



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108767232 A

(43)申请公布日 2018.11.06

(21)申请号 201810554212.2

(22)申请日 2018.06.01

(71)申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

(72)发明人 胡国荣 杜柯 彭忠东

(74)专利代理机构 长沙市融智专利事务所
43114

代理人 魏娟

(51) Int. Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/485(2010.01)

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5页 附图7页

(54)发明名称

一种锂离子电池正极材料的包覆方法

(57)摘要

本发明公开了一种锂离子电池正极材料的包覆方法。该方法通过采用碟巢磨设备,将需要进行包覆的锂离子电池正极材料以固体粉末的形式,连续输入碟巢磨,固体粉料在碟巢磨的腔体被高速旋转的叶轮和碟片所分散,碟片和特有的衬板之间形成有多重巢式旋流,其间的气流冲击力可将固体粉料充分打散。同时通过旋转速度的控制,可使粉末材料或保持形貌,或被粉碎。同时包覆材料以溶液或浆料的形式从通过喷雾的方式进入碟巢磨,均匀的与带有一定温度的被包覆固体粉末颗粒接触而完成包覆。该工艺可以将目前锂离子电池正极材料的传统包覆工艺大大简化,产能大幅提高,产品包覆效果大大提高,成本明显下降。

1. 一种锂离子电池正极材料的包覆方法,其特征在于:所述锂离子电池正极材料采用碟巢磨进行包覆;先对碟巢磨进行预热,使碟巢磨进料口温度为100-400℃,出料口温度为80-120℃,并控制主机转速为1050-2500r/min,空气流量为2050-6000m³/h;然后将锂离子电池正极材料粉末和含包覆材料的溶液同步输入碟巢磨中,反应获得含包覆层的锂离子电池正极材料。

2. 根据权利要求1所述的一种锂离子电池正极材料的包覆方法,其特征在于:所述锂离子电池正极材料为层状过渡金属锂离子电池正极材料。

3. 根据权利要求1所述的一种锂离子电池正极材料的包覆方法,其特征在于:所述锂离子电池正极材料选自LiCoO₂、LiCoO₂掺杂衍生物、LiMn₂O₄、LiMn₂O₄掺杂衍生物、Li_{1+a}Ni_xCo_yMn_zO₂ (-0.1<a<0.1, 0<x<1, 0<y<1, 0<z<1, 0.8<x+y+z<1.2)、Li_{1+a}Ni_xCo_yMn_zO₂ (-0.1<a<0.1, 0<x<1, 0<y<1, 0<z<1, 0.8<x+y+z<1.2) 掺杂衍生物、Li_{1+a}Ni_xCo_yAl_zO₂ (-0.1<a<0.1, 0<x<1, 0<y<1, 0<z<1, 0.8<x+y+z<1.2)、Li_{1+a}Ni_xCo_yAl_zO₂ (-0.1<a<0.1, 0<x<1, 0<y<1, 0<z<1, 0.8<x+y+z<1.2) 掺杂衍生物、mLi₂MnO₃-(1-m)Li_{1+a}Ni_xCo_yMn_zO₂ (0<m<1, 0<n<1, -0.1<a<0.1, 0<x<1, 0<y<1, 0<z<1, 0.8<x+y+z<1.2)、mLi₂MnO₃-(1-m)Li_{1+a}Ni_xCo_yMn_zO₂ (0<m<1, 0<n<1, -0.1<a<0.1, 0<x<1, 0<y<1, 0<z<1, 0.8<x+y+z<1.2) 掺杂衍生物中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的一种锂离子电池正极材料的包覆方法,其特征在于:所述包覆材料为含金属氧化物的物质或金属盐,所述金属盐经100~600℃分解为金属氧化物。

5. 根据权利要求1所述的一种锂离子电池正极材料的包覆方法,其特征在于:所述含包覆材料的溶液中的溶剂选自水或有机溶剂;所述含包覆材料的溶液以喷雾的形式输入碟巢磨。

6. 根据权利要求1所述的一种锂离子电池正极材料的包覆方法,其特征在于:先对碟巢磨进行预热,使碟巢磨进料口温度为200-350℃;并控制主机转速为1200-2400r/min,空气流量2500-5000m³/h。

7. 根据权利要求1所述的一种锂离子电池正极材料的包覆方法,其特征在于:所述锂离子电池正极材料粉末与含包覆材料的溶液的固液质量比为5:1-50:1;所述锂离子电池正极材料粉末的进料速度为100-500kg/h;所述含包覆材料的溶液的进料速度为10-100kg/h。

8. 根据权利要求1所述的一种锂离子电池正极材料的包覆方法,其特征在于:所述包覆层的厚度为10~100nm。

9. 根据权利要求1所述的一种锂离子电池正极材料的包覆方法,其特征在于:所述碟巢磨的出料口通过管道依次与捕集器、风机连接,所述风机与碟巢磨同步运行,将含包覆层的锂离子电池正极材料持续由碟巢磨输送至捕集器。

10. 根据权利要求9所述的一种锂离子电池正极材料的包覆方法,其特征在于:所述风机的风速为5-50m/s。

一种锂离子电池正极材料的包覆方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂离子电池正极材料的包覆方法,属于锂离子电池正极材料制备领域。

背景技术

[0002] 锂离子电池具有工作电压高、比能量大、安全性好、能量密度大等显著的优点,是当前最有竞争力的二次电池。其电化学性能主要取决于所用电极材料在电解液中发生的氧化还原反应的程度和稳定性,前者决定了电池的能量输出大小,后者决定了电池的充放电寿命。由于锂离子电池需要在较高的电压下工作(一般是3-4.3V),电极/电解液界面的稳定性是循环寿命的关键。由于目前采用的锂离子电池正极材料一般都是无机粉末颗粒,其较大的比表面积容易与电解液发生副反应,不叫降低了电池的能量密度,也影响电池的寿命。因此,在工业应用上,往往需要对电极材料表面进行修饰,最经常采用的手段就是表面包覆。

