



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I667837 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：107108395

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 13 日

(51)Int. Cl. : **H01M4/525 (2010.01)****H01M4/131 (2010.01)****H01M4/1391 (2010.01)**

(30)優先權：2017/11/20

中國大陸

201711158982.7

(71)申請人：中國科學院寧波材料技術與工程研究所(中國大陸) NINGBO INSTITUTE OF MATERIALS TECHNOLOGY AND ENGINEERING, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES (CN)

中國大陸

(72)發明人：邱報 QIU, BAO (CN)；夏永高 XIA, YONGGAO (CN)；劉兆平 LIU, ZHAOPING (CN)

(74)代理人：黃仁宜

(56)參考文獻：

CN 103606663B

US 2013/0202953A1

審查人員：鐘文宏

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：9 共 23 頁

(54)名稱

一種富鋰氧化物正極材料及其製備方法以及一種鋰離子電池

A LITHIUM-RICH OXIDE POSITIVE ELECTRODE MATERIAL AND THE PREPARATION METHOD THEREOF AND A LITHIUM-ION BATTERY

(57)摘要

本發明提供了一種富鋰氧化物正極材料，該材料在溫度為 50~350°C 之間，其至少有一個晶胞參數(a, b, c)隨著溫度升高而減小，在 150~350°C 條件下處理 0.5~10 小時後提高了該材料結構有序化程度，應用於鋰離子電池正極材料具有更高放電比容量和更高放電電壓。

The present invention provides a lithium-rich oxide positive electrode material which has at least one cell parameter (a, b, c) decreasing with the increase of the temperature from 50~350°C. The order of the material structure has been improved after being treated for 0.5 to 10 hours under 150~350°C, so as to have higher discharge capacity and higher discharge voltage when used as lithium-ion battery cathode materials.

指定代表圖：

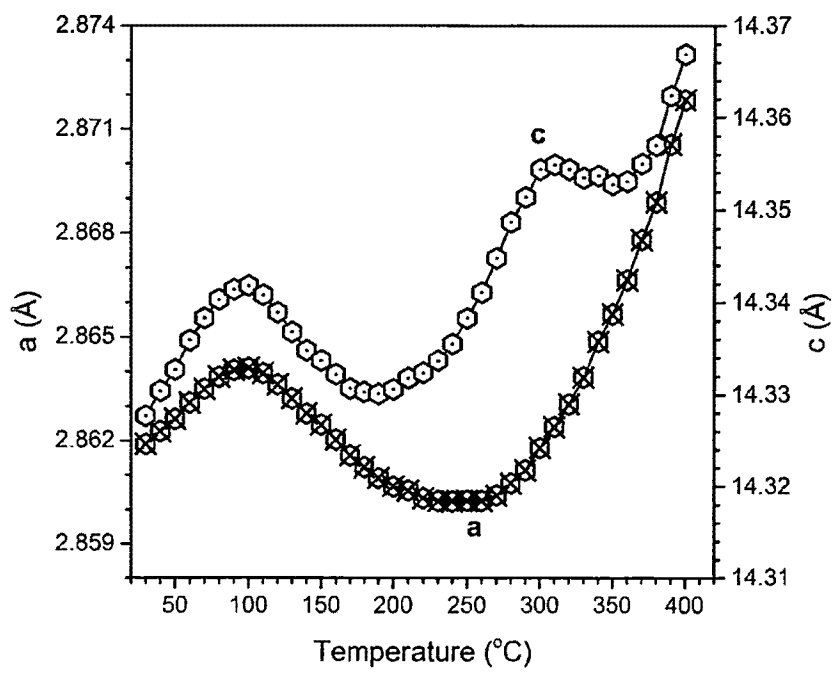


圖 2

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

一種富鋰氧化物正極材料及其製備方法以及一種鋰離子電池

A Lithium-rich Oxide Positive Electrode Material And The Preparation Method Thereof And A Lithium-ion Battery

【技術領域】

本發明屬於鋰離子電池技術領域，具體涉及一種富鋰氧化物正極材料及其製備方法以及一種鋰離子電池。

【先前技術】

目前，鋰離子電池被認為是最具有潛力作為汽車動力電池，習知鋰離子電池的實際能量密度為150~200Wh/kg，遠遠低於300Wh/kg。因此，為了增加電動汽車續航里程，研究開發新一代高能量密度動力鋰電池是目前迫切需要解決的問題。在過去的20年中，人們已付出了大量的努力來提高鋰離子電池的能量密度，但是收效甚微，其主要原因是由於目前正極材料的放電比容量通常小於200mAh/g。因此，探索和設計新型高容量氧化物正極材料是突破目前電池能量密度瓶頸的關鍵所在。目前使用的氧化物正極材料僅利用過渡金屬陽離子可逆氧化還原，來實現充放電過程中電荷的補償，由於受熱力學理論可逆容量的限制，使得這些氧化物正極材料無法獲得更高的放電比容量。

最近發現很多富鋰正極材料在利用過渡金屬陽離子可逆氧化還原的同時，還可以利用陰離子（晶格氧）的電化學活性，導致更多Li離子嵌出(deintercalation)，從而實現放電比容量超過300 mAh/g。到目前為止，大家的研究興趣主要集中在這些富鋰材料的原始結構方面，由美國阿貢國家實驗室的Thackeray等人公開的專利號為CN101080830A的中國專利清楚地指出富鋰正極材料在21-23度（Cu靶）處有一個超晶格峰的存在。此外，Ceder等人最近在非專利文獻Nature Chemistry, 8, 692 (2016)指出這些富鋰正極材料的微觀結構中，存在著具有Li-O-Li構型局域結構，而這些局域結構能夠誘導晶格氧具有兩種不同的2p雜化軌道，從而產生電化學活性，導致更多

