



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107492643 A

(43)申请公布日 2017. 12. 19

(21)申请号 201710640781.4

H01M 4/1391(2010.01)

(22)申请日 2017.07.31

H01M 4/04(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

(71)申请人 三峡大学

地址 443002 湖北省宜昌市大学路8号

申请人 湖北宇隆新能源有限公司

(72)发明人 张露露 王吉青 蒋隆荣 杨学林

(74)专利代理机构 宜昌市三峡专利事务所

42103

代理人 蒋悦

(51) Int. Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 4/131(2010.01)

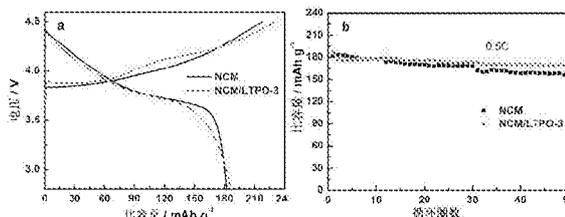
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种磷酸钛锂包覆LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂正极材料及其制备方法

(57)摘要

本发明提供一种磷酸钛锂包覆镍钴锰酸锂LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂正极材料及其制备方法,将用共沉淀法制备的羟基镍钴锰Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}(OH)₂前驱体与碳酸锂Li₂CO₃在无水乙醇介质中球磨,干燥后所得粉末于马弗炉中煅烧,冷却后过筛得到镍钴锰酸锂LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂正极材料;将LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂在无水乙醇和丙酮混合溶液中超声分散均匀后,加入钛酸四丁酯C₁₆H₃₆O₄Ti,搅拌60分钟,然后缓慢滴加10 mL去离子水,搅拌60分钟,最后加入磷酸二氢氨NH₄H₂PO₄、氢氧化锂LiOH·H₂O搅拌9小时;过滤、洗涤、干燥,得到粉末在马弗炉中进行烧结,冷却后过筛得到磷酸钛锂LiTi₂(PO₄)₃包覆的LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂三元正极材料。



1. 一种磷酸钛锂包覆 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 三元正极材料的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 共沉淀法制备的羟基镍钴锰 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 前驱体与碳酸锂 Li_2CO_3 在无水乙醇介质中球磨4~6小时后,转移到50℃烘箱中干燥8~12小时;

(2) 所得粉末于马弗炉中进行烧结,过筛后得到 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料;

(3) 将 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 在无水乙醇和丙酮混合溶液中超声分散均匀后,加入钛酸四丁酯 $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$,搅拌60~70分钟,然后滴加8~15 mL去离子水,搅拌60~70分钟,最后加入磷酸二氢氨 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、氢氧化锂 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 搅拌10~12小时;

(4) 过滤、洗涤、干燥,得到粉末在马弗炉中进行烧结,冷却后过筛得到磷酸钛锂 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 包覆的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 三元正极材料;

(5) 将磷酸钛锂 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 包覆的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料与乙炔黑、聚偏氟乙烯(PVDF)搅拌成浆料,涂布于铝箔上,经过干燥、冲膜和压膜制成磷酸钛锂 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 包覆的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料极片。

2. 根据权利要求1所述的磷酸钛锂包覆 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 三元正极材料,其特征在于:锂源、镍源、钴源、锰源的摩尔质量比为1.03~1.12 : 0.333 : 0.333 : 0.333,磷酸钛锂的包覆量为所取样品质量的0.1~3 wt.%。

3. 根据权利要求1所述的磷酸钛锂包覆 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 三元正极材料,其特征在于:锂源、镍源、钴源、锰源的摩尔质量比为1.06 : 0.333 : 0.333 : 0.333,磷酸钛锂的包覆量为步骤(3)所取 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 质量的2 wt.%。

4. 根据权利要求1所述的磷酸钛锂包覆 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 三元正极材料,其特征在于:该原材料包括锂源为碳酸锂 Li_2CO_3 、氢氧化锂 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、镍源为六水硫酸镍 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、钴源为七水硫酸钴 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、锰源为一水硫酸锰 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、磷源为磷酸二氢氨 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 或磷酸氢二铵 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、钛源为钛酸四丁酯 $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ 或二氧化钛 TiO_2 。

5. 根据权利要求1所述的磷酸钛锂包覆 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 三元正极材料的方法,其特征在于:步骤(2)中烧结在空气气氛中进行,先在400~500℃下烧结3~6小时,随后800~1000℃烧结10~14小时;步骤(4)中烧结在空气气氛中进行,在450~750℃下烧结4~10小时。

