



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115036494 A

(43) 申请公布日 2022.09.09

(21) 申请号 202210898735.5

(22) 申请日 2022.07.28

(71) 申请人 苏州相滨新材料科技有限公司  
地址 215000 江苏省苏州市相城区元和街  
道聚茂街185号活力商务广场D栋10层  
1002-10工位

(72) 发明人 刘睿

(74) 专利代理机构 苏州吴韵知识产权代理事务  
所(普通合伙) 32364  
专利代理师 王莉

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

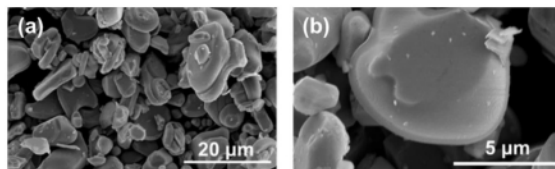
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种包覆锂铝钛氧化物的钴酸锂正极材料的制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种包覆锂铝钛氧化物的钴酸锂正极材料的制备方法,包括以下步骤:1)将单宁酸加入缓冲溶液并超声溶解,之后将钴酸锂加入缓冲溶液中,超声分散,搅拌,离心,洗涤,洗至中性,烘干,得到单宁酸预处理的钴酸锂正极材料;2)将预处理的钴酸锂正极材料分散于无水异丙醇中,之后依次加入钛酸四丁酯乙醇溶液、Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>乙醇溶液以及LiNO<sub>3</sub>乙醇溶液,室温搅拌后升温,并加热至乙醇完全挥发得到混合物,然后将收集的混合物在管式炉中进行烧结,即得到所述锂铝钛氧化物包覆改性钴酸锂正极材料。本发明钴酸锂正极材料基体表面均匀的锂铝钛氧化物包覆层能够阻止电极与电解液之间的反应,防止钴酸锂正极材料基体的容量衰减或循环性能恶化的现象。



1. 一种包覆锂铝钛氧化物的钴酸锂正极材料的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

1) 单宁酸预处理钴酸锂正极材料:

将单宁酸加入缓冲溶液并超声溶解,之后将钴酸锂缓慢加入缓冲溶液中,超声分散,搅拌,离心,洗涤,去除杂质,洗至中性,烘干,得到单宁酸预处理的钴酸锂正极材料;

2) 锂铝钛氧化物包覆改性钴酸锂正极材料:

将预处理的钴酸锂正极材料分散于无水异丙醇中,之后依次加入钛酸四丁酯乙醇溶液、 $Al(NO_3)_3$ 乙醇溶液以及 $LiNO_3$ 乙醇溶液,室温搅拌后升温,并加热至乙醇完全挥发得到混合物,然后将收集的混合物在管式炉中进行烧结,即得到所述锂铝钛氧化物包覆改性钴酸锂正极材料。

2. 根据权利要求1所述的包覆锂铝钛氧化物的钴酸锂正极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤1)中的单宁酸的浓度为1-5mg/mL。

3. 根据权利要求1所述的包覆锂铝钛氧化物的钴酸锂正极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤1)中的缓冲溶液为Tris-HCl缓冲溶液,该缓冲溶液的pH值为7.4-8.5,浓度为0.1-1M。

4. 根据权利要求1所述的包覆锂铝钛氧化物的钴酸锂正极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤1)中的钴酸锂的浓度为5-25mg/mL。

5. 根据权利要求1所述的包覆锂铝钛氧化物的钴酸锂正极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤1)中的搅拌温度为20-35℃,搅拌时间为2-8h。

6. 根据权利要求1所述的包覆锂铝钛氧化物的钴酸锂正极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤2)中的钛酸四丁酯乙醇溶液、 $Al(NO_3)_3$ 乙醇溶液以及 $LiNO_3$ 乙醇溶液用量比为1:1-2:1-2。

7. 根据权利要求1所述的包覆锂铝钛氧化物的钴酸锂正极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤2)中的室温搅拌时间为20-60min。

8. 根据权利要求1所述的包覆锂铝钛氧化物的钴酸锂正极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤2)中的烧结参数为:空气氛围、升温速率为2-10℃/min,300-500℃焙烧1-2h,之后升温至600-800℃焙烧2-6h。

