



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115974176 A

(43) 申请公布日 2023.04.18

(21) 申请号 202211615060.5

(22) 申请日 2022.12.14

(71) 申请人 桂林理工大学

地址 541004 广西壮族自治区桂林市七星区建干路12号

(72) 发明人 杨建文 吴金梅 郑家炜 王梦雯 李盛贤 黄斌 陈权启 李延伟 肖顺华 姜吉琼

(51) Int. Cl.

C01G 53/00 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

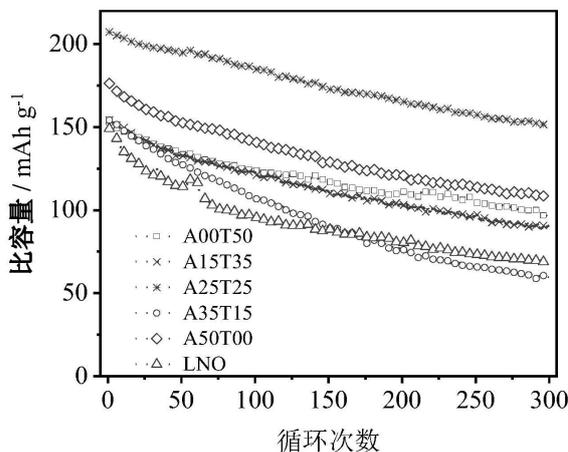
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种镍酸锂正极材料的取代掺杂改性方法

(57) 摘要

本发明公开了一种镍酸锂正极材料的化学掺杂改性方法。以少量铝、钛元素同时取代镍酸锂中的部分镍元素,制得具有α-NaFeO₂型层状结构相纯度高、Li⁺/Ni²⁺阳离子混排程度小、电化学性能优异等特征的掺杂改性镍酸锂基正极材料LiNi_{0.95}Al_xTi_yO₂(其中0≤x≤0.05,0≤y≤0.05,x+y=0.05)。该材料在0.1C电流倍率下的初始放电比容量可达223mAh/g,库伦效率大于81%;在25℃下,1C电流倍率放电比容量大于207mAh/g,充放电循环300周时比容量大于150mAh/g,容量保持率大于72.7%;5C电流倍率下的放电比容量达148.6mAh/g。因此,本发明提供的铝、钛共掺杂镍酸锂正极材料具有比容量高、充放电循环稳定性好、倍率性能好、原料成本低、环境友好等特征,具有良好的推广应用价值。



1. 一种镍酸锂正极材料的改性方法,其特征在于,以铝、钛元素共同取代部分镍元素,通过元素化学掺杂改进镍酸锂正极材料电化学性能的方法。

2. 权利要求1所述的一种镍酸锂正极材料的改性方法,其特征在于,掺杂改性镍酸锂正极材料的实验化学计量式为 $\text{LiNi}_{0.95}\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_2$,其中,Al、Ti元素的化学计量系数为 $0 \leq x \leq 0.05$, $0 \leq y \leq 0.05$, $x+y=0.05$ 。

3. 权利要求1所述的一种镍酸锂正极材料的改性方法,其特征在于,所述掺杂改性镍酸锂正极材料中镍元素的化学计量系数包含但不限于0.95;并且,除铝、钛两种元素共掺杂镍酸锂之外,也可以进一步掺入第三、第四种其他有益的化学元素。

一种镍酸锂正极材料的取代掺杂改性方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池电极材料领域,特别涉及一种元素化学取代共掺杂,改进镍酸锂正极材料电化学性能的方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池具有比能量高、工作电压高、循环寿命长、环境友好等优点,在日用电子产品中已经得到广泛应用。随着全球电动汽车和可再生能源产业的快速发展,锂离子电池的市场需求正在迅猛增长。目前,商业化的动力和储能用锂离子电池主要为镍钴锰三元锂电池和磷酸铁锂电池。其中,磷酸铁锂电池的能量密度较低(100~160Wh/kg),主要适用于电动自行车、小微电动车、电动公交车等短程车型;三元锂电池具有160~250Wh/kg高能量密度,能够满足高速公路和城际长续航使用,是紧凑型、中型和高端乘用车的首选动力电源,并且能够更好地满足新能源汽车电动化、智能化、网联化和共享化发展需求。

