



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115036498 A

(43) 申请公布日 2022. 09. 09

(21) 申请号 202210822250.8

H01M 4/62 (2006.01)

(22) 申请日 2022.07.12

H01M 10/0525 (2010.01)

(71) 申请人 远景动力技术(江苏)有限公司

地址 214400 江苏省无锡市江阴市申港街
道申泰路66号

申请人 远景睿泰动力技术(上海)有限公司

(72) 发明人 杨元婴 莫方杰 朱呈岭 杨文龙
孙化雨

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

专利代理师 王艳斋

(51) Int. Cl.

H01M 4/48 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

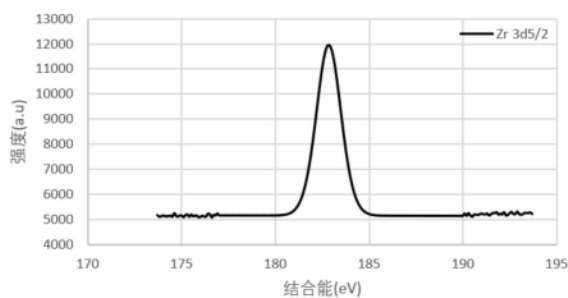
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

掺杂型三元材料及其应用

(57) 摘要

本发明提供了一种掺杂型三元材料及其应用,所述掺杂型三元材料掺杂有Y-ZTP,所述Y-ZTP为以氧化钇为稳定剂的氧化锆材料。本发明通过掺杂以氧化钇为稳定剂的氧化锆材料,消除了三元材料的相变,改善了晶格内部的结构稳定性,在提升电池循环性能的同时,能够避免氧化锆在高温下的晶型转变,使 Zr^{4+} 以较低的结合能和稳定的形态,扩散至三元材料晶格中,最大程度改善电化学性能。



1. 一种掺杂型三元材料,其特征在于,所述掺杂型三元材料掺杂有Y-ZTP,所述Y-ZTP为以氧化钇为稳定剂的氧化锆材料。

2. 根据权利要求1所述的掺杂型三元材料,其特征在于,所述掺杂型三元材料中,Y-ZTP的含量为0.3wt%至0.6wt%。

3. 根据权利要求1所述的掺杂型三元材料,其特征在于,所述掺杂型三元材料中,Y的含量为800ppm至1200ppm。

4. 根据权利要求1所述的掺杂型三元材料,其特征在于,所述掺杂型三元材料中,Zr的含量为1500ppm至2500ppm。

5. 根据权利要求1所述的掺杂型三元材料,其特征在于,所述Y-ZTP中,Y元素与Zr元素的质量比为1:(1至3)。

6. 根据权利要求1所述的掺杂型三元材料,其特征在于,所述掺杂型三元材料中,Zr元素的 $3d_{5/2}$ 峰值在180eV至185eV。

7. 根据权利要求1所述的掺杂型三元材料,其特征在于,所述掺杂型三元材料的组成包括 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$,其中, $0.30 \leq x \leq 0.80$, $0.05 \leq y \leq 0.2$ 。

8. 根据权利要求7所述的掺杂型三元材料,其特征在于,所述掺杂型三元材料的组成包括 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$,其中, $0.55 \leq x \leq 0.60$, $0.10 \leq y \leq 0.12$ 。

9. 一种电化学装置,其特征在于,所述电化学装置包括如权利要求1至8任一项所述的掺杂型三元材料。

10. 一种电子设备,其特征在于,所述电子设备包括如权利要求9所述的电化学装置。

掺杂型三元材料及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于电池技术领域,涉及一种三元材料,尤其涉及一种掺杂型三元材料及其应用。

背景技术

[0002] 单晶镍钴锰三元层状材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 凭借其较高的理论容量,高的反应平台电压,从而成为高能量密度的动力电池体系的首选。目前商用三元材料电池工作电压在4.2-4.35V左右,对可逆锂的利用率不够。为了进一步提高三元电池的体积能量密度,需要提高充电电压。

[0003] 然而,当充电电压超过4.4V时,锂的嵌入和脱出会导致单晶发生H2到H3相变,晶胞晶格各向异性膨胀和收缩,逐渐崩塌,导致循环容量保持率显著衰减。氧化锆(ZrO_2)的掺杂能够通过 Zr^{4+} 扩散至晶格后,消除H2至H3相变来改善循环;然而,纯的 ZrO_2 在高温下及不稳定,易发生从单斜晶型向四方晶型的转变,使晶胞密度和体积发生变化, Zr^{4+} 扩散受阻。