[0003] 电极活性材料表面包覆一层物质,通常是无机纳米粉末材料,可以减少或避免电极材料中的活性物质与电解液的直接接触,从而抑制电极与电解液副反应的发生,抑制材料在充放电过程中的结构破坏,提高了材料表面的结构稳定性,增加了材料的循环寿命。对于高镍三元NCM材料,由于表面吸水性强,容易在表面形成氢氧化锂和碳酸锂,影响电池的加工性能,如正极材料匀浆过程易形成果冻状浆液,不能实现极片正常涂布。电极活性材料表面包覆一层纳米氧化物可以大大降低材料的吸水性。

[0004] 目前锂离子电池正极材料生产厂家常规采用的包覆手段有:(1)干法包覆,即将包覆材料与被包覆的基底材料按比例混合,通过搅拌、分散、研磨、融合等手段将它们复合,但往往存在包覆效果差、包覆比例小和包覆材料自身团聚等缺点;(2)湿法包覆,即将包覆材料制成溶液或浆料,然后加入被包覆材料颗粒,通过搅拌、超声、分散、沉淀等手段使包覆材料附着在被包覆材料表面,但存在需要后续除去溶剂、基底材料与溶剂(如水)容易发生反应、包覆成本高等缺点。

[0005] 碟巢磨是一种新型的集烘干、解聚(粉碎)和改性为一体的多功能机器,可对滤饼、软泥、浆料、颗粒、粉体多形态物料进行处理,具有节能、环保、工艺简单等优点。可通过煤、电、天然气加热载气,并将物料通过热载气带入烘干腔体进行干燥,腔体内特殊设计的叶轮和大量安置在不同位置的碟片通过高速旋转,形成多重巢式旋流,其间的气流冲击力,摩擦力和剪切力,迅速将物料均匀高度均匀分散。

发明内容

[0006] 针对现有技术中锂离子电池正极材料的包覆存在包覆难度大、包覆层不均匀、包覆物与溶剂发生反应、包覆物质尺寸不可控的缺陷,本发明提供一种锂离子电池正极材料包覆的方法。该工艺简单,易于控制,环境友好,可规模化处理。

[0007] 为了实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0008] 所述锂离子电池正极材料采用碟巢磨进行包覆；先对碟巢磨进行预热，使碟巢磨的进料口温度为100-400℃，出料口温度为80-120℃，并控制主机转速为1050-2500r/min，空气流量为2050-6000m³/h；然后将锂离子电池正极材料粉末和含包覆材料的溶液同步输入碟巢磨中，反应获得含包覆层的锂离子电池正极材料。

[0009] 在本发明的技术方案中，当锂离子电池电极正材料固体粉末在高速旋转和鼓风的碟巢磨腔体中被高度分散并加热的同时，液相包覆物料通过喷雾的方式进入碟巢磨腔体，形成大量分散均匀的细小雾滴颗粒。这些含有包覆材料的小雾滴与高速分散旋转的带有一定温度的固体粉末材料颗粒表面一经接触，便会在其表面上迅速汽化形成固体包覆层；在几秒的反应时间内，即可完成对锂离子电池正极材料的包覆，获得含包覆层的锂离子电池正极材料。

[0010] 优选的方案，所述锂离子电池正极材料为层状过渡金属锂离子电池正极材料。

[0011] 作为进一步的优选，所述锂离子电池正极材料选自LiCoO₂、LiCoO₂掺杂衍生物、LiMn₂O₄、LiMn₂O₄掺杂衍生物、Li_{1+a}Ni_xCo_yMn_zO₂ (-0.1<a<0.1, 0<x<1, 0<y<1, 0<z<1, 0.8<x+y+z<1.2)、Li_{1+a}Ni_xCo_yMn_zO₂ (-0.1<a<0.1, 0<x<1, 0<y<1, 0<z<1, 0.8<x+y+z<1.2) 掺杂衍生物、Li_{1+a}Ni_xCo_yAl_zO₂ (-0.1<a<0.1, 0<x<1, 0<y<1, 0<z<1, 0.8<x+y+z<1.2)、Li_{1+a}Ni_xCo_yAl_zO₂ (-0.1<a<0.1, 0<x<1, 0<y<1, 0<z<1, 0.8<x+y+z<1.2) 掺杂衍生物、mLi₂MnO₃-(1-m)Li_{1+a}Ni_xCo_yMn_zO₂ (0<m<1, 0<n<1, -0.1<a<0.1, 0<x<1, 0<y<1, 0<z<1, 0.8<x+y+z<1.2)、mLi₂MnO₃-(1-m)Li_{1+a}Ni_xCo_yMn_zO₂ (0<m<1, 0<n<1, -0.1<a<0.1, 0<x<1, 0<y<1, 0<z<1, 0.8<x+y+z<1.2) 掺杂衍生物中的至少一种。

[0012] 作为更进一步的优选，所述锂离子电池正极材料选自LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂、LiMn₂O₄、LiCoO₂中的至少一种。

[0013] 优选的方案，所述包覆材料为含金属氧化物的物质或金属盐，所述金属盐经100~600℃分解为金属氧化物。

[0014] 作为进一步的优选，所述金属氧化物为二氧化钛、氧化镁、氧化铝、氧化锆、二氧化硅中的至少一种。

[0015] 作为更进一步的优选，所述包覆材料选自硝酸铝、醋酸铝、异丙醇铝、铝溶胶、钛酸四丁酯、钛溶胶、硝酸锆、氧氯化锆、硝酸镁、醋酸镁、氢氧化镁溶胶中的至少一种。

