



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112103492 B

(45) 授权公告日 2021.03.23

(21) 申请号 202011287147.5

H01M 4/505 (2010.01)

(22) 申请日 2020.11.17

H01M 4/525 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

H01M 4/62 (2006.01)

申请公布号 CN 112103492 A

H01M 10/0525 (2010.01)

(43) 申请公布日 2020.12.18

审查员 李改

(73) 专利权人 湖南雅城新材料有限公司

地址 410600 湖南省长沙市宁乡经济技术
开发区新康路

(72) 发明人 颜志雄 万文治 李万 罗强

徐宝 张勤俭

(74) 专利代理机构 广州嘉权专利商标事务所有

限公司 44205

代理人 肖云

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

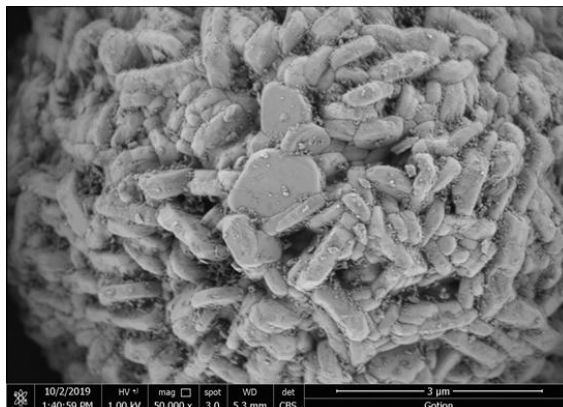
权利要求书2页 说明书8页 附图2页

(54) 发明名称

一种改性锂离子电池三元正极材料及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明公开了一种改性锂离子电池三元正极材料及其制备方法与应用,该正极材料由内至外包括核心层;过渡层和壳层;所述核心层为三元材料,所述过渡层为 $TiZrF_6$,所述壳层为压电材料;该正极材料制备包括以下步骤:制备 $TiZrF_6$ 包覆三元材料薄膜;制备压电材料改性包覆 $TiZrF_6$ 的三元材料薄膜前驱体;在高纯氧气下,将压电材料改性包覆 $TiZrF_6$ 的三元材料薄膜前驱体经过快速热退火处理,得到改性锂离子电池三元正极材料。本发明的正极材料,表面平整、均匀、无裂纹;压电材料均匀生长在 $TiZrF_6$ 包覆的锂离子电池正极活性材料表面,易于操作、重复性强,有利于商业化应用。



1. 一种改性锂离子电池三元正极材料,其特征在于:三元正极材料由内到外至少依次包括以下各层:核心层;过渡层和壳层;

所述核心层为三元材料,所述过渡层为 TiZrF_6 ,所述壳层为压电材料;

所述压电材料为钽酸锂;

所述钽酸锂为 LiTa_3O_8 。

2. 根据权利要求1所述的一种改性锂离子电池三元正极材料,其特征在于:所述三元材料化学式为 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$,其中 x, y 和 z 分别在0到1之间,且满足 $x+y+z=1$ 。

3. 根据权利要求1所述的一种改性锂离子电池三元正极材料,其特征在于:所述三元材料为 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$ 。

4. 一种改性锂离子电池三元正极材料的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

S1:制备 TiZrF_6 包覆的三元材料:

将三元正极材料分散在溶剂I中,同时加入非离子型分散剂,经搅拌得到分散液A;

取钛盐溶液、锆盐溶液和氟源溶液混合后加入分散液A中,球磨得到浆体B;

将浆体B涂膜到基片得到湿膜,将湿膜烘干得到前驱体,将前驱体热处理得到所述 TiZrF_6 包覆的三元材料;

S2:制备钽酸锂改性 TiZrF_6 包覆的三元材料:

取锂源、钽源和溶剂II制备成钽酸锂溶胶,将所述钽酸锂溶胶包覆于 TiZrF_6 包覆的三元材料表面,得到钽酸锂改性 TiZrF_6 包覆的三元材料;

S3:改性锂离子电池三元正极材料的制备:

在氧化性气体气氛下,将步骤S2中所述钽酸锂改性 TiZrF_6 包覆的三元材料经过退火处理,即得到所述改性锂离子电池三元正极材料;

其中,所述钽酸锂为 LiTa_3O_8 。

5. 根据权利要求4所述的一种改性锂离子电池三元正极材料的制备方法,其特征在于:所述非离子型分散剂为酯类分散剂,所述非离子型分散剂加入量为分散液A重量的2%~4%。

6. 根据权利要求5所述的一种改性锂离子电池三元正极材料的制备方法,其特征在于:所述酯类分散剂为月桂酸酯、棕榈酸酯、硬脂酸酯和油酸酯中的至少一种。

7. 根据权利要求4所述的一种改性锂离子电池三元正极材料的制备方法,其特征在于:所述球磨为等离子体球磨。

8. 根据权利要求4所述的一种改性锂离子电池三元正极材料的制备方法,其特征在于:所述烘干温度为120~150℃;所述热处理温度为150~200℃,所述热处理时间为3~4h。

