



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114420935 A

(43) 申请公布日 2022.04.29

(21) 申请号 202210316230.3

(22) 申请日 2022.03.29

(71) 申请人 浙江帕瓦新能源股份有限公司

地址 311800 浙江省绍兴市诸暨市陶朱街
道鸿程路92号

(72) 发明人 张宝 程磊 邓鹏 林可博 丁瑶
邓梦轩

(74) 专利代理机构 北京天盾知识产权代理有限公司 11421

代理人 李琼芳

(51) Int. Cl.

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

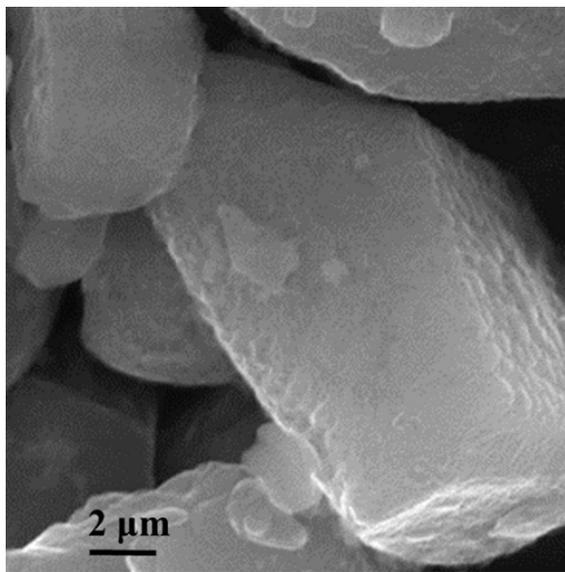
权利要求书1页 说明书3页 附图4页

(54) 发明名称

一种改性的正极材料及其改性方法

(57) 摘要

本发明属于锂离子电池材料技术领域,公开了改性的正极材料及其改性方法。改性的正极材料内部掺杂铈,且同时具有铈的氧化物以及铈锂氧化物的双包覆层。将前驱体材料、锂源和铈源研磨混合,然后在氧气气氛中三段烧结,得到前述的正极材料。选择铈源,通过控制不同的烧结温度实现铈元素的定向掺杂与合理的包覆,不增加额外的产业化设备或者工序,改性方法简单、成本低、操作简单,适用于工业化生产。正极材料掺杂包覆后,循环性能和倍率性能优异。



1. 一种改性的正极材料,其特征在于,所述正极材料内部掺杂铈,且具有铈的氧化物以及铈锂氧化物的双包覆层。

2. 如权利要求1所述的改性的正极材料,其特征在于,所述正极材料中掺杂铈的摩尔含量不超过5%,双包覆层中铈的摩尔含量不超过5%。

3. 一种正极材料的改性方法,其特征在于,包括以下步骤:

将前驱体材料、锂源和铈源研磨混合,得到混合物;

在氧气气氛中烧结混合物,得到内部掺杂铈、且具有铈的氧化物以及铈锂氧化物的双包覆层的正极材料;

所述烧结方式为三段烧结:首先在400~500℃烧结5~20 h,然后在500~600℃下烧结5~8h,最后在800~1000℃下烧结10~24 h。

4. 如权利要求3所述的改性方法,其特征在于,所述锂源选自氢氧化锂、碳酸锂和硝酸锂中的至少一种。

5. 如权利要求3所述的改性方法,其特征在于,所述铈源为硝酸铈、氧化铈、硫酸铈中的至少一种。

6. 如权利要求3所述的改性方法,其特征在于,所述研磨的时间为5~60 min。

一种改性的正极材料及其改性方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池材料技术领域,具体涉及正极材料及其制备。

背景技术

[0002] 全球气候变暖,化石燃料不断减少,环境问题严峻。锂离子电池由于其具有高能量密度、开路电压高、无记忆效应、低自放电率、绿色无污染等优势,成为了目前研究的热点。随着正极材料中镍含量的提高,锂离子电池的容量、能量密度也会相应提高。可逆容量和低成本的高镍材料已受到越来越多的关注。但是,镍含量的增加,对电池的循环性能和热稳定性会带来不利的影 响,主要表现在循环充放电容量损失和高温环境下容量的大幅衰减,该缺点限制了高镍正极材料的应用。

