



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 106941162 B

(45)授权公告日 2019.08.02

(21)申请号 201710223132.4

(22)申请日 2017.04.07

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106941162 A

(43)申请公布日 2017.07.11

(73)专利权人 山东玉皇新能源科技有限公司

地址 274000 山东省菏泽市开发区闽江路
199号

(72)发明人 张会斌 赵洪东 牛龙伟 于文倩
王瑛 赵成龙

(74)专利代理机构 济南泉城专利商标事务所
37218

代理人 张贵宾

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

H01M 4/485(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

B82Y 30/00(2011.01)

B82Y 40/00(2011.01)

(56)对比文件

CN 104638227 A,2015.05.20,

CN 104835955 A,2015.08.12,

CN 105789615 A,2016.07.20,

CN 105374996 A,2016.03.02,

审查员 李小艳

权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

表面包覆型三元正极材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种表面包覆型三元正极材料及其制备方法,属于锂离子电池正极材料技术领域。本发明包括分子式为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ 的颗粒,所述 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ 的颗粒表面覆盖有 Li_2MTiO_4 纳米颗粒,其中M为Ni、Co、Mn中的至少一种金属元素。本发明 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ 的基本晶相结构并没有被破坏,只是在表面包覆了一种新相的纳米颗粒,形成表面保护,增加正极材料表面与电解液的界面稳定性,使得材料的循环保持率得到进一步提高,强化了电化学性能。本发明正极材料表面碱度得到降低,抑制吸水性,加工性能得到改善。



1. 一种表面包覆型三元正极材料,包括分子式为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ 的颗粒,其中, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $x+y < 1$,其特征在於:所述 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ 的颗粒表面覆盖有 Li_2MTiO_4 纳米颗粒,其中M为Ni、Co、Mn中的至少一种金属元素; Li_2MTiO_4 纳米颗粒中的钛源为氧化钛、氧化亚钛、钛酸四丁酯、钛酸四乙酯、钛酸异丙酯、四氯化钛、六氟钛酸、钛酸钴、钛酸镍、钛酸锰中的一种或几种; Li_2MTiO_4 纳米颗粒中的M源为Ni或Co或Mn的氢氧化物、硫酸盐、醋酸盐、硝酸盐、氯盐、钛酸盐;M源与钛源的摩尔比为1:1。

2. 如权利要求1所述表面包覆型三元正极材料,其特征在於: Li_2MTiO_4 纳米颗粒的物质的量为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ 物质的量的0.001-5%。

3. 如权利要求1所述表面包覆型三元正极材料,其特征在於: Li_2MTiO_4 纳米颗粒的直径小于200 nm, Li_2MTiO_4 纳米颗粒均匀覆盖在 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ 颗粒表面。

4. 如权利要求1所述表面包覆型三元正极材料,其特征在於: Li_2MTiO_4 纳米颗粒中所需的锂元素来源于被其包覆的 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ 表面所残余的锂。

5. 如权利要求4所述表面包覆型三元正极材料,其特征在於:所述残余的锂包括氢氧化锂、碳酸锂中的至少一种。

6. 如权利要求1所述表面包覆型三元正极材料的制备方法,其特征在於:取待包覆的 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ 颗粒,以 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ 的颗粒表面所残余的锂作为锂源,加入M源和钛源,M源与钛源的摩尔比为1:1,混合均匀,并在空气或氧气的气氛下于400-800℃下煅烧,即获得表面包覆 Li_2MTiO_4 纳米颗粒的正极材料。

7. 如权利要求6所述表面包覆型三元正极材料的制备方法,其特征在於:采用球磨将待包覆的 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ 颗粒以及M源和钛源混合均匀。

8. 如权利要求1所述表面包覆型三元正极材料作为锂电池正极材料的应用。

表面包覆型三元正极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池正极材料技术领域,特别涉及一种表面包覆有纳米颗粒的表面包覆型三元正极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着科学技术的发展,人们对电池的需求量越来越大。锂离子电池是以其优秀的性能,成为二次电池的主流发展方向,广泛应用于智能手机、平板电脑、摄像机、VR等移动终端设备,也成为新能源电动汽车和储能等领域的首选。