9. 根据权利要求4所述的一种改性锂离子电池三元正极材料的制备方法,其特征在于:所述钽酸锂改性 TiZrF_6 包覆的三元材料中钽酸锂的厚度为10~15nm。

10. 根据权利要求4所述的一种改性锂离子电池三元正极材料的制备方法,其特征在于:所述退火为两步退火,所述两步退火为热裂解、薄膜结晶。

11. 根据权利要求10所述的一种改性锂离子电池三元正极材料的制备方法,其特征在于:所述热裂解温度为800~870℃,所述热裂解时间为10~12h。

12. 根据权利要求10所述的一种改性锂离子电池三元正极材料的制备方法,其特征在于:所述薄膜结晶温度为350~450℃,所述薄膜结晶时间为5~10h。

13. 一种如权利要求1或2所述的改性锂离子电池三元正极材料在锂离子电池制备中的

应用。

一种改性锂离子电池三元正极材料及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池领域,具体涉及一种改性锂离子电池三元正极材料及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 目前,锂离子电池具有比能量高、功率密度高、循环寿命长等优点,是目前便携式电子产品的可充电电池主要选择对象。由于正极材料的比容量较低,且又需要额外负担负极的不可逆容量损失,因此,正极材料的研究与改进一直是锂离子电池研究的关键问题。层状镍钴锰三元材料具有高比能量、成本低、循环性能稳定、安全性好等优点,可有效弥补钴酸锂、镍酸锂、锰酸锂各自的不足,因此三元材料的开发成为正极材料领域的研究热点。

[0003] 为了进一步满足市场对三元材料的要求,三元材料正朝着高容量、高循环、耐高温、安全性能高以及结构稳定的方向发展。研究表明:NCM三元材料(镍钴锰锂三元材料)由于阳离子混排、强氧化性的 Ni^{3+} 和 Ni^{4+} 的存在高温性能差,并且随着循环次数的增加材料的性能会衰减的越来越快。为了克服这一问题,目前广泛采用对三元材料进行掺杂、包覆的方法来稳定材料的结构,从而提高材料的稳定性能与高温性能。

[0004] 现有市场上主要的NCM523($\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$)三元材料在常规4.3V的25℃条件下,半电池在1.2C充电倍率和0.2C的放电倍率情况下首次放电容量为168mA·h/g,半电池在1.2C充电倍率和1.0C放电倍率下循环第50圈的容量为153mA·h/g,容量保持率为95%左右,这与市场需求仍有一定的差距。因此,开发一种适用于高温且结构稳定的三元材料具有重要意义。

发明内容

[0005] 本发明要解决的第一个技术问题为:提供一种高温下结构稳定的改性锂离子电池三元正极材料。

[0006] 本发明要解决的第二个技术问题为:提供一种高温下结构稳定的改性锂离子电池三元正极材料的制备方法。

[0007] 本发明要解决的第三个技术问题为:提供一种上述改性锂离子电池三元正极材料的应用。

[0008] 为了解决上述第一个技术问题,本发明采用的技术方案为一种改性锂离子电池三元正极材料,三元正极材料由内到外至少依次包括以下各层:核心层;过渡层和壳层;所述核心层为三元材料,所述过渡层为 TiZrF_6 ,所述壳层为压电材料。

[0009] 根据本发明的一些实施方式,所述压电材料为钽酸锂;优选地,所述钽酸锂为 LiTa_3O_8 。

[0010] 根据本发明的一些实施方式,所述三元材料化学式为 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$,其中x,y和z分别在0到1之间,且满足 $x+y+z=1$;优选地,所述三元材料为 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$ 。

[0011] 根据本发明实施方式的改性锂离子电池三元正极材料,至少具备如下有益效果:

本发明通过TiZrF₆包覆三元材料,降低了三元材料表面残碱,从而减少不可逆容量损失,提升循环性能;TiZrF₆使三元材料与电解液机械分开,减少材料与电解液副反应,进而提高了锂离子电导率,从而降低了锂离子与电解质溶液间界面极化效应;采用钽酸锂(LiTa₃O₈)等压电材料用作表面修饰层,使三元正极材料在充放电过程中的“晶格呼吸”产生的应力传导至界面处的压电修饰层,将在电极与电解质界面处原位诱导产生交变的局域电场;在充电过程中,锂离子不断脱出使得晶格逐渐膨胀,对应于应力逐渐增加,所诱导的局域电势逐渐增加,此时局域电场的方向与锂离子的扩散方向相反,从某种程度上可以防止过充的发生;在放电过程中,锂离子逐渐返回嵌入到晶格中,使得晶格膨胀逐渐减弱,对应于应力逐渐减小,相应的压电势逐渐减小,此时包覆层的内建电势方向与锂离子扩散方向一致,因此在放电过程中对锂离子的扩散提供了额外的动力,使得材料表现出良好的结构稳定性,电池表现出优越的高温性能。

[0012] 为了解决上述第二个技术问题,本发明采用的技术方案为一种改性锂离子电池三元正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0013] S1:制备TiZrF₆包覆的三元材料:

[0014] 将三元正极材料分散在溶剂I中,同时加入非离子型分散剂,经搅拌得到分散液A;

[0015] 取钛盐溶液、锆盐溶液和氟源溶液混合后加入分散液A中,球磨得到浆体B;

[0016] 将浆体B涂膜到基片得到湿膜,将湿膜烘干得到前驱体,将前驱体热处理得到所述TiZrF₆包覆的三元材料;

[0017] S2:制备压电材料改性TiZrF₆包覆的三元材料:

[0018] 取压电材料制备成溶胶,将所述溶胶包覆于TiZrF₆包覆的三元材料表面,得到压电材料改性TiZrF₆包覆的三元材料;

[0019] S3:改性锂离子电池三元正极材料的制备:

[0020] 在氧化性气体气氛下,将步骤S2中所述压电材料改性TiZrF₆包覆的三元材料经过退火处理,即得到所述改性锂离子电池三元正极材料。

[0021] 根据本发明的一些实施方式,所述溶剂I为乙醇溶液;优选地,所述乙醇溶液的体积分数为94~96%。

[0022] 选用乙醇溶液作为溶剂,减少三元材料表面残留减量,避免三元材料失效。

[0023] 根据本发明的一些实施方式,所述非离子型分散剂为酯类分散剂,所述非离子型分散剂加入量为分散液A重量的2%~4%;优选地,所述酯类分散剂为月桂酸酯、棕榈酸酯、硬脂酸酯和油酸酯中的至少一种。