可利用的Li離子。最近我們也在非專利文獻Chemistry of Materials, 29, 908 (2017)發現在過渡金屬氧化正極材料中Li/O比例是決定晶格氧電化學活性的關鍵因素，隨著Li/O比例的增加，晶格氧的局域環境發生顯著改變誘導晶格氧具有電化學活性。總體來說，富鋰正極材料的高容量來源是由於晶格氧可逆地參與氧化還原過程，導致更多Li離子的嵌出。富鋰正極材料中晶格氧具有電化學活性產生的根源是由於其Li-O-Li局域結構的特殊性，從而提供額外的電化學氧化還原中心產生更高的放電比容量。

晶格氧的電化學活性使得材料的第一次放電比容量超過300mAh/g，在後續的迴圈過程中同樣表現出超高的放電比容量，這說明晶格氧的電化學活性在後續的迴圈過程中是存在的，但是這些材料在後續的迴圈過程中充放電曲線與第一次充放電曲線完全不同，這就說明在後續迴圈過程中晶格氧電化學活性存在的局域結構基礎，與目前大家所提出的相關理論是完全不一樣的。經過第一次電化學啟動迴圈後，由於其材料結構的複雜性問題，到目前為止，這個問題還沒有引起大家的關注。總之，雖然晶格氧的電化學活性在後續的迴圈過程中是始終存在的，但是在不同的材料體系中其存在的局域結構基礎與第一次迴圈過程中是完全不同的，從而導致其迴圈過程中相關的電化學性能無法得到很好的理解。就目前的研究情況而言，富鋰正極材料由於其特殊的氧化還原活性中心，導致其首次庫倫效率低、倍率性能差和迴圈性差的技術難題，阻礙了其大規模應用。因此，揭示迴圈後的富鋰正極材料的晶體結構對於解決這些問題具有重要的意義。

【發明內容】

有鑑於此，本發明要解決的技術問題在於提供一種及其製備方法以及一種鋰離子電池，基於該正極材料結構特點，進而提供了改性的方法使得鋰離子電池正極材料具有更低濃度的缺陷，從而提高了該材料結構有序化程度，使得鋰離子電池正極材料具有更高放電比容量和更高放電電壓。

與習知技術相比，本發明提供了一種富鋰氧化物正極材料，所述材料在溫度為50~350°C之間進行X射線衍射分析，至少有一個晶胞參數(a, b, c)隨著溫度升高而減小。

其中，所述富鋰氧化物正極材料的化學通式為 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_u\text{M}_d\text{O}_2$ ，其中， $0 < x \leq 0.2$ ； $0 \leq y \leq 0.35$ ； $0 \leq z \leq 0.35$ ； $0.5 \leq u \leq 0.9$ ； $0 \leq d \leq 0.5$ ；M選自鎳，鈷，錳，鐵、鋁、鈮、鈦、鉛，錫，鈮，鉬和鈦等中一種或多種。

所述富鋰氧化物晶體結構為層狀結構、尖晶石結構、熔鹽結構、單斜層狀結構中的一種。

當所述M為鎳、鈷、錳中的一種或多種時，晶體結構為層狀結構；

當所述M為鐵、鋁、鈮、鈦、鉛、鈮和鉬中的一種或多種時，晶體結構為尖晶石結構或熔鹽結構；

當所述M為鈦、鉛、錫和鈦中的一種或多種時，晶體結構為單斜層狀結構。

本發明還提供了一種製備上述富鋰氧化物正極材料的方法：

將所述材料在對 Li^0 電位為4.5~4.8V之間，然後放電至2.0~4.4V進行處理。優選地，所述電化學處理過程中的電流密度為25~250mA/g，優選為25 mA/g。

將電化學處理後的富鋰氧化物正極材料在溫度為50~350°C之間進行X射線衍射分析，至少有一個晶胞參數（a，b，c）隨著溫度升高而減小。

所述富鋰氧化物正極材料的化學通式為 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_u\text{M}_d\text{O}_2$ ，其中， $0 < x \leq 0.2$ ； $0 \leq y \leq 0.35$ ； $0 \leq z \leq 0.35$ ； $0.5 \leq u \leq 0.9$ ； $0 \leq d \leq 0.5$ ；M選自鎳，鈷，錳，鐵、鋁、鈮、鈦、鉛，錫，鈮，鉬和鈦等中一種或多種。

優選地，所述富鋰氧化物晶體結構為層狀結構、尖晶石結構、熔鹽結構、單斜層狀結構中的一種。

當晶體結構為層狀結構時，對該材料進行對Li的電位充電至高電壓區4.6-4.8V範圍內進行電化學啟動後，然後放電至2.0~3.2V，將其迴圈後的電極材料利用德國布魯克公司的X射線衍射儀或同步輻射光源進行不同溫度的X射線衍射分析，測試的溫度範圍為：20°C-400°C，優選為50~350°C。於此同時，藉由Full proof等相關晶體結構精修軟體對其晶胞參數進行精修，在溫度為100~350°C之間範圍內，其晶胞參數（a，b，c）隨著溫度升高而減小。

