



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103779554 B

(45) 授权公告日 2016. 05. 11

(21) 申请号 201210413276. 3

审查员 廖菊蓉

(22) 申请日 2012. 10. 25

(73) 专利权人 中国科学院宁波材料技术与工程
研究所

地址 315201 浙江省宁波市镇海区庄市大道
519 号

(72) 发明人 毕玉敬 王德宇 王辰云 周晶晶

(74) 专利代理机构 上海一平知识产权代理有限
公司 31266

代理人 马莉华 崔佳佳

(51) Int. Cl.

H01M 4/505(2010. 01)

H01M 4/525(2010. 01)

H01M 10/0525(2010. 01)

(56) 对比文件

CN 102110808 A, 2011. 06. 29,

CN 102110808 A, 2011. 06. 29,

CN 102569775 A, 2012. 07. 11,

CN 102456877 A, 2012. 05. 16,

CN 102610822 A, 2012. 07. 25,

权利要求书2页 说明书9页 附图5页

(54) 发明名称

改性高能量密度锂离子电池正极材料及其制
备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种改性高能量密度锂离子电池
正极材料及其制备工艺。该正极材料由内向外包
含核芯、过渡层、壳层多层包覆层。本发明的正极
材料具有能量密度高、表面活性低、存储性能好等
优点,且制备工艺简单,适合大规模应用。

1. 一种正极材料,其特征在于,所述正极材料由内向外包含核芯、过渡层、壳层,所述正极材料还包括所述壳层外的保护层,

其中,所述壳层为 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$,其中 $-0.1 \leq x \leq 0.2, 0.5 \leq y+z \leq 1, 0.5 \leq y \leq 1$;

所述过渡层选自 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 MgO 、 SiO_2 、 ZnO_2 、 Y_2O_3 、 LiAlO_2 、 Li_2ZrO_3 中的一种或两种以上的组合;

所述核芯为 $\text{Li}_{1+r}\text{Ni}_{1-s-t}\text{Co}_s\text{Mn}_t\text{O}_2$,其中 $-0.1 \leq r \leq 0.2, 0 \leq s+t \leq 0.5$,

所述保护层选自 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 MgO 、 SiO_2 、 ZnO_2 、 Y_2O_3 、 LiAlO_2 、 Li_2ZrO_3 中的一种或两种以上的组合。

2. 如权利要求1所述的正极材料,其特征在于, $0 \leq s \leq 0.5, 0 \leq t \leq 0.5$ 。

3. 如权利要求1所述的正极材料,其特征在于,所述壳层中Co、Ni、Mn的总摩尔数与核芯中Co、Ni、Mn的总摩尔数之比 ≤ 0.3 。

4. 如权利要求1~3任一项所述的正极材料,其特征在于,所述保护层选自 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 MgO 、 Li_2ZrO_3 中的一种或两种以上的组合。

5. 如权利要求1所述的正极材料,其特征在于,所述正极材料还具有以下一种或几种特征:

(1)所述壳层与所述核芯均为 α - NaFeO_2 型晶格结构,空间群均为 $R-3m$;

(2)所述正极材料具有1~10层过渡层和/或具有1~10层壳层;

(3)所述核芯中Ni含量大于所述壳层中Ni含量。

6. 如权利要求1所述的正极材料,其特征在于,所述核芯为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$;所述过渡层为 Li_2ZrO_3 ;所述壳层为 $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2, 0.5 \leq y+z \leq 1$ 。

7. 如权利要求1~6任一项所述的正极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(a)提供Ni、Co、Mn三种盐的溶液,制备前驱体 $\text{Ni}_{1-s-t}\text{Co}_s\text{Mn}_t(\text{OH})_2, 0 \leq s+t \leq 0.5$;

(b)在所述前驱体 $\text{Ni}_{1-s-t}\text{Co}_s\text{Mn}_t(\text{OH})_2$ 的表面沉积过渡层的前驱体,得到前驱体P20;

(c)在所述前驱体P20表面沉积壳层的前驱体,得到前驱体P30;

(d)将所述前驱体P30与锂盐混合均匀,烧结,得到所述正极材料。

8. 如权利要求7所述的制备方法,其特征在于,步骤(a)中,在惰性气体气氛下,将Ni、Co、Mn三种盐的溶液加入到氨水溶液中,同时加入氨水和碱液调节溶液pH值为7~14,沉降结束后,将沉淀过滤、水洗、烘干后得到前驱体 $\text{Ni}_{1-s-t}\text{Co}_s\text{Mn}_t(\text{OH})_2, 0 \leq s+t \leq 0.5$;其中,所述惰性气氛为氮气、氩气或氩氢混合气,所述Ni盐为Ni的硫酸盐、硝酸盐、氯化物、醋酸盐中的一种或两种以上,所述Co盐为Co的硫酸盐、硝酸盐、氯化物、醋酸盐中的一种或两种以上,所述Mn盐为Mn的硫酸盐、硝酸盐、氯化物、醋酸盐中的一种或两种以上,所述碱为 NaOH 、 LiOH 、 KOH 中的一种或两种以上;和/或

所述步骤(b)中,所述过渡层的前驱体为A的氢氧化物;其中,所述A为Al、Mg、Zr、Zn、Y中的一种或两种以上;和/或

所述步骤(c)中壳层的前驱体为B的氢氧化物;其中,所述B为Ni、Co、Mn一种或两种以上;和/或

所述步骤(d)中,所述锂盐为碳酸锂、氢氧化锂、氯化锂、硝酸锂、醋酸锂中的一种或两种以上。

9. 如权利要求7或8所述的制备方法,其特征在于,所述方法还包括步骤:

(e)在所述步骤(d)获得的正极材料表面制备保护层,所述保护层为C的氧化物,所述C选自:Al、Mg、Zr、Zn、Y中的一种或两种以上。

10.一种锂离子电池,其特征在于,所述电池包括权利要求1~6任一项所述的正极材料。

11.一种正极材料前驱体的用途,用于制备如权利要求1所述的正极材料,其特征在于,所述正极材料前驱体采用以下步骤制备:

(a)提供Ni、Co、Mn三种盐的溶液,制备前驱体 $Ni_{1-s-t}Co_sMn_t(OH)_2$, $0 \leq s+t \leq 0.5$;

(b)在所述前驱体 $Ni_{1-s-t}Co_sMn_t(OH)_2$ 的表面沉积过渡层的前驱体,得到前驱体P20;

(c)在所述前驱体P20表面沉积壳层的前驱体,得到所述正极材料前驱体;

所述正极材料前驱体由内向外包含核芯前驱体、过渡层前驱体、壳层前驱体,其中,

所述核芯前驱体为 $Ni_{1-s-t}Co_sMn_t(OH)_2$, $0 \leq s+t \leq 0.5$;

