覆改性制备正极材料的方法,具体步骤如下:

[0032] (1) 按照1:2的摩尔比称取0.055g硝酸铈氨 $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 和0.035g四水仲钼酸铵 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 加入到玛瑙球磨罐中,以 $(\text{Ce}^{4+}+\text{Mo}^{6+}):\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2=0.03:1$ 摩尔比称取商业化球形富镍正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 粉末,加入到玛瑙球磨罐中,后加入溶剂水20mL,在行星球磨机中以200rpm研磨2h,得到复合浆料;

[0033] (2) 将步骤(1)中所得复合浆料产品过滤,并用乙醇洗涤固体后转移至烘箱进行干燥,60℃下干燥24h,制备得到3at % $(\text{Ce}^{4+}+\text{Mo}^{6+})@\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 材料粉末,并在管式炉中在空气氛围下,以5℃/min升温梯度加热至600℃,并保温9h,冷却至室温后得到铈钼复合氧化物包覆的正极材料。

[0034] 实施例4

[0035] 一种铈钼复合氧化物包覆改性制备 LiFePO_4 正极材料的方法,具体步骤如下:

[0036] (1) 按照1:1的摩尔比称取0.0822g硝酸铈氨 $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 和0.0265g四水仲钼酸铵 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 加入到玛瑙球磨罐中,以 $(\text{Ce}^{4+}+\text{Mo}^{6+}):\text{LiFePO}_4=0.03:1$ 的摩尔比称取商业化 LiFePO_4 粉末加入到玛瑙球磨罐中,后加入溶剂水20mL,在行星球磨机中以200rpm研磨2h,得到复合浆料;

[0037] (2) 将步骤(1)中所得复合浆料产品过滤,并用乙醇洗涤固体后转移至烘箱进行干燥,110℃下干燥12h,制备得到3at % $(\text{Ce}^{4+}+\text{Mo}^{6+})@\text{LiFePO}_4$ 材料粉末,并在管式炉中在空气氛围下,以5℃/min升温梯度加热至500℃,并保温9h,冷却至室温后得到铈钼复合氧化物包覆的正极材料。

[0038] 实施例5

[0039] 一种铈钼复合氧化物包覆改性制备 LiFePO_4 正极材料的方法,具体步骤如下:

[0040] (1) 按照1:1的摩尔比称取0.0822g硝酸铈氨 $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 和0.0265g四水仲钼酸铵 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 加入到玛瑙球磨罐中,以 $(\text{Ce}^{4+}+\text{Mo}^{6+}):\text{LiFePO}_4=0.03:1$ 的摩尔比称取商业化 LiFePO_4 粉末加入到玛瑙球磨罐中,后加入溶剂水20mL,在行星球磨机中以300rpm

研磨1.5h,得到复合浆料;

[0041] (2) 将步骤(1)中所得复合浆料产品过滤,并用乙醇洗涤固体后转移至烘箱进行干燥,60℃下干燥24h,制备得到3at% (Ce⁴⁺+Mo⁶⁺)@LiFePO₄材料粉末,并在管式炉中在空气氛围下,以5℃/min升温梯度加热至600℃,并保温6h,冷却至室温后得到铈钼复合氧化物包覆的正极材料。

[0042] 实施例6

[0043] 一种铈钼复合氧化物包覆改性制备正极材料的方法,具体步骤如下:

[0044] (1) 按照1:2的摩尔比称取0.055g硝酸铈氨Ce(NH₄)₂(NO₃)₆和0.035g四水仲钼酸铵((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O)加入到玛瑙球磨罐中,以(Ce⁴⁺+Mo⁶⁺):LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂=0.03:1摩尔比称取商业化球形富镍正极材料LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂粉末,加入到玛瑙球磨罐中,后加入溶剂水20mL,在行星球磨机中以250rpm研磨2.5h,得到复合浆料;

[0045] (2) 将步骤(1)中所得复合浆料产品过滤,并用乙醇洗涤固体后转移至烘箱进行干燥,80℃下干燥15h,制备得到3at% (Ce⁴⁺+Mo⁶⁺)@LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂材料粉末,并在管式炉中在空气氛围下,以5℃/min升温梯度加热至550℃,并保温7.5h,冷却至室温后得到铈钼复合氧化物包覆的正极材料。

