



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108232131 B

(45) 授权公告日 2021.08.31

(21) 申请号 201711279626.0

H01M 4/505 (2010.01)

(22) 申请日 2017.12.06

H01M 4/525 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

H01M 4/62 (2006.01)

申请公布号 CN 108232131 A

H01M 10/0525 (2010.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

(43) 申请公布日 2018.06.29

(56) 对比文件

(73) 专利权人 欣旺达电子股份有限公司

CN 105742583 A, 2016.07.06

地址 518000 广东省深圳市宝安区石岩街

CN 105762339 A, 2016.07.13

道石龙社区颐和路2号综合楼1楼、2楼

CN 103427069 A, 2013.12.04

A-B区、2楼D区-9楼

CN 103094553 A, 2013.05.08

(72) 发明人 陈巍 欧阳云鹏 李鲲 张耀

审查员 梁曼

(74) 专利代理机构 深圳市明日今典知识产权代

理事务所(普通合伙) 44343

代理人 王杰辉

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

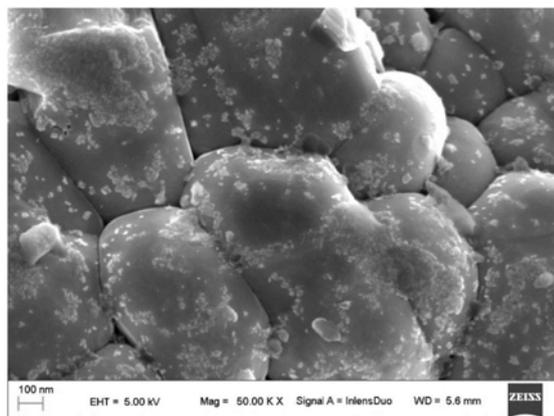
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

金属氟化物包覆三元材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明提出的一种金属氟化物包覆三元材料及其制备方法,以多次球磨的方式使三元材料与金属氟化物结合,形成金属氟化物包覆三元材料。本发明避免采用湿法过程过程进行氟化物包覆,不需要使用氟化物沉淀剂,不会对正极材料造成腐蚀,对设备的防腐蚀要求较低。采用本发明金属氟化物包覆三元材料制备方法,可实现以纳米级金属氟化物颗粒对三元正极材料进行包覆。该制备方法简单高效,具备可操作性,适合大规模的工业化生产。获得的金属氟化物包覆三元材料,提高了正极材料的循环性能及存储性能。



1. 一种金属氟化物包覆三元材料制备方法,其特征在于,包括:

步骤一,将三元材料加入球磨设备中,所述球磨设备包括球磨珠,所述球磨设备内壁和/或球磨珠附着有金属氟化物,以第二转速进行球磨,球磨时长为第二时长;

重复上述步骤一的操作多次,使得所述三元材料含有0.1~0.5%重量组分的金属氟化物;

所述球磨设备通过以下方式附着金属氟化物:

将金属氟化物加入球磨设备中,以第一转速进行球磨,球磨时长为第一时长,使球磨珠和设备内表面附着一层金属氟化物,分离出未附着的金属氟化物粉末。

2. 根据权利要求1所述的金属氟化物包覆三元材料制备方法,其特征在于,所述分离出未附着的金属氟化物粉末的步骤包括:

将金属氟化物粉末和球磨珠以过筛方式分离,分离后球磨珠倒回球磨罐。

3. 根据权利要求1~2任意一项所述的金属氟化物包覆三元材料制备方法,其特征在于,所述金属氟化物为 AlF_3 , ZrF_4 , MgF_2 中的一种或多种。

4. 根据权利要求1~2任意一项所述的金属氟化物包覆三元材料制备方法,其特征在于,所述第一转速为500-700转/min,所述第一时长为20-30min。

5. 根据权利要求1~2任意一项所述的金属氟化物包覆三元材料制备方法,其特征在于,所述球磨珠与加入的金属氟化物的质量比为5:1-20:1。

6. 根据权利要求1所述的金属氟化物包覆三元材料制备方法,其特征在于,所述三元材料包括 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 或其掺杂物, $x+y<1$, $x>0$, $y>0$ 。

