



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106935848 A

(43)申请公布日 2017.07.07

(21)申请号 201710181956.X

(22)申请日 2017.03.24

(71)申请人 江苏乐能电池股份有限公司

地址 212300 江苏省镇江市丹阳市皇塘镇
工业区A区

(72)发明人 丁建民

(51)Int.Cl.

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/1391(2010.01)

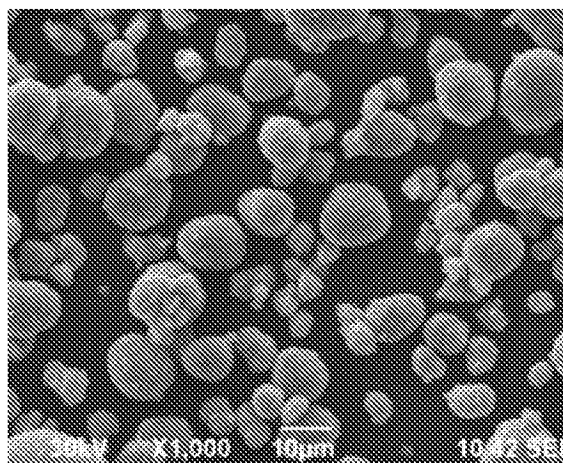
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种提高三元复合材料循环性能的制备方法

(57)摘要

本发明属于锂离子电池材料制备领域,一种提高三元复合材料循环性能的制备方法,其三元复合材料呈现核壳结构,内核为三元材料,外壳包覆层为锂粉复合体,其包覆厚度为 $0.5\sim 2\mu\text{m}$;以重量百分比计,其锂粉复合体是由 $40\sim 60\%$ 的锂粉, $5\sim 10\%$ 导电剂, $30\sim 55\%$ 的聚合物组成;其制备方法是首先配置锂粉化合物溶液,之后与三元材料混合,通过喷雾干燥技术制备出外壳包覆有锂粉聚合物的三元复合材料。本发明,具有导电率高、吸液能力强等优点,应用于锂离子电池具有循环性能好、倍率性能佳及其能量密度高等特性,尤其适合于纯电动汽车领域。



1. 一种提高三元复合材料循环性能的制备方法, 其三元复合材料呈现核壳结构, 内核为三元材料, 外壳包覆层为锂粉复合体, 其包覆厚度为 $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$; 以重量百分比计, 其锂粉复合体是由 $40 \sim 60\%$ 的锂粉, $5 \sim 10\%$ 导电剂, $30 \sim 55\%$ 的聚合物组成; 其制备方法是首先配置锂粉化合物溶液, 之后与三元材料混合, 通过喷雾干燥技术制备出外壳包覆有锂粉聚合物的三元复合材料, 其特征在于:

1)、锂粉复合溶液的配制: 首先将 $30 \sim 55\text{g}$ 聚合物材料溶解于 1000ml 有机溶剂中, 分散均匀后, 依次添加 $5 \sim 10\text{g}$ 导电剂、 $40 \sim 60\text{g}$ 锂粉, 并搅拌均匀, 得到锂粉复合溶液A;

2)、三元复合材料的制备: 将 $200 \sim 300\text{g}$ 三元材料添加到锂粉复合溶液A中, 分散均匀后, 通过喷雾干燥机, 制备出球状三元复合材料。

2. 根据权利要求1所述的一种提高三元复合材料循环性能的制备方法, 其特征在于: 所述的步骤1) 中的聚合物为聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸丁酯、聚甲基丙烯酸异丁酯、聚甲基丙烯酸羟乙酯、聚乙二醇甲基丙烯酸甲酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚3-甲氧基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸甲酯、聚丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸月桂酯、聚丙烯酸三氟乙酯、聚甲基丙烯酸缩水甘油酯等中的任意一种, 其分子量为 $1 \sim 10$ 万。

3. 根据权利要求1所述的一种提高三元复合材料循环性能的制备方法, 其特征在于: 所述的步骤1) 中有机溶剂为四氯化碳、四氢呋喃、N-N-二甲基甲酰胺, 丙酮、N,N-二甲基乙酰胺、二氯甲烷、二氯乙烷、甲苯、乙酸乙酯、正己烷、环己烷中的一种。

4. 根据权利要求1所述的一种提高三元复合材料循环性能的制备方法, 其特征在于: 所述的步骤1) 中导电剂为纤维状导电剂, 为碳纳米管、气相生长碳纤维, 实心碳纤维中的一种。

