



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105024065 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 04

(21) 申请号 201510378734. 8

(22) 申请日 2015. 07. 02

(71) 申请人 电子科技大学

地址 611731 四川省成都市高新区(西区)西源大道 2006 号

(72) 发明人 刘兴泉 熊伟强 赵红远 陈炳张峥

(74) 专利代理机构 电子科技大学专利中心 51203

代理人 李明光

(51) Int. Cl.

H01M 4/525(2010. 01)

H01M 10/0525(2010. 01)

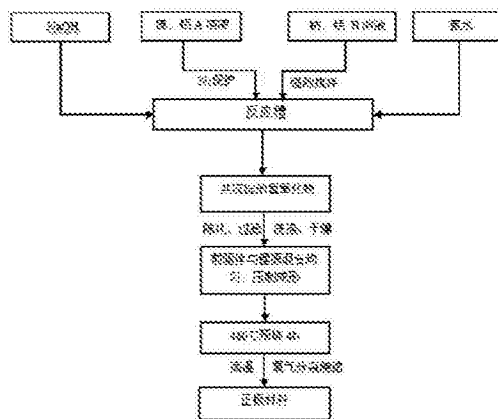
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种锂离子电池正极材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于锂离子电池领域,提供一种掺杂改性的层状锂离子电池正极材料 LiNi_{1-x-y}Co_xAl_yO₂ (0<x≤0.2,0≤y≤0.1,0<x+y≤0.3) 及其制备方法。通过同时掺杂三价元素铝和二价元素钴取代正极材料中的元素镍得到锂离子电池正极材料 LiNi_{1-x-y}Co_xAl_yO₂, 该正极材料具有很高的放电比容量和优异的循环稳定性能,能够满足大倍率充放电需求;采用四种溶液并流共沉淀结合固相合成法制备该正极材料,该方法克服了固相合成法制备时间长、难以控制化学计量比,产物粒径分布不均匀以及电化学性能差等缺点,制备的产品纯度高、结晶品质高、产物颗粒密度大且分布均匀、电化学性能优异且制造成本低。



1. 一种锂离子电池正极材料,其特征在于,所述正极材料的分子结构表达式为: $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$,其中, $0 < x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 0.1$, $0 < x+y \leq 0.3$ 。

2. 按权利要求 1 所述锂离子电池正极材料,其特征在于,所述正极材料的分子结构表达式为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 或 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.20}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。

3. 按权利要求 1 所述锂离子电池正极材料的制备方法,包括以下步骤:

步骤 1. 按照摩尔比 $\text{Ni}:\text{Al}=(1-x-y):\frac{y}{2}$ 将镍源和铝源原料溶解于适量去离子水中,配得溶液 A,其中, $0 < x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 0.1$, $0 < x+y \leq 0.3$;

步骤 2. 按照摩尔比 $\text{Co}:\text{Al}=x:\frac{y}{2}$ 将钴源和铝源原料溶解于适量去离子水中,配得溶液 B;

步骤 3. 将 NaOH 溶解于适量去离子水中,配得溶液 C,NaOH 的溶液浓度为 4mol/L;

步骤 4. 将浓氨水按体积比 1:1 的比例溶解于适量去离子水中,配得溶液 D,其中,浓氨水用量为摩尔比 $\text{NH}_3:(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al})=2.47:1$;

步骤 5. 将溶液 A、B、C、D 并流加入有 N_2 保护并不断搅拌的反应釜中进行共沉淀,控制溶液流速使四种溶液同时加完,并控制反应釜内温度在 $50\text{--}80^\circ\text{C}$;加完后调节反应槽物料的 pH 值为 11.0;

步骤 6. 将步骤 5 所得共沉淀液静置陈化 12h,将陈化液过滤和多次洗涤后,在 105°C 下真空干燥 24h;

步骤 7. 将步骤 6 所得干燥前驱体与锂源充分混合均匀,并压制成型,其中,锂源原料、镍源原料、钴源原料与铝源原料的摩尔比为 $(1.05 \sim 1.15) : (1-x-y) : x : y$;

步骤 8. 将步骤 7 压制成型所得物料于 $450 \sim 550^\circ\text{C}$ 下预烧 4h ~ 8h,再于氧气气流下烧结 16h ~ 24h,烧结温度为 $690^\circ\text{C} \sim 820^\circ\text{C}$,即得到目标产物 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$,其中, $0 < x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 0.1$, $0 < x+y \leq 0.3$ 。