[0004] 基于以上研究,需要提供提供一种掺杂型三元材料,所述掺杂型,三元材料能够消除三元材料H2至H3相变,同时掺杂物质具有好的高温稳定性,从而保障电池具有优异的电化学性能。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种掺杂型三元材料及其应用,所述掺杂型三元材料掺杂有非纯态氧化锆,代替纯的氧化锆进行掺杂,优化了单晶的低钴三元材料的相变,消除了相变引起的晶格坍塌和微裂纹,从而改善了电池的循环性能。

[0006] 为达到此发明目的,本发明采用以下技术方案:

[0007] 第一方面,本发明提供了一种掺杂型三元材料,所述掺杂型三元材料掺杂有Y-ZTP,所述Y-ZTP为以氧化钇为稳定剂的氧化锆材料。

[0008] 本发明所述掺杂型三元材料代替纯的氧化锆,掺杂以氧化钇为稳定剂的氧化锆材料,在消除H2至H3相变改善晶格内部的结构稳定性,提升电池循环性能的同时,用氧化钇稳定氧化锆,避免氧化锆在高温下发生从单斜晶型向四方晶型的转变,以提升氧化锆的稳定性,使三元正极材料结构稳定性达到最佳,发挥最优的电性能。

[0009] 本发明所述Y-ZTP是一种以氧化钇作为稳定剂,来稳定氧化锆的材料,在氧化锆中加入离子半径与 Zr^{4+} 离子半径相差小于12%的阳离子 Y^{3+} ,置换氧化锆中的锆离子,形成结构稳定的置换固溶体,从而阻止氧化锆晶型的转变,得到稳定化的氧化锆材料,使 Zr^{4+} 以较低的结合能和稳定的形态,扩散至三元材料晶格中,最大程度发挥出改善循环性能的作用。

[0010] 优选地,所述掺杂型三元材料中,Y-ZTP的含量为0.3wt%至0.6wt%,例如可以是0.3wt%、0.35wt%、0.4wt%、0.45wt%、0.5wt%、0.55wt%或0.6wt%,但不限于所列举的数值,数值范围内其它未列举的数值同样适用。

[0011] 本发明所述Y-ZTP采用合理的掺杂量范围,能够最大程度避免三元材料因相变引

起的晶格坍塌和微裂纹,使三元材料在高电压下的晶格稳定性和长循环稳定性得到显著改善。

[0012] 优选地,Y的含量为800ppm至1200ppm,例如可以是800ppm、850ppm、900ppm、950ppm、1000ppm、1050ppm、1100ppm、1150ppm或1200ppm,但不限于所列举的数值,数值范围内其它未列举的数值同样适用。

[0013] 优选地,所述掺杂型三元材料中,Zr的含量为1500ppm至2500ppm,例如可以是1500ppm、1600ppm、1700ppm、1800ppm、1900ppm、2000ppm、2100ppm、2200ppm、2300ppm、2400ppm或2500ppm,但不限于所列举的数值,数值范围内其它未列举的数值同样适用。

[0014] 本发明通过控制三元材料中Y和Zr的掺杂含量,能够使Y-ZTP中,锆离子以较低的结合能,使三元正极材料结构稳定性达到最佳,发挥最优电性能。

[0015] 优选地,所述Y-ZTP中,Y元素与Zr元素的质量比为1:(1至3),例如可以是1:1、1:1.5、1:2、1:2.5或1:3,但不限于所列举的数值,数值范围内其它未列举的数值同样适用。

[0016] 优选地,所述掺杂型三元材料中,Zr元素的 $3d_{5/2}$ 峰值在180eV至185eV,例如可以是180eV、181eV、182eV、183eV、184eV或185eV,但不限于所列举的数值,数值范围内其它未列举的数值同样适用。

[0017] 本发明采用氧化钪作为稳定剂,来稳定氧化锆的材料,能使Zr元素的 $3d_{5/2}$ 峰值从原始的186eV至187eV,降至185eV以下,Zr⁴⁺以较低的结合能发挥作用,使三元正极材料结构稳定性达到最佳,发挥最优电性能,而采用氧化钪和氧化锆简单混合,Y²⁺无法置换氧化锆的Zr⁴⁺形成置换固溶体,因此,氧化钪对氧化锆起不到稳定的作用,Zr元素的 $3d_{5/2}$ 峰值仍较大,在186eV至187eV范围内。

