



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110911687 A

(43)申请公布日 2020.03.24

(21)申请号 201911250970.6

H01M 10/0525(2010.01)

(22)申请日 2019.12.09

(71)申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

申请人 深圳市国拓智能机械有限公司

(72)发明人 韦伟峰 张春晓 何玮涛 江文俊

王天硕 文建超 文建豪

(74)专利代理机构 长沙市融智专利事务所(普

通合伙) 43114

代理人 蒋太炜

(51)Int.Cl.

H01M 4/62(2006.01)

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

一种稀土元素改性的锂离子电池正极材料及制备方法和应用

(57)摘要

本发明提供了一种稀土元素改性的锂离子电池正极材料及制备方法和应用,所述改性锂离子电池正极材料包覆层相、岩盐相和材料本体相三相复合,所述岩盐相位于包覆层相和材料本体相之间;岩盐相由元素掺杂诱导产生;包覆相和材料本体相之间的材料近表面区域存在氧空位。其制备方法为:将锂离子电池正极材料粉末与稀土元素化合物混合均匀,经过烧结获得稀土元素氧化物包覆与稀土元素掺杂的改性锂离子电池正极材料。本发明所得产品可抑制氧气释放,隔绝电极材料与电解液直接接触,所形成的岩盐相可进一步稳定晶体结构,减少Li<sup>+</sup>/Ni<sup>2+</sup>阳离子混排,提高材料的循环稳定性和倍率性能,同时,材料的离子电导率和电子电导率等性能也有明显提高。

1. 一种稀土元素改性锂离子电池正极材料,其特征在于:改性锂离子电池正极材料由稀土元素氧化物包覆和稀土元素掺杂共同作用;所述改性锂离子电池正极材料包覆层相、岩盐相和材料本体相三相复合,所述岩盐相位于包覆层相和材料本体相之间;岩盐相由元素掺杂诱导产生;包覆相和材料本体相之间的材料近表面区域存在氧空位。

2. 如权利要求1所述的稀土元素改性锂离子电池正极材料,其特征在于:所述稀土元素为镧、铈、镨、钕、钷、铽、镱、钆、铈、铉、铊、铋、铷、铯,以及钇和铈中的一种或多种。

3. 如权利要求2所述的稀土元素改性锂离子电池正极材料,其特征在于:所述稀土元素优选为镧、铈、钕、铈、钇中的至少一种。

4. 如权利要求2所述的稀土元素改性锂离子电池正极材料,其特征在于:所述稀土元素为镧、铈、钕、铈、钇中的至少一种与稀土元素的混合。

5. 如权利要求1所述的稀土元素改性锂离子电池正极材料,其特征在于:所述锂离子电池正极材料为钴酸锂、镍酸锂、锰酸锂、硅酸锰锂、硅酸铁锂、磷酸铁锂、磷酸镍锂、磷酸钴锂、高镍三元材料、富锂材料中的一种或多种。

6. 如权利要求1所述的稀土元素改性锂离子电池正极材料,其特征在于:包覆层为稀土元素氧化物,其厚度为1-30nm,岩盐的厚度为1nm-500nm,稀土元素掺杂深度为1nm-2 $\mu$ m。

7. 一种制备如权利要求1~6任意一项所述的稀土元素改性锂离子电池正极材料的方法,其特征在于:包括以下步骤,

(I) 将一定量稀土元素化合物与锂离子电池正极材料均匀混合;

(II) 将经第I步制得的粉末在空气或氧气中烧结,于200~800 $^{\circ}$ C、优选为400~600 $^{\circ}$ C、进一步优选为500~600 $^{\circ}$ C热处理至少3小时、优选为4~6小时,制备得到经稀土元素改性的锂离子电池正极材料。

8. 如权利要求7所述的一种稀土元素改性锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(I)中稀土元素化合物为硝酸盐、硫酸盐、碳酸盐、氯化物、氧化物中的一种或多种;按质量比计,加入的稀土元素与锂离子电池正极材料中的过渡金属的质量比为0.001-0.15:1、优选为0.003~0.05:1。

