



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109461894 A

(43)申请公布日 2019.03.12

(21)申请号 201711482707.0

(22)申请日 2017.12.29

(71)申请人 北京当升材料科技股份有限公司
地址 100160 北京市丰台区南四环西路188号总部基地18区21号

(72)发明人 王霄鹏 邵宗普 张学全 刘亚飞
陈彦彬

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

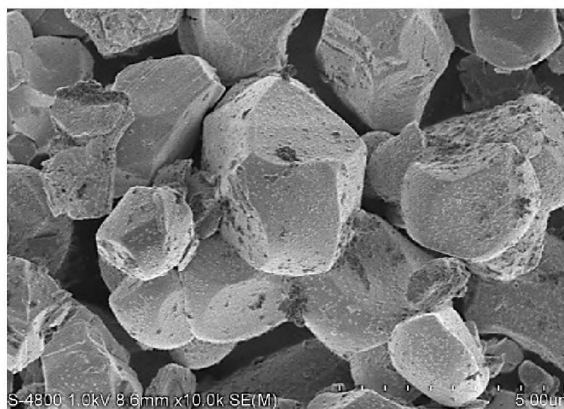
权利要求书2页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

一种固态锂离子电池用正极复合材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种固态锂离子电池用正极复合材料,所述正极复合材料是M元素掺杂的正极活性物基体以及包覆在所述基体表面并含有所述M元素的包覆层组成,其中所述包覆层化学式为 $Li_{1+x}M_xTi_{2-x}(PO_4)_3$,掺杂元素M为Ga、Sc、In、Y、Ce、Co、La、Cr、Mo、Mn、Fe、Hf、Zr、W、Nb、Sm、Al中的至少一种。本发明的正极复合材料在全固态锂离子电池中呈现界面稳定性良好、阻抗低、离子传导能力强、电化学性能优异的特点。



1. 一种固态锂离子电池用正极复合材料,其特征在于:该正极复合材料包括M元素掺杂正极活性物基体及所述基体表面含有相同掺杂元素M的包覆层,所述正极活性物基体为的镍钴锰酸锂(化学式为 $\text{LiNi}_{1-a-b-c}\text{Co}_a\text{Mn}_b\text{M}_c\text{O}_2$)、镍钴铝酸锂(化学式为 $\text{LiNi}_{1-d-e-f}\text{Co}_d\text{Al}_e\text{M}_f\text{O}_2$)、钴酸锂(化学式为 $\text{LiCo}_{1-h}\text{M}_h\text{O}_2$)中的任意一种,其中M为Ga、Sc、In、Y、Ce、Co、La、Cr、Mo、Mn、Fe、Hf、Zr、W、Nb、Sm、Al中至少一种元素;

所述包覆层的化学式为 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$,其中 $0.01 \leq x \leq 0.5$,M为Ga、Sc、In、Y、Ce、Co、La、Cr、Mo、Mn、Fe、Hf、Zr、W、Nb、Sm、Al中至少一种元素;包覆层厚度为0.1~500nm,包覆层重量占基体重量的0.01%~10%。

2. 根据权利要求1所述的固态锂离子电池用正极复合材料,其特征在于所述正极复合材料的平均粒径 D_{50} 为2~30 μm 。

3. 一种固态锂离子电池用正极复合材料的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

(1) 将过渡金属可溶盐配制浓度为0.5~3mol/L的混合盐溶液;配制浓度为0.01~0.6mol/L的含M元素的掺杂物溶液;配制浓度为1~11mol/L的碱溶液;配制浓度为1~15mol/L的络合剂溶液;

(2) 将混合盐溶液、掺杂物溶液、碱溶液和络合剂,以并流的方式连续加入反应器中进行反应,过程中持续搅拌并控制掺杂物溶液流速逐渐递加,同时控制反应PH值和反应温度,将产物经过过滤、洗涤、烘干、筛分后得到前驱体;

(3) 将前驱体与锂源按照1:0.95~1:1.10进行混料处理,随后进行烧结,温度控制在650~1100 $^{\circ}\text{C}$,时间为5~40h,对烧结产物进行过破碎、过筛处理,得到正极活性物基体;

