



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106910873 A

(43)申请公布日 2017.06.30

(21)申请号 201710057808.7

(22)申请日 2017.01.23

(71)申请人 宁夏科捷锂电池股份有限公司

地址 753000 宁夏回族自治区石嘴山市高
新技术产业园区中小企业孵化园9号
车间

(72)发明人 孙旭

(74)专利代理机构 镇江京科专利商标代理有限
公司 32107

代理人 夏哲华

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

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2页

(54)发明名称

掺杂Sr和H₃BO₃的LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂正极材料及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及锂离子电池的正极材料及制备,具体是一种掺杂Sr和H₃BO₃的LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂正极材料及其制备方法。其原料组成为:三元前驱体Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}(OH)₂、Li₂CO₃、Sr(OH)₂·8H₂O、H₃BO₃;其中三元前驱体Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}(OH)₂和Li₂CO₃按化学计量比m(Li⁺)/m(Ni²⁺+Co²⁺+Mn²⁺)=1.04:1;其中Sr掺杂含量质量百分比为0.06%~0.18%;H₃BO₃掺杂含量质量百分比0.5%~1.2%;各原料通过高温固相烧结制成正极材料。本发明制备出的正极材料与传统三元正极材料相比具有更高的压实密度,比能量密度大副提高,有效地提升了全电池性能。

1. 一种掺杂Sr和H₃BO₃的LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂正极材料,其特征在于,其原料组成为:三元前驱体Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}(OH)₂、Li₂CO₃、Sr(OH)₂·8H₂O、H₃BO₃;其中三元前驱体Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}(OH)₂和Li₂CO₃按化学计量比 $m(\text{Li}^+)/m(\text{Ni}^{2+}+\text{Co}^{2+}+\text{Mn}^{2+})=1.04:1$;其中Sr在正极材料中掺杂含量质量百分比为0.06%~0.18%;H₃BO₃在正极材料中掺杂含量质量百分比0.5%~1.2%;各原料通过高温固相烧结制成正极材料。

2. 根据权利要求1所述的掺杂Sr和H₃BO₃的LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂正极材料,其特征在于,Sr在正极材料中掺杂含量质量百分比为0.08%~0.095%,H₃BO₃在正极材料中掺杂含量质量百分比为0.6%~0.8%。

3. 一种权利要求2所述掺杂Sr和H₃BO₃的LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂正极材料的制备方法,包括以下步骤:

步骤一,将电池级三元前驱体Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}(OH)₂和电池级碳酸锂Li₂CO₃按理论化学计量比 $m(\text{Li}^+)/m(\text{Ni}^{2+}+\text{Co}^{2+}+\text{Mn}^{2+})=1.04:1$ 进行配料,再按Sr和H₃BO₃的掺杂比例配入分析纯Sr(OH)₂·8H₂O和分析纯硼酸H₃BO₃;

步骤二,将配好的原料加入三维混料机,并加入混料球进行混料;

步骤三,将混合均匀的料放置于箱式气氛炉中,以5℃/min的升温速率升温至300℃,恒温1h;再以5℃/min的升温速率升温至600℃,恒温1h;然后再以5℃/min的速率升温至950℃,恒温4h;烧结后冷却至室温,制得掺杂Sr和H₃BO₃的锂离子电池LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂三元正极材料。

4. 根据权利要求3所述的掺杂Sr和H₃BO₃的LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂正极材料的制备方法,其特征在于,步骤二中,混料球质量比列为 $\phi 20\text{mm}:\phi 15\text{mm}:\phi 10\text{mm}=2:3:5$ 。

5. 根据权利要求3所述的掺杂Sr和H₃BO₃的LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂正极材料的制备方法,其特征在于,步骤三中,箱式气氛炉中抽风机风量为(7.5~10.5)m³/min。

掺杂Sr和H₃BO₃的LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂正极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池的正极材料及制备,具体是一种掺杂Sr和H₃BO₃的LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂正极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 传统的LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂三元正极材料具有价格低、放电比容量高、循环稳定等特点,但普通523三元正极材料存在多次循环过程中容量保持率较低、压实不高等缺点,影响了其性能的进一步提高。

发明内容

[0003] 本发明所要解决的技术问题是,提供一种能够提高三元正极材料压实密度,改善锂离子电池性能的掺杂Sr和H₃BO₃的LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂正极材料及其制备方法。

[0004] 本发明的掺杂Sr和H₃BO₃的LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂正极材料,其原料组成为:三元前驱体Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}(OH)₂、Li₂CO₃、Sr(OH)₂·8H₂O、H₃BO₃;其中三元前驱体Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}(OH)₂和Li₂CO₃按化学计量比m(Li⁺)/m(Ni²⁺+Co²⁺+Mn²⁺)=1.04:1;其中Sr在正极材料中掺杂含量质量百分比为0.06%~0.18%;H₃BO₃在正极材料中掺杂含量质量百分比0.5%~1.2%;各原料通过高温固相烧结制成正极材料。优选的,Sr在正极材料中掺杂含量质量百分比为0.08%~0.095%,H₃BO₃在正极材料中掺杂含量质量百分比为0.6%~0.8%。

