

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2021 年 7 月 22 日 (22.07.2021)



(10) 国际公布号
WO 2021/143373 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/62 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/132904

(22) 国际申请日: 2020 年 11 月 30 日 (30.11.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202010054735.8 2020 年 1 月 17 日 (17.01.2020) CN

(71) 申请人: 蜂巢能源科技有限公司 (SVOLT ENERGY TECHNOLOGY COMPANY LIMITED) [CN/CN]; 中国江苏省常州市金坛区鑫城大道 8899 号, Jiangsu 213200 (CN)。

(72) 发明人: 乔齐齐(QIAO, Qiqi); 中国江苏省常州市金坛区鑫城大道 8899 号, Jiangsu 213200 (CN)。江卫军(JIANG, Weijun); 中国江苏省常州市金坛区鑫城大道 8899 号, Jiangsu 213200 (CN)。许鑫培(XU, Xinpei); 中国江苏省常州市金坛区鑫城大道 8899 号, Jiangsu 213200 (CN)。施泽涛(SHI, Zetao); 中国江苏省常州市金坛区鑫城大道 8899 号, Jiangsu 213200 (CN)。马加力(MA, Jiali); 中国江苏省常州市金坛区鑫城大道 8899 号, Jiangsu 213200 (CN)。

(74) 代理人: 北京康信知识产权代理有限公司(KANGXIN PARTNERS, P.C.); 中国北京

市海淀区知春路甲 48 号盈都大厦 A 座 16 层, Beijing 100098 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: COBALT-FREE LAYERED POSITIVE ELECTRODE MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR, AND LITHIUM-ION BATTERY