7. 根据权利要求1所述的金属氟化物包覆三元材料制备方法,其特征在于,所述第二转速为50-300转/min,所述第二时长为20-35min。

8. 根据权利要求1所述的金属氟化物包覆三元材料制备方法,其特征在于,所述球磨珠与三元材料的质量比为10:1-20:1。

9. 一种金属氟化物包覆三元材料,其特征在于,由权利要求1-8任意一项所述的制备方法所制得。

金属氟化物包覆三元材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及到锂电池材料领域,特别是涉及到一种金属氟化物包覆三元材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子动力电池是新能源汽车的核心零部件,其性能的优劣直接关系到新能源汽车的顺利推广以及新能源汽车行业的未来。而广阔的新能源汽车市场也能带动锂离子电池产业的蓬勃发展。

[0003] 正极材料作为锂离子电池的重要组成部分,其性能对锂离子电池性能至关重要。在各种正极材料中,三元正极材料凭借其较高的能量密度,成为新能源汽车(特别是乘用车型)车用锂离子动力电池的首选正极材料,也成为现阶段产业界的开发重点。

[0004] 考虑到传统燃油汽车的使用寿命以及电池所占成本,新能源汽车用电池通常需要具备至少3000次以上的循环寿命。此外,汽车可能需要在夏日高温下承受日晒,还可能需要在较长时间内处在满充电待机状态以便随时使用。因此,新能源汽车用锂离子电池对正极材料具有很高的循环寿命和存储寿命的要求。研究表明影响三元材料循环性能与存储性能的一个主要原因是材料表面的降解,而非材料体相结构的破坏。这种降解包括材料表面的相转变、过渡金属离子的溶出、脱离态下高价过渡金属离子对电解液的氧化,以及锂盐的分解产物氟化氢对材料表面的腐蚀。

[0005] 针对这一问题,传统的方法是通过包覆氧化物材料,如:Al₂O₃、ZrO₂和TiO₂等,减少正极材料与电解液间的接触,从而提升材料表面稳定性,进而改进材料的循环性能。但是,作为电解液的分解物,氟化氢同样会腐蚀三元材料表面包覆的氧化物,生成疏松多孔的金属氟化物,使正极材料表面失去保护,从而影响氧化物包覆的改性效果。因此,为了提高包覆层的稳定性,进一步提升三元材料的循环性能和存储性能,能够抵抗HF腐蚀的金属氟化物包覆成为一种有效的包覆改性方法。

[0006] 目前,金属氟化物包覆改性方法主要有:

[0007] 1、多通过液相沉淀-热处理相结合的工艺。如CN201210038229.5, 201310414823.4, CN201410401724.7, CN201510262219.3。

[0008] 2、通过含氟前驱物等干法混合-热处理工艺。如CN201410208783.2, CN201410208876.5。

[0009] 3、通过金属氟化物-正极材料研磨后热处理来进行正极材料的金属氟化物包覆改性。如CN201510050462.9, CN201510843893.0。

[0010] 但是这些处理过程都存在一定缺陷,如可能生成强腐蚀性HF气体,或者是使用的含氟试剂容易分解产生氟化氢,又或是包覆的均匀性不够好。

[0011] 因此,有必要开发出一种全新的金属氟化物包覆工艺,对锂离子电池三元正极材料进行金属氟化物包覆,以进一步提升三元材料循环与存储性能等。

发明内容

[0012] 本发明的主要目的为提供一种金属氟化物包覆三元材料及其制备方法,提高正极材料的循环性能及存储性能。

[0013] 本发明一种金属氟化物包覆三元材料制备方法,包括:

[0014] 将三元材料加入球磨设备中,所述球磨设备包括球磨珠,所述球磨设备内壁和/或球磨珠附着有金属氟化物,以第二转速进行球磨,球磨时长为第二时长;

[0015] 重复上述操作多次,使得所述三元材料含有0.1~0.5%重量组分的金属氟化物。

[0016] 优选地,所述球磨设备通过以下方式附着金属氟化物:

[0017] 将金属氟化物加入球磨设备中,以第一转速进行球磨,球磨时长为第一时长,使球磨珠和设备内表面附着一层金属氟化物,分离出未附着的金属氟化物粉末。

[0018] 优选地,所述分离出未附着的金属氟化物粉末的步骤包括:

[0019] 将金属氟化物粉末和球磨珠以过筛方式分离,分离后球磨珠倒回球磨罐。

[0020] 优选地,所述金属氟化物为 AlF_3 , ZrF_4 , MgF_2 中的一种或多种。

[0021] 优选地,所述第一转速为500-700转/min,所述第一时长为20-30min。

[0022] 优选地,所述球磨珠与加入的金属氟化物的质量比为5:1-20:1。

[0023] 优选地,所述三元材料包括 $LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$ 或其掺杂物, $x+y<1$, $x>0$, $y>0$ 。