5. 根据权利要求1所述的一种提高三元复合材料循环性能的制备方法, 其特征在于: 所述的步骤1) 中的三元材料为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($x \geq 0.3, y \leq 0.3$), $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($x \geq 0.3, y \leq 0.3$) 中的一种。

一种提高三元复合材料循环性能的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池材料制备领域,具体的是说一种提高三元复合材料循环性能的制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池作为一种新型的二次电池,具有高比容量、循环寿命长、安全性好等特点,广泛应用于移动电话、笔记本电脑等便携式电器的驱动电源。随着电子产品的不断升级换代,以及电动汽车、混合动力汽车的发展,对电池能量密度的要求不断提高。

[0003] 在同样的容量发挥前提下,市场需要不断提高电池的体积能量密度,也就是提高电池活性物质的单位体积填充量。目前商用的锂离子电池正极材料主要分为三类,橄榄石结构的磷酸亚铁锂,质量比能量高,价格低廉,但是其自身振实密度低;尖晶石结构的锰酸锂,生产工艺简单,安全性高,但是其在使用过程中容量衰减较快,特别是高温循环性能差;层状钴酸锂,是目前市场运用最广泛的正极材料,但是钴资源稀缺,价格高,毒性大,电池安全性差。新型正极三元复合材料镍钴锰酸锂,由于价格低廉、循环性能好、结构稳定性好、振实密度高,成为比较理想的正极材料。但是材料的高温循环性能偏差,限制其使用领域,其提高三元材料循环性能主要方法有:材料包覆改性及其材料掺杂,而材料掺杂是目前最简单的方法。比如专利(CN1036823199A)公开了长高温循环镍钴锰酸锂 NCM523 三元材料及其制备方法,其主要通过在材料烧结过程中的将铝盐或其氧化物加入,采用干法混料混合均匀后再进行烧结,通过 Al 离子掺杂提升了镍钴锰酸锂 NCM523 的高温性能,在有效解决了镍钴锰酸锂高温循环性能、高温储存性能较差的问题,但是其结构稳定性差及其倍率性能差,影响其其它性能的发挥。而包覆改性则可以在不影响材料内部结构的条件下,提高材料表面与电解液的相容性,并提高材料的循环、倍率等性能。目前大多是在材料表面进行碳包覆,降低其副反应的发生机率并提高其循环性能,但是其对材料的大倍率性能及其安全性能不利。而补锂技术是近几年发展起来的一种新型技术,即通过极片或材料表面补锂提高其锂离子的传输速率及其首次效率,并提高其循环、倍率等性能,目前国内补锂主要是对极片表面进行补锂,而对三元材料表面进行补锂则国内没有报道。

发明内容

[0004] 针对目前三元材料循环性能及其倍率性能方面存在的缺陷,本发明的目的是通过三元材料包覆锂粉复合体,提高其三元材料的循环、倍率性能。

[0005] 本发明的技术方案是通过以下方式实现的:一种提高三元复合材料循环性能的制备方法,其三元复合材料呈现核壳结构,内核为三元材料,外壳包覆层为锂粉复合体,其包覆厚度为0.5~2 μ m;以重量百分比计,其锂粉复合体是由40~60%的锂粉,5~10%导电剂,30~55%的聚合物组成;其制备方法,首先配置锂粉化合物溶液,之后与三元材料混合,并通过喷雾干燥技术制备出外壳包覆有锂粉聚合物的三元复合材料,其特征在于:

1)、锂粉复合溶液的配置:

首先将30~55g聚合物材料溶解于1000ml有机溶剂中,分散均匀后,依次添加5~10g导电剂、40~60g锂粉,并搅拌均匀,得到锂粉复合溶液A;

2)、三元复合材料的制备:

将200~300g三元材料添加到锂粉复合溶液A中,分散均匀后,通过喷雾干燥机,制备出球状三元复合材料。

[0006] 所述的步骤1)中聚合物为聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸丁酯、聚甲基丙烯酸异丁酯、聚甲基丙烯酸羟乙酯、聚乙二醇甲基丙烯酸甲酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚3-甲氧基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸甲酯、聚丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸月桂酯、聚丙烯酸三氟乙酯、聚甲基丙烯酸缩水甘油酯等中的任意一种,其分子量为1~10万;

所述的步骤1)中有机溶剂为四氯化碳、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺,丙酮、N,N-二甲基乙酰胺、二氯甲烷、二氯乙烷、甲苯、乙酸乙酯、正己烷、环己烷中的一种。

