



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111422920 A

(43)申请公布日 2020.07.17

(21)申请号 201911370066.9

H01M 4/62(2006.01)

(22)申请日 2019.12.26

H01M 10/0525(2010.01)

(71)申请人 蜂巢能源科技有限公司

地址 213200 江苏省常州市金坛区鑫城大道8899号

(72)发明人 江卫军 乔齐齐 许鑫培 施泽涛
陈思贤 马加力

(74)专利代理机构 北京清亦华知识产权代理事务所(普通合伙) 11201

代理人 尹璐

(51)Int.Cl.

C01G 53/00(2006.01)

C01D 15/06(2006.01)

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

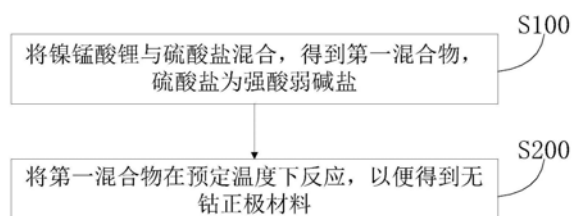
权利要求书1页 说明书9页 附图4页

(54)发明名称

锂离子电池的无钴正极材料及其制备方法和锂离子电池

(57)摘要

本发明提供了锂离子电池的无钴正极材料及其制备方法和锂离子电池。制备锂离子电池的无钴正极材料的方法包括：将镍锰酸锂与硫酸盐混合，得到第一混合物，所述硫酸盐为强酸弱碱盐；将所述第一混合物在预定温度下反应，以便得到所述无钴正极材料。由此，第一混合物在预定高温下反应时，硫酸盐可以与镍锰酸锂表面的残余碱进行反应，进而达到降低无钴正极材料中碱含量的目的，进而提高无钴正极材料的倍率性稳定性、循环容量保持率以及锂离子电池的充放电性能；上述是通过干法制备无钴正极活性材料，无需引入溶剂等溶液，可以更好地提高无钴正极材料的电学性能；相比磷酸、硼酸以及磷酸铵盐等材料，硫酸盐可以更好地降低无钴正极材料的含碱量。



1. 一种制备锂离子电池的无钴正极材料的方法,其特征在于,包括:
将镍锰酸锂与硫酸盐混合,得到第一混合物,所述硫酸盐为强酸弱碱盐;
将所述第一混合物在预定温度下反应,以便得到所述无钴正极材料。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述硫酸盐选自硫酸铵、硫酸铝、硫酸氢锂、硫酸锆、硫酸铈和硫酸钨中的至少一种。
3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,所述预定温度高于所述硫酸盐的熔点。
4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,所述预定温度为500~900℃,反应时间4~8小时。
5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在所述第一混合物中,所述硫酸盐中的硫原子的质量与所述镍锰酸锂的质量比为0.1%~0.5%。
6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述第一混合物的反应是在含氧环境中进行的,在所述含氧环境中氧气的百分含量为20%~100%。
7. 根据权利要求1~6中任一项所述的方法,其特征在于,所述镍锰酸锂与所述硫酸盐是通过高速混合设备进行混合的,混合时间为10~20分钟,转速为2000~3000rpm。
8. 一种锂离子电池的无钴正极材料,其特征在于,包括:
镍锰酸锂;
包覆层,所述包覆层包覆在所述镍锰酸锂的外表面,所述包覆层的材料包括硫酸锂。
9. 根据权利要求8所述的无钴正极材料,其特征在于,所述无钴正极材料满足以下条件至少之一:
所述无钴正极材料的游离水含量低于200ppm;
所述无钴正极材料的比表面积为0.2~0.9m²/g;
所述无钴正极材料的平均粒径为5~15微米。
10. 一种锂离子电池,其特征在于,包括权利要求8或9所述的无钴正极材料。

锂离子电池的无钴正极材料及其制备方法和锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池技术领域,具体的,涉及锂离子电池的无钴正极材料及其制备方法和锂离子电池。

背景技术

[0002] 锂离子电池中,其正极材料的优劣直接决定了电池性能的好坏,其中,具有高能量密度的三元材料广泛受到人们的关注,常见的三元材料主要有NCM(NixCoyMnz),NCA(NixCoyAlz)等,其中NCM具有较高的能量密度,较好的循环寿命被广泛应用于汽车、电子行业;多晶型高镍无钴正极材料凭借较高的可逆比容量、成本低廉等优势使其受到锂离子电池研发人员的广泛关注。但是,上述多种正极材料表面碱(氢氧化锂和/或碳酸锂)含量较高,会导致电池电性能降低等问题。

[0003] 因此,关于锂离子电池的正极材料的研究有待深入。

发明内容

[0004] 本发明旨在至少在一定程度上解决相关技术中的技术问题之一。为此,本发明的一个目的在于提出一种制备锂离子电池的无钴正极材料的方法,该方法制备的无钴正极材料的含碱量较低,电池性能较高。

[0005] 在本发明的一个方面,本发明提供了一种制备锂离子电池的无钴正极材料的方法。根据本发明的实施例,制备锂离子电池的无钴正极材料的方法包括:将镍锰酸锂与硫酸盐混合,得到第一混合物,所述硫酸盐为强酸弱碱盐;将所述第一混合物在预定温度下反应,以便得到所述无钴正极材料。由此,第一混合物在预定高温下反应时,硫酸盐可以与镍锰酸锂表面的残余碱(氢氧化锂和/或碳酸锂)进行反应,进而达到降低无钴正极材料中碱含量的目的,进而提高无钴正极材料的倍率性稳定性、循环容量保持率以及锂离子电池的充放电性能;而且,上述是通过干法制备无钴正极活性材料,无需引入溶剂等溶液,可以更好地提高无钴正极材料的电学性能;而且,相比磷酸、硼酸以及磷酸铵盐等材料,硫酸盐可以更好地降低无钴正极材料的含碱量。

