



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 114709387 B

(45) 授权公告日 2025. 01. 10

(21) 申请号 202210298894.1

(22) 申请日 2022.03.25

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114709387 A

(43) 申请公布日 2022.07.05

(73) 专利权人 广东邦普循环科技有限公司

地址 528137 广东省佛山市三水区乐平镇
智信大道6号

专利权人 湖南邦普循环科技有限公司
湖南邦普汽车循环有限公司

(72) 发明人 余海军 谢英豪 李爱霞 张学梅
李长东

(74) 专利代理机构 广州嘉权专利商标事务所有
限公司 44205

专利代理师 陈航

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/583 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 102623694 A, 2012.08.01

CN 103700834 A, 2014.04.02

CN 113299915 A, 2021.08.24

Cao, Q, et al.. A novel carbon-coated
LiCoO₂ as cathode material for lithium
ion battery. ELECTROCHEMISTRY
COMMUNICATIONS. 2007, 第91卷 (第5期), 第1228-
1232页.

Hu GR, et al. Enhanced Electrochemical
Performance of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂
Cathodes Produced via Nanoscale Coating
of Li⁺-Conductive Li₂SnO₃. ELECTROCHIMICA
ACTA. 2016, 第213卷第547-556页.

审查员 黄晓丽

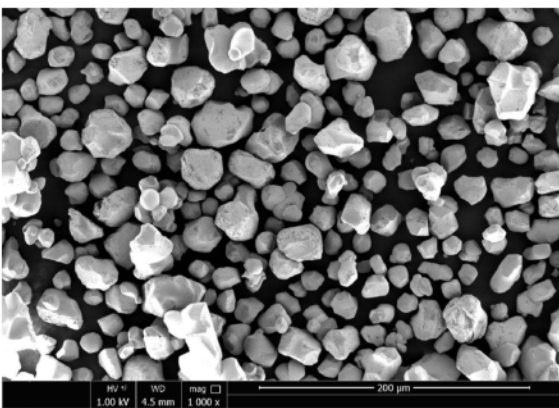
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种预锂化包覆钴酸锂正极材料及其制备
方法

(57) 摘要

本发明公开了一种预锂化包覆钴酸锂正极
材料及其制备方法,其中制备方法包括以下步
骤:(1)将钴酸锂加入到无水乙醇中,混合;(2)将
四氯化锡、氢氧化锂加入到步骤(1)的混合液中,
并加入碳源混合;(3)将步骤(2)得到的混合液蒸
干;(4)将步骤(3)中蒸干后的物料在含氧气氛中
煅烧,冷却后,洗涤,烘干即得。该方法制备得到
的正极材料具有优异的导电性能和循环性能。



1. 一种预锂化包覆钴酸锂正极材料的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:(1)将钴酸锂加入到无水乙醇中,混合;

(2)将四氯化锡、氢氧化锂加入到步骤(1)的混合液中,并加入碳源混合;

(3)将步骤(2)得到的混合液蒸干;

(4)将步骤(3)中蒸干后的物料在含氧气氛中煅烧,冷却后,洗涤,烘干即得;步骤(4)中含氧气氛为氮气和氧气的混合气体,且氮气和氧气的体积比为10:(1-3);步骤(4)中煅烧的温度为300-450℃,煅烧的时间为3-6h;步骤(4)中洗涤是采用无水乙醇对冷却至室温后的物料进行洗涤;所述碳源为聚丙烯酸、聚环氧乙烷、聚丙烯醇中的至少一种。