[0003] 锂离子电池正极材料是锂离子电池最为关键的技术环节,目前市场上的主流正极材料包括锰酸锂、磷酸铁锂和三元正极材料等。三元正极材料即镍钴锰酸锂($\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < x+y < 1$)。随着全球各国对锂离子电池能量密度要求越来越高,基于三元正极材料的电池逐渐成为主流。尽快如此,三元正极材料的循环性能、稳定性还有待改善。进一步,三元正极材料还存在着表面残锂的问题,残锂是指三元正极材料表面残留的过量氢氧化锂、碳酸锂等碱性化合物,它们导致了材料表面的碱度高,易吸水,对电池制作过程和最终性能产生诸多不利影响。如何降低三元正极材料的表面pH值成为行业研究热点。

[0004] Li_2MTiO_4 (M为过渡金属)是一种新型的正极材料,具有不同于三元正极材料的岩盐相结构。其中 Ti^{4+} 的存在以及与氧原子的强键合,可能使过渡金属在氧化态下更加稳定。

[0005] 在公布号为CN 10322094A专利中,涉及了一种 Li_2MTiO_4 氧化物与 LiM_2O_2 氧化物的固溶体,其中M1是选自Mn、Fe、Co和Ni中的至少一种金属元素,M2是选自Mn、Co和Ni中的至少一种金属元素。所谓固溶体,即两种不同材料在体相中达到互溶程度形成的均一固体材料。在CN 10322094A专利中, LiM_2O_2 氧化物被固溶于 Li_2MTiO_4 的钛复合氧化物中形成固溶体,虽然这种固溶法改善了 Li_2MTiO_4 的可脱嵌锂数量,但是固溶体抑制了 LiM_2O_2 性能的发挥。而且固溶体中 Li_2MTiO_4 高达50%以上,不利于电子传导。总体而言,这种固溶体材料的比容量及循环性能远低于三元正极材料,还无法达到商业化要求。

发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题是,克服以上现有技术的不足,提供一种表面包覆有纳米颗粒的三元正极材料,以利于三元正极材料的循环性能并通过在三元材料表面生成 Li_2MTiO_4 (M为Ni、Co、Mn中的一种)纳米颗粒,消耗三元材料表面的氢氧化锂等残碱,降低表面pH值。

[0007] 本发明的技术方案为:

[0008] 一种表面包覆型三元正极材料,包括分子式为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ 的颗粒,其中, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $x+y < 1$,所述 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ 的颗粒表面覆盖有 Li_2MTiO_4 纳米颗粒,其中M为Ni、Co、Mn中的至少一种金属元素。

[0009] 作为优选方案, Li_2MTiO_4 纳米颗粒的物质的量为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ 物质的量的

0.001-5%。

[0010] 作为优选方案, Li_2MTiO_4 纳米颗粒的直径小于 200 nm, Li_2MTiO_4 纳米颗粒均匀覆盖在 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ 颗粒表面。

[0011] 作为优选方案, Li_2MTiO_4 纳米颗粒中所需的锂元素来源于被其包覆的 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ 表面所残余的锂。

[0012] 进一步地, 所述残余的锂包括氢氧化锂、碳酸锂中的至少一种。

[0013] 作为优选方案, Li_2MTiO_4 纳米颗粒中的钛源为氧化钛、氧化亚钛、钛酸四丁酯、钛酸四乙酯、钛酸异丙酯、四氯化钛、六氟钛酸、钛酸钴、钛酸镍、钛酸锰中的一种或几种。

[0014] 作为优选方案, Li_2MTiO_4 纳米颗粒中的 M 源为 Ni 或 Co 或 Mn 的氢氧化物、硫酸盐、醋酸盐、硝酸盐、氯盐、钛酸盐。

[0015] 所述表面包覆型三元正极材料的制备方法, 取待包覆的 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ 颗粒, 以 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ 的颗粒表面所残余的锂作为锂源, 加入 M 源和钛源, 混合均匀, 并在空气或氧气的气氛下于 400-800℃ 下煅烧, 即获得表面包覆 Li_2MTiO_4 纳米颗粒的正极材料。

[0016] 作为优选方案, 采用球磨将待包覆的 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ 颗粒以及 M 源和钛源混合均匀。

