



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106920997 A

(43)申请公布日 2017.07.04

(21)申请号 201710161254.5

(22)申请日 2017.03.17

(71)申请人 成都新柯力化工科技有限公司

地址 610091 四川省成都市青羊区蛟龙工
业港东海路4座

(72)发明人 陈庆 王镭迪 曾军堂

(51)Int.Cl.

H01M 10/42(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种利用压电陶瓷提高锂离子电池循环寿命的方法

(57)摘要

本发明提供一种利用压电陶瓷提高锂离子电池循环寿命的方法,在制备锂电池正极材料的前驱物中使用少量的压电陶瓷晶体,当在锂离子迁移时,压电陶瓷晶体受外部电场作用,产生机械形变,从而抑制钴酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂、镍钴锰酸锂等锂离子正极材料在循环充放电过程中的结构变化。从根本上解决了电极材料循环过程中的容量衰减,使循环充放电过程为可逆性提高,大幅提高循环寿命。并且,还能使锂离子自由通过,具有良好的导电率,提高了锂电池的首次效率和倍率性能。

1. 一种利用压电陶瓷提高锂离子电池循环寿命的方法,其特征在于,具体方法如下:

(1) 将锂离子电池正极材料分散在有机溶剂中,在室温下超声处理,得到锂离子电池正极材料分散液;

(2) 将压电陶瓷进行湿法球磨、干燥,在第一温度烧结2~4h,研磨得纳米级压电陶瓷固溶粉体;

(3) 将步骤(2)中得到的压电陶瓷固溶粉体分散在有机溶剂中,高速搅拌、超声,形成均匀悬浊液;

(4) 在高速搅拌下,将步骤(1)得到的锂离子电池正极材料分散液加入步骤(3)中制得的悬浊液中,以使所述纳米级压电陶瓷固溶粉体参杂至所述锂离子电池正极材料中,所述锂离子电池正极材料和所述压电陶瓷固溶粉体的质量比为1:(0.01 ~ 0.1);

(5) 将参杂有纳米级压电陶瓷固溶粉体的锂离子电池正极材料前驱物在真空烘箱中80~120℃烘干24~48h,并将烘干后的固体物质充分研磨成粉末,经过退火处理,于第二温度烧结,得所述用作锂离子电池的正极材料。

2. 根据权利要求1所述的利用压电陶瓷提高锂离子电池循环寿命的方法,其特征在于:所述锂离子电池正极材料选自钴酸锂、锰酸锂、镍酸锂、镍钴锰酸锂和磷酸铁锂中的任一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的利用压电陶瓷提高锂离子电池循环寿命的方法,其特征在于:所述压电材料为铋层状结构钛酸盐、钙钛矿结构钛酸盐、铌酸盐中的任一种。

4. 根据权利要求1所述的利用压电陶瓷提高锂离子电池循环寿命的方法,其特征在于:所述的有机溶剂为甘油、乙二醇、丙酮、无水乙醇中的任一种或多种。

5. 根据权利要求1所述的利用压电陶瓷提高锂离子电池循环寿命的方法,其特征在于:所述锂离子电池正极材料和所述压电陶瓷固溶粉体的质量比为1:(0.01~0.1)。

6. 根据权利要求1所述的利用压电陶瓷提高锂离子电池循环寿命的方法,其特征在于:所述第一温度为800~1200℃,所述第二温度为500~800℃;所述第二温度烧结时,所述烧结时间为3~10h。

7. 根据权利要求1所述的利用压电陶瓷提高锂离子电池循环寿命的方法,其特征在于:所述的退火处理的反应条件为:所述反应温度200~400℃,所述反应时间为2~5h。

8. 根据权利要求1所述的利用压电陶瓷提高锂离子电池循环寿命的方法,其特征在于:所述步骤(1)及步骤(2)的烧结气氛为空气或氧气气氛。

9. 根据权利要求1所述的利用压电陶瓷提高锂离子电池循环寿命的方法,其特征在于:所述纳米级压电陶瓷固溶粉体的粒径为10~100nm。

一种利用压电陶瓷提高锂离子电池循环寿命的方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池材料领域,具体涉及一种利用压电陶瓷提高锂离子电池循环寿命的方法。

