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200mAhg-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Ni4+含量高，Ni4+具有强氧化性易被还原成Ni3+，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LiaNibCocMn1-b-cO2a，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LiNi0.8Co0.1Mn0.1O2和LiNi0.85Co0.1Mn0.05O2。

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（200mAg-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LiNi0.85Co0.1Mn0.05O2和LiNi0.8Co0.1Mn0.1O2，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MnSO4∙H2O、CoSO4∙H2O、NiSO4∙H2O，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Ni0.8Co0.1Mn0.1(OH)2和LiNi0.85Co0.1Mn0.05(OH)2。

（5）将锂盐LiCO3和前驱体Ni0.8Co0.1Mn0.1(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LiNi0.8Co0.1Mn0.1O2和LiNi0.85Co0.1Mn0.05O2。

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LiNi0.8Co0.1Mn0.1O2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200mAg-1充放电时，首次放电比容量可达117.1 mAhg-1，50次循环后放电比容量依然有77.8 mAhg-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LiNi0.85Co0.1Mn0.05O2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℃烧结4h，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, 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200mAg-1充放电时，首次放电比容量可达138.7 mAhg-1，50次循环后放电比容量依然有126.7 mAhg-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LiNi0.8Co0.1Mn0.1O2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℃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。

制备电极和组装电池的过程同实施例1。以电流密度为200mAg-1充放电时，首次放电比容量可达110.4 mAhg-1，50次循环后放电比容量依然有72.7 mAhg-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LiNi0.8Co0.1Mn0.1O2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℃烧结4h，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。制备电极和组装电池的过程同实施例1。以电流密度为200mAg-1充放电时，首次放电比容量可达120.7 mAhg-1，50次循环后放电比容量依然有80.1 mAhg-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LiNi0.8Co0.1Mn0.1O2，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200mAg-1充放电时，首次放电比容量可达86.5 mAhg-1，50次循环后放电比容量仅为59.3 mAhg-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LiNi0.85Co0.1Mn0.05O2，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200mAg-1充放电时，首次放电比容量可达134.5 mAhg-1，40次循环后放电比容量仅有60.4 mAhg-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LiNi0.8Co0.1Mn0.1O2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℃烧结4h，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。制备电极和组装电池的过程同实施例1。以电流密度为200mAg-1充放电时，首次放电比容量可达96.4 mAhg-1，50次循环后放电比容量依然有55.2 mAhg-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LiNi0.8Co0.1Mn0.1O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℃烧结4h，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。

制备电极和组装电池的过程同实施例1。以电流密度为200mAg-1充放电时，首次放电比容量可达92.7 mAhg-1，50次循环后放电比容量依然有52.5 mAhg-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LiNi0.8Co0.1Mn0.1O2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℃烧结4h，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。制备电极和组装电池的过程同实施例1。以电流密度为200mAg-1充放电时，首次放电比容量仅为80.7 mAhg-1，50次循环后放电比容量仅为20.1 mAhg-1。

综上，本发明的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。

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，本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。



图1

E:\study\文章\专利\2\SEMn.tif

图2

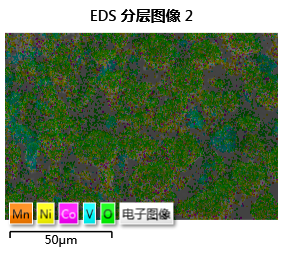


图3



图4

1、一种氧化钒复合高镍三元正极材料的制备方法，其特征在于：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。

2、根据权利要求1所述的一种氧化钒复合高镍三元正极材料的制备方法，其特征在于：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。

3、根据权利要求1或2所述的一种氧化钒复合高镍三元正极材料的制备方法，其特征在于：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。

4、根据权利要求3所述的一种氧化钒复合高镍三元正极材料的制备方法，其特征在于：所述高镍三元正极材料结构通式为LiaNibCocMn1-b-cO2a，其中0﹤a﹤2，0﹤b﹤1，0﹤c﹤1。

5、根据权利要求1所述的一种氧化钒复合高镍三元正极材料的制备方法，其特征在于：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。

6、根据权利要求1所述的一种氧化钒复合高镍三元正极材料的制备方法，其特征在于：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。

7、根据权利要求1或6所述的一种氧化钒复合高镍三元正极材料的制备方法，其特征在于：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。

8、一种氧化钒复合高镍三元正极材料，其特征在于：是通过权利要求1~7任意一项所述的制备方法获得。

9、权利要求1~7任意一项所述的制备方法获得的氧化钒复合高镍三元正极材料或者权利要求8所述的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。

10、一种锂离子电池，其特征在于：包括权利要求1~7任意一项所述的制备方法获得的氧化钒复合高镍三元正极材料或者权利要求8所述的氧化钒复合高镍三元正极材料。

本发明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，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。该氧化钒复合高镍三元正极材料应用于制备锂离子电池，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。此外，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。