[0024] 优选地,所述第二转速为50-300转/min,所述第二时长为20-35min。

[0025] 优选地,所述球磨珠与三元材料的质量比为10:1-20:1。

[0026] 优选地,所述重复操作的次数为20-30次。

[0027] 本发明还提出了一种金属氟化物包覆三元材料,由上述任意一项所述的制备方法所制得。

[0028] 本发明提出的一种金属氟化物包覆三元材料及其制备方法,以多次球磨的方式使三元材料与金属氟化物结合,形成金属氟化物包覆三元材料。本发明避免采用湿法过程过程进行氟化物包覆,不需要使用氟化物沉淀剂,不会对正极材料造成腐蚀,对设备的防腐蚀要求较低。采用本发明金属氟化物包覆三元材料制备方法,可实现以纳米级金属氟化物颗粒对三元正极材料进行包覆。该制备方法简单高效,具备可操作性,适合大规模的工业化生产。获得的金属氟化物包覆三元材料,提高了正极材料的循环性能及存储性能。

附图说明

[0029] 图1为实施例1的金属氟化物包覆三元正极材料在100nm下的SEM图像;

[0030] 图2为实施例1的循环性能图;

[0031] 图3为实施例1在60℃下的容量保持率变化曲线图;

[0032] 图4为实施例1在60℃下的体积膨胀率变化曲线图。

[0033] 本发明目的的实现、功能特点及优点将结合实施例,参照附图做进一步说明。

具体实施方式

[0034] 应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0035] 本发明实施例提出了一种金属氟化物包覆三元材料制备方法,包括:

[0036] 将三元材料加入球磨设备中,所述球磨设备包括球磨珠,所述球磨设备内壁和/或

球磨珠附着有金属氟化物,以第二转速进行球磨,球磨时长为第二时长;

[0037] 重复上述操作多次,使得所述三元材料含有0.1~0.5%重量组分的金属氟化物。

[0038] 本实施例中,将一定质量的三元正极材料放入球磨过金属氟化物的球磨设备中,在第二转速下开启球磨,球磨第二时长后,此时可得到包覆有少量金属氟化物的三元材料。上述三元正极材料通式为 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$, $x+y<1$, $x>0$, $y>0$ 。三元材料可以是经过其他方式掺杂包覆后的,也可以是未经掺杂包覆的。在实际应用过程中, $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 的性能可能达不到实际需求,因此,会在其基础上掺杂其他元素,如氧化钨等,形成 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 掺杂物。金属氟化物可以是 AlF_3 , ZrF_4 , MgF_2 中的一种或多种。第二转速可以是50-300转/min,第二时长可以是20-35min。球磨珠与三元材料的质量比为10:1-20:1。球磨珠材质可以是氧化铝或氧化锆。可采用不同粒径的球磨珠进行球磨。球磨珠粒径可以是1-10mm。以采用两种不同粒径的球磨珠为例,球磨珠大小粒径的质量比例可以是1:1-4:1。

[0039] 如此重复多次,每次都能提高三元材料的金属氟化物包覆量,直至三元材料含有0.1~0.5%重量组分的金属氟化物。在一实施例中,所述重复操作的次数为20~30次。

[0040] 在一实施例中,所述球磨设备通过以下方式附着金属氟化物:

[0041] 将金属氟化物加入球磨设备中,以第一转速进行球磨,球磨时长为第一时长,使球磨珠和设备内表面附着一层金属氟化物,分离出未附着的金属氟化物粉末。第一转速可以是500-700转/min,第一时长可以是20-30min。球磨珠与金属氟化物的质量比可以是5:1-20:1。氟化物的加入量可以是5-30g。

[0042] 在一实施例中,所述分离出未附着的金属氟化物粉末的步骤包括:

[0043] 将金属氟化物粉末和球磨珠以过筛方式分离,分离后球磨珠倒回球磨罐。这样,球磨设备的内部及使用的球磨珠均粘附有金属氟化物粉末。但该金属氟化物粉末的量又不宜过多,导致金属氟化物粉末无法在三元材料表面形成包覆。

[0044] 本发明提供方法通过非常简单高效的方法,得到了金属氟化物包覆改性的三元正极材料。首先,氟化物材料可以以纳米级颗粒包覆到正极材料表面,从而提高干法包覆的包覆均匀性和效果。

