



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111435747 B

(45) 授权公告日 2022. 11. 22

(21) 申请号 202010054735.8

H01M 4/505 (2010.01)

(22) 申请日 2020.01.17

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 111435747 A

审查员 张雪

(43) 申请公布日 2020.07.21

(73) 专利权人 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 乔齐齐 江卫军 许鑫培 施泽涛
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

专利代理师 尚伟净

(51) Int. Cl.

H01M 4/62 (2006.01)

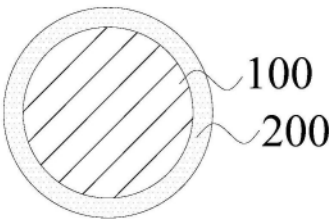
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

无钴层状正极材料及其制备方法、锂离子电池

(57) 摘要

本发明提出了无钴层状正极材料及其制备方法、锂离子电池。该无钴层状正极材料为核壳结构,且形成核壳结构的外壳的材料包括氮化钛,形成核壳结构的内核的材料不包括钴且为单晶结构。本发明所提出的无钴层状正极材料,在不含钴的内核表面包覆高导电性的氮化钛,降低正极材料的价格成本的同时,还可使正极材料的倍率性能提升,从而使无钴正极材料的倍率性能更好。



1. 一种无钴层状正极材料,其特征在于,所述无钴层状正极材料为核壳结构,且形成所述核壳结构的外壳的材料包括氮化钛,形成所述核壳结构的内核的材料为单晶结构,

其中,形成所述内核的材料为 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$,其中, $0.55 \leq x \leq 0.95$, $0.05 \leq y \leq 0.45$;形成所述内核的材料颗粒尺寸为1~5微米;

在所述核壳结构中,所述氮化钛的含量为0.13~0.39% (wt);所述氮化钛的颗粒尺寸为50~500nm,包覆有氮化钛的无钴层状正极材料的比表面积为 $0.1 \sim 0.8 \text{ m}^2/\text{g}$,残碱含量小于或等于0.5%,pH小于或等于12,且所述包覆有氮化钛的无钴层状正极材料在1C倍率循环50周后容量保持率高于99%。

2. 一种制备权利要求1所述的无钴层状正极材料的方法,其特征在于,包括:

提供内核材料,其中,所述内核材料不包括钴且为单晶结构;

在所述内核材料的表面包覆钛的化合物,其中,所述钛的化合物中为四价钛;

将所述包覆后的所述内核材料进行氨气处理,以获得包覆有氮化钛的所述无钴层状正极材料。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,所述提供内核材料的步骤包括:

对前驱体混合物进行煅烧处理,以获得所述内核材料,其中,前驱体混合物包括锂的前驱体和镍锰的前驱体,且所述煅烧处理为800~1000摄氏度下10~15小时。

4. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,所述钛的化合物包括二氧化钛和钛酸四丁酯中的至少一种。

5. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,所述包覆的高温处理为400~700摄氏度下4~8小时;所述氨气处理为400~700摄氏度下3~5小时。

6. 一种锂离子电池,其特征在于,包括正极、电解质和负极,其中,所述正极由权利要求1所述的无钴层状正极材料形成。

无钴层状正极材料及其制备方法、锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池正极材料技术领域,具体的,本发明涉及无钴层状正极材料及其制备方法、锂离子电池。

背景技术

[0002] 目前,三元正极材料在锂离子动力电池的应用越来越广泛。传统的三元正极材料中一般都含钴,而钴元素在三种元素中的价格是最高的,会导致三元正极材料的价格相对于 LiFePO_4 、 LiMn_2O_4 等其他正极材料明显高很多。所以,三元正极材料向着低钴化甚至无钴化方向发展。

[0003] 虽然,无钴层状正极材料具有较高的容量和较低的成本,但是,无钴化反而使正极材料的导电性下降,进而影响到材料的倍率性能。

发明内容

[0004] 本发明是基于发明人的下列发现而完成的:

[0005] 本发明的发明人针对无钴正极材料存在导电性差、倍率性能差的技术问题,而提供了一种表面包覆有高导电性氮化钛的正极材料,不仅能提高无钴材料的表面导电性,同时还能降低无钴材料的表面阻抗,从而提高无钴材料的循环和倍率等电性能。