當所述M為鎳、鈷、錳中的一種或多種時，晶體結構為層狀結構，所述電化學處理的方法為：

將所述層狀結構的富鋰氧化物正極材料在對Li⁰電位為4.6~4.8V之間充電，然後放電至2.0~3.2V，進行電化學處理的迴圈次數為1~300次。

在一些具體實施方式中，所述電化學處理方法為：

將所述層狀結構的富鋰氧化物正極材料在對Li⁰電位為4.6V之間充電，然後放電至2.0V，進行電化學處理的迴圈次數為1~300次，將處理後的富鋰氧化物正極材料在溫度為50~350°C之間進行X射線衍射分析，其中，在100~350°C，其晶胞參數a=b和c至少有一個隨著溫度的升高而減小，而其得到的X射線衍射譜圖中沒有觀察到明顯的變化。

在一些具體實施方式中，所述電化學處理方法為：

將所述層狀結構的富鋰氧化物正極材料在對Li⁰電位為4.8V之間充電，然後放電至2.0V，進行電化學處理的迴圈次數為1~300次，將處理後的富鋰氧化物正極材料在溫度為50~350°C之間進行X射線衍射分析，其中，在100~350°C，其晶胞參數a=b和c至少有一個隨著溫度的升高而減小，而其得到的X射線衍射譜圖中沒有觀察到明顯的變化。

在一些具體實施方式中，所述電化學處理方法為：

將所述層狀結構的富鋰氧化物正極材料在對Li⁰電位為4.8V之間充電，然後放電至3.2V，進行電化學處理的迴圈次數為1~300次，將處理後的富鋰氧化物正極材料在溫度為50~350°C之間進行X射線衍射分析，其中，在100~350°C，其晶胞參數a=b和c至少有一個隨著溫度的升高而減小，而其得到的X射線衍射譜圖中沒有觀察到明顯的變化。

在一些具體實施方式中，所述電化學處理方法為：

將所述層狀結構的富鋰氧化物正極材料在對Li⁰電位為4.8V之間充電，然後放電至2.0V，進行1~300次的迴圈後，再將所述層狀結構的富鋰氧化物正極材料在對Li⁰電位為4.6V之間充電，然後放電至2.0V，進行1~300次的迴圈，將電化學處理後的富鋰氧化物正極材料在溫度為50~350°C之間進行X射線衍射分析，其中，在100~350°C，其晶胞參數a=b和c至少有一個隨著溫度的升高而減小，而其得到的X射線衍射譜圖中沒有觀察到明顯的變化。

當晶體結構為尖晶石或岩鹽結構時，對該材料進行對Li的電位充電至高電壓區4.6-4.8V範圍內進行電化學啟動後，然後放電至2.0V，將其迴圈後的電極材料利用德國布魯克公司的X射線衍射儀或同步輻射光源進行不同溫度的X射線衍射分析，測試的溫度範圍為：20~400°C，優選為50~350°C。於

此同時，藉由Full proof等相關晶體結構精修軟體對其晶胞參數進行精修，在溫度為100~350°C之間範圍內，其晶胞參數（ a ， b ， c ）隨著溫度升高而減小。

當M為鐵、鋁、釩、鈦、鋯、鈮和鉬中的一種或多種時，晶體結構為尖晶石結構或熔鹽結構，所述電化學處理的方法為：

將所述尖晶石結構或熔鹽結構的富鋰氧化物正極材料在對Li⁰電位為4.6~4.8V之間充電，然後放電至2.0~3.0V，進行電化學處理的迴圈次數為1~300次。

在一些具體實施方式中，所述電化學處理方法為：

將所述尖晶石結構或熔鹽結構的富鋰氧化物正極材料在對Li⁰電位為4.8V之間充電，然後放電至2.0V，進行電化學處理的迴圈次數為1~300次，將處理後的富鋰氧化物正極材料在溫度為50~350°C之間進行X射線衍射分析，其中，在100~350°C，其晶胞參數 $a=b$ 和 c 至少有一個隨著溫度的升高而減小，而其得到的X射線衍射譜圖中沒有觀察到明顯的變化。

當晶體結構為單斜層狀結構時，對該材料進行對Li的電位充電至高電壓區4.6-4.8V範圍內進行電化學啟動後，然後放電至2.0V，將其迴圈後的電極材料利用德國布魯克公司的X射線衍射儀或同步輻射光源進行不同溫度的X射線衍射分析，測試的溫度範圍為：20~400°C，優選為50~350°C。於此同時，藉由Full proof等相關晶體結構精修軟體對其晶胞參數進行精修，在溫度為50~350°C之間範圍內，至少有一個晶胞參數（ a ， b ， c ）隨著溫度升高而減小。

當M為鈦、鋯、錫、鉬和鈮中的一種或多種時，晶體結構為單斜層狀結構；所述電化學處理方法為：

將所述單斜層狀結構的富鋰氧化物正極材料在對Li⁰電位為4.6~4.8V之間充電，然後放電至2.0~4.4V，進行電化學迴圈1~300次。

在一些具體實施方式中，所述電化學處理方法為：

將所述單斜層狀結構的富鋰氧化物正極材料在對Li⁰電位為4.8V之間充電，然後放電至2.0V，進行電化學處理的迴圈次數為1~300次，將處理後的富鋰氧化物正極材料在溫度為50~350°C之間進行X射線衍射分析，其中，在100~350°C，其晶胞參數 $a=b$ 和 c 至少有一個隨著溫度的升高而減小，而其得到的X射線衍射譜圖中沒有觀察到明顯的變化。優選地，在100~350°C，其