所述过渡层前驱体为A的氢氧化物;其中,所述A为Al、Mg、Zr、Zn、Y中的一种或两种以上;

所述壳层前驱体为B的氢氧化物;其中,所述B为Ni、Co、Mn一种或两种以上。

12.如权利要求11所述的用途,其特征在于,步骤(a)中,在惰性气体气氛下,将Ni、Co、Mn三种盐的溶液加入到氨水溶液中,同时加入氨水和碱液调节溶液pH值为7~14,沉降结束后,将沉淀过滤、水洗、烘干后得到前驱体 $Ni_{1-s-t}Co_sMn_t(OH)_2$, $0 \leq s+t \leq 0.5$;其中,所述惰性气氛为氮气、氩气或氩氢混合气,所述Ni盐为Ni的硫酸盐、硝酸盐、氯化物、醋酸盐中的一种或两种以上,所述Co盐为Co的硫酸盐、硝酸盐、氯化物、醋酸盐中的一种或两种以上,所述Mn盐为Mn的硫酸盐、硝酸盐、氯化物、醋酸盐中的一种或两种以上,所述碱为NaOH、LiOH、KOH中的一种或两种以上;和/或

所述步骤(b)中,所述过渡层的前驱体为A的氢氧化物;其中,所述A为Al、Mg、Zr、Zn、Y中的一种或两种以上;和/或

所述步骤(c)中壳层的前驱体为B的氢氧化物;其中,所述B为Ni、Co、Mn一种或两种以上。

改性高能量密度锂离子电池正极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于能源材料领域,具体涉及一种改性高能量密度锂离子电池正极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池具有能量密度高、循环寿命长、自放电效率小、无记忆效应、安全性好等突出优势,在生活和生产中有广泛应用,如便携式电子产品、动力电源、储能电站等领域。随着生活水平的提高和技术进步的需求,对锂离子电池的发展也提出很多新的要求,迫切需要开发出能量密度更高、安全性更好的电池。

[0003] 正极材料作为锂离子电池的核心部分之一,改善和提高正极材料性能是提升锂离子电池性能的关键之一,也是研发的重点。

[0004] 镍钴锰三元层状材料由于具有较突出的优势,在实际应用中逐渐增多。其中,三元层状富镍材料由于其容量高、倍率性能好、价格低,被认为是最有希望应用于数码产品、混合动力电动车、插电式电动车、纯电动车等动力电池中的正极材料。

[0005] 由于高镍材料存在表面活性高、镍容易被还原等缺点,目前的采用的改进方法是在材料表面包覆一层惰性物质,例如 Al_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 、 AlF_3 、 $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 AlPO_4 等。目前,大多数包覆方法是针对烧结后材料进行处理。例如,首先制备Ni、Co、Mn的氢氧化物或碳酸盐前驱体,与锂盐混合后烧结,得到镍钴锰三元层状材料,继续在该材料表面沉降或吸附包覆材料对应的氢氧化物、碳酸盐,通过再次煅烧,使氢氧化物或碳酸盐在高温下分解为对应的包覆物质,得到包覆后的正极材料。

[0006] 包覆的原理主要是减少高镍材料与空气和电解液的直接接触,在电解液中对电极材料危害最大的是 H_2O ,能与电解液反应生成HF腐蚀电极溶解正极材料中的过渡金属,包覆氧化物后,电解液中微量的HF与氧化物反应生成相应的氟化物沉积在材料表面,继续对正极材料起到保护作用。虽然这种工艺能够形成包覆层,但是由于包覆工艺通常需要将烧结好的高镍材料放在水或有机溶剂中处理,需要增加二次煅烧,且在煅烧过程不可避免的会将少部分晶格中的 Ni^{3+} 还原为NiO,产生局部尖晶石相,引起材料容量降低、循环变差、产气、增加电池安全隐患。此外,目前包覆的方法,包覆量较少,不能形成均匀的包覆层,且包覆层物质没电化学活性,不能具备锂离子脱嵌能力。

[0007] 因此本领域尚需提供一种新型的正极材料的制备方法,使获得的正极材料核心部分的镍元素不易扩散到表面被还原。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于提供一种新型的正极材料及其制备方法,能够有效抑制核心部分镍元素的扩散。

[0009] 本发明的第一方面,提供一种正极材料,由内向外包含核芯、过渡层、壳层。

[0010] 在另一优选例中,所述正极材料还包括所述壳层外的保护层。

- [0011] 在另一优选例中,所述壳层为 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$,其中 $-0.1 \leq x \leq 0.2, 0.5 \leq y+z \leq 1$ 。
- [0012] 在另一优选例中, $0.5 \leq y \leq 1, 0 \leq z \leq 1$ 。
- [0013] 在另一优选例中,所述过渡层选自 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 MgO 、 SiO_2 、 ZnO_2 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 LiAlO_2 、 Li_2ZrO_3 中的一种或两种以上的组合。
- [0014] 在另一优选例中,所述核芯为 $\text{Li}_{1+r}\text{Ni}_{1-s-t}\text{Co}_s\text{Mn}_t\text{O}_2$,其中 $-0.1 \leq r \leq 0.2, 0 \leq s+t \leq 0.5$ 。
- [0015] 在另一优选例中, $0 \leq s \leq 0.5, 0 \leq t \leq 0.5$ 。
- [0016] 在另一优选例中,所述保护层选自 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 MgO 、 SiO_2 、 ZnO_2 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 LiAlO_2 、 Li_2ZrO_3 中的一种或两种以上的组合。
- [0017] 在另一优选例中,所述正极材料由内向外包含核芯、过渡层、壳层;其中,
- [0018] 所述壳层为 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$,其中 $-0.1 \leq x \leq 0.2, 0.5 \leq y+z \leq 1, 0.5 \leq y \leq 1, 0 \leq z \leq 1$;
- [0019] 所述过渡层选自 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 MgO 、 SiO_2 、 ZnO_2 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 LiAlO_2 、 Li_2ZrO_3 中的一种或两种以上的组合;
- [0020] 所述核芯为 $\text{Li}_{1+r}\text{Ni}_{1-s-t}\text{Co}_s\text{Mn}_t\text{O}_2$,其中 $-0.1 \leq r \leq 0.2, 0 \leq s+t \leq 0.5, 0 \leq s \leq 0.5, 0 \leq t \leq 0.5$;
- [0021] 任选地,所述正极材料还包括所述壳层外的保护层,所述保护层选自 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 MgO 、 SiO_2 、 ZnO_2 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 LiAlO_2 、 Li_2ZrO_3 中的一种或两种以上的组合。
- [0022] 在另一优选例中,所述保护层中Co、Ni、Mn的总摩尔数与核芯中Co、Ni、Mn的总摩尔数之比 ≤ 0.3 。
- [0023] 在另一优选例中,所述过渡层的厚度为1~50nm,壳层厚度为50nm~4 μm ,保护层厚度为1~50nm。
- [0024] 在另一优选例中,所述壳层与所述核层均为 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型晶格结构,空间群均为R-3m。
- [0025] 在另一优选例中,所述正极材料具有1~10层过渡层和/或具有1~10层壳层。
- [0026] 在另一优选例中,所述正极材料具有1~5层过渡层和/或具有1~5层壳层;更佳地,所述正极材料具有1~3层过渡层和/或具有1~3层壳层。
- [0027] 在另一优选例中,所述核芯中Ni含量大于所述壳层中Ni含量。
- [0028] 在另一优选例中,所述核芯为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$;所述过渡层为 Li_2ZrO_3 ;所述壳层为 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2, 0.5 \leq y+z \leq 1$ 。
- [0029] 本发明的第二方面,提供第一方面所述的正极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
- [0030] (a)提供Ni、Co、Mn三种盐的溶液,制备前驱体 $\text{Ni}_{1-s-t}\text{Co}_s\text{Mn}_t(\text{OH})_2, 0 \leq s+t \leq 0.5$;
- [0031] (b)在所述前驱体 $\text{Ni}_{1-s-t}\text{Co}_s\text{Mn}_t(\text{OH})_2$ 的表面沉积过渡层的前驱体,得到前驱体P20;
- [0032] (c)在所述前驱体P20表面沉积壳层的前驱体;得到前驱体P30。
- [0033] (d)将所述前驱体P30与锂盐混合均匀,烧结,得到所述正极材料。
- [0034] 所述步骤(a)中,在惰性气体气氛下,将Ni、Co、Mn三种盐的溶液加入到氨水溶液中,同时加入氨水和碱液调节溶液pH值为7~14,沉降结束后,将沉淀过滤、水洗、烘干后得到