[0017] 所述表面包覆型三元正极材料作为锂电池正极材料的应用。

[0018] 本发明的有益效果为:

[0019] 1. 本发明在三元正极材料的表面包覆了 Li_2MTiO_4 (M 为 Ni、Co、Mn 中的一种) 的纳米颗粒, 经测试, 三元正极材料的基本晶相结构并没有被破坏, 只是在表面包覆了一种新相的纳米颗粒, 形成表面保护, 增加正极材料表面与电解液的界面稳定性, 使得材料的循环保持率得到进一步提高, 强化了电化学性能。

[0020] 2. 本发明利用三元正极材料表面的残锂作为形成 Li_2MTiO_4 (M 为 Ni、Co、Mn 中的一种) 所需配置的锂源, 减少了三元正极材料表面的残锂量, 从而表面碱度得到降低, 抑制吸水性, 加工性能得到改善。

附图说明

[0021] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案, 下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍, 显而易见地, 下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例, 对于本领域普通技术人员来讲, 在不付出创造性劳动的前提下, 还可以根据这些附图获得其它的附图。

[0022] 图1 为本发明表面包覆 $\text{Li}_2\text{NiTiO}_4$ 纳米颗粒的三元正极材料颗粒形貌图。

[0023] 图2 为图1的放大图。

[0024] 图3为未包覆的三元正极材料颗粒形貌图。

[0025] 图4为图3的放大图。

[0026] 图5为本发明表面包覆 $\text{Li}_2\text{NiTiO}_4$ 纳米颗粒的三元正极材料的 XRD 图。

[0027] 图6为未包覆的三元正极材料的 XRD 图。

具体实施方式

[0028] 实施例1:

[0029] 量取1 mol的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 作为待包覆材料,由于表面有残余 LiOH 的存在,材料呈强碱性,pH约12,同时以 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 表面的残锂作为 $\text{Li}_2\text{NiTiO}_4$ 的锂源,量取0.05 mol纳米氧化钛作为钛源,量取0.05 mol 氢氧化镍作为镍源,将以上材料通过球磨混合均匀,并在空气气氛下于400-800℃之间进行煅烧10-20 h。获得表面包覆型 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$,即 $\text{Li}_2\text{NiTiO}_4$ 包覆 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 。

[0030] 根据图1、图2的测试结果表明,表面包覆型 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的颗粒表面均匀分布着细小的纳米颗粒,这些纳米颗粒的出现表明 $\text{Li}_2\text{NiTiO}_4$ 在 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 表面形成包覆。对比图3、图4的测试结果可见,未包覆型的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 颗粒表面没有上述纳米颗粒。根据图5的XRD测试结果表明,表面包覆型 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的XRD衍射结果比图6的XRD衍射结果出现了新的衍射峰。图5相比图6的新增衍射峰是由于 $\text{Li}_2\text{NiTiO}_4$ 纳米颗粒的出现。

[0031] 表1. 本发明实施例1所得正极材料与未包覆正极材料表面pH值对比表

	正极材料	PH 值
[0032] 实施例1	$\text{Li}_2\text{NiTiO}_4$ 包覆 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	11.7
未包覆	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	12.0

[0033] 将实施例1所得三元正极材料与未包覆的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 材料分别做成纽扣电池,并测试其电性能,结果如表2所示。

[0034] 表2. 本发明实施例1与未包覆材料作为正极材料时电池性能对比表

正极材料	正极材料活性材料	比容量 mAh/g	充放 50 周保持率	充放 100 周保持率
[0035] 实施例1	$\text{Li}_2\text{NiTiO}_4$ 包 覆 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	184	98%	95%
未包覆	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	181	93%	90%

[0036] 根据表1的测试结果, $\text{Li}_2\text{NiTiO}_4$ 包覆 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 后材料pH值比 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 降低了0.3,有利于降低正极材料的表面残碱量,抑制吸水性,加工性能得到改善。

[0037] 根据表2的测试结果, $\text{Li}_2\text{NiTiO}_4$ 包覆 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 后,材料在充放过程的保持率得到了改善,循环稳定性相比 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 得到明显提升。这是由于正极材料包覆了纳米材料后,正极材料与电解液的界面稳定性得到提高,改善了材料的电化学性能。

