



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106935799 B

(45)授权公告日 2018.10.12

(21)申请号 201710160824.9

H01M 4/04(2006.01)

(22)申请日 2017.03.17

H01M 4/62(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

H01M 4/66(2006.01)

申请公布号 CN 106935799 A

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

(43)申请公布日 2017.07.07

H01M 4/36(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

(73)专利权人 江苏润寅石墨烯科技有限公司

地址 225600 江苏省扬州市高邮高新技术
产业开发区(纬19路)

(72)发明人 陈庆 王镭迪 曾军堂

(74)专利代理机构 广州天河万研知识产权代理
事务所(普通合伙) 44418

代理人 刘强 陈轩

(56)对比文件

WO 2016/089176 A1,2016.06.09,

CN 103782439 A,2014.05.07,

CN 106083061 A,2016.11.09,

CN 104218225 A,2014.12.17,

CN 104781964 A,2015.07.15,

CN 101156260 A,2008.04.02,

CN 101944602 A,2011.01.12,

(51)Int.Cl.

H01M 4/131(2010.01)

H01M 4/1391(2010.01)

审查员 郭翠霞

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种稳定的镍钴锰酸锂三元锂电池正极片
及制备方法

(57)摘要

本发明提供一种稳定的镍钴锰酸锂三元锂电池正极片及制备方法,利用激光加热煅烧,使钼粉、钨粉、萤石粉烧结形成金属陶瓷层,三元材料前驱物制备成胶体直接涂金属陶瓷层,然后进行烧结得到由金属陶瓷稳定的镍钴锰酸锂三元正极片。本发明提供上述方法克服了现有技术中对三元活性材料镍钴锰酸锂先改性后制浆涂覆,工艺步骤繁琐,电池性能受到分散工艺水平影响较大,产品性能不易控制的技术缺陷,实现了提高镍钴锰酸锂三元材料高电压循环稳定性,提高了电池的放电比容量的技术效果。进一步,简化了镍钴锰酸锂三元锂电池正极片生产工艺,产品性能易于控制,适合大规模工业化生产。

1. 一种稳定的镍钴锰酸锂三元锂电池正极片的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 制备正极片金属陶瓷粉末,取钼粉、钨粉、萤石粉按重量份比例混合,加入至研磨机中进行研磨处理,充分研磨搅拌,得到正极片金属陶瓷粉末;所述钼粉、钨粉、萤石粉的重量份比例为钼粉75-82份、钨粉12-20份、萤石粉4-9份;

(2) 采用激光烧结技术将所述正极片金属陶瓷粉末制成粗坯;所述激光烧结过程中,采用CO₂激光,调节激光功率为500-900W,扫描速度0.4-0.8m/min,正极片金属陶瓷粉末铺粉层厚为0.1-0.2mm,光斑直径为0.8mm,扫描间隔为0.4-0.6mm,预热温度为50-80℃;

(3) 将镍钴锰酸锂三元材料前驱物制备成胶体直接涂在所述粗坯上,待其干透后在空气环境中进行反应烧结,得到由金属陶瓷稳定的镍钴锰酸锂三元正极片;所述烧结工艺为在230-300℃下预煅烧0.5-2h,然后升高温度为700-760℃,升温速度为10-30℃/h,煅烧时间为1-2h。

2. 根据权利要求1所述的一种稳定的镍钴锰酸锂三元锂电池正极片的制备方法,其特征在于,所述研磨机的转速为200-300r/min,研磨时间为2-4h。

3. 根据权利要求1所述的一种稳定的镍钴锰酸锂三元锂电池正极片的制备方法,其特征在于,步骤(3)所述将镍将钴锰酸锂三元材料前驱物制备成胶体,具体包括以下步骤:

(1) 按质量分别取浓度为400-800mg/ml的可溶性锰盐水溶液、可溶性镍盐水溶液和可溶性钴盐的水溶液各1-3份混合均匀,得到混合液1;

(2) 按质量取浓度为400-1000mg/ml的锂盐水溶液1-3份,取浓度为600-900mg/ml的柠檬酸水溶液0.4-1.6份,混合均匀,得到溶液2;

