



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106972165 A

(43)申请公布日 2017. 07. 21

(21)申请号 201710344971.1

(22)申请日 2017.05.16

(71)申请人 苏州思创源博电子科技有限公司

地址 215009 江苏省苏州市高新区美田里
路2号5幢113室

(72)发明人 不公告发明人

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/46(2006.01)

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

H01M 4/60(2006.01)

H01M 10/052(2010.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种包覆型锂锰铝钴正极材料的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种包覆型锂锰铝钴正极材料的制备方法,该方法采用等离子高温熔融技术制备锂锰铝钴正极材料,且采用液相包覆的方法在其上包覆完整的包覆材料以改善导电性。所述方法简单易操作,成本低,耗时短,得到的锂锰铝钴正极材料形貌规则为高度球形、成分均匀不团聚、电化学性能稳定,具有较好的导电性和循环性能,具有较高的比容量和较长的使用寿命。

1. 一种包覆型锂锰铝钴正极材料的制备方法, 该锂锰铝钴正极材料的化学式为 $\text{LiMn}_{1-x-y-z}\text{Al}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$, 其中 $x=0.15-0.25$, $y=0.1-0.15$, $z=0.05-0.1$, 该方法包括如下步骤:

(1) 制备镍掺杂锂锰铝钴

按 $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Al}:\text{Co}:\text{Ni}=1:1-x-y-z:x:y:z$ 的摩尔比, 将草酸锂、氧化锰、草酸铝、氧化钴和氧化镍混合球磨成粉, 得到前驱体粉;

对前驱体粉在还原性气氛下施以等离子电弧, 使反应粉料熔融, 等离子电弧电压 30-50kV, 等离子电弧电流 600-800A;

将熔融反应粉料用还原性气体喷射入冷却装置内, 冷却后对颗粒粉碎筛分, 筛分得到的颗粒大小为 5-10 微米的球型镍掺杂锂锰铝钴; 其中所述用于喷射的喷嘴直径 3-6mm;

(2) 制备正极活性材料包覆液

在醇类溶剂中加入磷酸酯类化合物, 得到磷酸酯溶液;

在该磷酸酯溶液中加入铝盐, 该铝盐溶于该醇类溶剂, 并与该磷酸酯类化合物反应得到均相的澄清溶液, 反应温度为 40-80℃, 反应时间为 2-5 小时;

加入酸度调节剂调节该均相的澄清溶液的 pH 值至 6-7, 酸度调节剂可以为氨水、碳酸氢铵、碳酸铵、醋酸铵、吡啶及三乙胺中的一种或一种以上, 该酸度调节剂总的加入量按照 N:Al 摩尔比为 1:1-6:1 称取得到该正极活性材料包覆液;

(3) 包覆

将所述镍掺杂锂锰铝钴与该正极活性材料包覆液混合均匀, 得到一固液混合物; 以及

将该固液混合物干燥并烧结, 该干燥可为常温自然晾干或加热烘干, 只要去除该混合物中的溶剂即可, 所述加热烘干的温度优选为 60-100℃,

所述烧结在空气中进行, 使该包覆前驱物中的有机基团去除, 生成该包覆层,

该烧结温度为 450-750℃, 烧结时间为 5-8 小时, 得到正极复合材料, 该正极复合材料包括正极活性材料及包覆在该正极活性材料表面的包覆层。

2. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 该醇类溶剂为甲醇、乙醇、丙醇、正丁醇及异丙醇中的一种或一种以上的复合溶剂, 该磷酸酯类化合物通式可以为 $\text{A}_n\text{P}(\text{O})(\text{OH})_m$, 其中 A 为与该醇类溶剂分子对应的碳氧基团, 即甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基及异丙氧基中的至少一种, $n=1-3$, $m=0-2$, $m+n=3$; 磷酸酯类化合物与醇类溶剂的质量比为 1:5-1:25。

3. 如权利要求 2 所述的方法, 其特征在于, 铝盐为氯化铝、硝酸铝、异丙醇铝及乳酸铝中的一种或一种以上, 该醇溶性铝盐总的加入量与醇类溶剂质量比优选为 1:10-1:20。