前驱体 $Ni_{1-s-t}Co_sMn_t(OH)_2$, $0 \leq s+t \leq 0.5$; 其中, 所述惰性气氛为氮气、氩气或氩氢混合气, 所述Ni盐为Ni的硫酸盐、硝酸盐、氯化物、醋酸盐中的一种或两种以上, 所述Co盐为Co的硫酸盐、硝酸盐、氯化物、醋酸盐中的一种或两种以上, 所述Mn盐为Mn的硫酸盐、硝酸盐、氯化物、醋酸盐中的一种或两种以上, 所述碱为NaOH、LiOH、KOH中的一种或两种以上。

[0035] 所述步骤(a)中, 沉降结束后, 继续搅拌1-20小时。

[0036] 所述步骤(b)中, 所述过渡层的前驱体为A的氢氧化物; 其中, 所述A为Al、Mg、Zr、Fe、V、Ti、Sr、Cr、Zn、Cu、Ni、Co、Mn、Y中的一种或两种以上。

[0037] 所述步骤(c)中壳层的前驱体为B的氢氧化物; 其中, 所述B为Ni、Co、Mn一种或两种以上。

[0038] 所述步骤(d)中, 所述锂盐为碳酸锂、氢氧化锂、氯化锂、硝酸锂、醋酸锂中的一种或两种以上。

[0039] 所述步骤(d)中, 在惰性烧结气氛中烧结, 所述惰性烧结气氛为空气、氧气、氮气、氩气中的一种或两种以上。

[0040] 在另一优选例中, 所述方法包括:

[0041] (a)在惰性气体气氛下, 将Ni、Co、Mn三种盐的溶液加入到氨水溶液中, 同时加入氨水和碱液调节溶液pH值为7~14, 进行沉降, 将沉淀过滤、水洗、烘干后得到前驱体 $Ni_{1-y-z}Co_yMn_z(OH)_2$, $z+y \leq 0.5$; 其中, 所述惰性气氛为氮气、氩气或氩氢混合气, 所述Ni盐为Ni的硫酸盐、硝酸盐、氯化物、醋酸盐中的一种或两种以上, 所述Co盐为Co的硫酸盐、硝酸盐、氯化物、醋酸盐中的一种或两种以上, 所述Mn盐为Mn的硫酸盐、硝酸盐、氯化物、醋酸盐中的一种或两种以上, 所述碱为NaOH、LiOH、KOH中的一种或两种以上;

[0042] (b)在所述前驱体的表面沉积A的氢氧化物, 得到包覆有A的氢氧化物的前驱体; 其中, 所述A为Al、Mg、Zr、Fe、V、Ti、Sr、Cr、Zn、Cu、Ni、Co、Mn、Y中的一种或两种以上;

[0043] (c)在所述包覆有A的氢氧化物的前驱体的表面沉积B的氢氧化物, 经过滤、水洗、烘干后得到包覆的前驱体; 其中, 所述B为Ni、Co、Mn中的一种或两种以上。

[0044] (d)将所述包覆的前驱体与锂盐混合均匀, 在惰性烧结气氛中烧结, 得到正极材料; 其中, 所述锂盐为碳酸锂、氢氧化锂、氯化锂、硝酸锂、醋酸锂中的一种或两种以上, 所述惰性烧结气氛为空气、氧气、氮气、氩气中的一种或两种以上。

[0045] 在另一优选例中, 所述步骤(d)中进行一次或两次以上(优选2~5次)烧结, 每次烧结温度比前一次烧结温度高50-500°C。

[0046] 所述方法还包括步骤:

[0047] (e)在所述步骤(d)获得的正极材料表面制备保护层, 所述保护层为C的氧化物, 所述C选自: Al、Mg、Zr、Fe、V、Ti、Sr、Cr、Zn、Cu、Ni、Co、Mn、Y中的一种或两种以上。

[0048] 在另一优选例中, 所述步骤(d)中, 所述包覆的前驱体与锂盐的摩尔比0.9-1.2。

[0049] 在另一优选例中, 所述过渡层中元素的总含量与前驱体 $Ni_{1-y-z}Co_yMn_z(OH)_2$ 中元素总含量之摩尔比 ≤ 0.3 ; 所述壳层中元素的总含量与前驱体 $Ni_{1-y-z}Co_yMn_z(OH)_2$ 中元素总含量之摩尔比 ≤ 0.3 。

[0050] 本发明的第三方面, 提供一种锂离子电池, 包括第一方面所述的正极材料。

[0051] 应理解, 在本发明范围内中, 本发明的上述各技术特征和在下文(如实施例)中具体描述的各技术特征之间都可以互相组合, 从而构成新的或优选的技术方案。限于篇幅, 在

