



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106960950 A

(43)申请公布日 2017.07.18

(21)申请号 201710224644.2

(22)申请日 2017.04.07

(71)申请人 深圳市沃特玛电池有限公司

地址 518000 广东省深圳市坪山新区坪山
竹坑社区工业区9栋1-3层

(72)发明人 邓鹏 雷京 黎明旭 许辉
饶睦敏

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

H01M 4/583(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

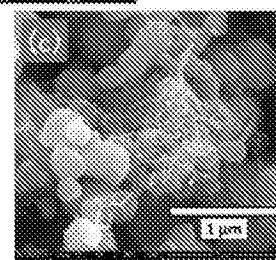
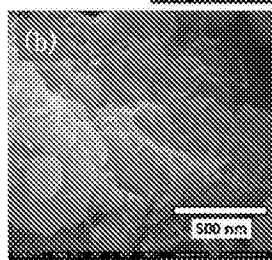
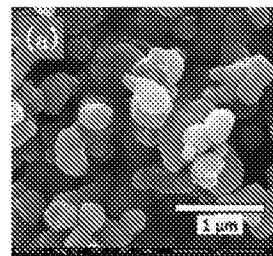
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

三元正极材料改性方法

(57)摘要

本发明提供一种三元正极材料改性方法,包括以下步骤:1)将锂盐、镍盐、钴盐及锰盐按照一定的比例分散于去离子水中,搅拌均匀后加入一定量的草酸形成混合溶液,同时通过氨水调节pH;2)对所述混合溶液持续搅拌一段时间后析出凝胶物质,然后将所述凝胶物质经过干燥与微波热处理得到前驱体;3)将所述前驱体加入去离子水中并添加一定量的碳纳米管进行水热反应,静置沉淀后获得水热产物,再将所述水热产物经过干燥与微波热处理以获得最终产物。



1. 一种三元正极材料改性方法,其特征在于:包括以下步骤:

1) 将锂盐、镍盐、钴盐及锰盐按照一定的比例分散于去离子水中,搅拌均匀后加入一定量的草酸形成混合溶液,同时通过氨水调节pH;

2) 对所述混合溶液持续搅拌一段时间后析出凝胶物质,然后将所述凝胶物质经过干燥与微波热处理得到前驱体;

3) 将所述前驱体加入去离子水中并添加一定量的碳纳米管进行水热反应,静置沉淀后获得水热产物,再将所述水热产物经过干燥与微波热处理以获得最终产物。

2. 如权利要求1所述的三元正极材料改性方法,其特征在于:所述锂盐、镍盐、钴盐及锰盐按照 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=1:(0.1-0.4):(0.1-0.4):(0.4-1)$ 的摩尔比例加入去离子水中。

3. 如权利要求1所述的三元正极材料改性方法,其特征在于:步骤1)中,每升去离子水加入0.2-0.5mol的草酸。

4. 如权利要求1所述的三元正极材料改性方法,其特征在于:步骤1)中,所述混合溶液通过添加氨水使pH值控制在7-9之间。

5. 如权利要求1所述的三元正极材料改性方法,其特征在于:步骤2)中,所述凝胶物质在100-130℃的干燥箱中干燥8-10h并将干燥后的产物进行研磨,然后放入微波炉中,在400-600℃的温度下保温1-3h,接着在700-1000℃的温度下保温7-11h并将微波热处理后的产物进行研磨得到前驱体。

6. 如权利要求1所述的富锂三元正极材料制备方法,其特征在于:步骤3)中,所述碳纳米管的加入量为所述去离子水质量分数的1-5%。

7. 如权利要求1所述的富锂三元正极材料制备方法,其特征在于:步骤3)中,所述前驱体及碳纳米管加入去离子水中,在反应釜内加热到120℃并保温2h,静置沉淀获得水热产物后用去离子水洗涤并干燥,然后在充满氩气的微波炉中以2-10℃/min的升温速度升至300℃并在该温度下保持一段时间,取出后研磨得到最终产物。