4. 如权利要求 1-3 任一所述的方法, 其特征在于, 所述步骤 (1) 中的还原性气体为氮气和氢气的混合物, 其中氢气在混合气体中的体积百分比 1-3%。

一种包覆型锂锰铝钴正极材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂电池技术领域,具体涉及一种包覆型锂锰铝钴正极材料的制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池是新一代绿色高能电池,具有电压高、能量密度大、循环性能好、自放电小、无记忆效应、工作温度范围宽等众多优点,广泛应用于电话、笔记本电脑、电动工具等,在电动汽车中也具有良好的应用前景,被人们认为是21世纪具有重要意义的高能技术产品。

[0003] 最近几年中,锂离子正极材料中的三元锂离子正极材料发展十分迅猛,由于镍钴锰的协同效应,镍钴锰三元锂离子电池正极材料综合了 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 三种层状结构材料的优点,其电化学性能优于以上 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 中任何单一组分正极材料,具有高比容量、成本较低安全性能较好等特点,被认为是较好的取代 LiCoO_2 的正极材料。然而该类富锂正极材料也存在初期比容量下降迅速和倍率性能差的问题。

[0004] 目前锂离子电池三元正极材料的合成方法主要有高温固相合成法、共沉淀法、溶胶-凝胶法、Pechini法等。其中共沉淀法、溶胶-凝胶法、Pechini法等软化学法工艺复杂,不易实现产业化。因此 常规合成方法主要采用高温固相合成法。高温固相合成法操作及工艺路线设计简单,工艺参数易于控制,制备的材料性能稳定,易于实现工业化大规模生产。但常规的高温固相合成法制备三元正极材料时,需要大量的惰性保护气体,惰性气体成本较高。

发明内容

[0005] 本发明提供一种包覆型锂锰铝钴正极材料的制备方法,使用该方法制备的正极材料,具有较好的导电性和循环性能,具有较高的比容量和较长的使用寿命。

[0006] 为了实现上述目的,本发明提供一种包覆型锂锰铝钴正极材料的制备方法,该锂锰铝钴正极材料的化学式为 $\text{LiMn}_{1-x-y-z}\text{Al}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$,其中 $x=0.15-0.25$, $y=0.1-0.15$, $z=0.05-0.1$,该方法包括如下步骤:

(1) 制备镍掺杂锂锰铝钴

按 $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Al}:\text{Co}:\text{Ni}=1:1-x-y-z:x:y:z$ 的摩尔比,将草酸锂、氧化锰、草酸铝、氧化钴和氧化镍混合球磨成粉,得到前驱体粉;

对前驱体粉在还原性气氛下施以等离子电弧,使反应粉料熔融,等离子电弧电压30-50kV,等离子电弧电流600-800A;

将熔融反应粉料用还原性气体喷射入冷却装置内,冷却后对颗粒粉碎筛分,筛分得到的颗粒大小为5-10微米的球型镍掺杂锂锰铝钴;其中所述用于喷射的喷嘴直径3-6mm;

(2) 制备正极活性材料包覆液

在醇类溶剂中加入磷酸酯类化合物,得到磷酸酯溶液;

在该磷酸酯溶液中加入铝盐,该铝盐溶于该醇类溶剂,并与该磷酸酯类化合物反应得到均相的澄清溶液,反应温度为40-80℃,反应时间为2-5小时;

加入酸度调节剂调节该均相的澄清溶液的pH值至6-7,酸度调节剂可以为氨水、碳酸氢铵、碳酸铵、醋酸铵、吡啶及三乙胺中的一种或一种以上,该酸度调节剂总的加入量按照N:A1摩尔比为1:1-6:1称取得到该正极活性材料包覆液;

(3) 包覆

将所述镍掺杂锂锰铝钴与该正极活性材料包覆液混合均匀,得到一固液混合物;以及将该固液混合物干燥并烧结,该干燥可为常温自然晾干或加热烘干,只要去除该混合物中的溶剂即可,所述加热烘干的温度优选为60-100℃。所述烧结在空气中进行,使该包覆前驱物中的有机基团去除,生成该包覆层。该烧结温度为450-750℃,烧结时间为5-8小时,得到正极复合材料,该正极复合材料包括正极活性材料及包覆在该正极活性材料表面的包覆层。

[0007] 优选的,该醇类溶剂为甲醇、乙醇、丙醇、正丁醇及异丙醇中的一种或一种以上的复合溶剂,该磷酸酯类化合物通式可以为 $A_nP(O)(OH)_m$,其中A为与该醇类溶剂分子对应的碳氧基团,即甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基及异丙氧基中的至少一种, $n=1-3$, $m=0-2$, $m+n=3$;磷酸酯类化合物与醇类溶剂的质量比为1:5-1:25。