[0038] 实施例2:

[0039] 量取1 mol的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 作为待包覆材料,由于表面有残余 LiOH 的存在,材料呈强碱性,pH约12,同时以 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 表面的残锂作为 $\text{Li}_2\text{CoTiO}_4$ 的锂源,量取0.05 mol的二氧化钛作为钛源,量取0.05 mol 硝酸锰作为锰源,将以上材料通过球磨混合均匀,并在空气气氛下于400-800℃之间进行煅烧10-20 h。获得表面包覆型 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$,即 $\text{Li}_2\text{MnTiO}_4$ 包覆 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 。

[0040] 实施例3:

[0041] 量取1 mol的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 作为待包覆材料,由于表面有残余 LiOH 的存在,材料呈强碱性,pH约12同时以 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 表面的残锂作为 $\text{Li}_2\text{CoTiO}_4$ 的锂源,量取0.05 mol的二氧化钛作为钛源,量取0.05 mol 氢氧化钴作为钴源,将以上材料通过球磨混合均

匀,并在空气气氛下于400-800℃之间进行煅烧10-20 h。获得表面包覆型 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$,即 $\text{Li}_2\text{CoTiO}_4$ 包覆 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 。

[0042] 实施例4:

[0043] 量取1 mol的 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 作为待包覆材料,由于表面有残余 LiOH 的存在,材料呈强碱性,pH值约12.5,同时以 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 表面的残锂作为 $\text{Li}_2\text{NiTiO}_4$ 的锂源,量取0.05 mol的二氧化钛作为钛源,量取0.05 mol 硝酸镍作为镍源,将以上材料通过球磨混合均匀,并在空气气氛下于400-800℃之间进行煅烧10-20 h。获得表面包覆型 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$,即 $\text{Li}_2\text{NiTiO}_4$ 包覆 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 。

[0044] 实施例5:

[0045] 量取1 mol的 $\text{LiNi}_{0.86}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.04}\text{O}_2$ 作为待包覆材料,由于表面有残余 LiOH 的存在,材料呈强碱性,pH值约12.5,同时以 $\text{LiNi}_{0.86}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.04}\text{O}_2$ 表面的残锂作为 $\text{Li}_2\text{NiTiO}_4$ 的锂源,量取0.04 mol的二氧化钛作为钛源,量取0.04 mol 醋酸镍作为镍源,将以上材料通过球磨混合均匀,并在空气气氛下于400-800℃之间进行煅烧10-20 h。获得表面包覆型 $\text{LiNi}_{0.86}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.04}\text{O}_2$,即 $\text{Li}_2\text{NiTiO}_4$ 包覆 $\text{LiNi}_{0.86}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.04}\text{O}_2$ 。