三元正极材料改性方法

【技术领域】

[0001] 本发明属于电池技术领域,尤其涉及一种三元正极材料改性方法。

【背景技术】

[0002] 能源危机和环保问题成为了当今人们极为关注的两个问题,因此提倡大力发展新能源以解决上述问题。锂离子电池作为新能源的一种同时也是电动汽车的主要动力而获得了快速发展,目前对锂离子电池的功率密度和能量密度提出了更高的要求。正极材料的性能对锂离子电池的性能具有重要的影响,现有的三元正极材料具有比容量大($>250\text{mAh/g}$)、充放电电压范围宽以及价格低廉等优点,被认为是最有潜力的下一代正极材料。但是三元正极材料离子电导率及电子电导率差,因而存在倍率性能、循环性能差的缺陷。

[0003] 针对上述缺陷,主要通过两种材料改性的方法来解决:一个是元素掺杂,另一个是表面包覆。专利号为CN201610912264.3的中国专利使用了 LaNiO_3 对三元正极材料进行包覆,能够抑制氧的释放、减少与电解液副反应,但该氧化物包覆存在包覆厚度不均一,包覆不彻底的问题。专利号为CN201310433513.7的中国专利公布了一种碳包覆三元正极材料的制备方法,其采用的传统炉式进行热处理时,不仅耗时长,同时由于温度梯度内高外低,导致所述的混合物颗粒出现团聚现象,进而影响制备得到材料的性能。

[0004] 鉴于此,实有必要提供一种三元正极材料改性方法以克服以上缺陷。

【发明内容】

[0005] 本发明提出一种改善材料电子电导与离子电导的三元正极材料改性方法。

[0006] 本发明提供一种三元正极材料改性方法,包括以下步骤:

[0007] 1) 将锂盐、镍盐、钴盐及锰盐按照一定的比例分散于去离子水中,搅拌均匀后加入一定量的草酸形成混合溶液,同时通过氨水调节pH;

[0008] 2) 对所述混合溶液持续搅拌一段时间后析出凝胶物质,然后将所述凝胶物质经过干燥与微波热处理得到前驱体;

[0009] 3) 将所述前驱体加入去离子水中并添加一定量的碳纳米管进行水热反应,静置沉淀后获得水热产物,再将所述水热产物经过干燥与微波热处理以获得最终产物。

[0010] 在一个优选实施方式中,所述锂盐、镍盐、钴盐及锰盐按照 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=1:(0.1-0.4):(0.1-0.4):(0.4-1)$ 的摩尔比例加入去离子水中。

[0011] 在一个优选实施方式中,步骤1)中,每升去离子水加入 $0.2-0.5\text{mol}$ 的草酸。

[0012] 在一个优选实施方式中,步骤1)中,所述混合溶液通过添加氨水使pH值控制在7-9之间。

[0013] 在一个优选实施方式中,步骤2)中,所述凝胶物质在 $100-130^\circ\text{C}$ 的干燥箱中干燥8-10h并将干燥后的产物进行研磨,然后放入微波炉中,在 $400-600^\circ\text{C}$ 的温度下保温1-3h,接着在 $700-1000^\circ\text{C}$ 的温度下保温7-11h并将微波热处理后的产物进行研磨得到前驱体。

[0014] 在一个优选实施方式中,步骤3)中,所述碳纳米管的加入量为所述去离子水质量

分数的1-5%。

[0015] 在一个优选实施方式中,步骤3)中,所述前驱体及碳纳米管加入去离子水中,在反应釜内加热到120℃并保温2h,静置沉淀获得水热产物后用去离子水洗涤并干燥,然后在充满氩气的微波炉中以2-10℃/min的升温速度升至300℃并在该温度下保持一段时间,取出后研磨得到最终产物。