[0007] 所述的步骤1)中导电剂为纤维状导电剂,为碳纳米管、气相生长碳纤维,实心碳纤维中的一种。

[0008] 所述的步骤1)中的三元材料为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($x \geq 0.3, y \leq 0.3$), $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($x \geq 0.3, y \leq 0.3$)中的一种。

[0009] 本发明的有益效果:1、在三元材料表面包覆锂粉复合体,使其材料在充放电过程中提供充足的锂离子,提高其锂离子的传输速率,并提高其倍率性能;同时由于材料充放电过程中形成SEI膜消耗一部分锂离子,且SEI属于半导体电阻较大,而通过补充锂离子,可以为充放电过程中提供充足的锂离子,提高其循环性能。2、锂粉复合体表面包覆的聚合物材料不溶于N-甲基吡咯烷酮,并包覆在外部提高其前工序的加工性能,而在锂离子电池注液后,聚合物溶于电解液的溶剂,并使其锂粉包覆于三元材料表面,提高其锂离子的传输速率,同时锂粉复合体中具有纤维状碳导电剂一方面提高其电子导电率,另一方面在复合体中形成导电网络,提高其包覆层的结构稳定性。

附图说明

[0010] 图1是实施例1制备出的三元复合材料的SEM图片。

[0011] 图2是实施例1-3与对比例的倍率性能比较。

具体实施方式

[0012] 一种提高三元复合材料循环性能的制备方法,其三元复合材料呈现核壳结构,内核为三元材料,外壳包覆层为锂粉复合体,其包覆厚度为0.5~2 μm ;以重量百分比计,其锂粉复合体是由40~60%的锂粉,5~10%导电剂,30~55%的聚合物组成。其制备方法由以下步骤:1)锂粉复合溶液的配制;2)三元复合材料的制备。

[0013] 实施例1:

由图1知,一种提高三元复合材料循环性能的制备方法,包括以下步骤:

1、锂粉复合溶液的配制:首先将40g聚甲基丙烯酸甲酯材料溶解于1000ml四氯化碳中,分散均匀后,依次添加10g碳纳米管导电剂、50g锂粉,并搅拌均匀,得到锂粉复合溶液A;

2、三元复合材料的制备:将250g $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 三元材料添加到锂粉复合溶液A中,分散均匀后,通过喷雾干燥机(喷雾干燥进风口温度设为150℃,出风口温度设定为100

℃,制备出球状三元复合材料。

[0014] 实施例2:

1、锂粉复合溶液的配制:首先将30g聚甲基丙烯酸丁酯材料溶解于1000mlN-N-二甲基甲酰胺中,分散均匀后,依次添加5g气相生长碳纤维、60g锂粉,并搅拌均匀,得到锂粉复合溶液A;

2、三元复合材料的制备:之后将200g $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 三元材料添加到锂粉复合溶液A中,分散均匀后,通过喷雾干燥机(喷雾干燥进风口温度设为150℃,出风口温度设定为100℃,制备出球状三元复合材料。

[0015] 实施例3:

1、锂粉复合溶液的配制:首先将55g聚甲基丙烯酸异丁酯材料溶解于1000ml正己烷中,分散均匀后,依次添加10g实心碳纤维、40g锂粉,并搅拌均匀,得到锂粉复合溶液A;

2、三元复合材料的制备:之后将300g $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 三元材料添加到锂粉复合溶液A中,分散均匀后,通过喷雾干燥机(喷雾干燥进风口温度设为150℃,出风口温度设定为100℃,制备出球状三元复合材料。

[0016] 对比例:以市场上购置的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 作为对比,厂家:新乡天力锂能股份有限公司,型号:TLM510。

[0017] 1) SEM测试:

由图中可以看出,实施例1制备出的三元复合材料呈现类球形,粒径在(5-20) μm 之间,大小分布均匀。

[0018] 2) 电化学性能测试:

2.1 制作扣式电池测试。

[0019] 由图2知,是实施例1-3与对比例的倍率性能比较。

[0020] 对实施例1-3和对比例制备出的三元复合材料按照如下方法装成扣式电池并测试:

1) 在95g正极材料、1g聚偏氟乙烯、4g导电剂SP中添加220mLN-甲基吡咯烷酮中,搅拌均匀制备正极浆料,涂覆在铜箔上,烘干,辊压制得正极。

[0021] 电解液使用 LiPF_6 为电解质,浓度为1.3mol/L,体积比为1:1的EC和DEC为溶剂,金属锂片作为对电极,隔膜采用聚乙烯(PE),聚丙烯(PP)或聚乙丙烯(PEP)复合膜,在充氢气的手套箱中按照现有方法组装扣式电池A1、A2、A3和B1。