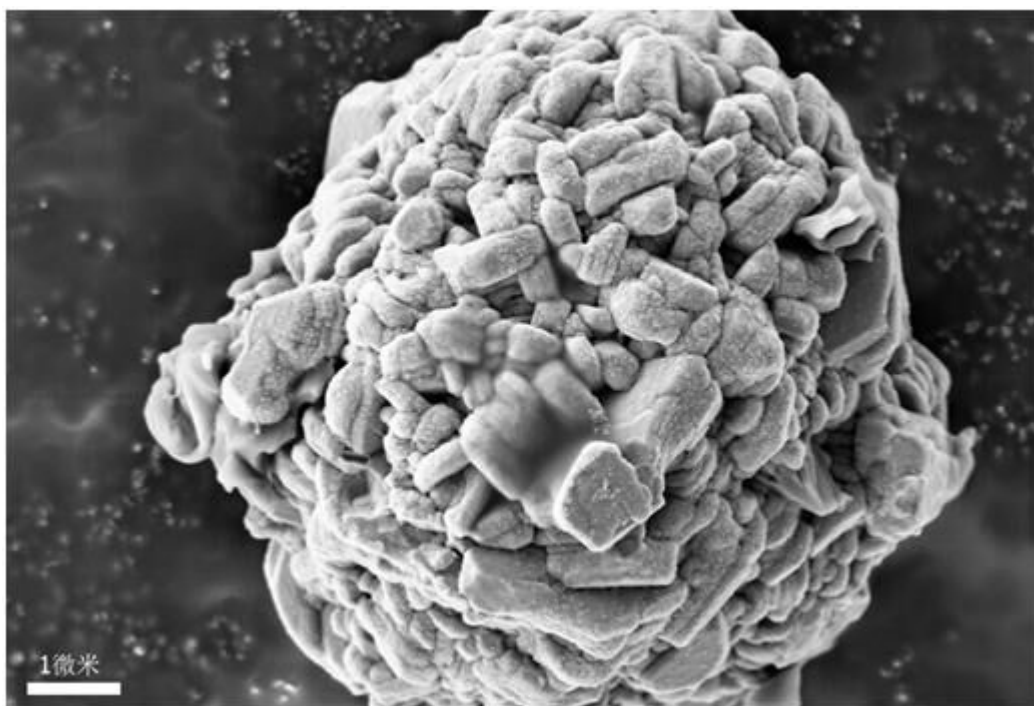


图1

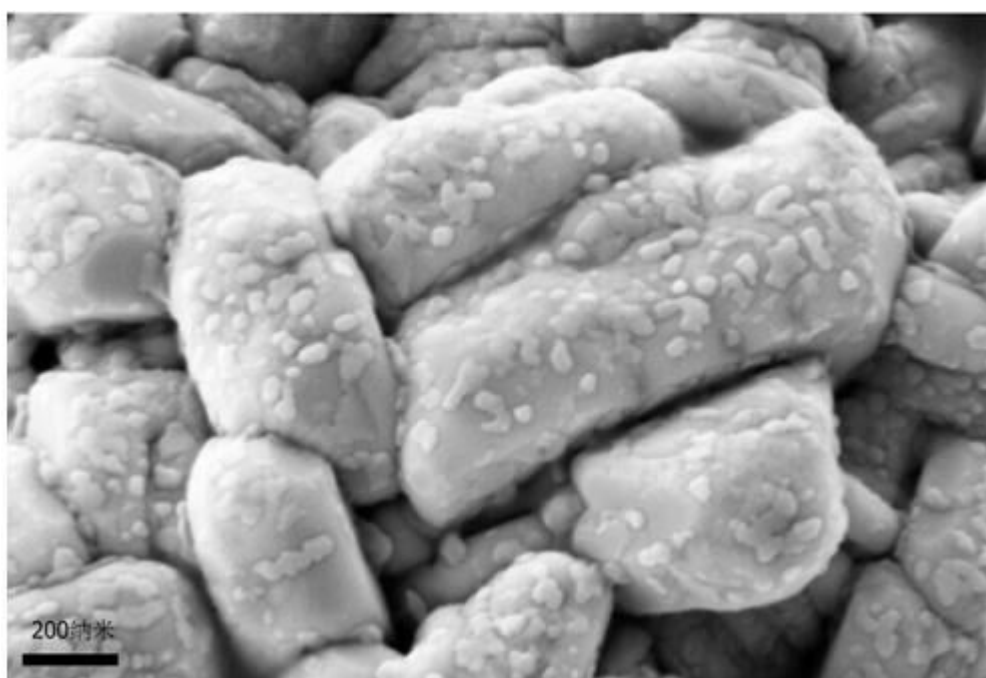


图2