[0016] 本发明提供的三元正极材料改性方法中,采用廉价的草酸作为沉淀剂,通过微波热处理得到前驱体,使材料颗粒受热均匀,减轻了颗粒的团聚现象;采用碳纳米管进行材料改性,由于碳纳米管具有优异的导电性能,在材料中形成三维网络结构,不仅提高了电子电导,同时还能有效吸附电解液,提高锂离子电导率,这有利于组成扣电后倍率和循环性能的发挥。此外,该方法操作简单,易于大规模工业化生产。

【附图说明】

[0017] 图1为本发明提供的三元正极材料改性方法由一个具体实施例获得的三元正极材料与其它参照样品的SEM图。

[0018] 图2为图1所示的由一个具体实施例获得的三元正极材料与其它参照样品的正极材料组装电池后的性能测试结果。

【具体实施方式】

[0019] 本发明提供一种三元正极材料改性方法,包括以下步骤:

[0020] 1) 将锂盐、镍盐、钴盐及锰盐按照一定的比例分散于去离子水中,搅拌均匀后加入一定量的草酸形成混合溶液,同时通过氨水调节pH;

[0021] 2) 对所述混合溶液持续搅拌一段时间后析出凝胶物质,然后将所述凝胶物质经过干燥与微波热处理得到前驱体;

[0022] 3) 将所述前驱体加入去离子水中并添加一定量的碳纳米管进行水热反应,静置沉淀后获得水热产物,再将所述水热产物经过干燥与微波热处理以获得最终产物。

[0023] 具体地,所述锂盐可以是碳酸锂、硝酸锂等可溶性锂盐;所述镍盐可以是硫酸镍、硝酸镍、氯化镍等可溶性镍盐;所述钴盐可以是硫酸钴、硝酸钴、氯化钴等可溶性钴盐;所述锰盐可以是硫酸锰、硝酸锰等可溶性锰盐;所述锂盐、镍盐、钴盐及锰盐按照Li:Ni:Co:Mn=1:(0.1-0.4):(0.1-0.4):(0.4-1)的摩尔比例加入去离子水中。步骤1)中,所述草酸为沉淀剂,每升去离子水中的加入量为0.2-0.5mol,且所述混合溶液通过添加25%的氨水使pH值控制在7-9之间。

[0024] 进一步地,步骤2)中,所述凝胶物质在100-130℃的干燥箱中干燥8-10h并将干燥后的产物进行研磨,然后放入微波炉中,在400-600℃的温度下保温1-3h,接着在700-1000℃的温度下保温7-11h并将微波热处理后的产物进行研磨得到前驱体。

[0025] 进一步地,步骤3)中,所述碳纳米管的加入量为所述去离子水质量分数的1-5%;所述前驱体及碳纳米管加入去离子水中,在反应釜内以2-10℃/min的升温速度加热到120℃并保温2h,静置沉淀获得水热产物后用去离子水洗涤并干燥,然后在充满氩气的微波炉中以2-10℃/min的升温速度升至300℃并在该温度下保持一段时间,取出后研磨得到最终产物。

[0026] 实施例1

[0027] 将0.63mol的碳酸锂、0.4mol的硫酸镍、0.4mol的硫酸钴及0.8mol的硫酸锰分散于1L去离子水中,搅拌均匀后加入0.2mol草酸形成混合溶液,使用磁力搅拌器边加热边搅拌,同时通过添加25%的氨水使pH值控制在7-9之间,继续搅拌一段时间后析出凝胶物质。将所述凝胶物质在100℃的干燥箱中干燥8h并将干燥后的产物使用研钵进行研磨,然后放入微波炉中,在400℃的温度下保温3h,接着在700℃的温度下保温11h并将微波热处理后的产物进行研磨得到前驱体。称取1g所述前驱体加入200mL去离子水中并添加质量分数为1%的碳纳米管在反应釜中进行水热反应,以2℃/min的升温速度加热到120℃并保温2h,静置沉淀获得水热产物后用去离子水洗涤并放入鼓风干燥箱内干燥,然后在充满氩气的微波炉中以5℃/min的升温速度升至300℃并在该温度下保持一段时间,取出后研磨得到最终产物,即本发明所指的三元正极材料。

