

## 一种氧化钒复合高镍三元正极材料及其制备方法和应用

### 技术领域

本发明涉及锂离子电池材料技术领域，具体涉及一种氧化钒复合高镍三元正极材料及其制备方法和应用。

### 背景技术

新能源电动汽车产业的迅速发展对锂离子电池的容量和高倍率放电等性能提出了更高的要求。三元正极材料的比容量大、能量密度高，是当前研究的热点，其实际放电比容量可高于  $200\text{mAhg}^{-1}$ ，被广泛认为是高能量密度动力锂离子电池的首选。在三元材料中，Ni 含量主要影响电池能量密度，Co 含量主要影响电池可逆比容量，Mn 含量主要影响结构稳定性。然而，高 Ni 含量和低 Co、Mn 含量不仅造成制备困难，而且导致循环性能和倍率性能的恶化。此外，随着 Ni 含量的增加，三元材料的热分解温度降低，放热量增加。在相同电位下，高镍三元正极材料脱出的锂比低镍三元正极材料更多，导致  $\text{Ni}^{4+}$  含量高， $\text{Ni}^{4+}$  具有强氧化性易被还原成  $\text{Ni}^{3+}$ ，从而氧化电解液产生氧气，使材料的稳定性变差，给实际应用带来隐患。因此，提高循环稳定性和安全性对于三元正极材料的大规模应用具有重要意义。

### 发明内容

有鉴于此，本发明旨在提供一种氧化钒复合高镍三元正极材料及其制备方法和应用以解决上述问题。本发明的技术方案为：

第一个方面，本发明提供一种氧化钒复合高镍三元正极材料的制备方法，包括以下步骤：

(1) 将偏钒酸铵与高镍三元正极材料混合后研磨均匀；

(2) 将研磨混合物进行煅烧处理，即得。

进一步地，所述步骤（1）中偏钒酸铵和高镍三元正极材料的质量比为（0.01~0.1）：1。

优选地，所述步骤（1）中偏钒酸铵和高镍三元正极材料的质量比为 0.1：1。

进一步地，所述高镍三元正极材料结构通式为  $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_{1-b-c}\text{O}_{2a}$ ，其中  $0 < a < 2$ ， $0 < b < 1$ ， $0 < c < 1$ 。

优选地，所述高镍三元正极材料为  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  和  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 。

可选地，所述步骤（1）中研磨采用球磨方式，控制参数为：球磨转速 300~500rpm，时间为 1~2h。

进一步地，所述步骤（2）中煅烧处理的控制参数为：氧气气氛下梯度升温至恒温煅烧，其中升温速度为 3~5℃/min，恒温煅烧温度为 400~500℃，恒温时间为 4~6h。

优选地，所述步骤（2）中煅烧处理的控制参数为：氧气气氛下梯度升温至恒温煅烧，其中升温速度为 5℃/min，恒温煅烧温度为 500℃，恒温时间为 4h。

第二个方面，本发明提供一种氧化钒复合高镍三元正极材料，是通过上述制备方法获得。

第三个方面，本发明提供上述制备方法获得的氧化钒复合高镍三元正极材料或者上述氧化钒复合高镍三元正极材料在制备锂离子电池中的应用。

第四个方面，本发明提供一种锂离子电池，包括上述制备方法获得的氧化钒复合高镍三元正极材料或者上述氧化钒复合高镍三元正极材料。

本发明的有益效果是：本发明的氧化钒复合高镍三元正极材料的制备方法工艺过程简单可控，条件温和，实用性强，2步过程即得，组装而成的锂离子电池具有较高循环稳定性，大大提升了高镍三元正极材料的工业化前景和在锂离子电池上的应用规模。

## 附图说明

图 1 是本发明实施例 1 和对比例 1 制备的三元正极材料的 X 射线衍射图谱。

图 2 是本发明实施例 1、2 制备的氧化钒复合高镍三元正极材料和对比例 1、2 所述的高镍三元正极材料的 SEM 图，其中，(a) 为对比例 1 的 SEM 图，(b) 为对比例 2 的 SEM 图，(c) 为实施例 1 的 SEM 图，(d) 为实施例 2 的 SEM 图。

图 3 是本发明实施例 1 制备的氧化钒复合高镍三元正极材料的 EDS 元素分布图。

图 4 是本发明实施例 1、2 和对比例 1、2 制备的三元正极材料组装成的扣式电池在 1C ( $200\text{mA g}^{-1}$ ) 时的恒流充放电曲线。

## 具体实施方式

在本发明的描述中，需要说明的是，实施例中未注明具体条件者，按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市售购买获得的常规产品。

