



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106910881 A

(43)申请公布日 2017.06.30

(21)申请号 201710195762.5

H01M 10/0525(2010.01)

(22)申请日 2017.03.29

(71)申请人 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 彭慧丽 宋春华 王瑛 赵成龙
王文阁 段丹丹 张恩建

(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 4/485(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

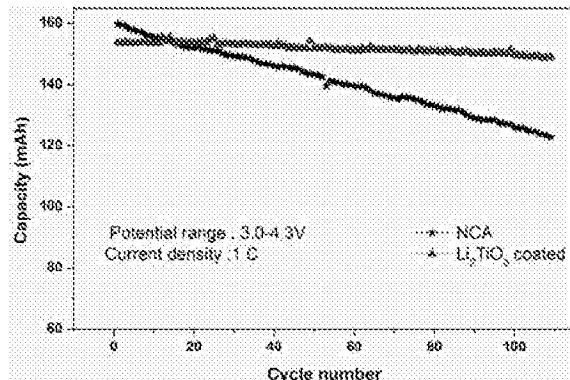
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54)发明名称

偏钛酸锂包覆镍钴铝酸锂正极材料的制备
方法

(57)摘要

本发明涉及锂离子电池正极材料技术领域，特别公开了一种偏钛酸锂包覆镍钴铝酸锂正极材料的制备方法。该偏钛酸锂包覆镍钴铝酸锂正极材料的制备方法，其特征为：将二氧化钛和镍钴铝酸锂粉体同时加入包覆装置中，经过充分分散、吸附和重组，得到固体粉末；将固体粉末放入马弗炉升温，在空气气氛下焙烧，然后自然降温至室温，得到偏钛酸锂包覆的镍钴铝酸锂。本发明采用偏钛酸锂对表面进行包覆，偏钛酸锂作为Li⁺的导体材料，能够更好地实现Li⁺的嵌入和脱出，提高材料的循环性能和倍率性能；同时采用偏钛酸锂包覆，以降低NCA对湿度敏感性，减少电极材料与有机电解液的直接接触，进一步改善NCA的结构稳定性，提高材料的安全性。



1. 一种偏钛酸锂包覆镍钴铝酸锂正极材料的制备方法,其特征为,包括如下步骤:(1)将二氧化钛和镍钴铝酸锂粉体同时加入包覆装置中,经过充分分散、吸附和重组,使二氧化钛均匀包覆在镍钴铝酸锂粉体表面,样品过400目筛网,得到固体粉末;(2)将固体粉末放入马弗炉以2-10℃/min的升温速度升温至300-700℃,在空气气氛下焙烧,然后自然降温至室温,得到偏钛酸锂包覆的镍钴铝酸锂。

2. 根据权利要求1所述的偏钛酸锂包覆镍钴铝酸锂正极材料的制备方法,其特征在于:步骤(1)中,二氧化钛为锐钛型二氧化钛,镍钴铝酸锂为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。