[0045] 其次,通过本方法制备的金属氟化物包覆三元正极材料,避免正极材料与电解液直接接触,从而减少过渡金属离子的溶出,减缓充电状态下正极材料对电解液的氧化,以及减轻电解液中锂盐分解产生的氢氟酸等对正极的腐蚀,进而起到保护正极材料的作用。而且氟化物包覆层本身能够不被氢氟酸腐蚀,从而保证了包覆层的稳定性和耐久性,从而更进一步的提升了改性后正极材料的循环性能和存储性能等。

[0046] 同时,在本发明涉及的球磨过程中,可以磨去三元正极材料颗粒中的尖端突出部,或使金属氟化物更多的包覆在这些部分。这些尖端突出部份,具有较高的活性,更不稳定,并且在充电过程中更容易脱去锂离子,从而造成相对于材料体相更深度的脱锂状态,从而影响材料的整体性能,如稳定性等。因此,球磨过程对三元正极材料颗粒中的尖端突出部份的削除与更多的包覆,可以更进一步的提升正极材料的性能。

[0047] 本发明提出的金属氟化物包覆三元材料制备方法,还具有以下特点:

[0048] 1、以最大限度的减小氟化物包覆材料的粒径,并最大限度的提升包覆的均匀性

[0049] 2、可以通过对球磨时间,球磨强度的控制等,实现金属氟化物包覆量的控制,制备具有不同金属氟化物包覆量的三元正极材料;

[0050] 3、制备工艺简单可行,流程短,并且设备处理能力强,适合工业化生产;

[0051] 4、整个制备流程属于干法流程,不涉及湿法处理,对环境污染小。

[0052] 本发明还提出了一种金属氟化物包覆三元材料,由上述任意一项所述的制备方法所制得。

[0053] 实施例1

[0054] 步骤1,将18g的氟化铝放到球磨设备中,例如可采用QM3-SP4行星式球磨机,球磨机内衬用陶瓷材料做金属隔离处理,使用氧化锆材质的球磨珠,球磨珠选择5mm和1mm两种粒径,大小粒径球磨珠质量比为1:1,球料比控制在10:1,在600转/min的球磨机转速下,球磨25min,使球磨珠表面和球磨设备内表面附着一层金属氟化物,将剩余的金属氟化物粉末和球磨珠以过筛方式分离,分离后球磨珠倒回球磨罐,留待下一工序使用。

[0055] 步骤2,按照15:1的球料比,加入一定质量的三元正极材料($\text{LiNi}_{0.84}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$)放入步骤1中球磨过金属氟化物的球磨设备中,在150转/min的球磨机转速下球磨25min。将得到的包覆有少量金属氟化物的三元材料和球磨珠以过筛方式分离,分离后球磨珠倒回球磨罐,留待下一工序使用。

[0056] 在球磨处理三元材料的同时,准备另一个球磨设备(同上),重复步骤1的操作,对金属氟化物进行球磨。球磨机转速可采用与步骤1同样的转速,也可采用600转/min,球磨25min。球磨结束后,将剩余的金属氟化物粉末和球磨珠以过筛方式分离,分离后球磨珠倒回球磨罐。重复步骤2的过程对三元正极材料进行处理,不断增加三元材料的金属氟化物包覆量。

[0057] 重复上述操作步骤25次,即得到金属氟化物包覆三元材料,实现三元正极材料的包覆改性。所得金属氟化物包覆三元材料中,金属氟化物的质量分数为0.3%。参照图1,图1为实施例1的金属氟化物包覆三元正极材料在100nm下的SEM图像。

[0058] 以实施例1的金属氟化物包覆三元正极材料为正极制备的扣式半电池,金属氟化物包覆三元正极材料在0.1C放电倍率(理论克容量按200mAh/g计算),2.8-4.25V电压范围内,克容量可以达到203mAh/g。

[0059] 以该金属氟化物包覆三元正极材料制备的软包电池进行电性能测试,50%SOC下,其直流内阻为:15.3m Ω 。25 $^{\circ}\text{C}$ 下,可循环2700次(容量保持率80%);45 $^{\circ}\text{C}$ 下,可循环2100次(容量保持率80%)。如图2所示,图2为实施例1的循环性能图。60 $^{\circ}\text{C}$ 下,可循环1100次(容量保持率80%)。60摄氏度下,4.2V满充存储14个月,容量保持率高于80%。如图3所示,图3为实施例1在60 $^{\circ}\text{C}$ 下的容量保持率变化曲线图。60 $^{\circ}\text{C}$ 下,4.2V满充存储120天,体积膨胀低于20%。如图4所示,图4为实施例1在60 $^{\circ}\text{C}$ 下的体积膨胀率变化曲线图。