[0024] 添加非离子型分散剂,使三元材料充分分散在溶液中。根据本发明的一些实施方式,步骤S1中所述搅拌温度20~30℃,所述搅拌时间5~10h。

[0025] 根据本发明的一些实施方式,所述钛盐为可溶性钛盐;优选地,所述可溶性钛盐为硫酸钛和硝酸钛中的至少一种。

[0026] 根据本发明的一些实施方式,所述锆盐为可溶性锆盐;优选地,可溶性锆盐为硫酸锆和硝酸锆中的至少一种。

[0027] 根据本发明的一些实施方式,所述氟源为氟代环状碳酸酯衍生物;优选地,所述氟代环状碳酸酯衍生物为氟代碳酸乙烯酯;优选地,所述氟代碳酸乙烯酯为4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮、4-氟-2-氧-1,3-二恶茂烷-4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮、4-氟-1,3-二恶茂烷-2-酮、4-

氟-1,3-二氧戊环-2-酮、4-氟-1,3-二恶戊烷-2-酮和4-氟-2-氧1,3-二恶戊烷中的至少一种;优选地,所述氟代碳酸乙烯酯为4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮。

[0028] 根据本发明的一些实施方式,所述球磨为等离子体球磨。

[0029] 等离子体放电球磨,显著提高球磨效率,缩短球磨时间,避免球磨所带来的杂质污染,由于等离子体放电球磨结合了机械能和等离子场能,等离子离化电子吸附材料表面,提高包覆材料的氧空位含量,氧空位含量的显著提高有助于加速充放电过程中电子的传输速率,提高三元正极材料表面的电子电导率,同时减少充放电过程中产生的Ni²⁺比例,抑制材料呈现氧化性,降低电解质被氧化程度,减少反应过程中释放的气体,并且抑制Ni和Li的阳离子混排,减小晶格表面重构对材料的影响程度,从而实现了电化学性能优异的复合正极材料的设计与制备。

[0030] 根据本发明的一些实施方式,所述等离子体球磨球料比为60~100:1,所述等离子体球磨时间为2~5h,所述等离子体球磨转速为1500~2000 r/min,所述等离子球磨等离子体放电氛围为 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ pa,所述等离子球磨介质阻挡层介电常数为12~15,所述等离子球磨介质阻挡层厚度为6~10mm。

[0031] 根据本发明的一些实施方式,所述基片为单晶硅基片;优选地,所述单晶硅基片使用前需经过预处理;优选地,所述预处理为超纯水超声清洗基片3~5次。

[0032] 根据本发明的一些实施方式,所述湿膜的厚度为1~2 μm ,所述烘干温度为120~150 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0033] 根据本发明的一些实施方式,所述热处理温度为150~200 $^{\circ}\text{C}$,所述热处理时间为3~4h,热处理氛围为氧气,所述氧气纯度为99.99%以上。

[0034] 根据本发明的一些实施方式,步骤S2所述溶胶为钽酸锂溶胶。

[0035] 根据本发明的一些实施方式,所述钽酸锂溶胶的制备方法为将锂源和钽源分散在溶剂II中,控制温度回流,制备钽酸锂溶胶。

[0036] 根据本发明的一些实施方式,所述锂源为锂的醇盐;优选地,所述锂的醇盐为LiOC₂H₄OCH₃;优选地,所述钽源为乙醇钽;优选地,所述溶剂II为乙二醇单甲醚。

[0037] 根据本发明的一些实施方式,所述LiOC₂H₄OCH₃的制备方法为控制乙二醇单甲醚温度40~70 $^{\circ}\text{C}$,将金属锂在乙二醇单甲醚中溶解得到。

[0038] 根据本发明的一些实施方式,所述金属锂的纯度为99.996%以上。

[0039] 根据本发明的一些实施方式,所述回流温度为60~80 $^{\circ}\text{C}$,所述回流时间为4~6h。

[0040] 根据本发明的一些实施方式,所述压电材料改性TiZrF₆包覆的三元材料中压电材料的厚度为10~15nm。

[0041] 根据本发明的一些实施方式,所述氧化性气体氛围为高纯氧气,所述氧气纯度为99.99%以上。

[0042] 根据本发明的一些实施方式,所述退火为两步退火,所述两步退火为热裂解、薄膜结晶。

[0043] 根据本发明的一些实施方式,所述热裂解温度为800~870 $^{\circ}\text{C}$,所述热裂解时间为10~12h。

[0044] 根据本发明的一些实施方式,所述薄膜结晶温度为350~450 $^{\circ}\text{C}$,所述薄膜结晶时间为5~10h。

[0045] 为了解决上述第三个技术问题,本发明采用的技术方案为:一种改性锂离子电池三元正极材料在锂离子电池的制备中的应用。

[0046] 一种锂离子电池,所述锂离子电池中正极活性物质包含上述的改性锂离子电池三元正极材料。

[0047] 根据本发明实施的一种改性锂离子电池三元正极材料的制备方法,至少具有如下有益效果:本发明利用旋转涂膜方式控制湿膜的厚度,实现薄膜表面包覆均匀性好;利用旋涂法,在TiZrF₆包覆三元材料薄膜上生长LiTa₃O₈,快速热退火处理后,表面平整、均匀、无裂纹;LiTa₃O₈压电材料均匀生长在TiZrF₆包覆的锂离子电池正极活性材料表面,易于操作、重复性强,有利于商业化应用。