[0016] 作为更进一步的优选，所述包覆材料选自铝溶胶、醋酸镁、钛溶胶中的至少一种。

[0017] 优选的方案，所述含包覆材料的溶液中的溶剂选自水或有机溶剂。

[0018] 作为进一步的优选，所述有机溶剂选自乙醇、异丙醇、丙酮、四氯化碳中的至少一种。

[0019] 优选的方案，所述含包覆材料的溶液以喷雾的形式输入碟巢磨。

[0020] 优选的方案，先对碟巢磨进行预热，使碟巢磨进料口温度为200-350℃。

[0021] 作为更进一步的优选，先对碟巢磨进行预热，使碟巢磨进料口温度为200-300℃。

[0022] 优选的方案，控制主机转速为1200-2400r/min，空气流量为2500-5000m³/h。

[0023] 作为进一步的优选，控制主机转速为1500-2400r/min，空气流量为3000-4000m³/h。

[0024] 优选的方案，所述锂离子电池正极材料粉末与含包覆材料的溶液的固液质量比为5:1-50:1。

[0025] 作为进一步的优选,所述锂离子电池正极材料粉末与含包覆材料的溶液的固液质量比5:1-40:1。

[0026] 作为更进一步的优选,所述锂离子电池正极材料粉末与含包覆材料的溶液的固液质量比5:1-10:1。

[0027] 优选的方案,所述锂离子电池正极材料粉末的进料速度为100-500kg/h;所述含包覆材料的溶液的进料速度为10-100kg/h。

[0028] 作为进一步的优选,所述锂离子电池正极材料粉末的进料速度为200-500kg/h;所述含包覆材料的溶液的进料速度为20-80kg/h。

[0029] 在本发明中对锂离子电池正极材料粉末的粒径没有特殊限制,本技术领域人员熟知的锂离子电池正极材料粉末均可直接从进料口输入。

[0030] 优选的方案,所述包覆层的厚度为10~100nm。

[0031] 优选的方案,所述包覆层在含包覆层的锂离子电池正极材料中的质量分数为0.01%-1%。采用本发明的方案进行包覆,最终获得的包覆层的含量即为初始设计值,具有很强的可控操作性。

[0032] 发明人首创的将碟巢磨应用于锂离子电池正极材料的包覆,并根据过渡金属锂离子电池正极材料及包覆材料的性质,通过大量的创造性实验,优化出碟巢磨进出口温度、主机转速、空气流速、锂离子电池正极材料及包覆材料的进料比的使得在上述工艺的协同作用下,获得了具有均匀可控包覆层的锂离子电池正极材料。

[0033] 优选的方案,所述碟巢磨的出料口通过管道依次与捕集器、风机连接,所述风机与碟巢磨同步运行,将含包覆层的锂离子电池正极材料持续由碟巢磨输送至捕集器。

[0034] 优选的方案,所述风机的风速为5-50m/s。进一步的优选,所述风机的风速为10-20m/s。

[0035] 本发明中,风机与碟巢磨同步运行,所完成包覆的固体粉末颗粒在风机负压抽风条件下,持续不断的被收集致捕集器,实现连续化生产。

[0036] 与现有技术相比,本发明的优势在于:

[0037] 本发明利用碟巢磨对固体粉末颗粒材料的高效分散能力,使其在固定的空间内动态分散悬浮,并带有一点的温度。此时,包覆料液以雾滴的形式进入这一固定空间,可以充分有效的和固体粉末颗粒材料表面相接触,而固体粉末材料表面的温度可使包覆溶剂在温度和强风的作用下快速挥发,生成固态包覆材料颗粒,均匀的沉积在被包覆材料颗粒表面,获得粒度分布均匀的包覆层。由于包覆时间短(一般几秒钟),且溶剂瞬间汽化、溶剂与包覆基体发生反应的几率大大降低。

[0038] 本发明首创的利用碟巢磨实现了锂离子电池正极材料的包覆,本发明根据层状过渡金属锂离子电池正极材料及包覆材料的性质,进行了大量的创造性实验,最终在本发明所设定的,碟巢磨进出口温度、主机转速、空气流速、锂离子电池正极材料及包覆材料的进料比的协同作用下,获得了具有均匀可控包覆层的锂离子电池正极材料。本发明所得锂离子电池正极材料的性能尤其循环性能得到显著改善。

[0039] 发明人发现本发明工艺特别适宜于水溶液或水溶胶体系包覆基体材料。

[0040] 本发明可以大幅提高包覆效果及包覆效率,而且工艺过程简单具有连续化生产能力,易于控制,环境友好。本发明还具有批量化制备产品性能稳定,产量大的特点,具有重大

的产业化意义。

附图说明

[0041] 图1为实施例1得到的纳米 Al_2O_3 包覆 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 的复合材料的TEM图。

[0042] 图2为实施例2得到的纳米 MgO 包覆 LiMn_2O_4 的复合材料的TEM图。

[0043] 图3为实施例3得到的纳米 TiO_2 包覆 LiCoO_2 的复合材料的TEM图。

[0044] 图4为对比例1得到的纳米 Al_2O_3 包覆 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 的复合材料的TEM图。

[0045] 图5为本发明的装置示意图，

[0046] 图中，1、研磨仓；2、混合仓；3、进料口；4、出料口（连至捕集器）；5、主轴位置；6、电机；7、机座。

[0047] 图6为实施例1得到的纳米 Al_2O_3 包覆 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 的复合材料的循环性能图。

[0048] 图7为实施例2得到的纳米 MgO 包覆 LiMn_2O_4 的复合材料的循环性能图。

[0049] 图8为实施例3得到的纳米 TiO_2 包覆 LiCoO_2 的复合材料的循环性能图。

[0050] 图9为对比例1得到的纳米 Al_2O_3 包覆 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 的复合材料的循环性能图。

[0051] 图10为对比例2得到的包覆产物的TEM图。

[0052] 图11为对比例3得到的包覆产物的TEM图。

[0053] 图12为对比例4得到的包覆产物的TEM图。

[0054] 图13为对比例5得到的包覆产物的TEM图。

具体实施方式

[0055] 以下实施例旨在说明本发明而不是对本发明的进一步限定。

[0056] 实施例1

[0057] 制备 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM622) 包覆0.2wt% Al_2O_3 的样品。将10%的铝溶胶溶于去离子水中，配制浓度为2wt% Al_2O_3 的铝溶胶包覆溶液。开启碟巢磨进行预热，使进口温度为200℃，出口温度为100℃，主机转速2000转/分钟，空气流量4000立方米/小时；然后按 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 固体粉末进料速度400公斤/小时，液体进料速度为80公斤/小时，同步将固、液原料输入碟巢磨反应；反应获得含包覆层的锂离子电池正极材料。所得包覆层的锂离子电池正极材料在风机抽风作用下，持续输送至捕集器，最终由捕集器收集获得包覆产物。所述风机风速为20米/秒。