2. 根据权利要求1所述的一种预锂化包覆钴酸锂正极材料的制备方法,其特征在于:步骤(1)中钴酸锂与无水乙醇的质量比1:(1-3)。

3. 根据权利要求1所述的一种预锂化包覆钴酸锂正极材料的制备方法,其特征在于:步骤(2)中四氯化锡、氢氧化锂及钴酸锂的摩尔比为1:6:(80-100)。

4. 根据权利要求1所述的一种预锂化包覆钴酸锂正极材料的制备方法,其特征在于:步骤(2)中加入碳源的质量为钴酸锂质量的10-30%。

5. 根据权利要求1所述的一种预锂化包覆钴酸锂正极材料的制备方法,其特征在于:步骤(3)中蒸干的温度为75-85℃。

6. 一种预锂化包覆钴酸锂正极材料,其特征在于:由权利要求1-5任一项所述的制备方法制备得到。

一种预锂化包覆钴酸锂正极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂电池正极材料技术领域,特别涉及一种预锂化包覆钴酸锂正极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子二次电池具有高能量密度、重量轻、不污染环境、无记忆效应、工作性能稳定、安全可靠等特点,自问世以来应用广泛,已成为目前主要的便携式电源,也是大功率动力电池的开发重点。

[0003] 在锂离子电池中,正极材料是其最重要的组成部分,也是决定锂离子电池性能的关键。层状锂离子电池正极材料是领域内研究的热点。理论上具有层状结构和尖晶石结构的材料,都可以作为锂离子电池的正极材料,其中钴酸锂用作锂离子电池正极材料具有如下特点:1、安全性好;2、容量一般;3、循环性能一般。钴酸锂作为正极材料已经得到大规模的应用,目前已产业化,研究比较成熟,综合性能优良。

[0004] 随着人们对锂离子电池电极材料的了解,人们发现其表面结构对其电化学性能有着很大的影响。由于碳材料卓越的导电性、超高的化学和电化学稳定性、独特的物理属性和廉价的成本,碳包覆成为锂离子电池中应用最广泛的方法之一。用碳包覆可以有效地提高电极导电性、改善活性材料的表面化学、保护电极避免其直接接触电解液,从而可得到更好的循环寿命。碳包覆与纳米技术相结合,可提供更好的导电性、更快的锂离子扩散速度,从而得到更好的倍率性能。尤其是碳包覆磷酸铁锂促进了磷酸铁锂从实验室走向工业化,因此,对正极材料的碳包覆的研究具有十分重要的意义。

[0005] 因为钴酸锂合成条件在空气或氧气气氛下,合成温度高达900℃。因此传统的通过有机碳分解的实现碳包覆的方法在钴酸锂很难实现:首先碳包覆必须在惰性气氛,与钴酸锂合成需要氧气气氛矛盾,其次,实现碳分解和石墨化温度高达700℃-900℃,很容易将钴金属离子还原成单质或者CoO或者Co₃O₄,因此急需开发一种能对钴酸锂实现碳包覆的方法来制备具有优良电化学性能的正极材料。

发明内容

[0006] 本发明旨在至少解决现有技术中存在的技术问题之一。为此,本发明提出一种预锂化包覆钴酸锂正极材料及其制备方法,该方法制备得到的正极材料具有优良电化学性能。

[0007] 本发明的上述技术目的是通过以下技术方案得以实现的:

[0008] 一种预锂化包覆钴酸锂正极材料的制备方法,包括以下步骤:(1)将钴酸锂加入到无水乙醇中,混合;(2)将四氯化锡、氢氧化锂加入到步骤(1)的混合液中,并加入碳源混合;(3)将步骤(2)得到的混合液蒸干;(4)将步骤(3)中蒸干后的物料在含氧气氛中煅烧,冷却后,洗涤,烘干即得。