[0018] 优选地,所述掺杂型三元材料的组成包括 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$,其中, $0.30 \leq x \leq 0.80$, $0.05 \leq y \leq 0.2$ 。

[0019] 所述掺杂型三元材料的组成包括 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$,其中, $0.30 \leq x \leq 0.80$,例如可以是0.30、0.40、0.50、0.60、0.70或0.80,但不限于所列举的数值,数值范围内其它未列举的数值同样适用,优选为 $0.55 \leq x \leq 0.60$ 。

[0020] 所述掺杂型三元材料的组成包括 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$,其中, $0.05 \leq y \leq 0.2$,例如可以是0.05、0.10、0.15或0.20,但不限于所列举的数值,数值范围内其它未列举的数值同样适用,优选为 $0.10 \leq y \leq 0.12$ 。

[0021] 本发明所述掺杂型三元材料为低镍低钴的三元材料,能够兼顾低成本、高安全性和高性能的同时,优化了低镍低钴三元材料的相变,消除了相变引起的晶格坍塌和微裂纹,从而改善了电池的循环性能。

[0022] 本发明所述掺杂型三元材料的制备方法包括如下步骤:

[0023] 按配方量混合三元材料前驱体与纳米级的Y-TZP,烧结后得到所述掺杂型三元材料。

[0024] 优选地,所述烧结的气氛为氧气气氛。

[0025] 优选地,所述氧气气氛中,氧气的体积浓度 $>80\%$,例如可以是80.1%、85%、90%、95%或99%,但不限于所列举的数值,数值范围内其它未列举的数值同样适用。

[0026] 优选地,所述烧结的温度为930℃至980℃,例如可以是930℃、940℃、950℃、960℃、970℃或980℃,但不限于所列举的数值,数值范围内其它未列举的数值同样适用。

[0027] 优选地,所述烧结的时间为10h至18h,例如可以是10h、11h、12h、13h、14h、15h、16h、17h或18h,但不限于所列举的数值,数值范围内其它未列举的数值同样适用。

[0028] 第二方面,本发明提供了一种电化学装置,所述电化学装置包括如第一方面所述的掺杂型三元材料。

[0029] 优选地,所述电化学装置的正极片包括质量比为(90至99):(0.1至0.5):1的所述掺杂型三元材料、导电剂和聚偏氟乙烯,例如可以是90:0.1:1、92:0.5:1、94:0.5:1或99:0.5:1,但不限于所列举的数值,数值范围内其它未列举的数值同样适用。

[0030] 优选地,所述电化学装置的负极片包括质量比为(90至99):(0.1至2):(0.5至3):2的石墨、导电炭黑、羧甲基纤维素钠和丁苯橡胶,例如可以是90:1:1.5:2、92:1:1.5:2、94:2:3:2或99:0.1:0.5:2,但不限于所列举的数值,数值范围内其它未列举的数值同样适用。

[0031] 第三方面,本发明提供了一种电子设备,所述电子设备包括如第二方面所述的电化学装置。

[0032] 相对于现有技术,本发明具有以下有益效果:

[0033] 本发明通过掺杂以氧化钪为稳定剂的氧化锆材料,消除了三元材料的相变,改善了晶格内部的结构稳定性,在提升电池循环性能的同时,能够避免氧化锆在高温下发生从单斜晶型向四方晶型的转变,提升了氧化锆的稳定性,使 Zr^{4+} 以较低的结合能和稳定的形态,扩散至三元材料晶格中,最大程度发挥出改善循环性能的作用。

附图说明

[0034] 图1为本发明实施例1所述掺杂型三元材料中,Zr元素的 $3d_{5/2}$ 峰的XPS测试图。

具体实施方式

[0035] 下面通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。本领域技术人员应该明了,所述实施例仅仅是帮助理解本发明,不应视为对本发明的具体限制。

[0036] 实施例1

[0037] 本实施例提供了一种掺杂型三元材料,所述掺杂型三元材料掺杂有Y-ZTP,所述掺杂型三元材料中,所述Y-ZTP的含量为0.35wt%;所述Y-ZTP中,Y元素与Zr元素的质量比为1:1.5;

[0038] 所述掺杂型三元材料的组成包括 $LiNi_{0.56}Co_{0.12}Mn_{0.32}O_2$,以及1000ppm的Y,1500ppm的Zr;

[0039] 所述掺杂型三元材料中,Zr元素的 $3d_{5/2}$ 峰值在183eV,如图1所示;

[0040] 所述掺杂型三元材料的制备方法包括如下步骤:

[0041] 按配方量混合三元材料前驱体与纳米级的Y-TZP,在体积浓度为95%的氧气气氛下,950℃烧结14h后,得到所述掺杂型三元材料。

[0042] 实施例2

[0043] 本实施例提供了一种掺杂型三元材料,所述掺杂型三元材料掺杂有Y-ZTP,所述掺杂型三元材料中,所述Y-ZTP的含量为0.3wt%;所述Y-ZTP中,Y元素与Zr元素的质量比为1:1;

[0044] 所述掺杂型三元材料的组成包括 $LiNi_{0.56}Co_{0.12}Mn_{0.32}O_2$,以及1100ppm的Y,1100ppm

的Zr;

[0045] 所述掺杂型三元材料中,Zr元素的 $3d_{5/2}$ 峰值在180eV;

[0046] 所述掺杂型三元材料的制备方法包括如下步骤:

[0047] 按配方量混合三元材料前驱体与纳米级的Y-TZP,在体积浓度为85%的氧气气氛下,930℃烧结18h后,得到所述掺杂型三元材料。

[0048] 实施例3

[0049] 本实施例提供了一种掺杂型三元材料,所述掺杂型三元材料掺杂有Y-ZTP,所述掺杂型三元材料中,所述Y-ZTP的含量为0.6wt%;所述Y-ZTP中,Y元素与Zr元素的质量比为1:3;

[0050] 所述掺杂型三元材料的组成包括 $\text{LiNi}_{0.56}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.32}\text{O}_2$,以及1000ppm的Y,3000ppm的Zr;

[0051] 所述掺杂型三元材料中,Zr元素的 $3d_{5/2}$ 峰值在185eV;

[0052] 所述掺杂型三元材料的制备方法包括如下步骤:

[0053] 按配方量混合三元材料前驱体与纳米级的Y-TZP,在体积浓度为90%的氧气气氛下,980℃烧结10h后,得到所述掺杂型三元材料。

[0054] 实施例4至实施例5提供的掺杂型三元材料如表2所示,除所述Y-ZTP的含量变化外,其余均与实施例1相同。

[0055] 实施例6至实施例7提供的掺杂型三元材料如表3所示,除所述Y的含量变化外,其余均与实施例1相同。

[0056] 实施例8至实施例9提供的掺杂型三元材料如表4所示,除所述Zr的含量变化外,其余均与实施例1相同。

[0057] 对比例1至对比例2提供的三元材料如表5所示,除未掺杂其他物质,或掺杂纯态的氧化锆外,其余均与实施例1相同。

[0058] 对比例3提供的三元材料如表5所示,除掺杂氧化钪和氧化锆的混合材料外,其余均与实施例1相同。

[0059] 性能测试:

[0060] 以上实施例得到的掺杂型三元材料和对比例得到的三元材料,导电炭黑,碳纳米管和聚偏氟乙烯以97:1:0.5:1的质量比混合,于N-甲基吡咯烷酮溶剂中制成浆料后,涂布在铝箔上,烘干,辊压后得到正极片;质量比为96:0.5:0.5:2的石墨、导电炭黑、羧甲基纤维素钠和丁苯橡胶,于N-甲基吡咯烷酮溶剂中,所得浆料涂覆在铜箔上,烘干,辊压后得负极片;所得正极片、正极片、聚乙烯隔膜和六氟磷酸锂电解液组装成锂离子电池。

[0061] 本发明所述锂离子电池拆解得到的正极片,刮粉所得粉末利用电感耦合等离子体方法(ICP)测试,能够得到所述掺杂型三元材料的元素及含量(测得实施例1中Zr含量为1494.65ppm,Y含量为1079.65ppm,Ni含量为331858.936ppm,Co含量为72348.267ppm,Mn含量为181358.736ppm),通过XPS方法能够测试所述掺杂型三元材料中Zr元素的Zr $3d_{5/2}$ 峰。

[0062] 克容量测试方法:在25℃条件下,以0.063A/g的充放电制式充放电一周,截止电压为2.8-4.4V,得到的充电/放电容量除以正极使用量,即为首次充/放电克容量;测试设备为盛弘电器股份有限公司电池性能测试系统(设备型号:BTS05/10C8D-HP)。

[0063] 循环容量保持测试方法:上述得到的锂离子电池在25℃条件下,以0.19A/g(以正

极用料质量计算)的充放电制式进行循环,循环至800周后,将此时电池的放电容量,除以循环第一圈的放电容量,即为电池的800圈循环容量保持率;测试设备为盛弘电器股份电气有限公司电池性能测试系统(设备型号:BTS05/10C8D-HP)。