## 一种包覆锂铝钛氧化物的钴酸锂正极材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及属于锂离子电池技术领域,尤其涉及一种包覆锂铝钛氧化物的 钴酸锂正极材料的制备方法。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池凭借着高能量密度、高功率密度、高库伦效率、环境友好以及 自放电小等优势取得了迅速的发展,现已在3C数码电池和电动车等领域有了广 泛的应用。正极材料是锂离子电池的核心部分,它的种类涵盖了钴酸锂、磷酸 铁锂和三元材料等;其中钴酸锂具有较高的比容量、能量密度和功率密度。然 而钴酸锂的电化学性能、热稳定性和结构稳定性仍需进一步提高,尤其是在高 温以及高电压测试环境下。随着充电电压的提高,这些问题显得尤为突出,严 重限制了材料的发展和应用。随着技术的发展,人们对锂离子电池的续航能力 要求越来越高,发展高能量密度(质量能量密度和体积能量密度)锂电池成 为关键。提高锂电池的充电电压,可以同时提高锂电池的质量能量密度和体积能量密度, 还可以降低锂电池的成本,成为人们研究的热点。

[0003] 当锂电池电压升高,正极材料会和电池中的电解液发生反应,影响锂电池 的性能,从正极材料方面看,与电解液反应的机理,主要是电解液首先有痕量 水反应生成氢氟酸,继而氢氟酸与钴酸锂表面残余的碳酸锂反应生成氟化锂, 随着充放电次数增多,产生的氟化锂越来越多,而氟化锂不具有电化学活性, 沉积并富集在钴酸锂表面,使得电池界面电荷转移阻抗不断增加,降低了循环 性能,因此表面不含有残余碳酸锂的钴酸锂是用于高电压锂离子电池正极材料 的必要条件。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服现有技术中存在的不足,提供一种包覆锂铝钛氧化 物的钴酸锂正极材料的制备方法,能够形成厚度均匀的包覆层,从而改善锂离 子电池性能;表面包覆可以在首次充电过程中保护氧空位,提高首次放电容量; 有效抑制材料表面和电解液副反应,减少锂离子消耗和过渡金属离子溶解,提 高其循环性能,本发明的锂离子导体材料锂铝钛氧化物(LiAlTiO)包覆不仅可以 缓解活性电极材料被电解液腐蚀,还自主构建了锂离子通道,加速电极界面电 荷交换,提高电极材料的电化学性能。

[0005] 本发明采用的技术方案是:

[0006] 一种包覆锂铝钛氧化物的钴酸锂正极材料的制备方法,其中:包括以下步 骤:

[0007] 1) 单宁酸预处理钴酸锂正极材料:

[0008] 将单宁酸加入缓冲溶液并超声溶解,之后将钴酸锂缓慢加入缓冲溶液中, 超声分散,搅拌,离心,洗涤,去除杂质,洗至中性,烘干,得到单宁酸预处 理的钴酸锂正极材料,钴酸锂简称 $\text{LiCoO}_2$ ;

[0009] 2) 锂铝钛氧化物包覆改性钴酸锂正极材料:

[0010] 将预处理的钴酸锂正极材料分散于无水异丙醇中,之后依次加入钛酸四丁 酯乙

醇溶液、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 乙醇溶液以及 $\text{LiNO}_3$ 乙醇溶液,室温搅拌后升温,并加热至乙醇完全挥发得到混合物,然后将收集的混合物在管式炉中进行烧结,即得到所述锂铝钛氧化物包覆改性钴酸锂正极材料。

[0011] 优选的是,所述的包覆锂铝钛氧化物的钴酸锂正极材料的制备方法,其中:所述步骤1)中的单宁酸的浓度为1-5mg/mL。

[0012] 优选的是,所述的包覆锂铝钛氧化物的钴酸锂正极材料的制备方法,其中:所述步骤1)中的缓冲溶液为Tris-HCl缓冲溶液,该缓冲溶液的pH值为7.4-8.5,浓度为0.1-1M。

[0013] 优选的是,所述的包覆锂铝钛氧化物的钴酸锂正极材料的制备方法,其中:所述步骤1)中的钴酸锂的浓度为5-25mg/mL。

[0014] 优选的是,所述的包覆锂铝钛氧化物的钴酸锂正极材料的制备方法,其中:所述步骤1)中的搅拌温度为20-35℃,搅拌时间为2-8h。

[0015] 优选的是,所述的包覆锂铝钛氧化物的钴酸锂正极材料的制备方法,其中:所述步骤2)中的钛酸四丁酯乙醇溶液、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 乙醇溶液以及 $\text{LiNO}_3$ 乙醇溶液用量比为1:1-2:1-2。

[0016] 优选的是,所述的包覆锂铝钛氧化物的钴酸锂正极材料的制备方法,其中:所述步骤2)中的室温搅拌时间为20-60min。

[0017] 优选的是,所述的包覆锂铝钛氧化物的钴酸锂正极材料的制备方法,其中:所述步骤2)中的烧结参数为:空气氛围、升温速率为2-10℃/min,300-500℃焙烧1-2h,之后升温至600-800℃焙烧2-6h。