[0009] 优选的,步骤(1)中钴酸锂与无水乙醇的质量比1:(1-3)。

- [0010] 优选的,步骤(2)中四氯化锡、氢氧化锂及钴酸锂的摩尔比为1:6:(80-100)。
- [0011] 优选的,步骤(2)中加入碳源的质量为钴酸锂质量的10-30%。
- [0012] 优选的,所述碳源为聚丙烯酸、聚环氧乙烷、聚丙烯醇中的至少一种。
- [0013] 优选的,步骤(3)中蒸干的温度为75-85℃。
- [0014] 优选的,步骤(4)中含氧气氛为氮气和氧气的混合气体,且氮气和氧气的体积比为10:(1-3)。
- [0015] 优选的,步骤(4)中煅烧的温度为300-450℃,煅烧的时间为3-6h。
- [0016] 优选的,步骤(4)中洗涤是采用无水乙醇对冷却至室温后的物料进行洗涤。
- [0017] 优选的,步骤(4)中烘干的温度为80-120℃,烘干的时间为1-3h。
- [0018] 优选的,一种预锂化包覆钴酸锂正极材料的制备方法,包括以下步骤:
- [0019] (1)按照质量比1:(1-3),将钴酸锂加入到无水乙醇中,混合均匀;
- [0020] (2)按照四氯化锡、氢氧化锂和步骤(1)中所述的钴酸锂三者的摩尔比1:6:(80-100),将四氯化锡、氢氧化锂加入到步骤(1)的混合液中,并向混合液中加入钴酸锂质量10-30%的高分子碳源,搅拌1-2h,均匀混合;高分子碳源为聚丙烯酸、聚环氧乙烷、聚丙烯醇中的至少一种;
- [0021] (3)在75-85℃下,将混合液蒸干,并回收乙醇;
- [0022] (4)将蒸干后的物料置于管式炉中,并通入氮气和氧气的混合气,在300-450℃下煅烧3-6h,混合气中氮氧体积比为10:(1-3);
- [0023] (5)将煅烧料冷却至室温后,采用无水乙醇对煅烧料进行洗涤;
- [0024] (6)将洗涤后的物料在80-120℃下烘干1-3h,即得预锂化包覆的钴酸锂正极材料。
- [0025] 一种预锂化包覆钴酸锂正极材料,由如上所述的制备方法制备得到。
- [0026] 本发明的有益效果是:
- [0027] (1)本发明的预锂化包覆钴酸锂正极材料的制备方法中以无水乙醇作溶剂,将钴酸锂、四氯化锡、氢氧化锂以及高分子碳源共混后,蒸发回收乙醇,并进一步煅烧,使高分子聚合物碳化,从而得到碳包覆的钴酸锂正极材料,本发明的预锂化包覆钴酸锂正极材料的制备方法碳化反应机理如下:首先, $6\text{LiOH} + \text{SnCl}_4 = 4\text{LiCl} + \text{Li}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$,生成的 $\text{Li}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ 即为 $\text{Li}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,包覆在钴酸锂表面,在进一步补充锂源的同时,形成了与高分子碳源共混的包覆面,高分子碳源在碳化过程中极易产生氢自由基,锡酸锂(可看成氧化锂与二氧化锡)中的四价锡与其反应,防止表面钴酸锂被还原: $\text{SnO}_2 + 2\text{H} \cdot = \text{SnO} + \text{H}_2\text{O}$, $2\text{SnO} + \text{O}_2 = 2\text{SnO}_2$,从而使高分子中的碳链固化稳定,从而得到锡和碳双重包覆的钴酸锂正极材料,得到的碳包覆的钴酸锂正极材料具有优异的导电性能和循环性能。
- [0028] (2)本发明的预锂化包覆钴酸锂正极材料的制备方法采用乙醇作为溶解溶剂,可避免钴酸锂材料中的锂溶出。
- [0029] (3)本发明的预锂化包覆钴酸锂正极材料的制备方法中利用四氯化锡与氢氧化锂反应生成锡酸锂和氯化锂,在煅烧时,除进一步对钴酸锂材料进行预锂化之外,锡酸锂中的锡还起到阻燃剂的作用,防止高分子碳源完全燃烧,更利于其碳化,从而形成碳包覆的钴酸锂正极材料,同时在煅烧过程通过控制氮氧比,一方面,利于高分子碳源的碳化,另一方面,进一步防止高分子碳源将钴酸锂还原,最后,利用氯化锂易溶于乙醇同时防止钴酸锂中的锂溶出,采用无水乙醇洗涤,将残留的氯化锂去除。

附图说明

[0030] 图1为本发明实施例1制备得到的预锂化包覆钴酸锂正极材料的SEM图。

具体实施方式

[0031] 下面结合具体实施例对本发明做进一步的说明。

[0032] 实施例1:

[0033] 一种预锂化包覆钴酸锂正极材料的制备方法,包括如下步骤:

[0034] (1) 按照质量比1:3,将钴酸锂加入到无水乙醇中,混合均匀;