9. 如权利要求7所述的一种稀土元素改性锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(I)中混合的方式为固相混合和液相混合中的一种,液相混合时将稀土元素化合物粉末与锂离子电池正极材料在乙醇中均匀混合,蒸干乙醇获得混合粉末。

10. 一种如权利要求1~6任意一项所述的稀土元素改性锂离子电池正极材料的应用,其特征在于:所述应用包括将其用于储能设备中。

## 一种稀土元素改性的锂离子电池正极材料及制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂离子电池正极材料及制备方法,特别涉及一种稀土元素改性的锂离子电池正极材料及制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池是目前最具发展前景的化学储能电源,被广泛应用于便携式电子设备、电动汽车(EV)和智能电网等研发领域。

[0003] 正极材料是锂离子电池的核心,对电池的性能起决定性作用。它的种类涵盖了层状钴酸锂、层状镍酸锂、尖晶石型锰酸锂、层状三元材料、层状富锂锰基正极材料等。在实际应用过程研究发现锂离子电池正极材料存在首圈效率低、循环稳定性和电压衰减明显等问题,尤其是高镍三元正极材料和富锂锰基正极材料,主要因素是正极材料在高电压情况下晶体结构发生不可逆转变,同时正极材料和电解液发生副反应产生气体。而包覆是有效改善其电化学性能的方法之一,包覆能有效抑制抑制正极材料表面与电解液间的副反应,提高材料的热稳定性能和循环稳定性。常用于表面包覆的材料主要有碳、氧化铝、氟化铝、氧化镁、二氧化钛等。

[0004] 如申请公开号为CN109616620A的中国专利,公开了氧化镁包覆改性三元材料的制备方法,其是用氧化镁溶于乙酸中,再将其加入乙醇溶液并与高镍三元材料混合蒸干,并经过烧结得到包覆材料,所获得包覆材料具有较优的电化学性能。如申请公开号为CN109585839A的中国专利,公开了氧化铝包覆改性镍钴锰三元氨水做络合剂,加入硝酸铝生成沉淀物,至沉淀物不再产生时加入柠檬酸和硝酸,使沉淀物溶解再与三元正极材料混合,蒸发干燥后烧结得到包覆改性的三元材料,改性三元材料可以形成Li-Al-Co-O保护层,可以防止电解液的侵蚀。上述方法都是先将待包覆金属的化合物溶于酸中,再与正极材料混合蒸干,步骤繁琐,具有一定危险性;另外这种金属氧化物包覆可以缓解电解液侵蚀带来的副反应,但是不能起到抑制氧气释放的作用,即不能解决材料内部结构退化的问题,所以应用上具有一定局限性。

### 发明内容

[0005] 本发明旨在提供一种稀土元素改性的锂离子电池正极材料及制备方法和应用,经过稀土元素包覆后,材料表面包覆有稀土元素氧化物,近表层有稀土元素掺杂,同时具有包覆相、岩盐相、材料本体相三相结构,另外,材料近表面具有氧空位,这种方法可以有效抑制电解液的侵蚀以及氧气的释放,稳定晶体结构,可进一步提高锂离子电池循环性能、倍率性能等。这种改性方法工艺简单,易于产业化生产,本发明方案如下。

[0006] 本发明一种稀土元素改性锂离子电池正极材料,是由稀土元素氧化物包覆和稀土元素掺杂共同作用;其具有包覆层相、岩盐相和材料本体相三相复合结构,岩盐相位于包覆层相和材料本体相之间,是由元素掺杂诱导产生;包覆相和材料本体相之间的材料近表面区域存在氧空位。本体相即为未掺杂的锂离子电池正极材料。