(4) 按照 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 中化学计量比,将钛源、锂源、磷源、M源溶于溶剂,得到混合液A;

(5) 向步骤(4)所述混合液A中加入正极活性物基体,过程中持续加热搅拌,直至溶剂完全挥发得到表面具有包覆层的正极活性物;或使用喷雾干燥设备,去除溶剂得到表面具有包覆层的正极活性物;

(6) 将步骤(5)得到的正极活性物进行热处理,待冷却至室温后,粉碎、过筛,得到固态锂离子电池用正极复合材料。

4. 根据权利要求3所述的一种固态锂离子电池用正极复合材料的制备方法,其特征在于步骤(1)所述混合盐溶液浓度为1~2.5mol/L。

5. 根据权利要求3所述的一种固态锂离子电池用正极复合材料的制备方法,其特征在于步骤(1)所述碱溶液为氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂中的一种或几种;络合剂为水杨酸、硫酸铵、氯化铵、氨水、磺基水杨酸、乙二胺四乙酸中的一种或几种。

6. 根据权利要求3所述的一种固态锂离子电池用正极复合材料的制备方法,其特征在于步骤(2)所述pH值为10.5~12.5;反应温度为40~70 $^{\circ}\text{C}$ 。

7. 根据权利要求3所述的一种固态锂离子电池用正极复合材料的制备方法,其特征在于步骤(3)所述烧结温度为700~1000 $^{\circ}\text{C}$,时间为8~20h。

8. 根据权利要求3所述的一种固态锂离子电池用正极复合材料的制备方法,其特征在于步骤(3)所述前驱体与锂源比例为1:1.01~1:1.06。

9. 根据权利要求3所述的一种固态锂离子电池用正极复合材料的制备方法,其特征在于步骤(4)所述钛源为硫酸氧钛、钛酸四丁酯、异丙醇钛、偏钛酸、四氯化钛、二氧化钛中的

一种或多种;所述锂源为硝酸锂、碳酸锂、氢氧化锂、草酸锂中的一种或多种;磷源为磷酸氢二铵、磷酸二氢铵、磷酸中的一种或多种;所述M源为Ga、Sc、In、Y、Ce、Co、La、Cr、Mo、Mn、Fe、Hf、Zr、W、Nb、Sm、Al的硝酸盐、氯化盐、硫酸盐、乙酸盐、氧化物、氢氧化物、羟基氧化物、醇盐的一种或多种;所述所选溶剂为乙醇、去离子水、甲醇、乙腈、丙酮、氮甲基吡咯烷酮中的一种或多种。

10. 根据权利要求3所述的一种固态锂离子电池用正极复合材料的制备方法, 其特征在于步骤(6)中热处理温度为650~950℃, 烧结时间为6~8h。

一种固态锂离子电池用正极复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种固态锂离子电池用正极复合材料及其制备方法,属于化学电池领域。

背景技术

[0002] 随着电子科技、智能电网等行业的快速发展,高能量密度和高安全性锂离子电池成为当前市场的迫切需求。全固态锂离子电池采用固态电解质,不必担心电解液泄露,保证了电池的安全性;同时,固态电解质具有较高的硬度及强度,可以有效阻止锂枝晶刺穿隔膜,使金属锂负极的使用成为可能,进而利于电池能量密度的提高。

[0003] 然而,正极材料与固态电解质的界面稳定性差、阻抗高,是导致固态锂离子电池容量衰减、循环性差的重要因素之一;尤其是在硫化物固态电解质体系中,氧化物正极与硫化物固态电解质界面存在高的电阻层,即空间电荷层,且高温时界面稳定性差,大大降低界面处离子传导能力,从而对电池性能产生不利影响。

[0004] 发明专利CN106099050公开了将铈酸锂作为正极活性物涂层抑制高温时正极材料与硫化物的固态电解质反应,然而铈盐价格昂贵、生产成本低,不利于商业推广。发明专利CN103633329采用脉冲激光沉积的方法,在正极活性材料表面包覆锂的金属氧化物,得到包覆改性的正极材料;该专利改善了电极与无机固态电解质界面,有助于降低全固态锂离子电池界面电阻,从而提高全固态电池的循环稳定性和耐久性,但是该制备方法工艺复杂,设备要求高,不利于大规模生产。