3. 根据权利要求1所述的偏钛酸锂包覆镍钴铝酸锂正极材料的制备方法,其特征在于:步骤(1)中,二氧化钛和镍钴铝酸锂的质量比为0.001-0.03:1。

4. 根据权利要求1所述的偏钛酸锂包覆镍钴铝酸锂正极材料的制备方法,其特征在于:步骤(2)中,焙烧温度为300-700℃,时间为3-8h。

5. 根据权利要求3所述的偏钛酸锂包覆镍钴铝酸锂正极材料的制备方法,其特征在于:步骤(1)中,二氧化钛和镍钴铝酸锂的质量比为0.005-0.01:1。

6. 根据权利要求4所述的偏钛酸锂包覆镍钴铝酸锂正极材料的制备方法,其特征在于:步骤(2)中,焙烧温度为400-600℃,时间为4-6h。

偏钛酸锂包覆镍钴铝酸锂正极材料的制备方法

[0001] (一) 技术领域

本发明涉及锂离子电池正极材料技术领域，特别涉及一种偏钛酸锂包覆镍钴铝酸锂正极材料的制备方法。

[0002] (二) 背景技术

近年来，随着科学技术的不断进步，用于民用、军用领域电源系统的不断升级换代，人们对于锂离子电池也提出了更高的要求。特别是，大容量、高比能量、长寿命锂离子电池的需求非常迫切，同时，对产品使用环境的要求也越来越苛刻。主流的锂离子电池正极材料主要包括LiCoO₂、LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂、LiMn₂O₄、LiFePO₄、LiNiO₂，在电池体积受到限制的场合，采用类似LiNiO₂的高镍体系材料制备的单体电池质量比能量最高。普通的LiNiO₂材料虽然比能量高，但其循环性能及安全性能较差，因此，研究人员通过对该类型材料进行多种金属元素的体相掺杂来改进其性能，目前较为普遍的是使用Co元素掺杂，以固相法、溶胶-凝胶法、共沉淀法等合成的LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂，不仅保证了该体系材料较高的比能量，同时使循环性能及安全性能都有了较大幅度提升，此外，Al的掺杂改性同样能达到稳定材料结构，提高其常温、高温循环性能及热稳定性的作用。在此基础上合成的LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂材料（简称NCA材料），综合了Co、Al元素掺杂的优势，在与其他体系材料的对比中，体现了在大容量高比能量电池领域更为明显的优势。

[0003] NCA材料在使用过程中仍存在着一些问题，主要有以下两点：(1)充电过程中，由于Ni²⁺和Li⁺的半径非常接近，部分Ni²⁺会占据Li⁺的空位，发生离子混排，造成材料的不可逆容量损失；(2)材料中的Ni在处于高氧化态时(Ni³⁺或Ni⁴⁺)具有很强的不稳定性，高温下会导致材料结构发生改变，并容易与电解液发生副反应，造成容量衰减。

[0004] (三) 发明内容

本发明为了弥补现有技术的不足，提供了一种安全性高、循环稳定性好的偏钛酸锂包覆镍钴铝酸锂正极材料的制备方法。

[0005] 本发明是通过如下技术方案实现的：

一种偏钛酸锂包覆镍钴铝酸锂正极材料的制备方法，包括如下步骤：

(1) 将二氧化钛和镍钴铝酸锂粉体同时加入包覆装置中，经过充分分散、吸附和重组，使二氧化钛均匀包覆在镍钴铝酸锂粉体表面，样品过400目筛网，得到固体粉末；

(2) 将固体粉末放入马弗炉以2~10℃/min的升温速度升温至300~700℃，在空气气氛下焙烧，然后自然降温至室温，得到偏钛酸锂包覆的镍钴铝酸锂。

[0006] 本发明采用简单的包覆方法，首先将二氧化钛均匀的分散在正极材料表面，通过煅烧使二氧化钛与正极材料表面的残碱反应生产偏钛酸锂，不仅在正极材料的表面包覆了一层偏钛酸锂，同时降低了正极材料表面的残碱量，提高材料的稳定性和安全性。

[0007] 本发明的更优技术方案为：

步骤(1)中，二氧化钛为锐钛型二氧化钛，镍钴铝酸锂为LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂；二氧化钛和镍钴铝酸锂的质量比为0.001~0.03:1，优选质量比为0.005~0.01:1。

[0008] 步骤(2)中，焙烧温度为300~700℃，时间为3~8h；优选的是，焙烧温度为400~600

℃,时间为4–6h。

[0009] 本发明针对现有技术中NCA材料存在的问题,通过掺杂Mg、Mn等元素来合成 $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{M}_z\text{O}_2$ 四元材料以及对三元材料进行表面包覆来对材料的性能进行改善。表面包覆可以降低电极材料与电解液的直接接触面积,减少电解液中的HF对材料的腐蚀作用,从而抑制副反应的发生,是从“材料外部”来解决问题。

[0010] 本发明采用偏钛酸锂对表面进行包覆,偏钛酸锂作为 Li^+ 的导体材料,能够更好地实现 Li^+ 的嵌入和脱出,提高材料的循环性能和倍率性能;同时采用偏钛酸锂包覆,以降低NCA对湿度敏感性,减少电极材料与有机电解液的直接接触,进一步改善NCA的结构稳定性,提高材料的安全性。

[0011] (四)附图说明

下面结合附图对本发明作进一步的说明。

[0012] 图1为镍钴铝三元材料和复合1%质量 Li_2TiO_3 的镍钴铝三元材料在1C倍率下的循环寿命图;