[0018] 本发明提供了一种锂铝钛氧化物包覆钴酸锂正极材料的制备方法,第一步是采用单宁酸预处理钴酸锂表面,强化金属离子定向络合能力;第二步是采用溶胶凝胶法对预处理的钴酸锂进行包覆改性,所制备得到的锂铝钛氧化物包覆的钴酸锂正极材料,可有效改善锂离子电池电化学性能。

[0019] 本发明的优点在于:

[0020] (1) 本发明的锂铝钛氧化物包覆钴酸锂正极材料的制备方法,钴酸锂正极材料基体表面均匀的锂铝钛氧化物( $\text{LiAlTiO}$ )包覆层能够阻止电极与电解液之间的反应,防止钴酸锂正极材料基体的容量衰减或循环性能恶化的现象。

[0021] (2) 本发明的锂铝钛氧化物包覆钴酸锂正极材料的制备方法,钴酸锂正极材料基体表面的复合包覆层具有高电导率,提高了基体的导电能力,减小了电池内阻。

[0022] (3) 本发明的锂铝钛氧化物包覆钴酸锂正极材料的制备方法,工艺简单,生产效率高,适宜规模化生产,反应物所需要的原料易得、无毒、成本低廉,生产过程无需特殊防护,反应条件容易控制,所得到的产物具有产量大、结果重复性好等优点。

[0023] (4) 本发明的锂铝钛氧化物包覆钴酸锂正极材料的制备方法,制备的锂铝钛氧化物( $\text{LiAlTiO}$ )包覆的钴酸锂正极材料,与已有的未包覆的材料相比,在电池放电比容量及容量保持率等电池性能方面都有了很大的提高和改进。

## 附图说明

[0024] 图1为未包覆的LCO的扫描电子显微镜图;

[0025] 图2为实施例1中制备得到的包覆样1的扫描电子显微镜图。

- [0026] 图3为实施例2中制备得到的包覆样2的扫描电子显微镜图。  
[0027] 图4为实施例3中制备得到的包覆样3的扫描电子显微镜图。  
[0028] 图5为实施例1中制备得到的包覆样1的透射电子显微镜图。

### 具体实施方式

[0029] 下面结合具体实施例对本发明作进一步说明。

#### [0030] 实施例1

[0031] 一种包覆锂铝钛氧化物的钴酸锂正极材料的制备方法,其中:包括以下步骤:

[0032] 1) 单宁酸预处理钴酸锂正极材料:

[0033] 使用Tris和HCl配置浓度为0.1M Tris-HCl缓冲溶液(pH=8.5),并将单宁酸按照2mg/mL的比例加入上述缓冲溶液并进行超声溶解,最后以10mg/mL的比例将LCO(钴酸锂)缓慢加入缓冲溶液中,超声分散,分散好的溶液转移至磁力搅拌器,在30°C的条件下,快速搅拌3h,搅拌完成后,经数次离心、洗涤,去除杂质,洗至中性,最后在鼓风干燥箱中烘干,获得由单宁酸预处理过的钴酸锂正极材料,标记为PLCO。

[0034] 2) 锂铝钛氧化物包覆改性钴酸锂正极材料:

[0035] 分别配置98.07mM的钛酸四丁酯乙醇溶液、62.58mM的 $Al(NO_3)_3$ 乙醇溶液以及43.92mM的 $LiNO_3$ 乙醇溶液,随后称取1g PLCO分散于7mL的无水异丙醇中进行搅拌,并使用注射泵将上述三种前驱体溶液(各1mL)缓慢加入其中,滴加完全后室温搅拌30min,最后升温至80°C,持续加热至乙醇完全挥发,将样品收集完全后,装入瓷舟,在管式炉中进行烧结,得到最终产物包覆样1,如图2所示,具体加热参数为:空气氛围、升温速率5°C/min、300°C恒温焙烧1h再升温至600°C焙烧4h,得到包覆样1。

#### [0036] 实施例2

[0037] 一种包覆锂铝钛氧化物的钴酸锂正极材料的制备方法,其中:包括以下步骤:

[0038] 1) 单宁酸预处理钴酸锂正极材料:

[0039] 使用Tris和HCl配置出浓度为0.1M Tris-HCl缓冲溶液(pH=8.5),并将单宁酸按照2mg/mL的比例加入上述缓冲溶液并进行超声溶解,最后以10mg/mL的比例将LCO(钴酸锂)缓慢加入缓冲溶液中,超声分散,分散好的溶液转移至磁力搅拌器,在30°C的条件下,快速搅拌3h。搅拌完成后,经数次离心、洗涤,去除杂质,洗至中性,最后在鼓风干燥箱中烘干,获得由单宁酸预处理过的钴酸锂正极材料,标记为PLCO。