[0006] 根据本发明的实施例,所述硫酸盐选自硫酸铵、硫酸铝、硫酸氢锂、硫酸锆、硫酸铈和硫酸钨中的至少一种。

[0007] 根据本发明的实施例,所述预定温度高于所述硫酸盐的熔点。

[0008] 根据本发明的实施例,所述预定温度为500~900℃,反应时间4~8小时。

[0009] 根据本发明的实施例,在所述第一混合物中,所述硫酸盐中的硫原子的质量与所述镍锰酸锂的质量比为0.1%~0.5%。

[0010] 根据本发明的实施例,所述第一混合物的反应是在含氧环境中进行的,在所述含氧环境中氧气的百分含量为20%~100%。

[0011] 根据本发明的实施例,所述镍锰酸锂与所述硫酸盐是通过高速混合设备进行混合的,混合时间为10~20分钟,转速为2000~3000rpm。

[0012] 在本发明的另一方面,本发明提供了一种锂离子电池的无钴正极材料。根据本发明的实施例。该无钴正极材料包括:镍锰酸锂;包覆层,所述包覆层包覆在所述镍锰酸锂的外表面,所述包覆层的材料包括硫酸锂。由此,该无钴正极材料的含碱量较低,进而可以提高无钴正极材料的倍率性稳定性、循环容量保持率以及锂离子电池的充放电性能;而且,包覆层包覆在镍锰酸锂的外表面,如此可以降低镍锰酸锂与电解液的接触,以避免镍锰酸锂与电解液等其他物质发生副反应,从而有效保证锂离子电池良好的电池性能。

[0013] 根据本发明的实施例,所述无钴正极材料满足以下条件至少之一:所述无钴正极材料的游离水含量低于200ppm;所述无钴正极材料的比表面积为 $0.2\sim 0.9\text{m}^2/\text{g}$;所述无钴正极材料的平均粒径为 $5\sim 15$ 微米。

[0014] 在本发明的又一方面,本发明提供了一种锂离子电池。根据本发明的实施例,该锂离子电池包括前面所述的无钴正极材料。由此,该锂离子电池的充放电性能较佳、循环容量保持率好、倍率性稳定性佳。本领域技术人员可以理解,该锂离子电池具有与前面所述无钴正极材料所有的特征和优点,在此不再一一赘述。

附图说明

[0015] 图1是本发明一个实施例中制备无钴正极材料的方法流程图。

[0016] 图2是本发明另一个实施例中无钴正极材料的结构示意图。

[0017] 图3是本发明实施例1中镍锰酸锂的扫描电镜图。

[0018] 图4是本发明实施例1无钴正极材料的扫描电镜图。

[0019] 图5是本发明实施例1中镍锰酸锂的能谱图。

[0020] 图6是本发明实施例1中无钴正极材料的能谱图。

[0021] 图7是本发明实施例1中锂离子电池A和锂离子电池B的充放电图。

具体实施方式

[0022] 下面详细描述本发明的实施例。下面描述的实施例是示例性的,仅用于解释本发明,而不能理解为对本发明的限制。实施例中未注明具体技术或条件的,按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市购获得的常规产品。

[0023] 在本发明的一个方面,本发明提供了一种制备锂离子电池的无钴正极材料的方法。根据本发明的实施例,参照图1,制备锂离子电池的无钴正极材料的方法包括:

[0024] S100:将镍锰酸锂与硫酸盐混合,得到第一混合物,硫酸盐为强酸弱碱盐。

[0025] 根据本发明的实施例,镍锰酸锂作为无钴正极活性材料,其中不含钴,可以降低对环境的污染,且可以降低无钴正极材料的成本。

[0026] 在一些实施例中,镍锰酸锂的制备步骤包括:采用高速混合设备将 LiOH 和前驱体 $\text{Ni}_x\text{Mn}_y(\text{OH})_2$ ($0.80\leq x\leq 0.95$, $0.05\leq y\leq 0.20$) 进行混合,混合时间为 $10\sim 20$ 分钟,转速为 $2000\sim 3000\text{rpm}$;将混合好的物料在箱式气氛炉中在氧气氛围(浓度大于等于95%,氧气流量为 $2\sim 20\text{L}/\text{min}$)下进行反应,反应温度为 $700\sim 850^\circ\text{C}$,反应时间为 $8\sim 12\text{h}$,之后自然降温后得到正极活性材料镍锰酸锂(多晶材料),但是直接制备得到镍锰酸锂表面具有较多的氢氧化锂和碳酸锂等残余碱,若直接作为正极材料应用于锂离子电池,会导致锂离子

子电池性能降低。

[0027] 其中,为了后续正极活性材料镍锰酸锂与硫酸盐均匀反应,可进一步的将上述方法制备的镍锰酸锂使用破碎设备进行粉碎,得到的粉末状的镍锰酸锂,然后进行过筛,筛网为300~400目,得到适宜粒径大小的镍锰酸锂。

[0028] 根据本发明的实施例,硫酸盐选自硫酸铵、硫酸铝、硫酸氢锂、硫酸锆、硫酸铈和硫酸钨中的至少一种。由此,上述硫酸盐可以快速有效地将镍锰酸锂表面的残余碱反应掉,且不会与镍锰酸锂发生副反应,不会影响无钴正极材料的性能,以确保锂离子电池的倍率、循环容量保持率、充放电等电池性能,其中,采用硫酸铵时,在后续反应中硫酸铵与残余碱反应生成硫酸锂,硫酸锂包覆在镍锰酸锂的表面,铵离子与氢氧根反应后形成氨气,从而达到降低残余碱的含量的目的,且相比其他硫酸盐,可以更好地降低镍锰酸锂表面的残余碱;采用除了硫酸氢锂之外的其他金属硫酸盐时,硫酸盐与残余碱反应,生成硫酸锂包覆在镍锰酸锂的表面,金属离子在该反应高温下反应生成金属氧化物,也可包覆在镍锰酸锂的表面,即此时镍锰酸锂的包覆层包括硫酸锂和金属氧化物,而主要成分为硫酸锂。