[0022] 2) 将上述扣式电池在新威5V/10mA型电池测试仪上测试,充放电电压范围3-4.3V,充放电倍率0.1C,测试结果如表1所示。

[0023] 表1 扣式电池测试结果

扣电电池	A1	A2	A3	B1
首次放电容量(mAh/g)	169.1	168.7	167.1	160.1
首次效率(%)	97.1	96.9	96.8	92.1

由表1可以看出,实施例制备出三元复合材料的克容量及其首次效率优于对比例,其原因为包覆层中锂粉复合物具有锂离子导电率高的特性,为充放电过程中提供充足的锂离子,从而提高其三元材料克容量的发挥及其首次效率。

[0024] 2.2 软包电池测试

1) 倍率性能

以实施例1~3和对比例制备出的材料作为正极材料。以人造石墨为负极,以LiPF₆(溶剂为EC+DEC,体积比1:1,浓度1.3mol/l)为电解液,celegard2400为隔膜制备出5Ah软包电池C1、C2、C3和D。之后在以0.3C倍率进行充电,截止电压4.2V,之后以0.3C、1.0C、2.0C、3.0C、4.0C、6.0C进行放电,放电截止电压3.0V,最后制备出软包电池。

[0025] 表2、实施例与对比例的倍率性能比较

项目		倍率性能				
		1.0C	2.0C	3.0C	4.0C	6.0C
实施例1	容量/Ah	5.16	5.00	4.92	4.83	4.70
	保持率/%	100	96.9	95.3	93.6	91.1
实施例2	容量/Ah	5.21	5.03	4.90	4.86	4.72
	保持率/%	100	96.6	94.1	93.2	90.5
实施例3	容量/Ah	5.19	5.01	4.88	4.83	4.68
	保持率/%	100	96.5	94	93.1	90.1
对比例	容量/Ah	5.18	4.86	4.77	4.63	4.46
	保持率/%	100	93.9	92.1	89.4	86.1

由表2可以看出,实施例1-3制备出的锂离子电池的倍率性能明显优于对比例,其原因为,三元材料表面包覆的锂粉复合物提供充足的锂离子,为大倍率充放电过程中提供充足的锂离子,并因此提高其倍率性能。

[0026] 2) 循环性能

之后测试其软包电池的循环性能,其中测试参数为:充电倍率为1.0C,放电倍率为1.0C,电压范围3.0V-4.2V,循环次数500次。

[0027]

表3 实施例与对比例的循环比较

序号	首次放电容量(Ah)	500次放电容量(Ah)	容量保持率
实施例1	5.23	4.97	95.1%
实施例2	5.27	4.99	94.8%
实施例3	5.26	4.92	93.7%
对比例	5.19	4.68	90.3%

由表3可以看出,实施例制备出的软包电池的循环性能明显优于对比例,其原因为,在锂离子电池充放电循环过程中,实施例所制备出的三元复合材料表面包覆有锂粉复合物,在注液化成后,聚合物得到溶解,使其锂粉包覆于三元材料表面,并与电解液接触,释放出较多的锂离子,在锂离子电池充放电过程中形成SEI消耗的锂离子进行及时补充,并因此提高其循环性能。