(3) 将混合溶液2加入到混合溶液1中,调节PH值至4-8后,放入玻璃烧瓶中,在80-90℃温度下恒温反应8-14h,制得镍钴锰酸锂三元材料前驱物胶体。

4. 根据权利要求3所述的一种稳定的镍钴锰酸锂三元锂电池正极片的制备方法,其特征在于,所述可溶性镍盐为硫酸镍、醋酸镍、氯化镍或硝酸镍中的一种;所述可溶性钴盐为硫酸钴、醋酸钴、氯化钴或硝酸钴中的一种;所述可溶性锰盐为硫酸锰、醋酸锰、氯化锰或硝酸锰中的一种;所述可溶性锂盐为草酸锂、醋酸锂、碳酸锂、磷酸锂、氯化锂或硝酸锂中的一种。

5. 根据权利要求3所述的一种稳定的镍钴锰酸锂三元锂电池正极片的制备方法,其特征在于,所述调节pH值的方法为采用氨水滴定调节。

6. 一种稳定的镍钴锰酸锂三元锂电池正极片,其特征在于,所述正极片由权利要求1-5任一项所述方法制备而得。

一种稳定的镍钴锰酸锂三元锂电池正极片及制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电池材料领域,具体涉及一种稳定的镍钴锰酸锂三元锂电池正极片及制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池是性能卓越的新一代绿色高能电池,已成为高新技术发展的重点之一。锂离子电池具有以下特点:高电压、高容量、低消耗、无记忆效应、无公害、体积小、内阻小、自放电少、循环次数多。因其上述特点,锂离子电池已应用到移动电话、笔记本电脑、摄像机、数码相机等众多民用及军事领域。锂离子电池的主要构成材料包括电解液、隔离材料、正负极材料等。正极材料占有较大比例(正负极材料的质量比为3:1~4:1),因为正极材料的性能直接影响着锂离子电池的性能,其成本也直接决定电池成本高低。目前,锂离子电池的正极活性材料主要有钴酸锂(LiCoO_2)、镍酸锂(LiNiO_2)、锰酸锂(LiMn_2O_4)以及铁酸锂(LiFePO_4)、三元材料(NCM/NCA)等,随着动力锂电池技术的发展,锂离子动力电池正极材料逐步向着高电压、高安全性、低成本、高能量密度的方向发展。三元材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$)以其较低的价格,高的倍率放电性能,良好的循环性能得到了人们的普遍关注。尤其是当电压范围从3.0-4.2V提高至3.0-4.3V时,三元材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$)的放电克容量发挥可以从原先的160-170mAh/g左右提升至171-182mAh/g,是动力电池较佳的选择。然而,此类三元材料在高电压下容易与电解液发生反应,具有极不稳定性,从而影响了推广使用。

[0003] 中国专利申请号201410325663.0公开了一种镍钴锰酸锂改性材料,该发明通过利用掺杂金属离子的锰酸锂作为包覆层,包覆在镍钴锰酸锂或掺杂金属离子的镍钴锰酸锂表面,不仅使得镍钴锰酸锂在充放电过程中的耐过充性能增强,防止其结构塌陷,提高了镍钴锰酸锂的稳定性,而且提高了镍钴锰酸锂的充电截止电压,使其具有良好的循环性能、倍率性能及安全性能。

[0004] 中国专利申请号201510365733.X公开了一种磷酸锰锂包覆镍钴锰酸锂正极材料及其制备方法,包括镍钴锰酸锂和包覆在所述镍钴锰酸锂表面的磷酸锰锂,相对于未包覆的镍钴锰酸锂,尤其显著提高了镍钴锰酸高电压(4.4V)下循环稳定性;同时磷酸锰锂本身作为正极材料具有较高的电压(4.1V),包覆后促进了镍钴锰酸锂材料表面锂离子传导,提高了其倍率性能。