[0029] 根据本发明的实施例,为了保证第一混合物中镍锰酸锂与硫酸盐的均匀混合,镍锰酸锂与硫酸盐是通过高速混合设备进行混合的,混合时间为10~20分钟(比如10分钟、12分钟、14分钟、16分钟、18分钟、20分钟),转速为2000~3000rpm(比如2000rpm、2100rpm、2200rpm、2300rpm、2400rpm、2500rpm、2600rpm、2700rpm、2800rpm、2900rpm、3000rpm)。由此,可以快速均匀地将镍锰酸锂与硫酸盐混合,进而提高后续反应得到的硫酸锂等产物包覆在镍锰酸锂表面的均匀性。

[0030] 根据本发明的实施例,在第一混合物中,硫酸盐中的硫原子的质量与镍锰酸锂的质量比为0.1%~0.5%,比如0.1%、0.15%、0.2%、0.25%、0.3%、0.35%、0.4%、0.45%、0.5%。由此,上述比例的硫含量,可以有效地、尽可能地将镍锰酸锂表面的残余碱去除,进而提高无钴正极材料的倍率性稳定性、循环容量保持率以及锂离子电池的充放电性能;若硫酸盐中的硫原子的质量与镍锰酸锂的质量比小于0.1%,则硫酸盐的用量相对较低,反应之后,镍锰酸锂表面依然具有含量相对较高的残余碱;硫酸盐中的硫原子的质量与镍锰酸锂的质量比大于0.5%,则硫酸盐的用量相对较高,在与镍锰酸锂反应完之后,硫酸盐的剩余量较多,进而影响无钴正极材料的离子传输,阻碍了锂离子的脱嵌,导致无钴正极材料的电化学性能较高低,进而影响锂离子电池的倍率、循环容量保持率、充放电等电池性能。

[0031] S200:将第一混合物在预定温度下反应,以便得到所述无钴正极材料。

[0032] 根据本发明的实施例,预定温度高于硫酸盐的熔点。由此,在硫酸盐和镍锰酸锂表面的残余碱进行反应时,硫酸盐为熔融状态,一方面可以进一步提高硫酸盐与残余碱反应的充分性,另一方面可以提高反应得到的硫酸锂的分布均匀性,进而提高硫酸锂在镍锰酸锂表面包覆的均匀性,如此,在反应结束之后,镍锰酸锂表面包覆有一层包覆层,进而可以在防止镍锰酸锂与锂离子电池中的电解液接触和反应,进而进一步地提高镍锰酸锂的稳定性,相比现有的碳包覆、石墨烯包覆等材料,硫酸盐和硫酸锂包覆层均与活性材料镍锰酸锂具有更好的浸润性,大大提高包覆的均匀性,进而也可以更好的去除残余碱。

[0033] 根据本发明的实施例,预定温度为500~900℃(比如500℃、550℃、600℃、650℃、700℃、750℃、800℃、850℃、900℃),反应时间4~8小时。如此,一方面可以使得硫酸盐与残余碱的顺利地进行充分反应,另一方面可以使得硫酸盐成为熔融状态,以便在与残余碱反

应后硫酸锂可以均匀地在镍锰酸锂的表面形成包覆层,以提高镍锰酸锂的稳定性;若温度低于500℃,则硫酸盐与残余碱的反应相对不充分,即除碱效果相对欠佳;若温度高于900℃,则镍锰酸锂容易形成缺氧型化合物并且促进晶粒的生长,比表面积降低,进而不利于锂离子在镍锰酸锂材料中的脱嵌。

[0034] 根据本发明的实施例,第一混合物的反应是在含氧环境中进行的,在含氧环境中氧气的百分含量为20%~100%。由此,在氧气环境下,可以抑制不稳定的 Ni^{3+} 向稳定的 Ni^{2+} 的转化;如果氧气含量低于20%,则易于造成镍锰酸锂材料的再分解,难以生成所需要的产品。

[0035] 根据本发明的实施例,在步骤S200得到无钴正极材料之后,还包括:将无钴正极材料进行筛分处理,其中,筛网为300~400目,以此得到适宜粒径大小的无钴正极材料。

[0036] 根据本发明的实施例,第一混合物在预定高温下反应时,硫酸盐可以与镍锰酸锂表面的残余碱(氢氧化锂和/或碳酸锂)进行反应,进而达到有效降低无钴正极材料中碱含量的目的,进而提高无钴正极材料的倍率性稳定性、循环容量保持率、比容量以及锂离子电池的充放电性能;而且,上述是通过干法制备无钴正极活性材料,无需引入溶剂等溶液,可以更好地提高无钴正极材料的电学性能;而且,相比磷酸、硼酸以及磷酸铵盐等材料,硫酸盐可以更好地降低无钴正极材料的含碱量。

[0037] 根据本发明的实施例,上述方法制备的所述无钴正极材料满足以下条件至少之一:

[0038] 无钴正极材料的游离水含量低于200ppm,由此,可以避免电解液与水反应而导致变质,进而提高电解液的稳定性以及锂离子电池的使用寿命,若游离水的含量高于200ppm,则游离水与电解液容易发生反应,进而影响电解液的性能;

