



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115043442 A

(43) 申请公布日 2022. 09. 13

(21) 申请号 202210900439.4

(22) 申请日 2022.07.28

(71) 申请人 中南大学

地址 410012 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

(72) 发明人 吴飞翔 周金伟 褚宇航

(74) 专利代理机构 北京天盾知识产权代理有限公司 11421

专利代理师 李琼芳

(51) Int. Cl.

C01G 53/00 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

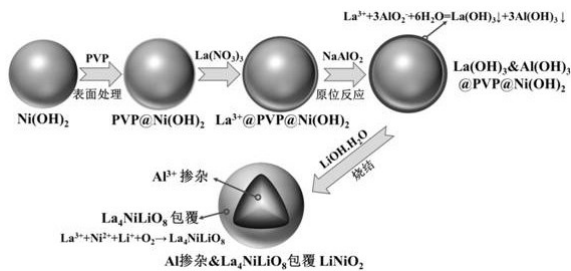
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

铝掺杂和镧镍锂的氧化物包覆的正极材料、前驱体及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于锂离子电池材料技术领域,公开了Al掺杂和La₄NiLiO₈包覆的正极材料、前驱体及其制备方法。本发明通过表面活性剂调控正极材料前驱体的表面状态,使La³⁺和AlO₂⁻在表面发生原位反应,产生La(OH)₃和Al(OH)₃沉淀,得到均匀包覆La(OH)₃和Al(OH)₃的正极材料前驱体。而后搭配锂源进行烧结,得到Al掺杂和La₄NiLiO₈包覆的镍系多元正极材料。本发明工艺流程简单,成本低,适用于大规模工业化生产。



1. 一种正极材料的前驱体,其特征在于,包括 $\text{Ni}_x\text{M}_{1-x}(\text{OH})_2$ 基体,以及基体表面均匀包覆的镧和铝的氢氧化物;其中, $0.30 \leq x \leq 1$,M为Co、Mn、Al、Mg、Ti、Fe、V、B、W中的一种或两种以上。

2. 一种如权利要求1所述的正极材料的前驱体的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤S1,将 $\text{Ni}_x\text{M}_{1-x}(\text{OH})_2$ 基体和阴离子表面活性剂加入水中形成悬浊液;

步骤S2,向步骤S1所述的悬浊液中加入镧盐,搅拌一段时间后,加入铝酸盐溶液,反应结束后陈化一段时间后得到浆料;

步骤S3,将步骤S2所述的浆料固液分离,洗涤、烘干固相,得到前驱体。

3. 一种如权利要求1所述的正极材料的前驱体材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤S1,将 $\text{Ni}_x\text{M}_{1-x}(\text{OH})_2$ 基体和阳离子表面活性剂加入水中形成悬浊液;

步骤S2,向步骤S1所述的悬浊液中加入铝酸盐,搅拌一段时间后,加入镧盐溶液,反应结束后陈化一段时间后得到浆料;

步骤S3,将步骤S2所述的浆料固液分离,洗涤、烘干固相,得到前驱体。

4. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述阴离子表面活性剂选自PVP、聚丙烯酰胺、脂肪酸盐、磺酸盐中的一种或两种以上;所述阴离子表面活性剂的加入量为 $\text{Ni}_x\text{M}_{1-x}(\text{OH})_2$ 基体质量的1%~5%。

5. 如权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述阳离子表面活性剂选自胺盐型、季铵盐型、杂环型、噁盐型阳离子表面活性剂中的一种或两种以上;所述阳离子表面活性剂的加入量为 $\text{Ni}_x\text{M}_{1-x}(\text{OH})_2$ 基体质量的1%~5%。

6. 如权利要求2或3所述的制备方法,其特征在于,所述镧盐为硝酸镧、氯化镧、醋酸镧中的一种或两种以上;所述镧盐的加入量为 $\text{Ni}_x\text{M}_{1-x}(\text{OH})_2$ 基体的摩尔量的0.5%~5%。

7. 如权利要求2或3所述的制备方法,其特征在于,所述铝酸盐为铝酸钾、铝酸钠的一种或两种;所述铝酸盐溶液的浓度为0.5~2mol/L;所述铝酸盐的用量遵循 AlO_2^- 和 La^{3+} 的摩尔量之比为(3~5):1;所述铝酸盐溶液的加入速度为0.03~6 ml/min。