[0060] 实施例2-5的实施步骤同实施例1,具体的工艺条件设置如下表。

参数名称	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
金属氟化物加入量/g	30	10	10	50
金属氟化物种类	MgF ₂	ZrF ₄	AlF ₃	ZrF ₄
球磨珠材质	氧化铝	氧化锆	氧化铝	氧化锆
球磨珠粒径/mm	6&2	3&1	5&2	3&2

[0061]

[0062]

球磨珠大小 粒径质量比 例	1:3	1:3	1:4	1:1
金属氟化物 球料比	15:1	10:1	18:1	13:1
第一转速 r/min	700	550	650	600
第一时长/ min	30	20	27	23
三元材料	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$
三元材料球 料比	20:1	12:1	18:1	20:1
第二转速 r/min	200	100	250	200
第二时长/ min	35	24	30	28
重复操作次 数	30	22	25	20
金属氟化物 包覆三元材 料氟化物含 量	0.5%	0.2%	0.4%	0.3%
克容量	2.8-4.25V, 0.1C(理论克 容 175), 178mAh/g	2.8-4.25V, 0.1C(理论克 容 175), 177mAh/g	2.8-4.3V, 0.1C(理论克 容 165), 175mAh/g	2.8-4.15V, 0.1C(理论克 容 140), 143mAh/g
50% SOC 直 流内阻	13.7 mΩ	13.7 mΩ	18.4mΩ	16.9mΩ
循环	4500 次 @25°C 3800 次 @45°C 2400 次 @60°C	4200 次 @25°C 3600 次 @45°C 2100 次 @60°C	5100 次 @25°C 3900 次 @45°C 2700 次 @60°C	6000 次 @25°C 5000 次 @45°C 4100 次 @60°C
存储	17 个月, 80%	15 个月, 80%	18 个月, 80%	36 个月, 80%
胀气	120 天, 20%	110 天, 20%	130 天, 20%	250 天, 20%

[0063] 本发明提出的一种金属氟化物包覆三元材料及其制备方法,以多次球磨的方式使三元材料与金属氟化物结合,形成金属氟化物包覆三元材料。本发明避免采用湿法过程过程进行氟化物包覆,不需要使用氟化物沉淀剂,不会对正极材料造成腐蚀,对设备的防腐要求较低。采用本发明金属氟化物包覆三元材料制备方法,可实现以纳米级金属氟化物颗粒对三元正极材料进行包覆。该制备方法简单高效,具备可操作性,适合大规模的工业化生

产。获得的金属氟化物包覆三元材料,提高了正极材料的循环性能及存储性能。

[0064] 以上所述仅为本发明的实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的权利要求范围之内。