下面结合附图和具体的实施例对本发明做进一步详细说明，所述是对本发明的解释而不是限定。

本发明实施例采用的高镍三元正极材料为  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$  和  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ，这两种材料的制备过程如下：

(1) 分别按摩尔比为 8:1:1 和 8.5:1:0.5 称取  $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ，倒入两个四颈烧瓶中，分别将 200ml 去离子水倒进四颈烧瓶，使镍、钴、锰三种金属盐溶于去离子水。

(2) 将一定量的氨水作为缓释剂加入四颈烧瓶，并通入氩气。随后按 1 滴每秒的速度向四颈烧瓶内滴入 NaOH 溶液，并控制 pH 值在 11-12 之间，保持 250r/min 左右的转速机械搅拌 12 小时。

(3) 完成后停氩气、停搅拌器，进行抽滤，将 pH 洗到 9-10 之间。

(4) 将产物放进真空干燥箱，设置温度 80℃、时间 12 小时，得到前驱体  $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$  和  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 。

(5) 将锂盐  $\text{LiCO}_3$  和前驱体  $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$  按摩尔质量比为 1: 1.06 混合，放入研钵中研磨 30 分钟至颗粒均匀。

(6) 研磨好后放入坩埚，装入通氧气的管式炉中煅烧，设置以 5℃/min 的速度升温至 750℃，保温 4h，继续以 1℃/min 的速率升温达到 845℃，保温 18h，保温时间结束后自然降温，制备得到高镍正极材料  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  和  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 。

### 实施例 1

本实施例提供一种氧化钒复合高镍三元正极材料的制备方法，包括以下步骤：

(1) 将 1g 高镍三元正极材料  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  与 0.05g 的偏钒酸铵均匀混合，通过球磨充分混合 1h，其中球磨机的转速为 400 转/分钟。

(2) 然后将球磨后的材料放入管式炉中，在氧气气氛下升温至 450℃ 烧结 6h，升温速率是 5℃/min，得到氧化钒复合的锂离子电池高镍三元正极材料。

本实施例获得的正极材料的 X 射线衍射图谱如图 1 所示，主要衍射峰与高镍三元正极材料的衍射峰峰位一致，氧化钒复合以后，衍射峰未发生明显移动，说明氧化钒复合并没有改变其晶体结构。其 SEM 如图 2(c)所示。由图 2 可以看出，与未复合氧化钒的锂离子电池高镍三元正极材料相比，氧化钒复合并导致高镍三元材料由圆球状变成不规则颗粒。图 3 是实施例 1 制备的氧化钒复合高镍三元正极材料的 EDS 元素分布图，可以明显看出材料中由钒元素存在。将本实施例制备的氧化钒复合的高镍三元材料作为活性物质，与导电炭黑和溶于有机溶剂 NMP 的 PVDF 按照质量比 7:2:1 的比例混合均匀磁力搅拌 6 小时得到正极材料浆料。将浆料涂覆与铝箔上，厚度控制在 150μm 左右，经真空干燥处理后得到正极片。以锂片为负极，1M 的六氟磷酸锂为电解液组装成 2025 型扣式

电池。循环性能表征如图 4 所示，从图中可以看出以电流密度为  $200\text{mA g}^{-1}$  充放电时，首次放电比容量可达  $117.1\text{ mAh g}^{-1}$ ，50 次循环后放电比容量依然有  $77.8\text{ mAh g}^{-1}$ 。

### 实施例 2

本实施例提供一种氧化钒复合高镍三元正极材料的制备方法，包括以下步骤：

(1) 将 1g 高镍三元正极材料  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$  与 0.1g 的偏钒酸铵均匀混合，通过球磨充分混合 1h，其中球磨机的转速为 400 转/分钟。

(2) 然后将球磨后的材料放入管式炉中，在氧气气氛下升温至  $500^\circ\text{C}$  烧结 4h，升温速率是  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ，得到氧化钒复合的锂离子电池高镍三元正极材料，其 SEM 如图 2(d)所示。。

制备电极和组装电池的过程同实施例 1。以电流密度为  $200\text{mA g}^{-1}$  充放电时，首次放电比容量可达  $138.7\text{ mAh g}^{-1}$ ，50 次循环后放电比容量依然有  $126.7\text{ mAh g}^{-1}$ 。

### 实施例 3

本实施例提供一种氧化钒复合高镍三元正极材料的制备方法，包括以下步骤：

(1) 将 1g 高镍三元正极材料  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  与 0.05g 的偏钒酸铵均匀混合，通过球磨充分混合 1h，其中球磨机的转速为 400 转/分钟。