[0007] 本发明方法所使用的稀土元素为镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钷(Pm)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu),以及钇(Y)和钪(Sc)中的一种或多种;优选为镧(La)、铈(Ce)、钕(Nd)、镱(Yb)、钇(Y)中的至少一种或为镧(La)、铈(Ce)、钕(Nd)、镱(Yb)、钇(Y)中的至少一种与其它稀土所形成的混合物。

[0008] 本发明所使用的锂离子电池正极材料为钴酸锂、镍酸锂、锰酸锂、硅酸锰锂、硅酸铁锂、磷酸铁锂、磷酸镍锂、磷酸钴锂、高镍三元材料、富锂锰基正极材料中的一种或多种。

[0009] 实验发现稀土元素改性的锂离子电池正极材料,其包覆层为稀土元素氧化物,其厚度为1-30nm,稀土元素掺杂诱导的岩盐相的厚度为1nm-500nm,稀土元素掺杂深度为1nm-2um。

[0010] 制备上述稀土元素改性锂离子电池正极材料的方法,包括以下步骤,

[0011] (I) 将一定量稀土元素化合物与锂离子电池正极材料均匀混合;

[0012] (II) 将经第I步制得的粉末在空气或氧气中烧结,于200~800°C、优选为400~600°C、进一步优选为500~600°C热处理至少3小时、优选为4~6小时,制备得到经稀土元素改性的锂离子电池正极材料。

[0013] 本发明中使用的稀土元素化合物为硝酸盐、硫酸盐、碳酸盐、氯化物、氧化物中的一种或多种;按质量比计,加入的稀土元素与锂离子电池正极材料中的过渡金属的质量比为0.001-0.15:1、优选为0.003~0.05:1。

[0014] 本发明步骤(I)中的混合方法为固相混合和液相混合中的一种,固相混合时将稀土元素化合物粉末与正极材料粉末混合均匀即可;液相混合时将稀土元素化合物粉末与锂离子电池正极材料在乙醇中均匀混合,蒸干乙醇获得混合粉末。

[0015] 本发明所设计和制备的稀土元素改性锂离子电池正极材料,所得改性锂离子电池正极材料组装成电池后,经200圈循环后,容量保持率远远大于未改性的产品。

[0016] 本发明一种稀土元素改性锂离子电池正极材料,当锂离子电池正极材料为富锂锰基正极材料时,经改性后,产品的循环性能得到显著的提升。在同等检测条件下,其提升率大于等于75%,。经优化后可大于等于88%。作为进一步的优选方案,所述富锂锰基正极材料的结构式为 $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_{0.667}\text{Ni}_{0.333}\text{O}_2$ 。提升率为改性样品循环200次之后循环保持率相对于对比比例的提升幅度。

[0017] 本发明所设计和制备的稀土元素改性锂离子电池正极材料,其可以用于储能设备中。作为优选,所述储能设备,包括电池、电容等设备。

[0018] 本发明获得的材料具有包覆相、岩盐相和材料本体相三相结构,在颗粒表面具有稀土元素氧化物包覆层,近表面有稀土元素掺杂,在材料本体相和包覆相之间形成氧空位。本发明方法可以抑制氧气释放,隔绝电极材料与电解液直接接触,同时诱导表面形成岩盐相,进一步稳定晶体结构,减少 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 阳离子混排,提高材料的循环稳定性和倍率性能,同时,材料的离子电导率和电子电导率等性能也有明显提高。

[0019] 与现有技术相比,本发明的优点如下:

[0020] 1、稀土元素具有独特的电子轨道,导电能力强,并且与氧键合作用强,可有效抑制氧气释放和相转变。

[0021] 2、改性材料由稀土元素氧化物包覆和稀土元素掺杂共同作用;其具有包覆层相、岩盐相和材料本体相三相复合结构,岩盐相位于包覆层相和材料本体相之间,是由元素掺

杂诱导产生；包覆相和材料本体相之间的材料近表面区域存在氧空位。可以有效抑制电解液的侵蚀，抑制氧气的释放，稳定晶体结构，同时达到多种目的。将稀土和正极材料前驱体混合或在制备前驱体时引入稀土的方案，其所得产品的性能远远差与本发明。

