



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112768687 A

(43) 申请公布日 2021.05.07

(21) 申请号 202110079128.1

H01M 4/36 (2006.01)

(22) 申请日 2021.01.21

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所  
地址 130000 吉林省长春市朝阳区人民大街5625号

(72) 发明人 程勇 申亚斌 尹东明 梁飞  
王立民

(74) 专利代理机构 长春众邦菁华知识产权代理有限公司 22214

代理人 李外

(51) Int. Cl.

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图3页

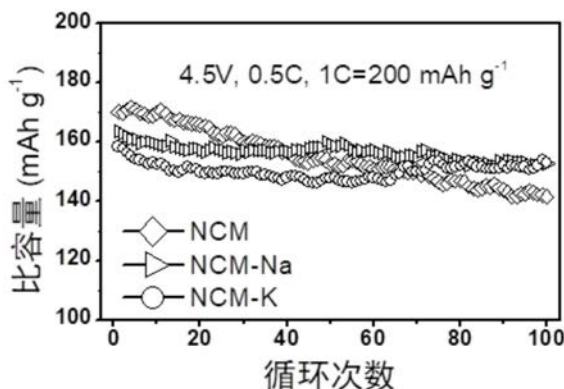
(54) 发明名称

锂位掺杂改性的锂离子电池用高镍低钴三元正极材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开一种锂位掺杂改性的锂离子电池用高镍低钴三元正极材料及其制备方法,涉及锂离子电池正极材料技术领域。该三元正极材料是将钠盐或钾盐粉末、锂盐和高镍低钴三元正极材料前驱体混合后研磨得到的。本发明还提供一种锂位掺杂改性的锂离子电池用高镍低钴三元正极材料的制备方法。本发明采用在锂化焙烧阶段将三元材料前驱体、锂盐和钠或钾盐三者均匀混合焙烧来直接获得锂位掺杂Na或K的改性高镍低钴三元正极材料。该方法获得了均匀掺杂2% mol Na和1% mol K的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.35}\text{O}_2$  (NCM60535) 高镍低钴三元正极材料,它们在4.5V的高截止电压下均展现了比未掺杂改性材料更好的循环稳定性能,起到了稳定正极材料层状结构的重要作用,极大地改善了它们的电化学性能。

CN 112768687 A



1. 一种锂位掺杂改性的锂离子电池用高镍低钴三元正极材料,其特征在于,该三元正极材料是将钠盐或钾盐粉末、锂盐和高镍低钴三元正极材料前驱体混合后研磨得到的。

2. 一种锂位掺杂改性的锂离子电池用高镍低钴三元正极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤一:将钠盐或钾盐固体粉末在研钵中研磨,得到钠盐或钾盐粉末;

步骤二:将高镍低钴三元正极材料前驱体、锂盐及步骤一中所得钠盐或钾盐粉末三者混合均匀,得到混合物;

步骤三:将步骤二中得到的混合物焙烧后研磨,得到锂位掺杂改性的锂离子电池用高镍低钴三元正极材料。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述步骤一中钠盐为碳酸钠、醋酸钠、草酸钠、硝酸钠或硫酸钠。

4. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述步骤一中钾盐为碳酸钾、醋酸钾、草酸钾、硝酸钾或硫酸钾。

5. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述步骤二中高镍低钴三元正极材料前驱体为 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z(\text{OH})_2$ ,其中 $0.6 \leq x \leq 0.9$ ,  $0 \leq y \leq 0.1$ ,  $0 \leq z \leq 0.4$ ,  $x+y+z=1$ 。

6. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述步骤二中锂盐为 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 。

7. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述步骤二中高镍低钴三元正极材料前驱体与锂盐和钠盐或钾盐的混合粉末两者的摩尔比为1:1.05,其中,锂盐与钠盐或钾盐两者的摩尔比为 $(1-a):a$ ,其中 $a$ 为0.005~0.3。

8. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述步骤三中焙烧过程的气氛为空气或氧气。

9. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述步骤三中焙烧过程为先在 $500^\circ\text{C}$ 下保温3h,后在 $700^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 下保温8~15h。