背景技术

[0002] 随着社会的不断进步,在全球经济飞速增长的现在,科学技术的不断发展带来的产品在人们的生活中起着不可或缺的作用,电子产品,电动汽车,医疗设备等对储能的要求越来越高,人们对能源的需求日益增加,对社会与经济可持续发展的重要性的认识不断深化。锂离子电池作为新一代的绿色高能充电电池,自1990年问世以来,以其电压高、能量密度大、循环性能好、自放电小和环境友好等突出优点,近20年取得了迅猛发展,已被广泛用作袖珍贵重家用电器如移动电话、便携式计算机、摄像机、照相机等的电源,目前锂离子电池正极材料主要包括钴酸锂、磷酸铁锂、高镍正极材料等。

[0003] 目前,锂离子电池正极材料主要有钴酸锂、锰酸锂、镍酸锂、镍钴锰酸锂、磷酸铁锂等。钴酸锂材料的电化学性能较稳定,导电性优异,循环性能好,是最早实现工业化和商业化的正极材料,但是其实际容量较低($150\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$),并且毒性较大,价格昂贵等,使其应用受到限制;层状锰酸锂,其容量相对较高,但是其结构稳定性较差,Jan-Telle效应严重;尖晶石锰酸锂,其结构稳定性好,但是容量低,且高温下结构稳定性显著下降;镍酸锂材料容量相对较高,但是材料合成困难,并且材料稳定性差,重现性差;磷酸铁锂材料容量相对较高,材料安全性能优异,结构稳定,但是其导电性差,限制了其在大倍率用电器中的应用;镍钴锰酸锂材料综合了钴酸锂、锰酸锂、镍酸锂材料优势,具有良好的热稳定性,较高的比容量和比能量,来源丰富、成本低等优点,但是该材料的电压平台较低,高电压下循环性能降低。因此,从目前的现有情况看,锂离子电池在能量密度、安全性能、循环寿命以及倍率性能等方面仍需提高,因而限制了其在锂离子动力电池领域的应用,需要对锂离子电池正极材料进行改性。

[0004] 锂离子动力电池作为一种要求极高的可循环充放电的二次电池,对电池的容量保持率、高倍率性能、循环次数有着特殊的要求。但在充放电循环过程中,晶格结构的稳定性和可逆性始终成为制约因素,其循环过程中伴随的容量衰减,结构随着循环的进行逐渐发生不可逆改变,最终使正极活性物质失活,寿命降低。因此提高锂离子电池正极材料在锂离子迁移中结构稳定性和可逆性对提高锂电池寿命至关重要。

[0005] 体相掺杂是改善正极材料电化学性能的重要手段之一,目前研究者们已计算出采用少量的镁、铝、钛、铬等金属离子的掺杂能够提高材料的结构稳定性及电化学性能,大量文献报道已成功制备出镁、铝等元素掺杂的层状结构和尖晶石结构的锂离子电池正极材料,且明显提高了材料的循环性能及倍率性能。

[0006] 目前的专利及文献报道大多首先制备良好形貌的前驱体,然后通过固相混合在前驱体二次颗粒表面包覆特定掺杂金属的氧化物、氢氧化物或磷酸盐,再通过固相混合锂源焙烧制备特定金属掺杂的正极材料。但其均不能有效克服锂离子电池在循环充放电过程中

结构易改变、可逆性差的缺陷。

发明内容

[0007] 针对上述改性的不足鉴,本发明提出一种利用压电陶瓷提高锂离子电池循环寿命的方法,即在制备锂电池正极材料的前驱物中使用少量的压电陶瓷晶体,当在锂离子迁移时,压电陶瓷晶体受外部电场作用,产生机械形变,从而抑制钴酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂、镍钴锰酸锂等锂离子正极材料在循环充放电过程中的结构变化。从根本上解决了电极材料循环过程中的容量衰减,使循环充放电过程为可逆性提高,大幅提高循环寿命。并且,还能使锂离子自由通过,具有良好的导电率,提高了锂电池的首次效率和倍率性能。

[0008] 本发明提供了一种利用压电陶瓷提高锂离子电池循环寿命的方法,其具体包括以下步骤:

(1) 将锂离子电池正极材料分散在有机溶剂中,在室温下超声处理,得到锂离子电池正极材料分散液;

(2) 将压电陶瓷进行湿法球磨、干燥,在第一温度烧结2~4h,研磨得纳米级压电陶瓷固溶粉体;

