



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106960952 B

(45)授权公告日 2018.05.15

(21)申请号 201710226877.6

(22)申请日 2017.04.06

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106960952 A

(43)申请公布日 2017.07.18

(73)专利权人 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 刘晓艳 王海涛 许辉

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

审查员 张瑞雪

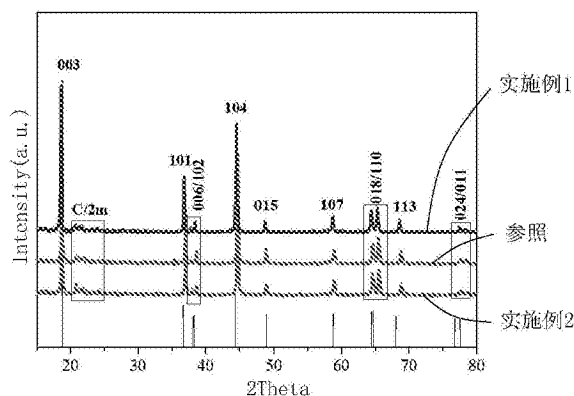
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(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)将镍盐、钴盐及锰盐按照一定的比例分散于分散溶剂中,搅拌均匀后以一定的滴加速度加入锂盐溶液及改性剂溶液形成混合溶液并在滴加过程中控制混合溶液的pH;2)对混合溶液搅拌一段时间后进行喷雾干燥获得第一粉体,将第一粉体在400-600℃温度下焙烧5-8h,冷却至室温后研磨,接着在900℃的温度下焙烧10h,冷却至室温后再次研磨形成第二粉体;3)将第二粉体与一定量的改性剂及酒精混合球磨,然后在60-80℃温度下烘干10-20h形成第三粉体;4)将第三粉体放入不断通入氨气的管式炉中,在500℃的温度下氮化0.5h,冷却至室温后即可获得复合改性的三元正极材料。



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) 将镍盐、钴盐及锰盐按照一定的比例分散于分散溶剂中,搅拌均匀后以一定的滴加速度加入锂盐溶液及改性剂溶液形成混合溶液并在滴加过程中控制混合溶液的pH,其中,所述改性剂为草酸、草酸铵、碳酸氢铵、柠檬酸或蔗糖;

2) 对步骤1)得到的混合溶液搅拌一段时间后进行喷雾干燥获得第一粉体,将所述第一粉体在400-600℃温度下焙烧5-8h,冷却至室温后研磨,接着在900℃的温度下焙烧10h,冷却至室温后再次研磨形成第二粉体;

3) 将所述第二粉体与一定量的改性剂及酒精混合球磨,然后在60-80℃温度下烘干10-20h形成第三粉体;

4) 将所述第三粉体放入不断通入氨气的管式炉中,在500℃的温度下氮化0.5h,冷却至室温后即可获得复合改性的三元正极材料。

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:所述镍盐、钴盐及锰盐按照Ni:Co:Mn=1:1:1、4:4:2、5:2:3、6:2:2或8:1:1的摩尔比例加入分散溶剂中。

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:所述分散溶剂可以是羟乙基纤维素溶液、羧甲基纤维素溶液,聚乙烯醇溶液、聚丙烯酸溶液或聚乙二醇溶液。

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,所述锂盐溶液的滴加速度为2mL/min,所述改性剂溶液的滴加速度为6mL/min,且滴加过程中采用氨水将混合溶液的pH控制在 7.5 ± 0.1 。

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,混合溶液搅拌16-24h后进行喷雾干燥时,进口温度为 $170 \pm 3^\circ\text{C}$,喷雾速率为700mL/h。

6. 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3)中,所述第二粉体与改性剂及酒精在400r/min的球磨速度下球磨8-16h。

7. 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4)中,氨气以100mL/min的流速预先通入管式炉中,然后流速降至20-80mL/min;所述管式炉以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升至500℃。

8. 如权利要求1所述的三元正极材料改性方法,其特征在于:所述氨气可由氨气与惰性气体的混合气体替代。

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] 目前,电池技术仍是制约电动汽车发展的主要技术瓶颈,三元正极材料凭借超高的比容量、较高的工作电压平台以及高热稳定性等优点引起了广泛研究,由于该材料充电截止电压高,充放电过程会产生结构坍塌,析氧形成安全隐患,也存在首次不可逆容量高,倍率性能差等缺陷阻碍了其商业化进程。