## 锂位掺杂改性的锂离子电池用高镍低钴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领域,具体涉及锂位掺杂改性的锂离子电池用高镍低钴三元正极材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 当前,随着社会的快速发展,高能量密度、低成本和长寿命的锂离子电池正逐渐成为人们日益增长的需求。在众多锂离子电池正极材料中,高压高镍低钴三元正极材料( $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2, x \geq 0.6, y \leq 0.1, x+y+z=1$ )由于其高的电压、高的镍含量和低的价格昂贵金属钴的含量而充分展现出高的比能量和低成本巨大优势,符合当前社会发展的需要。然而,由于其高电压所造成的深度脱嵌锂而使三元材料的层状结构不稳定,高的镍含量和低的钴含量所造成严重的 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排和表面相转变而使三元材料循环过程中的输出比容量迅速下降,这些危害严重限制了高压高镍低钴三元正极材料的实际应用。而掺杂改性是通过将更大离子半径、更多核外电子数量和更高与氧结合能的元素掺杂进入三元正极材料的晶格内部,这能够从根本上改善三元层状正极材料的性质,从而提高其输出比容量和充放电循环稳定性,有助于其更好的推广应用。

[0003] 掺杂改性分为锂位掺杂、过渡金属位掺杂和氧阴离子位掺杂,其中锂位掺杂元素一般为碱金属元素,如Na、K、Rb、Mg等,它们的原子半径均大于Li,当其掺杂进入三元层状正极材料的锂层时,它们能够起到一个“支柱”的作用,抑制了深度脱锂时(高电压)层状结构的坍塌,很好的保持正极材料的结构稳定性。同时,由于其更大的离子半径,它们能使锂层间距增大,有助于锂的脱嵌,提高了锂的扩散系数而改善正极材料的倍率性能。最后,它们具有的更多的核外电子所形成的庞大电子云能够通过静电排斥和磁相互作用而有效抑制过渡金属的迁移,从而减弱 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排和相转变,提高三元层状正极材料的循环稳定性。这些优异的改性作用能够极大地改善高压高镍低钴三元正极材料的循环稳定性,从而实现其商业化应用的目标。当前,锂位掺杂改性被广泛的研究,但它们往往不易于工业化实际生产应用,例如:专利CN101540400A采用球磨法制备锂位钠掺杂的磷酸铁锂正极材料,球磨法在工业化生产中能耗高,大规模生产困难,限制其实际应用。专利CN111653775A采用有机液相法预先在富锂锰基材料表面形成硅酸钠包覆层,在焙烧后得到表面钠掺杂的富锂锰基正极材料,有机液相法限制了其大型工业化生产应用。专利CN111463428A采用溶剂热和两次煅烧法相结合制备了空心结构的钠掺杂的三元正极材料,该方法同样不易于大型工业化实际生产应用。因此,开发在不改变现有三元正极材料生产流程及设备的前提下而进行原位锂位掺杂改性三元正极材料的方法具有重要的应用意义,它既便于大型规模化生产,又极大地改善高压高镍低钴三元正极材料的电化学储锂性能,很好的满足当前社会发展的需要。

## 发明内容

[0004] 针对现有技术存在的上述问题,本发明提供一种锂位掺杂改性的锂离子电池用高镍低钴三元正极材料及其制备方法,获得的高镍低钴三元正极材料具有优异的电化学储锂性能。

[0005] 为实现上述技术目的,达到上述技术效果,本发明是通过以下技术方案实现:

[0006] 本发明首先提供一种锂位掺杂改性的锂离子电池用高镍低钴三元正极材料,该三元正极材料是将钠盐或钾盐粉末、锂盐和高镍低钴三元正极材料前驱体混合后研磨得到的。

[0007] 本发明还提供一种锂位掺杂改性的锂离子电池用高镍低钴三元正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0008] 步骤一:将钠盐或钾盐固体粉末在研钵中研磨,得到钠盐或钾盐粉末;

[0009] 步骤二:将高镍低钴三元正极材料前驱体、锂盐及步骤一中所得钠盐或钾盐粉末三者混合均匀,得到混合物;