[0040] 2) 锂铝钛氧化物包覆改性钴酸锂正极材料:

[0041] 分别配置196.15mM的钛酸四丁酯乙醇溶液、125.15mM的 $Al(NO_3)_3$ 乙醇溶液以及87.84mM的 $LiNO_3$ 乙醇溶液,随后称取1g PLCO分散于7mL的无水异丙醇中进行搅拌,并使用注射泵将上述三种前驱体溶液(各1mL)缓慢加入其中,滴加完全后室温搅拌30min,最后升温至80°C,持续加热至乙醇完全挥发。将样品收集完全后,装入瓷舟,在管式炉中进行烧结,得到最终产物包覆样2,如图3所示,具体加热参数为:空气氛围、升温速率5°C/min、300°C恒温焙烧1h再升温至600°C焙烧4h,得到包覆样2。

#### [0042] 实施例3

[0043] 一种包覆锂铝钛氧化物的钴酸锂正极材料的制备方法,其中:包括以下步骤:

[0044] 1) 单宁酸预处理钴酸锂正极材料:

[0045] 使用Tris和HCl配置出浓度为0.1M Tris-HCl缓冲溶液(pH=8.5),并将单宁酸按照2mg/mL的比例加入上述缓冲溶液并进行超声溶解,最后以10 mg/mL的比例将LCO(钴酸锂)缓慢加入缓冲溶液中,超声分散,分散好的溶液转移至磁力搅拌器,在30°C的条件下,快速搅拌3h。搅拌完成后,经数次离心、洗涤,去除杂质,洗至中性,最后在鼓风干燥箱中烘干,获得由单宁酸预处理过的钴酸锂正极材料,标记为PLCO。

[0046] 2) 锂铝钛氧化物包覆改性钴酸锂正极材料:

[0047] 分别配置294.23mM的钛酸四丁酯乙醇溶液、187.73mM的 $Al(NO_3)_3$ 乙醇溶液以及131.76mM的 $LiNO_3$ 乙醇溶液,随后称取1g PLCO分散于7mL的无水异丙醇中进行搅拌,并使用注射泵将上述三种前驱体溶液(各1mL)缓慢加入其中,滴加完全后室温搅拌30min,最后升温至80°C,持续加热至乙醇完全挥发,将样品收集完全后,装入瓷舟,在管式炉中进行烧结,得到最终产物包覆样3,如图4所示。具体加热参数为:空气氛围、升温速率5°C/min、300°C恒温焙烧1h再升温至600°C焙烧4h,得到包覆样3。

[0048] 如图1-4所示,包覆样1-3表面较为光滑,形貌与LCO相近,随着投料量的提高表面逐渐形成少量的岛状包覆颗粒,证明了经单宁酸预处理过后,包覆层的形貌得到了调控,包覆层厚度均匀,无过多包覆颗粒形成。

[0049] 从图5a中的包覆样1可看出钴酸锂表面形成了约50nm厚的包覆层;从图5b中的高分辨TEM图可看出包覆层属于无定形态。

[0050] 分别将包覆后的样品1-3和未包覆的钴酸锂正极材料与Super P、PVDF以质量比8:1:1混合均匀制成浆料,将其均匀涂覆在铝箔上,裁剪成直径为10mm的圆片作为正极,以16mm的锂片作为负极;在室温下,对电池进行充放电循环测试,测试条件相同,电压区间为3.0-4.5V。

[0051] 测试结果表明:包覆样1表现出了最佳的容量保持率与首圈放电容量,185 mA/g电流密度下包覆样1与未包覆钴酸锂(148.6mAh/g)相比,放电容量可达270mAh/g,500圈容量保持率为99.6%;包覆样2和包覆样3的循环性能也明显优于未包覆的钴酸锂,但弱于包覆样1,由此可见,锂离子导体包覆可以明显改善钴酸锂正极材料的电化学性能,不同的包覆量达到的改善效果不同。

[0052] 本发明的包覆锂铝钛氧化物的钴酸锂正极材料的制备方法,能够改善包覆层与主相钴酸锂之间的结合强度,并使包覆层厚度均匀,所制备得到的锂铝钛氧化物包覆的钴酸锂正极材料,可有效改善锂离子电池电化学性能,放电比容量及容量保持率均显著高于未包覆的钴酸锂正极材料;工艺简单,生产效率,且具有反应物所需原料易得、无毒、成本低,反应条件容易控制,过程无需特殊防护,实验结果重复性好等优点;与已有的未包覆的材料相比,在电池放电比容量及容量保持率等电池性能方面都有了很大的提高和改进。