[0005] 中国专利申请号201610125849.0提供了一种改性的镍钴锰酸锂正极材料,包括镍钴锰酸锂材料、复合在所述镍钴锰酸锂材料表面的磷酸锰锂,以及复合在所述磷酸锰锂表面的石墨烯。本发明通过双重复合改性的镍钴锰酸锂材料,其中包覆在颗粒表面的一层 LiMnPO_4 提高了材料在高截止电压下的界面稳定性;包覆在外层的石墨烯提高了材料的电子导电率,减弱了极化效应。

[0006] 由此可知,为了提高正极活性材料的镍钴锰酸锂在高电压下结构及工作性能的稳定性,目前主要采用的方法为先对镍钴锰酸锂材料进行离子掺杂和表面包覆,再将改性处

理后的三元活性材料镍钴锰酸锂经过制浆,均匀分散涂布在正极基片上,工艺步骤繁琐,电池性能受到分散工艺水平影响较大,产品性能不易控制。因此,有必要开发出另一种简单工艺来制备稳定的镍钴锰酸锂三元锂电池正极片。

发明内容

[0007] 鉴于此,本发明提出一种稳定的镍钴锰酸锂三元锂电池正极片的制备方法,用于解决现有技术中对三元活性材料镍钴锰酸锂先改性后制浆涂覆,工艺步骤繁琐,电池性能受到分散工艺水平影响较大,产品性能不易控制的技术缺陷。本发明提供的稳定的镍钴锰酸锂三元锂电池正极片的制备方法,不仅解决了镍钴锰酸锂三元材料稳定性较差的问题,并且制备工艺简单可靠,适合大规模工业化生产。

[0008] 本发明提供一种稳定的镍钴锰酸锂三元锂电池正极片的制备方法,包括以下步骤:

[0009] (1)制备正极片金属陶瓷粉末,取钼粉、钨粉、萤石粉按比例混合,加入至研磨机中进行研磨处理,充分研磨搅拌,得到正极片金属陶瓷粉末;

[0010] (2)采用激光烧结技术将所述正极片金属陶瓷粉末制成粗坯;

[0011] (3)将镍钴锰酸锂三元材料前驱物制备成胶体直接涂在所述粗坯上,待其干透后在空气环境中进行反应烧结,得到由金属陶瓷稳定的镍钴锰酸锂三元正极片。

[0012] 优选的,所述钼粉、钨粉、萤石粉的重量份比例为钼粉75-82份、钨粉12-20份、萤石粉4-9份。

[0013] 优选的,所述研磨机的转速为200-300r/min,研磨时间为2-4h,所述制备的正极片金属陶瓷粉末的粒径为0.1-0.5 μ m。

[0014] 优选的,所述激光烧结过程中,所述激光采用的是CO₂激光,该激光功率采用500-900W,扫描速度0.4-0.8m/min,铺粉层厚为0.1-0.2mm,光斑直径为0.8mm,扫描间隔为0.4-0.6mm,预热温度为50-80℃。

[0015] 优选的,所述镍钴锰酸锂三元材料前驱物溶胶的制备方法具体包括以下步骤:

[0016] (1)按质量分别取浓度为400-800mg/ml的可溶性锰盐水溶液、可溶性镍盐水溶液和可溶性钴盐的水溶液各1-3份混合均匀,得到混合液1;

[0017] (2)按质量取浓度为400-1000mg/ml的锂盐水溶液1-3份,取浓度为600-900mg/ml的柠檬酸水溶液0.4-1.6份,混合均匀,得到溶液2;

[0018] (3)将混合溶液2加入到混合溶液1中,调节pH值至4-8后,放入玻璃烧瓶中,在80-90℃温度下恒温反应8-14h,制得镍钴锰酸锂三元材料前驱物溶胶。

[0019] 优选的,所述可溶性镍盐为硫酸镍、醋酸镍、氯化镍或硝酸镍中的一种;所述可溶性钴盐为硫酸钴、醋酸钴、氯化钴或硝酸钴中的一种;所述可溶性锰盐为硫酸锰、醋酸锰、氯化锰或硝酸锰中的一种;所述可溶性锂盐为草酸锂、氢氧化锂、醋酸锂、碳酸锂、磷酸锂、氯化锂或硝酸锂中的一种。