[0010] 步骤三:将步骤二中得到的混合物焙烧后研磨,得到锂位掺杂改性的锂离子电池用高镍低钴三元正极材料。

[0011] 优选的是,所述步骤一中钠盐为碳酸钠、醋酸钠、草酸钠、硝酸钠或硫酸钠。

[0012] 优选的是,所述步骤一中钾盐为碳酸钾、醋酸钾、草酸钾、硝酸钾或硫酸钾。

[0013] 优选的是,所述步骤二中高镍低钴三元正极材料前驱体为 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z(\text{OH})_2$ ,其中 $0.6 \leq x \leq 0.9, 0 \leq y \leq 0.1, 0 \leq z \leq 0.4, x+y+z=1$ 。

[0014] 优选的是,所述步骤二中锂盐为 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 。

[0015] 优选的是,所述步骤二中中高镍低钴三元正极材料前驱体与锂盐和钠盐或钾盐的混合粉末两者的摩尔比为1:1.05,其中,锂盐与钠盐或钾盐两者的摩尔比为 $(1-a):a$ ,其中a为0.005~0.3。

[0016] 优选的是,所述步骤三中焙烧过程的气氛为空气或氧气。

[0017] 优选的是,所述步骤三中焙烧过程为先在 $500^\circ\text{C}$ 下保温3h,后在 $700^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 下保温8~15h。

[0018] 本发明的有益效果

[0019] 本发明提供一种锂位掺杂改性的锂离子电池用高镍低钴三元正极材料及其制备方法,该法通过在锂化焙烧阶段将掺杂原料粉末(碳酸钠或碳酸钾粉末)与三元正极材料前驱体及锂盐干法均匀混合后焙烧,即可获得锂位掺杂Na或K的改性高镍低钴三元正极材料,该方法操作简单易行,不需额外增加三元正极材料的其他制备过程,节约成本和劳动,便于大型工业化生产。同时在锂位掺杂离子半径更大的Na或K元素,其可起到一种“支柱”作用,即使在深度脱嵌锂时(高电压)也能防止结构坍塌,从而稳定三元正极材料的层状结构;而且多电子的Na或K(原子核外更大的电子云)锂位掺杂还可抑制 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排和过渡金属迁移,从而有效抑制循环过程中相转变的发生,这也很好的保持了层状结构的稳定性;两者均极大改善了正极材料的循环稳定性,进而提升锂离子电池的寿命。

[0020] 实验结果表明:采用上述方法获得的锂位掺杂改性高镍低钴三元正极材料形貌保持良好,元素均匀掺杂进晶格内部。实施例1采用上述方法制备的2%mol Na掺杂的NCM60535三元材料在3-4.5V的电压范围下,0.1C电流密度下首次放电比容量 $184.5\text{mAh g}^{-1}$ 。

在0.5C电流密度下循环100次后输出比容量 $152.5\text{mAh g}^{-1}$ ,容量保持率可达93.3%。实施例2采用上述方法制备的1%mol K掺杂的NCM60535三元材料在3-4.5V的电压范围下,0.1C电流密度下首次放电比容量 $181.4\text{mAh g}^{-1}$ 。在0.5C电流密度下循环100次后输出比容量 $152.8\text{mAh g}^{-1}$ ,容量保持率可达96.5%。

[0021] 因此采用该发明方法制备的锂位掺杂改性的高镍低钴三元正极材料具有优异的充放电循环稳定性能,可广泛应用于锂离子电池正极材料,适合推广应用。

### 附图说明

[0022] 图1为本发明实施例1、实施例2和对比例1所得材料的SEM图片。其中a为未掺杂改性的NCM60535三元材料,b为2%mol Na掺杂改性的NCM60535三元材料,c为1%mol K掺杂改性的NCM60535三元材料。

[0023] 图2为本发明实施例1、实施例2和对比例1所得材料的XRD谱图。

[0024] 图3为本发明实施例1、实施例2和对比例1所得材料的对锂半电池在3-4.5V电压区间和0.1C电流密度下的首次充放电曲线图。

[0025] 图4为本发明实施例1、实施例2和对比例1所得材料对锂半电池在3-4.5V电压区间和0.5C电流密度下的循环稳定性测试图。

### 具体实施方式

[0026] 本发明首先提供一种锂位掺杂改性的锂离子电池用高镍低钴三元正极材料,该三元正极材料是将钠盐或钾盐粉末、锂盐和高镍低钴三元正极材料前驱体混合后研磨得到的。