附图说明

[0048] 图1为实施例一制得的TiZrF₆包覆锂离子电池三元正极材料的SEM图;

[0049] 图2为实施例一制得的LiTa₃O₈改性TiZrF₆包覆锂离子电池三元正极材料的SEM图;

[0050] 图3为实施例一和对比例一~二制得的正极材料在4C倍率下首次放电曲线图;

[0051] 图4为实施例一和对比例一~二制得的正极材料在45℃条件下的放电容量保持率。

具体实施方式

[0052] 为详细说明本发明的技术内容、所实现目的及效果,以下结合实施方式并配合附图予以说明。实施例中所使用的试验方法如无特殊说明,均为常规方法;所使用的材料、试剂等,如无特殊说明,均可从商业途径得到的试剂和材料。

[0053] 本发明的实施例一为:一种改性锂离子电池三元正极材料及其制备方法,包括以下步骤:

[0054] S1、制备TiZrF₆包覆三元材料薄膜:

[0055] 将Li(Ni_{0.65}Co_{0.15}Mn_{0.2})O₂三元粉体材料加入至95%的乙醇溶液中,同时加入非离子型分散剂月桂酸酯,控制月桂酸酯在溶液中质量分数为2%,在温度20℃水浴中搅拌5h,得到溶液A;

[0056] 将1.5gTi₂SO₄·5H₂O、2.5gZr(NO₃)₂·4.5H₂O和1.0g C₃H₃F₀放入14g的去离子水中,使溶液中的物质均匀混合后,加入至A溶液中,在等离子体球磨机以球料比为60:1,球磨时间为2h,球磨机转速为1500r/min,等离子体放电气氛为1×10⁴Pa,介质阻挡层介电常数为12,介质阻挡层厚度为6mm的球磨条件下球磨后得到浆料B;

[0057] 将单晶硅基片在超纯水中超声处理3~5次;

[0058] 将浆料旋转涂膜到单晶硅基片上得到1μm的湿膜,120℃烘干后,将前驱体薄膜放入有99.99%的高纯氧气的密闭容器中,控制温度为150℃,保温时间3h,自然冷却后得到TiZrF₆包覆三元材料薄膜C;

[0059] S2、制备LiTa₃O₈改性包覆TiZrF₆的三元材料薄膜前驱体:

[0060] 控制乙二醇单甲醚温度40℃,将金属锂在乙二醇单甲醚中溶解得到LiOC₂H₄OCH₃,再将锂的醇盐和乙醇钽溶解在乙二醇单甲醚中,控制温度为60℃,旋转回流4h得到LiTa₃O₈溶胶;

[0061] 以TiZrF₆包覆三元材料薄膜为基底,将制得LiTa₃O₈溶胶,通过在薄膜C上旋转涂膜

得到10nm的LiTa₃O₈改性包覆TiZrF₆的三元材料薄膜前驱体D;

[0062] S3、改性锂离子电池三元正极材料的制备:在99.99%的高纯氧气气氛下, LiTa₃O₈改性包覆TiZrF₆的三元材料薄膜前驱体D控制温度为800℃, 时间为10h, 进行热裂解, 再控制温度为350℃, 时间为5h, 进行薄膜结晶, 得到改性锂离子电池三元正极材料, 即LiTa₃O₈改性TiZrF₆包覆的改性锂离子电池三元正极材料。

[0063] 取实施例一制得的改性锂离子电池三元正极材料通过常规技术手段对其理化指标进行检测, 结果如下表1所示:

[0064] 表1 实施例一制得的改性锂离子电池三元正极材料理化指标

指标	D10	D50	D90	Dmax	P 值	/
数值	2.25μm	3.66μm	5.78μm	8.65μm	4.9521	/
指标	pH	SSA	TD	LiOH	Li ₂ CO ₃	游离 Li
数值	11.82	0.357m ² /g	2.778g/cm ³	0.1236ppm	0.1865ppm	0.0767ppm

[0066] 本发明的实施例二为: 一种改性锂离子电池三元正极材料及其制备方法, 包括以下步骤:

[0067] S1、制备TiZrF₆包覆三元材料薄膜:

[0068] 将Li(Ni_{0.65}Co_{0.15}Mn_{0.2})O₂三元粉体材料加入至95%的乙醇溶液中, 同时加入非离子型分散剂月桂酸酯, 控制月桂酸酯在溶液中质量分数为4%, 在温度30℃水浴中搅拌10h, 得到溶液A;

[0069] 将1.5gTi₂SO₄·5H₂O、2.5gZr(NO₃)₂·4.5H₂O和1.0g C₃H₃FO₃放入14g的去离子水中, 使溶液中的物质均匀混合后, 加入至A溶液中, 经过等离子体球磨机以球料比为100:1, 球磨时间为5h, 球磨机转速为2000r/min, 等离子体放电气氛为1×10⁶Pa, 介质阻挡层介电常数为15, 介质阻挡层厚度为10mm的球磨条件球磨后得到浆料B;

[0070] 将单晶硅基片在超纯水中超声处理3~5次;

[0071] 将浆料旋转涂膜到单晶硅基片上得到2μm的湿膜, 150℃烘干后, 将前驱体薄膜放入有99.99%的高纯氧气的密闭容器中, 控制温度为200℃, 保温时间4h, 自然冷却后得到TiZrF₆包覆三元材料薄膜C;

[0072] S2、制备LiTa₃O₈改性包覆TiZrF₆的三元材料薄膜前驱体:

[0073] 控制乙二醇单甲醚温度70℃, 将金属锂在乙二醇单甲醚中溶解得到LiOC₂H₄OCH₃, 再将锂的醇盐和乙醇钽溶解在乙二醇单甲醚中, 控制温度为80℃, 旋转回流6h得到LiTa₃O₈溶胶;