[0020] 优选的,所述调节pH值的方法为采用氨水滴定调节。

[0021] 优选的,所述烧结工艺为在230-300℃下预煅烧0.5-2h,然后升高温度为700-760℃,升温速度为10-30℃/h,煅烧时间为1-2h;

[0022] 另一方面本发明提供一种稳定的镍钴锰酸锂三元锂电池正极片,所述正极片由上

述方法制备而成。

[0023] 本发明提出一种稳定的镍钴锰酸锂三元锂电池正极片及制备方法,采用钼粉、钨粉、萤石粉作为原料,利用激光加热煅烧,使钼粉、钨粉、萤石粉烧结形成金属陶瓷层,然后将三元材料前驱物制备成胶体直接涂金属陶瓷层,通过空气烧结得到由金属陶瓷稳定的镍钴锰酸锂三元正极片。在烧结时,前驱物与已金属陶瓷层活性材料中的钼、钨构成稳定相,防止高电压下与电解液反应,具有良好的高电压循环稳定性。而且粗糙的金属陶瓷层结构,增加了电极材料的表面积,提高了电池的放电比容量。

[0024] 本发明提供一种稳定的镍钴锰酸锂三元锂电池正极片及制备方法,与现有技术相比,其突出的特点和优异的效果在于:

[0025] 1、本发明通过镍钴锰酸锂三元前驱物与金属陶瓷层中活性钼、钨构成稳定相,防止了高电压下电极材料与电解液的反应。

[0026] 2、本发明采用激光烧结技术制备表面粗糙的金属陶瓷层,易于实现镍钴锰酸锂三元材料前驱物胶体的附着,制备的电极材料均匀,包覆紧密。

[0027] 3、本发明对镍钴锰酸锂进行后处理的同时一步获得三元锂电池正极片,工艺简单可靠,产品性能易于控制,可以满足工业化发展需求。

具体实施方式

[0028] 以下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。

[0029] 实施例1

[0030] (1)制备正极片金属陶瓷粉末,取钼粉、钨粉、萤石粉按重量份75:20:5的比例混合,加入至研磨机中进行研磨处理,充分研磨搅拌,研磨机的转速为200r/min,研磨时间为4h,制备得到粒径为0.5 μ m的正极片金属陶瓷粉末;

[0031] (2)采用激光烧结技术,采用CO₂激光,调节激光功率为900W,扫描速度0.8m/min,所述正极片金属陶瓷粉末铺粉层厚为0.2mm,光斑直径为0.8mm,扫描间隔为0.4mm,预热温度为80℃,将正极片金属陶瓷粉末制成粗坯。

[0032] (3)取1份浓度为400mg/ml的硫酸锰溶液、1份浓度为500mg/ml的硫酸镍溶液和1份浓度为400mg/ml的硫酸钴溶液混合均匀,得到混合液1。取浓度为1000mg/ml的草酸锂溶液1份,取浓度为600mg/ml的柠檬酸水溶液0.4份,混合均匀,得到溶液2。将混合溶液2加入到混合溶液1中,采用氨水滴定调节PH值至4后,放入玻璃烧瓶中,在80℃温度下恒温反应14h,制得镍钴锰酸锂三元材料前驱物溶胶。

[0033] 将镍钴锰酸锂三元材料前驱物制备成胶体直接涂在所述粗坯上,待其干透后在空气环境中进行反应烧结,烧结工艺为在300℃下预煅烧0.5h,然后升高温度为760℃,升温速度为10℃/h,煅烧时间为1h得到由金属陶瓷稳定的镍钴锰酸锂三元正极片。

[0034] 将本实施例所制备的镍钴锰酸锂三元正极片作为锂离子电池正极材料制成纽扣式锂离子电池,在锂离子电池200℃在4.3V,20mA/g的电流密度下首次放电比容量为200mAh/g,经过300次循环充放电,比容量为94%。