[0039] 无钴正极材料的比表面积为 $0.2\sim 0.9\text{m}^2/\text{g}$,比如 $0.2\text{m}^2/\text{g}$ 、 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 、 $0.4\text{m}^2/\text{g}$ 、 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 、 $0.6\text{m}^2/\text{g}$ 、 $0.7\text{m}^2/\text{g}$ 、 $0.8\text{m}^2/\text{g}$ 、 $0.9\text{m}^2/\text{g}$,由此,无钴正极材料即具有较好的活性,又可以防止无钴正极材料与锂离子电池中的电解液反应,进而保证无钴正极材料良好的电极性能;若无钴正极材料的表面积小于 $0.2\text{m}^2/\text{g}$,则会导致无钴正极材料的活性相对较低,进而影响锂离子电池的充放电性能;若无钴正极材料的比表面积大于 $0.9\text{m}^2/\text{g}$,则无钴正极材料与电解液发生反应的风险较大,进而影响锂离子电池的电池性能。

[0040] 无钴正极材料的平均粒径为5~15微米,比如5微米、6微米、7微米、8微米、9微米、10微米、11微米、12微米、13微米、14微米、15微米。由此,上述粒径大小的无钴正极材料具有适宜的比表面积,进而使得无钴正极材料即具有较好的活性,又可以防止无钴正极材料与锂离子电池中的电解液反应,进而保证无钴正极材料良好的电极性能;若无钴正极材料的平均粒径小于5微米,则会导致无钴正极材料的比表面积较大;若无钴正极材料的平均粒径大于15微米,则会导致无钴正极材料的比表面积较小。

[0041] 在本发明的另一方面,本发明提供了一种锂离子电池的无钴正极材料。根据本发明的实施例,参照图2,该无钴正极材料100包括:镍锰酸锂10;包覆层20,所述包覆层20包覆在所述镍锰酸锂10的外表面,所述包覆层20包括硫酸锂。由此,该无钴正极材料的含碱量较低,进而可以提高无钴正极材料的倍率性稳定性、循环容量保持率以及锂离子电池的充放电性能;而且,包覆层包覆镍锰酸锂的外表面,如此可以降低镍锰酸锂与电解液的接触,以避免镍锰酸锂与电解液等其他物质发生副反应,从而有效保证锂离子电池良好的电池性

能。

[0042] 根据本发明的实施例,上述方法制备的所述无钴正极材料满足以下条件至少之一:

[0043] 无钴正极材料的游离水含量低于200ppm,由此,可以避免电解液与水反应而导致变质,进而提高电解液的稳定性以及锂离子电池的使用寿命,若游离水的含量高于200ppm,则游离水与电解液容易发生反应,进而影响电解液的性能;

[0044] 无钴正极材料的比表面积为 $0.2\sim 0.9\text{m}^2/\text{g}$,比如 $0.2\text{m}^2/\text{g}$ 、 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 、 $0.4\text{m}^2/\text{g}$ 、 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 、 $0.6\text{m}^2/\text{g}$ 、 $0.7\text{m}^2/\text{g}$ 、 $0.8\text{m}^2/\text{g}$ 、 $0.9\text{m}^2/\text{g}$,由此,无钴正极材料即具有较好的活性,又可以防止无钴正极材料与锂离子电池中的电解液反应,进而保证无钴正极材料良好的电极性能;若无钴正极材料的表面积小于 $0.2\text{m}^2/\text{g}$,则会导致无钴正极材料的活性相对较低,进而影响锂离子电池的充放电性能;若无钴正极材料的比表面积大于 $0.9\text{m}^2/\text{g}$,则无钴正极材料与电解液发生反应的风险较大,进而影响锂离子电池的电池性能。

[0045] 无钴正极材料的平均粒径为 $5\sim 15$ 微米,比如5微米、6微米、7微米、8微米、9微米、10微米、11微米、12微米、13微米、14微米、15微米。由此,上述粒径大小的无钴正极材料具有适宜的比表面积,进而使得无钴正极材料即具有较好的活性,又可以防止无钴正极材料与锂离子电池中的电解液反应,进而保证无钴正极材料良好的电极性能;若无钴正极材料的平均粒径小于5微米,则会导致无钴正极材料的比表面积较大;若无钴正极材料的平均粒径大于15微米,则会导致无钴正极材料的比表面积较小。

[0046] 根据本发明的实施例,该无钴正极材料可由前面所述的制备锂离子电池无钴正极材料的方法进行制备,其中,对无钴正极材料中的镍锰酸锂以及硫酸盐等要求与前面所述的制备方法中的镍锰酸锂以及硫酸盐的要求一致,在此不再一一赘述。

[0047] 在本发明的又一方面,本发明提供了一种锂离子电池。根据本发明的实施例,该锂离子电池包括前面所述的无钴正极材料。由此,该锂离子电池的充放电性能较佳、循环容量保持率好、倍率性稳定性佳。本领域技术人员可以理解,该锂离子电池具有与前面所述无钴正极材料所有的特征和优点,在此不再一一赘述。

[0048] 实施例

[0049] 实施例1

[0050] 无钴正极材料的制备方法包括:

[0051] 步骤一:采用高速混合设备将 LiOH 和前驱体 $\text{Ni}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}(\text{OH})_2$ 进行混合,混合时间:20分钟,转速为2000rpm;将混合好的物料在箱式气氛炉中在氧气氛围(浓度大于等于95%,氧气流量为 $20\text{L}/\text{min}$)下进行反应,反应温度为 750°C ,反应时间为10h,反应完之后自然降温并过400目的筛网,得到正极活性材料镍锰酸锂;

[0052] 步骤二:将步骤一获得的镍锰酸锂与硫酸铵通过高速混合设备进行混合,混合时间为10分钟,转速为2000rpm,得到第一混合物,其中,在第一混合物中,硫酸铵中的硫原子的质量与镍锰酸锂的质量比为0.4%;之后将得到的第一混合物在 500°C 下反应时间6小时,反应氛围中氧气的百分含量为95%,反应完之后自然降温并过400目的筛网,得到无钴正极材料。