[0022] 3、本发明有利于提升材料的离子电导率和电子电导率，提高材料电化学性能。

[0023] 4、材料制备工艺简单无污染，成本低，有利于推进材料的商业化应用。

### 附图说明

[0024] 图1实施例1与对比例1的XRD对比图谱；

[0025] 图2实施例1与对比例1的循环性能对比图；

[0026] 图3实施例1与对比例1的倍率性能对比图；

[0027] 图4实施例1的HAADF表征图(三相复合图)；

[0028] 图5实施例1的EELS表征图(氧空位示意图)；

[0029] 图6实施例1与对比例2的循环性能对比图；

[0030] 图7实施例1与对比例3的循环性能对比图。

[0031] 从图1中可以看出：对比例1与实施例1具有相同的晶体结构，说明稀土元素改性不会影响材料晶体结构，另外，在实施例1表面有CeO<sub>2</sub>相，说明这种制备方法可以获得稀土元素氧化物包覆材料。

[0032] 从图2中可以看出：实施例1在循环200次之后的容量保持率为77%，较对比例的44%提升了75%。

[0033] 从图3中可以看出：实施例1的倍率性能优于实施例1，尤其是在高倍率(10C)下，这得益于稀土元素特有的电子轨道导电性和离子迁移速率。

[0034] 图4中，a为稀土元素改性的实施例1的表面HAADF图像，b为a图中材料本体相区域放大图，c为a图中岩盐相区域放大图，d为a图中包覆相区域放大图，e-h为材料EDS扫描图像。图中证明了包覆相、岩盐相、材料本体相三相结构的存在，另外EDS图像证明Ce元素出现在材料表面和近表面，说明实施例1表面包覆有Ce且内部有Ce掺杂。

[0035] 从图5中可以看出：图5是图4a图区域所做的EELS面扫图，从a图中分别采取了6个区域来分析氧的价态和含量，可以发现区域3、4和5和氧吸收边峰值低，而6区域对应于CeO<sub>2</sub>包覆层，吸收边峰值高，这表明3、4和5区域氧含量少，即存在氧空位；另外3、4和5区域的吸收边峰向左移动，说明氧价态降低，这是由于氧空位的产生，为保持价态平衡，氧的价态降低。

[0036] 从图6中可以看出：实施例1的200次循环性能(77%)优于只有Ce掺杂改性的材料性能(68%)。

[0037] 从图7中可以看出：实施例1的100次循环性能(90%)优于只有CeO<sub>2</sub>包覆改性的材料性能(80%)。

### 具体实施方式

[0038] 实施例1：

[0039] 将富锂材料前驱体与碳酸锂混合，其中TM:Li=1:1.5，混合均匀后在500度下烧结5小时，再在900度下烧结15小时，获得富锂锰基正极材料Li<sub>1.5</sub>Mn<sub>0.667</sub>Ni<sub>0.333</sub>O<sub>2</sub>。将1g富锂锰基

正极材料 $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_{0.667}\text{Ni}_{0.333}\text{O}_2$ 与0.03638g硝酸铈在乙醇中混合,Ce:TM=1:100(质量比),在70℃下将乙醇蒸干,将获得的固体粉末在空气中烧结,以2℃/min速率升温至600℃保温5h,获得改性材料。如图1,上述改性材料经XRD分析具有 $\text{CeO}_2$ 物相,说明材料表面包覆有 $\text{CeO}_2$ 。将上述方法制得的改性富锂锰基正极材料、乙炔黑和PVDF以质量比8:1:1混合均匀制成浆料,将其均匀涂覆在铝箔上,将其裁剪成直径为12mm的正极片,以锂金属薄片作为负极,Celgard 2400作为隔膜,1M LiPF<sub>6</sub>的EC/DMC(体积比1:1)溶液作为电解液,在充满氩气的手套箱中装配成CR2016型纽扣电池,此为实施例1电池。