一种磷酸钛锂包覆 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种磷酸钛锂包覆 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料及其制备方法,属于电化学电源领域。

背景技术

[0002] 锂离子电池 (lithium-ion battery, LIB) 是继铅酸电池、镉镍电池以及镍氢电池之后新一代二次电池,具有工作电压高、比容量高、自放电小、循环寿命长、无记忆效应、无环境污染及工作温度范围宽等显著优点,被认为是高容量、大功率的新型储能装置,也是21世纪的绿色环保电源。目前已广泛应用于移动电话、笔记本电脑等便携式电子设备以及电动汽车中。目前,商品化的正极材料主要仍然是 LiCoO_2 ,然而,由于钴资源匮乏、价格昂贵、安全性差,且实际容量不理想,因此寻找高性价比的正极材料已是一个十分重要的研究课题。

[0003] 近年来,三元层状结构的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 由于具有比容量高、循环性能和热稳定性好、成本低、安全性好等优点而成为当今研究的热点。 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 综合了 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 三种材料的优点,其中Co可以减少阳离子混排,稳定材料层状结构,Ni可以提高材料容量,Mn不仅可以降低材料成本,还可以提高材料的安全性和稳定性,但是 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料也存在振实密度低、倍率性能不理想、循环性能不稳定等不足。发明专利“一种制备 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 三元正极材料的方法”(申请号:201710414860.3)公开了一种 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 三元正极材料的制备方法,其突出的特点在于以空气气氛中制备的前驱体制备了电化学性能优异的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料。但是,由该制备方法所得 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料的循环稳定性仍有进一步提升的空间。因此,本专利通过引入磷酸钛锂来包覆 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料,磷酸钛锂包覆层可减少 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 与电解液的接触,抑制活性物质与电解液之间副反应的发生,稳定材料结构,从而提高材料的循环稳定性;同时相比于其他的包覆材料,磷酸钛锂属于快离子导体,可以有效提高锂离子的扩散速率,提高 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的倍率性能。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种磷酸钛锂包覆三元层状正极材料(标记为NCM/LTPO, N、C、M、L、T、P、O分别代表镍、钴、锰、锂、钛、磷、氧)。所涉及的NCM/LTPO正极材料其合成原料为碳酸锂 Li_2CO_3 、氢氧化锂 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、六水硫酸镍 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、七水硫酸钴 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、一水硫酸锰 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、磷酸二氢氨 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 或磷酸氢二铵 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、钛酸四丁酯 $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ 或二氧化钛 TiO_2 。

[0005] 所述的锂源、镍源、钴源、锰源的摩尔质量比为1.03~1.12 : 0.333 : 0.333 : 0.333。

[0006] 所述的碳酸锂或氢氧化锂、六水硫酸镍、七水硫酸钴、一水硫酸锰、磷酸二氢氨、钛酸四丁酯或二氧化钛纯度均大于99%。

[0007] 具体制备方法为:

(1) 共沉淀法制备的羟基镍钴锰 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 前驱体与碳酸锂 Li_2CO_3 在无水乙醇介质中球磨4~6小时后,转移到 90°C 的烘箱中干燥10~12小时;

(2) 所得粉末于马弗炉中进行烧结,过筛后得到 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料;

(3) 将 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料在无水乙醇中超声分散均匀后,加入钛酸四丁酯 $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$,搅拌60~70分钟,然后缓慢滴加8~15 mL去离子水,搅拌60~70分钟,最后加入磷酸二氢氨 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、氢氧化锂 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 搅拌10~12小时;

(4) 过滤、洗涤、干燥,得到粉末在马弗炉中进行烧结,冷却后过筛得到磷酸钛锂 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 包覆的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 三元正极材料;

(5) 将磷酸钛锂 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 包覆的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料与乙炔黑、聚偏氟乙烯(PVDF)搅拌成浆料,涂布于铝箔上,经过干燥、冲膜和压膜制成磷酸钛锂 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 包覆的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料极片。

[0008] 所述的碳酸锂、六水硫酸镍、七水硫酸钴、一水硫酸锰的摩尔比为1.03~1.12 : 0.333 : 0.333 : 0.333,磷酸钛锂的包覆量为步骤(3)所取 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 质量的0.1~3 wt. %。

[0009] 进一步优选为碳酸锂、六水硫酸镍、七水硫酸钴、一水硫酸锰的摩尔比为1.06 : 0.333 : 0.333 : 0.333,磷酸钛锂的包覆量为步骤(3)所取 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 质量的2 wt. %。