[0053] 结果分析:

[0054] (1)对获得的镍锰酸锂和无钴正极材料分别进行电镜扫描,镍锰酸锂和无钴正极

材料的扫描电镜图参照图3和图4,镍锰酸锂和无钴正极材料的能谱(EDS)图参照图5和图6。通过图3和图4可看出,相比图3中的镍锰酸锂,图4中的镍锰酸锂的表面包覆有一层物质,通过EDS能谱图可以看出,表面的物质含有S元素,由此可见,镍锰酸锂的表面包覆的物质为硫酸锂,硫酸铵与残余碱反应生成硫酸锂,包覆在镍锰酸锂的表面,铵离子与氢氧根反应后形成氨气,从而降低残余碱的含量。

[0055] (2) 将获得的镍锰酸锂和无钴正极材料分别与负极(锂片)、电解液(溶质:六氟磷酸锂,溶剂:碳酸乙烯酯EC+EMC碳酸甲乙酯+DMC二甲基碳酸酯)等组装成锂离子电池A和锂离子电池B,分别对锂离子电池A和锂离子电池B进行充放电性能测试,充放电性能测试(放电电压为3.0~4.3V)结果参见图7和下表1,结合图7和表1可见,相比包覆前的镍锰酸锂,经过包覆后的无钴正极材料提高了锂离子电池的放电比容量,在0.1C放电速率下,锂离子电池的比容量从199.9mAh/g提高到215.7mAh/g,首次效率从86.84%提高到88.912%,在1C放电速率下,比容量从186.9mAh/g提高到195.4mAh/g。

[0056] (3) 通过化学滴定法分别对获得的镍锰酸锂和无钴正极材料的游离碱含量进行测试,测试结果参见下从表2,相比包覆前的镍锰酸锂,包覆后的无钴正极材料的碳酸锂和氢氧化锂的含量较低,总碱量从1.14%降低到0.70%,即硫酸铵有效的降低了镍锰酸锂表面的残余碱。

[0057] 实施例2

[0058] 采用硫酸铵和实施例1中制备的镍锰酸锂镍锰酸锂,且采用与实施例1相同的方法步骤制备无钴正极材料(硫酸铵包覆的镍锰酸锂),其与实施例1的区别在于:在第一混合物中,硫酸铵中的硫原子的质量与镍锰酸锂的质量比为0.5%,之后将得到的第一混合物在500℃下反应时间6小时,反应氛围中氧气的百分含量为95%,反应完之后自然降温并过400目的筛网,得到无钴正极材料。

[0059] 将获得的无钴正极材料与负极、电解液等组装成锂离子电池,通过与实施例1相同的方法测试锂离子电池的放电比容量,以及制备的无钴正极材料的含碱量,测试结果参见表1和表2。

[0060] 实施例3

[0061] 采用硫酸铵和实施例1中制备的镍锰酸锂镍锰酸锂,且采用与实施例1相同的方法步骤制备无钴正极材料(硫酸铵包覆的镍锰酸锂),其与实施例1的区别在于:在第一混合物中,硫酸铵中的硫原子的质量与镍锰酸锂的质量比为0.1%,之后将得到的第一混合物在500℃下反应时间6小时,反应氛围中氧气的百分含量为95%,反应完之后自然降温并过400目的筛网,得到无钴正极材料。

[0062] 将获得的无钴正极材料与负极、电解液等组装成锂离子电池,通过与实施例1相同的方法测试锂离子电池的放电比容量,以及制备的无钴正极材料的含碱量,测试结果参见表1和表2。

[0063] 实施例4

[0064] 采用硫酸铵和实施例1中制备的镍锰酸锂镍锰酸锂,且采用与实施例1相同的方法步骤制备无钴正极材料(硫酸铵包覆的镍锰酸锂),其与实施例1的区别在于:在第一混合物中,硫酸铵中的硫原子的质量与镍锰酸锂的质量比为0.05%,之后将得到的第一混合物在500℃下反应时间6小时,反应氛围中氧气的百分含量为95%,反应完之后自然降温并过400

目的筛网,得到无钴正极材料。

[0065] 将获得的无钴正极材料与负极、电解液等组装成锂离子电池,通过与实施例1相同的方法测试锂离子电池的放电比容量,以及制备的无钴正极材料的含碱量,测试结果参见表1和表2。

[0066] 实施例5

[0067] 采用硫酸铵和实施例1中制备的镍锰酸锂镍锰酸锂,且采用与实施例1相同的方法步骤制备无钴正极材料(硫酸铵包覆的镍锰酸锂),其与实施例1的区别在于:在第一混合物中,硫酸铵中的硫原子的质量与镍锰酸锂的质量比为0.6%,之后将得到的第一混合物在500℃下反应时间6小时,反应氛围中氧气的百分含量为95%,反应完之后自然降温并过400目的筛网,得到无钴正极材料。

[0068] 将获得的无钴正极材料与负极、电解液等组装成锂离子电池,通过与实施例1相同的方法测试锂离子电池的放电比容量,以及制备的无钴正极材料的含碱量,测试结果参见表1和表2。

[0069] 实施例6

[0070] 采用硫酸铵和实施例1中制备的镍锰酸锂镍锰酸锂,且采用与实施例1相同的方法步骤制备无钴正极材料(硫酸铵包覆的镍锰酸锂),其与实施例1的区别在于:硫酸铵和镍锰酸锂镍锰酸锂的反应温度为600℃。

[0071] 将获得的无钴正极材料与负极、电解液等组装成锂离子电池,通过与实施例1相同的方法测试锂离子电池的放电比容量,以及制备的无钴正极材料的含碱量,测试结果参见表1和表2。