[0058] 从图1为包覆 Al_2O_3 的NCM622样品的透射电镜图，可以看到NCM622颗粒样品表面连续而均匀的覆盖了一层厚度为10~20nm的纳米级颗粒。图6为实施例1制备的样品作为正极材料，装配成的扣式半电池的循环性能图，前三次为0.2C充放电，之后197次循环为1C充放电，容量保持率为81.2%。

[0059] 实施例2

[0060] 制备 LiMn_2O_4 包覆0.3% MgO 的样品。将醋酸镁溶于乙醇中，配制成浓度为5wt%的醋酸镁包覆溶液。开启碟巢磨进行预热，使进口温度为250℃，出口温度为80℃，主机转速1500转/分钟，空气流量3000立方米/小时；然后按 LiMn_2O_4 固体粉末进料速度200公斤/小时，液体进料速度为20公斤/小时，同步将固、液原料输入碟巢磨反应；反应获得含包覆层的锂离子电池正极材料。所得包覆层的锂离子电池正极材料在风机抽风作用下，持续输送至捕集器，

最终由捕集器收集获得包覆产物。所述风机风速为10米/秒。

[0061] 图2为包覆MgO的LiMn₂O₄样品的透射电镜图,可以看到LiMn₂O₄颗粒样品表面连续而均匀的覆盖了一层厚度为20~40nm纳米级颗粒。图7实施例2制备的样品作为正极材料,装配成的扣式半电池在0.2C充放电的循环性能图,200次容量保持率为91.9%。

[0062] 实施例3

[0063] 制备LiCoO₂包覆0.8%TiO₂的样品。以钛溶胶为包覆源,加去离子水稀释成浓度为5%的氧化钛包覆溶液。开启碟巢磨进行预热,使进口温度为300℃,出口温度为120℃,主机转速2400转/分钟,空气流量4000立方米/小时;然后按LiCoO₂固体粉末进料速度500公斤/小时,液体进料速度为80公斤/小时,同步将固、液原料输入碟巢磨反应;获得含包覆层的锂离子电池正极材料。所得包覆层的锂离子电池正极材料在风机抽风作用下,持续输送至捕集器,最终由捕集器收集获得包覆产物。所述风机风速为10米/秒。

[0064] 图3为包覆TiO₂的LiCoO₂样品的透射电镜图,可以看到LiCoO₂颗粒样品表面连续而均匀的覆盖了一层厚度为80~100nm的纳米级颗粒。图8实施例3制备的样品作为正极材料,装配成的扣式半电池在1C充放电的循环性能图,50次容量保持率为95.9%。

[0065] 对比例1

[0066] 其他条件与实施例1相同,仅改变主机转速,使其从2000转/分钟降为1000转/分钟结果材料的包覆效果不佳,出现了分散的Al₂O₃颗粒(见图4)。图9为对比例1制备的样品作为正极材料,装配成的扣式半电池的循环性能图,前两次为0.2C充放电,之后198次循环为1C充放电,容量保持率为68.1%。

[0067] 对比例2

[0068] 其他条件与实施例1相同,仅改变进口温度,使其从200℃升高到450℃,结果材料的包覆效果不佳,包覆纳米颗粒仅分散稀疏,大部分三元材料材料颗粒表面没有得到包覆(见图10)。

[0069] 对比例3

[0070] 其他条件与实施例1相同,仅改变出口温度,使其从100℃降为70℃,结果材料的包覆效果不佳,在大部分三元材料颗粒表面没有看到Al₂O₃颗粒(见图11)。

[0071] 对比例4

[0072] 其他条件与实施例2相同,仅改空气流量,使其从3000立方米/小时降为2000立方米/小时,结果材料的包覆效果不佳,大部分锰酸锂材料颗粒表面没有得到良好的包覆(见图12)。

[0073] 对比例5

[0074] 其他条件与实施例3相同,仅改固液相物质的进料速度,LiCoO₂固体粉末进料速度改为100公斤/小时,液体进料速度为16公斤/小时,结果材料的包覆效果不佳,部分钴酸锂材料颗粒表面出现包覆物团聚现象(见图13)。