8. 一种正极材料,其特征在于,由权利要求1所述的前驱体和锂源混合后烧结得到。

9. 如权利要求8所述的正极材料,其特征在于,所述烧结的气氛的氧气浓度为21~100%。

10. 如权利要求9所述的正极材料,其特征在于,所述烧结工艺为:在450~500℃预烧结1~5小时,然后在650~900℃烧结10~20小时;或者在700~1000℃烧结12~25小时。

铝掺杂和镧镍锂的氧化物包覆的正极材料、前驱体及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池材料技术领域,具体涉及锂离子电池正极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 不可再生的化石燃料过度使用以及带来的环境问题让人们认识到可再生的清洁能源的重要性。锂离子电池是一种清洁的储能系统,在现今流行清洁能源的时代显得尤为重要。在整个锂离子电池元件中,正极材料占据了半壁江山。可以说,正极材料的性能决定着整个电池系统的性能。其中又以有着高比容量和价格低廉的镍系正极材料最为火爆,但其也面临着诸多问题。如阳离子混排,界面副反应,结构坍塌,裂纹的产生等。掺杂和包覆是最常用的用于解决镍系正极材料所面临的一系列问题的两个手段,但现有的掺杂和包覆都是单步进行,流程长且工艺复杂。因此,通过简单的方法实现短流程对镍系多元正极材料进行掺杂和包覆就显得尤为重要。

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Al掺杂和 $\text{La}_4\text{NiLiO}_8$ 包覆的正极材料、前驱体及其制备方法,通过同时实现镍系多元正极材料的掺杂和包覆,提升正极材料的界面稳定性,减少副反应的发生,稳定材料结构,最终提升电池电化学性能,延长电池寿命。

[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,本发明提供一种正极材料的前驱体,包括 $\text{Ni}_x\text{M}_{1-x}(\text{OH})_2$ 基体,以及基体表面均匀包覆的镧和铝的氢氧化物;其中, $0.30 \leq x \leq 1$,M为Co、Mn、Al、Mg、Ti、Fe、V、B、W中的一种或两种以上。

[0006] 其次,本发明提供上述正极材料的前驱体的制备方法,包括以下步骤:

步骤S1,将 $\text{Ni}_x\text{M}_{1-x}(\text{OH})_2$ 基体和阴离子表面活性剂加入水中形成悬浊液;

步骤S2,向步骤S1所述的悬浊液中加入镧盐,搅拌一段时间后,加入铝酸盐溶液,陈化后得到浆料;

步骤S3,将步骤S2所述的浆料固液分离,洗涤、烘干固相,得到前驱体。

[0007] 基于同样的发明构思,本发明提供上述正极材料的前驱体材料的另一制备方法,包括以下步骤:

步骤S1,将 $\text{Ni}_x\text{M}_{1-x}(\text{OH})_2$ 基体和阳离子表面活性剂加入水中形成悬浊液;

步骤S2,向步骤S1所述的悬浊液中加入铝酸盐,搅拌一段时间后,加入镧盐溶液,反应结束后陈化一段时间后得到浆料;