[0072] 实施例7

[0073] 采用硫酸铵和实施例1中制备的镍锰酸锂镍锰酸锂,且采用与实施例1相同的方法步骤制备无钴正极材料(硫酸铵包覆的镍锰酸锂),其与实施例1的区别在于:硫酸铵和镍锰酸锂镍锰酸锂的反应温度为700℃。

[0074] 将获得的无钴正极材料与负极、电解液等组装成锂离子电池,通过与实施例1相同的方法测试锂离子电池的放电比容量,以及制备的无钴正极材料的含碱量,测试结果参见表1和表2。

[0075] 实施例8

[0076] 采用硫酸铵和实施例1中制备的镍锰酸锂镍锰酸锂,且采用与实施例1相同的方法步骤制备无钴正极材料(硫酸铵包覆的镍锰酸锂),其与实施例1的区别在于:硫酸铵和镍锰酸锂镍锰酸锂的反应温度为400℃。

[0077] 将获得的无钴正极材料与负极、电解液等组装成锂离子电池,通过与实施例1相同的方法测试锂离子电池的放电比容量,以及制备的无钴正极材料的含碱量,测试结果参见表1和表2。

[0078] 实施例9

[0079] 采用硫酸铵和实施例1中制备的镍锰酸锂镍锰酸锂,且采用与实施例1相同的方法步骤制备无钴正极材料(硫酸铵包覆的镍锰酸锂),其与实施例1的区别在于:硫酸铵和镍锰酸锂镍锰酸锂的反应温度为900℃。

[0080] 将获得的无钴正极材料与负极、电解液等组装成锂离子电池,通过与实施例1相同

的方法测试锂离子电池的放电比容量,以及制备的无钴正极材料的含碱量,测试结果参见表1和表2。

[0081] 表1

	硫占比	包覆温度/℃	0.1C 充电容量 (mAh/g)	0.1C 放电容量 (mAh/g)	首次效率/%	1C 放电容量 (mAh/g)
[0082] 实施例 1 电池 A	0	--	230.2	199.9	86.84	186.9

[0083]	实施例 1 电池 B	0.4%	500	242.6	215.7	88.92	195.4
	实施例 2	0.5%	500	240.7	213.4	88.67	194.2
	实施例 3	0.1%	500	234	203.2	86.84	190.9
	实施例 4	0.05%	500	231.1	200.6	86.83	187.8
	实施例 5	0.6%	500	237.2	210.8	88.86	192
	实施例 6	0.4%	600	240.3	213.2	88.72	194.5
	实施例 7	0.4%	700	235.5	203.8	86.56	189.7
	实施例 8	0.4%	400	236	209.72	88.86	191.1
	实施例 9	0.4%	900	227.3	194.71	85.66	180.24

[0084] 由表1可知,硫酸盐的用量越高或越低,都不利于提高锂离子电池的电池性能;反应温度越高或越低,也都不利于提高锂离子电池的电池性能。

[0085] 表2

[0086]		硫占比	反应温度	Li ₂ CO ₃ (%)	LiOH (%)	总碱含量(%)
	实施例 1 镍锰酸锂	0	--	0.65	0.49	1.14
	实施例 1 无钴正极材料	0.4%	500	0.41	0.29	0.70
	实施例 2	0.5%	500	0.37	0.25	0.61
	实施例 3	0.1%	500	0.54	0.42	0.96
	实施例 4	0.05%	500	0.6	0.44	1.04
	实施例 5	0.6%	500	0.35	0.23	0.58
	实施例 6	0.4%	600	0.38	0.28	0.66
	实施例 7	0.4%	700	0.31	0.23	0.54
	实施例 8	0.4%	400	0.47	0.36	0.83
[0087]	实施例 9	0.4%	900	0.22	0.17	0.39

[0088] 由表2可见,随着硫酸铵用量的增加或反应温度越高,无该正极材料表面的残余碱含量越低,但是锂离子电池的电池性能越差。

[0089] 在本说明书的描述中,参考术语“一个实施例”、“一些实施例”、“示例”、“具体示例”、或“一些示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中,对上述术语的示意性表述不必须针对的是相同的实施例或示例。而且,描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。此外,在不相互矛盾的情况下,本领域的技术人员可以将本说明书中描述的不同实施例或示例以及不同实施例或示例的特征进行结合和组合。

[0090] 尽管上面已经示出和描述了本发明的实施例,可以理解的是,上述实施例是示例性的,不能理解为对本发明的限制,本领域的普通技术人员在本发明的范围内可以对上述实施例进行变化、修改、替换和变型。