[0005] 本发明的上述正极材料的制备方法包括以下步骤:

[0006] 步骤一,将电池级三元前驱体Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}(OH)₂和电池级碳酸锂Li₂CO₃按化学计量比m(Li⁺)/m(Ni²⁺+Co²⁺+Mn²⁺)=1.04:1进行配料,再按Sr和H₃BO₃的掺杂比例配入分析纯Sr(OH)₂·8H₂O和分析纯硼酸H₃BO₃;

[0007] 步骤二,将配好的原料加入三维混料机,并加入混料球进行混料;优选的混料球质量比列为 $\phi 20\text{mm}:\phi 15\text{mm}:\phi 10\text{mm}=2:3:5$;

[0008] 步骤三,将混合均匀的料放置于箱式气氛炉中,以5℃/min的升温速率升温至300℃,恒温1h;再以5℃/min的升温速率升温至600℃,恒温1h;然后再以5℃/min的速率升温至950℃,恒温4h;烧结后冷却至室温,制得掺杂Sr和H₃BO₃的锂离子电池LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂三元正极材料;箱式气氛炉中抽风机风量为(7.5~10.5)m³/min。

[0009] 本发明通过合适的H₃BO₃和Sr掺杂,制备出的LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂正极材料制成的极片与传统三元正极材料相比具有更高的压实密度,比能量密度大副提高,同时晶体结构没有发生变化,粒度、pH、比表面积、振实密度也变化不大,有效地提升了全电池性能。

具体实施方式

[0010] 本发明实施例掺杂Sr和H₃BO₃的LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂正极材料的制备和实验步骤如下:

[0011] 1、配料:将三元前驱体Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}(OH)₂(电池级)和碳酸锂Li₂CO₃(电池级)按化

学计量比 $m(\text{Li}^+)/m(\text{Ni}^{2+}+\text{Co}^{2+}+\text{Mn}^{2+})=1.04:1$ 进行配料,再按照质量掺杂比例 $\text{Sr } 0.06\% \sim 0.18\%$ 和硼酸 $\text{H}_3\text{BO}_3 \ 0.5\% \sim 1.2\%$ 配 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)和硼酸 H_3BO_3 (分析纯);配料后将料编号。

[0012] 2、混料:将称量好的原料以“黑白相间”原则加入三维混料机,并加入混料球(混料球质量比列为 $\phi 20\text{mm}:\phi 15\text{mm}:\phi 10\text{mm}=2:3:5$,此比例加入混料球混料能最大限度的使混料均匀),进行混料2h,混料后编号。

[0013] 3、烧结:将混合均匀的料放置于箱式气氛炉中,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 300°C ,恒温1h,再以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 600°C ,恒温1h,然后再以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 950°C ,恒温4h,烧结后冷却至室温。抽风机风量为 $(7.5 \sim 10.5)\text{m}^3/\text{min}$ 。将烧结后的料编号。

[0014] 4、破碎:将烧结后的20组料采用联合破碎法,首先通过鄂破机进行机械粗破碎,然后超声波破碎系统进行二次破碎,再使用超声波振动筛过200目筛,即得到掺杂Sr和 H_3BO_3 的锂离子电池 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 三元正极材料,将 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 三元正极材料进行编号。

[0015] 5、物理性能测试:XRD(对粉末样品进行X射线衍射分析)、SEM(扫描电子显微镜对样品粒径和形貌分析)、材料真密度测试、压实密度测试;

[0016] 电性能测试:将实验所得正极材料制作成纽扣电池,采用新威电池测试系统测试电池充放电性能。

[0017] 测试结果分析如下:

[0018] 1、三元前驱体 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 和碳酸锂 Li_2CO_3 为原料,采用固相烧结法、添加适量的 H_3BO_3 和 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 制备了更优良的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料, H_3BO_3 在晶体生长过程中起到了助熔作用,随着 H_3BO_3 和Sr掺杂量的增加,使正极材料的一次颗粒长大,晶胞常数也增大,致密度增加,晶体结构没有发生变化,粒度、pH、比表面积、振实密度稍有变化。

[0019] 2、 H_3BO_3 添加量为 $0.6\% \sim 0.8\%$ 且Sr掺杂量为 $0.08\% \sim 0.095\%$ 时制备出的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料制成的极片具有最高的使用极限压实密度 $4.12\text{g}/\text{cm}^3$,比能量密度提高约 13.4% 。

[0020] 3、全电池测试结果显示, H_3BO_3 添加量为 $0.6\% \sim 0.8\%$ 且Sr掺杂量为 $0.08\% \sim 0.095\%$ 时 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 极片随着压实密度的增大, 25°C 、 0.5C 首次充放电比容量有所提升,倍率和循环性能也提升;压实密度为 $4.12\text{g}/\text{cm}^3$ 时, 25°C 、 0.5C 首次充放电比容量为 $166.25(\text{mA} \cdot \text{h})/\text{g}$, 1C 循环首次放电比容量为 $159.82(\text{mA} \cdot \text{h})/\text{g}$,100次循环容量保持率为 97.88% ,综合电化学性能优异。