[0006] 在本发明的第一方面,本发明提出了一种无钴层状正极材料。

[0007] 根据本发明的实施例,所述无钴层状正极材料为核壳结构,且形成所述核壳结构的外壳的材料包括氮化钛,形成所述核壳结构的内核的材料不包括钴且为单晶结构。

[0008] 本发明实施例的无钴层状正极材料,在不含钴的内核表面包覆高导电性的氮化钛,降低正极材料的价格成本的同时,还可使正极材料的倍率性能提升,从而使无钴正极材料的倍率性能更好。

[0009] 另外,根据本发明上述实施例的无钴层状正极材料,还可以具有如下附加的技术特征:

[0010] 根据本发明的实施例,形成所述内核的材料为 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$,其中, $0.55 \leq x \leq 0.95$, $0.05 \leq y \leq 0.45$ 。

[0011] 根据本发明的实施例,形成所述内核的材料颗粒尺寸为1~5微米。

[0012] 根据本发明的实施例,所述氮化钛的颗粒尺寸为50~500nm。

[0013] 根据本发明的实施例,所述核壳结构中,所述氮化钛的含量为0.13~0.39% (wt)。

[0014] 在本发明的第二方面,本发明提出了一种制备无钴层状正极材料的方法。

[0015] 根据本发明的实施例,所述方法包括:提供内核材料,且所述内核材料不包括钴;在所述内核材料的表面包覆钛的化合物,其中,所述钛的化合物中为四价钛;将所述包覆后的所述内核材料进行氨气处理,以获得包覆有氮化钛的所述无钴层状正极材料。

[0016] 采用本发明实施例的制备方法,先在内核材料表面包覆四价钛的化合物,再在氨气中处理成氮化钛的外壳,如此,在无钴内核材料的表面包覆上高导电性的氮化钛外壳,从

而可使制备出的无钴层状正极材料的电性能更好,并且,该制备方法步骤简单且具有批量化生产的潜力。

[0017] 另外,根据本发明上述实施例的方法,还可以具有如下附加的技术特征:

[0018] 根据本发明的实施例,所述提供内核材料的步骤包括:对前驱体混合物进行煅烧处理,以获得所述内核材料,其中,前驱体混合物包括锂的前驱体和镍锰的前驱体,且所述煅烧处理为800~1000摄氏度下10~15小时。

[0019] 根据本发明的实施例,所述钛的化合物包括二氧化钛和钛酸四丁酯中的至少一种。

[0020] 根据本发明的实施例,所述包覆的高温处理为400~700摄氏度下4~8小时。

[0021] 根据本发明的实施例,所述氨气处理为400~700摄氏度下3~5小时。

[0022] 在本发明的第三方面,本发明提出了一种锂离子电池。

[0023] 根据本发明的实施例,所述锂离子电池包括正极、电解质和负极,其中,所述正极由上述的无钴层状正极材料形成。

[0024] 本发明实施例的锂离子电池,其正极由成本更低且倍率性能更好的无钴层状正极材料形成,从而使该锂离子电池的价格降低而电化学性能更好。本领域技术人员能够理解的是,前面针对无钴层状正极材料所描述的特征和优点,仍适用于该锂离子电池,在此不再赘述。

[0025] 本发明的附加方面和优点将在下面的描述中部分给出,部分将从下面的描述中变得明显,或通过本发明的实践了解到。

附图说明

[0026] 本发明的上述的方面结合下面附图对实施例的描述进行解释,其中:

[0027] 图1是本发明一个实施例的具有核壳结构的无钴层状正极材料的截面结构示意图;

[0028] 图2是本发明一个实施例的无钴层状正极材料包覆前(a)(b)和包覆后(c)(d)的电镜照片;

[0029] 图3是本发明一个实施例的无钴层状正极材料包覆前后的首周充放电曲线;

[0030] 图4是本发明一个实施例的无钴层状正极材料包覆前后的循环保持率对比;

[0031] 图5是本发明一个实施例的无钴层状正极材料包覆前后的不同倍率的放电比容量对比。

具体实施方式

[0032] 下面详细描述本发明的实施例,本技术领域人员会理解,下面实施例旨在用于解释本发明,而不应视为对本发明的限制。除非特别说明,在下面实施例中沒有明确描述具体技术或条件的,本领域技术人员可以按照本领域内的常用的技术或条件或按照产品说明书进行。

[0033] 在本发明的一个方面,本发明提出了一种无钴层状正极材料。

[0034] 根据本发明的实施例,参考图1,无钴层状正极材料为核壳结构,且形成核壳结构的外壳200的材料包括氮化钛,形成核壳结构的内核100的材料不包括钴且为单晶结构。本