[0003] 对于三元正极材料存在的上述缺陷,一般的改性方法主要为元素掺杂和表面包覆。元素掺杂主要是金属阳离子和氟阴离子掺杂,可一定程度上增强材料的结构稳定性,但是存在掺杂不均匀,掺杂元素分布在材料颗粒表面和体相,易形成杂相,而且元素掺杂并不能解决材料在高电压下的析氧问题;表面包覆技术是在富锂三元正极材料表面包覆一层保护层,该保护层电化学惰性,可一定程度上抑制材料高电压充放电造成的结构坍塌,缓解电解液对电极材料的腐蚀,同时提高材料的导电性,但是存在包覆不均匀,工艺复杂,同时形成大量有毒害的工业废水,而且包覆和掺杂一样并不能解决材料在高电压充放电下的析氧问题。

[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] 本发明提出一种能够增强材料结构稳定性、降低首次不可逆容量并改善倍率性能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) 将镍盐、钴盐及锰盐按照一定的比例分散于分散溶剂中,搅拌均匀后以一定的滴加速度加入锂盐溶液及改性剂溶液形成混合溶液并在滴加过程中控制混合溶液的pH,其中,所述改性剂为草酸、草酸铵、碳酸氢铵、柠檬酸或蔗糖;

[0008] 2) 对步骤1)得到的混合溶液搅拌一段时间后进行喷雾干燥获得第一粉体,将所述第一粉体在400-600℃温度下焙烧5-8h,冷却至室温后研磨,接着在900℃的温度下焙烧10h,冷却至室温后再次研磨形成第二粉体;

[0009] 3) 将所述第二粉体与一定量的改性剂及酒精混合球磨,然后在60-80℃温度下烘干10-20h形成第三粉体;

[0010] 4) 将所述第三粉体放入不断通入氮气的管式炉中,在500℃的温度下氮化0.5h,冷却至室温后即可获得复合改性的三元正极材料。

[0011] 在一个优选实施方式中,所述镍盐、钴盐及锰盐按照 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=1:1:1, 4:4:2, 5:2:3, 6:2:2$ 或 $8:1:1$ 的摩尔比例加入分散溶剂中。

[0012] 在一个优选实施方式中,所述分散溶剂可以是羟乙基纤维素溶液、羧甲基纤维素溶液,聚乙烯醇溶液、聚丙烯酸溶液或聚乙二醇溶液。

[0013] 在一个优选实施方式中,步骤1)中,所述锂盐溶液的滴加速度为2mL/min,所述改性剂溶液的滴加速度为6mL/min,且滴加过程中采用氨水将混合溶液的pH控制在 7.5 ± 0.1 。

[0014] 在一个优选实施方式中,步骤2)中,混合溶液搅拌16-24h后进行喷雾干燥时,进口温度为 $170 \pm 3^\circ\text{C}$,喷雾速率为700mL/h。

[0015] 在一个优选实施方式中,步骤3)中,所述第二粉体与改性剂及酒精在400r/min的球磨速度下球磨8-16h。

[0016] 在一个优选实施方式中,步骤4)中,氨气以100mL/min的流速预先通入管式炉中,然后流速降至20-80mL/min;所述管式炉以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升至 500°C 。

[0017] 在一个优选实施方式中,所述氨气可由氨气与惰性气体的混合气体替代。

[0018] 本发明提供的三元正极材料改性方法中,采用草酸等改性剂高温热分解可以很好的分散材料颗粒,防止高温下二次颗粒的团聚生长,同时增大二次颗粒与氨气的接触面积;此外,高温下通入一定量的氨气,使材料颗粒表面发生氮化并产生氧空穴,可抑制材料高截止电压下的氧析出且改善其离子电导,从而增强材料的结构稳定性,降低首次不可逆容量并改善倍率性能。

【附图说明】

[0019] 图1为本发明提供的三元正极材料改性方法由不同实施例获得的三元正极材料的XRD图谱。

[0020] 图2为图1所示的由不同实施例获得的三元正极材料组装成电池后的倍率性能测试结果。

【具体实施方式】

[0021] 本发明提供一种三元正极材料改性方法,包括以下步骤:

[0022] 1)将镍盐、钴盐及锰盐按照一定的比例分散于分散溶剂中,搅拌均匀后以一定的滴加速度加入锂盐溶液及改性剂溶液形成混合溶液并在滴加过程中控制混合溶液的pH;

[0023] 2)对步骤1)得到的混合溶液搅拌一段时间后进行喷雾干燥获得第一粉体,将所述第一粉体在 $400-600^\circ\text{C}$ 温度下焙烧5-8h,冷却至室温(25°C)后研磨,接着在 900°C 的温度下焙烧10h,冷却至室温后再次研磨形成第二粉体;