[0035] 实施例2

[0036] (1) 制备正极片金属陶瓷粉末, 取钼粉、钨粉、萤石粉按重量份78:13:9的比例混合, 加入至研磨机中进行研磨处理, 充分研磨搅拌, 研磨机的转速为300r/min, 研磨时间为4h, 制备得到粒径为0.1 μ m的正极片金属陶瓷粉末;

[0037] (2) 采用激光烧结技术, 采用CO₂激光, 调节激光功率为500W, 扫描速度0.8m/min, 所述正极片金属陶瓷粉末铺粉层厚为0.1mm, 光斑直径为0.8mm, 扫描间隔为0.5mm, 预热温度为70℃, 将正极片金属陶瓷粉末制成粗坯。

[0038] (3) 取2份浓度为500mg/ml的硝酸锰溶液、1份浓度为500mg/ml的硝酸镍溶液和2份浓度为500mg/ml的硝酸钴溶液混合均匀, 得到混合液1。取浓度为700mg/ml的醋酸锂溶液2份, 取浓度为650mg/ml的柠檬酸水溶液1.5份, 混合均匀, 得到溶液2。将混合溶液2加入到混合溶液1中, 采用氨水滴定调节PH值至6后, 放入玻璃烧瓶中, 在80℃温度下恒温反应10h, 制得镍钴锰酸锂三元材料前驱物溶胶。

[0039] 将镍钴锰酸锂三元材料前驱物制备成胶体直接涂在所述粗坯上, 待其干透后在空气环境中进行反应烧结, 烧结工艺为在230℃下预煅烧2h, 然后升高温度为700℃, 升温速度为15℃/h, 煅烧时间为1.8h得到由金属陶瓷稳定的镍钴锰酸锂三元正极片。

[0040] 将本实施例所制备的镍钴锰酸锂三元正极片作为锂离子电池正极材料制成纽扣式锂离子电池, 在锂离子电池200℃在4.2V, 20mA/g的电流密度下首次放电比容量为220mAh/g, 经过300次循环充放电, 比容量为94%。

[0041] 实施例3

[0042] (1) 制备正极片金属陶瓷粉末, 取钼粉、钨粉、萤石粉按重量份80:16:4的比例混合, 加入至研磨机中进行研磨处理, 充分研磨搅拌, 研磨机的转速为250r/min, 研磨时间为3h, 制备得到粒径为0.3 μ m的正极片金属陶瓷粉末;

[0043] (2) 采用激光烧结技术, 采用CO₂激光, 调节激光功率为600W, 扫描速度0.8m/min, 所述正极片金属陶瓷粉末铺粉层厚为0.15mm, 光斑直径为0.8mm, 扫描间隔为0.55mm, 预热温度为50℃, 将正极片金属陶瓷粉末制成粗坯。

[0044] (3) 按质量取3份浓度为600mg/ml的氯化锰溶液、3份浓度为600mg/ml的氯化镍溶液和3份浓度为600mg/ml的氯化钴溶液混合均匀, 得到混合液1。取浓度为500mg/ml的氢氧化锂溶液3份, 取浓度为700mg/ml的柠檬酸水溶液1份, 混合均匀, 得到溶液2。将混合溶液2加入到混合溶液1中, 采用氨水滴定调节PH值至8后, 放入玻璃烧瓶中, 在90℃温度下恒温反应8h, 制得镍钴锰酸锂三元材料前驱物溶胶。

[0045] 将镍钴锰酸锂三元材料前驱物制备成胶体直接涂在所述粗坯上, 待其干透后在空气环境中进行反应烧结, 烧结工艺为在250℃下预煅烧1.5h, 然后升高温度为720℃, 升温速度为14℃/h, 煅烧时间为1.5h得到由金属陶瓷稳定的镍钴锰酸锂三元正极片。

[0046] 将本实施例所制备的镍钴锰酸锂三元正极片作为锂离子电池正极材料制成纽扣式锂离子电池, 在锂离子电池200℃在4.0V, 20mA/g的电流密度下首次放电比容量为215mAh/g, 经过300次循环充放电, 比容量为96%。