[0035] (2) 按照四氯化锡、氢氧化锂和步骤1中所述的钴酸锂三者的摩尔比1:6:80,将四氯化锡、氢氧化锂加入到步骤1的混合液中,并向混合液中加入钴酸锂质量30%的高分子碳源聚环氧乙烷,搅拌2h,混合均匀;

[0036] (3) 在85℃下,将混合液蒸干,并回收乙醇;

[0037] (4) 将蒸干后的物料置于管式炉中,并通入氮气和氧气的混合气,混合气中氮氧体积比为10:3,在450℃下煅烧3h,;

[0038] (5) 将煅烧料冷却至室温后,采用无水乙醇对煅烧料进行洗涤;

[0039] (6) 将洗涤后的物料在80℃下烘干3h,即得预锂化包覆的钴酸锂正极材料。

[0040] 一种预锂化包覆钴酸锂正极材料,由上述制备方法制备得到。

[0041] 制备得到的预锂化包覆的钴酸锂正极材料的SEM图如图1所示。

[0042] 实施例2:

[0043] 一种预锂化包覆钴酸锂正极材料的制备方法,包括如下步骤:

[0044] (1) 按照质量比1:2,将钴酸锂加入到无水乙醇中,混合均匀;

[0045] (2) 按照四氯化锡、氢氧化锂和步骤1中所述的钴酸锂三者的摩尔比1:6:90,将四氯化锡、氢氧化锂加入到步骤1的混合液中,并向混合液中加入钴酸锂质量20%的高分子碳源聚丙烯酸,搅拌1.5h,混合均匀;

[0046] (3) 在80℃下,将混合液蒸干,并回收乙醇;

[0047] (4) 将蒸干后的物料置于管式炉中,并通入氮气和氧气的混合气,在400℃下煅烧4h,混合气中氮氧体积比为10:2;

[0048] (5) 将煅烧料冷却至室温后,采用无水乙醇对煅烧料进行洗涤;

[0049] (6) 将洗涤后的物料在100℃下烘干2h,即得预锂化包覆的钴酸锂正极材料。

[0050] 一种预锂化包覆钴酸锂正极材料,由上述制备方法制备得到。

[0051] 实施例3:

[0052] 一种预锂化包覆钴酸锂正极材料的制备方法,包括如下步骤:

[0053] (1) 按照质量比1:1,将钴酸锂加入到无水乙醇中,混合均匀;

[0054] (2) 按照四氯化锡、氢氧化锂和步骤1中所述的钴酸锂三者的摩尔比1:6:100,将四氯化锡、氢氧化锂加入到步骤1的混合液中,并向混合液中加入钴酸锂质量10%的高分子碳源聚丙烯醇,搅拌1h,混合均匀;

[0055] (3) 在75℃下,将混合液蒸干,并回收乙醇;

[0056] (4) 将蒸干后的物料置于管式炉中,并通入氮气和氧气的混合气,在300℃下煅烧6h,混合气中氮氧体积比为10:1;

[0057] (5) 将煅烧料冷却至室温后,采用无水乙醇对煅烧料进行洗涤;

[0058] (6) 将洗涤后的物料在120℃下烘干1h,即得预锂化包覆的钴酸锂正极材料。

[0059] 一种预锂化包覆钴酸锂正极材料,由上述制备方法制备得到。

[0060] 试验例:

[0061] 分别对实施例1-3制得的预锂化包覆的钴酸锂正极材料及实施例1-3用到的钴酸锂原料进行导电性能测试,测试结果如表1所示。

[0062] 表1:导电性能测试结果

	电导率 (s/cm)	体积电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
实施例1	5.63×10^{-2}	83.6
实施例2	5.16×10^{-2}	80.1
实施例3	4.82×10^{-2}	76.5
钴酸锂原料	2.83×10^{-3}	373.1

[0064] 由表1可知,本发明的制备方法制备得到的预锂化包覆的钴酸锂正极材料具有优异的导电性,其电导率在 $4.82 \times 10^{-2} \text{s/cm}$ 及以上,远大于钴酸锂原料的电导率,体积电阻率在 $83.6 \Omega \cdot \text{cm}$ 及以下,远小于钴酸锂原料的体积电阻率。

