



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105576233 B

(45)授权公告日 2018.05.25

(21)申请号 201610120593.4

(22)申请日 2016.03.03

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105576233 A

(43)申请公布日 2016.05.11

(73)专利权人 四川浩普瑞新能源材料股份有限公司

地址 623000 四川省阿坝藏族羌族自治州
汶川县漩口镇新型工业园区四川浩普
瑞新能源材料股份有限公司

(72)发明人 贺天江 王飞 唐世国 周少江
石迪辉 周宏祥

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 赵青朵

(51)Int.Cl.

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

(56)对比文件

CN 101399332 A,2009.04.01,全文.

CN 101271971 A,2008.09.24,

US 2015/0349336 A1,2015.12.03,说明书
第[0060]-[0068]段.

CN 105355879 A,2016.02.24,全文.

审查员 贾小丽

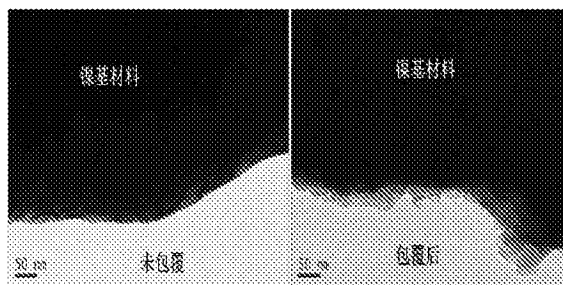
权利要求书1页 说明书8页 附图5页

(54)发明名称

一种镍基三元正极材料及其制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种镍基三元正极材料,由偶联剂复合在镍基材料表面后再进行热处理得到。本发明通过复合的改性方法,改善了镍基三元正极材料亲水的表面性质,有效解决了镍基三元正极材料对环境水分较敏感的问题,降低了颗粒表面的残余锂含量,而且不会造成镍基三元正极材料放电比容量的损失,并可以抑制在长期的循环过程中颗粒表面过渡金属离子的溶解,减少充放电过程中产生的HF对材料表面的腐蚀,提高了材料的电化学性能。



1. 一种镍基三元正极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 将镍基材料前驱体与锂盐混合煅烧后,得到镍基材料;

2) 将上述步骤得到镍基材料和偶联剂在有机溶剂中进行反应,再经焙烧后,得到镍基三元正极材料;

所述焙烧的温度为300~600℃。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述偶联剂为钛酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂和硅烷偶联剂的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述镍基材料的化学式如式(I)所示,

$\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ (I); 其中, $(1-x-y) \geq 0.5, x > 0, y > 0$;

所述偶联剂与所述镍基材料的质量比为(0.005~0.1):1。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述镍基材料前驱体为镍钴锰氢氧化物,其化学式如式(II)所示,

$\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y(\text{OH})_2$ (II); 其中, $(1-x-y) \geq 0.5, x > 0, y > 0$ 。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述锂盐为碳酸锂、氢氧化锂、硝酸锂和醋酸锂中的一种或多种;

所述镍基材料前驱体与所述锂盐的摩尔比为1:(1.01~1.10)。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述煅烧的温度为700~1000℃,所述煅烧的时间为4~20h。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述有机溶剂包括乙醇、正丁醇、乙二醇、异丙醇和丙酮中的一种或多种;

所述镍基材料与有机溶剂的质量比为1:(1~5)。

8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述反应的温度为50~90℃,所述反应的时间为0.5~5h。

9. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述焙烧的时间为1~5h。

一种镍基三元正极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池技术领域,具体涉及一种镍基三元正极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池具有工作电压高、比能量高、循环寿命长、重量轻、自放电少、无记忆效应与性能价格比高等优点,已成为高功率电动车辆、人造卫星、航空航天等领域可充式电源的主要选择对象。因此锂离子电池及其相关材料成为科研人员的研究热点。正极材料是锂离子电池关键材料之一,决定着锂离子电池的性能。而目前限制锂离子动力电池能量密度、功率密度、循环寿命及安全性的最大瓶颈在于正极材料技术。

[0003] 在目前的动力锂离子电池正极材料中,镍钴锰酸锂三元层状正极材料,其化学式为 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$,由于Ni、Co和Mn三种元素的协同效应,具有放电比容量高、能量密度高、成本较低和环境友好等优点,成为近几年来全球市场动力锂离子电池应用领域增量极大的正极材料。这其中镍基三元正极材料($\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($1-x-y \geq 0.5$))综合了 LiCoO_2 , LiNiO_2 和 LiMnO_2 三种锂离子电池正极材料的优点,其性能好于以上任一单一组分正极材料,存在明显的协同效应。该体系中,材料的电化学性能及物理性能随着这三种过渡金属元素比例的改变而不同。引入Ni,有助于提高材料的容量,但是 Ni^{2+} 含量过高时,与 Li^+ 的混排导致循环性能恶化。通过引入Co,能够减少阳离子混合占位,有效稳定材料的层状结构,降低阻抗值,提高电导率,但是当Co比例的增大到一定范围时会导致a和c减小且c/a增大,容量变低。引入Mn,不仅可以降低材料成本,而且还可以提高材料的安全性和稳定性。

[0004] 但是镍基三元正极材料也存在着缺陷,在循环过程中易被腐蚀而使得循环寿命降低,影响了循环性能以及倍率性能等电化学性能,从而限制了该类材料的大规模的商业化应用;而且由于镍基材料的镍含量高,当材料暴露在空气中时,极易和空气中的水分发生副反应,致使表面残碱含量较高,其主要成分是 Li_2CO_3 ,此外还有一部分以 Li_2SO_4 和 LiOH 的形式存在,所以镍基三元正极材料在生产和包装过程中都要求严格控制环境中的水分含量,严重影响了材料的加工性能,从而成为镍基三元正极材料进一步发展的桎梏。

[0005] 因此,如何得到一种具有更好的循环性能以及倍率性能镍基三元正极材料,同时还能提升镍基三元正极材料的可加工性能,已成为领域内各生产厂商亟待解决的问题。

发明内容

[0006] 有鉴于此,本发明提供一种镍基三元正极材料及其制备方法,要解决的技术问题在于常规镍基三元正极材料的表面修饰改性方法,本发明获得的镍基三元正极材料,具有较高的循环性能和倍率性能,而且还具有较好的后期加工性能。同时,本发明提高的制备方法适用于大规模生产应用,易于实现正极材料批量制备的均匀化和长期稳定化。