晶胞參數 c 至少有一個隨著溫度的升高而減小，而其得到的X射線衍射譜圖中沒有觀察到明顯的變化。

在一些具體實施方式中，所述電化學處理方法為：

將所述單斜層狀結構的富鋰氧化物正極材料在對 Li^0 電位為4.6V之間充電，然後放電至2.0V，進行電化學處理的迴圈次數為1~300次，將處理後的富鋰氧化物正極材料在溫度為50~350°C之間進行X射線衍射分析，其中，在100~350°C，其晶胞參數 $a=b$ 和 c 至少有一個隨著溫度的升高而減小，而其得到的X射線衍射譜圖中沒有觀察到明顯的變化。優選地，在100~350°C，其晶胞參數 c 至少有一個隨著溫度的升高而減小，而其得到的X射線衍射譜圖中沒有觀察到明顯的變化。

在本發明中，將電化學處理後的富鋰氧化物正極材料，還包括進行熱處理，所述熱處理的方法為：將經過電化學處理的富鋰氧化物正極材料在150~350°C條件下處理0.5~10小時，與未經過熱處理的富鋰氧化物正極材料相比，經過熱處理後的正極材料具有更低的缺陷濃度，應用於鋰離子電池中具有更高的放電比容量和放電電壓。

在一些具體實施方式中，所述熱處理的溫度為200~300°C，熱處理的時間為1~5小時。

本發明還提供了一種鋰離子電池，包括正極、負極、隔膜和電解液，所述正極為經過上述製備方法得到的富鋰氧化物正極材料製備而成。

其中，所述負極選自金屬鋰，鈦酸鋰或石墨，所述隔膜選自Cegard系列，所述電解液選自1mol/L LiPF_6 在EC：DMC=3:7。

藉由本發明提供的製備方法來解析正極材料結構特點，進而提供了改性的方法使得鋰離子電池正極材料具有更低濃度的缺陷，從而提高了該材料結構有序化程度，使得鋰離子電池正極材料具有更高放電比容量和更高放電電壓。

【圖式簡單說明】

圖1為實施例1製備的層狀結構富鋰正極材料未經過電化學處理的晶胞參數隨溫度變化圖；

圖2為實施例1製備的層狀結構富鋰正極材料

$\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.136}\text{Co}_{0.136}\text{Mn}_{0.544}\text{O}_2$ 經過1次充電到4.8V後放電至2.0V後的電極材

料的晶胞參數隨溫度變化圖；

圖 3 為實施例 1 製備的層狀結構富鋰正極材料

$\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.136}\text{Co}_{0.136}\text{Mn}_{0.544}\text{O}_2$ 經過 100 次充電到 4.8V 後放電至 2.0V 後的電極材料的晶胞參數隨溫度變化圖；

圖 4 為實施例 1 製備的層狀結構富鋰正極材料

$\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.136}\text{Co}_{0.136}\text{Mn}_{0.544}\text{O}_2$ 經過 300 次充電到 4.8V 後放電至 2.0V 後的電極材料的晶胞參數隨溫度變化圖；

圖 5 為實施例 1 製備的層狀結構富鋰正極材料

$\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.136}\text{Co}_{0.136}\text{Mn}_{0.544}\text{O}_2$ 經過 1 次充電到 4.8V 後放電至 2.0V 迴圈後無溫度處理和經過 200 度處理 2h 後的充放電曲線圖；

圖 6 為實施例 1 製備的層狀結構富鋰正極材料

$\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.136}\text{Co}_{0.136}\text{Mn}_{0.544}\text{O}_2$ 經過 1 次充電到 4.8V 後放電至 2.0V 迴圈後無溫度處理和經過 250 度處理 5h 後的充放電曲線圖；

圖 7 為實施例 1 製備的層狀結構富鋰正極材料

$\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.136}\text{Co}_{0.136}\text{Mn}_{0.544}\text{O}_2$ 經過 1 次充電到 4.8V 後放電至 2.0V 迴圈後無溫度處理和經過 300 度處理 1h 後的充放電曲線圖；

圖 8 為富鋰正極材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$ 經過首次充電到 4.8V 後放電至 2.0V 後的電極材料的晶胞參數隨溫度變化圖；

圖 9 為富鋰正極材料 $\text{Li}_2\text{Ru}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 經過首次充電到 4.6V 後放電至 2.0V 後的電極材料的晶胞參數隨溫度變化圖。

【實施方式】

為了進一步理解本發明，下面結合實施例對本發明提供的富鋰氧化物正極材料及其製備方法以及鋰離子電池進行說明，本發明的保護範圍不受以下實施例的限制。

實施例 1

1) 將乙酸鎳、乙酸鈷、乙酸錳，按照鎳元素、鈷元素、錳元素按照摩爾比為 1 : 1: 4 的比例混合，混合攪拌 5 小時，烘乾沉澱物，得到前驅體 $(\text{Ni}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{4/6})\text{CO}_3$ ；

2) 將步驟 1) 得到的前驅體 $(\text{Ni}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{4/6})\text{CO}_3$ 與碳酸鋰按照摩爾比 1 : 0.7 在溫度為 850°C 下熱處理 24 小時，冷卻至室溫研磨後得到富鋰正極材

料 $\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.136}\text{Co}_{0.136}\text{Mn}_{0.544}\text{O}_2$ 。