[0046] 对比例1

[0047] (1) 按照1:1的摩尔比称取0.0822g硝酸铈氨Ce(NH₄)₂(NO₃)₆和0.0265g四水仲钼酸铵((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O)加入到玛瑙球磨罐中,以(Ce⁴⁺+Mo⁶⁺):LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂=0.05:1摩尔比称取商业化球形富镍正极材料LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂粉末,加入到玛瑙球磨罐中,后加入溶剂水20mL,在行星球磨机中以200rpm研磨2h,得到复合浆料;

[0048] (2) 将步骤(1)中所得复合浆料产品过滤,并用乙醇洗涤固体后转移至烘箱进行干燥,110℃下干燥12h,制备得到3at% (Ce⁴⁺+Mo⁶⁺)@LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂材料粉末,在管式炉中在空气氛围下,以5℃/min升温梯度加热至500℃,并保温9h,冷却至室温后得到铈钼复合氧化物包覆的正极材料。

[0049] 对比例2

[0050] (1) 按照1:1的摩尔比称取0.0822g硝酸铈氨Ce(NH₄)₂(NO₃)₆和0.0265g四水仲钼酸铵((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O)加入到玛瑙球磨罐中,以(Ce⁴⁺+Mo⁶⁺):LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂=0.03:1摩尔比称取商业化球形富镍正极材料LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂粉末,加入到玛瑙球磨罐中,后加入溶剂水20mL,在行星球磨机中以200rpm研磨2h,得到复合浆料;

[0051] (2) 将步骤(1)中所得复合浆料产品过滤,并用乙醇洗涤固体后转移至烘箱进行干燥,110℃下干燥12h,制备得到3at% (Ce⁴⁺+Mo⁶⁺)@LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂材料粉末,并在管式炉中在空气氛围下,以5℃/min升温梯度加热至600℃,并保温12h,冷却至室温后得到铈钼复合氧化物包覆的正极材料。

[0052] 对比例3

[0053] (1) 按照1:1的摩尔比称取0.0822g硝酸铈氨Ce(NH₄)₂(NO₃)₆和0.0265g四水仲钼酸铵((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O)加入到玛瑙球磨罐中,(Ce⁴⁺+Mo⁶⁺):LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂=0.03:1的摩尔比称取商业化球形富镍正极材料LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂粉末加入到玛瑙球磨罐中,后加入溶剂水20mL,在行星球磨机中以200rpm研磨2h,得到复合浆料;

[0054] (2) 将步骤(1)中所得复合浆料产品过滤,并用乙醇洗涤固体后转移至烘箱进行干

干燥, 110°C 下干燥 12h, 制备得到 3at % (Ce⁴⁺+Mo⁶⁺)@LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ 材料粉末, 并在管式炉中在空气氛围下, 以 5°C/min 升温梯度加热至 800°C, 并保温 9h, 冷却至室温后得到铈钼复合氧化物包覆的富镍正极材料。

[0055] 对比例 4

[0056] (1) 以 Ce⁴⁺:LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂=0.03:1 摩尔比称取 6.24g 商业化球形富镍正极材料 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ 粉末和硝酸铈氨 Ce(NH₄)₂(NO₃)₆ 加入到玛瑙球磨罐中, 后加入溶剂水 20mL, 在行星球磨机中以 200rpm 研磨 2h, 得到复合浆料;

[0057] (2) 将步骤 (1) 中所得复合浆料产品过滤, 并用乙醇洗涤固体后转移至烘箱进行干燥, 110°C 下干燥 12h, 制备得到 3at % Ce⁴⁺@LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ 材料粉末, 并在管式炉中在空气氛围下, 以 5°C/min 升温梯度加热至 500°C, 并保温 9h, 冷却至室温后得到 Ce 氧化物包覆的正极材料。

[0058] 对比例 5

[0059] (1) 以 Mo⁶⁺:LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂=0.03:1 摩尔比为 1:0.03 称取 6.24g 商业化球形富镍正极材料 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ 粉末和四水仲钼酸铵 ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) 加入到玛瑙球磨罐中, 后加入溶剂水 20mL, 在行星球磨机中以 200rpm 研磨 2h, 得到复合浆料;

[0060] (2) 将步骤 (1) 中所得复合浆料产品过滤, 并用乙醇洗涤固体后转移至烘箱进行干燥, 110°C 下干燥 12h, 制备得到 3at % Mo⁶⁺@LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ 材料粉末, 并在管式炉中在空气氛围下, 以 5°C/min 升温梯度加热至 500°C, 并保温 9h, 冷却至室温后得到 Mo 氧化物包覆的正极材料。