[0003] 锂离子电池的传统正极材料是 α -NaFeO₂型层状结构钴酸锂(LiCoO₂),在动力锂电领域使用较多的三元正极材料(LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO₂,简称为NCM),是将其与同样具有层状结构的镍酸锂(LiNiO₂)、锰酸锂(LiMnO₂)经过化学掺杂而成的复杂氧化物,如LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂、LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂、LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂等。三元正极材料的物理化学性能优于Ni、Co、Mn三种基础层状结构氧化物,表现出显著的协同效应。在三元正极材料中,昂贵、有毒的钴元素使用量显著降低,并且其工作电位、比容量和易制备性均得到了明显提高。三元正极材料的比容量随着镍含量提高而增大,为了进一步提高三元锂电池的能量密度和降低生产成本,三元正极活性材料正在向高镍、低钴或无钴化方向发展,如LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂、LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂、LiNi_{0.94}Co_{0.03}Mn_{0.03}O₂、LiNi_{0.7}Mn_{0.3}O₂、Li_{1.2}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}O₂等,即借助元素化学掺杂,三元正极材料正在朝着层状结构镍酸锂(LiNiO₂)或富锂层状结构锰酸锂方向发展。因此,元素化学掺杂是提高镍酸锂等层状结构氧化物正极材料电化学性能的关键途径。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于以镍酸锂为基体,用少量非钴、非锰化学元素部分取代镍,以获得比容量高,电化学性能良好的镍酸锂基正极材料。与一般三元正极材料或高镍正极材料相比,本发明不使用钴元素是为了降低材料的原料成本和提高其环境友好性;不使用锰元素是为了避免其在电解液中进行溶解行为。同时,为了减轻或消除单种化学元素掺杂存在的不足之处,并考虑到资源丰富、价格低廉、环境友好等因素,本发明用铝、钛两种化学元素协同取代镍酸锂中的少量镍元素,获得了具有比容量高、循环性能稳定、倍率性能好、成本低、环境友好等特征的新型镍酸锂基负极材料。具体步骤如下:

[0005] (1) 按LiNi_{0.95}Al_xTi_yO₂ (x+y=0.05) 化学计量比称取碳酸锂(锂过量5wt%),用18wt%的乙酸水溶液溶解,在搅拌下依次加入乙酸镍、氢氧化铝和钛酸四丁酯,在低温电热板上加热至形成均匀、粘稠的胶状物;接着,转入预先加热至100~200℃的鼓风干燥箱中,

干燥至转化为疏松脆性物,取出,用玛瑙研钵快速研磨,得到前驱体粉末;

[0006] (2)将步骤(1)制备的前驱体粉末盛于瓷方舟中,在电热板上于200~400℃下加热预氧化,待氧化完全后冷却至室温,用玛瑙研钵研磨5~10min,盛于刚玉瓷舟中并置于管式炉内,控制氧气或空气流量为5~50L/min,以5~10℃/min升温速率加热至500~850℃,保温8~30h,随炉降温至50℃左右,出料,研磨,得到掺杂改性镍酸锂正极材料。

[0007] 所述镍酸锂正极材料的取代掺杂改性方法为,用少量铝、钛元素协同取代镍元素,以改善镍酸锂电极材料的电化学性能。

[0008] 所述取代掺杂镍酸锂正极材料的实验化学式为 $\text{LiNi}_{0.95}\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_2$,其中,Al、Ti元素的化学计量系数为 $0 \leq x \leq 0.05$, $0 \leq y \leq 0.05$, $x+y=0.05$ 。并且,镍元素的化学计量系数不限于0.95,也可以大于或小于0.95,并且除铝、钛两元素共掺杂之外也可以同时进一步掺入其他有益的化学元素。

[0009] 所述化学元素协同掺杂前驱体不限于用步骤(1)制备的前驱体干凝胶粉末,用锂、镍、铝、钛四种元素的化合物的水溶液、固体颗粒分散制备的共沉淀化合物,或四种元素的化合物(如碳酸盐、氧化物、氢氧化物、有机酸盐等)的均匀混合物,也同样适用于本发明。

附图说明

[0010] 图1为本发明实施例1所制得的系列铝、钛掺杂镍酸锂材料的XRD谱。

[0011] 图2为本发明实施例1所制得的系列铝、钛掺杂镍酸锂材料的首次充放电曲线。

[0012] 图3为本发明实施例1所制得的系列铝、钛掺杂镍酸锂材料的充放电循环次数与比容量关系图。

[0013] 图4为本发明实施例1所制得的系列铝、钛掺杂镍酸锂材料的电流倍率与比容量关系图。

具体实施方式

[0014] 实施例1:

[0015] 以下步骤和过程中所使用的化学试剂或原料均为分析纯或电池级。

[0016] (1)称取0.3999g碳酸锂(Li_2CO_3 ,过量2.5wt%),用5~50ml蒸馏水分散于250ml烧杯中,缓慢滴加18wt%乙酸水溶液至碳酸锂刚好溶解完全,在磁力搅拌下依次加入2.2622g乙酸镍($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、0.0199g氢氧化铝($\text{Al}(\text{OH})_3$)、87 μL 钛酸四丁酯($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$),得到均匀混合液。

[0017] (2)将步骤(1)所得混合液在90℃下加热、搅拌至形成均匀、粘稠的胶状物,转入预先加热至150℃的鼓风干燥箱中,恒温干燥至形成脆性干凝胶,用玛瑙研钵快速研磨5min,得到干凝胶前驱体。

[0018] (3)将步骤(2)所得干凝胶前驱体粉末盛于瓷方舟中,在空气中置于约350℃的电热板上加热预氧化,待有机物氧化分解完全后冷却至室温,用玛瑙研钵研磨10min,盛于刚玉瓷舟中并置于管式炉内,控制氧气流量为10L/min,以5℃/min升温速率加热至750℃,保温18h,随炉降温至50℃,出料,研磨,得到掺杂改性镍酸锂正极材料 $\text{LiNi}_{0.95}\text{Al}_{0.025}\text{Ti}_{0.025}\text{O}_2$ (简写为A25T25)。

[0019] (4)按上述步骤(1)至(3),改变氢氧化铝和钛酸四丁酯的加入量,制备系列铝、钛

取代掺杂镍酸锂样品,其实验化学计量式(简写式)分别为 LiNiO_2 (LNO)、 $\text{LiNi}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ (A00T50)、 $\text{LiNi}_{0.95}\text{Al}_{0.015}\text{Ti}_{0.035}\text{O}_2$ (A15T35)、 $\text{LiNi}_{0.95}\text{Al}_{0.035}\text{Ti}_{0.015}\text{O}_2$ (A35T15)、 $\text{LiNi}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (A50T00)。

[0020] (5) 按上述步骤(1)至(4)制备的系列铝、钛取代掺杂镍酸锂样品的X-射线衍射(XRD)测试结果参见说明书附图1。所有样品的XRD图谱均与编号为PDF#09-0063的标准卡对应,表明制备的样品均具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状结构;其(003)晶面与(104)晶面的衍射峰强度比(R值)均大于1.2,表明样品晶体结构中 Li^+ 、 Ni^{2+} 阳离子混排程度均较小;每个样品的XRD图谱中均没有明显的杂质衍射峰,表明样品的相纯度均较高。

[0021] (6) 按8:1:1质量比,分别将上述系列铝、钛取代掺杂镍酸锂样品0.2000g与聚偏二氟乙烯(PVDF)粘结剂0.0250g、乙炔黑导电剂0.0250g在玛瑙研钵中手工研磨混合均匀,加入1.5mL氮甲基吡咯烷酮(NMP),继续研磨20min,用涂布器涂布于铝箔集电极上,在真空干燥箱中于 105°C 下干燥12h以上,冲片,称重,得到待测试极片。以待测试极片作为研究电极,金属锂片作为参比电极和对电极,以 1mol/L LiPF_6 的(EC+DMC)溶液(体积比1:1)作为电解液,Celgard2500膜作为隔膜,在充氩气的手套箱中(水、氧含量均 $<0.1\text{ppm}$)组装CR2032型扣式电池,静置4h后进行电化学性能测试,结果参见说明书附图2、附图3、附图4,对应数据结果如表1、表2、表3所示。从图2、表1可知,A25T25(即 $\text{LiNi}_{0.95}\text{Al}_{0.025}\text{Ti}_{0.025}\text{O}_2$)样品具有高达 222.99mAh/g 的首次放电比容量,库伦效率为 81.59% 。从图3、表2可知,A25T25样品在1C电流倍率下的放电比容量为 207.35mAh/g ,经过300周充放电循环后放电比容量为 150.81mAh/g ,容量保持率为 72.75% 。从图4、表3可知,A25T25样品在0.1C、0.2C、0.5C、1C、2C、5C电流倍率下的放电比容量依次为 222.33mAh/g 、 207.13mAh/g 、 191.85mAh/g 、 179.56mAh/g 、 166.56mAh/g 和 148.61mAh/g ,明显优于其他样品,表明其倍率性能较好。因此,在系列铝、钛共掺杂镍酸锂基正极材料中,组成为 $\text{LiNi}_{0.95}\text{Al}_{0.025}\text{Ti}_{0.025}\text{O}_2$ 的样品具有优越的电化学性能。