4. 按权利要求 3 所述锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,所述锂源原料为氢氧化锂、碳酸锂、醋酸锂、硝酸锂、柠檬酸锂、草酸锂中的至少一种。

5. 按权利要求 3 所述锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,所述镍源原料为硝酸镍、硫酸镍、氧化镍、氯化镍、氢氧化镍、醋酸镍中的至少一种。

6. 按权利要求 3 所述锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,所述钴源原料为硝酸钴、硫酸钴、氧化钴、氯化钴、氢氧化钴、醋酸钴中的至少一种。

7. 按权利要求 3 所述锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,所述铝源原料为硝酸铝、氧化铝、硫酸铝、氯化铝、三氟化铝、磷酸铝中的至少一种。

一种锂离子电池正极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池领域,涉及锂离子电池正极材料及其制备方法,具体为锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$, 其中 $0 < x \leq 0.2, 0 \leq y \leq 0.1, 0 < x+y \leq 0.3$; 以及该正极材料的制备方法。

背景技术

[0002] 随着全球环境的日益恶化以及石油等资源的枯竭,节能减排和绿色能源的研发已经迫在眉睫,国内外都高度重视关于新能源以及可再生清洁能源的开发与应用。锂离子电池是其中一种比较有前景的新型的绿色环保的能源。由于具有能量密度高、可快速充电、自放电小、可长时间储存、循环性能优越、无记忆效应、工作温度宽、轻量化等优点,锂离子电池已经广泛应用于各种便携式电子设备上,不久也有望应用于电动汽车和混合动力汽车的动力源。

[0003] 目前已批量应用于锂离子电池的正极材料主要有钴酸锂 (LiCoO_2)、镍酸锂 (LiNiO_2)、磷酸铁锂 (LiFePO_4)、镍钴锰酸锂以及尖晶石锰酸锂 (LiMn_2O_4)。其中,钴酸锂是最早实现商业化应用的,具有成熟的规模化生产技术,并已广泛应用于低功率的可移动电子产品上,但钴资源匮乏、价格昂贵,毒性较大不环保;锰酸锂电池锰的资源丰富,价格低廉,对环境无污染,脱嵌电位高,功率密度较大,但是低容量和不稳定的循环性能限制其应用;磷酸铁锂正极材料环保无毒,矿产资源丰富,原料成本低廉,温度耐受性极佳,循环稳定性优越,但其导电性较差,密度小,体积大,能量密度低及低温性能欠佳,使其应用和发展均受到限制。

[0004] 镍酸锂 (LiNiO_2) 正极材料和钴酸锂 (LiCoO_2) 正极材料都是具有层状结构的材料,其放电比容量很高 $\sim 210\text{mAh/g}$ ($\text{LiCoO}_2 \sim 140\text{mAh/g}$),功率密度和能量密度大,良好的导电性能,相对便宜的价格和较低的毒性,使得镍酸锂正极材料很有希望取代钴酸锂正极材料,尤其在电动汽车和混合动力电动汽车应用前景较好。然而,镍酸锂制备条件苛刻,不易制得理想化学计量比的产物,电化学循环性能差、热稳定性较差和充电过程中有氧气的析出的安全问题,限制其实用化的过程。 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ 正极材料可以看作是 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiAlO_2 三者的固熔体,它兼具了 LiCoO_2 的循环高稳定性和长寿命、 LiNiO_2 的高比容量和低廉成本、 LiAlO_2 的高热稳定性和高安全性。三者有机结合造就了该正极材料特别适合于制造高能量密度锂离子动力电池,在电动汽车上使用可有效大幅提升续航里程。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于针对锂离子电池正极材料镍酸锂 (LiNiO_2) 电化学循环性能差的缺点,提供一种掺杂改性的层状锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ ($0 < x \leq 0.2, 0 \leq y \leq 0.1, 0 < x+y \leq 0.3$) 及其制备方法。该改性锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ 具有很高的放电比容量和优异的循环稳定性能,能够满足大倍率充放电需求,其制备方法克服了固相合成法制备时间长、难以控制化学计量比,产物粒径分布不均匀以及电化性