(2) 然后将球磨后的材料放入管式炉中，在氧气气氛下升温至  $400^\circ\text{C}$  烧结 6h，升温速率是  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ，得到氧化钒复合的锂离子电池高镍三元正极材料。

制备电极和组装电池的过程同实施例 1。以电流密度为  $200\text{mA g}^{-1}$  充放电时，首次放电比容量可达  $110.4\text{ mAh g}^{-1}$ ，50 次循环后放电比容量依然有  $72.7\text{ mAh g}^{-1}$ 。

### 实施例 4

本实施例提供一种氧化钒复合高镍三元正极材料的制备方法，包括以下步骤：

(1) 将 1g 高镍三元正极材料  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  与 0.1g 的偏钒酸铵均匀混合，通过球磨充分混合 1h，其中球磨机的转速为 400 转/分钟。

(2) 然后将球磨后的材料放入管式炉中，在氧气气氛下升温至  $500^\circ\text{C}$  烧结 4h，升温速率是  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ，得到氧化钒复合的锂离子电池高镍三元正极材料。制备电极和组装电池的过程同实施例 1。以电流密度为  $200\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$  充放电时，首次放电比容量可达  $120.7\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，50 次循环后放电比容量依然有  $80.1\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

对比例 1

本对比例直接采用未处理的高镍三元正极材料组装扣式电池，高镍三元正极材料化学式为  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ，其 SEM 图 2(a) 如所示。制备电极和组装电池的过程同实施例 1。循环性能表征如图 4 所示，从图中可以看出以电流密度为  $200\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$  充放电时，首次放电比容量可达  $86.5\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，50 次循环后放电比容量仅为  $59.3\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

对比例 2

本对比例直接采用未处理的高镍三元正极材料组装扣式电池，高镍三元正极材料化学式为  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ ，其 SEM 如图 2(b) 所示。制备电极和组装电池的过程同实施例 1。以电流密度为  $200\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$  充放电时，首次放电比容量可达  $134.5\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，40 次循环后放电比容量仅有  $60.4\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

对比例 3

本对比例提供一种氧化钒复合高镍三元正极材料的制备方法，包括以下步骤：

(1) 将 1g 高镍正极材料  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  与 0.05g 的偏钒酸铵均匀混合，通过球磨充分混合 1h，其中球磨机的转速为 400 转/分钟。

(2) 然后将球磨后的材料放入管式炉中，在空气气氛下升温至  $300^\circ\text{C}$  烧结

4h，升温速率是  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，得到氧化钒复合的锂离子电池高镍三元正极材料。制备电极和组装电池的过程同实施例 1。以电流密度为  $200\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$  充放电时，首次放电比容量可达  $96.4\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ，50 次循环后放电比容量依然有  $55.2\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

### 对比例 4

本对比例提供一种氧化钒复合高镍三元正极材料的制备方法，包括以下步骤：

(1) 将 1g 高镍正极材料  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$  与 0.01g 的偏钒酸铵均匀混合，通过球磨充分混合 1h，其中球磨机的转速为 400 转/分钟。

(2) 然后将球磨后的材料放入管式炉中，在空气气氛下升温至  $300^{\circ}\text{C}$  烧结 4h，升温速率是  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，得到氧化钒复合的锂离子电池高镍三元正极材料。制备电极和组装电池的过程同实施例 1。以电流密度为  $200\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$  充放电时，首次放电比容量可达  $92.7\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ，50 次循环后放电比容量依然有  $52.5\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

### 对比例 5

本对比例提供一种氧化钒复合高镍三元正极材料的制备方法，包括以下步骤：

(1) 将 1g 高镍正极材料  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  与 0.1g 的偏钒酸铵均匀混合，通过球磨充分混合 1h，其中球磨机的转速为 400 转/分钟。

(2) 然后将球磨后的材料放入管式炉中，在空气气氛下升温至  $500^{\circ}\text{C}$  烧结 4h，升温速率是  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，得到氧化钒复合的锂离子电池高镍三元正极材料。制备电极和组装电池的过程同实施例 1。以电流密度为  $200\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$  充放电时，首次放电比容量仅为  $80.7\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ，50 次循环后放电比容量仅为  $20.1\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

综上，本发明的氧化钒复合高镍三元正极材料的制备方法工艺过程简单可控，条件温和，实用性强，2 步过程即得，组装而成的锂离子电池具有较高循环稳定性，大大提升了高镍三元正极材料的工业化前景和在锂离子电池上的应用规模。

## 说明书

---

以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式，其描述较为具体和详细，但并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是，对于本领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明构思的前提下，还可以做出若干变形和改进，这些都属于本发明的保护范围。因此，本发明的保护范围应以所附权利要求为准。