[0053] 最后所应说明的是,以上具体实施方式仅用以说明本发明的技术方案而非限制,尽管参照实例对本发明进行了详细说明,本领域的普通技术人员应当理解,可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的精神和范围,其均应涵盖在本发明的权利要求范围当中。

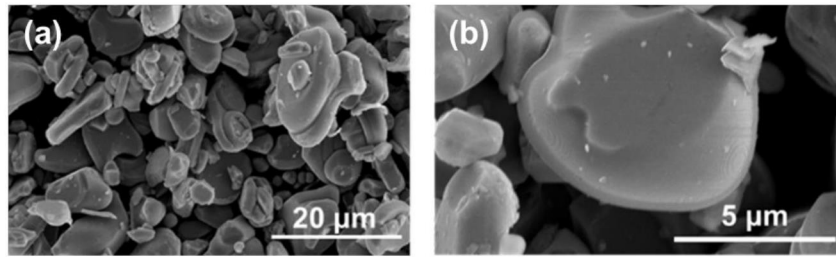


图1

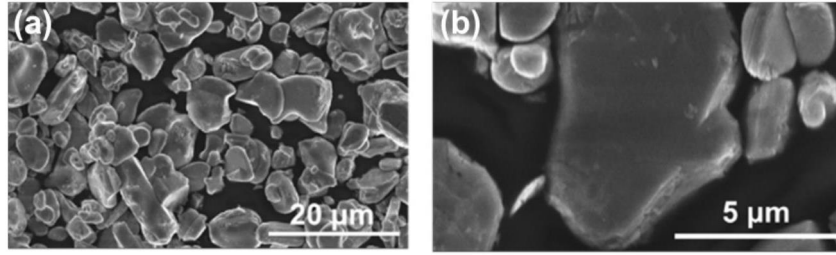


图2

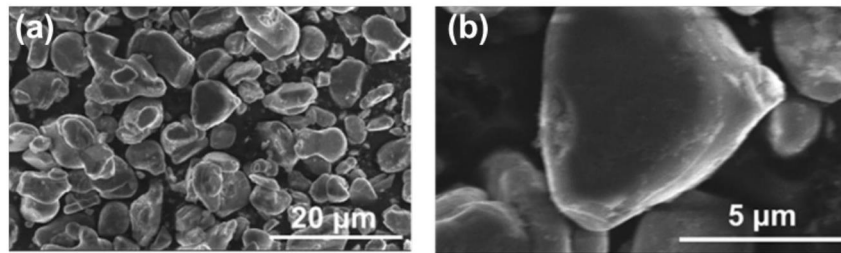


图3

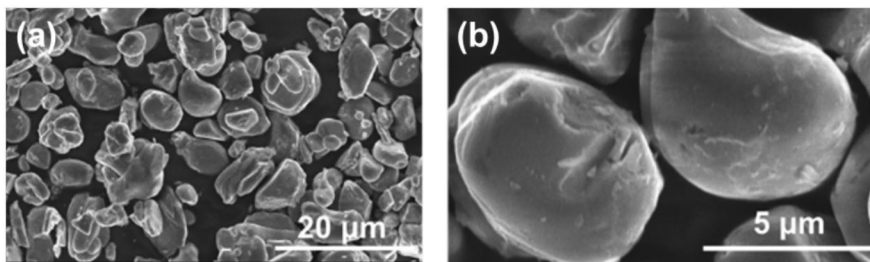


图4

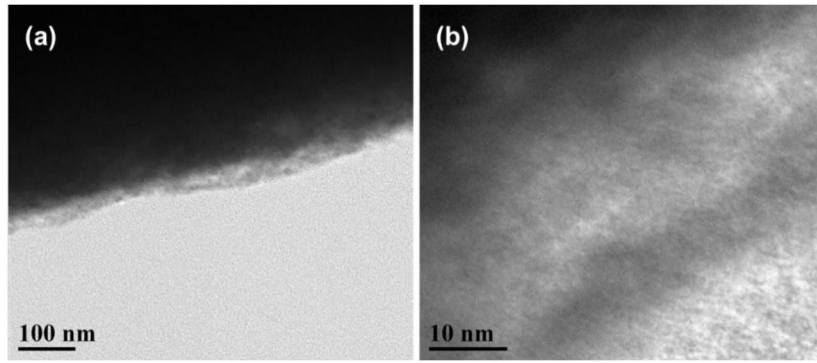


图5