能差等缺点,制备的产品纯度高、结晶品质高、产物颗粒密度大且分布均匀、电化学性能优异且制造成本低。

[0006] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案为:一种锂离子电池正极材料,其特征在于,所述正极材料的分子结构表达式为: $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$,其中, $0 < x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 0.1$, $0 < x+y \leq 0.3$ 。

[0007] 进一步,所述正极材料的分子结构表达式为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 或 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.20}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。

[0008] 所述锂离子电池正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0009] 步骤 1. 按照摩尔比 $\text{Ni}:\text{Al}=(1-x-y):\frac{y}{2}$ 将镍源和铝源原料溶解于适量去离子水中,配得溶液 A,其中, $0 < x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 0.1$, $0 < x+y \leq 0.3$;

[0010] 步骤 2. 按照摩尔比 $\text{Co}:\text{Al}=x:\frac{y}{2}$ 将钴源和铝源原料溶解于适量去离子水中,配得溶液 B;

[0011] 步骤 3. 将 NaOH 溶解于适量去离子水中,配得溶液 C,NaOH 的溶液浓度为 4mol/L;

[0012] 步骤 4. 将浓氨水按体积比 1 : 1 的比例溶解于适量去离子水中,配得溶液 D,其中,浓氨水用量为摩尔比 $\text{NH}_3:(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al})=2.47:1$;

[0013] 步骤 5. 将溶液 A、B、C、D 并流加入有 N_2 保护并不断搅拌的反应釜中进行共沉淀,控制溶液流速使四种溶液同时加完,并控制反应釜内温度在 50-80℃;加完后调节反应槽物料的 pH 值为 11.0;

[0014] 步骤 6. 将步骤 5 所得共沉淀液静置陈化 12h,将陈化液过滤和多次洗涤后,在 105℃下真空干燥 24h;

[0015] 步骤 7. 将步骤 6 所得干燥前驱体与锂源充分混合均匀,并压制成型,其中,锂源原料、镍源原料、钴源原料与铝源原料的摩尔比为 $(1.05 \sim 1.15) : (1-x-y) : x : y$;

[0016] 步骤 8. 将步骤 7 压制成型所得物料于 450 ~ 550℃下预烧 4h ~ 8h,再于氧气气流下烧结 16h ~ 24h,烧结温度为 690℃ ~ 820℃,即得到目标产物 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$,其中, $0 < x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 0.1$, $0 < x+y \leq 0.3$ 。

[0017] 本发明中,所述步骤 5 中搅拌速度为 600rpm;步骤 8 中氧气气流流速为 200mL/min。

[0018] 本发明中,所述锂源原料为氢氧化锂、碳酸锂、醋酸锂、硝酸锂、柠檬酸锂、草酸锂中的至少一种;

[0019] 所述镍源原料为硝酸镍、硫酸镍、氧化镍、氯化镍、氢氧化镍、醋酸镍中的至少一种;

[0020] 所述钴源原料为硝酸钴、硫酸钴、氧化钴、氯化钴、氢氧化钴、醋酸钴中的至少一种;

[0021] 所述铝源原料为硝酸铝、氧化铝、硫酸铝、氯化铝、三氟化铝、磷酸铝中的至少一种。

[0022] 本发明通过同时掺杂三价元素铝 (Al) 和二价元素钴 (Co) 取代正极材料中的元素镍 (Ni) 得到锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ ($0 < x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 0.1$, $0 < x+y \leq 0.3$),尤其为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 及 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.20}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。铝是 III 主族金属元素,其价态是 +3 价,

三价铝离子取代正极材料中的镍元素能够提高正极材料的热稳定性；钴是与镍相近的过渡金属元素，其价态是 +2 价，钴离子的引入能改善镍系层状正极材料的结构和降低制备的难度，提高镍系正极材料的结构稳定性，提高导电性，增加正极材料的循环寿命。

[0023] 本发明采用四种溶液并流共沉淀结合固相合成法制备锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ ($0 < x \leq 0.2, 0 \leq y \leq 0.1, 0 < x+y \leq 0.3$)，与纯固相合成法相比，四种溶液并流共沉淀结合固相合成法的制备工艺简单，烧结的时间显著缩短，烧结的温度明显降低，因此能耗显著降低，且产物具有较好的球形形貌，便于使用和加工涂覆，便于工业化生产应用。