[0008] 优选的,铝盐为氯化铝、硝酸铝、异丙醇铝及乳酸铝中的一种或一种以上。该醇溶性铝盐总的加入量与醇类溶剂质量比优选为1:10-1:20。

[0009] 优选的,所述步骤(1)中的还原性气体为氮气和氢气的混合物,其中氢气在混合气体中的体积百分比1-3%。

[0010] 本发明具备如下优点和显著效果:

(1) 本发明采用的等离子高温熔融技术,是近年来发展起来的一种新型技术,原理是:通过真空系统预置真空后,熔融腔和冷却腔中引入等离子体工作气体,在两极之间加入电压,熔融腔内的惰性气体等离子体瞬间升温,温度可以达到几千度,可以使加入送料器中的粉体迅速达到熔融状态,等离子体高速运动,颗粒之间会发生剧烈碰撞,即时生成所需要的熔融状态下的材料,通过被喷射出来的气体带出熔融腔,进入到冷却腔内,冷却后得到所需磷酸铁锂正极材料。这种方法可以使磷酸铁锂材料在瞬间形成,并可形成连续化生产。

[0011] (2) 本发明的镍掺杂锂锰铝钴复合正极材料镍,以增加正极材料的活性。本发明中的正极活性材料包覆液为一均相澄清溶液,可以较容易地在镍掺杂锂锰铝钴表面均形成包覆层,使每个镍掺杂锂锰铝钴表面完全被包覆层包覆,进一步提高其导电性能和循环稳定性。因此该本发明制备的镍掺杂锂锰铝钴在用于锂离子电池时,具有较高的首次放电可逆容量和较长的使用寿命。

具体实施方式

[0012] 实施例一

按 $Li:Mn:Al:Co:Ni=1:0.7:0.15:0.1:0.05$ 的摩尔比,其中 $x=0.15-0.25$, $y=0.1-0.15$, $z=0.05-0.1$,将草酸锂、氧化锰、草酸铝、氧化钴和氧化镍混合球磨成粉,得到前驱体粉;对前驱体粉在还原性气氛下施以等离子电弧,使反应粉料熔融,等离子电弧电压30kV,等离子电弧电流800A。

[0013] 将熔融反应粉料用还原性气体喷射入冷却装置内,冷却后对颗粒粉碎筛分,筛分得到的颗粒大小为5微米的球型镍掺杂锂锰铝钴;其中所述用于喷射的喷嘴直径3mm;所述还原性气体为氮气和氢气的混合物,其中氢气在混合气体中的体积百分比1%。

[0014] 在醇类溶剂中加入磷酸酯类化合物,得到磷酸酯溶液。优选的,该醇类溶剂为甲醇、乙醇、丙醇、正丁醇及异丙醇中的一种或一种以上的复合溶剂,该磷酸酯类化合物通式可以为 $A_nP(O)(OH)_m$,其中A为与该醇类溶剂分子对应的碳氧基团,即甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基及异丙氧基中的至少一种, $n=1-3$, $m=0-2$, $m+n=3$;磷酸酯类化合物与醇类溶剂的质量比为1:5。

[0015] 在该磷酸酯溶液中加入铝盐,该铝盐溶于该醇类溶剂,并与该磷酸酯类化合物反应得到均相的澄清溶液,反应温度为40℃,反应时间为2小时;优选的,铝盐为氯化铝、硝酸铝、异丙醇铝及乳酸铝中的一种或一种以上。该醇溶性铝盐总的加入量与醇类溶剂质量比优选为1:10。

[0016] 加入酸度调节剂调节该均相的澄清溶液的pH值至6-7,酸度调节剂可以为氨水、碳酸氢铵、碳酸铵、醋酸铵、吡啶及三乙胺中的一种或一种以上,该酸度调节剂总的加入量按照N:Al摩尔比为1:1称取得到该正极活性材料包覆液。