[0007] 本发明提供了一种镍基三元正极材料,由偶联剂复合在镍基材料表面后再进行热处理得到。

- [0008] 优选的,所述偶联剂为钛酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂和硅烷偶联剂的一种或多种。
- [0009] 优选的,所述镍基材料的化学式如式(I)所示,
- [0010] $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ (I);其中, $(1-x-y) \geq 0.5, x > 0, y > 0$;
- [0011] 所述偶联剂与所述镍基材料的质量比为(0.005~0.1):1。
- [0012] 本发明提供了一种镍基三元正极材料的制备方法,包括以下步骤:
- [0013] 1) 将镍基材料前驱体与锂盐混合煅烧后,得到镍基材料;
- [0014] 所述镍基材料的化学式如式(I)所示,
- [0015] $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ (I);其中, $(1-x-y) \geq 0.5, x > 0, y > 0$;
- [0016] 2) 将上述步骤得到镍基材料和偶联剂在有机溶剂中进行反应,再经焙烧后,得到镍基三元正极材料。
- [0017] 优选的,所述镍基材料前驱体为镍钴锰氢氧化物,其化学式如式(II)所示,
- [0018] $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y(\text{OH})_2$ (II);其中, $(1-x-y) \geq 0.5, x > 0, y > 0$ 。
- [0019] 优选的,所述锂盐为碳酸锂、氢氧化锂、硝酸锂和醋酸锂中的一种或多种;
- [0020] 所述镍基材料前驱体与所述锂盐的摩尔比为1:(1.01~1.10)。
- [0021] 优选的,所述煅烧的温度为700~1000℃,所述煅烧的时间为4~20h。
- [0022] 优选的,所述有机溶剂包括乙醇、正丁醇、乙二醇、异丙醇和丙酮中的一种或多种;
- [0023] 所述镍基材料与有机溶剂的质量比为1:(1~5)。
- [0024] 优选的,所述反应的温度为50~90℃,所述反应的时间为0.5~5h。
- [0025] 优选的,所述焙烧的温度为200~600℃,所述焙烧的时间为1~5h。
- [0026] 本发明提供了一种镍基三元正极材料,由偶联剂复合在镍基材料表面后再进行热处理得到,即由偶联剂表面修饰镍基材料后再进行热处理得到。与现有技术相比,本发明通过表面复合的改性方法,改善了镍基三元正极材料亲水的表面性质,有效解决了镍基三元正极材料对环境水分较敏感的问题,降低了颗粒表面的残余锂含量,而且不会造成镍基三元正极材料放电比容量的损失,并可以抑制在长期的循环过程中颗粒表面过渡金属离子的溶解,减少充放电过程中产生的HF对材料表面的腐蚀,提高了材料的电化学性能。
- [0027] 实验结果表明,本发明提供的镍基三元正极材料组成的锂离子电池首次放电比容量为183.7mAh/g,循环300次后比容量将至156.2mAh/g,容量保持率达为85%;本发明提供的镍基三元正极材料在湿度为80%的空气中放置30天后,再组成锂离子电池的首次放电比容量为180.4mAh/g,与未放置时相比,仅降低了约3.3mAh/g,包覆后材料在循环300次后,比容量由180.4mAh/g衰减为141.6mAh/g,容量保持率为78.5%。

附图说明

- [0028] 图1为实施例1中制备的包覆后镍基三元正极材料的XRD衍射图;
- [0029] 图2为实施例1中制备的未包覆和包覆后镍基三元正极材料的TEM图;
- [0030] 图3为实施例1中制备的未包覆和包覆后镍基三元正极材料的循环充放电曲线图;
- [0031] 图4为实施例1中制备的未包覆和包覆后镍基三元正极材料在空气中放置30天后C元素的XPS光谱图;
- [0032] 图5为实施例1中制备的未包覆和包覆后镍基三元正极材料在空气中放置30天后的首次和第300次充放电曲线图;

[0033] 图6为实施例1中制备的未包覆和包覆后镍基三元正极材料在空气中放置30天后的循环充放电曲线图；

[0034] 图7为实施例2中制备的包覆后镍基三元正极材料的循环充放电曲线图；

[0035] 图8为实施例3中制备的包覆后镍基三元正极材料的循环充放电曲线图。

具体实施方式

[0036] 为了进一步了解本发明,下面结合实施例对本发明的优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点而不是对本发明专利要求的限制。

[0037] 本发明所有原料,对其来源没有特别限制,在市场上购买的或按照本领域技术人员熟知的常规方法制备的即可。

[0038] 本发明所有原料,对其纯度没有特别限制,本发明优选采用分析纯。

[0039] 本发明提供了一种镍基三元正极材料,由偶联剂复合在镍基材料表面后再进行热处理得到。

[0040] 本发明对所述镍基材料没有特别限制,以本领域技术人员熟知的用于制作锂离子电池正极的镍基三元材料或富镍镍钴锰酸锂三元材料即可,其化学式为 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$,本发明优选为镍基三元材料,更优选为富镍三元材料,所述镍基材料的化学式优选如式(I)所示,

[0041] $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ (I);其中, $(1-x-y) \geq 0.5, x > 0, y > 0$ 。

[0042] 本发明对所述偶联剂没有特别限制,以本领域技术人员熟知的偶联剂即可,本领域技术人员可以根据实际生产情况、复合情况以及产品性能进行选择,本发明为保证复合效果和正极材料性能,所述偶联剂优选为钛酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂和硅烷偶联剂的一种或多种,更优选为钛酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂或硅烷偶联剂;本发明对所述钛酸酯偶联剂没有特别限制,以本领域技术人员熟知的钛酸酯偶联剂即可,本发明具体优选为钛酸酯DNZ-101和/或钛酸酯DNZ-311;本发明对所述铝酸酯偶联剂没有特别限制,以本领域技术人员熟知的铝酸酯偶联剂即可,本发明具体优选为铝酸酯DL-411、铝酸酯DL-411AF、铝酸酯DL-411D和铝酸酯ASA中的一种或几种;本发明对所述硅烷偶联剂没有特别限制,以本领域技术人员熟知的硅烷偶联剂即可,本发明具体优选为硅烷偶联剂KH550和/或硅烷偶联剂KH560。

[0043] 本发明对所述复合没有特别限制,以本领域技术人员熟知的复合定义即可,本发明优选为包覆、半包覆、修饰、层叠或生成,更优选为包覆或半包覆,最优选为包覆或修饰。本发明对所述包覆没有特别限制,以本领域技术人员熟知的包覆定义即可,本发明优选为全包覆。本发明对所述偶联剂与所述镍基材料的质量比没有特别限制,本领域技术人员可以根据实际生产情况、包覆情况以及产品性能进行选择,本发明所述偶联剂与所述镍基材料的质量比优选为(0.005~0.1):1,更优选为(0.01~0.09):1,更优选为(0.02~0.08):1,最优选为(0.04~0.06):1。本发明对所述热处理没有特别限制,以本领域技术人员熟知的热处理方式即可。

[0044] 本发明采用偶联剂包覆或修饰在镍基材料表面,得到了镍基三元正极材料,即一种表面包覆改性或表面修饰改性的镍基三元正极材料。本发明针对现有的镍基材料由于镍