发明内容

[0003] 针对现有技术存在的问题,本发明的目的是提供一种改性的正极材料,同时提供正极材料的改性方法。

[0004] 为实现上述目的,本发明提供以下具体的技术方案。

[0005] 首先,本发明提供一种改性的正极材料,其内部掺杂铈,且同时具有铈的氧化物以及铈锂氧化物(LiCeO_2)的双包覆层。掺杂铈的摩尔含量不超过5%,双包覆层中铈的摩尔含量不超过5%。

[0006] 在正极材料中掺杂铈,铈可以替代过渡金属层,起到扩宽晶格间距与稳定骨架的作用。铈的氧化物以及铈锂氧化物形成的双包覆层,可以抵抗HF的腐蚀,提高材料表面锂离子传输速率,大幅度提高材料的倍率性能和循环性能。

[0007] 其次,本发明提供正极材料的改性方法,包括以下步骤:

将前驱体材料、锂源和铈源研磨混合,得到混合物;

在氧气气氛中烧结混合物,得到内部掺杂铈、且同时具有铈的氧化物以及铈锂氧化物(LiCeO_2)的双包覆层的正极材料;

所述烧结方式为三段烧结:首先在400~500℃烧结5~20 h,然后在500~600℃下烧结5~8h,最后在800~1000℃下烧结10~24 h。

[0008] 进一步地,在部分优选实施方式中,所述锂源选自氢氧化锂、碳酸锂和硝酸锂中的至少一种。

[0009] 进一步地,在部分优选实施方式中,所述铈源为硝酸铈、氧化铈、硫酸铈中的至少一种。

[0010] 进一步地,在部分优选实施方式中,研磨时间为5~60 min。

[0011] 本发明的改性方法适用于所有的前驱体材料。

[0012] 采用三段烧结,在400~500℃的烧结过程中,铈元素与锂元素进入前驱体的晶格中,实现了Ce掺杂的过程,且Ce和Li同时作用于前驱体的晶格中,Ce可以替代过渡金属层,起到了扩宽晶格间距与稳定骨架的作用;继续在500~600℃下烧结,Ce源中的Ce转变为Ce

的氧化物,包覆在正极材料表面;然后在800~1000℃下烧结,部分Ce的氧化物与多余的残锂生成稳定的快离子导体铈锂氧化物(LiCeO₂),形成包覆在正极材料外的另一包覆层。该双包覆层可以抵抗HF的腐蚀,提高材料表面锂离子传输速率,大幅度提高材料的倍率性能和循环性能。

[0013] 与现有技术相比,本发明具有以下明显的有益效果:

(1) 选择铈源,通过控制不同的烧结温度实现铈元素的定向掺杂与合理的包覆,不增加额外的产业化设备或者工序。

[0014] (2) 直接通过一次料、三段烧结的工艺改性正极材料,改性方法简单、成本低、操作简单,适用于工业化生产。

[0015] (3) 正极材料掺杂包覆后,循环性能和倍率性能优异。

附图说明

[0016] 图1为实施例1制备得到的正极材料的SEM图。

[0017] 图2和图3为实施例1制备得到的正极材料的TEM图。

[0018] 图4为实施例1制备得到的正极材料的XRD图。

[0019] 图5为包含实施例1-3、对比例1、对比例2制备得到的正极材料的电池的循环曲线。

具体实施方式

[0020] 下面结合附图对本发明进行详细描述,本部分的描述仅是示范性和解释性,不应对本发明的保护范围有任何的限制作用。此外,本领域技术人员根据本文件的描述,可以对本文件实施例中以及不同实施例中的特征进行相应组合。