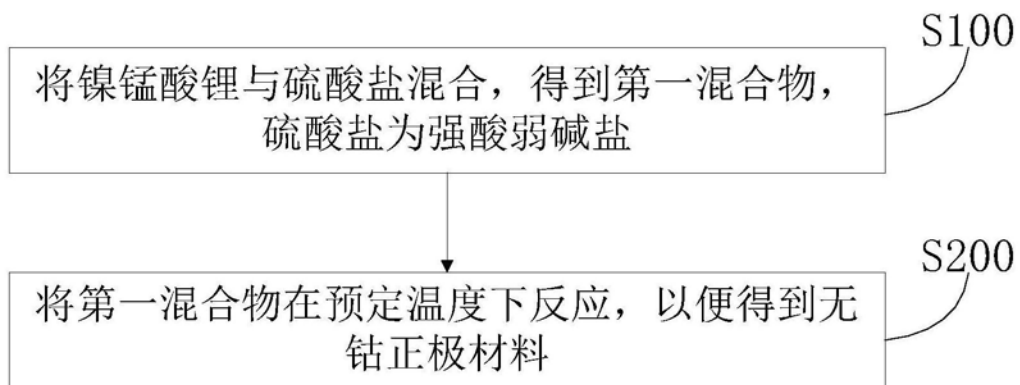


图1

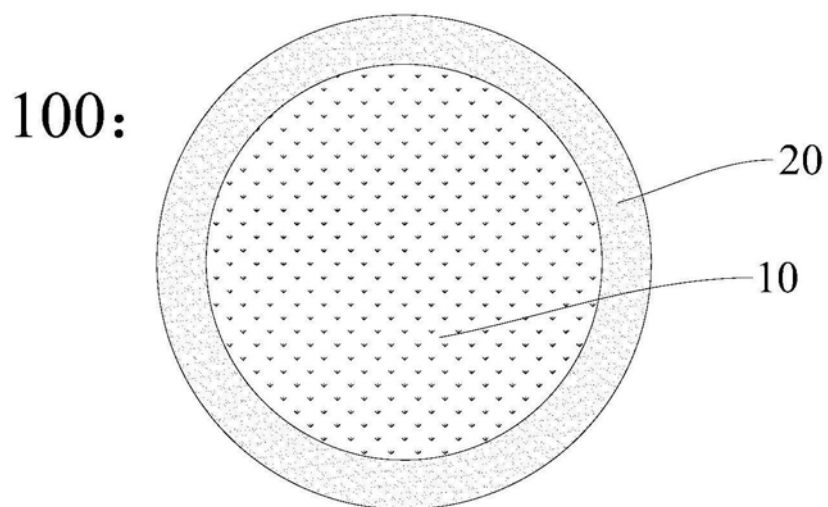


图2

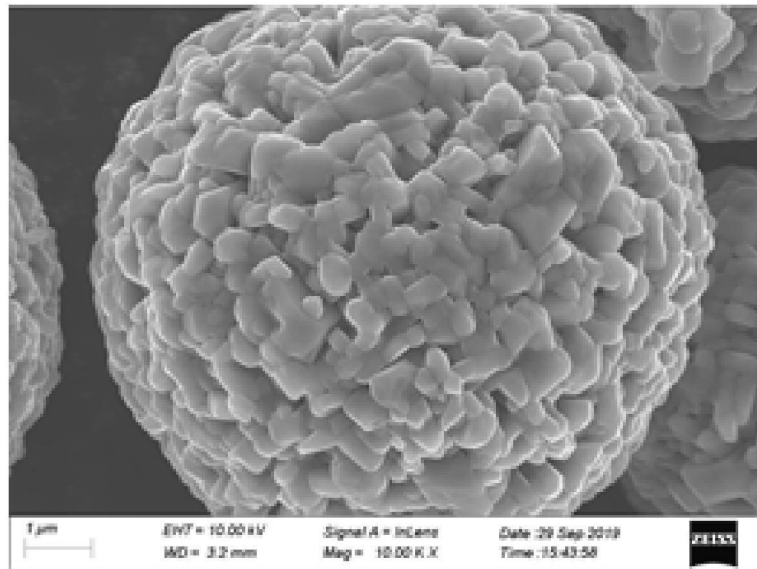


图3

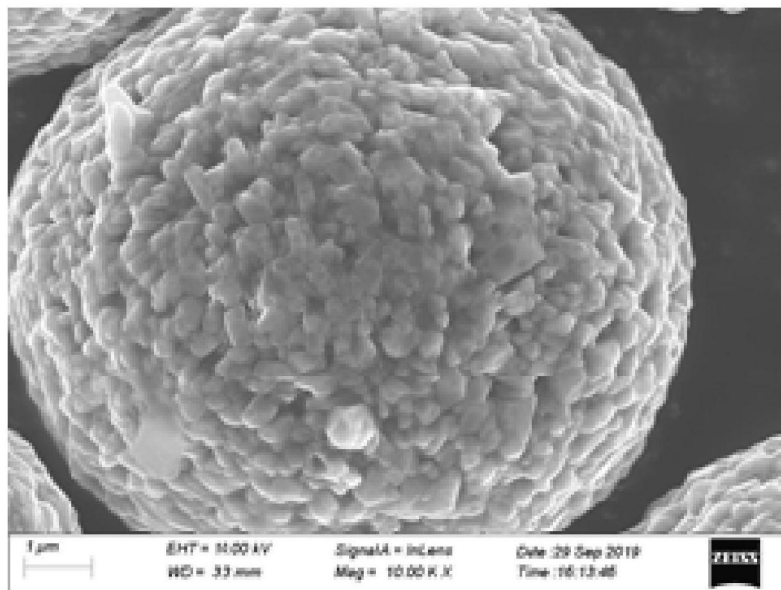