[0074] 以TiZrF₆包覆三元材料薄膜为基底, 将制得LiTa₃O₈溶胶, 通过在薄膜C上旋转涂膜得到15nm的LiTa₃O₈改性包覆TiZrF₆的三元材料薄膜前驱体D;

[0075] S3、改性锂离子电池三元正极材料的制备:

[0076] 在99.99%的高纯氧气气氛下, LiTa₃O₈改性包覆TiZrF₆的三元材料薄膜前驱体D控制温度为870℃, 时间为12h, 进行热裂解, 再控制温度为450℃, 时间为10h, 进行薄膜结晶, 得到改性锂离子电池三元正极材料, 即LiTa₃O₈改性TiZrF₆包覆的改性锂离子电池三元正极材料。

[0077] 本发明的实施例三为: 一种改性锂离子电池三元正极材料及其制备方法, 包括以下步骤:

[0078] S1、制备TiZrF₆包覆三元材料薄膜:

[0079] 将 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$ 三元粉体材料加入至95%的乙醇溶液中,同时加入非离子型分散剂月桂酸酯,控制月桂酸酯在溶液中质量分数为2%,在温度 30°C 水浴中搅拌7h,得到溶液A;

[0080] 将 $1.5\text{gTi}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $2.5\text{gZr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 和 $1.0\text{g C}_3\text{H}_3\text{FO}_3$ 放入14g的去离子水中,使溶液中的物质均匀混合后,加入至A溶液中,经过等离子体球磨机以球料比为80:1,球磨时间为4h,球磨机转速为1500r/min,等离子体放电气氛为 $2 \times 10^5\text{Pa}$,介质阻挡层介电常数为13,介质阻挡层厚度为6mm的球磨条件球磨后得到浆料B,

[0081] 将单晶硅基片在超纯水中超声处理3~5次;

[0082] 将浆料旋转涂膜到单晶硅基片上得到 $1\mu\text{m}$ 的湿膜, 140°C 烘干后,将前驱体薄膜放入有99.99%的高纯氧气的密闭容器中,控制温度为 200°C ,保温时间3.5h,自然冷却后得到 TiZrF_6 包覆三元材料薄膜;

[0083] S2、制备 LiTa_3O_8 改性包覆 TiZrF_6 的三元材料薄膜前驱体:

[0084] 控制乙二醇单甲醚温度 50°C ,将金属锂在乙二醇单甲醚中溶解得到 $\text{LiOC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$,再将锂的醇盐和乙醇钽溶解在乙二醇单甲醚中,加热到 70°C ,旋转回流5h得到 LiTa_3O_8 溶胶;

[0085] 以 TiZrF_6 包覆三元材料薄膜为基底,将制得 LiTa_3O_8 溶胶,通过在薄膜C上旋转涂膜得到12nm的 LiTa_3O_8 改性包覆 TiZrF_6 的三元材料薄膜前驱体D;

[0086] S3、改性锂离子电池三元正极材料的制备:

[0087] 在99.99%的高纯氧气气氛下, LiTa_3O_8 改性包覆 TiZrF_6 的三元材料薄膜前驱体D控制温度为 850°C ,时间为10h,进行热裂解,再控制温度为 400°C ,时间为6h,进行薄膜结晶,得到改性锂离子电池三元正极材料,即 LiTa_3O_8 改性 TiZrF_6 包覆的改性锂离子电池三元正极材料。

[0088] 本发明的实施例四为:一种改性锂离子电池三元正极材料及其制备方法,包括以下步骤:

[0089] S1、制备 TiZrF_6 包覆三元材料薄膜:

[0090] 将 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$ 三元粉体材料加入至95%的乙醇溶液中,同时加入非离子型分散剂月桂酸酯,控制月桂酸酯在溶液中质量分数为4%,在温度 25°C 水浴中搅拌10h,得到溶液A;

[0091] 将 $1.5\text{gTi}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $2.5\text{gZr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 和 $1.0\text{g C}_3\text{H}_3\text{FO}_3$ 放入14g的去离子水中,使溶液中的物质均匀混合后,加入至A溶液中,经过等离子体球磨机以球料比为100:1,球磨时间为5h,球磨机转速为1500r/min,等离子体放电气氛为 $1 \times 10^6\text{Pa}$,介质阻挡层介电常数为12,介质阻挡层厚度为10mm的球磨条件球磨后得到浆料B;

[0092] 将单晶硅基片在超纯水中超声处理3~5次;

[0093] 将浆料B旋转涂膜到单晶硅基片上得到 $1.5\mu\text{m}$ 的湿膜, 150°C 烘干后,将前驱体薄膜放入有99.99%的高纯氧气的密闭容器中,控制温度为 180°C ,保温时间4h,自然冷却后得到 TiZrF_6 包覆三元材料薄膜;

[0094] S2、制备 LiTa_3O_8 改性包覆 TiZrF_6 的三元材料薄膜前驱体:

[0095] 控制乙二醇单甲醚温度 50°C ,将金属锂在乙二醇单甲醚中溶解得到 $\text{LiOC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$,再将锂的醇盐和乙醇钽溶解在乙二醇单甲醚中,加热到 80°C ,旋转回流4h得到 LiTa_3O_8 溶胶;

[0096] 以 TiZrF_6 包覆三元材料薄膜为基底,将制得 LiTa_3O_8 溶胶,通过在薄膜C上旋转涂膜

得到12nm的LiTa₃O₈改性包覆TiZrF₆的三元材料薄膜前驱体D;

[0097] S3、改性锂离子电池三元正极材料的制备:

[0098] 在99.99%的高纯氧气气氛下, LiTa₃O₈改性包覆TiZrF₆的三元材料薄膜前驱体D控制温度为850℃, 时间为10h, 进行热裂解, 再控制温度为350℃, 时间为5h, 进行薄膜结晶, 得到改性锂离子电池三元正极材料, 即LiTa₃O₈改性TiZrF₆包覆的改性锂离子电池三元正极材料。

[0099] 对实施例二至四制得的磷酸铁进行理化指标分析, 其具有与实施例一类似的性能, 即同样满足电池级要求, 为避免冗余, 在此不再赘述。此外, 如无特殊说明, 实施例二至四中的参数与实施例一中一致。

[0100] 对实施例二至四制得的磷酸铁进行电化学性能测试, 其具有与实施例一类似的性能, 即同样满足电池级要求, 为避免冗余, 在此不再赘述。此外, 如无特殊说明, 实施例二至四中的参数与实施例一中一致。

[0101] 本发明的对比例一: 一种TiZrF₆包覆的三元正极材料及其制备方法, 包括以下步骤:

[0102] 制备TiZrF₆包覆三元材料薄膜;

[0103] 将Li(Ni_{0.65}Co_{0.15}Mn_{0.2})O₂三元粉体材料加入至95%的乙醇溶液中, 同时加入非离子型分散剂月桂酸酯, 控制月桂酸酯在溶液中质量分数为2%, 在温度20℃水浴中搅拌5h, 得到溶液A;

[0104] 将1.5gTi₂SO₄·5H₂O、2.5gZr(NO₃)₂·4.5H₂O和1.0g C₃H₃FO₃放入14g的去离子水中, 使溶液中的物质均匀混合后, 加入至A溶液中, 经过等离子体球磨机以球料比为60:1, 球磨时间为2h, 球磨机转速为1500r/min, 等离子体放电气氛为1×10⁴Pa, 介质阻挡层介电常数为12, 介质阻挡层厚度为6mm的球磨条件球磨后得到浆料B;

[0105] 将单晶硅基片在超纯水中超声处理3~5次;

[0106] 将浆料B旋转涂膜到单晶硅基片上得到1μm的湿膜, 120℃烘干后, 将前驱体薄膜放入有99.99%的高纯氧气的密闭容器中, 控制温度为150℃, 保温时间3h, 自然冷却后得到TiZrF₆包覆三元材料薄膜。

[0107] 本发明的对比例二: 一种未改性的三元正极材料, 包括以下步骤:

[0108] 未进行包覆改性的Li(Ni_{0.65}Co_{0.15}Mn_{0.2})O₂三元粉体材料。

[0109] 将实施例一制备的改性锂离子电池三元正极材料进行表征分析, 表征结果如图1和图2所示, 从图1可以看出, 经过TiZrF₆包覆的三元材料的二次颗粒表面包覆比较均匀, 且一次颗粒间呈现出较为清晰的间隙及轮廓; 从图2可以看出, LiTa₃O₈改性TiZrF₆包覆的三元材料的二次颗粒表面包覆效果较好, 一次颗粒相互之间被包覆物填充, 间隙及轮廓较模糊。

[0110] 将实施例一制备的改性锂离子电池三元正极材料, 在锂离子3A·h软包电池中进行电化学性能测试, 在4C倍率、25℃和2.8~4.2V下, 电池放电容量测试结果如图3所示, 在1C/1C倍率、45℃和2.8~4.2V下, 电池容量保持率测试结果如图4所示。从图3可以看出, 在4C(25℃2.8~4.2V)倍率下, 实施例一对应电池性能放电容量为3.018A·h, 而对比例一对应电池放电容量为2.758A·h, 对比例二对应放电容量为2.3 A·h, 说明实施例一的放电容量显著优于对比例一和对比例二; 从图4可以看出, 在45℃(1C 2.8~4.2V)条件下, 实施例一对应电池放电容量保持率为87.9%(802 Cycles), 对比例一对应电池放电容量保持率为80%(661

Cycles), 对比例二对应电池放电容量为80%(562 Cycles), 说明实施例一在高温下的容量保持率显著优于对比例一和对比例二; 由此说明, 实施例一所制备的三元材料具有良好的倍率性能及高温性能。

[0111] 本发明加入非离子型分散剂, 使溶液分散充分, 同时采用旋转涂膜方式控制湿膜的厚度, 再经过烘干处理得到TiZrF₆包覆三元材料薄膜, 通过包覆层降低三元材料表面残碱, 减少三元材料与电解液的副反应, 提高离子电导率, 降低界面极化效应。

[0112] 本发明采用等离子体放电球磨, 可以显著的提高球磨效率, 缩短球磨时间, 避免球磨所带来的杂质污染, 由于等离子体放电球磨结合了机械能和等离子场能, 等离子离化电子吸附材料表面, 提高了包覆材料的氧空位含量, 氧空位含量的显著提高有助于加速充电过程中电子的传输速率, 提高三元正极材料表面的电子电导率, 同时减少充放电过程中产生的Ni²⁺比例, 抑制材料呈现氧化性, 降低电解质被氧化程度, 较少反应过程中释放的气体, 并且抑制Ni和Li的阳离子混排, 减小晶格表面重构对材料的影响程度, 从而实现了电化学性能优异的复合正极材料的设计与制备。