[0047] 实施例4

[0048] (1) 制备正极片金属陶瓷粉末, 取钼粉、钨粉、萤石粉按重量份78:16:6的比例混合, 加入至研磨机中进行研磨处理, 充分研磨搅拌, 研磨机的转速为220r/min, 研磨时间为2h, 制备得到粒径为0.15 μ m的正极片金属陶瓷粉末;

[0049] (2) 采用激光烧结技术, 采用CO₂激光, 调节激光功率为800W, 扫描速度0.6m/min, 正极片金属陶瓷粉末铺粉层厚为0.18mm, 光斑直径为0.8mm, 扫描间隔为0.4mm, 预热温度为50℃, 将正极片金属陶瓷粉末制成粗坯。

[0050] (3) 按质量取2份浓度为600mg/ml的醋酸锰溶液、3份浓度为400mg/ml的醋酸镍溶液和2份浓度为400mg/ml的醋酸钴溶液混合均匀, 得到混合液1。取浓度为800mg/ml的醋酸锂溶液3份, 取浓度为800mg/ml的柠檬酸水溶液1.2份, 混合均匀, 得到溶液2。将混合溶液2加入到混合溶液1中, 采用氨水滴定调节PH值至4后, 放入玻璃烧瓶中, 在90℃温度下恒温反应10h, 制得镍钴锰酸锂三元材料前驱物溶胶。

[0051] 将镍钴锰酸锂三元材料前驱物制备成胶体直接涂在所述粗坯上, 待其干透后在空气环境中进行反应烧结, 烧结工艺为在300℃下预煅烧0.5h, 然后升高温度为760℃, 升温速度为10℃/h, 煅烧时间为1h得到由金属陶瓷稳定的镍钴锰酸锂三元正极片。

[0052] 将本实施例所制备的镍钴锰酸锂三元正极片作为锂离子电池正极材料制成纽扣式锂离子电池, 在锂离子电池200℃在4.3V, 20mA/g的电流密度下首次放电比容量为200mAh/g, 经过300次循环充放电, 比容量为96%。

[0053] 实施例5

[0054] (1) 制备正极片金属陶瓷粉末, 取钼粉、钨粉、萤石粉按重量份82:12:6的比例混合, 加入至研磨机中进行研磨处理, 充分研磨搅拌, 研磨机的转速为280r/min, 研磨时间为3h, 制备得到粒径为0.28μm的正极片金属陶瓷粉末;

[0055] (2) 采用激光烧结技术, 采用CO₂激光, 调节激光功率为800W, 扫描速度0.6m/min, 所述正极片金属陶瓷粉末铺粉层厚为0.18mm, 光斑直径为0.8mm, 扫描间隔为0.55mm, 预热温度为55℃, 将正极片金属陶瓷粉末制成粗坯。

[0056] (3) 取1份浓度为800mg/ml的硫酸锰溶液、2份浓度为500mg/ml的硝酸镍溶液和1份浓度为700mg/ml的硫酸钴溶液混合均匀, 得到混合液1。取浓度为600mg/ml的磷酸锂溶液2份, 取浓度为900mg/ml的柠檬酸水溶液1.2份, 混合均匀, 得到溶液2。将混合溶液2加入到混合溶液1中, 采用氨水滴定调节PH值至4后, 放入玻璃烧瓶中, 在80℃温度下恒温反应10h, 制得镍钴锰酸锂三元材料前驱物溶胶。

[0057] 将镍钴锰酸锂三元材料前驱物制备成胶体直接涂在所述粗坯上, 待其干透后在空气环境中进行反应烧结, 烧结工艺为在250℃下预煅烧1.5h, 然后升高温度为700℃, 升温速度为15℃/h, 煅烧时间为2h得到由金属陶瓷稳定的镍钴锰酸锂三元正极片。

[0058] 将本实施例所制备的镍钴锰酸锂三元正极片作为锂离子电池正极材料制成纽扣式锂离子电池, 在锂离子电池200℃在4.3V, 20mA/g的电流密度下首次放电比容量为210mAh/g, 经过300次循环充放电, 比容量为95%。