[0005] 因此,选择廉价、高效的改性手段,改善正极材料与固态电解质界面,对固态锂离子电池电化学性能的提升至关重要。

发明内容

[0006] 本发明提供一种固态锂离子电池用正极复合材料及其制备方法,本发明提供的正极复合材料与固态电解质界面阻抗低、离子传导能力强,具有优异的电化学性能。

[0007] 为了实现上述目的,本发明采用以下技术方案:

一种固态锂离子电池用正极复合材料,该正极复合材料包括M元素掺杂正极活性物基体及所述基体表面含有相同掺杂元素M的包覆层,所述正极活性物基体为的镍钴锰酸锂(化学式为 $\text{LiNi}_{1-a-b-c}\text{Co}_a\text{Mn}_b\text{M}_c\text{O}_2$)、镍钴铝酸锂(化学式为 $\text{LiNi}_{1-d-e-f}\text{Co}_d\text{Al}_e\text{M}_f\text{O}_2$)、钴酸锂(化学式为 $\text{LiCo}_{1-h}\text{M}_h\text{O}_2$)中的任意一种,其中M为Ga、Sc、In、Y、Ce、Co、La、Cr、Mo、Mn、Fe、Hf、Zr、W、Nb、Sm、Al中至少一种元素;

所述包覆层的化学式为 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$,其中 $0.01 \leq x \leq 0.5$,M为Ga、Sc、In、Y、Ce、Co、La、Cr、Mo、Mn、Fe、Hf、Zr、W、Nb、Sm、Al中至少一种元素;包覆层厚度为0.1~500nm,包覆层重量占基体重量的0.01%~10%。

[0008] 所述正极复合材料的平均粒径 D_{50} 为2~30 μm 。

[0009] 本发明还提供上述固态锂离子电池用正极复合材料的制备方法,包括以下步骤:

(1) 将过渡金属可溶盐配制浓度为 $0.5\sim 3\text{mol/L}$ 的混合盐溶液；配制浓度为 $0.01\sim 0.6\text{mol/L}$ 的含M元素的掺杂物溶液；配制浓度为 $1\sim 11\text{mol/L}$ 的碱溶液；配制浓度为 $1\sim 15\text{mol/L}$ 的络合剂溶液；

(2) 将混合盐溶液、掺杂物溶液、碱溶液和络合剂，以并流的方式连续加入反应器中进行反应，过程中持续搅拌并控制掺杂物溶液流速逐渐递加，同时控制反应PH值和反应温度，将产物经过过滤、洗涤、烘干、筛分后得到前驱体；

(3) 将前驱体与锂源按照 $1:0.95\sim 1:1.10$ 进行混料处理，随后进行烧结，温度控制在 $650\sim 1100^\circ\text{C}$ ，时间为 $5\sim 40\text{h}$ ，对烧结产物进行过破碎、过筛处理，得到正极活性物基体；

(4) 按照 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 中化学计量比，将钛源、锂源、磷源、M源溶于溶剂，得到混合液A；

(5) 向步骤(4)所述混合液A中加入正极活性物基体，过程中持续加热搅拌，直至溶剂完全挥发得到表面具有包覆层的正极活性物；或使用喷雾干燥设备，去除溶剂得到表面具有包覆层的正极活性物；

(6) 将步骤(5)得到的正极活性物进行热处理，待冷却至室温后，粉碎、过筛，得到固态锂离子电池用正极复合材料。

[0010] 优选的，步骤(1)所述混合盐溶液浓度为 $1\sim 2.5\text{mol/L}$ 。

[0011] 优选的，步骤(1)所述碱溶液为氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂中的一种或几种。