含量高,当材料暴露在空气中时,材料表面晶格中的 O^{2-} 会与空气中的 CO_2 或者 H_2O 反应生成 CO_3^{2-} 或者 OH^- ,材料表面残余的Li(以 Li_2O 形式存在)就会和 CO_3^{2-} 或者 OH^- 反应生成 Li_2CO_3 或者 $LiOH$,这些在材料表面形成的杂质会严重影响材料的加工性能以及电化学性能的问题。此外,这些杂质还加剧电解液的分解,产生的 HF 造成对材料颗粒表面的腐蚀,进而影响了循环性能的缺陷。本发明利用偶联剂中的表面功能基团与正极材料颗粒表面的羟基发生化学键合过程,主要包括自发水解、缩合、形成氢键或共价键,使得材料的颗粒表面包覆一层有机薄膜,进而有效的降低了镍基材料表面杂质的影响和使用过程中的表面腐蚀现象;同时还改善了镍基三元正极材料亲水的表面性质,有效解决了镍基三元正极材料对环境中水分较敏感的问题,降低了颗粒表面的残余锂含量

[0045] 本发明提供了一种镍基三元正极材料的制备方法,包括以下步骤,包括以下步骤:

[0046] 1) 将镍基材料前驱体与锂盐混合煅烧后,得到镍基材料;

[0047] 所述镍基材料的化学式如式(I)所示,

[0048] $LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$ (I);其中, $(1-x-y) \geq 0.5, x > 0, y > 0$;

[0049] 2) 将上述步骤得到镍基材料和偶联剂在有机溶剂中进行反应,再经焙烧后,得到镍基三元正极材料。

[0050] 本发明对所述原料的选择和比例等优选原则,如无特别注明,与前述镍基三元正极材料中的均一致,在此不再一一赘述。

[0051] 本发明首先将镍基材料前驱体与锂盐混合煅烧后,得到镍基材料。

[0052] 本发明对所述镍基材料前驱体没有特别限制,以本领域技术人员熟知的镍基三元正极材料前驱体即可,本发明优选为镍钴锰氢氧化物,更优选为具有如式(II)所示的化学式,

[0053] $Ni_{1-x-y}Co_xMn_y(OH)_2$ (II);其中, $(1-x-y) \geq 0.5, x > 0, y > 0$ 。

[0054] 本发明对所述镍基材料前驱体的来源没有特别限制,本领域技术人员可以根据常规方法进行制备或从市场上购买即可;本发明对所述镍基材料前驱体的具体元素比没有特别限制,以本领域技术人员熟知的镍基三元正极材料前驱体的元素比即可,本发明优选所述镍基材料前驱体中镍,钴和锰三种元素分别以镍钴锰金属计的摩尔比优选为 $1:(0.1 \sim 1):(0.1 \sim 1)$,更优选为 $1:(0.2 \sim 0.8):(0.2 \sim 0.8)$,更优选为 $1:(0.3 \sim 0.6):(0.3 \sim 0.6)$,最优选为 $1:(0.4 \sim 0.5):(0.4 \sim 0.5)$,示例性的,可以为 $1:1:1, 2:2:1, 2:1:2, 5:2:3, 3:1:1, 7:1.5:1.5, 8:1:1$ 中的任意一种。

[0055] 本发明对所述锂盐没有特别限制,以本领域技术人员熟知的用于制备镍基三元正极材料的锂盐即可,本发明优选为碳酸锂、氢氧化锂、硝酸锂和醋酸锂中的一种或多种,更优选为碳酸锂、氢氧化锂、硝酸锂或醋酸锂,最优选为氢氧化锂、硝酸锂或醋酸锂。本发明所述镍基材料前驱体与所述锂盐的摩尔比优选为 $1:(1.01 \sim 1.10)$,更优选为 $1:(1.02 \sim 1.09)$,更优选为 $1:(1.03 \sim 1.08)$,最优选为 $1:(1.04 \sim 1.07)$;本发明上述镍基材料前驱体的摩尔数是以镍钴锰金属计的摩尔数总和计算的,上述锂盐的摩尔数是锂金属计的摩尔数计算的。

[0056] 本发明对所述镍基材料没有特别限制,以本领域技术人员熟知的富镍基三元正极材料即可,本发明优选为镍基三元正极材料,更优选所述镍基材料的化学式如式(I)所示,

[0057] $LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$ (I);其中, $(1-x-y) \geq 0.5, x > 0, y > 0$ 。

[0058] 本发明对所述混合的条件没有特别限制,以本领域技术人员熟知的此类反应的混合条件即可,本领域技术人员可以根据实际生产情况、原料情况进行调整,本发明优选为均匀混合,所述混合的时间优选为3~6h,更优选为4~5h;本发明对所述混合的方式没有特别限制,以本领域技术人员熟知的混合方式,本发明优选为搅拌混合。

[0059] 本发明对所述煅烧的条件没有特别限制,以本领域技术人员熟知的三元正极材料的煅烧条件即可,本领域技术人员可以根据实际生产情况、产品情况以及性能要求进行调整,本发明所述煅烧的温度优选为700~1000℃,更优选为750~950℃,最优选为800~900℃;所述煅烧的时间优选为4~20h,更优选为6~18h,更优选为8~16h,最优选为10~14h;本发明对所述煅烧的其他条件没有特别限制,以本领域技术人员熟知的煅烧条件即可。

[0060] 本发明随后将上述步骤得到镍基材料和偶联剂在有机溶剂中进行反应,再经焙烧后,得到镍基三元正极材料。

[0061] 本发明对所述有机溶剂没有特别限制,以本领域技术人员熟知的有机溶剂即可,本发明,优选为乙醇、正丁醇、乙二醇、异丙醇和丙酮中的一种或多种,更优选为乙醇、正丁醇、乙二醇、异丙醇或丙酮,最优选为乙醇、正丁醇、异丙醇或丙酮。本发明对所述有机溶剂的用量没有特别限制,以本领域技术人员熟知的有机溶剂常规用量即可,本发明所述镍基材料与有机溶剂的质量比优选为1:(1~5),更优选为1:(1.5~4.5),更优选为1:(2~4),最优选为1:(2.5~3.5)。

[0062] 本发明对所述反应的条件没有特别限制,本领域技术人员可以根据实际生产情况、产品情况以及性能要求进行调整,本发明所述反应的温度优选为50~90℃,更优选为65~85℃,最优选为60~80℃;所述反应的时间优选为0.5~5h,更优选为1~4h,最优选为1~2h。本发明所述反应方式没有特别限制,本发明优选为搅拌反应,所述搅拌速度优选为300~700转/min,更优选为400~600转/min。本发明对所述反应后的后处理方式没有特别限制,以本领域技术人员熟知的常规后处理方式即可,本领域技术人员可以根据实际生产情况、产品情况以及性能要求进行调整,本发明优选为反应结束后,趁热进行过滤步骤,然后进行洗涤和干燥等后处理工序;本发明对上述过滤、洗涤和干燥等后处理工序的具体条件没有特别限制,以本领域技术人员熟知的上述后处理工序的条件即可。