[0113] 综上所述, 本发明利用旋涂法, 在TiZrF₆包覆三元材料薄膜上生长LiTa₃O₈, 快速退火处理后, 得到改性的三元材料, 外层LiTa₃O₈包覆层的主要机理是压电材料LiTa₃O₈用作表面修饰层, 三元正极材料在充放电过程中的“晶格呼吸”产生的应力传导至界面处的压电修饰层, 将在电极-电解质界面处原位诱导产生交变的局域电场。在充电过程中, 锂离子不断脱出使得晶格逐渐膨胀, 对应于应力逐渐增加, 所诱导的局域电势逐渐增加, 此时局域电场的方向与锂离子的扩散方向相反, 从某种程度上可以防止过充的发生。在放电过程中, 锂离子逐渐返回嵌入到晶格中, 使得晶格膨胀逐渐减弱, 对应于应力逐渐减小, 相应的压电势逐渐减小, 此时包覆层的内建电势方向与锂离子扩散方向一致, 因此在放电过程中对锂离子的扩散提供了额外的动力, 使得材料表现出良好的结构稳定性, 电池表现出优越的高温性能。

[0114] 以上所述仅为本发明的实施例, 并非因此限制本发明的专利范围, 凡是利用本发明说明书及附图内容所作的等同变换, 或直接或间接运用在相关的技术领域, 均同理包括在本发明的专利保护范围内。