[0065] 以实施例1-3制得的预锂化包覆的钴酸锂正极材料以及实施例1-3用到的钴酸锂原料作为活性材料,乙炔黑为导电剂,PVDF为粘结剂,以92:4:4的比例称取活性材料、导电剂、粘结剂,并加入一定量的有机溶剂NMP,搅拌后涂覆于铝箔上制成正极片,负极采用金属锂片,在充满氩气的手套箱内制成CR2430型纽扣电池。在CT2001A型蓝电测试系统进行电性能测试。测试条件:3.0-4.48V,电流密度1C=180mAh/g测试温度为 $25 \pm 1^\circ \text{C}$ 。测试结果如下表所示。

[0066] 表2:电池电性能测试结果

	0.1C/4.48V 放电容量 mAh/g	0.1C/4.48V 循环 600 次容 量保持率
实施例 1	216.7	88%
实施例 2	217.1	86%
实施例 3	217.5	85%
钴酸锂原料	209.4	74%

[0068] 由表2可知,本发明的制备方法制备得到的预锂化包覆的钴酸锂正极材料具有较高的放电容量及较好的循环稳定性,其放电容量在216.7mAh/g及以上,远大于钴酸锂原料的放电容量,同时其循环600次容量保持率在85%及以上,远大于钴酸锂原料的循环600次容量保持率。

[0069] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。

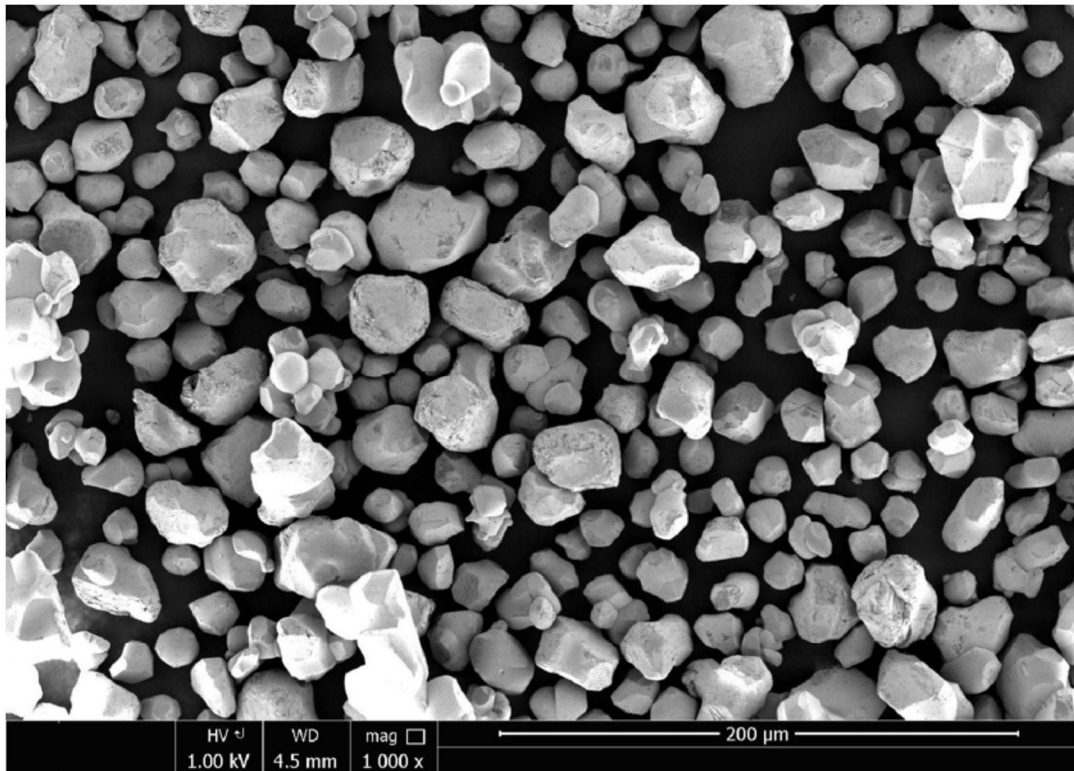


图1