(54) 发明名称: 无钴层状正极材料及其制备方法、锂离子电池

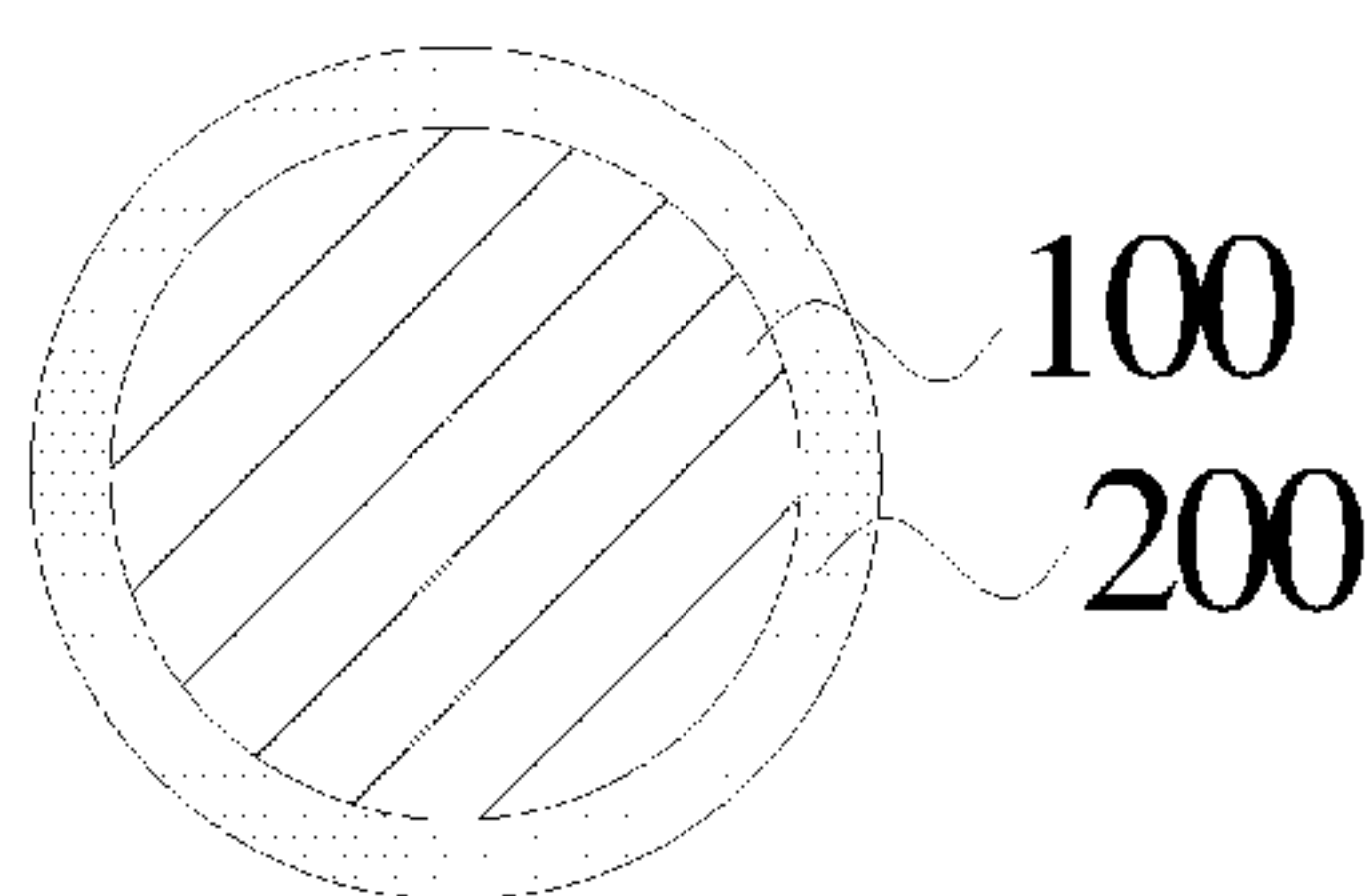


图 1

(57) Abstract: Disclosed are a cobalt-free layered positive electrode material and a preparation method therefor, and a lithium-ion battery. The cobalt-free layered positive electrode material is of a core-shell structure, the material for forming a shell (200) of the core-shell structure comprises titanium nitride, and the material for forming a core (100) of the core-shell structure does not comprise cobalt and is of a single crystal structure. According to the cobalt-free layered positive electrode material, the surface of the cobalt-free core (100) is coated with titanium nitride with high conductivity, such that the rate performance of the positive electrode material can be improved while the price cost of the positive electrode material is reduced, and the rate performance of the cobalt-free positive electrode material is thus better.

(57) 摘要: 一种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(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。所述的无钴层状正极材料, 在不含钴的内核(100)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。

WO 2021/143373 A1

无钴层状正极材料及其制备方法、锂离子电池

技术领域

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

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。

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

本发明是基于发明人的下列发现而完成的：

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。

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。

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。

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。

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：

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， $0.55 \leq x \leq 0.95$ ， $0.05 \leq y \leq 0.45$ 。

根据本发明的实施例，形成所述内核的材料颗粒粒径为 1~5 微米。

根据本发明的实施例，所述外壳的厚度为 50~500nm。

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)。

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。

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。

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。

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：

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。

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。

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。

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。

在本发明的第三方面，本发明提出了一种锂离子电池。

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。

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。

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

构成本申请的一部分的说明书附图用来提供对本发明的进一步理解，本发明的示意性实施例及其说明用于解释本发明，并不构成对本发明的不当限定。在附图中：

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；

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；

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；

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；

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

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。

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。

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。

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。同时，需要说明的是，选择 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ （ $0.55 \leq x \leq 0.95$ ， $0.05 \leq y \leq 0.45$ ）作为内核材料，也是本发明发明人经过大量实验所得，相比其他内核材料，该内核材料与氮化钛包覆层共同形成的正极材料，能够进一步提高其电池性能，倍率性能更好、容量及容量保持率更高。

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。

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。

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。

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 173.3 mAh/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 185.0 mAh/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。

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%。

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。

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。

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：

S100：提供内核材料。

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。

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。

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。

S200: 在内核材料的表面包覆钛的化合物。

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。

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。

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。

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。

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。

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。

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。

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。

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。

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。

以下通过实施例进一步说明本发明的有益效果：

实施例 1

S100：提供内核材料。

将锂盐氢氧化锂（LiOH）、镍锰的前驱体 $\text{Ni}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}(\text{OH})_2$ 采用高速混合设备进行混合，其中，转速在 900rpm，混合时间在 20 分钟；将上述混合物在窑炉中焙烧，温度在 950℃，时间 10 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 目筛，即可获得内核材料 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 。

S200：在内核材料的表面包覆钛的化合物。

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 0.30%(wt)，转速在 950rpm，混合时间在 30 分钟，然后将混合料在 600 度高温处理 8 小时，即可获得包覆后的产品。

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。

可以将步骤 S200 包覆后的产品在氨气中处理，其中，温度为 600 度，时间为 5 小时，自然冷却；最后，将包覆氮化钛的材料进行 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 $0.6\text{m}^2/\text{g}$ ，残碱含量 0.2%，且 $\text{pH}=11.60$ 。

上述制备的包覆有氮化钛的无钴层状正极材料，内核平均尺寸为 $3\mu\text{m}$ ，包覆层平均厚度为 500nm。

实施例 2

S100：提供内核材料。

将锂盐氢氧化锂（LiOH）、镍锰的前驱体 $\text{Ni}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 采用高速混合设备进行混合，其中，转速在 900rpm，混合时间在 20 分钟；将上述混合物在窑炉中焙烧，温度在 750℃，时

间 10 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 目筛，即可获得内核材料 $LiNi_{0.95}Mn_{0.05}O_2$ 。