图4

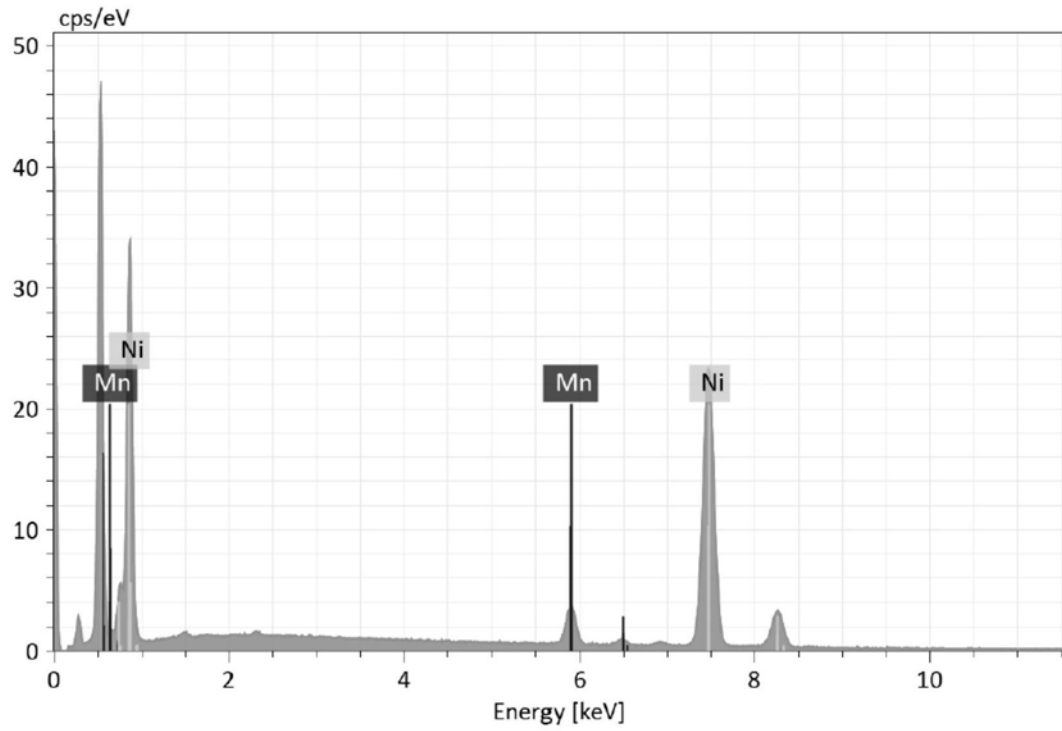


图5

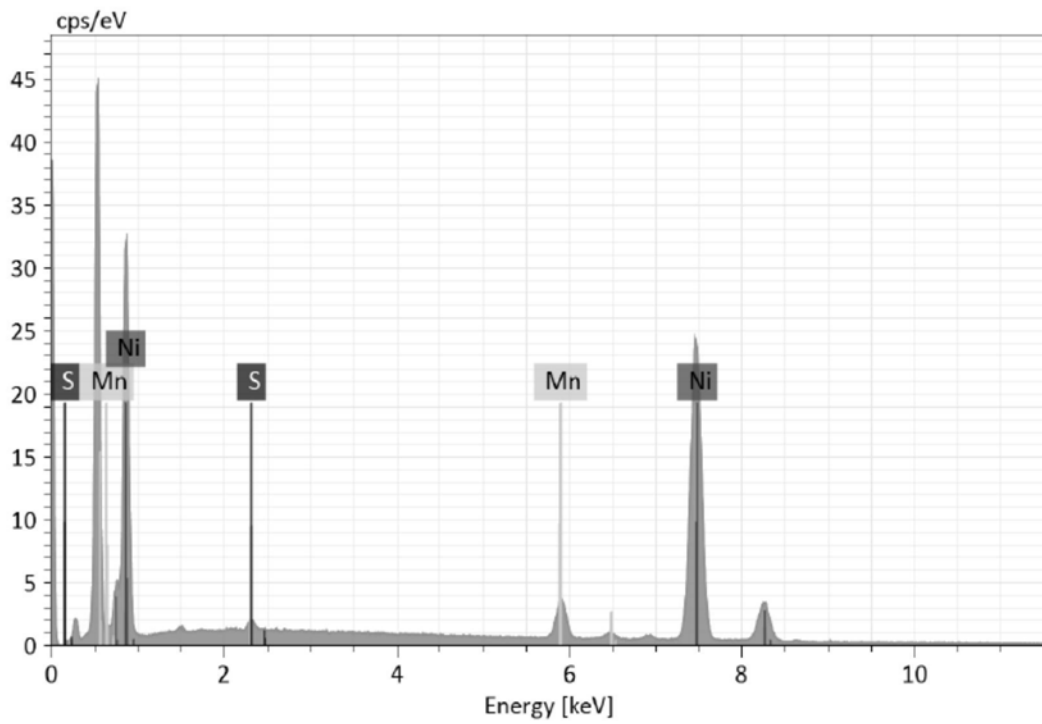


图6

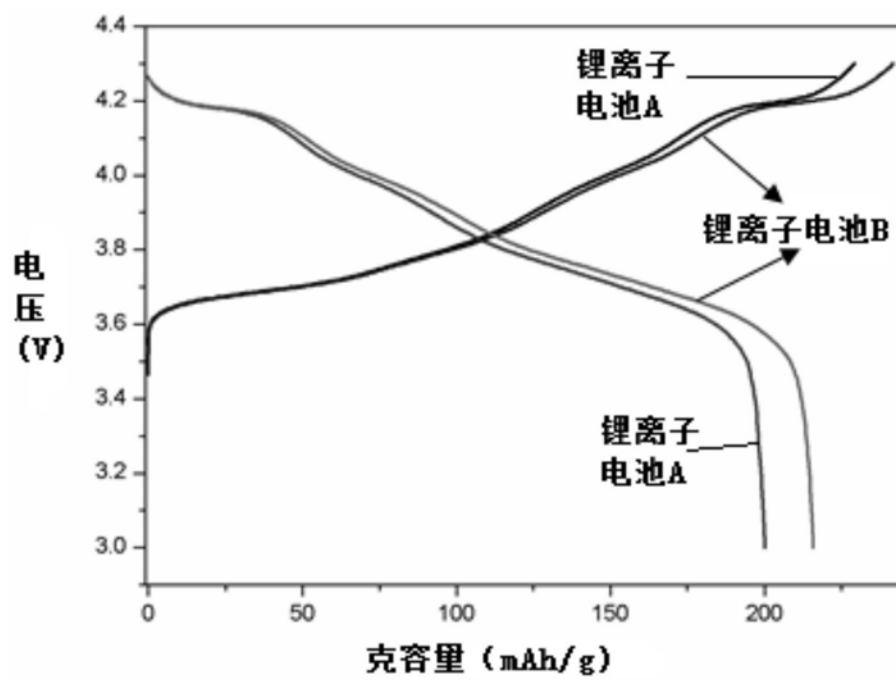


图7