[0012] 优选的，步骤(1)所述络合剂为水杨酸、硝酸铵、硫酸铵、氯化铵、氨水、磺基水杨酸、乙二胺四乙酸中的一种或几种。

[0013] 优选的，步骤(2)所述pH值为 $10.5\sim 12.5$ ；反应温度为 $40\sim 70^\circ\text{C}$ 。

[0014] 优选的，步骤(3)所述烧结温度为 $700\sim 1000^\circ\text{C}$ ，时间为 $8\sim 20\text{h}$ 。

[0015] 优选的，步骤(3)所述前驱体与锂源比例为 $1:0.98\sim 1:1.07$ 。

[0016] 优选的，步骤(4)所述钛源为硫酸氧钛、钛酸四丁酯、异丙醇钛、偏钛酸、四氯化钛、二氧化钛中的一种或多种；所述锂源为硝酸锂、碳酸锂、氢氧化锂、草酸锂中的一种或多种；磷源为磷酸氢二铵、磷酸二氢铵、磷酸中的一种或多种。

[0017] 优选的，步骤(4)所述M源为Ga、Sc、In、Y、Ce、Co、La、Cr、Mo、Mn、Fe、Hf、Zr、W、Nb、Sm、Al的硝酸盐、氯化盐、硫酸盐、乙酸盐、氧化物、氢氧化物、羟基氧化物、醇盐的一种或多种。

[0018] 优选的，步骤(4)所述所选溶剂为乙醇、去离子水、甲醇、乙腈、丙酮、氮甲基吡咯烷酮中的一种或多种。

[0019] 优选的，步骤(6)中热处理温度为 $650\sim 950^\circ\text{C}$ ，烧结时间为 $6\sim 8\text{h}$ 。

[0020]

本发明的有益效果如下：

(1) 正极材料体相与表面层具有相同掺杂元素，可提供部分锂离子传输通道，实现增强包覆层与正极材料界面结构稳定性、兼容性的目的。

[0021] (2) 正极材料表面化学式为 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 的包覆层具有高锂离子传导能力，有助于降低正极材料与固态电解质间的界面阻抗，避免正极材料自身元素扩散形成化学界面层，提高界面稳定性。

[0022] (3) 基于本专利发明的正极复合材料制作的固态锂离子电池具有出色的循环性能。

附图说明

[0023]

图1为实施例1制备的正极复合材料的扫描电镜图。

[0024] 图2为实施例1制备的正极复合材料的X射线衍射图谱

图3为实施例1制备的正极复合材料和基体在固态锂离子电池中测得的电化学交流阻抗图。

[0025] 图4为实施例1制备的正极复合材料和正极活性物基体的角频率与阻抗的关系图，直线斜率为Warburg因子。

[0026] 图5为实施例1制备的正极复合材料和正极活性物基体在固态锂离子电池中的循环测试图。

具体实施方式

[0027] 以下结合实施例附图及具体实施例对本发明做进一步描述，这些实施例仅用于说明本发明，并不是对本发明保护范围的限制。

[0028] 以下实施例中材料的微观形貌通过扫描电子显微镜测量。

[0029] 以下实施例中材料的电化学交流阻抗通过电化学工作站测量。

[0030] 以下实施例中材料的晶体结构用X射线衍射仪测量。

[0031] 以下实施例中固态锂离子电池组装工艺为：

(1) 用于电性能测试的正极按照正极材料、硫化物固态电解质(分子式为 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$)和SP质量比为5:4:1的比例，用强力搅拌机将其混合均匀得到正极浆料；

(2) 将硫化物固态电解质(分子式为 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$)在240MPa压力下冷压成膜，膜厚为500 μm ，随后在上述所制膜一侧涂覆组成为 Li_2S 、 P_2S_5 和 P_2O_5 (质量比为70:29:1)的固体电解质，在240MPa压力下冷压成固态电解质膜，最终膜厚为1mm；

(3) 将步骤(1)中所制正极浆料涂抹在步骤(2)中所制固态电解质膜 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 一侧，涂覆量为 $3\text{mg}/\text{cm}^2$ ，随后在240MPa压力下冷压成膜；

(4) 将金属锂片贴在上述固态电解质膜 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ 一侧在360MPa压力下冷压最终形成固态锂离子电池；