[0040] 作为对比,富锂锰基材料纯样采用同样条件装配成CR2016型纽扣电池,此为对比例1电池。将上述两种电池在相同测试设备和测试条件下进行充放电循环测试,其中测试的电压区间为2~4.7V,测试温度为25℃。如图2,实施例1电池循环200圈之后,稳定性从对比例1电池的44%提高到77%,循环性能改善明显。如图3,在高倍率10C条件下,对比例1的放电比容量仅为110mAh/g,而实施例1电池放电比容量为145mAh/g,实施例1电池的倍率性能有明显提高。图4,经过HAADF表征证明,材料存在 $\text{CeO}_2$ 包覆层、岩盐相、层状相三相结构,包覆层厚度为7nm,并且Ce掺杂在材料表面20nm以内。图5,经过EELS表征证明在材料包覆层和材料本体相之间的材料表面,区域3和区域4的氧峰值比其他区域低,说明氧含量低,具有氧空位形成。图6,改性富锂锰基材料与Ce掺杂的富锂锰基正极材料 $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_{0.667}\text{Ni}_{0.333}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_2$ (对比例2)循环性能对比图,改性富锂锰基正极材料性能优于Ce掺杂的富锂材料。图7,改性富锂锰基材料与 $\text{CeO}_2$ 包覆的富锂锰基正极材料 $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_{0.667}\text{Ni}_{0.333}\text{O}_2$ (对比例3)的循环性能图,改性富锂锰基材料性能优于 $\text{CeO}_2$ 包覆的富锂材料。

[0041] 实施例2:

[0042] 将富锂材料前驱体与碳酸锂混合,其中TM:Li=1:1.5,混合均匀后在500度下烧结5小时,再在900度下烧结15小时,获得富锂锰基正极材料 $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_{0.667}\text{Ni}_{0.333}\text{O}_2$ 。将1g富锂锰基正极材料 $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_{0.667}\text{Ni}_{0.333}\text{O}_2$ 与0.01867g硝酸镧在乙醇中混合,La:TM=0.5:100,在70℃下将乙醇蒸干,将获得的固体粉末在空气中烧结,以2℃/min速率升温至500℃保温6h,获得改性材料。改性材料循环200次之后保持率为83%,优于原始样的44%,且倍率性能有极大提高。

[0043] 实施例3:

[0044] 将富锂材料前驱体与碳酸锂混合,其中TM:Li=1:1.5,混合均匀后在500度下烧结5小时,再在900度下烧结15小时,获得富锂锰基正极材料 $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_{0.667}\text{Ni}_{0.333}\text{O}_2$ 。将1g富锂锰基正极材料 $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_{0.667}\text{Ni}_{0.333}\text{O}_2$ 与0.03328g硝酸钕在乙醇中混合,Nd:TM=1:100,在70℃下将乙醇蒸干,将获得的固体粉末在空气中烧结,以2℃/min速率升温至600℃保温5h,获得改性材料。改性材料循环200次之后保持率为85%,优于原始样的44%,且倍率性能有极大提高。

[0045] 实施例4:

[0046] 将三元材料前驱体与碳酸锂混合,其中TM:Li=1:1.05,混合均匀后在500度下烧结5小时,再在880度下烧结15小时,获得高镍三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 。将1g高镍三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 与0.07276g硝酸铈在乙醇中混合,Ce:TM=2:100,在70℃下将乙醇蒸干,将获得的固体粉末在空气中烧结,以2℃/min速率升温至600℃保温5h,获得改性材料。改性材料循环200次之后保持率为85%,优于原始样的73%,且倍率性能有极大提高。

[0047] 实施例5:

[0048] 将三元材料前驱体与碳酸锂混合,其中TM:Li=1:1.05,混合均匀后在500度下烧结5小时,再在880度下烧结15小时,获得高镍三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 。将1g高镍三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 与0.03734g硝酸镧在乙醇中混合,Ce:TM=2:100,在70℃下将乙醇蒸干,将获得的固体粉末在空气中烧结,以2℃/min速率升温至550℃保温6h,获得改性材料。改性材料循环200次之后保持率为80%,优于原始样的73%,且倍率性能有极大提高。