[0028] 实施例2

[0029] 将0.63mol的碳酸锂、0.4mol的硫酸镍、0.4mol的硫酸钴及0.8mol的硫酸锰分散于1L去离子水中,搅拌均匀后加入0.3mol草酸形成混合溶液,使用磁力搅拌器边加热边搅拌,同时通过添加25%的氨水使pH值控制在7-9之间,继续搅拌一段时间后析出凝胶物质。将所述凝胶物质在120℃的干燥箱中干燥9h并将干燥后的产物使用研钵进行研磨,然后放入微波炉中,在500℃的温度下保温2h,接着在800℃的温度下保温9h并将微波热处理后的产物进行研磨得到前驱体。称取1g所述前驱体加入200mL去离子水中并添加质量分数为3%的碳纳米管在反应釜中进行水热反应,以2℃/min的升温速度加热到120℃并保温2h,静置沉淀获得水热产物后用去离子水洗涤并放入鼓风干燥箱内干燥,然后在充满氩气的微波炉中以5℃/min的升温速度升至300℃并在该温度下保持一段时间,取出后研磨得到最终产物,即本发明所指的三元正极材料。

[0030] 实施例3

[0031] 将0.63mol的碳酸锂、0.4mol的硫酸镍、0.4mol的硫酸钴及0.8mol的硫酸锰分散于1L去离子水中,搅拌均匀后加入0.5mol草酸形成混合溶液,使用磁力搅拌器边加热边搅拌,同时通过添加25%的氨水使pH值控制在7-9之间,继续搅拌一段时间后析出凝胶物质。将所述凝胶物质在130℃的干燥箱中干燥8h并将干燥后的产物使用研钵进行研磨,然后放入微波炉中,在600℃的温度下保温1h,接着在1000℃的温度下保温7h并将微波热处理后的产物进行研磨得到前驱体。称取1g所述前驱体加入200mL去离子水中并添加质量分数为5%的碳纳米管在反应釜中进行水热反应,以2℃/min的升温速度加热到120℃并保温2h,静置沉淀获得水热产物后用去离子水洗涤并放入鼓风干燥箱内干燥,然后在充满氩气的微波炉中以5℃/min的升温速度升至300℃并在该温度下保持一段时间,取出后研磨得到最终产物,即本发明所指的三元正极材料。

[0032] 进一步地,以实施例2所描述的方法步骤为基础,将碳纳米管加入量为0的最终产物标记为样品(a);完全按照实施例2所描述的方法步骤制备的最终产物标记为样品(b);以实施例2所描述的方法步骤为基础,将前驱体与碳纳米管直接机械混合,而不进行水热反应及其以下步骤得到的最终产物标记为样品(c)。采用扫描电子显微镜(SEM)观察样品(a)、样品(b)及样品(c),结果如图1所示,观察可知,样品(b)颗粒分布比较均匀,颗粒大小在300-500nm之间;样品(c)不像样品(b)一样紧密结合,而是团聚在一起。表明碳纳米管包裹着前

驱体材料,形成了一种三维的导电网络结构,该结构不仅增加了活性材料之间的接触程度,而且还提高了该材料的保液性能,从而提高了该三元正极材料的电子电导和离子电导;同时,网络结构还能抑制充放电过程中活性材料的体积变化而造成的局部失效,从而能够提高电池的循环寿命。