3) 將上述層狀結構的富鋰正極材料進行電化學處理，具體實施如下：將 8g 上述層狀富鋰正極材料、1g 乙炔黑、1g 聚偏氟乙烯和 30g N-甲基吡咯烷酮在常溫常壓下混合形成漿料，均勻塗覆在鋁箔表面制得極片；得到的極片在 80°C 下烘乾後壓緊，裁剪成面積為 1.32cm^2 的圓形薄片作為正極，以金屬鋰片為負極，以 1mol/L 的 LiPF_6 的碳酸乙烯酯 (EC) 和碳酸二甲酯 (DMC) 溶液為電解液，其中 EC 與 DMC 的體積比為 1:1，然後在充滿氫氣的手套箱中組裝成扣式電池。利用電化學測試儀對得到的半電池進行迴圈性能測試，測試溫度為 25°C ，充電截止電壓為 4.8V 相對於 Li^+/Li^0 ，放電截止電壓為 2.0V Li^+/Li^0 進行 1-300 次迴圈。

4) 利用德國布魯克公司的 X 射線衍射儀或同步輻射光源等對層狀結構富鋰正極材料進行不同溫度的 X 射線衍射分析。測定條件為：Cu-K α 線為光源，Cu 靶，管壓： 40V ，管流： 40mA ，掃描速度： $2^\circ/\text{min}$ ， 2θ 掃描範圍： $15\sim 90^\circ$ ，步長： 0.02° ，發散狹縫 (DS)： 1mm ，防散射狹縫 (SS)： 8mm ，石墨單色器；亦或是同步輻射光源，測試的溫度範圍為： $20\sim 400^\circ\text{C}$ 。

附圖 1 為層狀結構富鋰正極材料未經過電化學處理的晶胞參數隨溫度變化圖，從圖中可以看出從圖中可以明顯看出，其晶胞參數 $a=b$ 和 c 均隨著溫度的升高而線性的增加，這種結果是由於材料的熱脹效應導致的，其結果跟 Yang Shao-Horn 等人在 *Chemistry of Materials*, 20, 4936-4951 (2008) 關於 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 層狀材料報導的結果是一致的。

附圖 2 為層狀結構富鋰正極材料 $\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.136}\text{Co}_{0.136}\text{Mn}_{0.544}\text{O}_2$ 經過 1 次充電到 4.8V 後放電至 2.0V 後的電極材料的晶胞參數隨溫度變化圖，從圖中可以看出從室溫到 100°C 之間，其晶胞參數 $a=b$ 和 c 均隨著溫度的升高而增加，這是由於材料本身的熱脹效應導致的，其結果與原始材料的變化相似。隨著溫度的繼續升高，在溫度範圍為 100°C 到 350°C 之間，其晶胞參數 $a=b$ 在 $100\sim 250^\circ\text{C}$ 隨溫度的升高而減小，晶胞參數 c 在 $100\sim 190^\circ\text{C}$ 以及在 $300\sim 350^\circ\text{C}$ 隨溫度的升高而減小。

附圖 3 為層狀結構富鋰正極材料 $\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.136}\text{Co}_{0.136}\text{Mn}_{0.544}\text{O}_2$ 經過 100 次充電到 4.8V 後放電至 2.0V 後的電極材料的晶胞參數隨溫度變化圖，從圖中可以看出從室溫到 100°C 之間，其晶胞參數 $a=b$ 和 c 均隨著溫度的升高

而增加，這是由於材料本身的熱脹效應導致的，其結果與原始材料的變化相似。隨著溫度的繼續升高，在溫度範圍為 100°C 到 350°C 之間，其晶胞參數 $a=b$ 在 100~280°C 隨溫度的升高而減小，晶胞參數 c 在 100~250°C 隨著溫度的升高而反而減小。

附圖 4 為層狀結構富鋰正極材料 $\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.136}\text{Co}_{0.136}\text{Mn}_{0.544}\text{O}_2$ 經過 300 次充電到 4.8V 後放電至 2.0V 後的電極材料的晶胞參數隨溫度變化圖，從圖中可以看出從室溫到 100°C 之間，其晶胞參數 $a=b$ 和 c 均隨著溫度的升高而增加，這是由於材料本身的熱脹效應導致的，其結果與原始材料的變化相似。隨著溫度的繼續升高，在溫度範圍為 100°C 到 350°C 之間，其晶胞參數 $a=b$ 在 100~300°C 隨溫度的升高而減小，晶胞參數 c 在 100~300°C 隨著溫度的升高而反而減小。

5) 利用電化學測試儀對得到的半電池進行迴圈性能測試，測試溫度為 25°C，充電截止電壓為 4.8V 相對於 Li^+/Li^0 ，放電截止電壓為 2.0V Li^+/Li^0 進行 1 次迴圈後將電池充滿氫氣的手套箱中拆開後，然後在 200~300°C 下處理 1-5 小時後，按照上述步驟 3) 的方法組裝成電池後進行電化學性能測試。

附圖 5 在溫度為 200°C，加熱時間為 2h 進行熱處理後，然後按照上述步驟 5) 的方法進行電化學測試，相比於未熱處理的電極材料，熱處理後的材料具有更高的電壓 (3.65V vs. 3.57V) 和放電比容量 (255mAh/g vs. 250mAh/g)，從而說明熱處理後的材料具有更低濃度的缺陷。

附圖 6 在溫度為 250°C，加熱時間為 5h 進行熱處理後，然後按照上述步驟 5) 的方法進行電化學測試，相比於未熱處理的電極材料，熱處理後的材料具有更高的電壓 (3.68V vs. 3.57V) 和放電比容量 (256mAh/g vs. 250mAh/g)，從而說明熱處理後的材料具有更低濃度的缺陷。