此不再一一累述。

附图说明

- [0052] 图1为对比例1中前驱体扫描电镜照片。
- [0053] 图2为对比例2制备前驱体扫描电镜照片。
- [0054] 图3为实施例1中制备前驱体扫描电镜照片。
- [0055] 图4为实施例2中制备前驱体扫描电镜照片。
- [0056] 图5为实施例3中制备前驱体扫描电镜照片。
- [0057] 图6为实施例4中制备前驱体扫描电镜照片。
- [0058] 图7为对比例1前驱体EDS能谱图。
- [0059] 图8为对比例2前驱体EDS能谱图。
- [0060] 图9为实施例1前驱体EDS能谱图。
- [0061] 图10为实施例2前驱体EDS能谱图。
- [0062] 图11为实施例3前驱体EDS能谱图。
- [0063] 图12为实施例4前驱体EDS能谱图。
- [0064] 图13为对比例1、实施例1、实施例2放电曲线对比图。
- [0065] 图14为对比例1、实施例1、实施例2倍率性能对比图。
- [0066] 图15为对比例2、实施例3、实施例4放电曲线对比图。
- [0067] 图16为对比例2、实施例3、实施例4倍率性能对比图。
- [0068] 图17为对比例1、实施例1、实施例2X射线衍射对比图。

具体实施方式

[0069] 本申请的发明人经过广泛而深入的研究,意外发现了一种新型的正极材料的制备方法,在烧结前在前驱体表面进行处理,沉积或吸附包覆物,与锂盐混合烧结后,得到具有核芯、过渡层和壳层的正极材料。该材料能量密度高,烧结后不需要二次处理,在空气中储存稳定且包覆物具有活性。在此基础上,完成了本发明。

[0070] 正极材料

[0071] 本发明的正极材料是具有 α - NaFeO_2 型晶体结构的氧化物电极材料,通过在核层和壳层之间引入过渡层,即保证了正极材料的电化学性能,又降低了材料表面镍的浓度,降低了高镍材料的不良影响。

[0072] 所述正极材料由内向外包含核芯、过渡层、壳层;其中,

[0073] 所述壳层为 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$,其中 $-0.1 \leq x \leq 0.2, 0.5 \leq y+z \leq 1$;

[0074] 所述过渡层选自 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 MgO 、 SiO_2 、 ZnO_2 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 LiAlO_2 、 Li_2ZrO_3 中的一种或两种以上的组合;

[0075] 所述核芯为 $\text{Li}_{1+r}\text{Ni}_{1-s-t}\text{Co}_s\text{Mn}_t\text{O}_2$,其中 $-0.1 \leq r \leq 0.2, 0 \leq s+t \leq 0.5$;

[0076] 任选地,所述正极材料还包括所述壳层外的保护层,所述保护层选自 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 MgO 、 SiO_2 、 ZnO_2 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 LiAlO_2 、 Li_2ZrO_3 中的一种或两种以上的组合。

[0077] 制备方法

[0078] 在本发明的一优选实施方式中,本发明的制备方法包括以下步骤:

[0079] (i)制备前驱体(标记为P)。在惰性气体气氛下,将Ni、Co、Mn三种盐的溶液加入到氨水溶液中,同时加入氨水和碱液(优选碱的水溶液,如NaOH的水溶液)调节溶液pH值为7~14,沉降结束后,继续搅拌1-20小时,将沉淀过滤、水洗、烘干后得到前驱体P。其中,Ni、Co、Mn盐为Ni、Co、Mn的硫酸盐、硝酸盐、氯化物、醋酸盐等可溶性盐中的一种或几种,碱液为NaOH、LiOH、KOH中的一种或几种。

[0080] (ii)将A盐的溶液加入到内装有前驱体P的反应釜中,采用碱液调节pH值,使A的氢氧化物沉降或吸附在前驱体P表面。其中A盐为Al、Mg、Zr、Fe、V、Ti、Sr、Cr、Zn、Cu、Ni、Co、Mn、Y的可溶性盐(如硫酸盐、硝酸盐、氯化物、醋酸盐)中的一种或几种,A盐与前驱体P的摩尔比在0.01-0.30之间,碱液为NaOH、LiOH、KOH中的一种或几种。最终pH根据选择盐种类的不同控制在不同数值,调节范围为1-14。

[0081] (iii)接着加入B盐溶液,或B盐溶液和碱液,调节pH值为2-14,使B的氢氧化物继续沉降或吸附在A的氢氧化物上。可以通过调节溶液pH来控制沉降速率和晶体形貌。将反应完的溶液继续搅拌5-24小时,过滤、干燥后得到包覆的前驱体,干燥温度为50-200°C。其中B盐为Ni、Co、Mn的硫酸盐、硝酸盐、氯化物、醋酸盐等可溶性盐中的一种或几种,B盐与前驱体P的摩尔比在0.01-0.30之间,碱液为NaOH、LiOH、KOH中的一种或几种。

[0082] (iv)将包覆的前驱体与锂盐混合均匀,混合均匀的材料在惰性气氛中烧结,得到正极材料。其中,锂盐与前驱体摩尔比0.9-1.2,锂盐为碳酸锂、氢氧化锂、氯化锂、硝酸锂、醋酸锂中的一种或几种。烧结气氛为空气、氧气、氮气、氩气中的一种或几种,较佳地,烧结温度分为两段,第一段烧结温度为300-700°C,恒温时间为2-24小时,第二段烧结温度为700-1000°C,烧结时间为10-36小时。

[0083] 进一步地,为能使正极材料在高电压继续稳定工作,可以在正极材料的表面增加保护层氧化物。具体地,采用以下步骤:

[0084] (iv)将步骤(iv)烧结得到的材料放入水中,搅拌后形成分散液,加入C盐的溶液,同时加入碱液,调节pH值为5-14,在烧结后的材料表面包覆一层C的氢氧化物,得到表面包覆有C的氢氧化物的正极材料。经过滤后进行煅烧,得到表面包覆有C的氧化物的正极材料。

[0085] 其中,C盐为Al、Mg、Zr、Fe、V、Ti、Sr、Cr、Zn、Cu、Ni、Co、Mn、Y的可溶性盐中的一种或几种,碱液为NaOH、LiOH、KOH中的一种或几种。最终pH值根据选择盐种类的不同控制在不同数值。煅烧温度为300-700°C,煅烧气氛为空气或氧气。