[0049] 实施例6:

[0050] 将1g钴酸锂正极材料与0.01867g硝酸镧在乙醇中混合,Ce:TM=1:100,在70℃下将乙醇蒸干,将获得的固体粉末在空气中烧结,以2℃/min速率升温至600℃保温6h,获得改性材料。改性材料循环200次之后保持率为78%,优于原始样的55%,且倍率性能有极大提高。

[0051] 对比例1:

[0052] 将富锂材料前驱体与碳酸锂混合,其中TM:Li=1:1.5,混合均匀后在500度下烧结5小时,再在900度下烧结15小时,获得富锂锰基正极材料 $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_{0.667}\text{Ni}_{0.333}\text{O}_2$ 。

[0053] 对比例2:

[0054] 将富锂材料前驱体与碳酸锂、硝酸铈混合,其中TM:Li:Ce=1:1.5:0.005,混合均匀后在500度下烧结5小时,再在900度下烧结15小时,获得富锂锰基正极材料 $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_{0.667}\text{Ni}_{0.333}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_2$ 。

[0055] 对比例3:

[0056] 将富锂材料前驱体与碳酸锂、硝酸铈混合,其中TM:Li=1:1.5,混合均匀后在500度下烧结5小时,再在900度下烧结15小时,获得富锂锰基正极材料 $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_{0.667}\text{Ni}_{0.333}\text{O}_2$ 。将纳米 $\text{CeO}_2$ 与一定量 $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_{0.667}\text{Ni}_{0.333}\text{O}_2$ 在乙醇中均匀混合,其中TM:Ce=1:0.01,蒸干后以2℃/min速率升温至600℃保温5h,获得 $\text{CeO}_2$ 包覆的 $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_{0.667}\text{Ni}_{0.333}\text{O}_2$ 材料。