(3) 将步骤(2)中得到的压电陶瓷固溶粉体分散在有机溶剂中,高速搅拌、超声,形成均匀悬浊液;

(4) 在高速搅拌下,将步骤(1)得到的锂离子电池正极材料分散液加入步骤(3)中制得的悬浊液中,以使所述纳米级压电陶瓷固溶粉体参杂至所述锂离子电池正极材料中,所述锂离子电池正极材料和所述压电陶瓷固溶粉体的质量比为1:(0.01 ~ 0.1);

(5) 将参杂有纳米级压电陶瓷固溶粉体的锂离子电池正极材料前驱物在真空烘箱中80~120℃烘干24~48h,并将烘干后的固体物质充分研磨成粉末,经过退火处理,于第二温度烧结,得所述用作锂离子电池的正极材料。

[0009] 上述的利用压电陶瓷提高锂离子电池循环寿命的方法,优选的,所述锂离子电池正极材料选自钴酸锂、锰酸锂、镍酸锂、镍钴锰酸锂和磷酸铁锂中的任一种或多种。

[0010] 上述的利用压电陶瓷提高锂离子电池循环寿命的方法,优选的,所述压电材料为铋层状结构钛酸盐、钙钛矿结构钛酸盐、铌酸盐中的任一种。

[0011] 上述的利用压电陶瓷提高锂离子电池循环寿命的方法,所述的有机溶剂为下列之一:甘油、乙二醇、丙酮、无水乙醇。

[0012] 上述的利用压电陶瓷提高锂离子电池循环寿命的方法,所述的超声条件为1~4h。

[0013] 上述的利用压电陶瓷提高锂离子电池循环寿命的方法,优选地,所述锂离子电池正极材料和所述压电陶瓷固溶粉体的质量比为1:(0.01~0.1),更优选地,所述锂离子电池正极材料和所述压电陶瓷固溶粉体的质量比为1:(0.01~0.05)。

[0014] 上述的利用压电陶瓷提高锂离子电池循环寿命的方法,所述第一温度为800~1200℃,所述第二温度为500~800℃;优选地,所述第一温度为1000~1200℃,所述第二温度为650~800℃;所述第二温度烧结时,所述烧结时间为3~10h,优选地,所述烧结时间为5~8h。

[0015] 上述的利用压电陶瓷提高锂离子电池循环寿命的方法,所述的退火处理的反应条件为:所述反应温度200~400℃,所述反应时间为2~5h,优选地,所述反应温度300~400℃,所

述反应时间为3-4h,。

[0016] 上述的利用压电陶瓷提高锂离子电池循环寿命的方法,所述步骤(1)及步骤(2)的烧结气氛为空气或氧气气氛。

[0017] 上述的利用压电陶瓷提高锂离子电池循环寿命的方法,所述纳米级压电陶瓷固溶粉体的粒径为1-1000nm,优选地,所述纳米级压电陶瓷固溶粉体的粒径为10-100nm。当所述纳米级压电陶瓷固溶粉体的粒径为10-100nm时,使得制得的掺杂纳米级压电陶瓷固溶粉体的锂离子正极材料具有更优良的导电性,倍率性能更佳。

[0018] 本发明提供的利用压电陶瓷提高锂离子电池循环寿命的方法,在制备锂电池正极材料的前驱物中使用少量的压电陶瓷晶体,抑制锂离子正极材料在循环充放电过程中的结构变化。与现有技术相比,本发明提供的利用压电陶瓷提高锂离子电池循环寿命的方法具有以下优点:

(1)本发明提供的利用压电陶瓷提高锂离子电池循环寿命的方法,在锂离子电池正极活性物质中掺杂纳米级压电陶瓷固溶粉体,使得当在锂离子迁移时,压电陶瓷晶体受外部电场作用,产生机械形变,从而抑制钴酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂、镍钴锰酸锂等锂离子正极材料在循环充放电过程中的结构变化。从根本上解决了电极材料循环过程中的容量衰减,使循环充放电过程为可逆性提高,大幅提高循环寿命。

[0019] (2)本发明提供的利用压电陶瓷提高锂离子电池循环寿命的方法,掺杂纳米级压电陶瓷固溶粉体的锂离子正极材料具有良好的导电性,可以通过提高材料的电子电导率大大地提高了正极材料的首次效率和倍率性能。