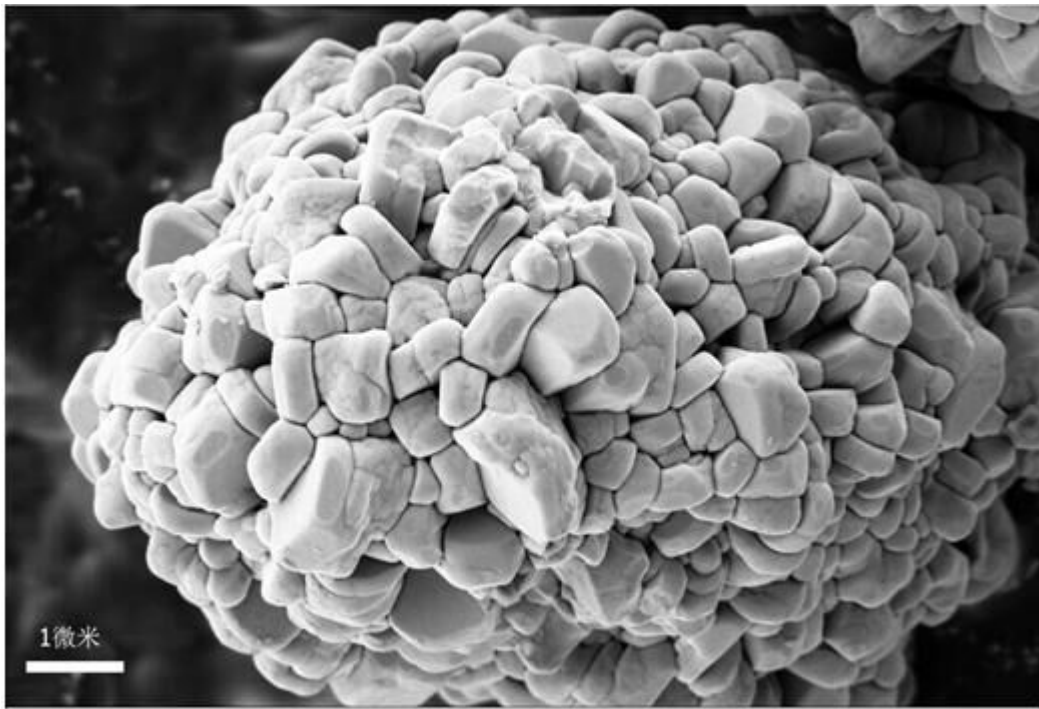


图3

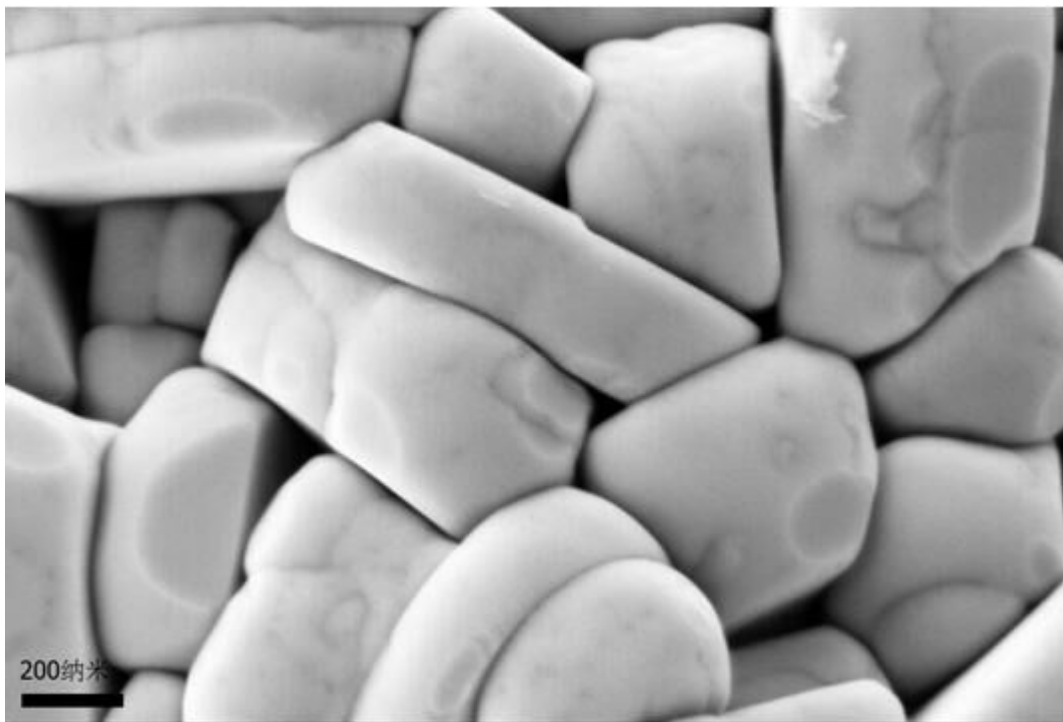


图4