[0010] 所述步骤(2)中烧结在空气气氛中进行,先以 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 烧结3~6小时,随后 $800\sim 1000^\circ\text{C}$ 烧结10~14小时;步骤(4)中烧结在空气气氛中进行,以 $450\sim 750^\circ\text{C}$ 烧结4~10小时。

[0011] 本发明所述的磷酸钛锂包覆三元层状正极材料(NCM/LTPO)有以下几个显著特点:

(1) 材料循环性能好(磷酸钛锂包覆层可有效减少基体与电解液的接触,抑制活性物质与电解液之间副反应的发生,提高材料的结构稳定性);

(2) 材料倍率容量高(快离子导体磷酸钛锂包覆层可显著提高锂离子的扩散速率)。

附图说明

[0012] 图1为比较例1中样品NCM和实施例3中样品NCM/LTPO在0.5C时的电化学性能图:(a)充放电曲线,(b)循环性能曲线。

[0013] 具体实施方式:

下面通过实施例和比较例的描述,进一步阐述本发明的实质性特点和优势。为描述方便,首先对比较例加以叙述,然后再描述实施例,与之比较,显示出本发明的效果。

[0014] 比较例1

通过共沉淀法得到三元正极材料的前驱体 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$,在前驱体中加入 Li_2CO_3 ,以无水乙醇为介质球磨6小时后,干燥,并在 450°C 下烧结5小时后再在 900°C 下烧结12小时,冷却、过筛,得到 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 三元正极材料,标记为NCM。将 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 三元正极材料与乙炔黑、聚偏氟乙烯(PVDF)按质量比为80:10:10混合成浆料,涂布于铝箔上,经过干燥、冲膜和压膜制成 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 三元正极材料电极片。以金属锂箔为对电极,Celgard 2400为隔膜,1M $\text{LiPF}_6/(\text{EC}+\text{DMC})$ (1:1)为电解液,组装成R2025扣式电池进行恒流充放电测试,电压范围在2.8~4.5 V之间。材料在0.5 C时的首次放电比容量为

182 mAh g⁻¹, 经过50次循环后其放电比容量为155.2 mAh g⁻¹。

[0015] 实施例1

通过共沉淀法得到三元正极材料的前驱体Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}(OH)₂, 在前驱体中加入Li₂CO₃, 以无水乙醇为介质球磨6小时后, 干燥, 并在450 °C下烧结5小时后再在900 °C下烧结12小时, 冷却、过筛, 得到LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂三元正极材料。制备磷酸钛锂LiTi₂(PO₄)₃包覆量为0.5 wt. %的NCM/LTPO正极材料: 取1g LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂正极材料在20 mL无水乙醇和20 mL丙酮混合溶液中超声20分钟, 搅拌形成黑色悬浮物, 再加入0.0088g的钛酸四丁酯C₁₆H₃₆O₄Ti, 搅拌60分钟。然后逐滴加入10 mL的去离子水, 搅拌60分钟。最后加入0.0045g的磷酸二氢氨NH₄H₂PO₄、0.0005g的氢氧化锂LiOH·H₂O, 搅拌9小时后过滤, 并用去离子水洗涤多次后干燥。将所得粉末在马弗炉中500 °C下烧结5小时, 冷却后过筛, 得到磷酸钛锂LiTi₂(PO₄)₃包覆三元LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂正极材料, 标记为NCM/LTPO-1。将所得磷酸钛锂LiTi₂(PO₄)₃包覆三元LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂正极材料与乙炔黑、聚偏氟乙烯(PVDF)按80:10:10质量比搅拌成浆料, 涂布于铝箔上, 经过干燥、冲膜和压膜制成锂离子电池正极材料极片。以金属锂箔为对电极, Celgard 2400为隔膜, 1M LiPF₆/(EC+DMC) (1:1)为电解液, 组装成R2025扣式电池进行恒流充放电测试, 电压范围在2.8~4.5 V之间。该三元材料在0.5 C时的首次放电比容量为188 mAh g⁻¹, 经过50次循环后其放电比容量为166.8 mAh g⁻¹。