[0033] 进一步地,分别以上述样品(a)、样品(b)及样品(c)为正极材料组装纽扣电池,并与乙炔黑及粘结剂(5%聚偏氟乙烯溶液)按照80:15:5质量比分散于NMP(N-甲基吡咯烷酮)溶剂中,混匀后涂布于集流体铝箔上,然后在80℃温度下烘12h,用冲片机制成直径15mm的正极片。此外,负极采用0.5mm厚的锂片;隔膜采用聚丙烯微孔隔膜;电解液采用1mol/L的 LiPF_6 ,溶剂为乙烯碳酸酯和碳酸二乙酯且二者体积比为1:1;在手套箱内组装纽扣电池,之后测量纽扣电池的倍率性能,其中,测试电压区间为2.0-4.8V,规定 $1\text{C}=250\text{mA/g}$ 。请参阅图2,不同倍率下的循环曲线表明:样品(b)的倍率性能优于样品(a)及样品(c),这是因为微波热处理的条件下减少了材料的团聚,使得锂离子尽可能多的参与脱出和嵌入,而在水热条件下,碳纳米管在三元正极材料中形成的导电网络不仅可以增加该材料的电子电导,同时还能增强 Li^+ 的扩散速率,从而使得所制备出来的电池具有更好的倍率性能。

[0034] 本发明提供的三元正极材料改性方法中,采用廉价的草酸作为沉淀剂,通过微波热处理得到前驱体,使材料颗粒受热均匀,减轻了颗粒的团聚现象;采用碳纳米管进行材料改性,由于碳纳米管具有优异的导电性能,在材料中形成三维网络结构,不仅提高了电子电导,同时还能有效吸附电解液,提高锂离子电导率,这有利于组成扣电后倍率和循环性能的发挥。此外,该方法操作简单,易于大规模工业化生产。

[0035] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,是结合具体的优选实施方式对本发明所作的进一步详细说明,不能认定本发明的具体实施局限于这些说明。凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围内。