[0021] 本发明实施例所使用的化学试剂,如无特殊说明,均通过常规商业途径获得。

[0022] 实施例中涉及的前驱体材料通过以下方法制备:以摩尔比计,配制过渡金属离子的摩尔比Ni:Co:Mn=88:6:6、过渡金属离子总浓度为3 mol/L镍钴锰硫酸盐溶液,配制5 mol/L的NaOH溶液,6 mol/L的NH₃·H₂O溶液。在反应釜中加入水、NaOH溶液以及NH₃·H₂O溶液,配制反应釜底液,调节反应釜底液的pH值为10.5,氨浓度为6g/L。将配制的镍钴锰硫酸盐溶液、NaOH溶液以及NH₃·H₂O溶液并流加入反应釜底液中,进行共沉淀反应。共沉淀反应过程中控制反应体系的pH值为10.5,氨浓度为6g/L。待反应浆料的粒度D50达到3μm时,停止反应,过滤反应浆料,固相经洗涤、干燥得到前驱体Ni_{0.88}Co_{0.06}Mn_{0.06}(OH)₂。

[0023] 实施例1

以摩尔比计,按照Li:(Ni+Co+Mn)=1.05:1的比例称取1.05 mol硝酸锂、1 mol前驱体材料Ni_{0.88}Co_{0.06}Mn_{0.06}(OH)₂,称取0.01 mol硝酸铈。将硝酸锂、前驱体材料以及硝酸铈在研磨机中研磨混合。

[0024] 研磨混合后的混合物在氧气气氛中进行三段烧结:首先在450℃烧结15 h,然后在600℃下烧结8h,最后在830℃下烧结20 h,得到正极材料。

[0025] 图1为正极材料的SEM图,图2和图3为正极材料的TEM图。从图中可以看出,正极材料的粒径为2~4μm,表面具有厚度均匀的包覆层,且包覆层为两层。

[0026] 图4为正极材料的XRD图,从图中可以看出,(006)/(012)和(018)/(110)峰明显分裂,表明了有序的层状结构的存在,也可说明掺杂与包覆对材料的本体并没有产生明显影

响。

[0027] 实施例2

以摩尔比计,按照Li:(Ni+Co+Mn)=1.1:1的比例称取1.1 mol氢氧化锂、1 mol前驱体材料 $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.06}(\text{OH})_2$,称取0.02mol氧化铈。将氢氧化锂、前驱体材料以及氧化铈在研磨机中研磨混合。

[0028] 研磨混合后的混合物在氧气气氛中进行三段烧结:首先在500℃烧结10 h,然后在600℃下烧结8h,最后在810℃下烧结18 h,得到正极材料。

[0029] 实施例3

以摩尔比计,按照Li:(Ni+Co+Mn)=1.2:1的比例称取0.6 mol碳酸锂、1 mol前驱体材料 $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.06}(\text{OH})_2$,称取0.03 mol硝酸铈。将碳酸锂、前驱体材料以及硝酸铈在研磨机中研磨混合。

[0030] 研磨混合后的混合物在氧气气氛中进行三段烧结:首先在480℃烧结12 h,然后在600℃下烧结10h,最后在820℃下烧结16 h,得到正极材料。

[0031] 对比例1

以摩尔比计,按照Li:(Ni+Co+Mn)=1.05:1的比例称取1.05mol硝酸锂、1 mol前驱体材料 $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.06}(\text{OH})_2$ 。将硝酸锂、前驱体材料在研磨机中研磨混合。

[0032] 研磨混合后的混合物在氧气气氛中进行三段烧结:首先在450℃烧结15 h,然后在600℃下烧结8h,最后在830℃下烧结20 h,得到正极材料。

[0033] 对比例2

以摩尔比计,按照Li:(Ni+Co+Mn)=1.05:1的比例称取1.05 mol硝酸锂、1 mol前驱体材料 $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.06}(\text{OH})_2$,称取0.01 mol硝酸铈。将硝酸锂、前驱体材料以及硝酸铈在研磨机中研磨混合。