[0020] (3)本发明提供的利用压电陶瓷提高锂离子电池循环寿命的方法,锂离子正极材料合成工艺简单易行,设备要求低,原材料资源充足且廉价,无污染,有良好的工业应用前景。

具体实施方式

[0021] 通过具体实施方式对本发明作进一步的详细说明,但不应将此理解为本发明的范围仅限于以下的实例。在不脱离本发明上述方法思想的情况下,根据本领域普通技术知识和惯用手段做出的各种替换或变更,均应包含在本发明的范围内。

[0022] 实施例1

一种利用压电陶瓷提高锂离子电池循环寿命的方法,其具体包括以下步骤:

(1)将钴酸锂、锰酸锂和磷酸铁锂组成的锂离子电池正极材料分散在乙二醇中,在室温下超声处理1h,得到锂离子电池正极材料前驱物;

(2)将铋层状结构钛酸盐压电陶瓷材料进行湿法球磨、干燥,在800℃烧结4h,研磨得纳米级压电陶瓷固溶粉体;

(3)将步骤(2)中得到的压电陶瓷固溶粉体分散在乙二醇中,高速搅拌、超声4h,形成均匀悬浊液;

(4)在高速搅拌下,将步骤(1)得到的锂离子电池正极材料前驱物加入步骤(3)中制得的所述悬浊液中,以使所述纳米级压电陶瓷固溶粉体参杂至所述锂离子电池正极材料前驱物中,所述锂离子电池正极材料和所述压电陶瓷固溶粉体的质量比为1:0.01;

(5)将参杂有纳米级压电陶瓷固溶粉体的锂离子电池正极材料前驱物在真空烘箱中80℃烘干48h,并将烘干后的固体物质充分研磨成粉末,经过退火处理,于650℃烧结,得所述

用作锂离子电池的正极材料。

[0023] 实施例2

一种利用压电陶瓷提高锂离子电池循环寿命的方法,其具体包括以下步骤:

(1) 将钴酸锂、锰酸锂、镍钴锰酸锂和磷酸铁锂组成的锂离子电池正极材料分散在无水乙醇中,在室温下超声处理4h,得到锂离子电池正极材料前驱物;

(2) 将钙钛矿结构钛酸盐压电陶瓷材料进行湿法球磨、干燥,在1200℃烧结2h,研磨得纳米级压电陶瓷固溶粉体;

(3) 将步骤(2)中得到的压电陶瓷固溶粉体分散在无水乙醇中,高速搅拌、超声4h,形成均匀悬浊液;

(4) 在高速搅拌下,将步骤(1)得到的锂离子电池正极材料前驱物加入步骤(3)中制得的所述悬浊液中,以使所述纳米级压电陶瓷固溶粉体参杂至所述锂离子电池正极材料前驱物中,所述锂离子电池正极材料和所述压电陶瓷固溶粉体的质量比为1:0.1;

(5) 将参杂有纳米级压电陶瓷固溶粉体的锂离子电池正极材料前驱物在真空烘箱中120℃烘干24h,并将烘干后的固体物质充分研磨成粉末,经过退火处理,于800℃烧结,得所述用作锂离子电池的正极材料。

[0024] 实施例3

一种利用压电陶瓷提高锂离子电池循环寿命的方法,其具体包括以下步骤:

(1) 将钴酸锂、锰酸锂、镍酸锂和磷酸铁锂组成的锂离子电池正极材料分散在甘油中,在室温下超声处理2h,得到锂离子电池正极材料前驱物;

(2) 将铌酸盐压电陶瓷材料进行湿法球磨、干燥,在1000℃烧结3h,研磨得纳米级压电陶瓷固溶粉体;

(3) 将步骤(2)中得到的压电陶瓷固溶粉体分散在甘油中,高速搅拌、超声3h,形成均匀悬浊液;

(4) 在高速搅拌下,将步骤(1)得到的锂离子电池正极材料前驱物加入步骤(3)中制得的所述悬浊液中,以使所述纳米级压电陶瓷固溶粉体参杂至所述锂离子电池正极材料前驱物中,所述锂离子电池正极材料和所述压电陶瓷固溶粉体的质量比为1:0.05;