[0086] 采用本发明的上述方法,可以得到内部核芯为镍钴锰酸锂材料,壳层为能在空气中稳定存在的活性物质,表面的保护层为氧化物,对电极材料起到保护作用。

[0087] 根据同样思路,可以将本发明的技术方法应用于LiMn₂O₄、富锂等其它材料的制备和改性工艺中。

[0088] 本发明提到的上述特征,或实施例提到的特征可以任意组合。本案说明书所揭示的所有特征可与任何组合物形式并用,说明书中所揭示的各个特征,可以任何提供相同、均等或相似目的的替代性特征取代。因此除有特别说明,所揭示的特征仅为均等或相似特征的一般性例子。

[0089] 本发明的有益之处在于:

[0090] (1)提供一种具有新型结构的正极材料。

[0091] (2)正极材料内具有过渡层,有效抑制核芯部分镍元素向外扩散,正极材料具有低

镍表面,克服易被还原影响性能的缺陷。

[0092] (3)壳层具有活性,含有高比例的Co和/或Mn,为 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$,其中 $-0.1 \leq x \leq 0.2, y+z \geq 0.5$ 。

[0093] (4)能够在高电压下稳定工作,循环次数较普通材料多。

[0094] 下面结合具体实施例,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围。下列实施例中未注明具体条件的实验方法,通常按照常规条件或按照制造厂商所建议的条件。除非另外说明,否则百分比和份数按重量计算。

[0095] 通用方法:

[0096] 将正极材料与导电剂乙炔黑和粘结剂聚偏氟乙烯(PVdF)在氮甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂中混合均匀,正极材料、导电剂和粘结剂的质量比为85:10:5,将混合均匀的浆料涂覆在铝箔上,120°C下真空干燥12小时,制得锂离子电池正极。

[0097] 使用上述极片为正极,以金属锂为负极,电解液采用1mol/L六氟磷酸锂的碳酸乙烯酯和碳酸二甲酯的溶液,隔膜采用20微米厚的聚乙烯和聚丙烯复合材料,组装成CR2032型纽扣锂离子电池。

[0098] 组装成的纽扣电池进行充放电测试,电压范围为2.8-4.3伏特。

[0099] 对比例1

[0100] 未包覆的正极材料

[0101] 按照Ni、Co、Mn的摩尔比为5:2:3配制混合溶液,分别称量六水硫酸镍、七水硫酸钴、一水硫酸锰131.42g,56.22g,50.70g,加入500mL水溶解。配制1000mL4mol/LNaOH溶液,和1000mL2mol/L的氨水溶液。

[0102] 在氮气保护的反应釜中,加入200mL水,将混合溶液与4mol/L的NaOH溶液和2mol/L的氨水溶液同时加入到反应釜中,溶液最终pH控制在7-14。沉降结束后,将沉淀过滤洗涤,80°C烘干后得到前驱体P1,见图1,为球形。

[0103] 称量上述P1前驱体50g,按照锂盐与前驱体摩尔比1.1混合,称量 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 25.19g与前驱体混合均匀,在400°C烧结6小时后,在850°C烧结12小时,得到正极材料。

[0104] 对比例2

[0105] 未包覆的正极材料

[0106] 按照Ni、Co、Mn的摩尔比为8:1:1配制混合溶液,分别称量六水硝酸镍、六水硝酸钴、四水硝酸锰232.63g,29.10g,25.10g,加入500mL水溶解。配制1000mL5mol/L NaOH溶液,和1000mL2mol/L的氨水溶液。

[0107] 在氮气保护的反应釜中,加入200mL水,将混合溶液与5mol/L的NaOH溶液和2mol/L的氨水溶液同时加入到反应釜中,溶液最终pH控制在7-14。沉降结束后,将沉淀过滤洗涤,80°C烘干后得到前驱体P2,见图2,为球形。

[0108] 称量上述P2前驱体100g,按照锂盐与前驱体摩尔比1.05混合,称量 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 47.71g与前驱体混合均匀,在850°C烧结12小时,得到正极材料。

[0109] 实施例1

[0110] 具有核芯和过渡层的正极材料的制备

[0111] 称量前驱体P150g,加200mL水,搅拌形成分散液。配制1mol/L氨水溶液。称量20.57g $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$,加60mL水溶解。

[0112] 将 $Zr(NO_3)_4$ 溶液加入到前驱体P1的分散液中,加入结束后,用氨水调节pH至8.0,过滤,水洗三次,100°C干燥后得到表面包覆 $Zr(OH)_4$ 的前驱体P3,见图3,为球形。

[0113] 称量上述P3前驱体10g,锂盐与前驱体按照摩尔比1.2的比例混合,称量 $LiOH \cdot H_2O$ 5.50g与前驱体P3混合均匀,在580°C烧结6小时后,在900°C烧结12小时,得到正极材料。

[0114] 实施例2

[0115] 具有核芯、过渡层和壳层的正极材料的制备

[0116] 称量前驱体P350g,加200mL水,搅拌形成分散液。称量30.21g $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$,溶解于30mL水中。配制4mol/L的 $LiOH$ 溶液和1mol/L氨水溶液。

[0117] 将 $Co(CH_3COO)_2$ 溶液与4mol/L的 $LiOH$ 和氨水溶液同时加入到前驱体的分散液中,将 $Co(OH)_2$ 沉降在前驱体P3表面,沉降pH控制在12。过滤水洗,100°C干燥后得到复合前驱体P4,见图4,为球形。

[0118] 称量上述P4前驱体50g,锂盐与前驱体按照摩尔比1.1的比例混合,称量 $LiOH \cdot H_2O$ 24.99g,与前驱体P4混合均匀,在480°C烧结6小时后,在950°C烧结12小时,得到正极材料。

[0119] 实施例3

[0120] 具有核芯和过渡层的正极材料的制备

[0121] 称量前驱体P250g,加200mL水,搅拌形成分散液。配制1mol/L氨水溶液。称量20.57g $Zr(NO_3)_4$,加60mL水溶解。

[0122] 将 $Zr(NO_3)_4$ 溶液加入到前驱体P2的分散液中,加入结束后,用氨水调节pH至8.0,过滤,水洗三次,100°C干燥后得到表面包覆 $Zr(OH)_4$ 的前驱体P5,见图5,为球形。

[0123] 称量上述P5前驱体10g,锂盐与前驱体按照摩尔比1.2的比例混合,称量 $LiOH \cdot H_2O$ 5.50g与前驱体P5混合均匀,在580°C烧结6小时后,在900°C烧结12小时,得到正极材料。

[0124] 实施例4

[0125] 具有核芯、过渡层和壳层的正极材料的制备

[0126] 称量前驱体P550g,加200mL水,搅拌形成分散液。称量30.21g $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$,溶解于30mL水中。配制4mol/L的 $LiOH$ 溶液,1mol/L氨水溶液。