发明的发明人在研究过程中发现,锂离子动力电池的三元正极材料,随着低钴化的发展虽然成本有所降低,但是,钴的含量越低则正极材料的导电性也会随之下降,而导致倍率性能变差。所以,发明人在无钴的内核100表面包覆一层氮化钛(TiN)的外壳200,可显著地增加无钴层状正极材料的导电性,从而使无钴正极材料的倍率性能更好。

[0035] 在本发明的一些实施例中,形成内核100的材料可以为 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$,其中, $0.55 \leq x \leq 0.95$, $0.05 \leq y \leq 0.45$,具体例如 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$,如此,不含钴(Co)的内核材料,可使无钴层状正极材料的容量更高且成本价格更低,从而更利于商业化的应用。

[0036] 在本发明的一些实施例中,形成内核100的材料颗粒尺寸可以为1~5微米,如此,采用上述尺寸的单晶结构,可在后期循环充放电过程中的收缩和膨胀不会像多晶颗粒那样产生新晶界界面或发生副反应,从而使无钴层状正极材料的循环稳定性更好。具体的,可以参考图2的(a)和(b),包覆前的内核材料表面比较光滑,且颗粒尺寸在1~5微米之间;参考图2的(c)和(d),包覆后的正极材料表面明显存在包覆物。

[0037] 在本发明的一些实施例中,形成外壳200的氮化钛材料的颗粒尺寸可以为50~500nm,具体例如100nm以下,如此,可在内核100的外表面更均匀地包覆上高导电性的氮化钛,从而使无钴层状正极材料的循环稳定性更好。

[0038] 在本发明的一些实施例中,在核壳结构中,氮化钛(TiN)的含量为0.13~0.39%(wt),即钛的添加量可以为0.10~0.30%(wt),如此,只需在无钴层状正极材料的表面包覆千分之一到千分之四的氮化钛外壳,即可使首周充放电比容量都提高3%、1C倍率循环50周后容量保持率高于99%,且2C和4C倍率下的放电比容量提升10%以上。

[0039] 具体的,以 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 作为无钴单晶正极材料,其首次充放电曲线可以参考图3,包覆前的正极材料0.1C的首周充电和放电的比容量分别为200.5和173.3mAh/g,其首次效率为86.4%,而包覆后的材料0.1C的首周充电和放电的比容量分别为207.5和185.0mAh/g,其首次效率为89.2%,说明包覆氮化钛的包覆有利于提高无钴层状正极材料的容量和首次效率。

[0040] 此外,在25℃下以0.5C或1C的倍率且电压为3.0-4.3V,包覆前后的循环性能对比可以参考图4,包覆前的材料在1C的倍率下循环50周后的容量保持率为96.9%,而包覆后的材料在1C的倍率下循环50周后的容量保持率为99.3%,说明氮化钛的包覆层避免了无钴层状正极材料与电解液的接触,减少其与电解液之间的副反应,从而使循环性能提高了2.4%。

[0041] 而且,包覆前后的倍率性能可以参考图5,对于2C的倍率,包覆前的正极材料放电比容量仅为143mAh/g,包覆后的材料放电比容量达到157mAh/g,而对于4C的倍率,包覆前的材料放电比容量仅为132mAh/g,包覆后的材料放电比容量达到146mAh/g,说明氮化钛导电性良好,可以提高无钴层状正极的电化学活性,从而使材料的倍率性能提升10%以上。

[0042] 综上所述,根据本发明的实施例,本发明提出了一种无钴层状正极材料,在不含钴的内核表面包覆高导电性的氮化钛,降低正极材料的价格成本的同时,还可使正极材料的倍率性能提升,从而使无钴正极材料的倍率性能更好。

[0043] 在本发明的另一个方面,本发明提出了一种制备无钴层状正极材料的方法。根据本发明的实施例,该制备方法包括:

[0044] S100:提供内核材料。

[0045] 在该步骤中,提供内核材料,且内核材料不包括钴(Co)。其中,步骤S100可以为,对前驱体混合物进行煅烧处理,以获得内核材料,其中,前驱体混合物包括锂(Li)的前驱体和镍(Ni) 锰(Mn)的前驱体,且煅烧处理可以是在800~1000摄氏度下10~15小时。