(5) 将参杂有纳米级压电陶瓷固溶粉体的锂离子电池正极材料前驱物在真空烘箱中100℃烘干36h,并将烘干后的固体物质充分研磨成粉末,经过退火处理,于700℃烧结,得所述用作锂离子电池的正极材料。

[0025] 实施例4

一种利用压电陶瓷提高锂离子电池循环寿命的方法,其具体包括以下步骤:

(1) 将钴酸锂、锰酸锂、镍酸锂和镍钴锰酸锂正组成的锂离子电池正极材料分散在丙酮中,在室温下超声处理2h,得到锂离子电池正极材料前驱物;

(2) 将铋层状结构钛酸盐压电陶瓷材料进行湿法球磨、干燥,在800℃烧结4h,研磨得纳米级压电陶瓷固溶粉体;

(3) 将步骤(2)中得到的压电陶瓷固溶粉体分散在丙酮中,高速搅拌、超声3h,形成均匀悬浊液;

(4) 在高速搅拌下,将步骤(1)得到的锂离子电池正极材料前驱物加入步骤(3)中制得的所述悬浊液中,以使所述纳米级压电陶瓷固溶粉体参杂至所述锂离子电池正极材料前驱

物中,所述锂离子电池正极材料和所述压电陶瓷固溶粉体的质量比为1:0.01;

(5) 将参杂有纳米级压电陶瓷固溶粉体的锂离子电池正极材料前驱物在真空烘箱中100℃烘干24h,并将烘干后的固体物质充分研磨成粉末,经过退火处理,于650℃烧结,得所述用作锂离子电池的正极材料。

[0026] 实施例5

一种利用压电陶瓷提高锂离子电池循环寿命的方法,其具体包括以下步骤:

(1) 将钴酸锂、锰酸锂、镍酸锂、镍钴锰酸锂和磷酸铁锂组成的锂离子电池正极材料分散在甘油和乙二醇中,在室温下超声处理4h,得到锂离子电池正极材料前驱物;

(2) 将钙钛矿结构钛酸盐压电陶瓷材料进行湿法球磨、干燥,在1200℃烧结4h,研磨得纳米级压电陶瓷固溶粉体;

(3) 将步骤(2)中得到的压电陶瓷固溶粉体分散在甘油和乙二醇中,高速搅拌、超声1~4h,形成均匀悬浊液;

(4) 在高速搅拌下,将步骤(1)得到的锂离子电池正极材料前驱物加入步骤(3)中制得的所述悬浊液中,以使所述纳米级压电陶瓷固溶粉体参杂至所述锂离子电池正极材料前驱物中,所述锂离子电池正极材料和所述压电陶瓷固溶粉体的质量比为1:0.03;

(5) 将参杂有纳米级压电陶瓷固溶粉体的锂离子电池正极材料前驱物在真空烘箱中80℃烘干24h,并将烘干后的固体物质充分研磨成粉末,经过退火处理,于650℃烧结,得所述用作锂离子电池的正极材料。

[0027] 实施例6

一种利用压电陶瓷提高锂离子电池循环寿命的方法,其具体包括以下步骤:

(1) 将锰酸锂、镍酸锂和镍钴锰酸锂磷酸铁锂组成的锂离子电池正极材料分散在乙二醇中,在室温下超声处理2h,得到锂离子电池正极材料前驱物;

(2) 将钙钛矿结构钛酸盐压电陶瓷材料进行湿法球磨、干燥,在1000℃烧结4h,研磨得纳米级压电陶瓷固溶粉体;

(3) 将步骤(2)中得到的压电陶瓷固溶粉体分散在乙二醇中,高速搅拌、超声4h,形成均匀悬浊液;

(4) 在高速搅拌下,将步骤(1)得到的锂离子电池正极材料前驱物加入步骤(3)中制得的所述悬浊液中,以使所述纳米级压电陶瓷固溶粉体参杂至所述锂离子电池正极材料前驱物中,所述锂离子电池正极材料和所述压电陶瓷固溶粉体的质量比为1:0.05;

(5) 将参杂有纳米级压电陶瓷固溶粉体的锂离子电池正极材料前驱物在真空烘箱中80~烘干24h,并将烘干后的固体物质充分研磨成粉末,经过退火处理,于700℃烧结,得所述用作锂离子电池的正极材料。