[0022] 表1系列铝、钛取代掺杂镍酸锂样品的0.1C倍率首次充放电性能

样品	充电比容量 (mAh/g)	放电比容量 (mAh/g)	库伦效率 (%)
[0023] A00T50	226.47	182.37	80.53
A15T35	236.50	207.03	87.54
A25T25	273.3	222.99	81.59
A35T15	217.48	198.22	91.14
A50T00	225.15	180.61	80.22
LNO	231.47	210.67	91.01

[0024] 表2系列铝、钛取代掺杂镍酸锂样品的1C倍率300圈充放电循环性能

样品	初始比容量 (mAh/g)	循环后比容量 (mAh/g)	容量保持率 (%)
[0025] A00T50	152.93	95.42	62.39
A15T35	154.32	90.84	58.86
A25T25	207.35	150.81	72.75
A35T15	154.27	59.67	38.68
A50T00	176.37	107.58	61.00
LNO	149.07	68.4	45.88

[0026] 表3系列铝、钛取代掺杂镍酸锂样品的倍率性能(比容量单位:mAh/g)

样品	0.1C	0.2C	0.5C	1C	2C	5C	0.1C
[0027] A00T50	178.78	170.87	158.88	145.04	129.75	104.35	168.26
A15T35	197.25	193.30	187.92	176.88	164.75	144.14	195.87
A25T25	222.33	207.13	191.85	179.56	166.56	148.61	204.76
A35T15	202.86	188.13	169.71	154.55	136.70	112.48	187.55
A50T00	190.79	175.60	160.14	146.05	129.72	104.17	171.51
LNO	200.01	170.87	149.92	135.46	120.63	98.46	170.68