[0061] 实施例 1-6 和对比例 1-5 制备的材料和商用 NCM811、商用 LiFePO₄ 作正极, 以锂金属为负极, 聚丙烯膜 (Celgard 2400) 作为隔膜, 含有 1M 的六氟磷酸锂的碳酸乙烯酯作为电解液, 在充满氩气的手套箱中组装纽扣电池, 手套箱的含水量小于 0.01ppm, 含氧量小于 0.01ppm; 测试正极锂离子 NCM811 电池在 2.8~4.3V, LiFePO₄ 电池 2.5~4.2V, 充放电速率 1C 下 50 次循环容量保持率, 结果如下表 1 所示:

[0062] 表 1

	第 1 次循环放电容量	第 50 次循环放电容量	第 50 次循环容量保持率
实施例 1	213.4	201	94.36%
实施例 2	211.8	195.5	91.55%
实施例 3	213.1	199.6	93.7%

[0063]

[0064]

实施例 4	144.2	137.7	95.49%
实施例 5	140.2	133.2	95%
实施例 6	209.1	196.2	93.8%
对比例 1	202.4	180.7	89.28%
对比例 2	192	171.3	89.2%
对比例 3	184	167.3	90.92%
对比例 4	192.5	173.8	90.29%
对比例 5	193.1	174.56	90.4%
商用 NCM811	184.4	163.9	88.89%
商用 LiFePO ₄	134.6	126.4	93.9%

[0065] 由实施例1~3看出,NCM811电池在1C的电流密度下,首次充放电容量表现相类似首圈放电容量,分别为213.4mAh/g、211.8mAh/g、213.1mAh/g,在对比商用NCM811可以发现铈钼复合氧化物包覆改性后的比容量得到提高,这是由于一定程度Ce⁴⁺和Mo⁶⁺在高温下掺杂进入NCM正极材料内部,优先取代NCM811过渡金属层中的Ni位点,形成更多的Ni²⁺,减少锂镍混排,抑制杨-泰勒畸变;其中更高价态的Mo⁶⁺掺杂扩展了NCM811的晶格参数,让NCM811的晶格之间有较大的层间距,有利于Li⁺的嵌入和脱出,进一步提升了锂离子的传输性能,铈钼复合氧化物涂层保护NCM811免受氢氟酸(HF)腐蚀;由实施例1和对比例4~5对比发现,单一的铈或钼的氧化物并对NCM811材料的初始容量和容量保持的影响不如铈钼复合氧化物带来的明显,这是因为铈钼复合氧化物提供的催化作用能够有效的弱化带隙和使费米能级附近的电子态数增加,有利于增强NCM811的热力学和动力学性能,效果会优于单一元素形成的氧化物涂层,铈钼复合氧化物涂层可以在电解液和活性材料之间形成稳定的界面膜,减少副反应;同时在对比例1~3看出,不同比例的铈钼复合氧化物依旧能带来较大的容量保持率的差异,这是由于Ce、Mo元素本身具有一定催化作用,其中表面的涂层与不同比例的铈形成不同浓度的晶格氧,因此可以促进锂离子扩散,降低电荷转移阻力,并提高锂离子电池的容量;其中1:1比例的铈钼能够提供更多的氧空位,这也是实施例1拥有更高的初始容量和容量保持率的原因。

[0066] 对比例1对比商用NCM811的比容量有所下降,初始比容量下降的主要原因来自于所形成的涂层过厚,Li⁺在充放电过程难以进行脱出和嵌入,因此致使循环中放电容量的下降比其他实施例更为明显,在经过50次循环后,容量保持率依旧高于商用NCM811,正是铈钼复合氧化物涂层对NCM811免受氢氟酸(HF)腐蚀的保护作用,由实施例1和对比例2~3对比发现,过高的煅烧温度和过长的保温时间都容易让铈钼复合氧化物的晶格变小,材料的结晶性能不好,且易含有杂相,阻碍了Li⁺的脱出和嵌入过程,对材料的电化学性能影响也较大。

[0067] 在对比例1~3,实施例6,对比例1~5所用的正极材料为商用NCM811,实施例4~5所用正极材料为LiFePO₄,由上表数据可以看出,不论正极材料是NCM811还是LiFePO₄,对比其对应的商用正极材料,包覆材料的初始放电比容量和循环容量保持率都得到了有一定的改善,说明钼酸铁纳米片化合物的包覆改性对NCM811及LiFePO₄的各项性能都有一定的提

升作用。