以上整个操作步骤在充满氩气的手套箱中完成。

[0032] 实施例1

(1) 按照硫酸镍、硫酸钴与硫酸锰的摩尔比为3:1:1比例配制1.5mol/L混合盐溶液。配制0.05mol/L硝酸镧溶液、5mol/L NaOH溶液、4mol/L $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 络合剂溶液。

[0033] (2) 将混合盐溶液、硝酸镧溶液、NaOH溶液、 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 络合剂溶液以并流的方式连续加入搅拌着的反应器中进行反应。过程中控制混合盐溶液以1L/h的流速加入，控制硝酸镧溶液流速逐渐增加的方式加入，其起始速率为0.01L/h，递加速率为0.01L/h，控制 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 络合剂以0.1L/h的流速加入。过程中控制反应体系中的pH值为11.2，整个体系温度控制在55 $^\circ\text{C}$ ，当反应进行9h后停止反应。将产物进行水洗、过滤与干燥，得到La元素梯度掺杂的前驱体。

[0034] (3) 将上述前驱体与氢氧化锂以1:1.04的比例在混料釜中混合均匀，随后在870 $^\circ\text{C}$

烧结10h,对烧结产物进行过破碎、过筛处理,得到La掺杂的正极活性物基体。

[0035] (4)按照 $\text{Li}_{1.4}\text{La}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ 计量比称取0.48g硝酸锂,0.6g硝酸镧,1.62g磷酸二氢铵加入60mL去离子水,随后向上述溶液中加入3g硫酸氧钛形成混合液。

[0036] (5)将上述混合液与La掺杂的正极活性物基体,通过设备FL-90喷雾干燥得到正极活性物。

[0037] (6)将步骤(5)中得到的正极活性物在850℃烧结5h,待冷却至室温后,粉碎、过筛,得到体相及表面包覆层均含La元素的固态锂离子电池用正极复合材料,该材料平均粒径 D_{50} 为5.5 μm 。

[0038] 图1扫描电子显微镜可以看到纳米包覆层均匀分布在正极复合材料表面。

[0039] 图2X射线衍射图谱显示所制正极复合材料为镍钴锰酸锂层状结构,说明表面包覆层未改变正极活性物基体自身的晶体结构。

[0040] 图3为电化学交流阻抗图,显示实施例1中制得的正极复合材料的电化学阻抗明显小于基体,说明包覆层有利于降低正极复合材料与固态电解质界面阻抗。

[0041] 图4中实施例1所制正极复合材料Warburg因子明显小于基体,说明表面包覆层提高了正极复合材料与固态电解质界面间的离子传导能力。

[0042] 本实施例制备的正极复合材料组装成固态锂离子电池,50次充放电循环后,正极复合材料的比容量达到145 mAh/g(图5),显著高于基体,表明包覆层促进了正极复合材料电性能发挥且起到稳定基体结构的功效。

[0043] 实施例2

(1)按照硫酸镍、硫酸钴与硝酸铝的摩尔比为8:1:1比例配制2mol/L混合盐溶液。配制0.04mol/L硫酸锰溶液、5mol/L NaOH碱溶液、3.5mol/L $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 络合剂溶液。

[0044] (2)将混合盐溶液、硫酸锰溶液、NaOH碱溶液、 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 络合剂溶液以并流的方式连续加入搅拌着的反应器中进行反应。过程中控制混合盐溶液以0.8L/h的流速加入,控制硫酸锰溶液流速逐渐增加的方式加入,其起始速率为0.05L/h,递加速率为0.01L/h,控制 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 络合剂以0.1L/h的流速加入。过程中控制反应体系中的pH值为12.0,整个体系温度控制在60℃,当反应进行10h后停止反应。将产物进行水洗、过滤与干燥,得到Mn元素梯度掺杂的前驱体。