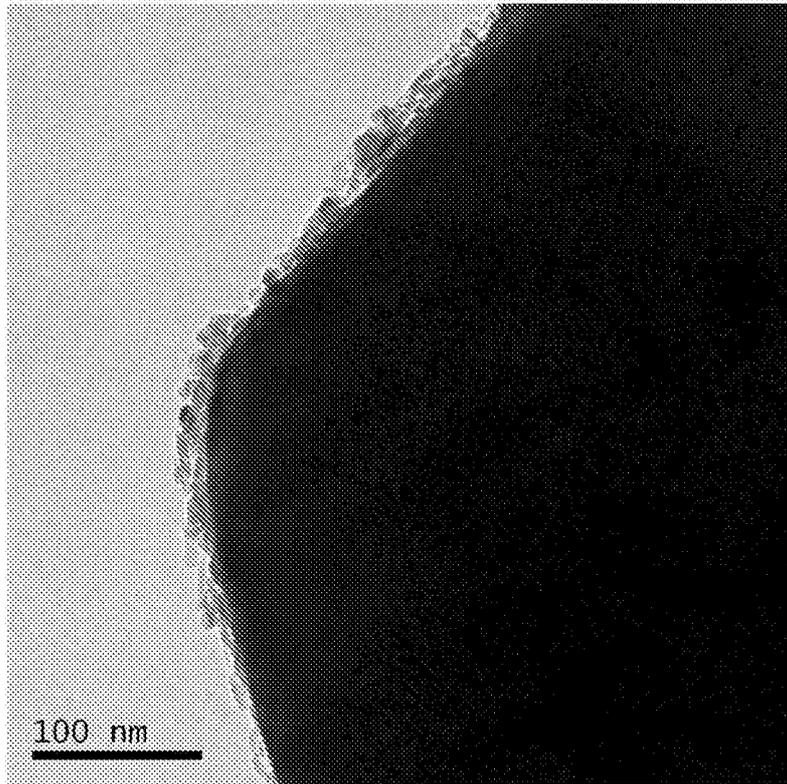


图1

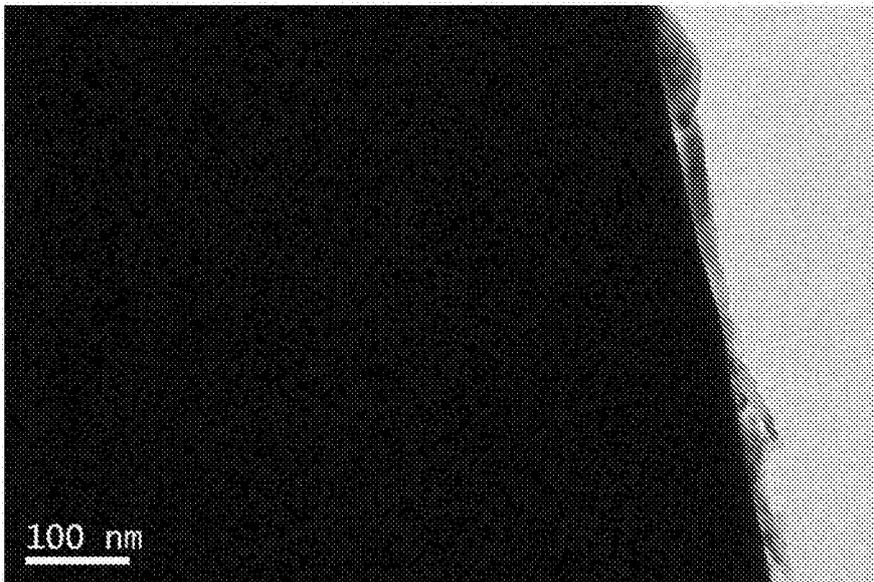


图2

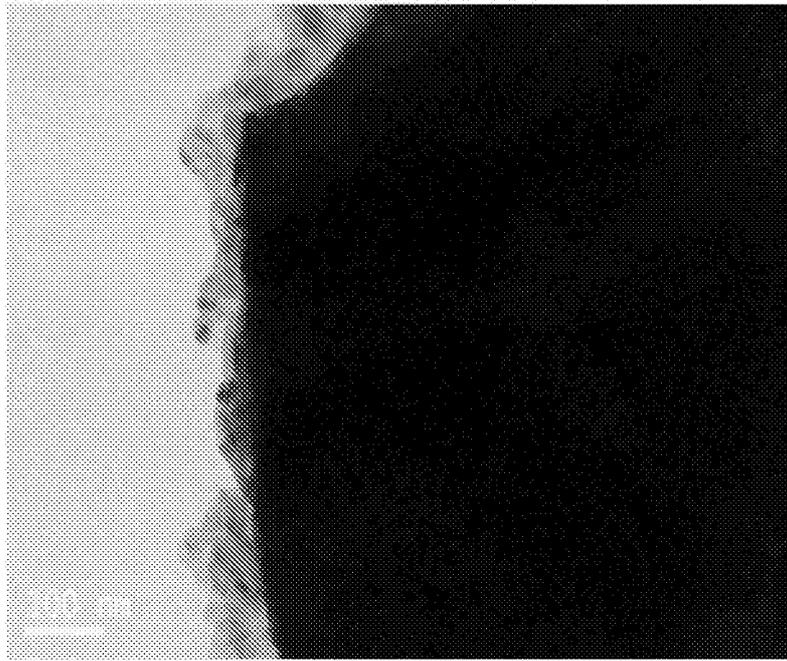


图3