[0027] 本发明还提供一种锂位掺杂改性的锂离子电池用高镍低钴三元正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0028] 步骤一:将钠盐或钾盐固体粉末在研钵中研磨,得到钠盐或钾盐粉末;所述的钠盐优选为碳酸钠、醋酸钠、草酸钠、硝酸钠或硫酸钠;所述的钾盐优选为碳酸钾、醋酸钾、草酸钾、硝酸钾或硫酸钾,钠盐或钾盐的来源均为商购;

[0029] 步骤二:将高镍低钴三元正极材料前驱体、锂盐及步骤一中所得钠盐或钾盐粉末三者混合均匀,得到混合物;

[0030] 所述高镍低钴三元正极材料前驱体为 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z(\text{OH})_2$ ,其中 $0.6 \leq x \leq 0.9$ , $0 \leq y \leq 0.1$ , $0 \leq z \leq 0.4$ , $x+y+z=1$ 。

[0031] 所述锂盐优选为 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,当Ni摩尔分数大于等于0.7时(即 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z(\text{OH})_2$ , $x \geq 0.7$ 时),仅可使用 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

[0032] 所述步骤二中高镍低钴三元正极材料前驱体( $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z(\text{OH})_2$ )、锂盐( $\text{Li}^+$ )与钠盐( $\text{Na}^+$ )或钾盐( $\text{K}^+$ )混合粉末两者的摩尔比为1:1.05,锂盐( $\text{Li}^+$ )与钠盐( $\text{Na}^+$ )或钾盐( $\text{K}^+$ )两者的摩尔比为 $(1-a):a$ ,其中a为0.005~0.3。即相对于高镍低钴三元正极材料前驱体,锂盐和钠盐或钾盐混合物过量5%mol以弥补高温挥发带来的损失,总体上 $\text{Na}^+$ 或 $\text{K}^+$ 掺杂的摩尔分数在0.5%~3%之间。

[0033] 步骤三:将步骤二中得到的混合物焙烧后研磨,得到锂位掺杂改性的锂离子电池用高镍低钴三元正极材料。

[0034] 所述步骤三中焙烧过程的气氛为:对于高镍低钴三元正极材料 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z(\text{OH})_2$ ,当 $0.6 \leq x \leq 0.7$ 时,焙烧气氛为空气,当 $0.7 < x \leq 0.9$ 时,焙烧气氛为氧气。

[0035] 所述步骤三中焙烧过程为先在 $500^\circ\text{C}$ 下保温3h,后在 $700^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 下保温8~15h,之后降温冷却,研磨过300目筛,获得钠或钾掺杂改性的高镍低钴三元正极材料。

[0036] 下面详细说明本发明的具体实施方式,其作为本说明书的一部分,通过实施例来说明本发明的原理,本发明的其他方面、特征及其优点通过该详细说明将会变得一目了然。但该实施例不限制本发明。

[0037] 实施例1

[0038] 1) 将购买的碳酸钠在研钵中充分研磨成粉末。

[0039] 2) 将 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.35}(\text{OH})_2$ 高镍低钴三元正极材料前驱体、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 粉末和上述已充分研磨的 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 粉末按照1:1.0395:0.0105的摩尔比称重研磨混合均匀。

[0040] 3) 将上述均匀混合的原料在空气气氛中,先在 $500^\circ\text{C}$ 下保温3h,后在 $800^\circ\text{C}$ 下保温5h,最后在 $870^\circ\text{C}$ 下保温10h,之后降温冷却,研磨过300目筛,获得锂位掺杂2%mol Na的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.35}\text{O}_2$ (记为NCM-Na)高镍低钴三元正极材料。