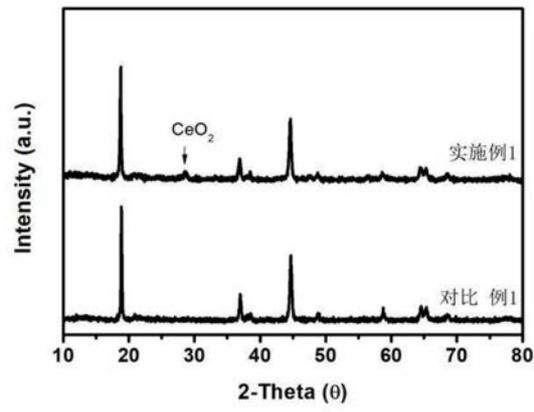


图1

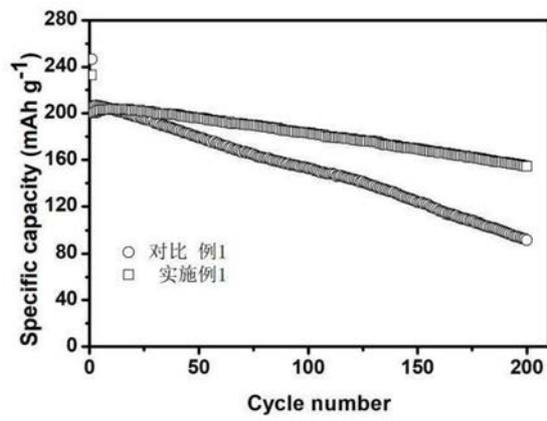


图2

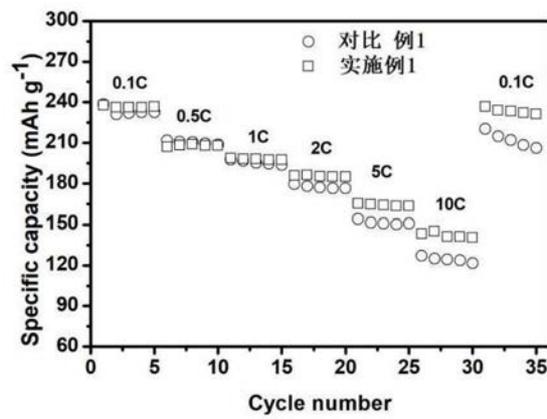


图3

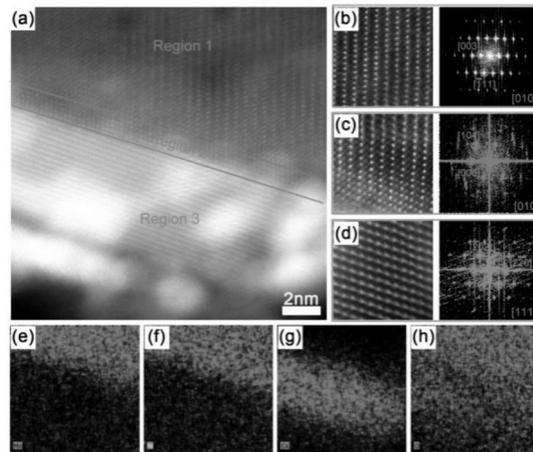


图4

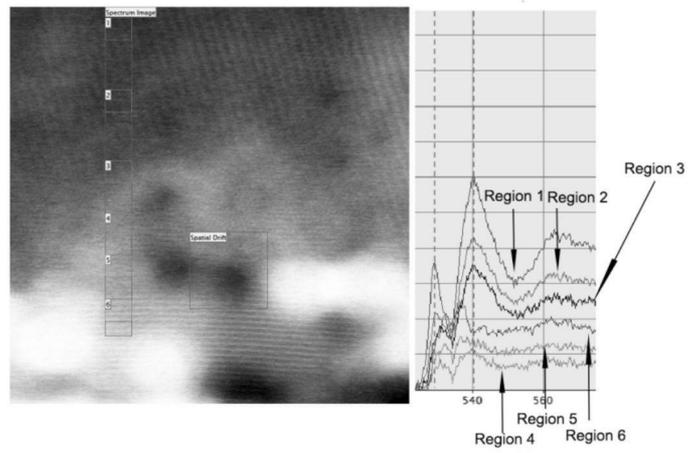


图5

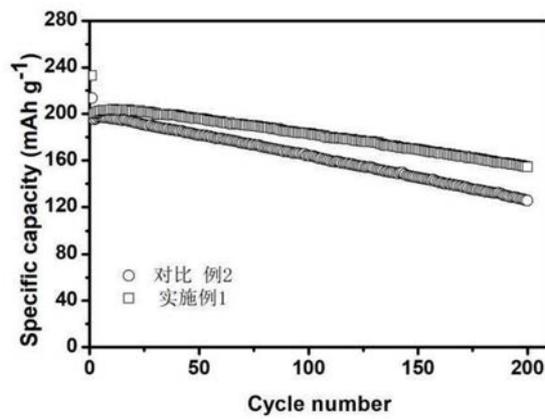


图6

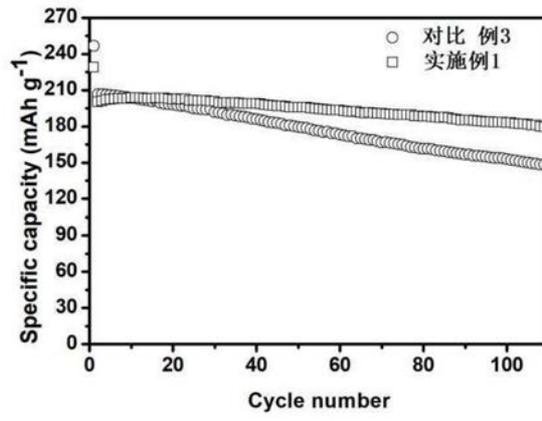


图7