[0046] 在本发明的一些实施例中,锂的前驱体可以选择氢氧化锂(LiOH)或碳酸锂(Li_2CO_3)等锂盐,而镍锰的前驱体可以选择 $\text{Ni}_x\text{Mn}_y(\text{OH})_2$,其中, $0.55 \leq x \leq 0.95$, $0.05 \leq y \leq 0.45$,如此,形成不含钴的内核材料 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$,具体例如 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$,从而可使无钴层状正极材料的容量更高的同时,制备成本和价格都更低。

[0047] 具体的,可以将LiOH或 Li_2CO_3 和 $\text{Ni}_x\text{Mn}_y(\text{OH})_2$ ($0.55 \leq x \leq 0.95$, $0.05 \leq y \leq 0.45$)采用高速混合设备进行混合,其中,转速在800~900rpm,混合时间在5~20分钟;将上述混合物在窑炉中焙烧,温度在800~1000℃,时间10-15小时,气氛为 O_2 且 O_2 浓度大于90%;并将烧结后的物料通过对辊破碎和机械粉碎,将粉碎后的物料过300~400目筛,即可获得内核材料。

[0048] S200:在内核材料的表面包覆钛的化合物。

[0049] 在该步骤中,在内核材料的表面包覆钛的化合物,其中,钛的化合物中为四价钛(Ti^{4+})。在本发明的一些实施例中,钛的化合物可以包括二氧化钛和钛酸四丁酯中的至少一种。在一些具体事例中,钛的化合物可以选择二氧化钛(TiO_2),如此,选择来源广泛且成本较低的氧化钛作为包覆材料,可使无钴层状正极材料的制备成本更低,且包覆的外壳层更均匀。

[0050] 具体的,可以先将步骤S100的粉碎过筛后的物料与 TiO_2 混合,其中,Ti的包覆含量为0.10~0.30% (wt),转速在800~950rpm,混合时间在5~50分钟,然后将混合料在400~700度高温处理4-8小时,即可获得包覆后的产品。

[0051] S300:将包覆后的内核材料进行氨气处理,以获得包覆有氮化钛的无钴层状正极材料。

[0052] 在该步骤中,将包覆后的内核材料进行氨气处理,以获得包覆有氮化钛的无钴层状正极材料。氨气作为还原性气体,可以将正极材料不稳定的 Ni^{3+} 还原成稳定的 Ni^{2+} ,提高材料结构稳定性,同时,在高温条件下 NH_3 还可以将正极材料表面进行氮化,氮化后材料表面导电性提高,耐热性和耐腐蚀性显著提高。

[0053] 具体的,可以将步骤S200包覆后的产品在氨气中处理,其中,温度为400~700度,时间为3~5小时,自然冷却;最后,将包覆氮化钛的材料进行300~400目筛分得到最终产品。在本发明的一些实施例中,包覆有氮化钛的无钴层状正极材料的比表面积可以在 $0.1 \sim 0.8 \text{ m}^2/\text{g}$,残碱含量小于等于0.5%,且pH不大于12。

[0054] 综上所述,根据本发明的实施例,本发明提出了一种制备方法,先在内核材料表面包覆四价钛的化合物,再在氨气中处理成氮化钛的外壳,如此,在无钴内核材料的表面包覆上高导电性的氮化钛外壳,从而可使制备出的无钴层状正极材料的电性能更好,并且,该制备方法步骤简单且具有批量化生产的潜力。

[0055] 在本发明的另一个方面,本发明提出了一种锂离子电池。根据本发明的实施例,锂离子电池包括正极、电解质和负极,其中,正极由上述的无钴层状正极材料形成。需要说明的是,锂离子电池除了包括正极、电解质和负极以外,还包括其他必要的组成和结构,具体例如外壳、电极引出端等,本领域技术人员可根据该锂离子电池的具体设计要求进行相应地选择补充,在此不再赘述。

[0056] 本发明实施例的锂离子电池,其正极由成本更低且倍率性能更好的无钴层状正极材料形成,从而使该锂离子电池的价格降低而电化学性能更好。本领域技术人员能够理解的是,前面针对无钴层状正极材料所描述的特征和优点,仍适用于该锂离子电池,在此不再赘述。

[0057] 在本发明的描述中,需要理解的是,术语“第一”、“第二”仅用于描述目的,而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量。由此,限定有“第一”、“第二”的特征可以明示或者隐含地包括至少一个该特征。在本发明的描述中,“多个”的含义是至少两个,例如两个,三个等,除非另有明确具体的限定。