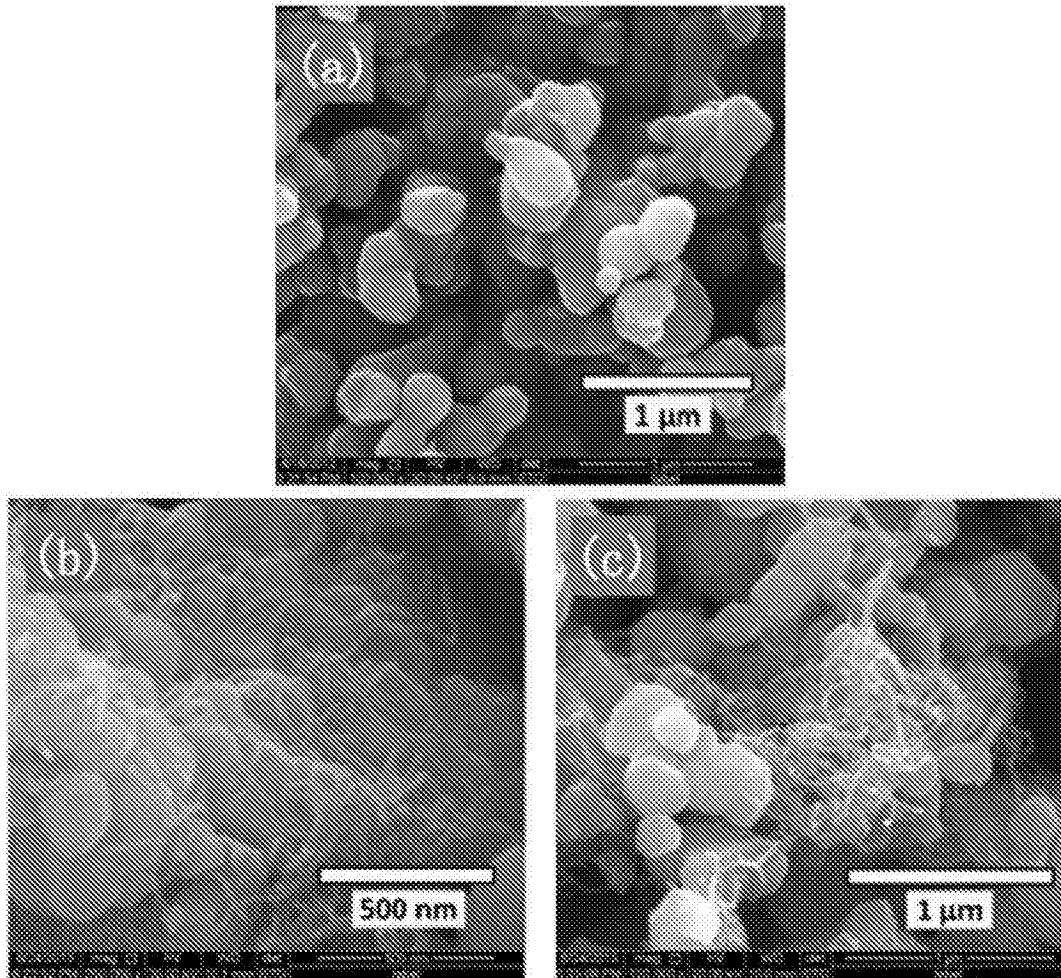


图1

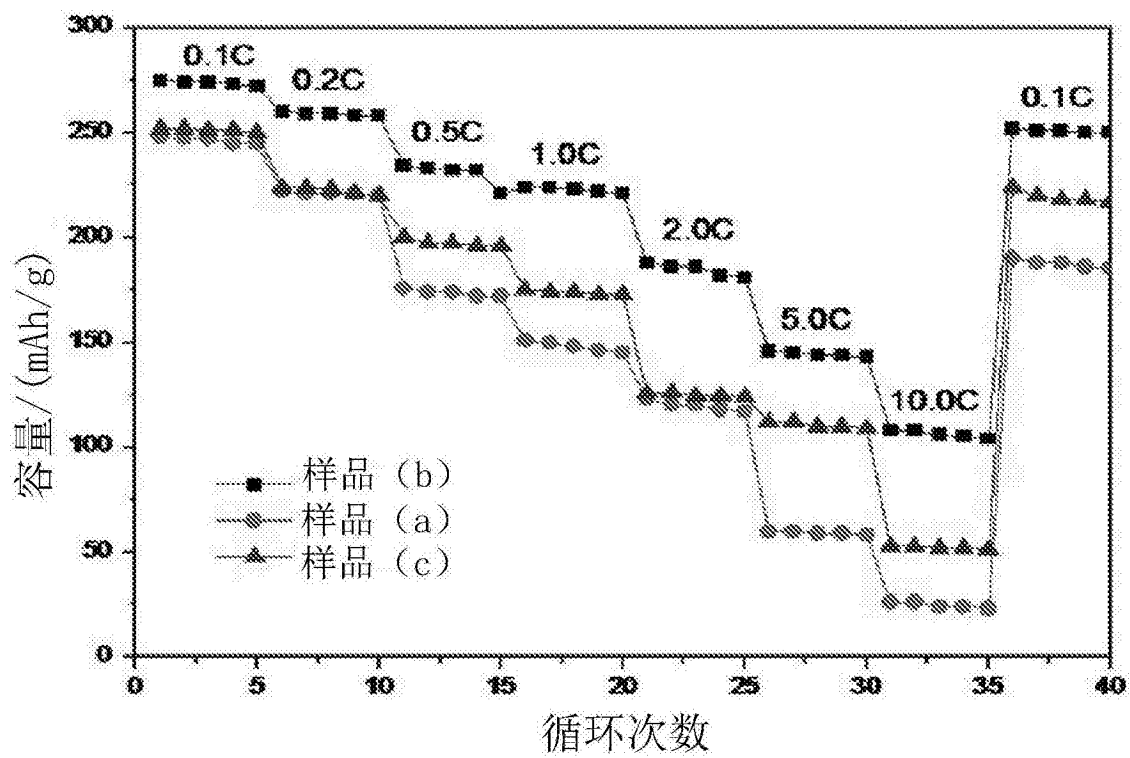


图2