[0034] 研磨混合后的混合物在氧气气氛中进行烧结:在950℃烧结24 h,得到正极材料。

[0035] 将实施例1-3、对比例1、对比例2得到的正极材料分别按照本领域的常规方法组装成扣式电池。测试扣式电池的循环性能,结果如图5所示。从图中可以看出:包含实施例1制备得到的正极材料的电池在2.75~4.3V电压范围内,1C倍率下,首次放电克容量达190.82mAh/g,1C下循环200圈,容量为151.38mAh/g,容量保持率达78.8%;包含实施例2制备得到的正极材料的电池在2.75~4.3V电压范围内,1C倍率下,首次放电克容量达190.8mAh/g,1C下循环200圈,容量为163.2 mAh/g,容量保持率达85.5 %;包含实施例3制备得到的正极材料的电池在2.75~4.3V电压范围内,1C倍率下,首次放电克容量达189.3mAh/g,1C下循环200圈,容量仍为140.15 mAh/g,容量保持率达74.0%;包含对比例1得到的正极材料的电池在2.75~4.3V电压范围内,1C倍率下,首次放电克容量达190.2mAh/g,1C下循环200圈,容量为107.8 mAh/g,容量保持率达56.7%;包含对比例2得到的正极材料的电池1C倍率下,首次放电克容量达189.6mAh/g,1C下循环200圈,容量为118.8 mAh/g,容量保持率达62.7%。

[0036] 可见,实施例1-3制备得到的正极材料使得电池具有更高的容量保持率,循环性能优异。

[0037] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,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,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