[0045] (3)将上述前驱体与氢氧化锂以1:1.05的比例在混料釜中混合均匀,随后在900℃烧结15h,得到Mn掺杂的正极活性物基体。

[0046] (4)按照 $\text{Li}_{1.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 化学计量比称取0.42g一水合氢氧化锂,0.5g硫酸锰,0.93g磷酸氢二铵加入60mL无水乙醇,随后向上述溶液中加入1.55g硫酸氧钛形成混合液。

[0047] (5)向步骤(4)混合液中,加入200g Mn掺杂的正极活性物基体,在80℃条件下持续加热搅拌直至溶剂完全挥发,得到干燥的正极活性物。

[0048] (6)将步骤(5)得到的正极活性物,转移至管式炉中700℃烧结10h,待冷却至室温后,粉碎、过筛,得到体相及表面包覆层均含Mn元素的固态锂离子电池用正极复合材料,该材料平均粒径 D_{50} 为6 μm 。

[0049] 本实施例制备的正极复合材料组装成固态锂离子电池,其1C倍率循环50次后放电容量为160 mAh/g高于基体放电容量(140mAh/g)。

[0050] 实施例3

(1) 分别配制2mol/L硫酸钴溶液、0.04mol/L硫酸铈溶液、2mol/L碳酸氢铵溶液。

[0051] (2) 将过硫酸钴溶液、硫酸铈溶液、碳酸氢铵溶液以并流的方式连续加入搅拌着的反应器中进行反应。过程中控制硫酸钴溶液以0.2L/h的流速加入,控制硫酸铈溶液流速逐渐增加的方式加入,其起始速率为0.05L/h,递加速率为0.02L/h,控制碳酸氢铵溶液以0.2L/h的流速加入。过程中控制反应体系中的pH值为10.0,整个体系温度控制在50℃,当反应进行8h后停止反应。将产物进行水洗、过滤与干燥,得到Ce元素梯度掺杂的前驱体。

[0052] (3) 将上述前驱体与氢氧化锂以1:1.04的比例在混料釜中混合均匀,随后在950℃烧结10h,得到Ce掺杂的正极活性物基体。

[0053] (4) 按照 $\text{Li}_{1.3}\text{Ce}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 的化学计量比称取0.35g一水合氢氧化锂,0.92g磷酸氢二铵,0.2g硝酸铈加入60mL无水乙醇,随后向上述溶液中加入1.6g硫酸氧钛形成混合液。

[0054] (5) 向步骤(4)混合液中,加入150g Ce掺杂的正极活性物基体,在90℃条件下持续加热搅拌直至溶剂完全挥发,得到干燥正极活性物。

[0055] (6) 将步骤(5)得到的正极活性物转移至管式炉中900℃烧结2h,待冷却至室温后,粉碎、过筛,得到体相及表面包覆层均含Ce元素的固态锂离子电池用正极复合材料,该材料平均粒径 D_{50} 为12 μm 。

[0056] 本实施例制备的正极复合材料组装成固态锂离子电池,在25℃下以1C倍率进行恒电流充、放电,经过50次循环,该正极复合材料容量仍大于130mAh/g,表现出良好的电性能。

[0057]

以上所述,仅为本发明较佳的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明披露的技术范围内,可轻易想到的变化或替换,都应涵盖在本发明的保护范围之内。因此,本发明的保护范围应该以权利要求书的保护范围为准。