步骤S3,将步骤S2所述的浆料固液分离,洗涤、烘干固相,得到前驱体。

[0008] 进一步地,在上述制备方法的部分优选实施方式中,所述阴离子表面活性剂选自

PVP、聚丙烯酰胺、脂肪酸盐、磺酸盐中的一种或两种以上。

[0009] 作为优选,所述阴离子表面活性剂的加入量为 $\text{Ni}_x\text{M}_{1-x}(\text{OH})_2$ 基体质量的1%~5%。

[0010] 进一步地,在上述制备方法的部分优选实施方式中,所述阳离子表面活性剂选自胺盐型、季铵盐型、杂环型、嘧啶型阳离子表面活性剂中的一种或两种以上。

[0011] 作为优选,所述阳离子表面活性剂的加入量为 $\text{Ni}_x\text{M}_{1-x}(\text{OH})_2$ 基体质量的1%~5%。

[0012] 进一步地,在上述制备方法的部分优选实施方式中,所述镧盐为硝酸镧、氯化镧、醋酸镧中的一种或两种以上。

[0013] 作为优选,所述镧盐的加入量为 $\text{Ni}_x\text{M}_{1-x}(\text{OH})_2$ 基体的摩尔量的0.5%~5%。

[0014] 进一步地,在上述制备方法的部分优选实施方式中,所述铝酸盐为铝酸钾、铝酸钠的一种或两种。

[0015] 作为优选,所述铝酸盐溶液的浓度为0.5~2mol/L。

[0016] 作为优选,所述铝酸盐的用量遵循 AlO_2^- 和 La^{3+} 的摩尔量之比为(3~5):1。

[0017] 作为优选,所述铝酸盐溶液的加入速度为0.03~6 ml/min。

[0018] 进一步地,在上述制备方法的部分优选实施方式中,所述陈化时间为1~12小时。

[0019] 此外,本发明提供一种正极材料,由上述前驱体或者制备方法制备得到的前驱体和锂源混合后烧结得到。

[0020] 作为优选,所述烧结的气氛的氧气浓度为21~100%。

[0021] 作为优选,所述烧结工艺为:在450~500°C预烧结1~5小时,然后在650~900°C烧结10~20小时;或者在700~1000°C烧结12~25小时。

[0022] 本发明通过表面活性剂调控正极材料前驱体的表面状态,使 La^{3+} 和 AlO_2^- 在表面发生原位反应,产生 $\text{La}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀,得到均匀包覆 $\text{La}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的正极材料前驱体。而后搭配锂源进行烧结,得到Al掺杂和 $\text{La}_4\text{NiLiO}_8$ 包覆的镍系多元正极材料。Al掺杂在Ni的位点,这可以抑制阳离子混排,提升材料结构稳定性。 La 、 Li 同Ni通过外延生长的方式得到的 $\text{La}_4\text{NiLiO}_8$ 包覆层可以极大程度减小界面副反应,减小过渡金属的溶解,最终提升正极材料的电化学性能。这种同时实现Al掺杂和 $\text{La}_4\text{NiLiO}_8$ 包覆的方法有着极短的流程,极简便的操作,可以大幅降低正极材料制备的成本。此外,这种既掺杂又包覆的内外兼修的改性策略使镍系多元正极材料显示出优异的电化学性能,较长的电池寿命。

[0023] 与现有技术相比,本发明具有以下明显的有益技术效果:

(1) 工艺流程简单,成本低,适用于大规模工业化生产。

[0024] (2) 工厂现有的生产线可用于生产本发明所述的前驱体和正极材料,不用额外增加设备,也无需对生产线做出过多改变。

[0025] (3) 制备得到的正极材料可以进一步提高电池的能量密度,并降低电池成本。

附图说明

[0026] 图1为本发明制备前驱体和正极材料的过程示意图。

[0027] 图2为本发明实施例1制备得到的前驱体SEM图

图3为本发明实施例1制备得到的正极材料SEM图。

[0028] 图4为本发明实施例1制备得到的正极材料的XRD图。

[0029] 图5为包含本发明实施例1制备得到的正极材料的电池的电化学性能图。

具体实施方式

[0030] 为了便于理解本发明,下文将结合说明书附图和较佳的实施例对本发明做更全面、细致地描述,但本发明的保护范围并不限于以下具体实施例。

[0031] 除非另有定义,下文中所使用的所有专业术语与本领域技术人员通常理解的含义相同。本文中所使用的专业术语只是为了描述具体实施例的目的,并不是旨在限制本发明的保护范围。

[0032] 除非另有特别说明,本发明中用到的各种原材料、试剂、仪器和设备等均可通过市场购买得到或者可通过现有方法制备得到。

[0033] 如图1所示,在制备前驱体的过程中,先用表面活性剂调控正极材料前驱体的表面状态,使 La^{3+} 和 AlO_2^- 在表面发生原位反应,产生 $\text{La}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀,得到均匀包覆 $\text{La}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的正极材料前驱体。而后搭配锂源进行烧结,得到Al掺杂和 $\text{La}_4\text{NiLiO}_8$ 包覆的镍系多元正极材料。

[0034] 实施例1

本实施例包括以下步骤:

S1:取10g的球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 前驱体和0.3g的PVP阴离子表面活性剂,加入到50ml去离子水中搅拌1h形成悬浊液;

S2:向S1的悬浊液中加入0.3871g硝酸镧水合物,继续搅拌1h,得到料液;

S3:向S2中的料液中以0.5ml/min的流速加入20ml的铝酸钠溶液(浓度为1mol/L),加完后继续陈化4h后得到复合前驱体;