S200: 和实施例 1 相同；。

S300: 和实施例 1 相同。

实施例 3

S100: 提供内核材料。

将锂盐氢氧化锂 ($LiOH$)、镍锰的前驱体 $Ni_{0.55}Mn_{0.45}(OH)_2$ 采用高速混合设备进行混合，其中，转速在 900rpm，混合时间在 20 分钟；将上述混合物在窑炉中焙烧，温度在 $1000^{\circ}C$ ，时间 10 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 目筛，即可获得内核材料 $LiNi_{0.55}Mn_{0.45}O_2$ 。

S200: 和实施例 1 相同。

S300: 和实施例 1 相同。

实施例 4

S100: 提供内核材料。

将锂盐氢氧化锂 ($LiOH$)、镍锰的前驱体 $Ni_{0.45}Mn_{0.55}(OH)_2$ 采用高速混合设备进行混合，其中，转速在 900rpm，混合时间在 20 分钟；将上述混合物在窑炉中焙烧，温度在 $1050^{\circ}C$ ，时间 10 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 目筛，即可获得内核材料 $LiNi_{0.45}Mn_{0.55}O_2$ 。

S200: 和实施例 1 相同；。

S300: 和实施例 1 相同。

实施例 5

S100: 提供内核材料。

和实施例 1 方法相同，区别在于高温温度 $970^{\circ}C$ ；

S200: 在内核材料的表面包覆钛的化合物。

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%(wt)，转速在 950rpm，混合时间在 30 分钟，然后将混合料在 600 度高温处理 8 小时，即可获得包覆后的产品。

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。

可以将步骤 S200 包覆后的产品在氨气中处理，其中，温度为 600 度，时间为 5 小时，自然冷却；最后，将包覆氮化钛的材料进行 400 目筛分得到最终产品。

上述制备的包覆有氮化钛的无钴层状正极材料，内核尺寸为 $5\mu\text{m}$ ，包覆层厚度为 50nm。

实施例 6

S100：提供内核材料。

和实施例 1 方法相同，区别在于高温温度 990°C ；

S200：在内核材料的表面包覆钛的化合物。

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 0.40%(wt)，转速在 950rpm，混合时间在 30 分钟，然后将混合料在 600 度高温处理 8 小时，即可获得包覆后的产品。

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。

可以将步骤 S200 包覆后的产品在氨气中处理，其中，温度为 600 度，时间为 5 小时，自然冷却；最后，将包覆氮化钛的材料进行 400 目筛分得到最终产品。

上述制备的包覆有氮化钛的无钴层状正极材料，内核尺寸为 $6\mu\text{m}$ ，包覆层厚度为 700nm。

对比例 1

其他同实施例 3，不同之处在于：未进行步骤 S200 和 S300，正极材料仅为 $\text{LiNi}_{0.55}\text{Mn}_{0.45}\text{O}_2$ 。

对比例 2

和实施例 1 方法相同，区别在于其前驱体为 $\text{Ni}_{0.75}\text{Mn}_{0.20}\text{Co}_{0.05}(\text{OH})_2$ ，内核材料为 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.20}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ 。

S200：和实施例 1 相同。

S300：和实施例 1 相同。

性能表征：对上述各实施例和对比例中制备的正极材料进行性能表征，具体如下：将正极材料材料经过匀浆、涂布制作成正极片，然后组装成锂离子电池，负极选用金属锂片；电池隔膜选用 Celgard2400 微孔聚丙烯膜；电解液选用 LiPF_6 （六氟磷酸锂）/EC（碳酸乙烯酯）-DMC（碳酸二甲酯），电池型号 R2032。测试电池的循环性能、容量等，结果见表 1：

表 1

性能	首周充电容量 (mAh/g)	首周放电比容量 (mAh/g)	首次效率(%)	50 周循环容量保持 率(%)
实施例 1	207.5	185.0	89.2	99.3
实施例 2	232.1	212.4	91.5	96.8
实施例 3	190.9	162.9	85.3	98.6
实施例 4	180.9	153.2	84.7	98.4
实施例 5	199.1	170.8	85.8	97.8
实施例 6	196.9	167.4	85.0	98.2
对比例 1	182.5	158.6	85.0	97.3
对比例 2	205.9	186.3	90.5	98.9

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。

权 利 要 求 书

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不包括钴且为单晶结构。
2. 根据权利要求 1 所述的无钴层状正极材料，其特征在于，形成所述内核的材料为 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ，其中， $0.55 \leq x \leq 0.95$ ， $0.05 \leq y \leq 0.45$ 。
3. 根据权利要求 2 所述的无钴层状正极材料，其特征在于，形成所述内核的材料颗粒粒径尺寸为 1~5 微米。
4. 根据权利要求 1 所述的无钴层状正极材料，其特征在于，所述外壳的厚度为 50~500nm。
5. 根据权利要求 1 所述的无钴层状正极材料，其特征在于，在所述核壳结构中，所述氮化钛的含量为 0.13~0.39%(wt)。
6. 一种制备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。
7. 根据权利要求 6 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。
8. 根据权利要求 6 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。
9. 根据权利要求 6 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。
10. 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 1~5 中任一项所述的无钴层状正极材料形成。