[0063] 本发明对所述焙烧的条件没有特别限制,以本领域技术人员熟知的恒温焙烧条件即可,本领域技术人员可以根据实际生产情况、产品情况以及性能要求进行调整,本发明所述焙烧的温度优选为200~600℃,更优选为250~500℃,最优选为300~400℃;所述焙烧的时间优选为1~5h,更优选为1.5~4.5h,最优选为2~4h;本发明对所述焙烧的其他条件没有特别限制,以本领域技术人员熟知的焙烧条件即可,本发明还优选在保护性气氛下进行焙烧;本发明对所述保护性气氛没有特别限制,以本领域技术人员常用的保护性气氛即可,本发明优选为氮气或惰性气体。

[0064] 本发明在非水体系中进行复合反应,简单方便,无需调节pH且不引入杂质阴离子的工艺流程,有效的解决了现有的包覆过程中,通常采用金属盐水体体系,沉淀反应获得包覆物,而在沉淀反应和洗涤过滤过程中很容易造成镍基材料表面金属的溶解和锂的缺失,导致材料的比容量降低,并且操作工艺繁琐,工业化难度较大,而且大多含有残余阴离子的废水处理等诸多问题。

[0065] 本发明经过上述步骤制备了镍基三元正极材料,一种偶联剂包覆改性的镍基三元

正极材料,本发明使用偶联剂作为复合原料,实质是偶联剂在包覆过程中,偶联剂分子中含有两种基团,一种是亲水基团,能与无机粉体表面发生化学反应而使得无机粉体表面包覆着一层有机薄膜,以降低无机粉体的表面能,改变其亲水的表面性质;另一种基团为疏水基团,能与高分子聚合物反应或纠缠,在无机粉体与高分子聚合物之间充当桥梁作用,使得无机粉体牢固地结合在高分子聚合物中。从而改善了镍基三元正极材料亲水的表面性质,有效的克服了镍基三元正极材料由于镍含量高,当材料暴露在空气中时,材料表面残余的Li会生成碱性锂盐杂质,会严重影响材料的加工性能以及循环性能以及倍率性能的缺陷,从而解决了镍基三元正极材料对环境水分较敏感的问题,降低了颗粒表面的残余锂含量,提高后期可加工性能。

[0066] 本发明经低温恒温焙烧后,在颗粒表面形成了一层结构稳定的金属氧化物或锂化金属氧化物复合膜,减少了正极材料在循环过程中易被电解液的水解产物HF腐蚀而使得循环寿命降低的现象。而且由于采用了非水相体系,因而不会造成镍基三元正极材料放电比容量的损失,并可以抑制在长期的循环过程中颗粒表面过渡金属离子的溶解,减少充放电过程中产生的HF对材料表面的腐蚀,提高了材料的电化学性能。

[0067] 本发明对上述由镍基三元正极材料组成的锂离子电池进行性能检测,实验结果表明,本发明提供的镍基三元正极材料组成的锂离子电池首次放电比容量为183.7mAh/g,循环300次后比容量将至156.2mAh/g,容量保持率达为85%;本发明提供的镍基三元正极材料在湿度为80%的空气中放置30天后,再组成锂离子电池的首次放电比容量为180.4mAh/g,与未放置时相比,仅降低了约3.3mAh/g包覆后材料在循环300次后,比容量由180.4mAh/g衰减为141.6mAh/g,容量保持率为78.5%。

[0068] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明提供的一种镍基三元正极材料及其制备方法进行说明,本发明的保护范围不受以下实施例的限制。

[0069] 实施例1

[0070] 将商业化的镍基 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 前驱体与氢氧化锂按照 $\text{Li}:(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.03:1$ 的摩尔比例混合均匀后在 800°C 下高温煅烧10h,冷却、粉碎、过筛得到未包覆的镍基正极材料,即为未包覆材料。

[0071] 将上述得到的未包覆的镍基正极材料加入到无水乙醇中,镍基三元正极材料与无水乙醇的质量比为1:2,经搅拌高速分散后,按照与镍基三元正极材料的质量比为0.01:1的加入量加入钛酸酯偶联剂,控制体系的反应温度为 55°C ,搅拌速度为400转/min,反应1小时后趁热过滤,于 300°C 下恒温焙烧2h,制得由钛酸酯偶联剂分解氧化物包覆的镍基三元正极材料,即为包覆后材料。

[0072] 参见图1,图1为实施例1中制备的包覆后镍基三元正极材料的XRD衍射图;参见图2,图2为实施例1中制备的未包覆和包覆后镍基三元正极材料的TEM图。由图1可知,包覆后的复合正极材料基本与 LiNiO_2 标准图谱吻合,说明包覆不会对材料结构产生影响,能够保持原 LiNiO_2 的基本结构。由图2可知,在正极材料的表面均匀的包覆了一层厚度约为20-50nm的一层结构稳定的金属氧化物或锂化金属氧化物复合膜。

[0073] 将上述制备的未包覆和包覆后两种材料分别作为活性物质,以锂片为负极,在真空手套箱中组装成CR2025扣式电池,采用蓝电电池测试系统在 25°C 下进行循环性能测试。其测试电压范围为2.8~4.3V,在充放电电流为1C下各循环300次,考察容量保持率。

[0074] 参见图3,图3为实施例1中制备的未包覆和包覆后镍基三元正极材料的循环充放电曲线图,由图3的循环性能测试所示,未包覆材料1C首次放电比容量为184.7mAh/g,循环300次后比容量将至118.6mAh/g,容量保持率仅为64.2%;而包覆后材料1C首次放电比容量为183.7mAh/g,循环300次后比容量将至156.2mAh/g,容量保持率达为85%。可见在此工艺下,极大的改善了镍基材料的循环性能。

[0075] 为考察本发明对镍基材料表面结构和贮存性能的影响,将得到的未包覆材料和包覆后的材料均在湿度为80%的空气中放置30天后,采用XPS定性分析材料表面的 Li_2CO_3 杂质含量,并将放置后的未包覆材料和包覆后材料按照上述方法组装成CR2025扣式电池进行电化学性能测试对比。

[0076] 参见图4,图4为实施例1中制备的未包覆和包覆后镍基三元正极材料在空气中放置30天后C元素的XPS光谱图。如图4碳元素的XPS光谱图所示,对比代表材料表面 Li_2CO_3 杂质含量的结合能峰强度可以看出,包覆后材料的峰强度明显低于未包覆材料,说明在钛酸酯偶联剂包覆改性后,在颗粒表面形成了含钛的无机锂金属氧化物薄膜可以明显的避免空气中的水分与颗粒表面发生副反应,减少 Li_2CO_3 或 LiOH 等杂质的生成。