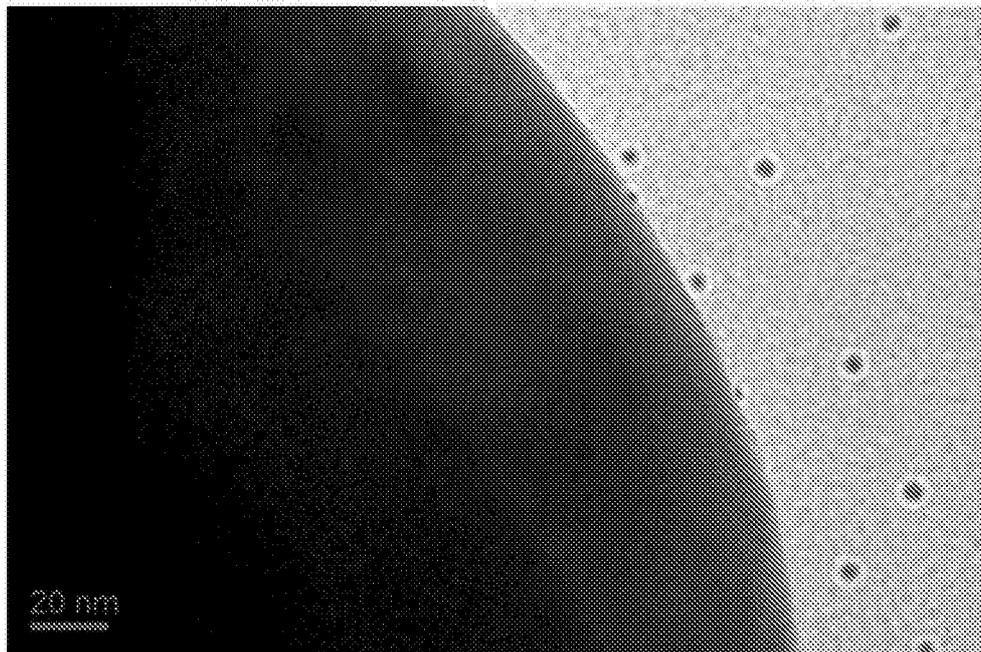


图4

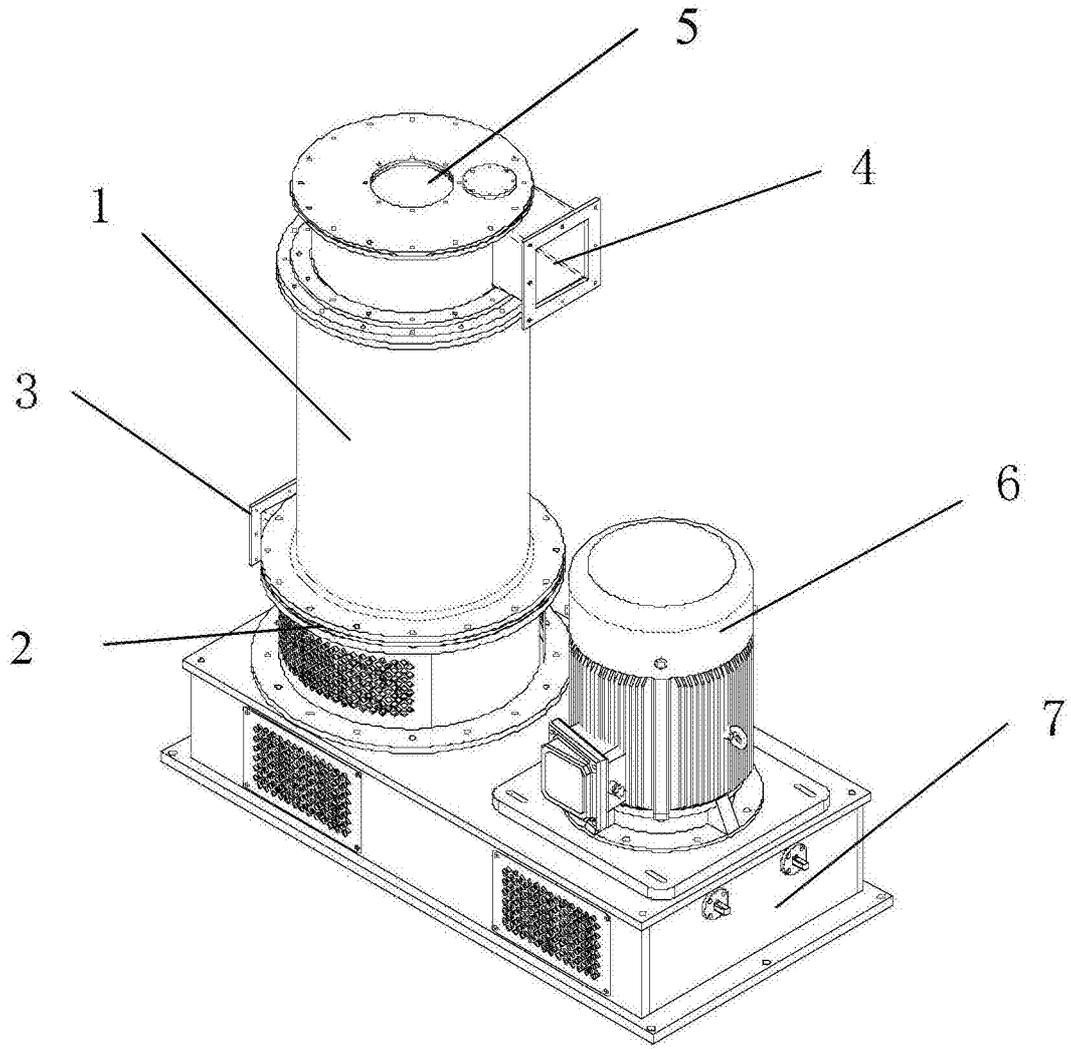


图5

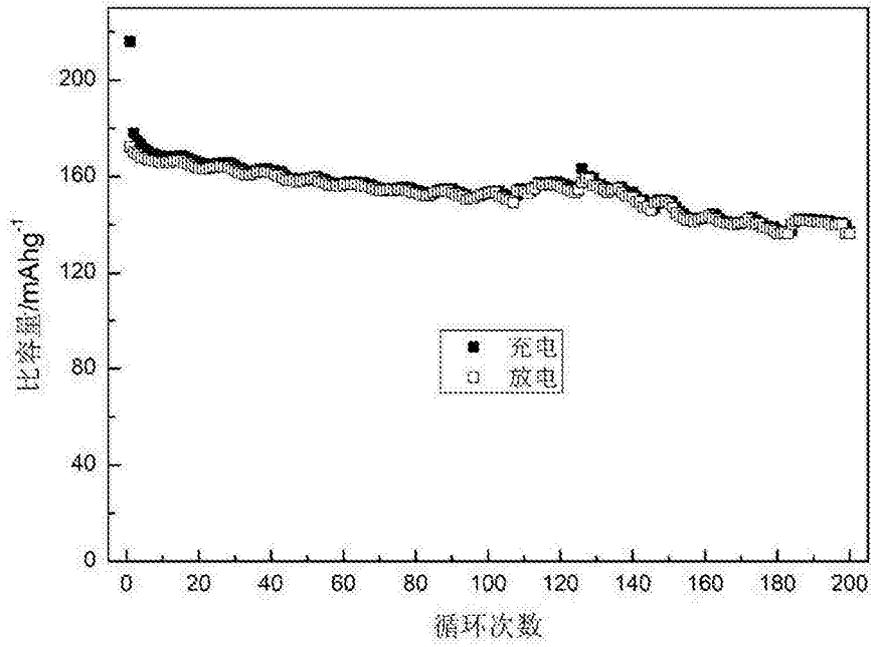


图6