[0024] 3)将所述第二粉体与一定量的改性剂及酒精混合球磨,然后在 $60-80^\circ\text{C}$ 温度下烘干10-20h形成第三粉体;

[0025] 4)将所述第三粉体放入不断通入氨气的管式炉中,在 500°C 的温度下氮化0.5h,冷却至室温后即可获得复合改性的三元正极材料。

[0026] 具体地,所述镍盐为硝酸镍、氯化镍、硫酸镍等可溶性镍盐;所述钴盐为硝酸钴、硫酸钴、氯化钴等可溶性钴盐;所述锰盐可以是硝酸锰,所述硝酸锰溶液由碳酸锰溶于浓硝酸中获得。所述镍盐、钴盐及锰盐按照 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=1:1:1, 4:4:2, 5:2:3, 6:2:2$ 或 $8:1:1$ 的摩尔比例加入分散溶剂中。所述分散溶剂可以是羟乙基纤维素溶液、羧甲基纤维素溶液,聚乙烯醇溶液、聚丙烯酸溶液或聚乙二醇溶液。所述改性剂可以是草酸、草酸铵、碳酸氢铵、柠檬酸或蔗糖。

[0027] 步骤1)中,所述锂盐溶液的滴加速度为2mL/min,所述改性剂溶液的滴加速度为

6mL/min,且滴加过程中采用氨水将混合溶液的pH控制在 7.5 ± 0.1 。步骤2)中,混合溶液搅拌16-24h后进行喷雾干燥时,进口温度为 $170 \pm 3^\circ\text{C}$,喷雾速率为700mL/h。步骤3)中,所述第二粉体与改性剂及酒精在400r/min的球磨速度下球磨8-16h。步骤4)中,氨气以100mL/min的流速预先通入管式炉中,然后流速降至20-80mL/min;所述管式炉以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升至 500°C 。进一步地,所述氨气可由氨气与惰性气体的混合气体替代,如氨气与氮气的混合气体、氨气与氩气的混合气体。

[0028] 实施例1

[0029] 称取0.8g羟乙基纤维素溶解于50mL水中形成羟乙基纤维素溶液,将含有0.015mol硝酸镍的硝酸镍溶液、含有0.015mol硝酸钴的硝酸钴溶液及含有0.07mol硝酸锰的硝酸锰溶液加入羟乙基纤维素溶液中,再加入一定量的水稀释至总金属浓度为1.5mol/L后搅拌2h。将0.14mol的氢氧化锂溶于40mL水中形成氢氧化锂溶液,称取20g草酸溶于100mL温度为 60°C 的去离子水中形成草酸溶液,然后将所述氢氧化锂溶液及草酸溶液分别以2mL/min及6mL/min的滴加速度同时加入分散有硝酸镍、硝酸钴及硝酸锰的羟乙基纤维素溶液中形成混合溶液,并且在滴加过程中采用25%的氨水把所述混合溶液的pH控制在7.5左右。接下来将所述混合溶液在室温下搅拌20h后进行喷雾干燥获得第一粉体,其中,喷雾干燥的条件控制为:进口温度为 170°C ,喷雾速率为700mL/h。然后将所述第一粉体放入马弗炉中,在 400°C 的温度下焙烧8h,冷却至室温(25°C)后研磨0.5h,再次放入马弗炉中并在 900°C 的温度下焙烧10h,冷却至室温后再次研磨0.5h形成第二粉体。

[0030] 称取所述第二粉体5g,与1g草酸放入玛瑙罐中,加入一定量酒精和大小玛瑙珠子各30颗,常温下以400r/min的球磨速度球磨12h,取出后在 60°C 温度下烘干20h形成第三粉体。最后称取3g所述第三粉体放置于干净的瓷舟中并放入管式炉中,将氨气以100mL/min的流速预先通入0.5h,赶走管式炉内的空气,接下来将氨气流量降至20mL/min,且管式炉按照 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升至 500°C ,所述第三粉体在 500°C 的温度下氮化0.5h,冷却至室温后即可获得复合改性的三元正极材料。