[0077] 参见图5,图5为实施例1中制备的未包覆和包覆后镍基三元正极材料在空气中放置30天后的首次和第300次充放电曲线图。如图5的充放电曲线所示,在空气中放置相同的时间后,未包覆材料和包覆后材料首次放电比容量相差较大,包覆后材料的首次放电比容量为180.4mAh/g,与未放置时相比,仅降低了约4mAh/g,而未包覆材料的首次放电比容量仅为160.4mAh/g,降低幅度很大。未包覆材料的第300次的充放电曲线的电压平台已经消失,而包覆后材料仍保持一定的放电电压平台。这是因为未包覆材料在空气中放置30天后表面的 Li_2CO_3 杂质含量较高,使得电荷转移阻抗大大增加,锂离子传输受阻,导致电池的极化现象较严重,而经钛酸酯偶联剂所分解氧化物包覆改性后明显改善了这一现象,提高了材料的贮存性能。

[0078] 参见图6,图6为实施例1中制备的未包覆和包覆后镍基三元正极材料在空气中放置30天后的循环充放电曲线图。如图6循环性能测试所示,在空气中放置相同的时间后,包覆后材料在循环300次后,比容量由180.4mAh/g衰减为141.6mAh/g,容量保持率为78.5%。而未包覆材料循环300次后,比容量由160.4mAh/g衰减至83.2mAh/g,容量保持率为51.8%。

[0079] 实施例2

[0080] 将商业化的镍基 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 前驱体与碳酸锂按照 $\text{Li}:(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.04:1$ 的摩尔比例混合均匀后在 900°C 下高温煅烧12h,冷却、粉碎、过筛得到镍基材料。

[0081] 将上述得到的镍基材料加入到异丙醇中,镍基三元正极材料与异丙醇的质量比为1:3,经搅拌高速分散后,按照与镍基三元正极材料的质量比为0.02:1的加入量加入铝酸酯偶联剂,控制体系的反应温度为 60°C ,搅拌速度为500转/min,反应1.5小时后趁热过滤,于 400°C 下恒温焙烧3h,制得由铝酸酯偶联剂分解氧化物包覆的镍基三元正极材料。

[0082] 将上述制备的包覆后镍基三元正极材料作为活性物质,以锂片为负极,在真空手套箱中组装成CR2025扣式电池,采用蓝电电池测试系统在 25°C 下进行循环性能测试。其测试电压范围为2.7~4.2V,在充放电电流为0.5C下循环500次,考察容量保持率。

[0083] 参见图7,图7为实施例2中制备的包覆后镍基三元正极材料的循环充放电曲线图。如图7的循环性能测试所示,包覆后材料0.5C首次放电比容量为151.3mAh/g,循环500次后

比容量将至129.5mAh/g,容量保持率为85.6%。

[0084] 实施例3

[0085] 将商业化的镍基 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 前驱体与氢氧化锂按照 $\text{Li}:(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn}) = 1.06:1$ 的摩尔比例混合均匀后在 850°C 下高温煅烧15h,冷却、粉碎、过筛得到镍基三元正极材料。

[0086] 将上述得到的镍基三元正极材料加入到乙二醇中,镍基三元正极材料与乙二醇的质量比为1:4,经搅拌高速分散后,按照与镍基三元正极材料的质量比为0.03:1的加入量加入硅烷偶联剂,控制体系的反应温度为 70°C ,搅拌速度为600转/min,反应2小时后趁热过滤,于 500°C 下恒温焙烧4h,制得由硅烷偶联剂分解氧化物包覆的镍基三元正极材料。

[0087] 将上述制备的包覆后镍基材料作为活性物质,以锂片为负极,在真空手套箱中组装成CR2025扣式电池,采用蓝电电池测试系统在 25°C 下进行循环性能测试。其测试电压范围为3.0~4.3V,在充放电电流为0.5C下循环500次,考察容量保持率。

[0088] 参见图8,图8为实施例3中制备的包覆后镍基三元正极材料的循环充放电曲线图。如图8的循环性能测试所示,包覆后材料0.5C首次放电比容量为175.3mAh/g,循环500次后比容量将至148.5mAh/g,容量保持率为84.7%。

[0089] 以上对本发明提供的一种镍基三元正极材料及其制备方法进行了详细的介绍,本文中应用了具体个例对本发明的原理及实施方式进行了阐述,以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