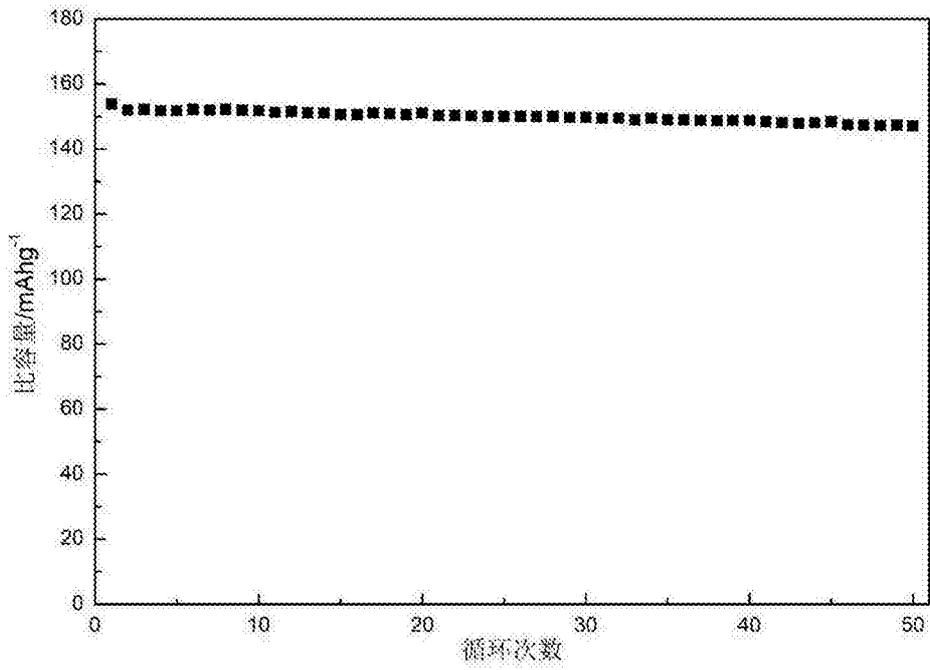


图7

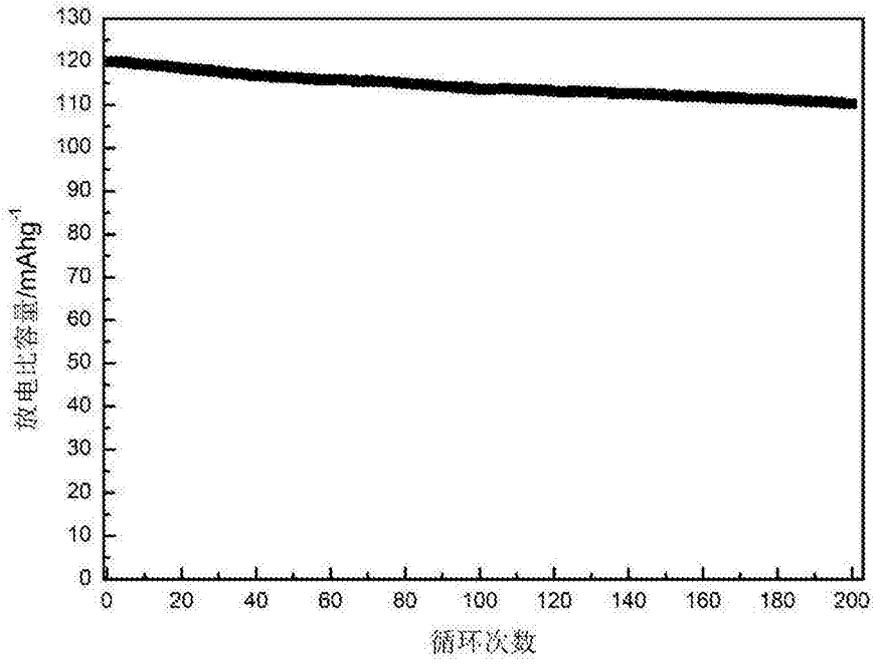


图8

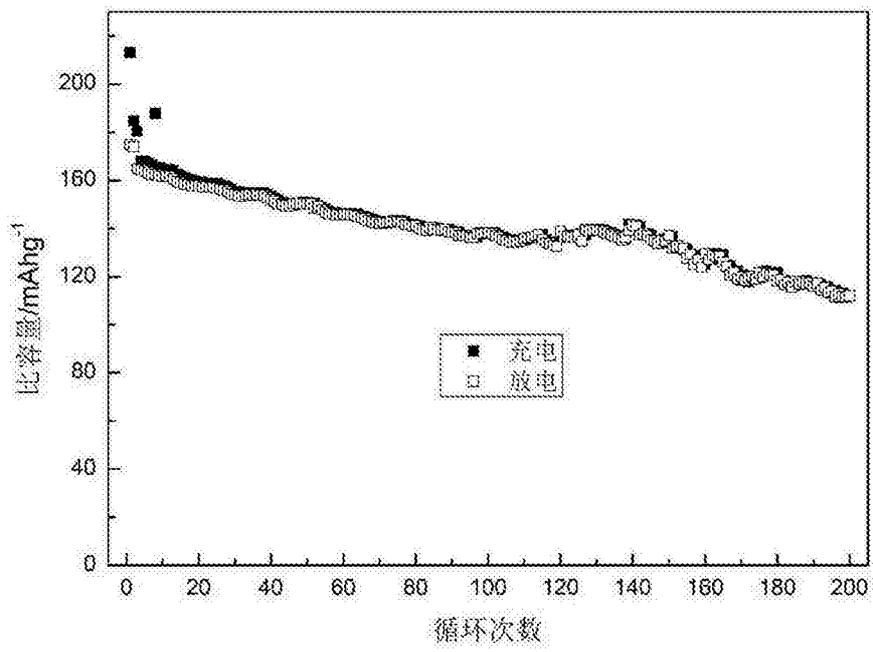


图9