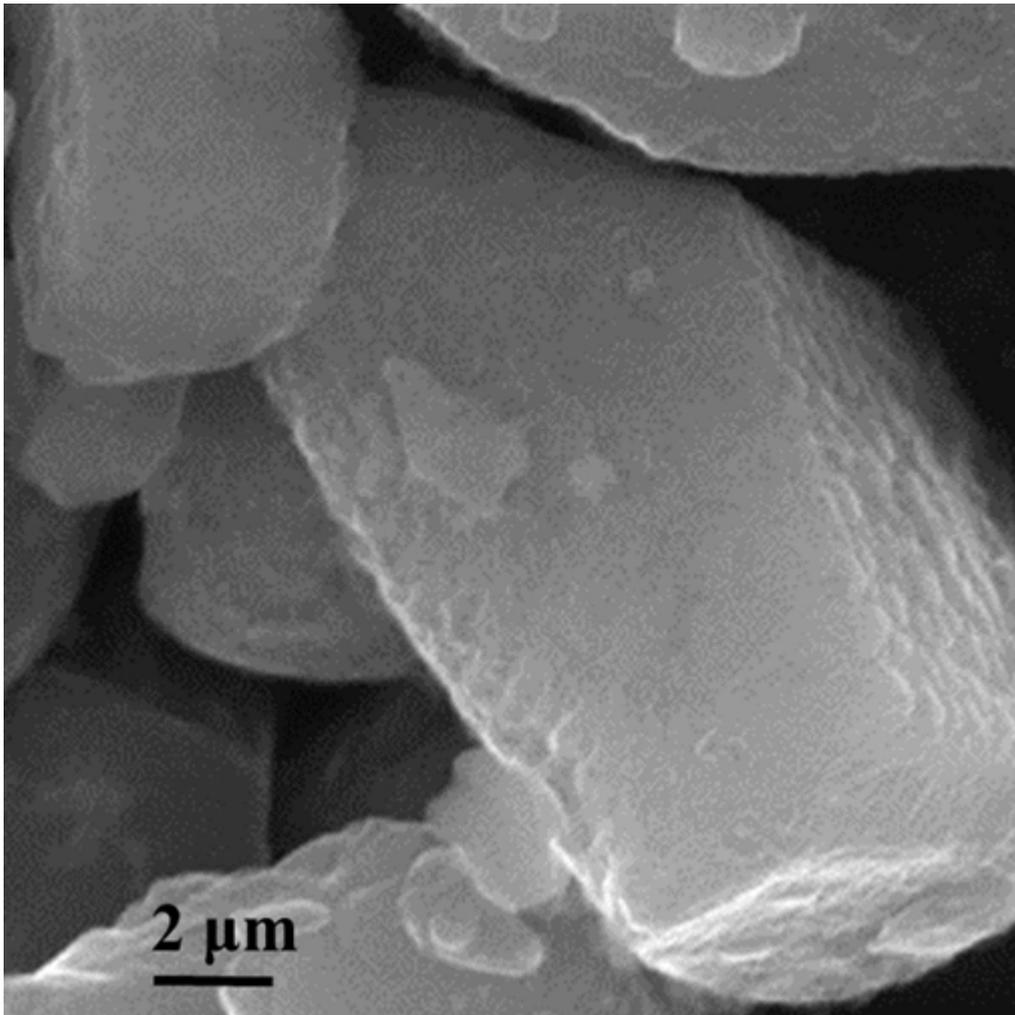


图1

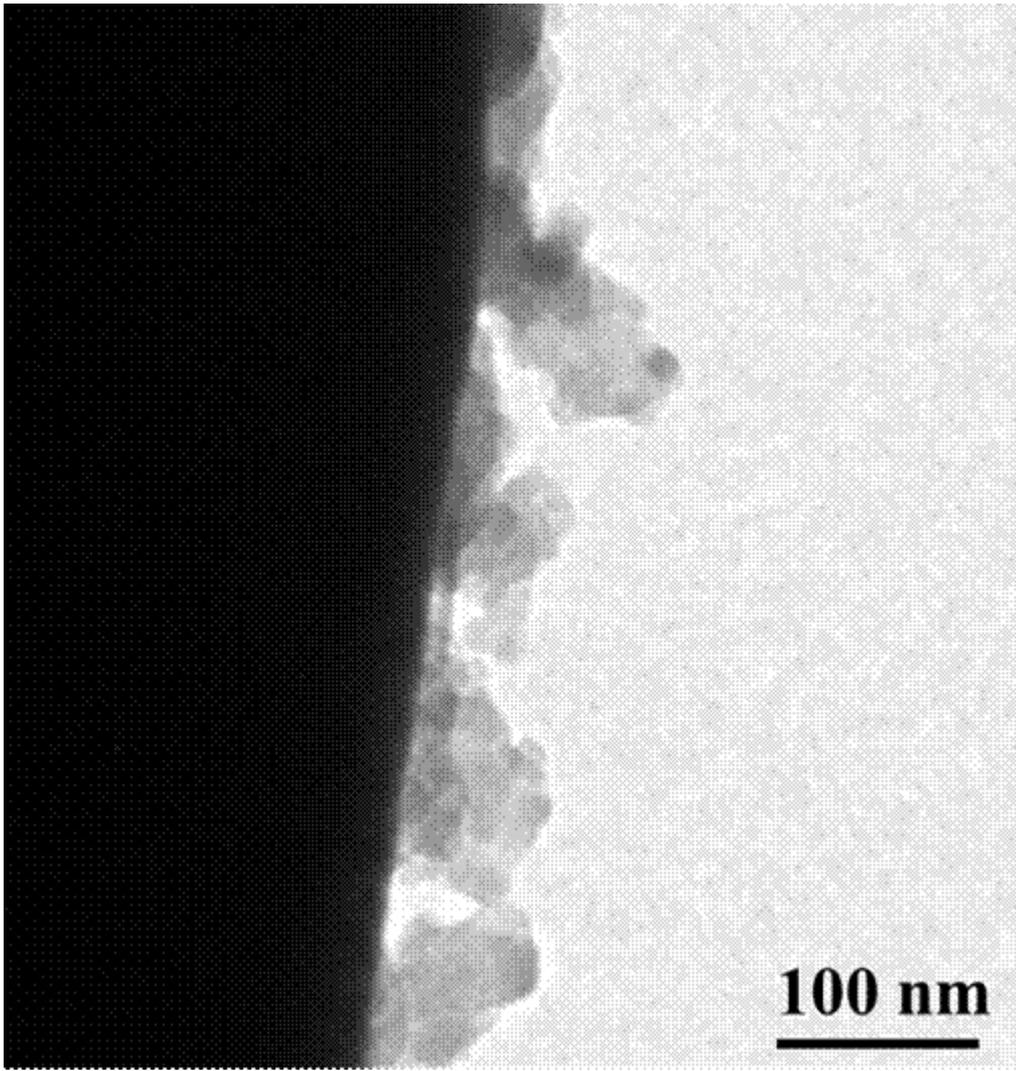