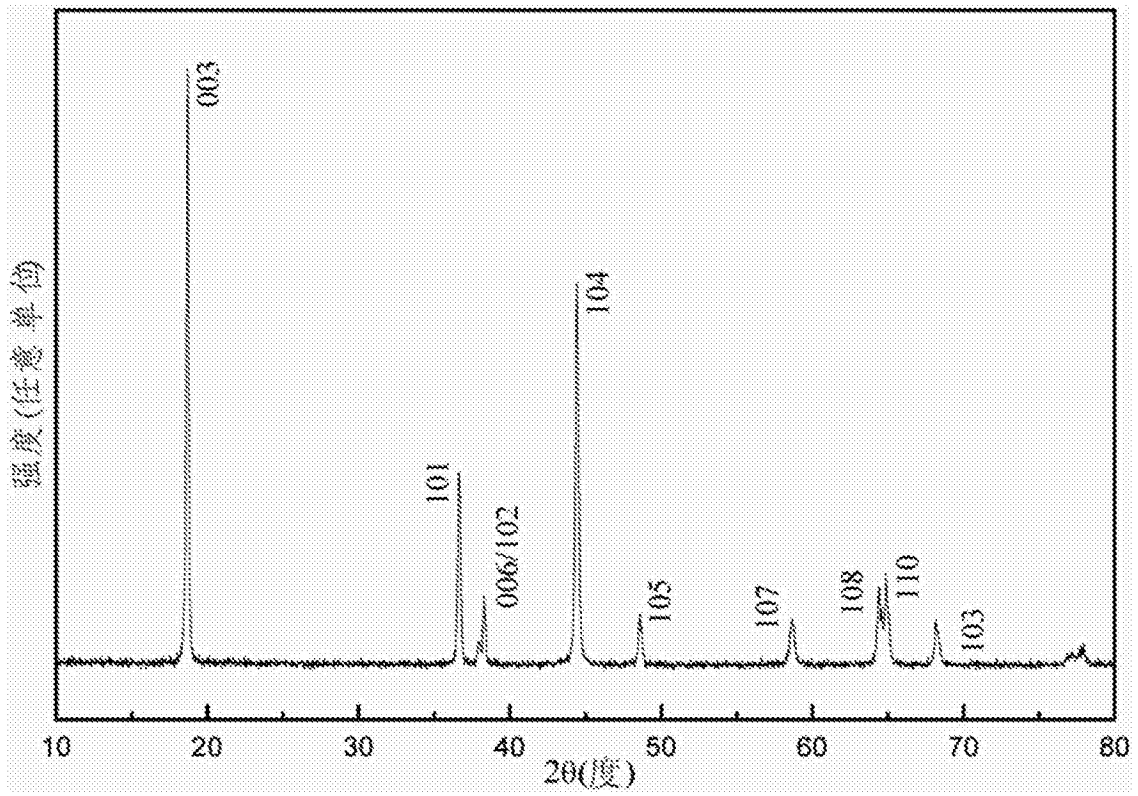


图1

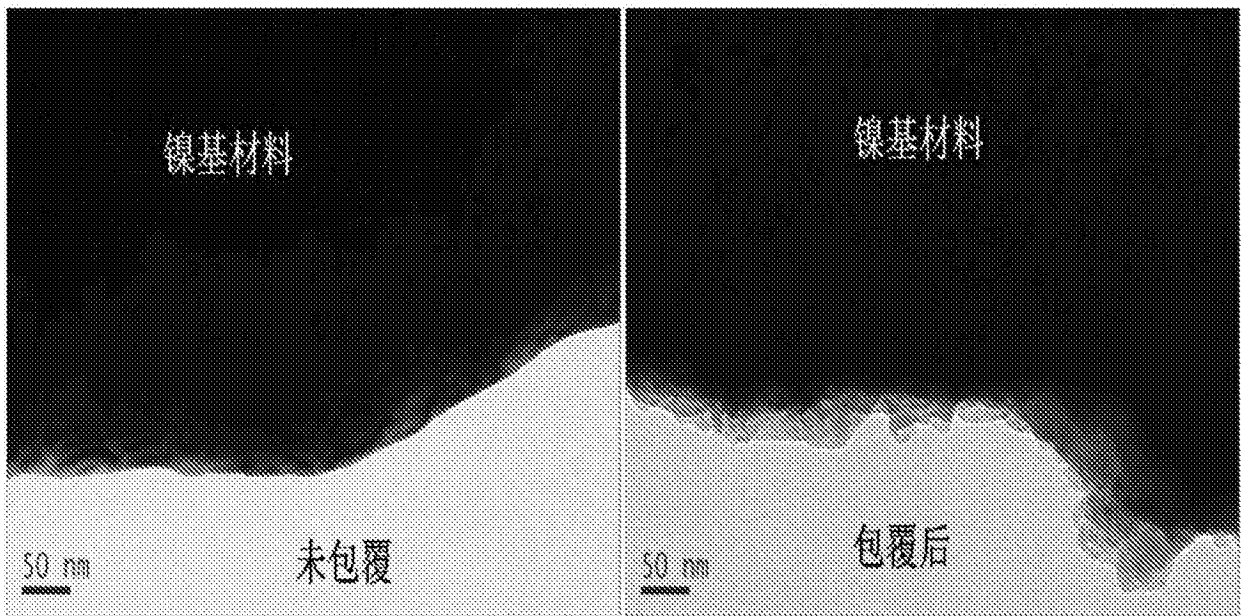


图2

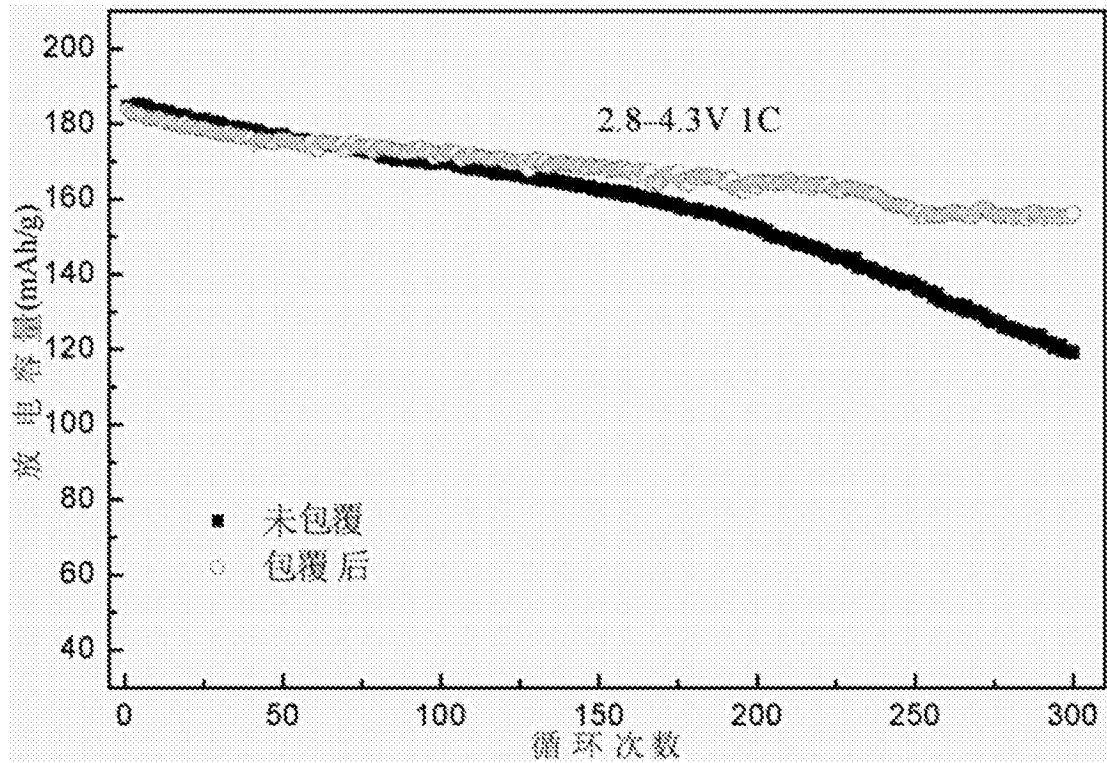