[0024] 综上所述，本发明的发明效果为：

[0025] 1、本发明采用四种溶液并流共沉淀法，在反应的过程中 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Al^{3+} 与碱溶液发生匀速共沉淀，沉淀过程中 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Al^{3+} 的溶度始终保持恒定；只有待四种溶液同时全部加完后， Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Al^{3+} 的溶度才逐渐匀速下降直至沉淀完全；共沉淀过程中通过氨水络合剂控制沉淀的速度，反应原料中 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Al^{3+} 离子充分沉淀，克服了传统固相合成法和常规共沉淀合成法的缺点，制备的产品结晶品质优良、化学组成接近理论值、品相纯度高、层状结构优良。

[0026] 2、本发明制备的层状锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ ($0 < x \leq 0.2, 0 \leq y \leq 0.1, 0 < x+y \leq 0.3$) 中，掺杂 +2 价金属钴元素、+3 价铝元素，可充分借助于各掺杂元素的优势，提高正极材料的综合性能；具有很高的放电比容量和较优异的循环稳定性能，适用于电动汽车高能量密度、大功率放电的需求；尤其是锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ，在室温环境下，当恒电流充放电倍率为 0.2C 时，电压范围为 2.75-4.3V 时，该层状结构锂离子电池正极材料的首次放电比容量可达到 217.5mAh/g，循环 30 次以后，放电比容量仍然可达到 194.5mAh/g，容量保持率为 90%。

[0027] 3、本发明的工艺中所用反应原材料都是普通化工产品，来源较为丰富，价格相对低廉，制造成本较低。

[0028] 4、本发明的工艺中所用设备简单，制备过程中无有毒有害物质产生，既符合绿色环保概念，又易于实现规模化工业生产。

附图说明

[0029] 图 1 为本发明制备锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的工艺流程图。

[0030] 图 2 为本发明制备锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的 XRD 图。

[0031] 图 3 为本发明制备锂离子电池正极材料前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_{2+\delta}$ 的 SEM 图。

[0032] 图 4 为本发明制备锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 在 0.2C 倍率下的首次充放电曲线图。

[0033] 图 5 为本发明制备锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 在 0.2C 倍率下的循环性能曲线图。

[0034] 图 6 为本发明制备锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 在 0.2C 倍率下的库仑效率曲线图。

具体实施方式

[0035] 下面结合具体实施例与附图对本发明做进一步的详细说明。

[0036] 实施例

[0037] 将比例量 (0.8mol) 的硫酸镍和 (0.025mol) 硝酸铝溶解于 500mL 去离子水中,使其完全溶解得到溶液 A;将比例量 (0.15mol) 的硫酸钴和 (0.025mol) 硝酸铝溶解于 250mL 去离子水中,使其完全溶解得到溶液 B;将比例量 (2.0mol) 的 NaOH 溶解于 500mL 新鲜去离子水中,使其完全溶解得到溶液 C;将 150ml 浓氨水溶解于 150mL 新鲜去离子水中,使其完全溶解得到溶液 D;

[0038] 将溶液 A、B、C、D 以一定的速度并流加入强力搅拌并有 N_2 保护的反应釜中进行共沉淀,控制溶液流速使四种溶液同时加完并控制反应釜内温度在 50-80°C;NaOH 溶液浓度为 4mol/L,加完后调节反应槽物料的 pH 值为 11.0 左右;搅拌速度为 600rpm;然后将得到的共沉淀物在室温下陈化 12h,然后过滤、用 50°C 去离子水洗涤多遍,直至无可检出的 Na^+ 和 SO_4^{2-} 为止;然后将滤饼置于鼓风干燥箱中 105°C 干燥 12 ~ 24h;

[0039] 将干燥好的前驱体与过量 5 ~ 15% 的氢氧化锂 (用做锂源) 用研钵混合并研磨均匀,通过粉末压片机压制成形,然后放置于管式炉中在 450-550°C 低温预烧 4h-8h,最后于氧气气流中 (200mL/min) 690-820°C 温度下烧结 16-24h,即可制得层状结构优良的锂离子电池目标正极材料 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ 。