[0127] 将 $Co(CH_3COO)_2$ 溶液与4mol/L的 $LiOH$ 和氨水溶液同时加入到前驱体的分散液中,将 $Co(OH)_2$ 沉降在前驱体P5表面,沉降pH控制在12。过滤水洗,100°C干燥后得到复合前驱体P6,见图6,为球形。

[0128] 称量上述P6前驱体50g,锂盐与前驱体按照摩尔比1.1的比例混合,称量 $LiOH \cdot H_2O$ 24.99g,与前驱体P6混合均匀,在480°C烧结6小时后,在950°C烧结12小时,得到正极材料。

[0129] 实施例5

[0130] 具有核芯、过渡层、壳层和保护层的正极材料的制备

[0131] 称量实施例2中烧结后的正极材料50g,加100mL水形成悬浊液。称量 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 2.78g,溶解于50mL水中,配制1mol/L的 $NaOH$ 溶液。

[0132] 将 $Al(NO_3)_3$ 的溶液与 $NaOH$ 的溶液一起,缓慢加入到正极材料的悬浊液中,使 $Al(OH)_3$ 沉降在正极材料表面,终点pH值为7.5。过滤、水洗后,将材料在500°C煅烧6小时,得到表面包覆有 Al_2O_3 的正极材料。

[0133] 实施例6

[0134] 具有核芯、过渡层、壳层和保护层的正极材料的制备

[0135] 称量实施例4中烧结后的正极材料50g,加100mL形成悬浊液。称量 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 6.66g,溶解于60mL水中,配制0.5mol/L的NaOH溶液。

[0136] 将 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的溶液与NaOH的溶液一起,缓慢加入到正极材料的悬浊液中,使 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉降在正极材料表面,终点pH值为8.0。过滤、水洗后,将材料在550°C煅烧4小时,得到表面包覆有 Al_2O_3 的正极材料。

[0137] 实施例7

[0138] 性能测试

[0139] 采用EDS能谱检测对比例和实施例制得的正极材料,谱图如图7~12所示。

[0140] 表1为对比例1、实施例1、实施例2中制备的正极材料表面EDS能谱测试结果,其中实施例2表面的镍含量,较对比例1和实施例1对应的正极材料表面镍含量低,实施例1正极材料表面含有5.44mol%的Zr元素,在实施例2对应的正极材料的EDS能谱测试结果中Zr的含量为零,说明Zr包覆层对核心中镍元素在烧结中的扩散,起到了很好的抑制作用,从而得到镍含量较低的材料表面。

[0141] 图13为对比例1、实施例1、实施例2中制备正极材料的放电曲线对比,通过对比,可以看出,在前驱体上包覆 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 和 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 后再与锂盐混合烧结制备的正极材料,放电容量与未包覆样品相近。图14为对比例1、实施例1、实施例2中制备正极材料的倍率性能对比,通过对比,可以看出在前驱体上包覆 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 和 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 后再与锂盐混合烧结制备的正极材料倍率性能得到提升。

[0142] 表1材料EDS测试结果对比

[0143]

| | | Ni | Co | Mn | Zr |
|-------|------|-------|-------|-------|------|
| 对比例 1 | mol% | 49.66 | 20.24 | 30.10 | 0 |
| 实施例 1 | mol% | 48.37 | 19.13 | 27.05 | 5.44 |
| 实施例 2 | mol% | 33.09 | 52.22 | 14.68 | 0 |

[0144] 表2为对比例2、实施例3、实施例4中制备的正极材料表面EDS能谱测试结果,其中实施例4表面的镍含量,较对比例2和实施例3对应的正极材料表面镍含量低,实施例2正极材料表面含有1.90mol%的Zr元素,在实施例3对应的正极材料的EDS能谱测试结果中Zr的含量为零,说明Zr包覆层对核心中镍元素在烧结中的扩散,起到了一定的抑制作用,从而得到镍含量较低的材料表面。

[0145] 图15为对比例2、实施例3、实施例4中制备正极材料的放电曲线对比,通过对比,可以看出,在前驱体上包覆 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 和 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 后,放电容量与未包覆样品相近。图16为对比例1、实施例1、实施例2中制备正极材料的倍率性能对比,通过对比,可以看出包覆后,材料倍率性能得到提升。

[0146] 表2材料EDS测试结果对比

[0147]

| | | Ni | Co | Mn | Zr |
|-------|------|-------|-------|------|------|
| 对比例 2 | mol% | 80.26 | 10.03 | 9.71 | 0 |
| 实施例 3 | mol% | 79.23 | 9.85 | 9.02 | 1.90 |
| 实施例 4 | mol% | 52.93 | 40.66 | 7.41 | 0 |

[0148] 图17为对比例1、实施例1、实施例2X射线衍射对比图。其衍射峰峰位,与具有 α -NaFeO₂型晶格结构、空间群为R-3m的LiCoO₂相同(参考ICSD98-024-6414)。因此,认为合成材料具有 α -NaFeO₂型晶格结构,空间群均为R-3m。

[0149] 在本发明提及的所有文献都在本申请中引用作为参考,就如同每一篇文献被单独引用作为参考那样。此外应理解,在阅读了本发明的上述讲授内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