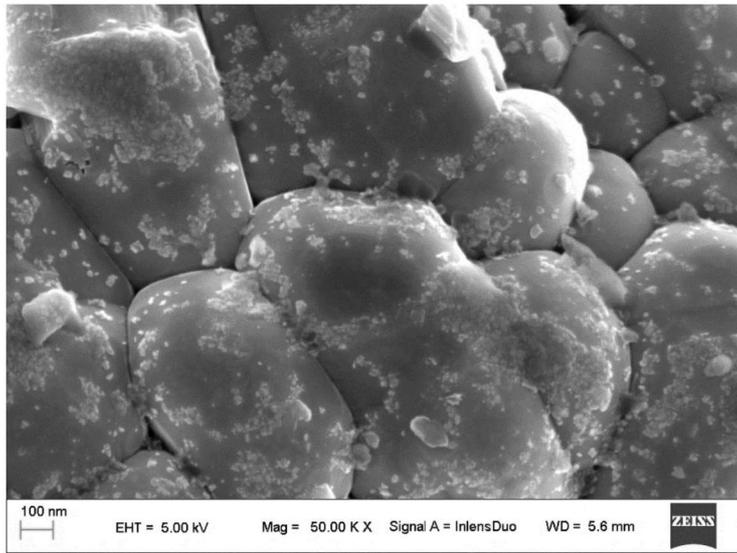


图1

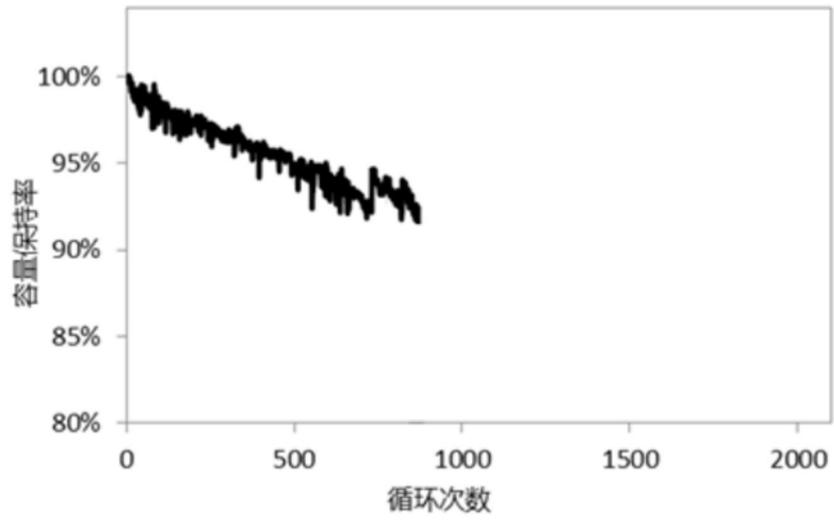


图2

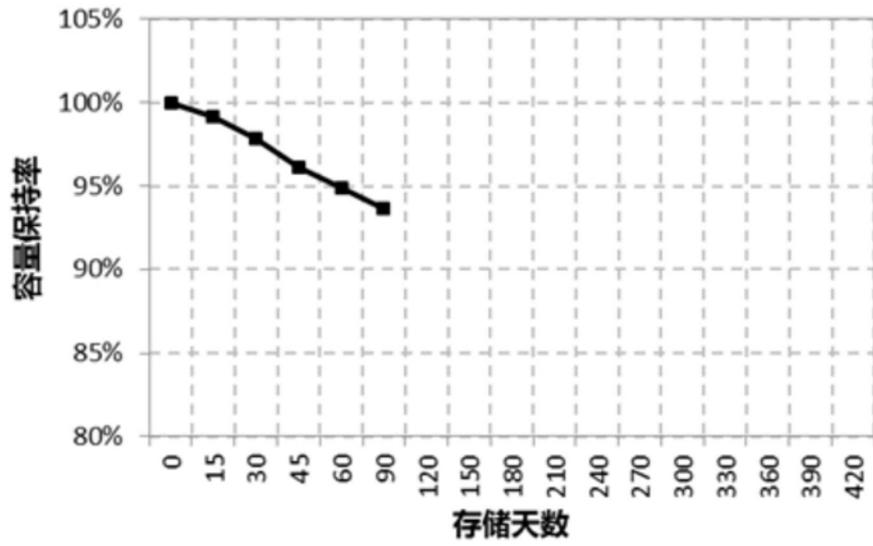


图3

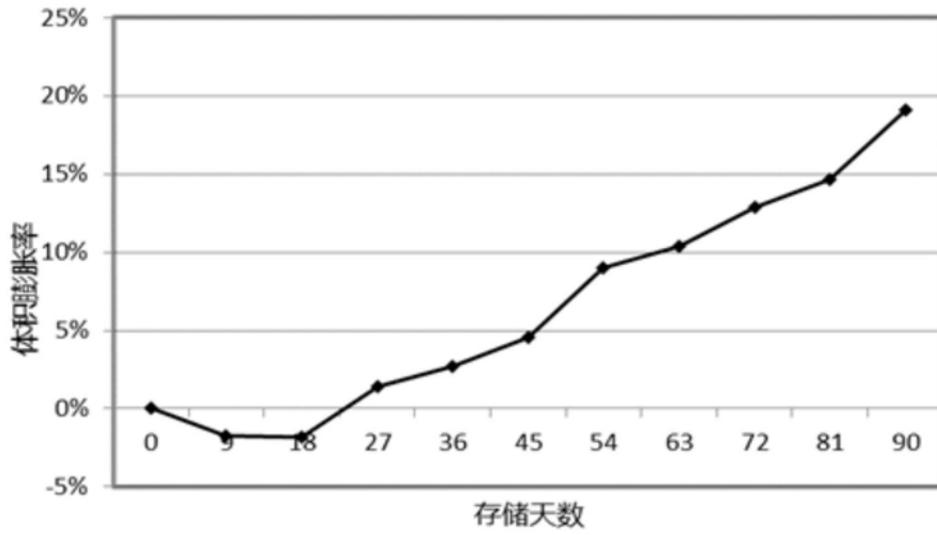


图4