图3

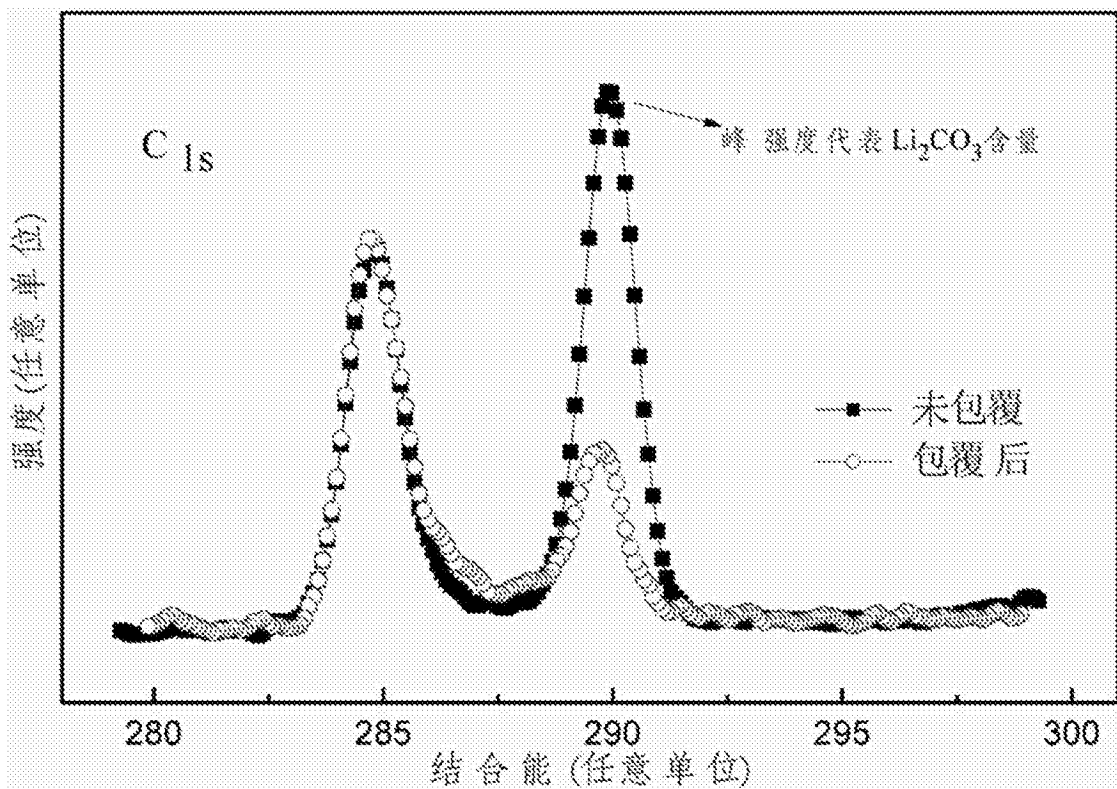


图4

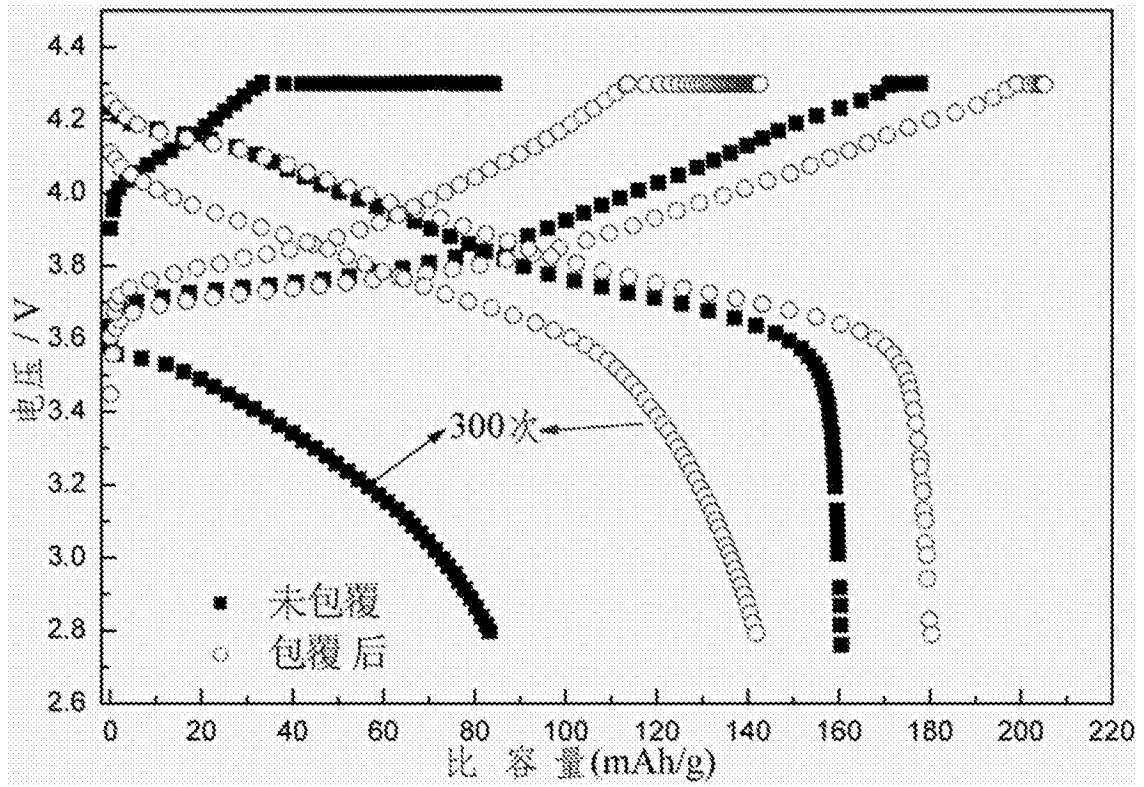


图5