[0031] 实施例2

[0032] 称取0.8g羟乙基纤维素溶解于50mL水中形成羟乙基纤维素溶液,将含有0.015mol硝酸镍的硝酸镍溶液、含有0.015mol硝酸钴的硝酸钴溶液及含有0.07mol硝酸锰的硝酸锰溶液加入羟乙基纤维素溶液中,再加入一定量的水稀释至总金属浓度为1.5mol/L后搅拌2h。将0.14mol的氢氧化锂溶于40mL水中形成氢氧化锂溶液,称取20g草酸溶于100mL温度为 60°C 的去离子水中形成草酸溶液,然后将所述氢氧化锂溶液及草酸溶液分别以2mL/min及6mL/min的滴加速度同时加入分散有硝酸镍、硝酸钴及硝酸锰的羟乙基纤维素溶液中形成混合溶液,并且在滴加过程中采用25%的氨水把所述混合溶液的pH控制在7.5左右。接下来将所述混合溶液在室温下搅拌20h后进行喷雾干燥获得第一粉体,其中,喷雾干燥的条件控制为:进口温度为 170°C ,喷雾速率为700mL/h。然后将所述第一粉体放入马弗炉中,在 600°C 温度下焙烧5h,冷却至室温(25°C)后研磨0.5h,再次放入马弗炉中并在 900°C 的温度下焙烧10h,冷却至室温后再次研磨0.5h形成第二粉体。

[0033] 称取所述第二粉体5g,与1g草酸放入玛瑙罐中,加入一定量酒精和大小玛瑙珠子各30颗,常温下以400r/min的球磨速度球磨12h,取出后在 80°C 温度下烘干10h形成第三粉体。最后称取3g所述第三粉体放置于干净的瓷舟中并放入管式炉中,将氨气以100mL/min的

流速预先通入0.5h,赶走管式炉内的空气,接下来将氨气流量降至80mL/min,且管式炉按照5℃/min的升温速度升至500℃,所述第三粉体在500℃的温度下氮化0.5h,冷却至室温后即可获得复合改性的三元正极材料。

[0034] 上述两个具体实施例中,采用相同的方法步骤获得第二粉体,以该第二粉体为参照,与实施例1、实施例2分别获得的复合改性的三元正极材料进行XRD (X-ray diffraction)图谱对比分析。请参阅图1,经草酸和氨气改性、氮化后材料晶型结构并未发生明显改变,除了2 θ 在20-25°的C/2m超晶格富锂相,材料具备典型的层状结构。可以看到实施例1对应的018/110两峰峰强比明显不同于其它两者,018峰高明显小于110峰,这是有利于锂离子进行快速脱嵌的标志。随着氮化深度的加强,20-25°超晶格相峰强有降低趋势,说明氮化对材料结构还是有一定影响的。

[0035] 进一步地,分别以实施例1、实施例2获得的复合改性的三元正极材料及作为参照的上述第二粉体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80:10:10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1.1mol/L的LiPF₆,溶剂为乙烯碳酸酯和碳酸二乙酯且二者体积比为1:1;在氩气氛围下组装纽扣电池,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1C=200mA/g。请参阅图2,不同倍率下的循环曲线表明:经过草酸和氨气改性后的三元正极材料组装的纽扣电池的倍率性能得到了显著改善。

[0036] 本发明提供的三元正极材料改性方法中,采用草酸等改性剂高温热分解可以很好的分散材料颗粒,防止高温下二次颗粒的团聚生长,同时增大二次颗粒与氨气的接触面积;此外,高温下通入一定量的氨气,使材料颗粒表面发生氮化并产生氧空穴,可抑制材料高截止电压下的氧析出且改善其离子电导,从而增强材料的结构稳定性,降低首次不可逆容量并改善倍率性能。