图 1

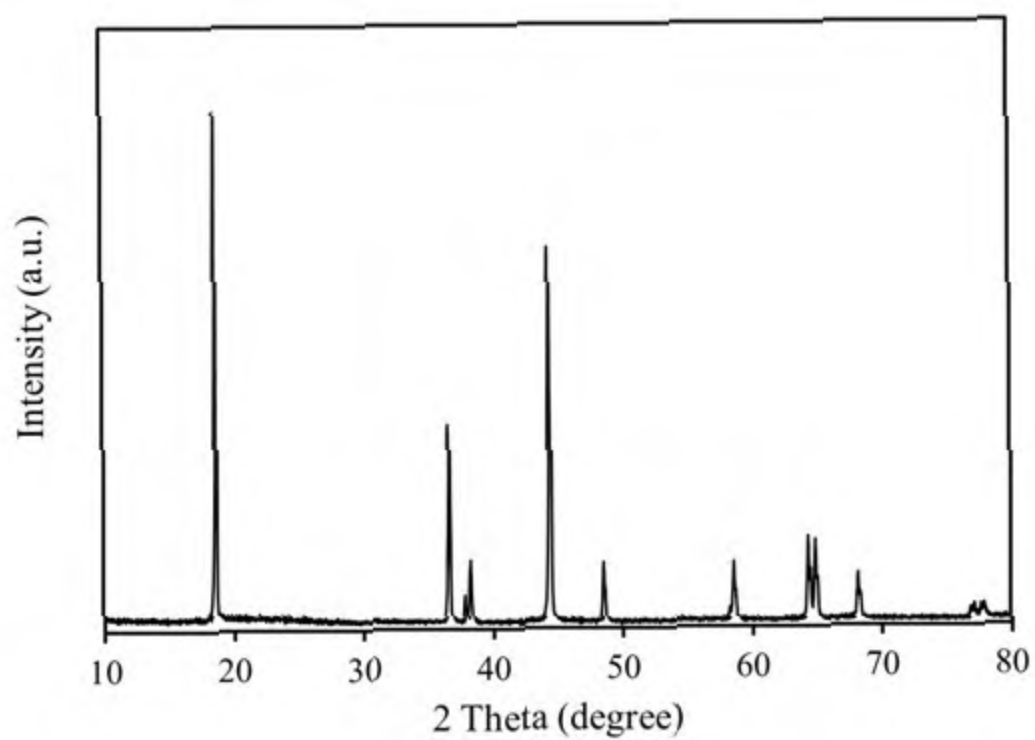


图 2

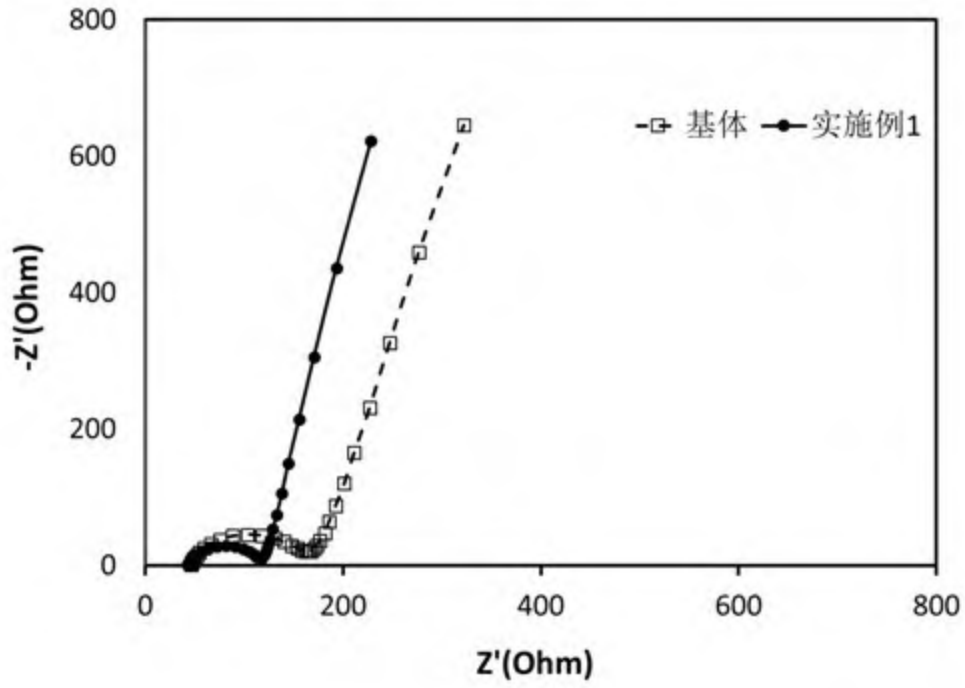