S4:用去离子水多次洗涤复合前驱体,抽滤后,将复合前驱体置于真空烘箱中干燥,干燥温度为150℃,干燥时间为10小时;

S5:按Ni、Al元素物质的量之和与Li元素物质的量比为1:1.03的比例,将干燥后的复合前驱体与锂源 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 均匀混合,在高纯氧的环境下,以500℃的温度预烧结4小时,再以700℃的温度烧结15小时得到所述Al掺杂和 $\text{La}_4\text{NiLiO}_8$ 包覆的镍系多元正极材料。

[0035] 图2是步骤S4得到的前驱体的SEM图,从图中可以看出,球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 表面含有均匀包覆的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{La}(\text{OH})_3$ 。

[0036] 图3是步骤S5得到的正极材料的SEM图,从图中可以看出,正极材料由2~20微米的二次球组成,球体表面由近300纳米的一次球组成。

[0037] 图4为实施例1合成的正极材料的XRD图。可以看出,由于Al的掺杂,正极材料的峰相对标准 LiNiO_2 的峰整体向小角度偏移了。此外,在20-35度之间,观察到了 $\text{La}_4\text{NiLiO}_8$ 的几个特征峰,表明在材料表面成功包覆了一层 $\text{La}_4\text{NiLiO}_8$ 。也能确定,本发明提供的方法能够同时实现Al掺杂和 $\text{La}_4\text{NiLiO}_8$ 的包覆。

[0038] 将实施例1合成的Al掺杂和 $\text{La}_4\text{NiLiO}_8$ 包覆的正极材料搭配导电剂乙炔黑和粘结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)制得正极极片,而后匹配锂金属负极进行半电池组装,测试其电化学性能。

[0039] 同时,将市售的 LiNiO_2 搭配导电剂乙炔黑和粘结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)制得正极极片,而后匹配锂金属负极进行半电池组装,测试其电化学性能。

[0040] 图5为上述两类半电池的充放电循环图。通过图5可以看出,在1C的倍率充放电下,截止电压为2.8~4.3V的情况下循环100圈,包含实施例1合成的Al掺杂和 $\text{La}_4\text{NiLiO}_8$ 包覆的正

极材料的半电池放电比容量保持在146.3 mAh/g以上,包含市售LiNiO₂的半电池循环30圈后容量就只有94.5 mAh/g,说明实施例1中的Al掺杂和La₄NiLiO₈包覆的镍系多元正极材料展现出优异的电化学性能,有潜力作为下一代锂电池正极材料。

[0041] 实施例2

本实施例包括以下步骤:

S1:取5g的球形Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)₂三元前驱体和0.3g的聚丙烯酰胺阴离子表面活性剂,加入到30ml去离子水中搅拌1h形成悬浊液;

S2:向S1中的悬浊液中加入0.2513g氯化镧水合物,继续搅拌1h,得到料液;

S3:向S2中的料液中以0.1ml/min的流速加入15ml的铝酸钾溶液(浓度为0.8mol/L),加完后继续陈化3h后得到复合前驱体;

S4:用去离子水多次洗涤复合前驱体,抽滤后,将复合前驱体至于真空烘箱中干燥,干燥温度为80℃,干燥时间为15小时;

S5:按Ni、Co、Mn、Al元素物质的量之和与Li元素物质的量比为1:1.03的比例,将干燥后的复合前驱体与锂源LiOH·H₂O均匀混合,在高纯氧的环境下,以480℃的温度预烧结5小时,再以720℃的温度烧结12小时得到所述Al掺杂和La₄NiLiO₈包覆的镍系多元正极材料。

[0042] 实施例3

本实施例包括以下步骤:

S1:取25g的球形Ni_{0.9}Co_{0.1}(OH)₂前驱体和1g的十八烷基二甲基苄基氯化铵阳离子表面活性剂,加入到100ml去离子水中搅拌1h形成悬浊液;

S2:向S1中的悬浊液中加入0.5142g铝酸钠水合物,继续搅拌1h;

S3:向S2中的料液中以0.3ml/min的流速加入50ml的硝酸镧溶液(浓度为1.5mol/L),加完后继续陈化5h后得到复合前驱体;

S4:用去离子水多次洗涤复合前驱体,抽滤后,将复合前驱体置于真空烘箱中干燥,干燥温度为100℃,干燥时间为10小时;