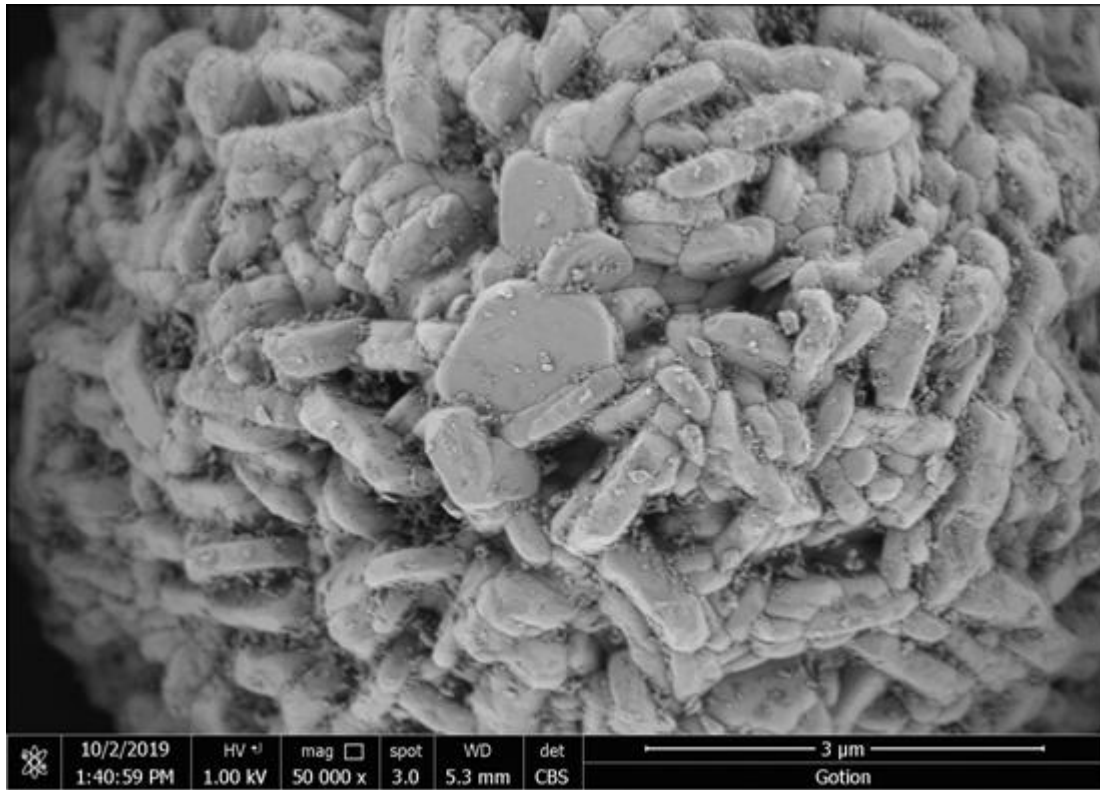


图1

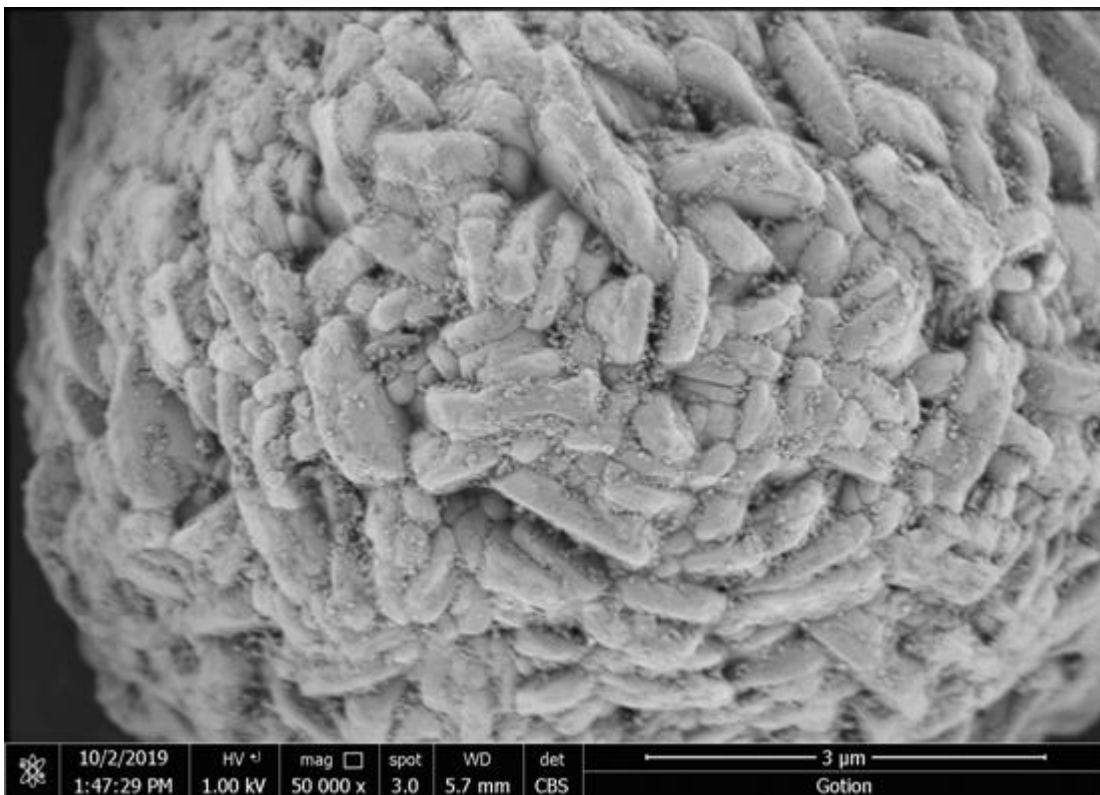


图2

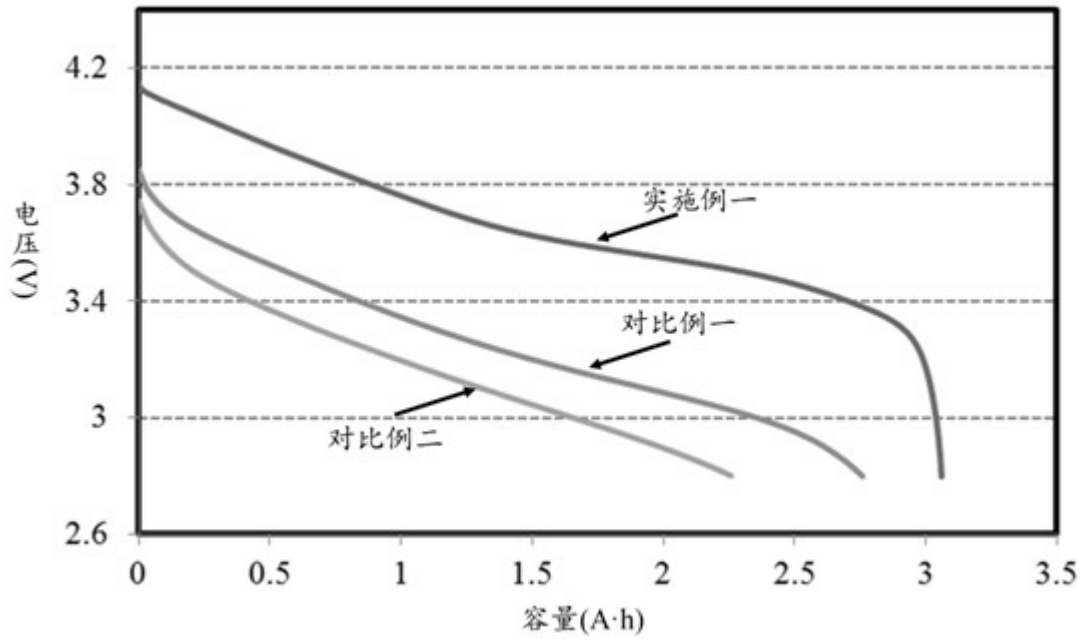


图3

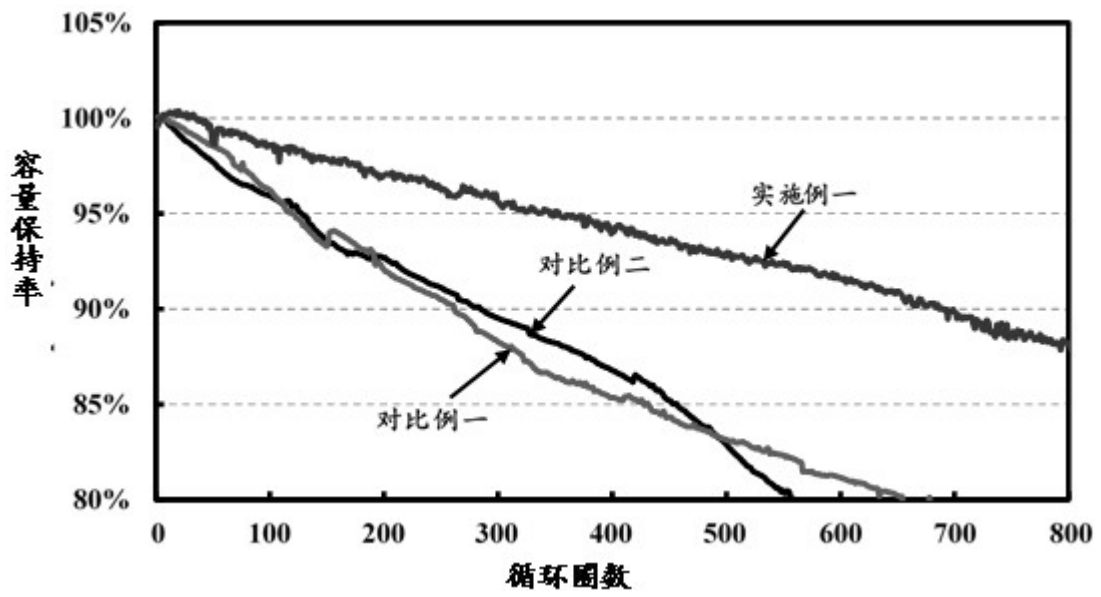


图4