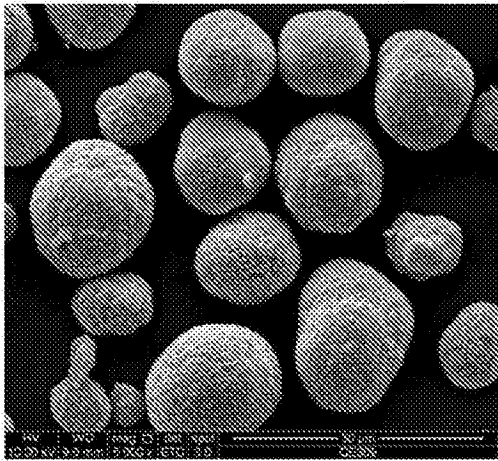


图1

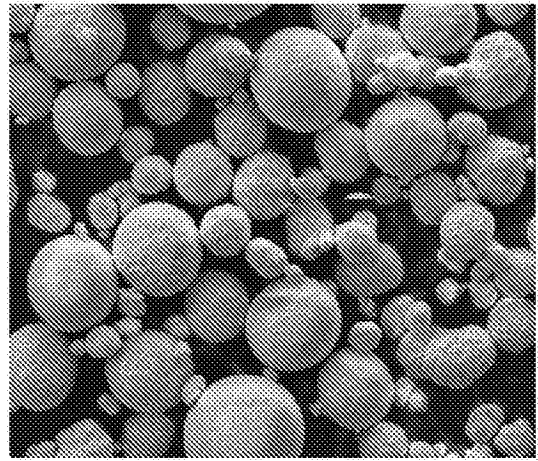


图2

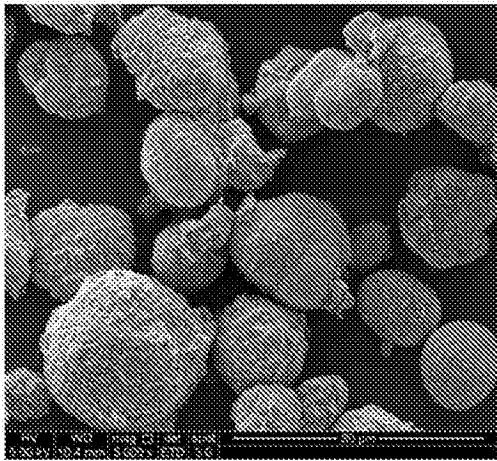


图3

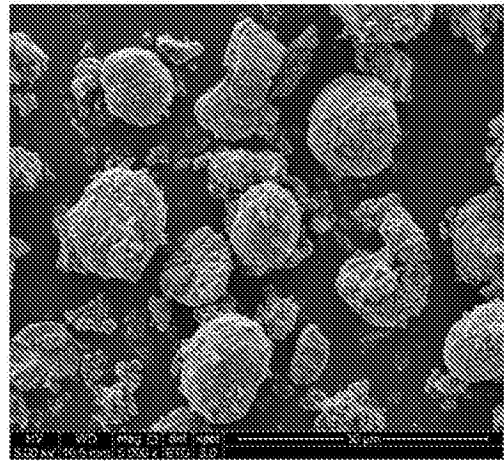


图4

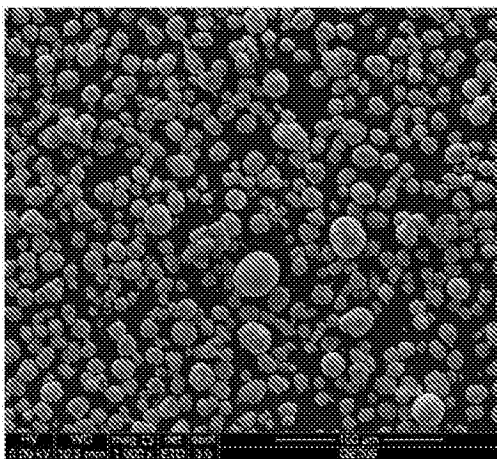


图5

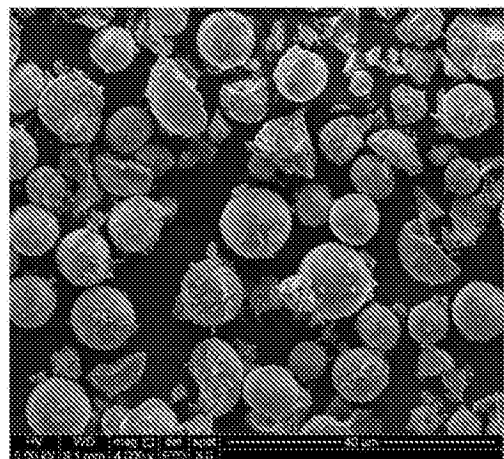


图6

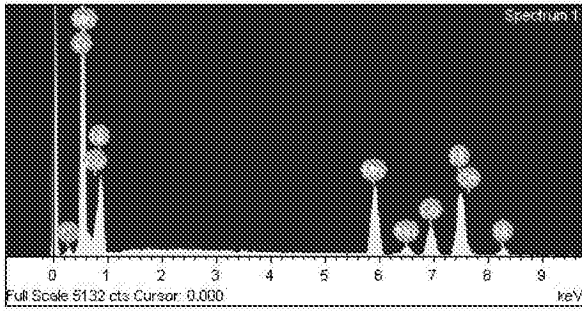


图7

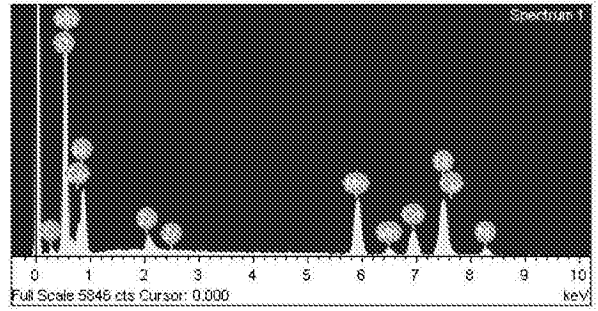


图8

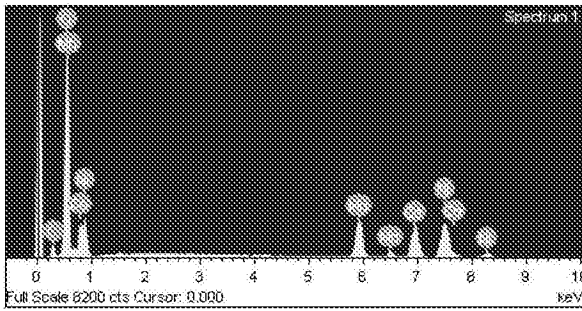