图2为镍钴铝三元材料和复合1%质量 Li_2TiO_3 的镍钴铝三元材料的倍率容量图。

[0013] (五)具体实施方式

以下实施例用于说明本发明,但不用来限制本发明的范围。

[0014] 实施例1:

将0.1g二氧化钛加入包覆装置中,同时将20g $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 加入包覆装置中,在室温下将混合物球磨1h,样品过400目筛网,得到固体粉末;固体粉末放入马弗炉,在空气气氛下以5℃/min升温速度升温至600℃焙烧5小时,自然冷却至室温,制得的样品过400目筛网,制得偏钛酸锂包覆的镍钴铝酸锂。

[0015] 实施例2:

将0.1g二氧化钛加入包覆装置中,同时将20g $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 加入包覆装置中,在室温下将混合物球磨1h,样品过400目筛网,得到固体粉末;固体粉末放入马弗炉,在空气气氛下以5℃/min升温速度升温至700℃焙烧3小时,自然冷却至室温,制得的样品过400目筛网,制得偏钛酸锂包覆的镍钴铝酸锂。

[0016] 实施例3:

将0.1g二氧化钛加入包覆装置中,同时将20g $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 加入包覆装置中,在室温下将混合物球磨1h,样品过400目筛网,得到固体粉末;固体粉末放入马弗炉,在空气气氛下以5℃/min升温速度升温至300℃焙烧8小时,自然冷却至室温,制得的样品过400目筛网,制得偏钛酸锂包覆的镍钴铝酸锂。

[0017] 实施例4:

将0.1g二氧化钛加入包覆装置中,同时将20g $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 加入包覆装置中,在室温下将混合物球磨1h,样品过400目筛网,得到固体粉末;固体粉末放入马弗炉,在空气气氛下以5℃/min升温速度升温至500℃焙烧5小时,自然冷却至室温,制得的样品过400目筛网,制得偏钛酸锂包覆的镍钴铝酸锂。

[0018] 实施例5:

将0.02g二氧化钛加入包覆装置中,同时将20g $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 加入包覆装置中,在室温下将混合物球磨1h,样品过400目筛网,得到固体粉末;固体粉末放入马弗炉,在空

气氛下以 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速度升温至 600°C 焙烧5小时,自然冷却至室温,制得的样品过400目筛网,制得偏钛酸锂包覆的镍钴铝酸锂。

[0019] 实施例6:

将0.05g二氧化钛加入包覆装置中,同时将20g $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 加入包覆装置中,在室温下将混合物球磨1h,样品过400目筛网,得到固体粉末;固体粉末放入马弗炉,在空气气氛下以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速度升温至 600°C 焙烧5小时,自然冷却至室温,制得的样品过400目筛网,制得偏钛酸锂包覆的镍钴铝酸锂。

[0020] 实施例7:

将0.2g二氧化钛加入包覆装置中,同时将20g $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 加入包覆装置中,在室温下将混合物球磨1h,样品过400目筛网,得到固体粉末;固体粉末放入马弗炉,在空气气氛下以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速度升温至 600°C 焙烧5小时,自然冷却至室温,制得的样品过400目筛网,制得偏钛酸锂包覆的镍钴铝酸锂。

[0021] 实施例8:

将0.6g二氧化钛加入包覆装置中,同时将20g $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 加入包覆装置中,在室温下将混合物球磨1h,样品过400目筛网,得到固体粉末;固体粉末放入马弗炉,在空气气氛下以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速度升温至 600°C 焙烧5小时,自然冷却至室温,制得的样品过400目筛网,制得偏钛酸锂包覆的镍钴铝酸锂。

[0022] 实施例9:

将0.1g二氧化钛加入包覆装置中,同时将20g $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 加入包覆装置中,在室温下将混合物球磨1h,样品过400目筛网,得到固体粉末;固体粉末放入马弗炉,在空气气氛下以 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速度升温至 600°C 焙烧5小时,自然冷却至室温,制得的样品过400目筛网,制得偏钛酸锂包覆的镍钴铝酸锂。

[0023] 实施例10:

将0.1g二氧化钛加入包覆装置中,同时将20g $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 加入包覆装置中,在室温下将混合物球磨1h,样品过400目筛网,得到固体粉末;固体粉末放入马弗炉,在空气气氛下以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速度升温至 600°C 焙烧5小时,自然冷却至室温,制得的样品过400目筛网,制得偏钛酸锂包覆的镍钴铝酸锂。

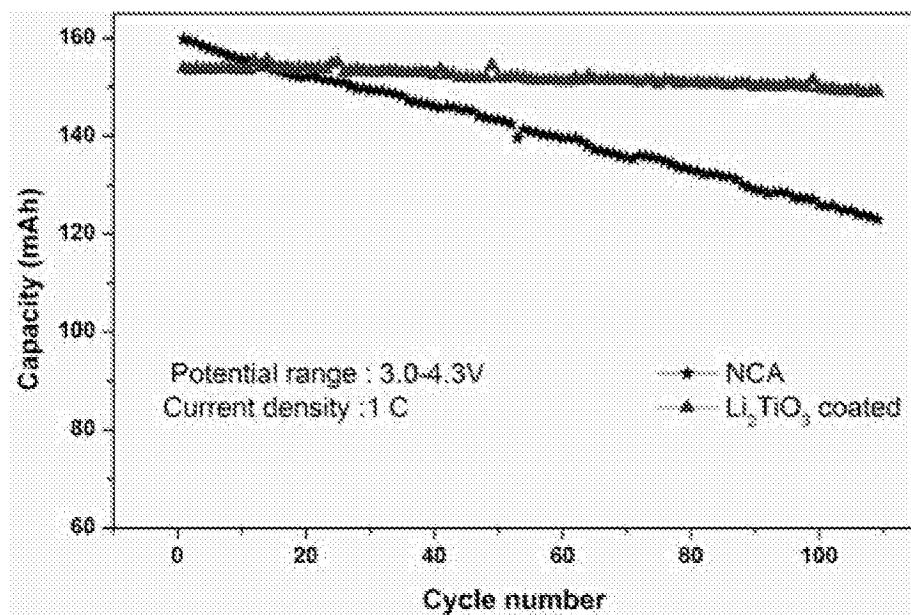


图1

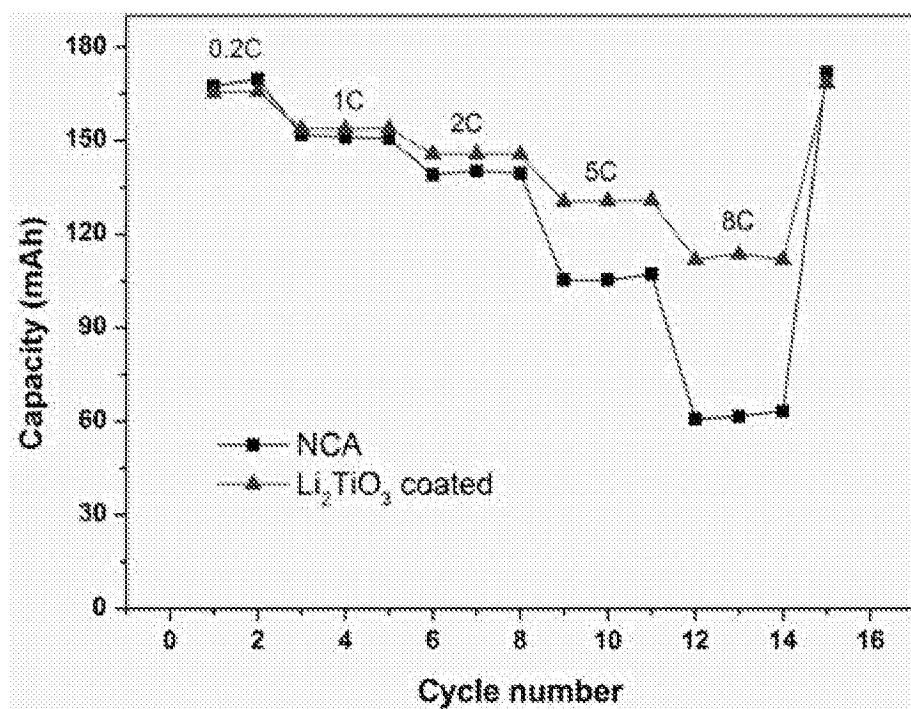


图2