附圖 7 在溫度為 300°C，加熱時間為 1h 進行熱處理後，然後按照上述步驟 5) 的方法進行電化學測試，相比於未熱處理的電極材料，熱處理後的材料具有更高的電壓 (3.62V vs. 3.57V) 和放電比容量 (256mAh/g vs. 250mAh/g)，從而說明熱處理後的材料具有更低濃度的缺陷。

實施例 2~15

將實施例 1 製備的層狀富鋰正極材料 $\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.136}\text{Co}_{0.136}\text{Mn}_{0.544}\text{O}_2$ 按照實

施例 1 的方法進行製備，僅改變電化學處理和/或熱處理的工藝參數，其他測試條件不變，具體工藝參數以及結果參見表 1。

表 1 層狀富鋰正極材料的製備的工藝參數以及性能測定結果

實施例	電化學處理			熱處理		晶胞參數 a、b 和 c 隨 溫度升高而 減小的溫度 區間/°C	電化學性能	
	充電 截止電 壓 /V	放電 截止電 壓 /V	迴 圈次 數	溫 度 /°C	時 間 /h		電壓/ (熱 處理後材 料的電壓 vs.未進行 熱處理的 材料的電 壓)	放電比容量/ (熱 處理後材料的放 電比容量 vs.未 進行熱處理的材 料的放電比容 量)
2	4.6	2.0	1	-	-	100-250	-	-
3	4.6	2.0	100	-	-	100-290	-	-
4	4.6	2.0	300	-	-	100-315	-	-
5	4.6	2.0	1	200	2	-	3.65V vs. 3.57V	254mAh/g vs. 250mAh/g
6	4.6	2.0	100	200	2	-	3.55V vs. 3.21V	250mAh/g vs. 235mAh/g
7	4.6	2.0	300	200	2	-	3.52V vs. 3.1V	244mAh/g vs. 230mAh/g
8	4.6	2.0	1	250	5	-	3.66V vs. 3.57V	256mAh/g vs. 250mAh/g
9	4.6	2.0	100	250	5	-	3.59V vs. 3.21V	252mAh/g vs. 235mAh/g
10	4.6	2.0	300	250	5	-	3.55V vs. 3.1V	246mAh/g vs. 230mAh/g
11	4.6	2.0	1	300	1	-	3.66V vs. 3.57V	256mAh/g vs. 250mAh/g
12	4.6	2.0	100	300	1	-	3.61V vs. 3.21V	255mAh/g vs. 235mAh/g

13	4.6	2.0	300	300	1	-	3.58V vs. 3.1V	249mAh/g vs. 230mAh/g
14	4.8	3.2	1	-	-	100-325	-	-
15	4.8	3.2	1	300	1	-	3.60V vs. 3.55V	250mAh/g vs. 245mAh/g

表1中，以實施例5的資料為例，電壓為“3.65V vs. 3.57V”其中，3.65V為按照表1中實施例5的方法製備的材料的電壓值，3.57V為以實施例5的製備方法為基礎，僅進行電化學處理而未進行熱處理的材料的電壓；放電比容量為“254mAh/g vs. 250mAh/g”其中，254 mAh/g為按照表1中實施例5的方法製備的材料的放電比容量，250 mAh/g為以實施例5的方法為基礎，僅進行電化學處理而未進行熱處理的材料的放電比容量。同理，其他實施例以及表2和表3。

實施例 16

1) 將三氧化二錳，二氧化鈦，碳酸鋰，按照鋰元素，鈦元素、錳元素按照摩爾比為 3 : 1 : 1 的比例混合，使用高能球磨在 400 轉/min 的速度下球磨 10 小時，得到前驅體在溫度為 900°C，氣氛為 Ar 氣或 N₂ 氣氛下熱處理 24 小時，冷卻至室溫研磨後得到富鋰正極材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$ 。

2) 將上述尖晶石或岩鹽結構結構的富鋰正極材料進行電化學處理，具體實施如下：將 8g 上述尖晶石或岩鹽結構富鋰正極材料、1g 乙炔黑、1g 聚偏氟乙烯和 30g N-甲基吡咯烷酮在常溫常壓下混合形成漿料，均勻塗覆在鋁箔表面制得極片；得到的極片在 80°C 下烘乾後壓緊，裁剪成面積為 1.32cm² 的圓形薄片作為正極，以金屬鋰片為負極，以 1mol/L 的 LiPF₆ 的碳酸乙烯酯 (EC) 和碳酸二甲酯 (DMC) 溶液為電解液，其中 EC 與 DMC 的體積比為 1 : 1，然後在充滿氫氣的手套箱中組裝成扣式電池。利用電化學測試儀對得到的半電池進行迴圈性能測試，測試溫度為 25°C，充電截止電壓為 4.8V 相對於 Li^+/Li^0 ，放電截止電壓為 2.0V Li^+/Li^0 進行 1-100 次迴圈。

3) 利用德國布魯克公司的 X 射線衍射儀或同步輻射光源等對尖晶石或岩鹽結構結構富鋰正極材料進行不同溫度的 X 射線衍射分析。測定條件為：Cu-K α 線為光源，Cu 靶，管壓：40V，管流：40mA，掃描速度：2°/min，2 θ 掃描範圍：15~90°，步長：0.02°，發散狹縫 (DS)：1mm，防散射狹縫