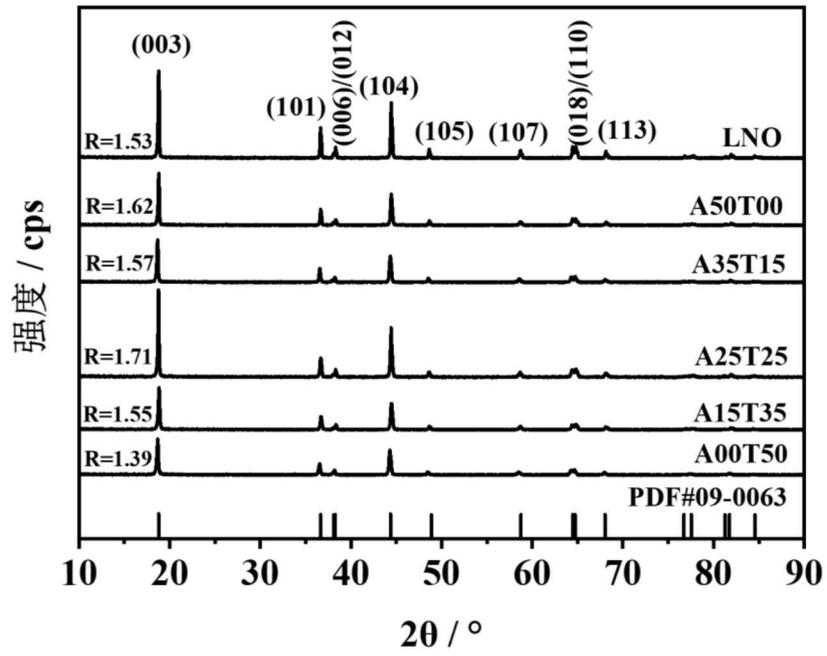


图1

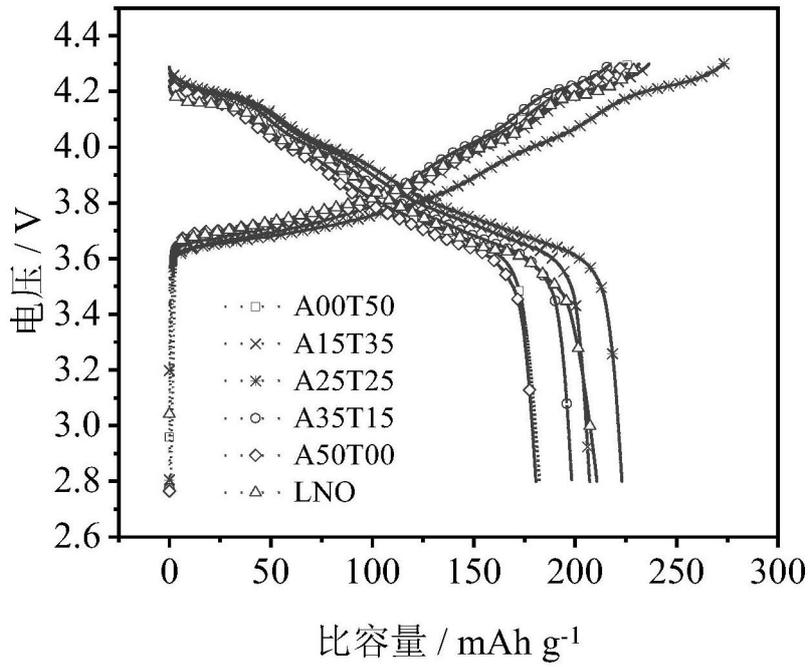


图2

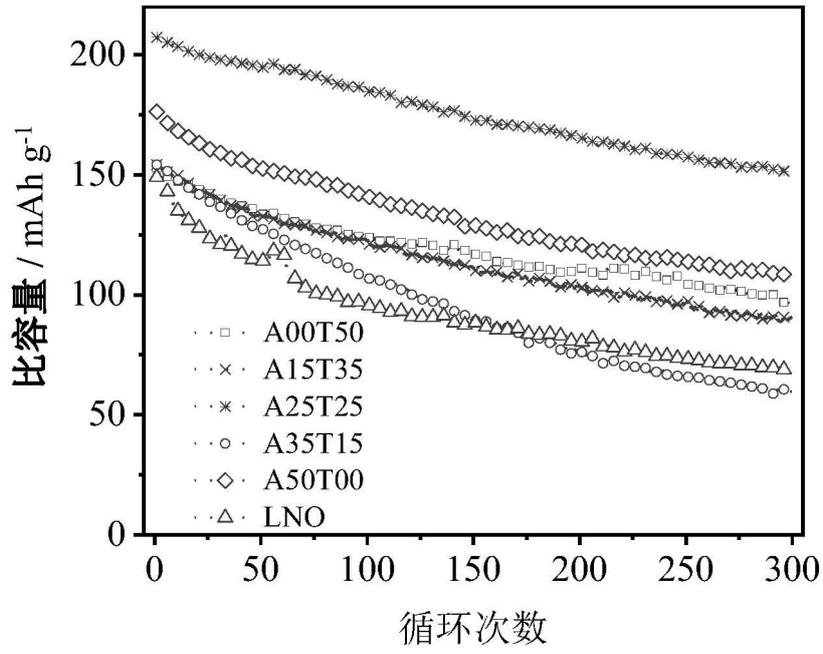


图3

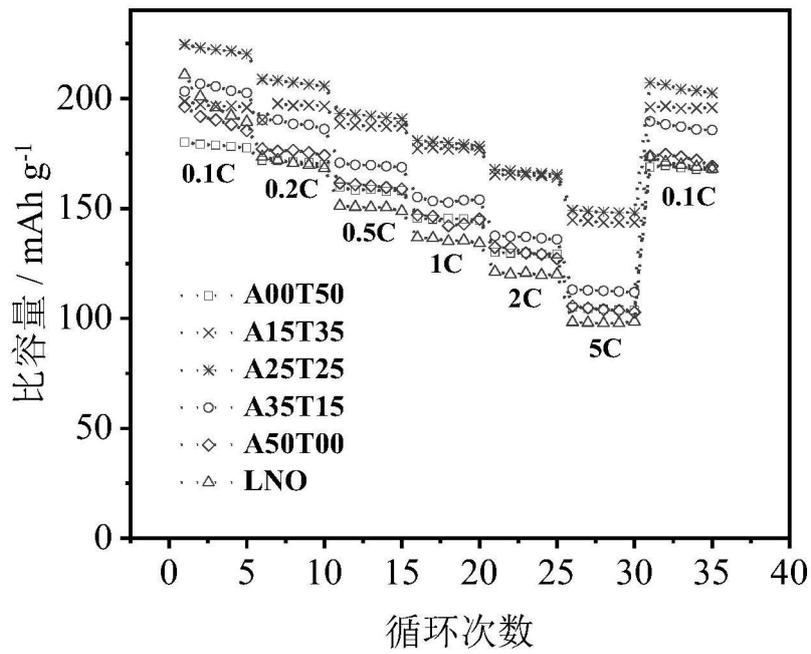


图4