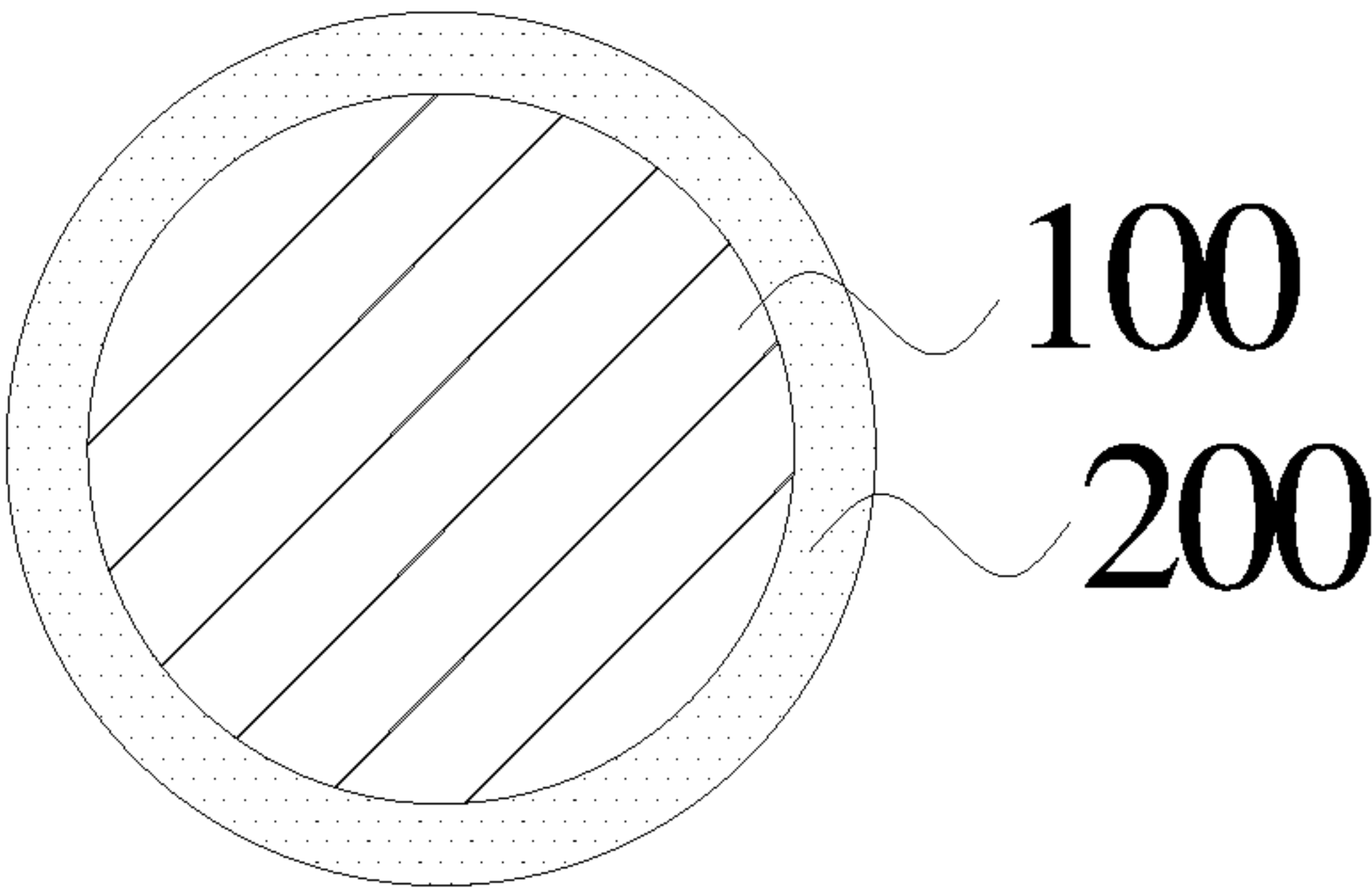


图 1

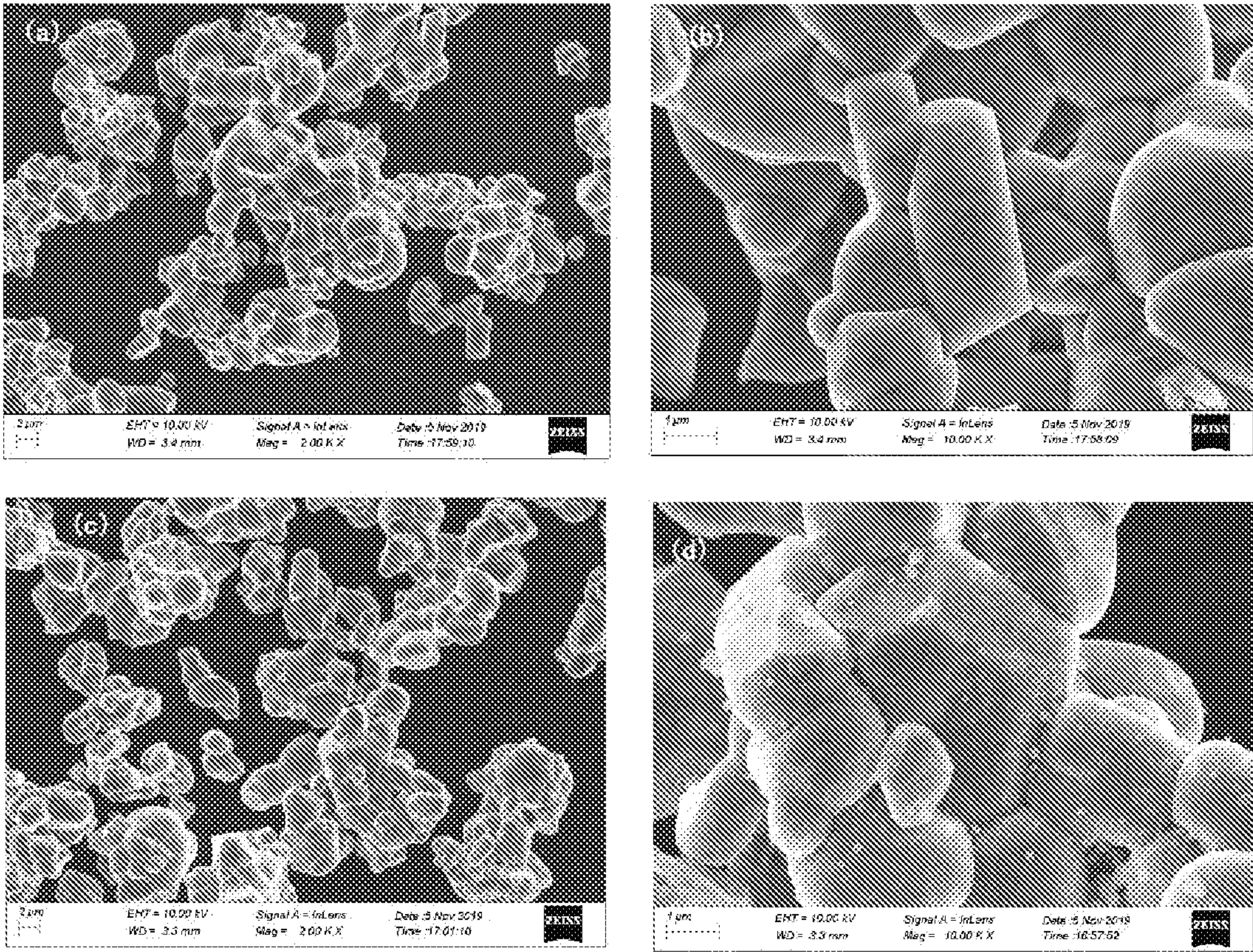


图 2

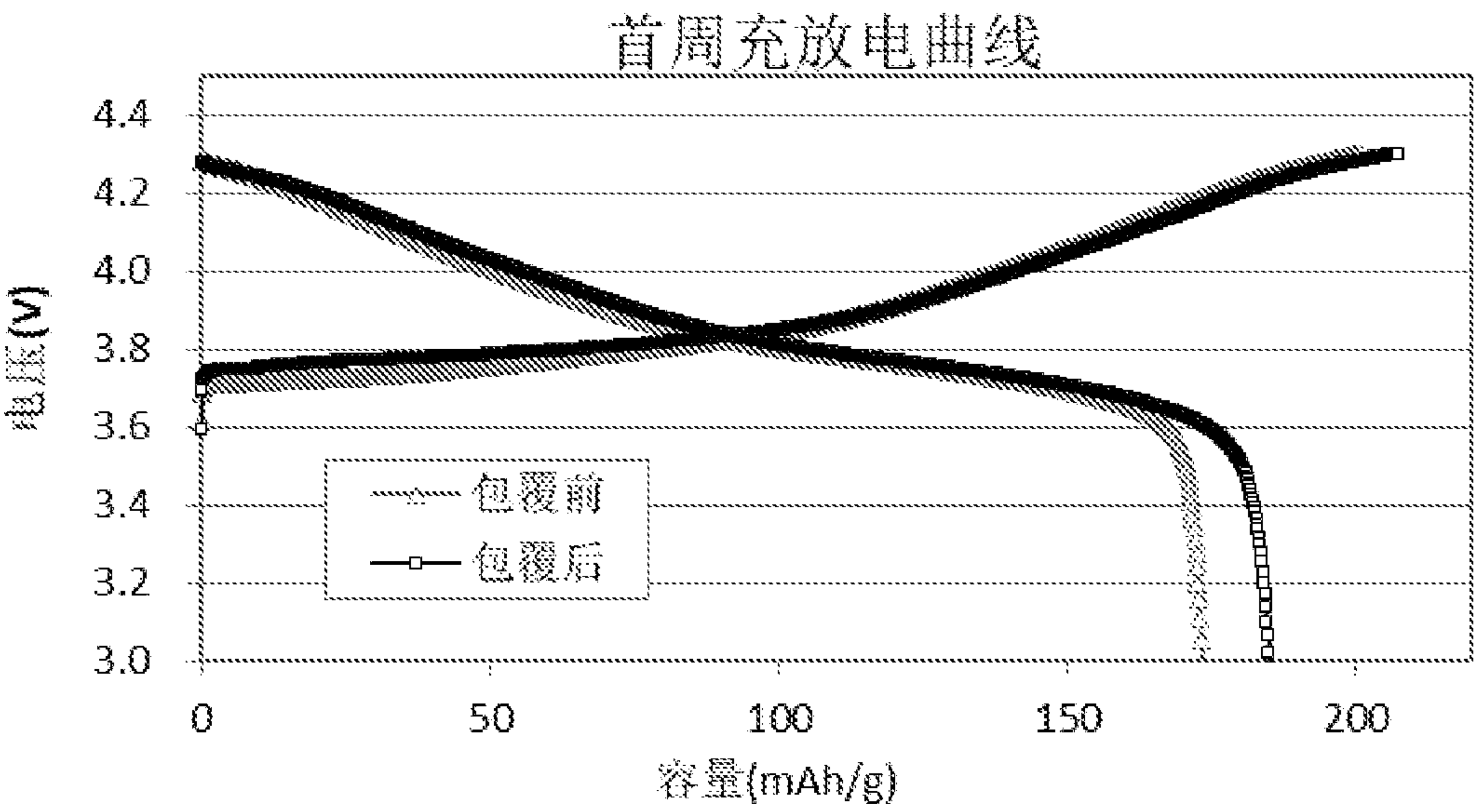


图 3

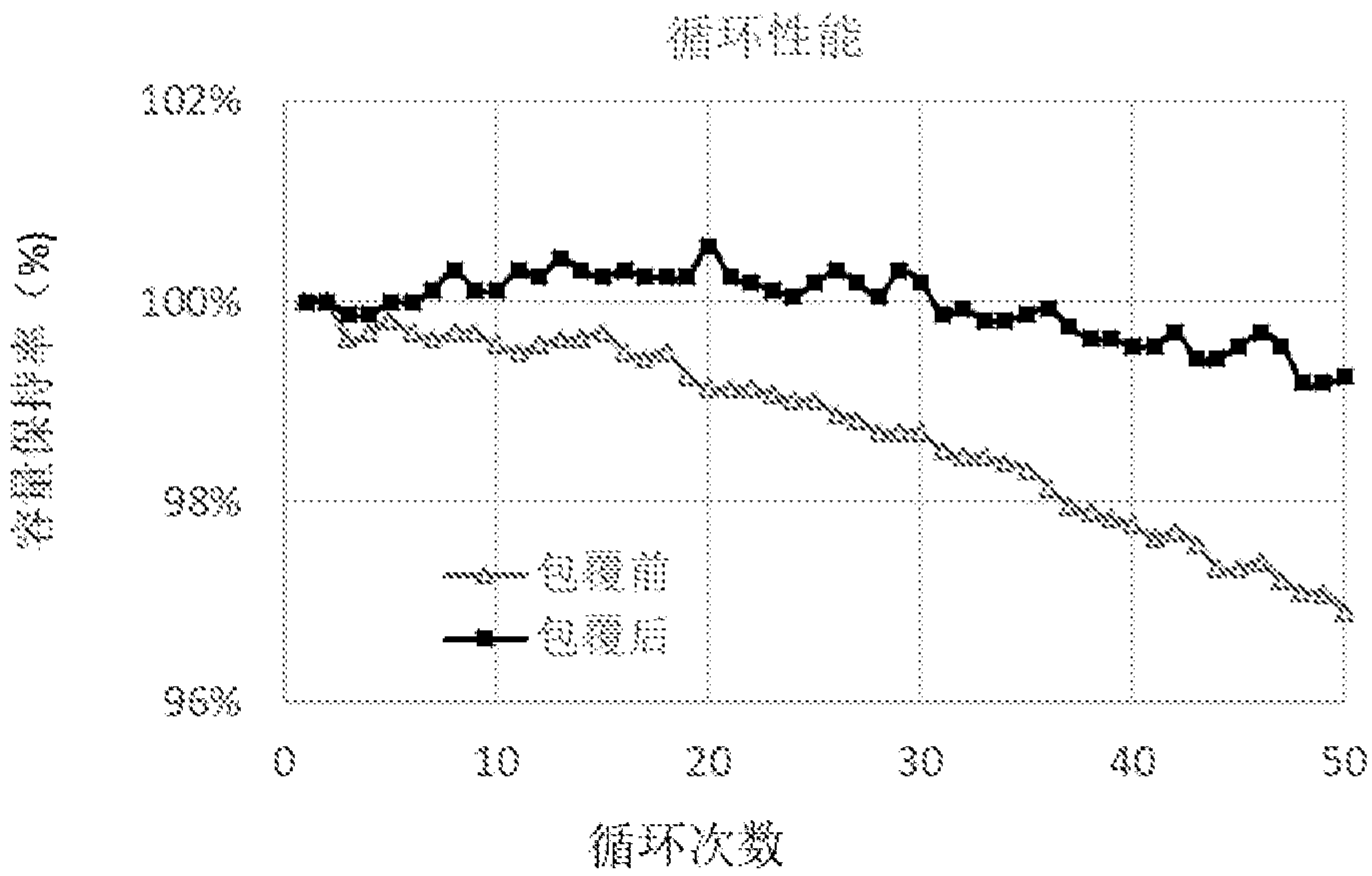


图 4

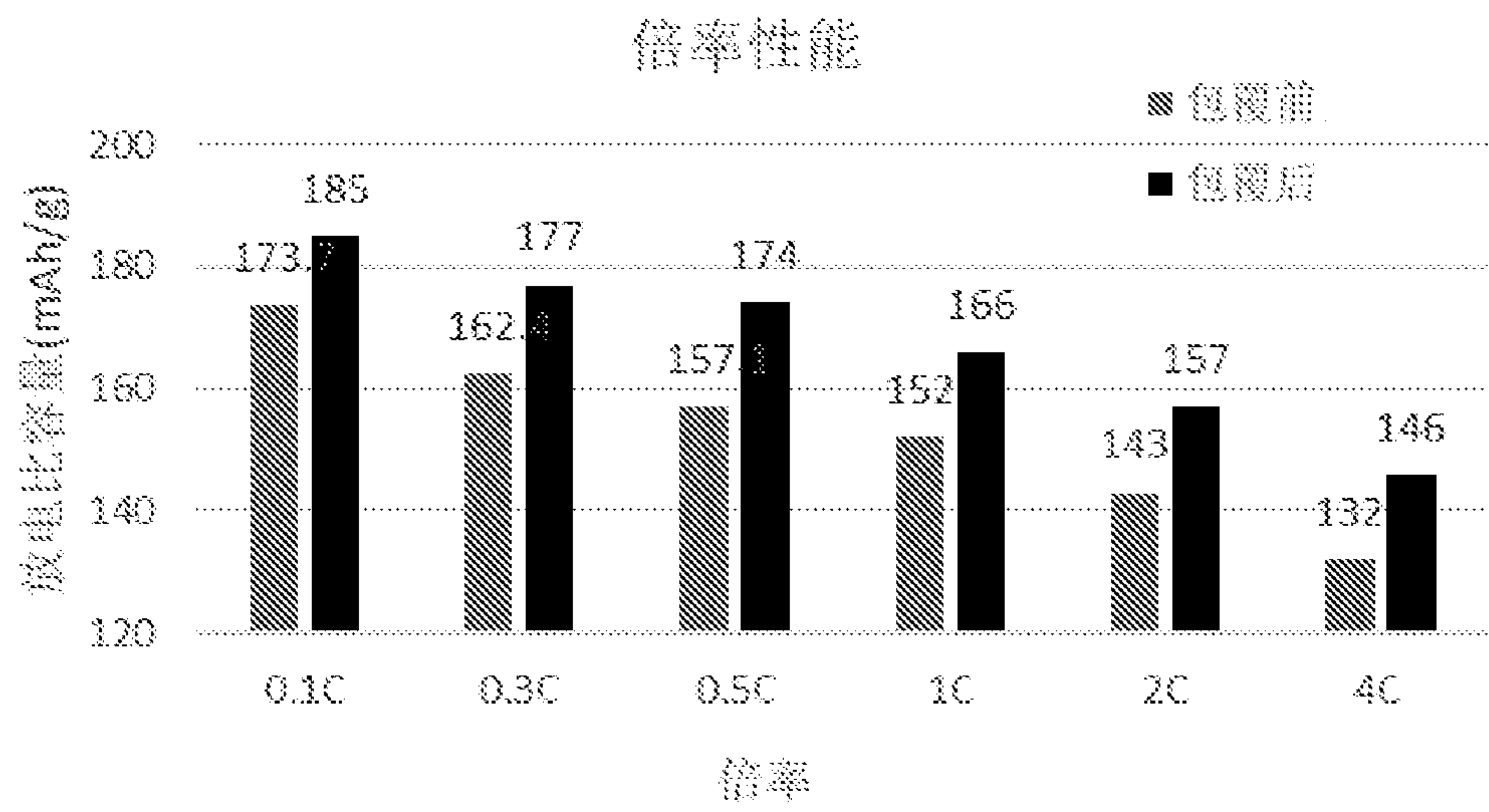


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2020/132904

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 4/62(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: 电池, 正极, 阴极, 电极, 氮化钛, 氮化物, 钛, 包覆, 涂覆, 涂层, 壳, 单晶, 层状, 无钴, batter +, cell?, positive, electrode?, cathode?, titanium, nitride, coat+, shell?, layer+, mono, single, crystal, cobalt, free		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 111435747 A (SVOLT ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 21 July 2020 (2020-07-21) claims 1-10	1-10