(SS)：8mm，石墨單色器；亦或是同步輻射光源，測試的溫度範圍為：20°C-400°C。

附圖 8 為尖晶石/岩鹽結構富鋰正極材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$ 經過 1 次充電到 4.8V 後放電至 2.0V 後的電極材料的晶胞參數隨溫度變化圖，從圖中可以看出從室溫到 100°C 之間，其晶胞參數 $a=b=c$ 均隨著溫度的升高而增加，這是由於材料本身的熱脹效應導致的，其結果與原始材料的變化相似。隨著溫度的繼續升高，在溫度範圍為 50°C 到 350°C 之間，其晶胞參數 $a=b=c$ 在 70~270°C 隨著溫度的升高而反而減小。

實施例 17~22

將實施例 16 製備的尖晶石/岩鹽結構富鋰正極材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$ 按照實施例 16 的方法進行製備，僅改變電化學處理和/或熱處理的工藝參數，其他測試條件不變，具體工藝參數以及結果參見表 2。

表 2 尖晶石/岩鹽結構富鋰正極材料的製備的工藝參數以及電化學性能

實施例	電化學處理			熱處理		晶胞參數 a、b 和 c 隨 溫度升高而 減小的溫度 區間/°C	電化學性能	
	充電 截止電 壓 /V	放電 截止電 壓 /V	迴圈 次數	溫度 /°C	時間 /h		電壓/（熱 處理後材 料的電壓 vs.未進行 熱處理的 材料的電 壓）	放電比容量/（熱 處理後材料的放 電比容量 vs.未 進行熱處理的材 料的放電比容 量）
17	4.8	2.0	1	-	-	100-270	-	-
18	4.8	2.0	100	-	-	100-300	-	-
19	4.8	2.0	300	-	-	100-330	-	-
20	4.8	2.0	1	300	1	-	3.50V vs. 3.40V	258mAh/g vs. 250mAh/g
21	4.8	2.0	100	300	1	-	3.48V vs. 3.15V	256mAh/g vs. 235mAh/g
22	4.8	2.0	300	300	1	-	3.58V vs. 2.9V	245mAh/g vs. 230mAh/g

I667837

發明摘要

※ 申請案號：107108395

※ 申請日：107年3月13日

※IPC 分類：H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01)
H01M 4/1391 (2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

一種富鋰氧化物正極材料及其製備方法以及一種鋰離子電池

A Lithium-rich Oxide Positive Electrode Material And The Preparation Method
Thereof And A Lithium-ion Battery

【中文】

本發明提供了一種富鋰氧化物正極材料，該材料在溫度為50~350℃之間，其至少有一個晶胞參數（a，b，c）隨著溫度升高而減小，在150~350℃條件下處理0.5~10小時後提高了該材料結構有序化程度，應用於鋰離子電池正極材料具有更高放電比容量和更高放電電壓。

【英文】

The present invention provides a lithium-rich oxide positive electrode material which has at least one cell parameter (a, b, c) decreasing with the increase of the temperature from 50~350 °C. The order of the material structure has been improved after being treated for 0.5 to 10 hours under 150~350 °C, so as to have higher discharge capacity and higher discharge voltage when used as lithium-ion battery cathode materials.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖2。

【本代表圖之符號簡單說明】：無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

實施例 23

1) 將氧化鈮，二氧化鈦，碳酸鋰按照鋰元素，鈮元素，鈦元素摩爾比為 4:1:1 的比例混合，使用高能球磨在 600 轉/min 的速度下高能球磨 10 小時，得到前驅體在溫度為 1050°C，氣氛為空氣氣氛下熱處理 24 小時，冷卻至室溫研磨後得到富鋰正極材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Ru}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 。

2) 將上述單斜層狀結構的富鋰正極材料進行電化學處理，具體實施如下：將 8g 上述單斜層狀富鋰正極材料、1g 乙炔黑、1g 聚偏氟乙烯和 30g N-甲基吡咯烷酮在常溫常壓下混合形成漿料，均勻塗覆在鋁箔表面制得極片；得到的極片在 80°C 下烘乾後壓緊，裁剪成面積為 1.32cm² 的圓形薄片作為正極，以金屬鋰片為負極，以 1mol/L 的 LiPF₆ 的碳酸乙烯酯 (EC) 和碳酸二甲酯 (DMC) 溶液為電解液，其中 EC 與 DMC 的體積比為 1:1，然後在充滿氫氣的手套箱中組裝成扣式電池。利用電化學測試儀對得到的半電池進行迴圈性能測試，測試溫度為 25°C，充電截止電壓為 4.6V 相對於 Li⁺/Li⁰，放電截止電壓為 2.0V Li⁺/Li⁰ 進行 1-100 次迴圈。

3) 利用德國布魯克公司的 X 射線衍射儀或同步輻射光源等對單斜層狀結構富鋰正極材料進行不同溫度的 X 射線衍射分析。測定條件為：Cu-K α 線為光源，Cu 靶，管壓：40V，管流：40mA，掃描速度：2°/min，2 θ 掃描範圍：15~90°，步長：0.02°，發散狹縫 (DS)：1mm，防散射狹縫 (SS)：8mm，石墨單色器；亦或是同步輻射光源，測試的溫度範圍為：20°C-400°C。

附圖 9 為單斜層狀富鋰正極材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Ru}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 經過 1 次充電到 4.6V 後放電至 2.0V 後的電極材料的晶胞參數隨溫度變化圖，從圖中可以看出從室溫到 100°C 之間，其晶胞參數 a，b 和 c 均隨著溫度的升高而增加，這是由於材料本身的熱脹效應導致的，其結果與原始材料的變化相似。隨著溫度的繼續升高，在溫度範圍為 50°C 到 350°C 之間，其晶胞參數 c 在 70~170°C 以及 200~240°C 隨著溫度的升高而反而減小。