图9

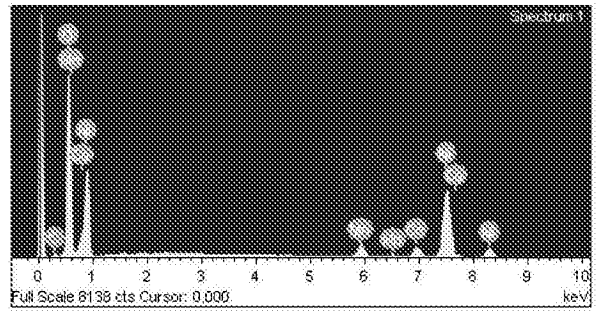


图10

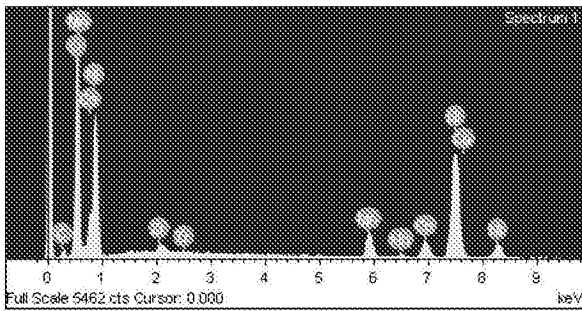


图11

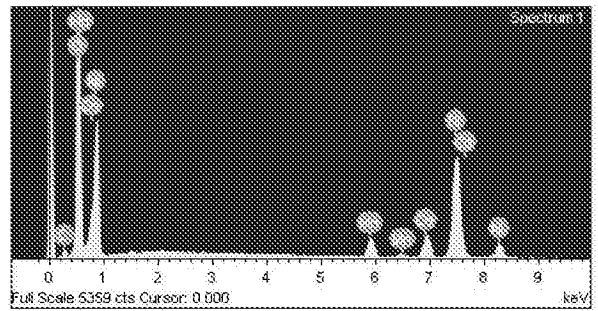


图12

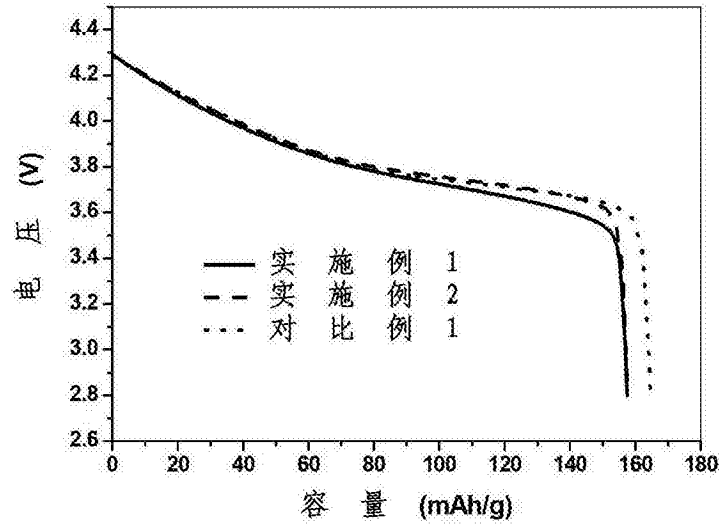


图13

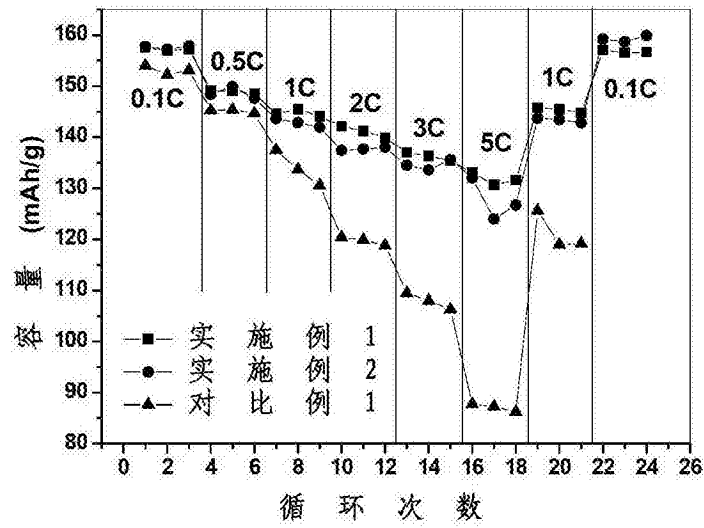


图14

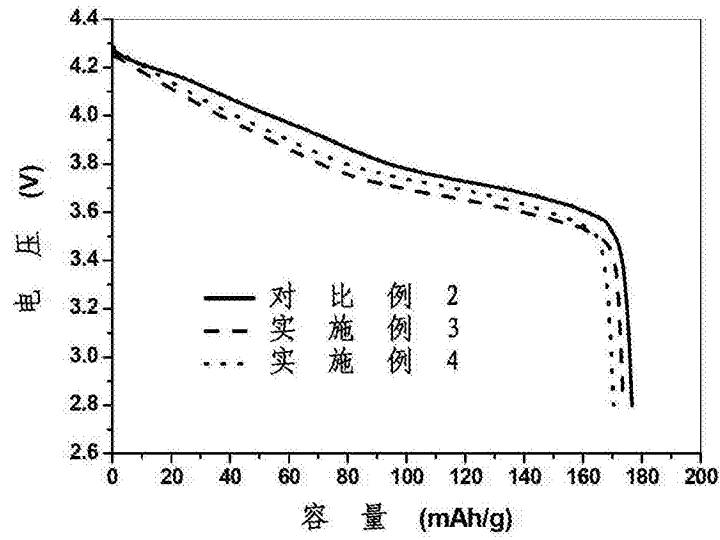


图15

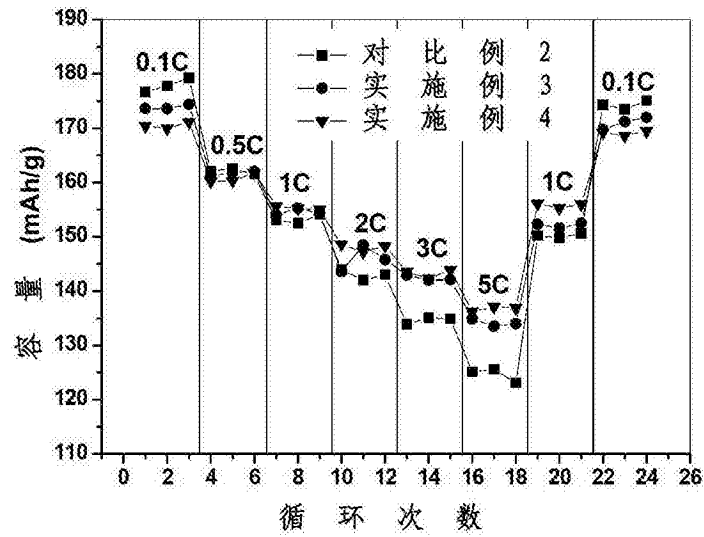


图16

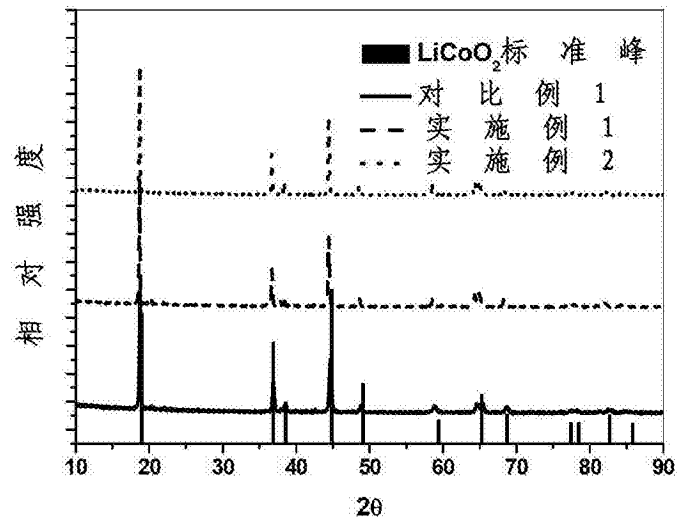


图17