[0041] 实施例1所得NCM-Na掺杂改性材料的SEM测试结果见图1b,其为直径 $10\mu\text{m}$ 左右的由大量一次颗粒堆积而成的密实的二次球。NCM-Na掺杂改性材料的XRD图谱见图2,其为无杂质的单相材料,具有六方 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型结构( $\text{R}\bar{3}\text{m}$ ),且图谱显示在(006)/(102)和(108)/(110)峰之间有清晰的分裂,这表明材料具有更好的层状结构。

[0042] 实施例2

[0043] 1) 将购买的碳酸钾在研钵中充分研磨成粉末。

[0044] 2) 将 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.35}(\text{OH})_2$ 高镍低钴三元正极材料前驱体、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 粉末和上述已充分研磨的 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 粉末按照1:1.04475:0.00525的摩尔比称重研磨混合均匀。

[0045] 3) 将上述均匀混合的原料在空气气氛中,先在 $500^\circ\text{C}$ 下保温3h,后在 $800^\circ\text{C}$ 下保温5h,最后在 $870^\circ\text{C}$ 下保温10h,之后降温冷却,研磨过300目筛,获得锂位掺杂1%mol K的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.35}\text{O}_2$ (记为NCM-K)高镍低钴三元正极材料。

[0046] 实施例2所得NCM-K掺杂改性材料的SEM测试结果见图1c,其为直径 $10\mu\text{m}$ 左右的由大量一次颗粒堆积而成的密实的二次球。NCM-K掺杂改性材料的XRD图谱见图2,其为无杂质的单相材料,具有六方 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型结构( $\text{R}\bar{3}\text{m}$ ),且图谱显示在(006)/(102)和(108)/(110)峰之间有清晰的分裂,这表明材料具有更好的层状结构。

[0047] 对比例1

[0048] 1) 仅将 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.35}(\text{OH})_2$ 高镍低钴三元正极材料前驱体和 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 粉末按1:1.05的摩尔比称重研磨混合均匀。

[0049] 2) 将上述均匀混合的原料在空气气氛中,先在 $500^\circ\text{C}$ 下保温3h,后在 $800^\circ\text{C}$ 下保温5h,最后在 $870^\circ\text{C}$ 下保温10h,之后降温冷却,研磨过300目筛,获得没有Na或K掺杂改性的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.35}\text{O}_2$ (记为NCM)高镍低钴三元正极材料。

[0050] 对比例1所得NCM材料的SEM测试结果见图1a,其为直径 $10\mu\text{m}$ 左右的由大量一次颗粒堆积而成的密实的二次球。NCM材料的XRD图谱见图2,其为无杂质的单相材料,具有六方 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型结构( $\text{R}\bar{3}\text{m}$ ),且图谱显示在(006)/(102)和(108)/(110)峰之间有清晰的分裂,

这表明材料具有良好的层状结构。

[0051] 应用例1

[0052] 将实施例1、实施例2和对比例1所制备的高镍低钴三元正极材料均进行电化学储锂性能测试。具体步骤如下：

[0053] 将正极活性材料、C45、KS-6和PVDF按照95:2:1.5:1.5的质量比在N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂中混合,设置浆液固含量为55%,利用匀浆机均匀混合后涂布于铝箔上,在100℃烘箱中烘干1h,经过辊压和裁片后在真空烘箱中过夜。所得极片活性材料负载量约 $5.5\text{mg cm}^{-2}$ 。负极采用金属锂片,隔膜为聚丙烯多孔膜,电解液采用 $1\text{mol L}^{-1}$ 的 $\text{LiPF}_6$ 锂盐溶于体积比为EC/EMC=3/7的溶剂体系中,电池采用2025型扣式电池,在3-4.5V的电压区间进行储锂性能测试。

[0054] 实施例1、实施例2和对比例1所得NCM-Na、NCM-K和NCM高镍低钴三元材料制备电池在3-4.5V电压区间内在0.1C电流密度下的首次充放电曲线和0.5C电流密度下的充放电循环性能如图3和4所示,可以看到:NCM-Na、NCM-K和NCM的首次放电比容量相差较小,分别为 $184.5\text{mAh g}^{-1}$ 、 $181.4\text{mAh g}^{-1}$ 和 $187.6\text{mAh g}^{-1}$ ,然而NCM-Na和NCM-K掺杂改性材料的循环稳定性明显优于未掺杂的NCM材料,这充分证明了Na或K在锂位的掺杂改性很好的起到了稳定高镍低钴三元正极材料层状结构稳定性的作用,从而改善高压下高镍低钴三元正极材料的充放电循环稳定性,因此,本发明更具商业化推广优越性。