[0037] 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。

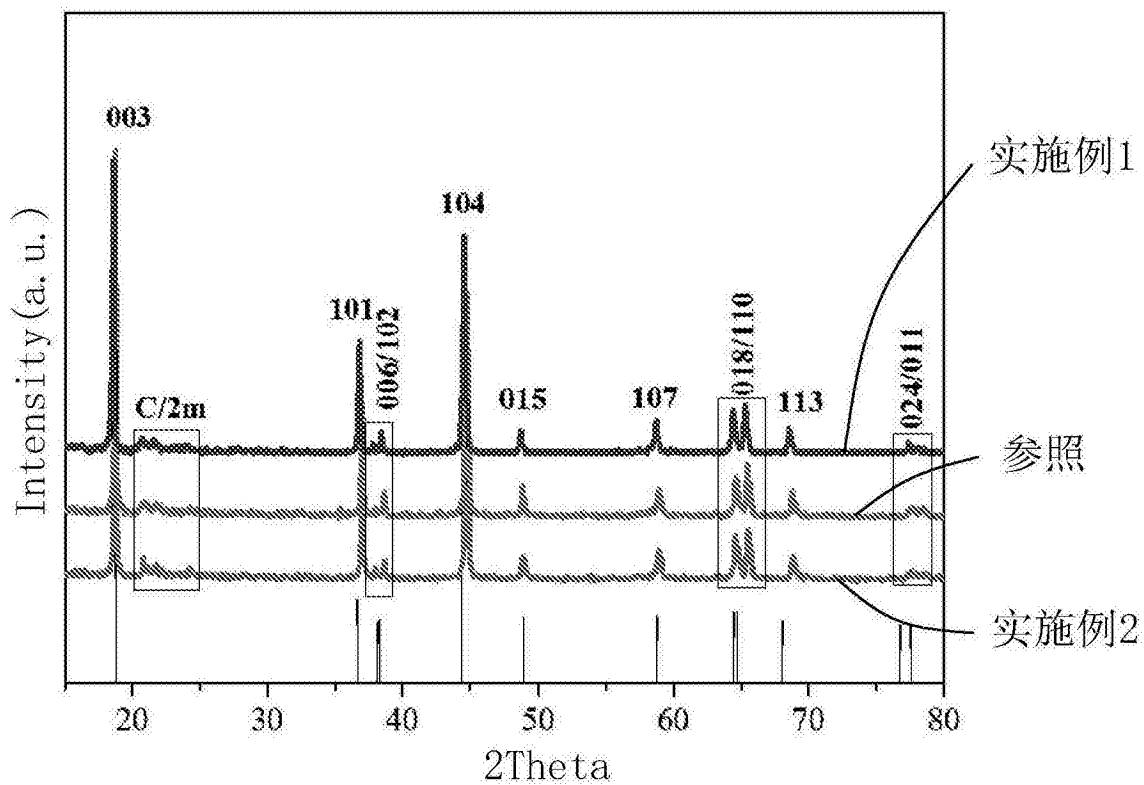


图1

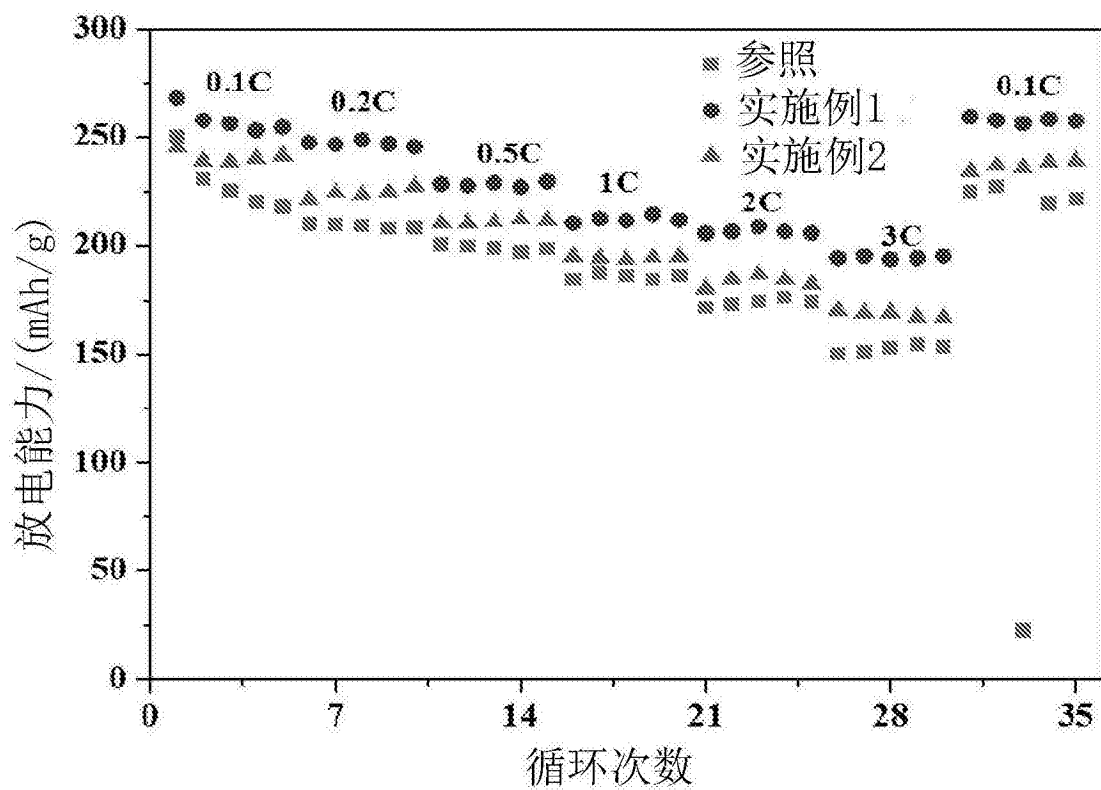


图2