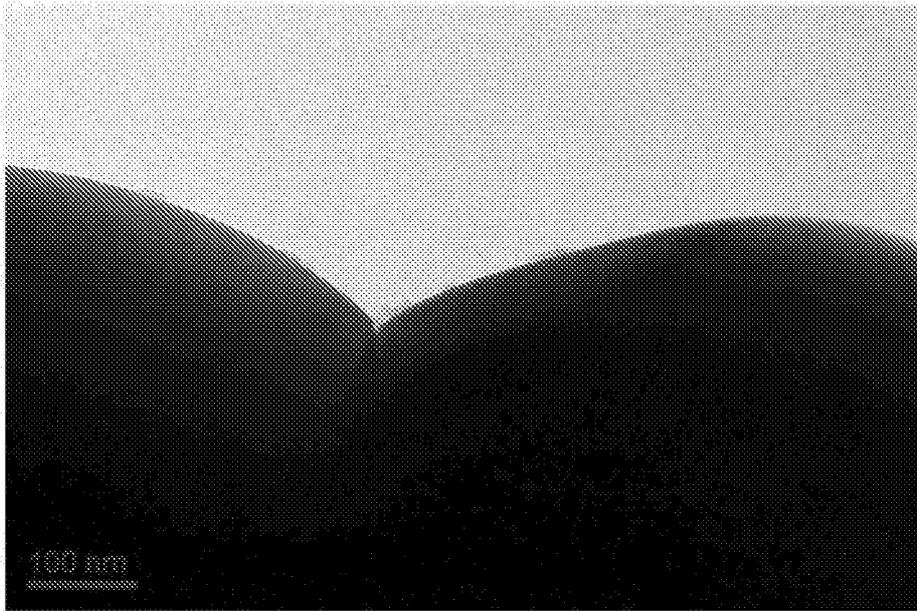


图10



图11

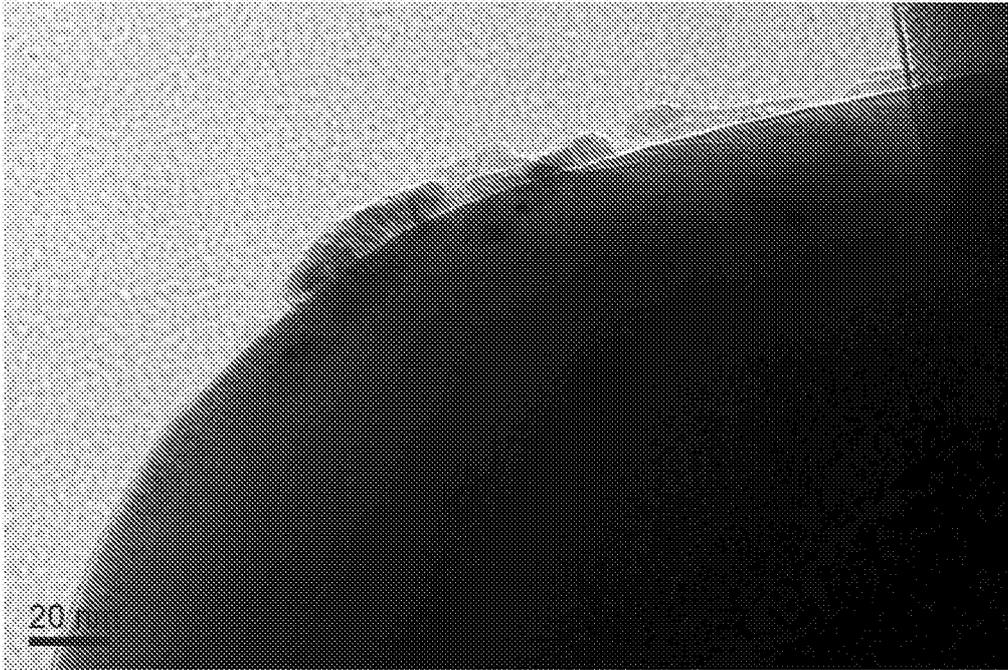


图12

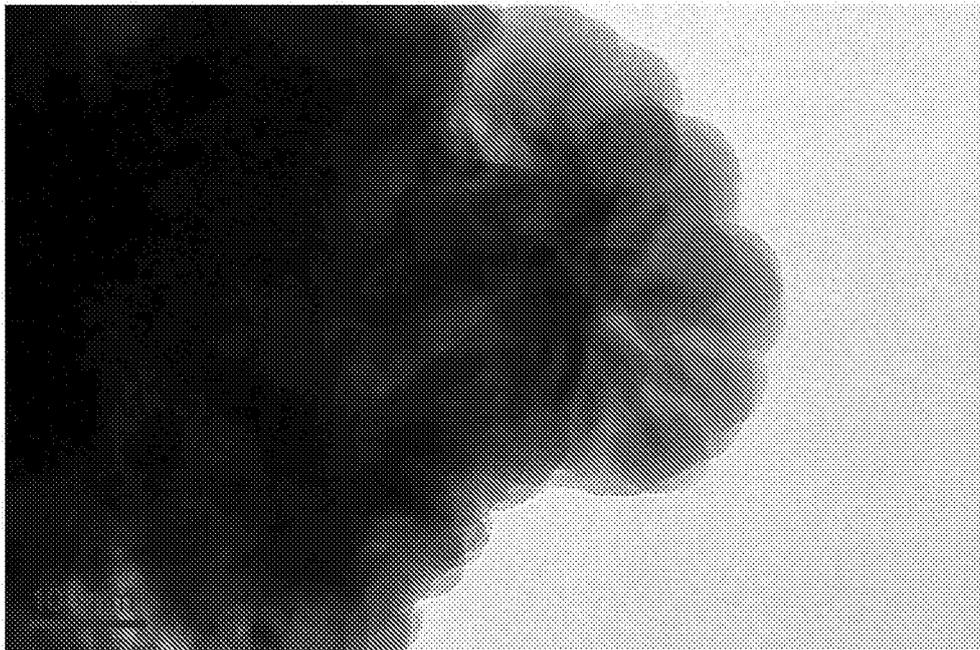


图13