實施例 24~29

將實施例 23 製備的單斜層狀富鋰正極材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Ru}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 按照實施例 23 的方法進行製備，僅改變電化學處理和/或熱處理的工藝參數，其他測試條件不變，具體工藝參數以及結果參見表 3。

表 3 單斜層狀富鋰正極材料的製備的工藝參數以及性能測定結果

實施例	電化學處理			熱處理		晶胞參數 a、b 和 c 隨 溫度升高而 減小的溫度 區間/°C	電化學性能	
	充電 截止 電壓 /V	放 電 截 止 電 壓 /V	迴 圈 次 數	溫 度/ °C	時 間 /h		電壓/（熱 處理後材 料的電壓 vs.未進行 熱處理的 材料的電 壓）	放電比容量/（熱 處理後材料的放 電比容量 vs.未 進行熱處理的材 料的放電比容 量）
24	4.6	2.0	1	-	-	100-250	-	-
25	4.6	2.0	100	-	-	100-275	-	-
26	4.6	2.0	300	-	-	100-300	-	-
27	4.6	2.0	1	300	1	-	3.47V vs. 3.45V	265mAh/g vs. 255mAh/g
28	4.6	2.0	100	300	1	-	3.45V vs. 3.25V	260mAh/g vs. 245mAh/g
29	4.6	2.0	300	300	1	-	3.42V vs. 3.0V	245mAh/g vs. 230mAh/g

以上所述僅是本發明的優選實施方式，應當指出，對於本技術領域具有通常知識者來說，在不脫離本發明原理的前提下，還可以做出若干改進和潤飾，這些改進和潤飾也應視為本發明的保護範圍。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1、一種正極材料的製備方法，其包含將富鋰氧化物正極材料進行電化學處理，然後進行熱處理；

所述電化學處理為在對 Li^0 電位為 4.5~4.8V 之間充電，然後放電至 2.0~4.4V；

所述熱處理為在 150~350°C 條件下處理 0.5~10 小時；

所述正極材料在溫度為 100~250°C 之間進行 X 射線衍射分析，至少有一個晶胞參數 (a, b, c) 隨著溫度升高而減小。

2、如請求項 1 所述的製備方法，其中所述富鋰氧化物正極材料的化學通式為 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_u\text{M}_d\text{O}_2$ ，其中， $0 < x \leq 0.2$ ； $0 \leq y \leq 0.35$ ； $0 \leq z \leq 0.35$ ； $0.5 \leq u \leq 0.9$ ； $0 \leq d \leq 0.5$ ；M 選自鎳，鈷，錳，鐵、鋁、鈮、鈦、鉛、錫，銻，鉬和鈦等中一種或多種。

3、如請求項 1 所述的製備方法，其中所述富鋰氧化物正極材料的結構為層狀結構、尖晶石結構、熔鹽結構、單斜層狀結構中的一種。

4、如請求項 1 所述的製備方法，其中所述電化學處理過程中的電流密度為 25~250mA/g。

5、如請求項 3 所述的製備方法，其中所述富鋰氧化物正極材料的化學通式為 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_u\text{M}_d\text{O}_2$ ，其中， $0 < x \leq 0.2$ ； $0 \leq y \leq 0.35$ ； $0 \leq z \leq 0.35$ ； $0.5 \leq u \leq 0.9$ ； $0 \leq d \leq 0.5$ ；M 為鎳、鈷、錳中的一種或多種，晶體結構為層狀結構；所述電化學處理的方法為：

將所述層狀結構的富鋰氧化物正極材料在對 Li^0 電位為 4.6~4.8V 之間充電，然後放電至 2.0~3.2V，進行電化學處理的迴圈次數為 1~300 次。

6、如請求項 3 所述的製備方法，其中所述富鋰氧化物正極材料的化學通式為 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_u\text{M}_d\text{O}_2$ ，其中， $0 < x \leq 0.2$ ； $0 \leq y \leq 0.35$ ； $0 \leq z \leq 0.35$ ； $0.5 \leq u \leq 0.9$ ； $0 \leq d \leq 0.5$ ；M 為鐵、鋁、鈮、鈦、鉛、銻和鉬中的一種或多種，晶體結構為尖晶石結構或熔鹽結構；所述電化學處理的方法為：

將所述尖晶石結構或熔鹽結構的富鋰氧化物正極材料在對 Li^0 電位為 4.6~4.8V 之間充電，然後放電至 2.0~3.0V，進行電化學處理的迴圈次數為

1~300次。

7、如請求項3所述的製備方法，其中所述富鋰氧化物正極材料的化學通式為 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_u\text{M}_d\text{O}_2$ ，其中， $0 < x \leq 0.2$ ； $0 \leq y \leq 0.35$ ； $0 \leq z \leq 0.35$ ； $0.5 \leq u \leq 0.9$ ； $0 \leq d \leq 0.5$ ；M 為鈦、鋯、錫和鈮中的一種或多種，晶體結構為單斜層狀結構；所述電化學處理方法為：

將所述單斜層狀結構的富鋰氧化物正極材料在對 Li^0 電位為 4.6~4.8V 之間充電，然後放電至 2.0~4.4V，進行電化學處理的迴圈次數為 1~300 次。

8、一種正極材料，其特徵在於，所述正極材料由如請求項 1~7 中任意一項所述的製備方法得到。

9、一種鋰離子電池，其包括：正極、負極、隔膜和電解液，所述正極由如請求項 1~7 中任意一項所述的製備方法得到的富鋰氧化物正極材料製備而成。