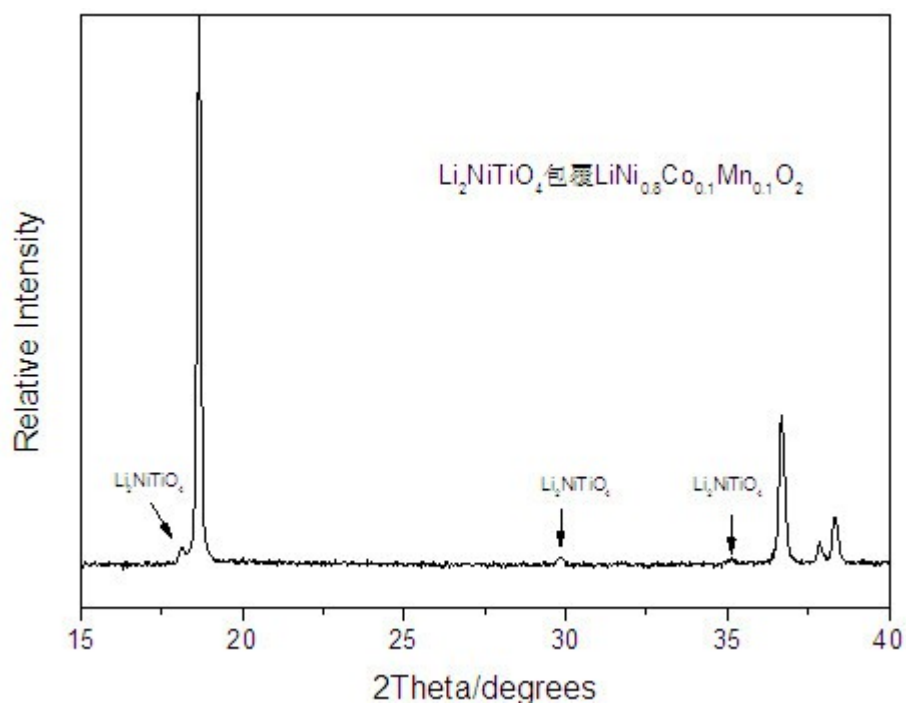


图5

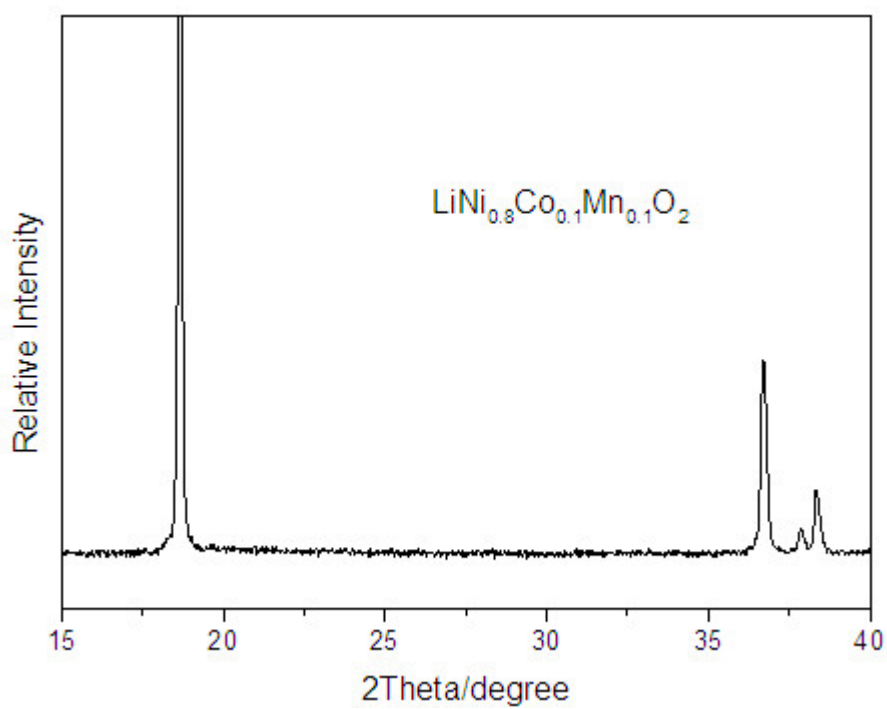


图6