S5:按Ni、Co、Al元素物质的量之和与Li元素物质的量比为1:1.05的比例,将干燥后的复合前驱体与锂源LiOH·H₂O均匀混合,在高纯氧的环境下,以480℃的温度预烧结6小时,再以700℃的温度烧结15小时得到所述Al掺杂和La₄NiLiO₈包覆的镍系多元正极材料。

[0043] 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。

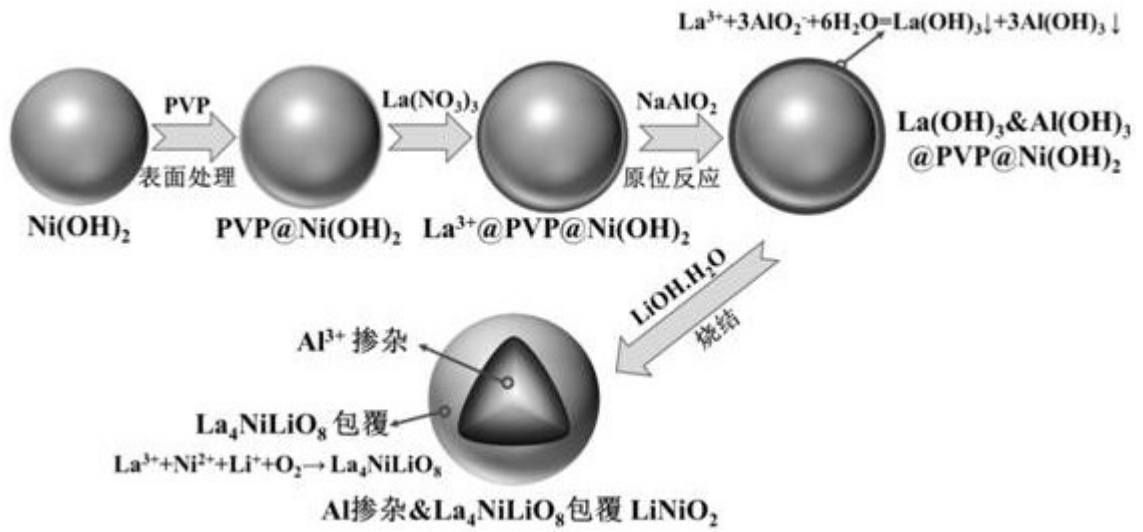


图1

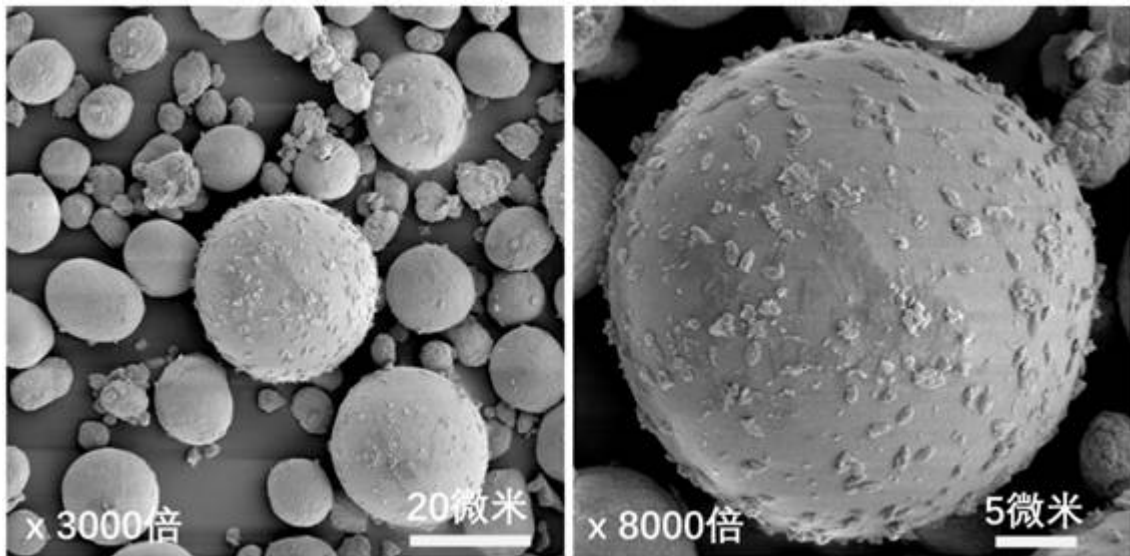