[0016] 实施例2

通过共沉淀法得到三元正极材料的前驱体Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}(OH)₂, 在前驱体中加入Li₂CO₃, 以无水乙醇为介质球磨6小时后, 干燥, 并在450 °C下烧结5小时后再在900 °C下烧结12小时, 冷却、过筛, 得到LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂三元正极材料。制备磷酸钛锂LiTi₂(PO₄)₃包覆量为1 wt. %的NCM/LTPO正极材料: 取1g LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂正极材料在20 mL无水乙醇和20 mL丙酮混合溶液中超声20分钟, 搅拌形成黑色悬浮物, 再加入0.0176g的钛酸四丁酯C₁₆H₃₆O₄Ti, 搅拌60分钟。然后逐滴加入10 mL的去离子水, 搅拌60分钟。最后加入0.0089g的磷酸二氢氨NH₄H₂PO₄、0.0011g的氢氧化锂LiOH·H₂O, 搅拌9小时后过滤, 并用去离子水洗涤多次后干燥。将所得粉末在马弗炉中500 °C下烧结5小时, 冷却后过筛, 得到磷酸钛锂LiTi₂(PO₄)₃包覆三元LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂正极材料, 标记为NCM/LTPO-2。将所得磷酸钛锂LiTi₂(PO₄)₃包覆三元LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂正极材料与乙炔黑、聚偏氟乙烯(PVDF)按80:10:10质量比搅拌成浆料, 涂布于铝箔上, 经过干燥、冲膜和压膜制成锂离子电池正极材料极片。以金属锂箔为对电极, Celgard 2400为隔膜, 1M LiPF₆/(EC+DMC) (1:1)为电解液, 组装成R2025扣式电池进行恒流充放电测试, 电压范围在2.8~4.5 V之间。该三元材料在0.5 C时的首次放电比容量为179.5 mAh g⁻¹, 经过50次循环后其放电比容量为167.7 mAh g⁻¹。

[0017] 实施例3

通过共沉淀法得到三元正极材料的前驱体Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}(OH)₂, 在前驱体中加入Li₂CO₃, 以无水乙醇为介质球磨6小时后, 干燥, 并在450 °C下烧结5小时后再在900 °C下烧结12小时, 冷却、过筛, 得到LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂三元正极材料。制备磷酸钛锂LiTi₂(PO₄)₃包覆量为2 wt. %的NCM/LTPO正极材料: 取1g LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂正极材料在20 mL无水乙醇和20 mL丙酮混合溶液中超声20分钟, 搅拌形成黑色悬浮物, 再加入0.0352g的钛酸四丁酯C₁₆H₃₆O₄Ti, 搅拌60分钟。然后逐滴加入10 mL的去离子水, 搅拌60分钟。最后加入0.0178g的磷酸二氢氨NH₄H₂PO₄、0.0022g的氢氧化锂LiOH·H₂O, 搅拌9小时后过滤, 并用去离子水洗涤

多次后干燥。将所得粉末在马弗炉中500 °C下烧结5小时,冷却后过筛,得到磷酸钛锂 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 包覆三元 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料,标记为NCM/LTPO-3。将所得磷酸钛锂 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 包覆三元 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料与乙炔黑、聚偏氟乙烯(PVDF)按80:10:10质量比搅拌成浆料,涂布于铝箔上,经过干燥、冲膜和压膜制成锂离子电池正极材料极片。以金属锂箔为对电极,Celgard 2400为隔膜,1M $\text{LiPF}_6/(\text{EC}+\text{DMC})$ (1:1)为电解液,组装成R2025扣式电池进行恒流充放电测试,电压范围在2.8~4.5 V之间。该三元材料在0.5 C时的首次放电比容量为 186.2 mAh g^{-1} ,经过50次循环后其放电比容量为 170.5 mAh g^{-1} 。

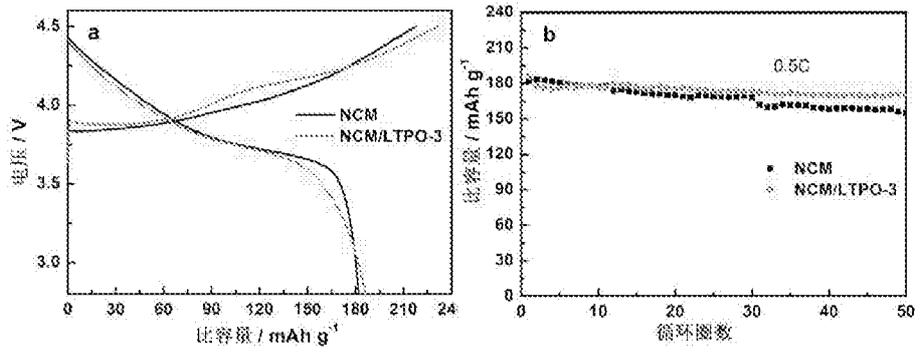


图1