Y	CN 106571452 A (ZHEJIANG TIANNENG ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 19 April 2017 (2017-04-19) description, paragraphs 7-18, 23-26	1-10
Y	CN 109811412 A (GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 28 May 2019 (2019-05-28) description, paragraphs 6-42, 48-51	1-10
Y	CN 106711421 A (HEFEI GUOXUAN HIGH-TECH POWER ENERGY CO., LTD.) 24 May 2017 (2017-05-24) description, paragraphs 5-24	1-10
Y	CN 108336315 A (ZHEJIANG TIANNENG ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 27 July 2018 (2018-07-27) description, paragraphs 10-32	1-10
A	CN 106410153 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 15 February 2017 (2017-02-15) entire document	1-10
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 07 February 2021		Date of mailing of the international search report 01 March 2021
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/ CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088 China Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/132904

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP H04223054 A (NIPPON MINING CO., LTD.) 12 August 1992 (1992-08-12) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/132904

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	111435747	A	21 July 2020	None			
CN	106571452	A	19 April 2017	None			
CN	109811412	A	28 May 2019	None			
CN	106711421	A	24 May 2017	CN	106711421	B	13 December 2019
CN	108336315	A	27 July 2018	None			
CN	106410153	A	15 February 2017	CN	106410153	B	18 January 2019
JP	H04223054	A	12 August 1992	JP	3086482	B2	11 September 2000

国际检索报告		国际申请号 PCT/CN2020/132904