[0055] 本发明包括但不限于以上实施例,凡是在本发明精神的原则之下进行的任何等同替换或局部改进,都将视为在本发明的保护范围之内。

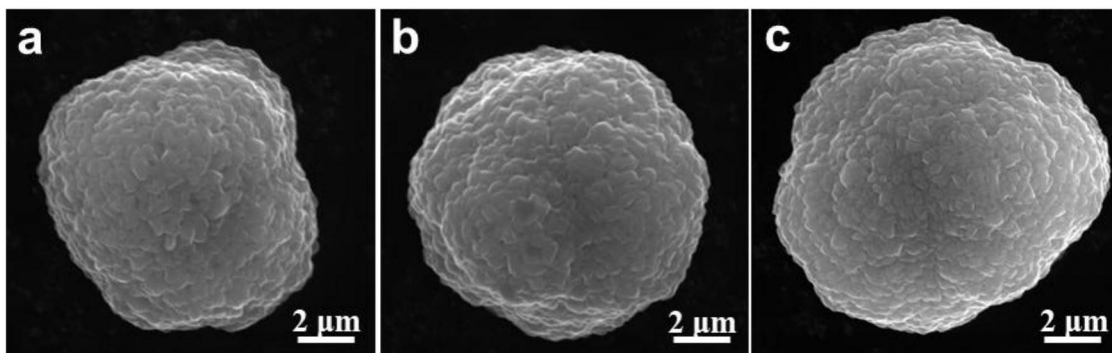


图1