[0040] 采用同样方法能够制得层状结构优良的锂离子电池目标正极材料 $LiNi_{0.75}Co_{0.20}Al_{0.05}O_2$ 。

[0041] 对制备的锂离子电池目标正极材料 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ 进行恒电流充放电测试,从测试结果可以看出该正极材料具有很高的放电比容量和较为优异的循环稳定性能;在室温环境下,当恒电流充放电倍率为 0.2C 时,电压范围为 2.75-4.3V 时,该层状结构锂离子电池正极材料的首次放电比容量可达到 217.5mAh/g,循环 30 次以后,放电比容量仍然可达到 194.5mAh/g,容量保持率为 90%。

[0042] 以上所述,仅为本发明的具体实施方式,本说明书中所公开的任一特征,除非特别叙述,均可被其他等效或具有类似目的的替代特征加以替换;所公开的所有特征、或所有方法或过程中的步骤,除了互相排斥的特征和 / 或步骤以外,均可以任何方式组合。

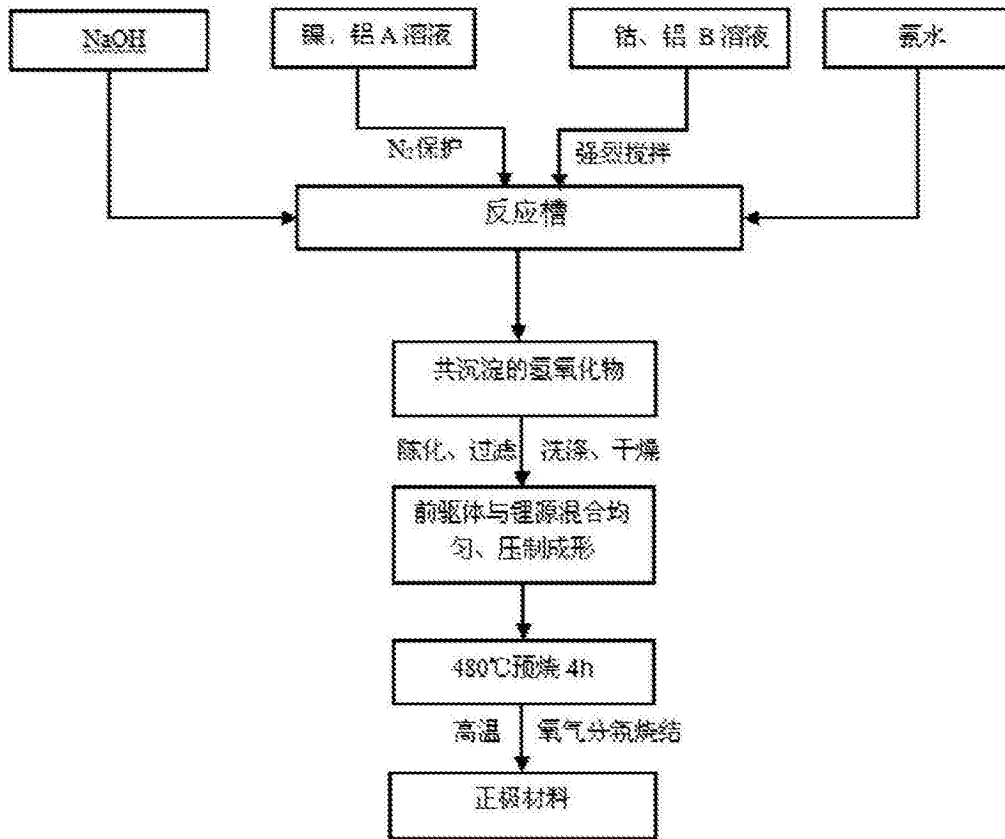