图2

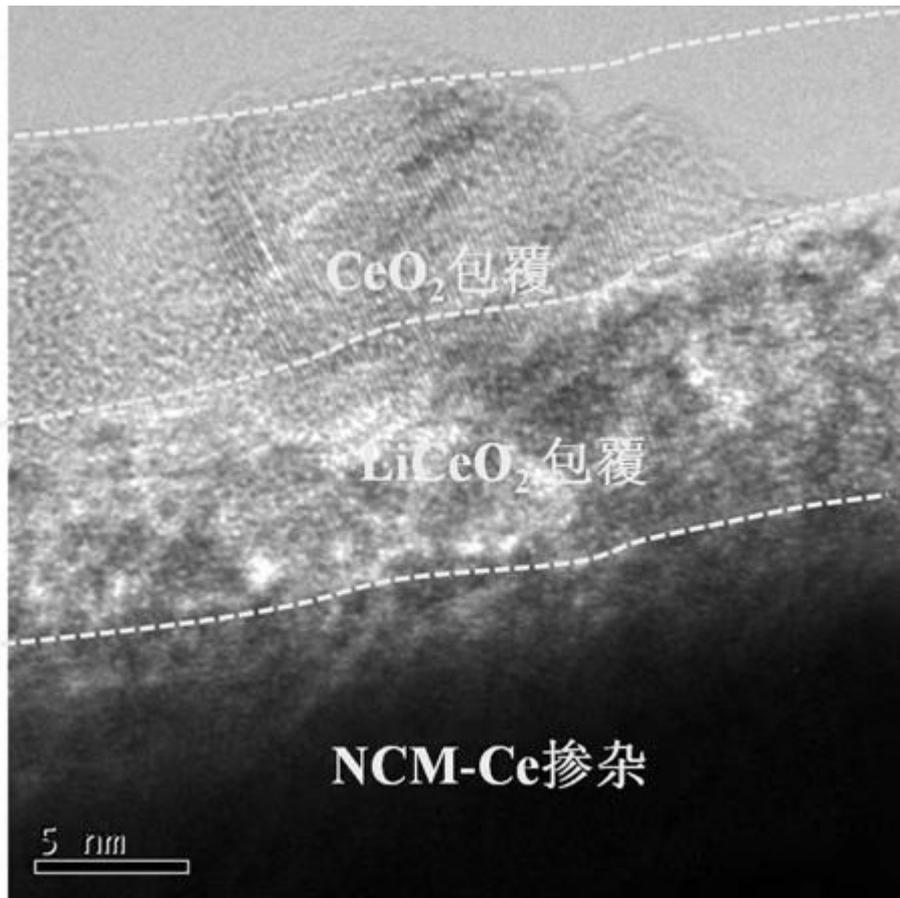


图3