[0058] 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。

[0059] 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。

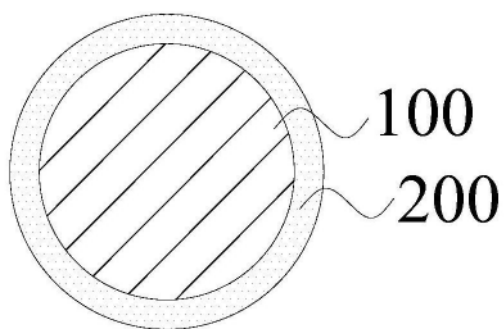


图1

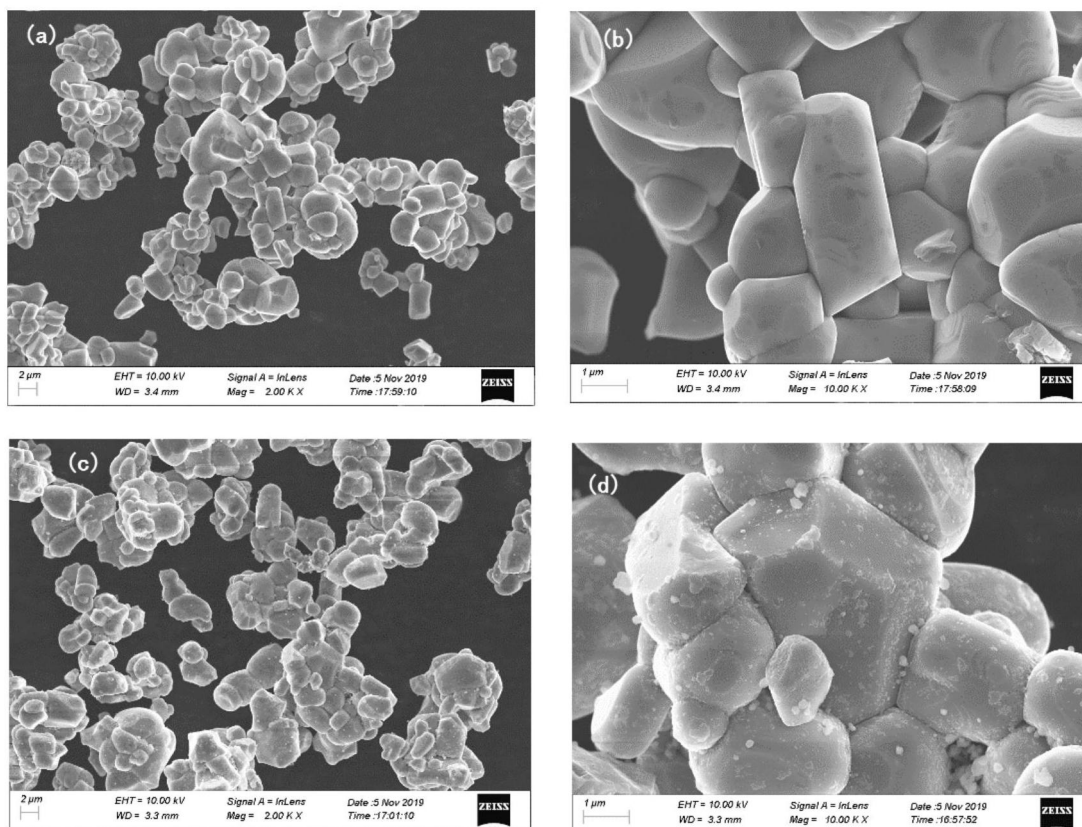


图2

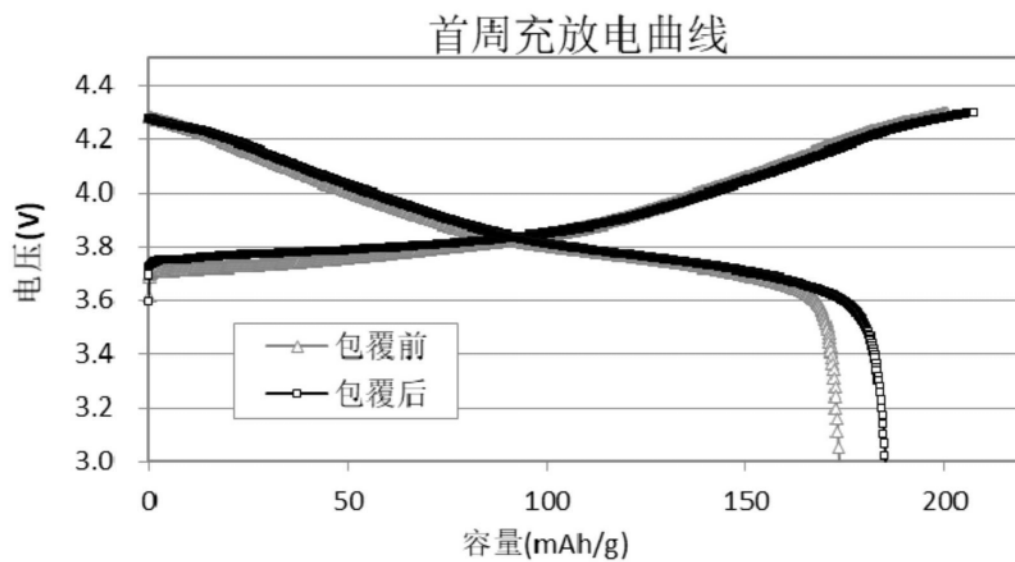


图3

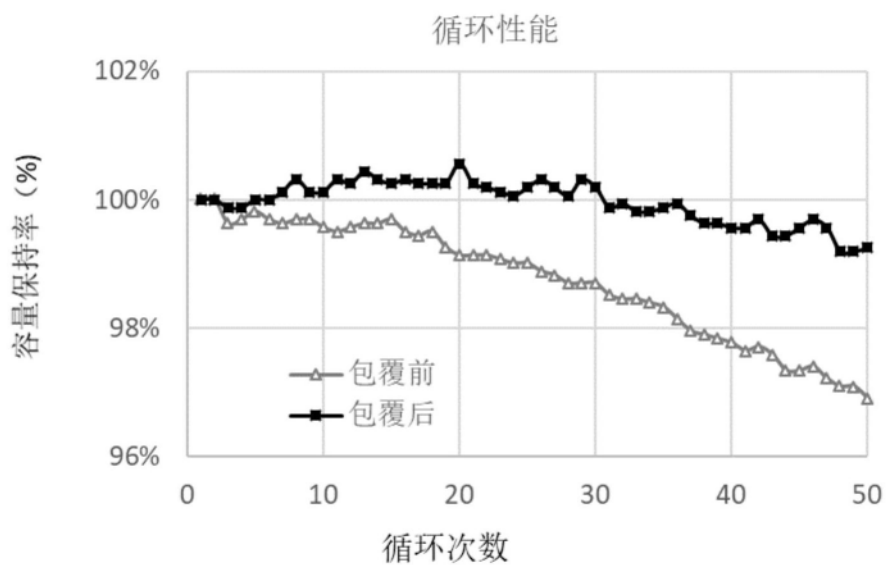


图4

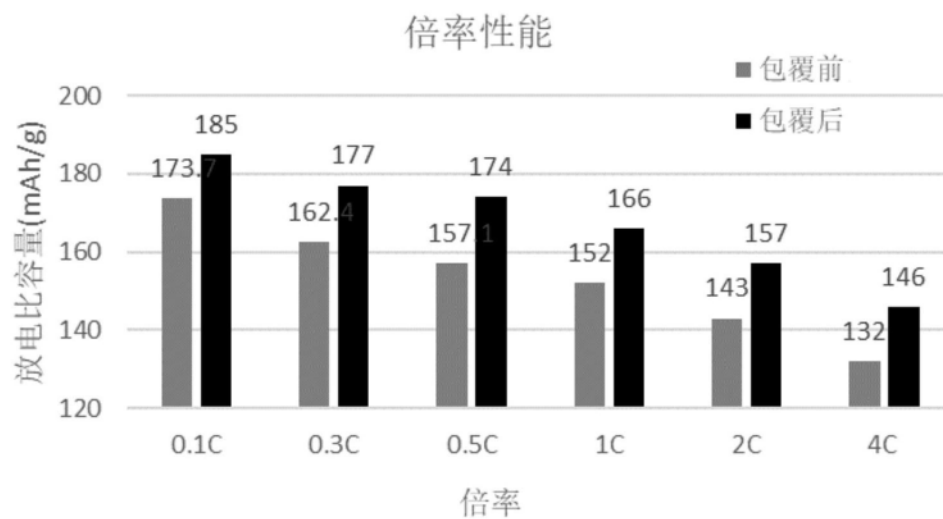


图5