A. 主题的分类 H01M 4/62 (2006.01) i 按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号) H01M 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用)) WPI, EPDOC, CNPAT, CNKI: 电池, 正极, 阴极, 电极, 氮化钛, 氮化物, 钛, 包覆, 涂覆, 涂层, 壳, 单晶, 层状, 无钴, batter+, cell?, positive, electrode?, cathode?, titanium, nitride, coat+, shell?, layer+, mono, single, crystal, cobalt, free		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 111435747 A (蜂巢能源科技有限公司) 2020年 7月 21日 (2020 - 07 - 21) 权利要求1-10	1-10
Y	CN 106571452 A (浙江天能能源科技股份有限公司) 2017年 4月 19日 (2017 - 04 - 19) 说明书第7-18、23-26段	1-10
Y	CN 109811412 A (广东邦普循环科技有限公司 等) 2019年 5月 28日 (2019 - 05 - 28) 说明书第6-42、48-51段	1-10
Y	CN 106711421 A (合肥国轩高科动力能源有限公司) 2017年 5月 24日 (2017 - 05 - 24) 说明书第5-24段	1-10
Y	CN 108336315 A (浙江天能能源科技股份有限公司) 2018年 7月 27日 (2018 - 07 - 27) 说明书第10-32段	1-10
A	CN 106410153 A (中南大学) 2017年 2月 15日 (2017 - 02 - 15) 全文	1-10
A	JP H04223054 A (NIPPON MINING CO.) 1992年 8月 12日 (1992 - 08 - 12) 全文	1-10
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2021年 2月 7日		国际检索报告邮寄日期 2021年 3月 1日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 (ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 郭翠霞 电话号码 86-(10)-53961288

国际申请号
PCT/CN2020/132904

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)		同族专利			公布日 (年/月/日)	
CN	111435747	A	2020年 7月 21日		无				
CN	106571452	A	2017年 4月 19日		无				
CN	109811412	A	2019年 5月 28日		无				
CN	106711421	A	2017年 5月 24日		CN	106711421	B	2019年 12月 13日	
CN	108336315	A	2018年 7月 27日		无				
CN	106410153	A	2017年 2月 15日		CN	106410153	B	2019年 1月 18日	
JP	H04223054	A	1992年 8月 12日		JP	3086482	B2	2000年 9月 11日	