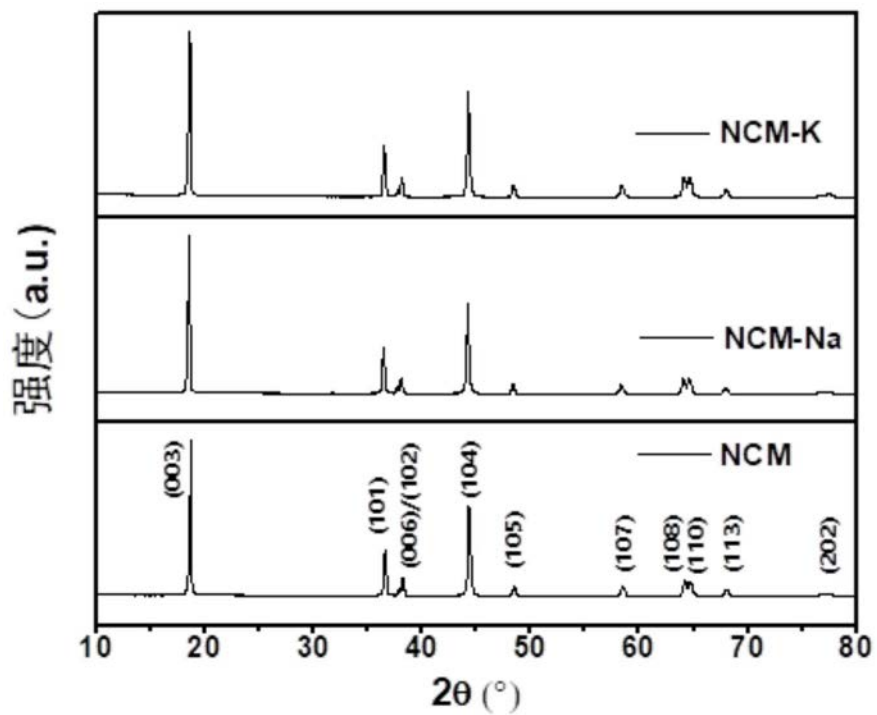


图2

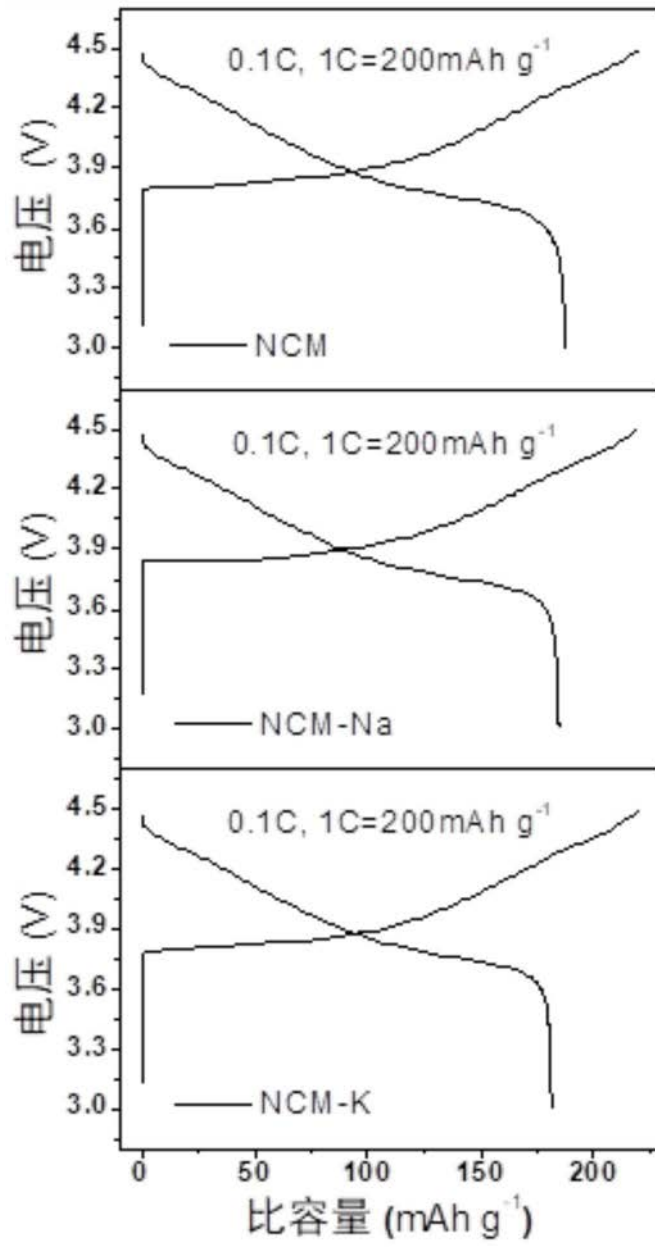


图3

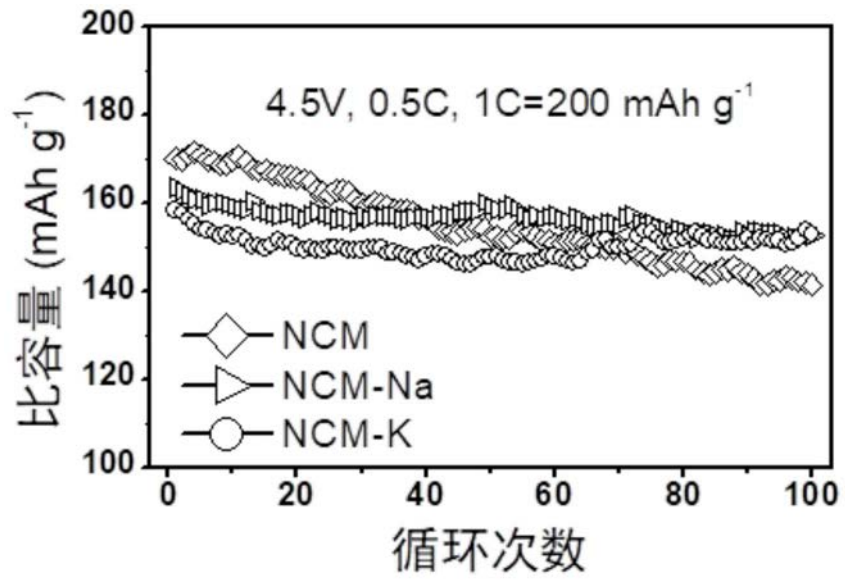


图4