[0017] 将所述镍掺杂锂锰铝钴与该正极活性材料包覆液混合均匀,得到一固液混合物;以及将该固液混合物干燥并烧结,该干燥可为常温自然晾干或加热烘干,只要去除该混合物中的溶剂即可,所述加热烘干的温度优选为60℃。所述烧结在空气下进行,使该包覆前驱物中的有机基团去除,生成该包覆层。该烧结温度为450℃,烧结时间为5小时,得到正极复合材料,该正极复合材料包括正极活性材料及包覆在该正极活性材料表面的包覆层。

[0018] 实施例二

按Li:Mn:Al:Co:Ni=1:0.5:0.25:0.15:0.1的摩尔比,将草酸锂、氧化锰、草酸铝、氧化钴和氧化镍混合球磨成粉,得到前驱体粉;对前驱体粉在还原性气氛下施以等离子电弧,使反应粉料熔融,等离子电弧电压30kV,等离子电弧电流600A。

[0019] 将熔融反应粉料用还原性气体喷射入冷却装置内,冷却后对颗粒粉碎筛分,筛分得到的颗粒大小为10微米的球型镍掺杂锂锰铝钴;其中所述用于喷射的喷嘴直径6mm;所述还原性气体为氮气和氢气的混合物,其中氢气在混合气体中的体积百分比3%。

[0020] 在醇类溶剂中加入磷酸酯类化合物,得到磷酸酯溶液。该醇类溶剂为异丙醇,该磷酸酯类化合物通式可以为 $A_nP(O)(OH)_m$,其中A为与该醇类溶剂分子对应的碳氧基团,即甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基及异丙氧基中的至少一种, $n=1-3$, $m=0-2$, $m+n=3$;磷酸酯类化合物与醇类溶剂的质量比为1:25。

[0021] 在该磷酸酯溶液中加入铝盐,该铝盐溶于该醇类溶剂,并与该磷酸酯类化合物反应得到均相的澄清溶液,反应温度为80℃,反应时间为5小时;优选的,铝盐为氯化铝、硝酸铝、异丙醇铝及乳酸铝中的一种或一种以上。该醇溶性铝盐总的加入量与醇类溶剂质量比优选为1:20。

[0022] 加入酸度调节剂调节该均相的澄清溶液的pH值至6-7,酸度调节剂可以为氨水、碳酸氢铵、碳酸铵、醋酸铵、吡啶及三乙胺中的一种或一种以上,该酸度调节剂总的加入量按照N:Al摩尔比为6:1称取得到该正极活性材料包覆液。

[0023] 将所述镍掺杂锂锰铝钴与该正极活性材料包覆液混合均匀,得到一固液混合物;

以及将该固液混合物干燥并烧结,该干燥可为常温自然晾干或加热烘干,只要去除该混合物中的溶剂即可,所述加热烘干的温度优选为100℃。所述烧结在空气中进行,使该包覆前驱物中的有机基团去除,生成该包覆层。该烧结温度为750℃,烧结时间为8小时,得到正极复合材料,该正极复合材料包括正极活性材料及包覆在该正极活性材料表面的包覆层。

[0024] 比较例

以乙酸锂,乙酸锰,乙酸钴及草酸为起始原料,将0.3270g乙酸锰、4.4836g乙酸钴、2.5305g乙酸锂溶于无水乙醇,得乙醇的金属盐溶液;再将比化学计量比过量20%的草酸4.8021g溶于无水乙醇;将草酸的乙醇溶液加入乙醇的金属盐溶液中,搅拌1h后抽滤并于100℃干燥3h后将其研磨成粉末装入坩埚;于箱式炉内以4℃/min的升温速度升温到900℃下加热12h,并于室温下退火,即可得到 $\text{Li}_{1.033}\text{Mn}_{0.067}\text{Co}_{0.9}\text{O}_2$ 粉体材料。

[0025] 将上述实施例一、二以及比较例所得产物采用NMP作为溶剂,按活性物质:SP:PVDF=90:5:5配制成固含量为70%的浆料均匀涂覆于Al箔上,制成正极。负极选用直径14mm的金属锂片,电解液选用1mol/LiFP6(EC:DMC:EMC=1:1:1,v/v),以负极壳—弹片—垫片—锂片—电解液—隔膜—正极片—垫片—正极壳的顺序将电池进行封装,整个过程都在充有氩气的手套箱中完成。在测试温度为25℃下进行电性能测试,经测试该实施例一和二的材料与比较例的产物相比,首次充放电可逆容量提高了32-35%,使用寿命提高到45%以上。