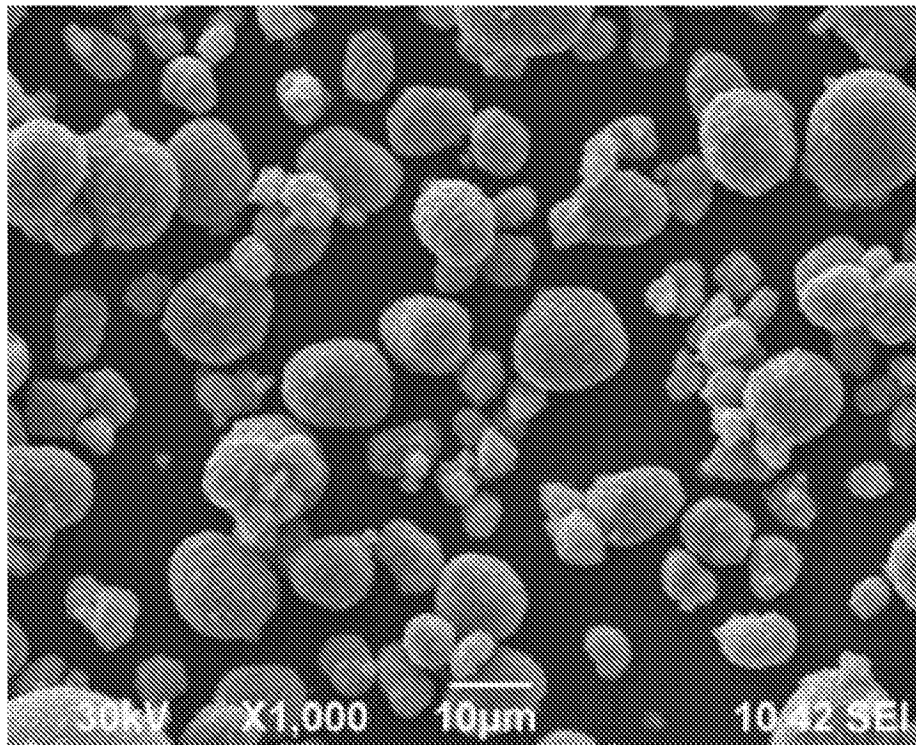


图1

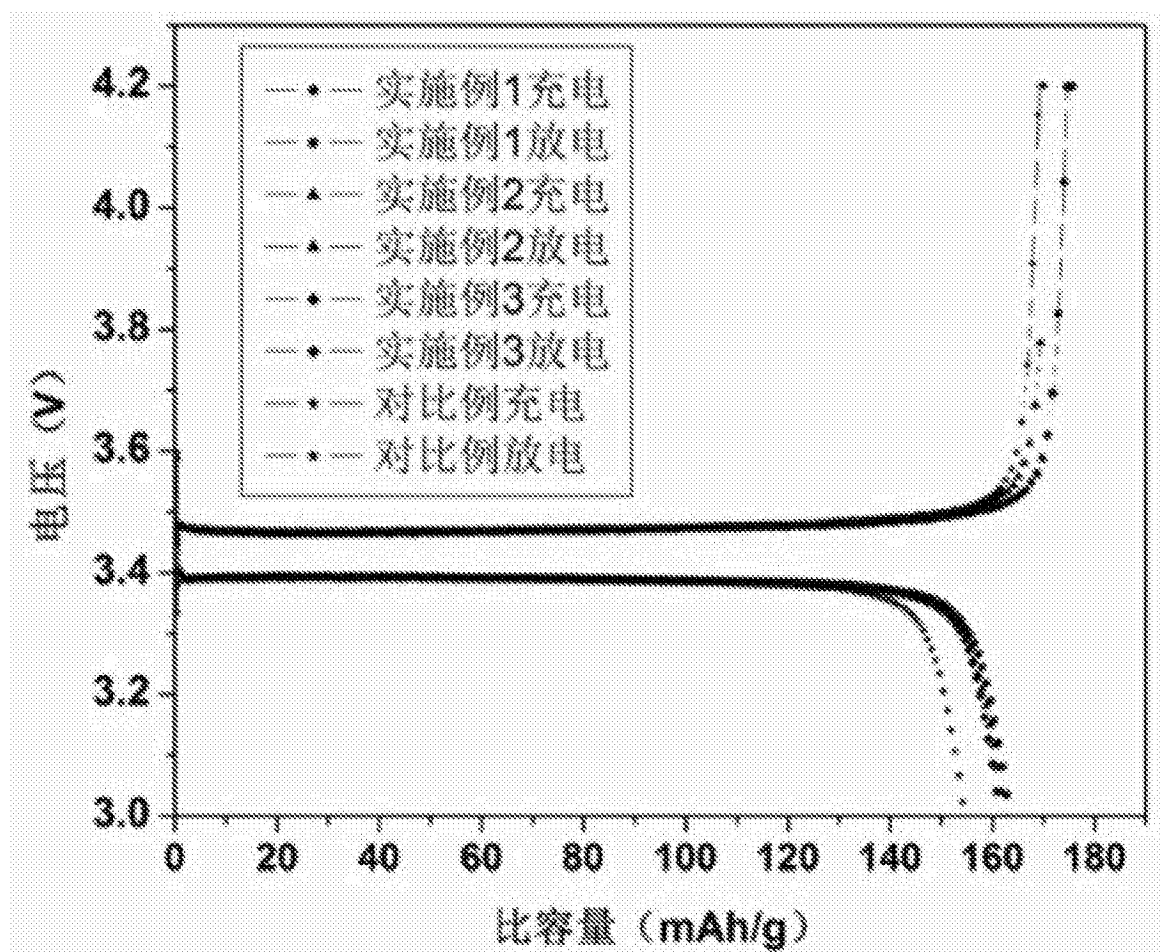


图2