图2

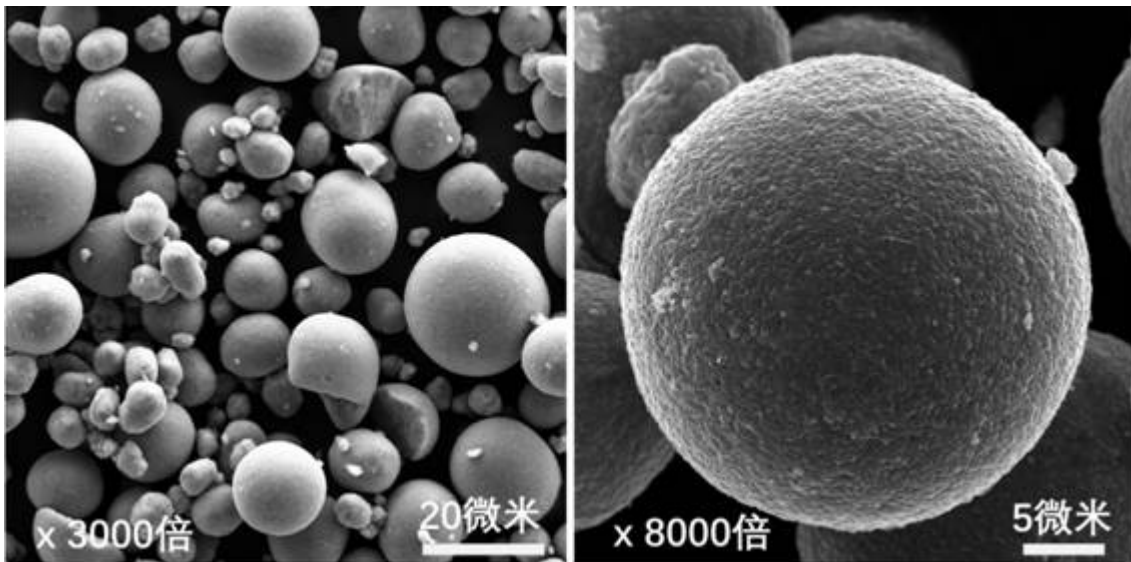


图3

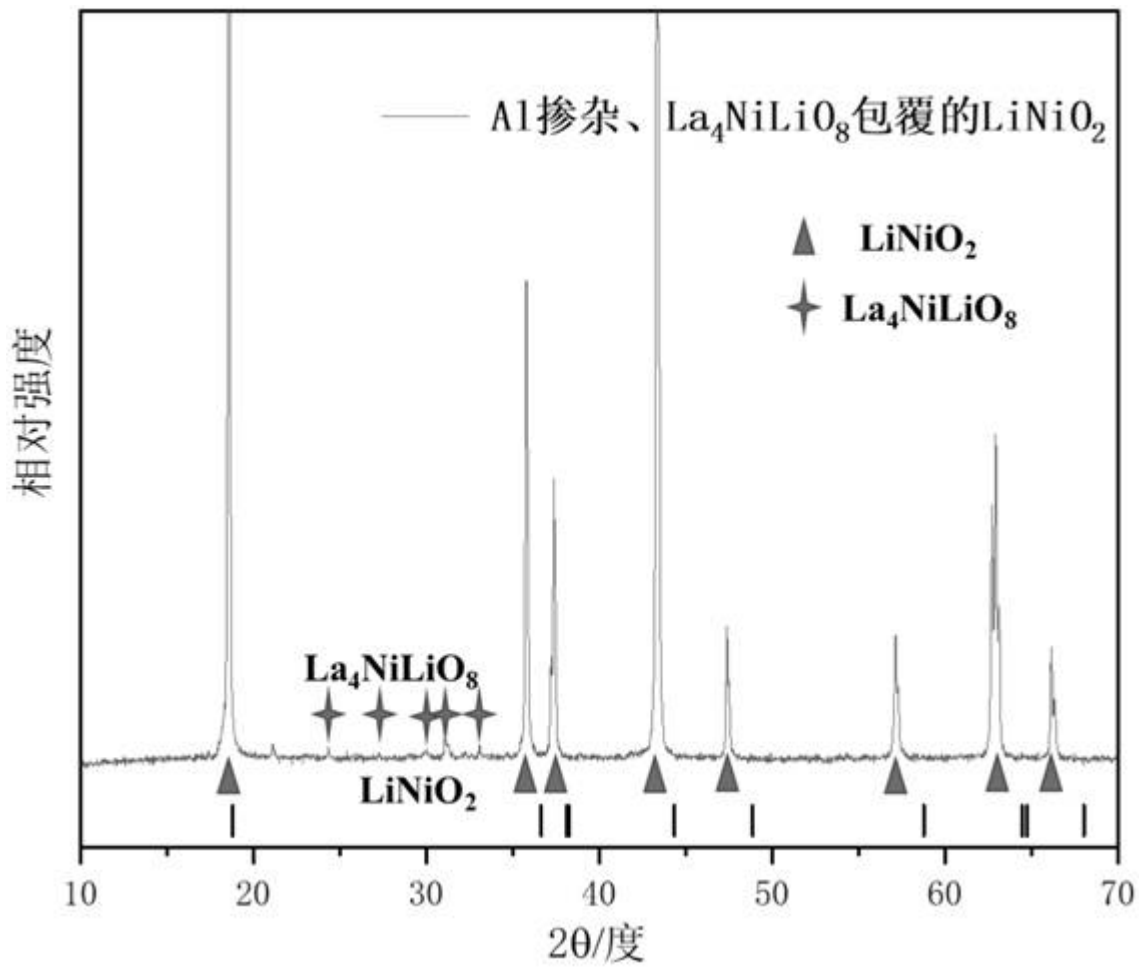


图4

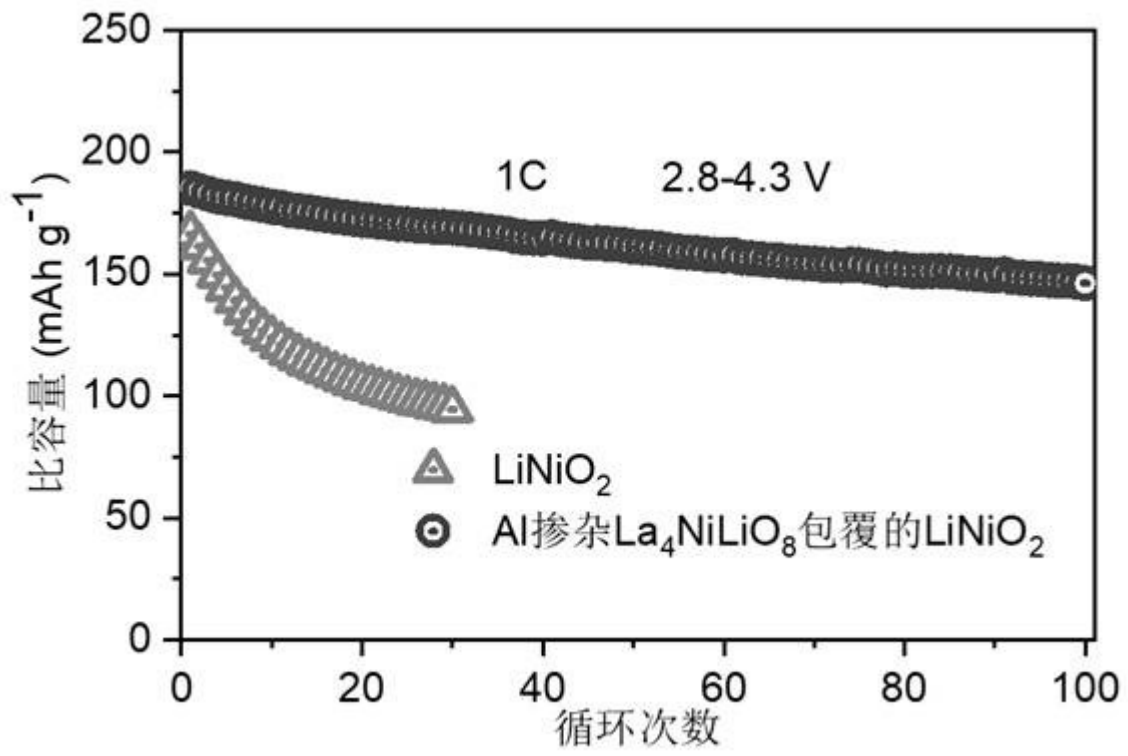


图5