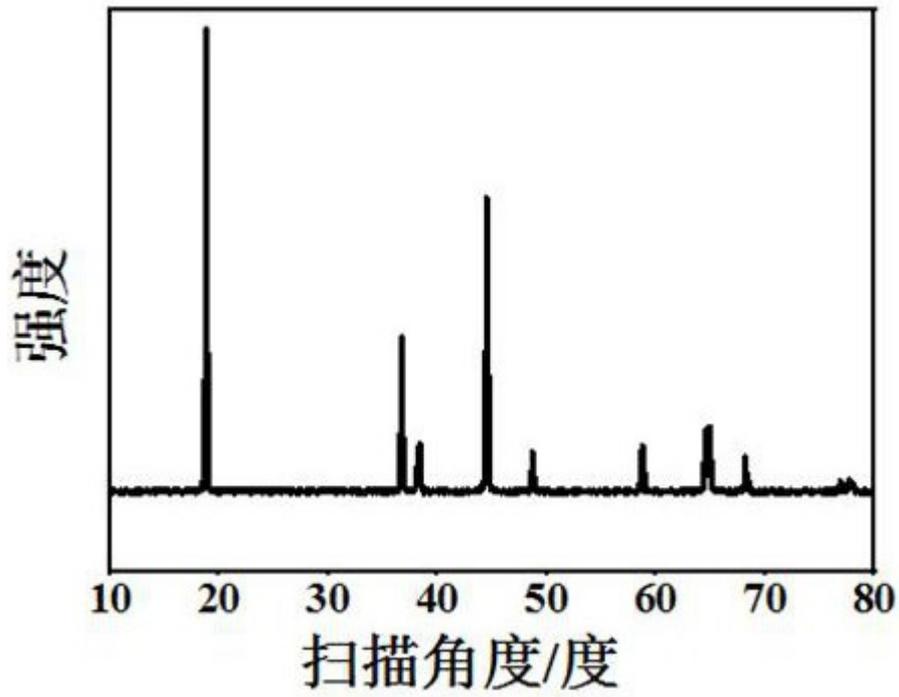


图4

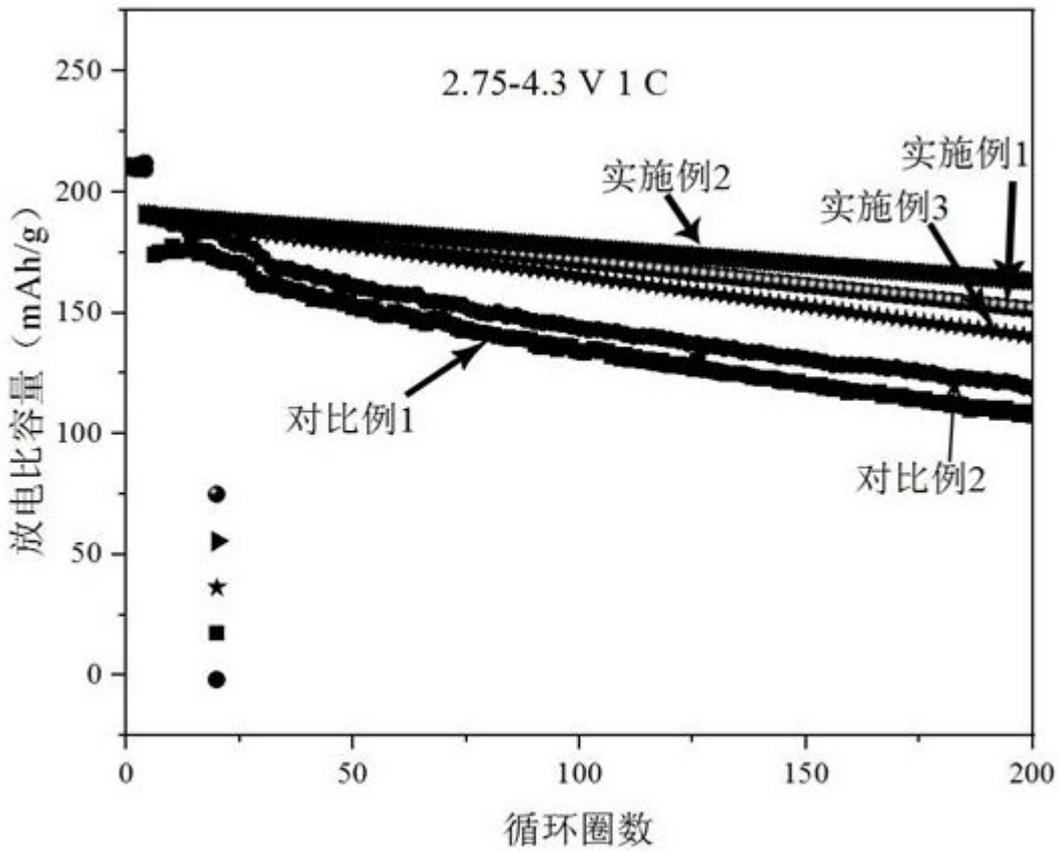


图5