图 3

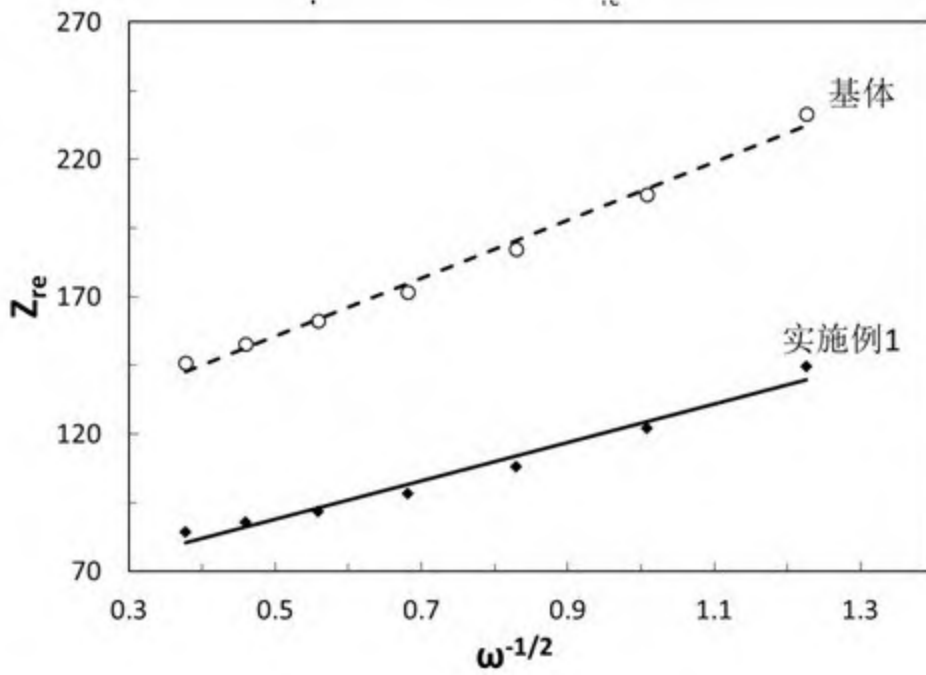


图 4

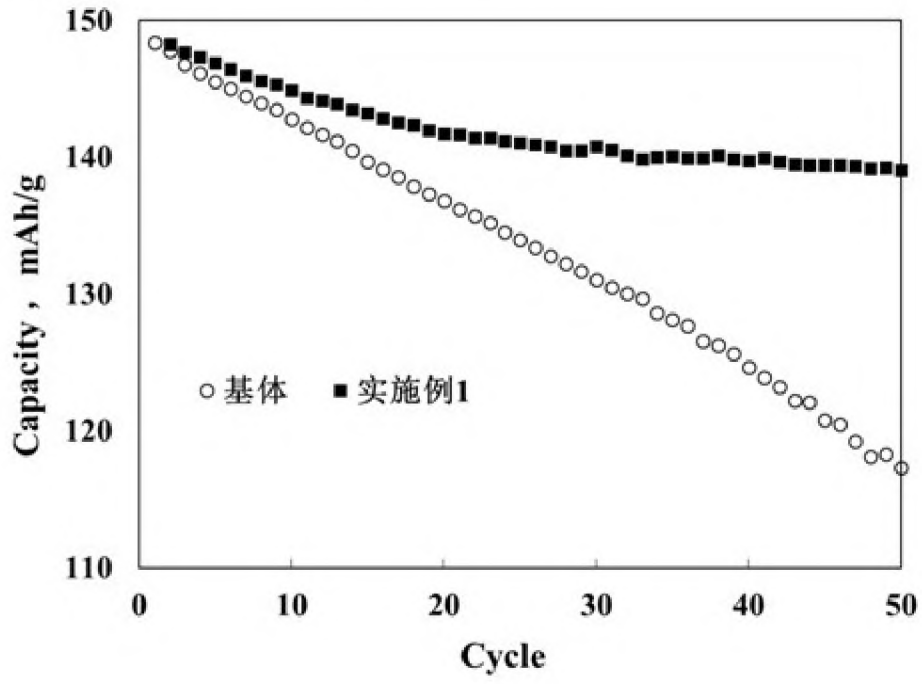


图 5