[0064] 测试结果如以下表格所示:

[0065] 表1

[0066]

	放电克容量 (mAh/g)	800周循环容量保持率 (%)
实施例1	187	95
实施例2	187	90
实施例3	184	93

[0067] 表2

[0068]

	Y-ZTP 含量(wt%)	放电克容量(mAh/g)	800 周循环容量保持率 (%)
实施例 1	0.35	187	95
实施例 4	0.28	181	92
实施例 5	0.70	183	90

[0069] 表3

[0070]

	Y 含量(ppm)	放电克容量(mAh/g)	800 周循环容量保持率 (%)
实施例 1	1000	187	95
实施例 6	600	177	94
实施例 7	1500	184	90

[0071] 表4

[0072]

	Zr 含量(ppm)	放电克容量(mAh/g)	800 周循环容量保持率 (%)
实施例 1	1500	187	95
实施例 8	1200	182	86
实施例 9	3000	179	90

[0073] 表5

[0074]		掺杂物质	放电克容量(mAh/g)	800 周循环容量保持率 (%)
[0075]	实施例 1	Y-ZTP	187	95
	对比例 1	ZrO ₂	180	92
	对比例 2	未掺杂	171	79
	对比例 3	氧化钇+氧化锆	178	90

[0076] 从以上表格可以看出：

[0077] (1) 由实施例1至实施例9可知，本发明通过掺杂以氧化钇为稳定剂的氧化锆材料，能够避免三元材料相变引起的晶格坍塌和微裂纹，提升电池的电化学性能；由实施例1、实施例4和实施例5可知，当Y-ZTP的掺杂含量在合理范围内时，能够最大程度改善电性能；由实施例1与实施例6至实施例9可知，掺杂型三元材料中的Y或Zr元素的含量变化时，会对电池的电化学性能造成影响，Y和Zr元素的含量在优选范围内，能够最大程度提升电池的性能。

[0078] (2) 由实施例1、对比例1和对比例2可知，当三元材料未掺杂物质或掺杂纯的氧化锆时，均无法消除三元材料的相变，使得三元材料的晶胞晶格各向异性膨胀和收缩，逐渐崩塌，从而导致电池的电化学性能下降，尤其是循环性能相较于实施例1大幅下降；由实施例1和对比例3可知，本申请所述Y-ZTP材料相较于简单混合的氧化钇和氧化锆，具有更好的性能，Zr元素的3d_{5/2}峰值低于185eV。

[0079] 综上所述，本发明提供一种掺杂型三元材料，所述掺杂型三元材料掺杂有以氧化钇为稳定剂的氧化锆材料，来代替纯的氧化锆进行掺杂，优化了单晶的低钴三元材料的相变，消除了相变引起的晶格坍塌和微裂纹，从而改善了电池的电化学性能。

[0080] 以上所述仅为本发明的具体实施方式，但本发明的保护范围并不局限于此，所属技术领域的技术人员应该明了，任何属于本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内，可轻易想到的变化或替换，均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

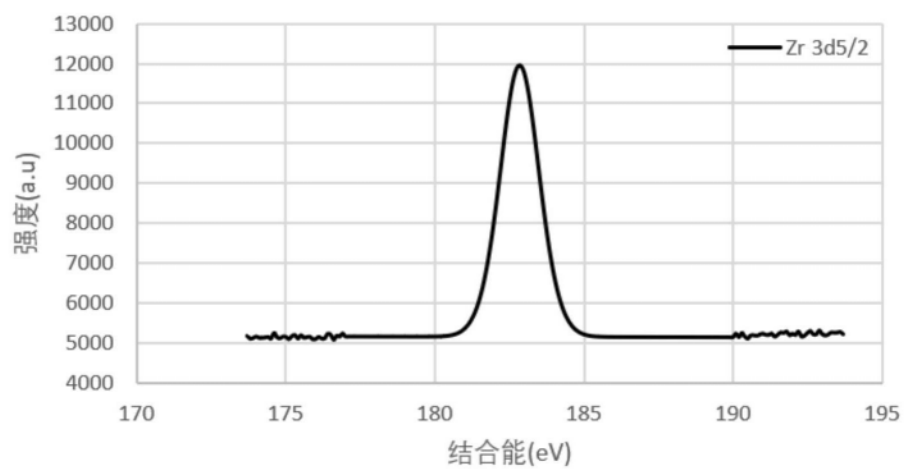


图1