图 1

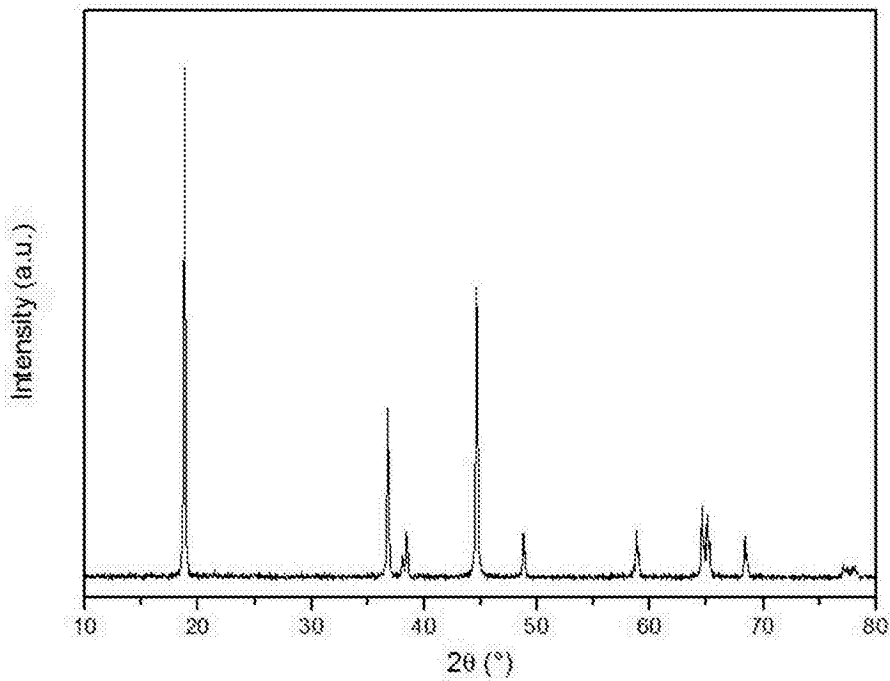


图 2

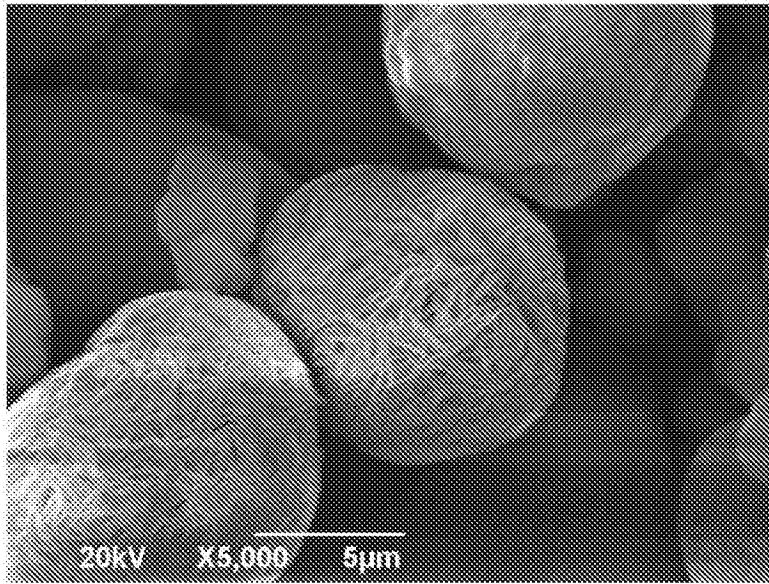


图 3

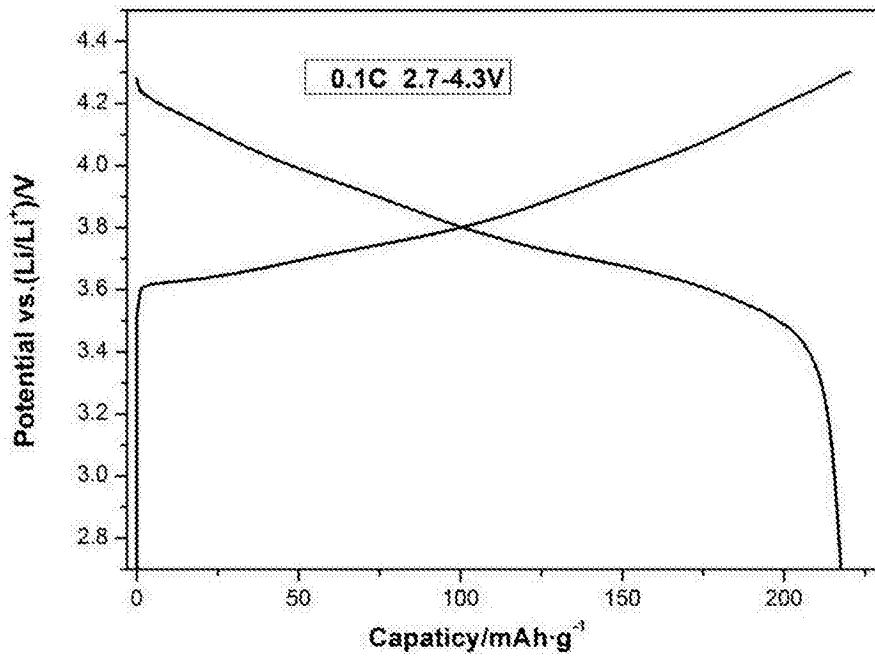


图 4

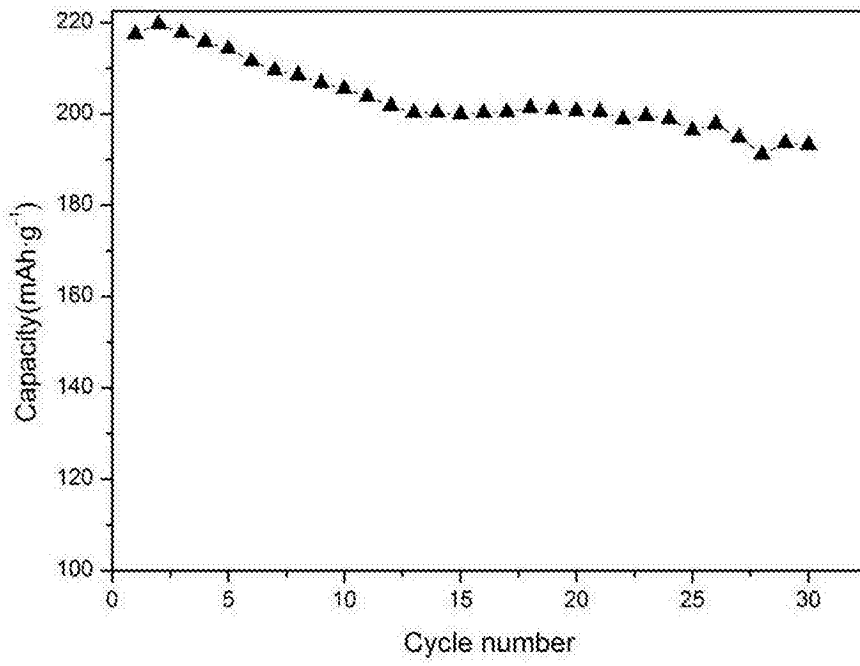


图 5

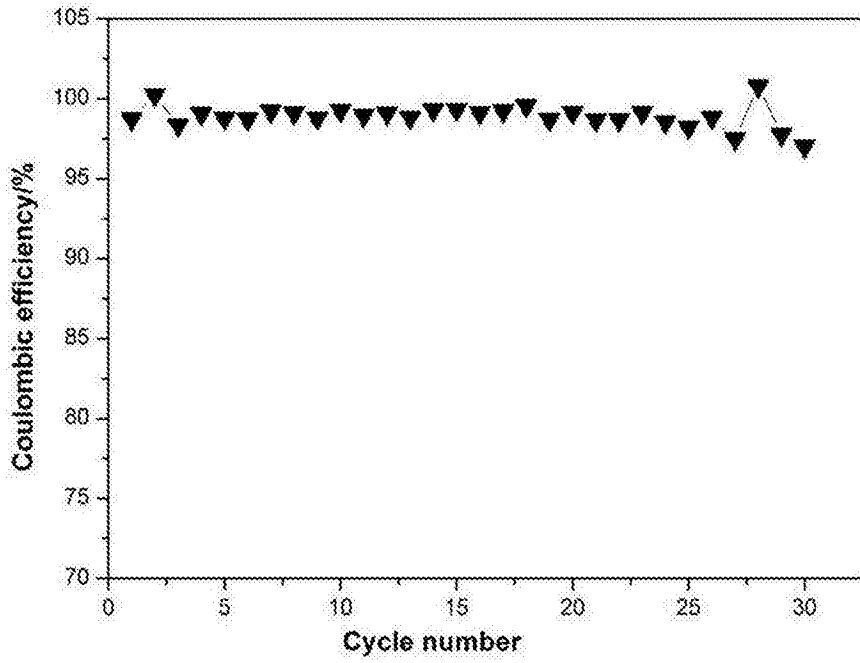


图 6