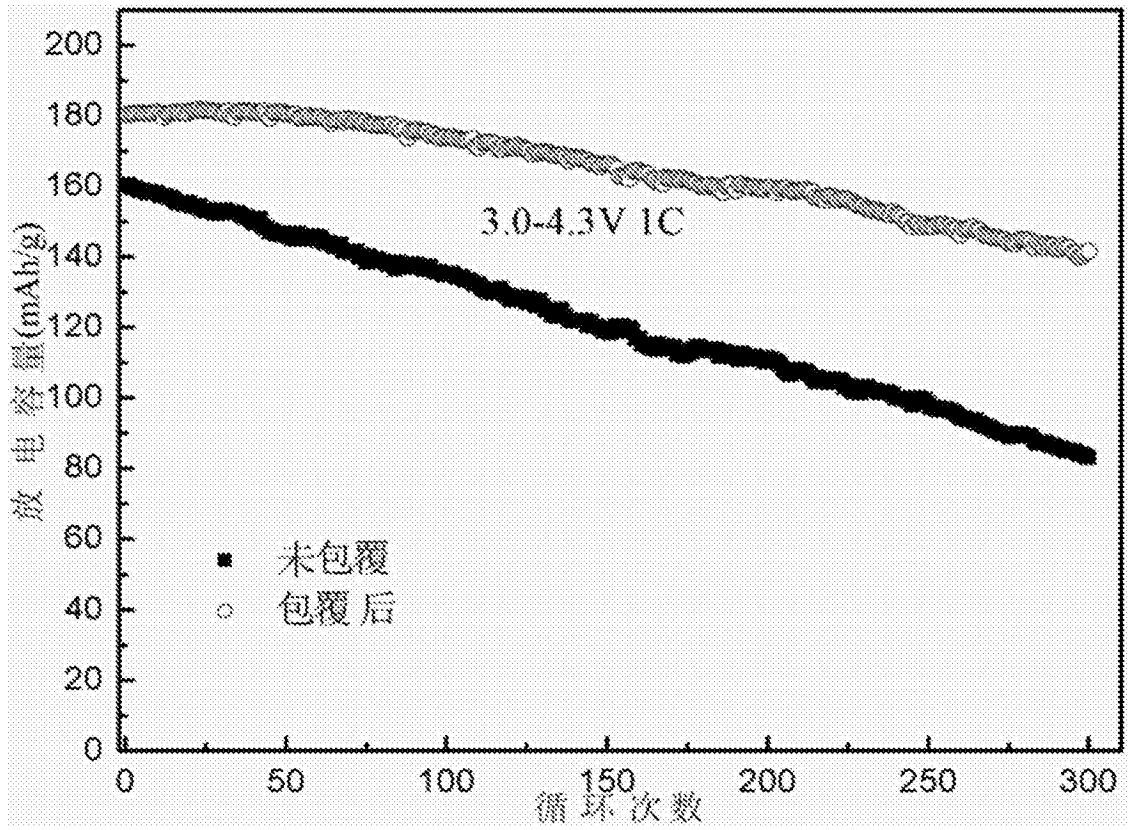


图6

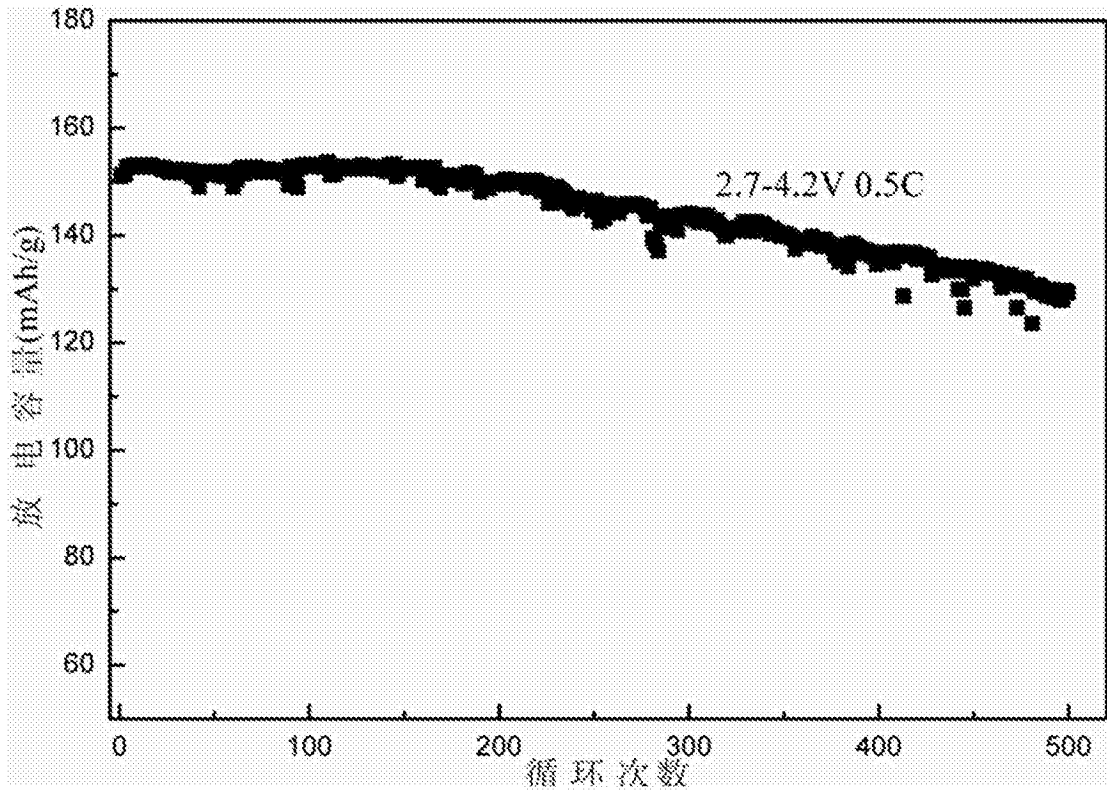


图7

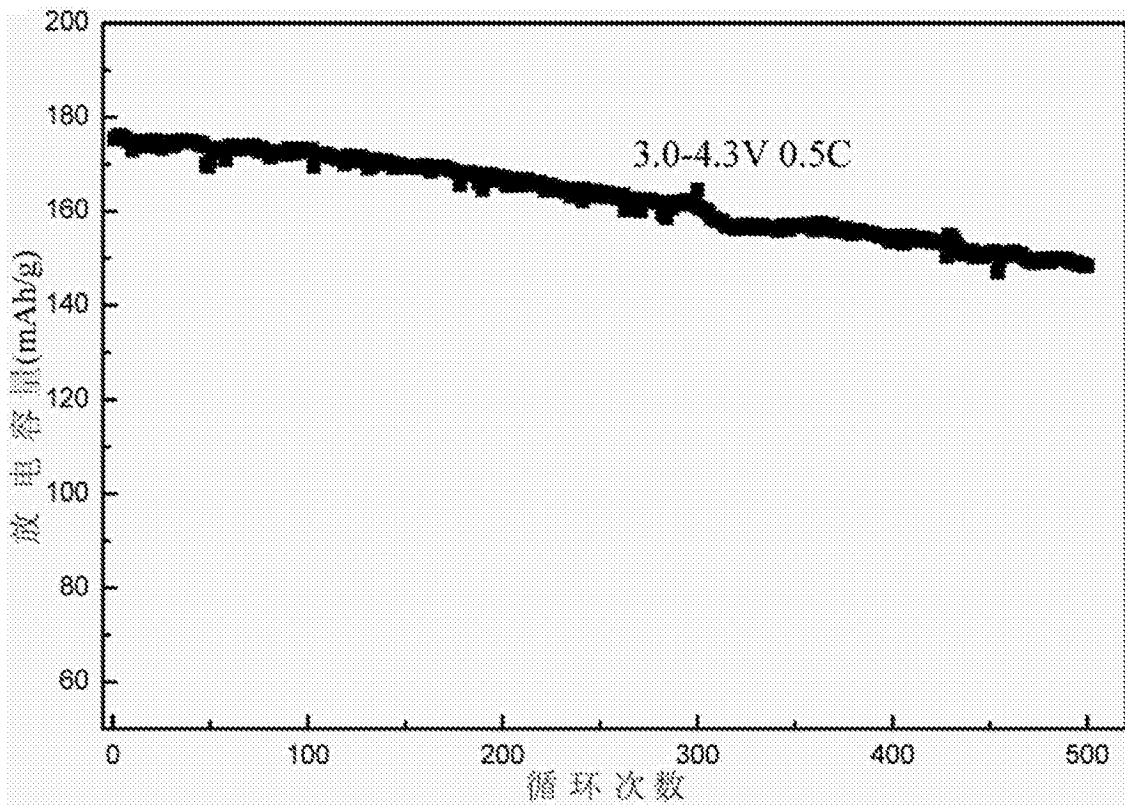


图8