



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112242516 A

(43) 申请公布日 2021.01.19

(21) 申请号 202011127766.8

H01M 10/0525 (2010.01)

(22) 申请日 2020.10.20

H01M 4/36 (2006.01)

(71) 申请人 湖南长远锂科股份有限公司

地址 410205 湖南省长沙市岳麓区麓天路
18号

申请人 金驰能源材料有限公司

(72) 发明人 郭忻 黄承焕 喻时顺 公伟伟

周新东 周友元

(74) 专利代理机构 北京天盾知识产权代理有限

公司 11421

代理人 李琼芳 肖小龙

(51) Int. Cl.

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

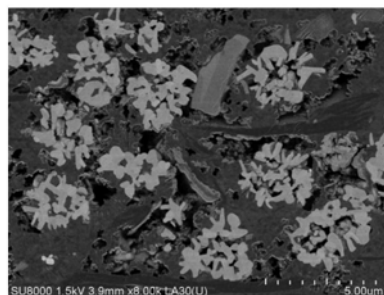
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种锂离子电池正极材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于锂离子电池材料技术领域,提出了一种正极材料及其制备方法。所述制备方法包括两次烧结,第一次烧结时,通过调节氧气浓度,可调整烧结产品表面残碱的组成比例,掺杂的元素部分会进入颗粒晶格中,部分则存在于二次颗粒表面及内部一次颗粒表面;二次烧结时,新的包覆元素则会与这部分存在于表面的元素及颗粒表面的残碱发生反应,形成一种复合的快离子导体包覆在二次颗粒表面,以及内部一次颗粒表面。本发明提供的正极材料形貌疏松多孔,且存在贯穿孔,材料比表面积较大,与电解液接触面积大,可降低材料反应电阻;且包覆物能通过贯穿孔到达颗粒内部,因此颗粒内部的一次粒子表面也能包覆上快离子导体,进一步拓宽了锂离子的迁移路径。



1. 一种锂离子电池三元正极材料,其特征在于,内部疏松多孔,外部一次颗粒间隙较大,且存在部分贯穿孔可直达颗粒内部;所述正极材料化学通式为 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_{2\pm b}$,其中 $0.9 \leq a \leq 1.4$, $0.3 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0.4$, $0 \leq z \leq 0.4$, $0 \leq b \leq 0.1$;M是Mn、Mg、Al、Ti、Zr、W、Sr、B、La、Y、Nb中的一种或多种;所述正极材料表面残碱含量低于4000ppm,所述正极材料比表面积为 $0.3\text{--}3.0\text{m}^2/\text{g}$ 。

2. 如权利要求1所述锂离子电池三元正极材料,其特征在于,所述表面残碱含量为 Li_2CO_3 和 LiOH 中Li含量的总和。

3. 一种如权利要求1或2所述的锂离子电池三元正极材料的制备方法,包括以下步骤:

步骤S1,采用共沉淀法合成 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z(\text{OH})_2$ 前驱体,其中, $0.3 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0.4$, $0 \leq z \leq 0.4$;M是Mn、Mg、Al、Ti、Zr、W、Sr、B、La、Y、Nb中的一种或多种;

所述前驱体的合成包括成核及内核生长阶段和外壳生长阶段;

步骤S2,将步骤S1合成的 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z(\text{OH})_2$ 前驱体与锂盐按一定质量比混合,同时添加掺杂元素,混合均匀后在高温炉中烧结;掺杂元素是Mg、Al、Ti、Zr、W、Sr、B、La、Y、Nb中的一种或多种;

烧结时的升温速率为 $3\text{--}10^\circ\text{C}/\text{min}$,烧结温度为 $700\text{--}1000^\circ\text{C}$,保温 $4\text{--}24\text{h}$;

步骤S3,将步骤S2得到的烧结产物与包覆剂混合均匀,在 $400^\circ\text{C}\text{--}900^\circ\text{C}$ 进行第二次烧结,烧结时间为 $4\text{h}\text{--}12\text{h}$,得到包覆的锂离子电池三元正极材料;

所述包覆剂为Mg、Al、Ti、Sr、Zr的化合物中的一种或多种,或者为W、B、La、Y、Nb、Mo、Ta的化合物中的一种或多种;

根据步骤S3中的包覆剂类别,调节步骤S2烧结过程中的气氛的氧气浓度:

当包覆剂为Mg、Al、Ti、Sr、Zr的化合物中的一种或多种时,步骤S2的烧结过程中的气氛的氧气的体积浓度范围是 $18\%\text{--}79\%$;

当包覆剂为W、B、La、Y、Nb、Mo、Ta化合物中的一种或多种时,步骤S2的烧结过程中的气氛的氧气的体积浓度范围是 $30\%\text{--}99\%$ 。

4. 如权利要求3所述的制备方法,其特征在于,步骤S2中,前驱体和锂盐的质量比为 $1.5\text{--}3:1$,掺杂元素占正极材料的质量百分比为 $0.01\%\text{--}2\%$ 。

5. 如权利要求3所述的制备方法,其特征在于,步骤S3中,包覆元素占正极材料的质量百分比为 $0.01\%\text{--}2\%$ 。

一种锂离子电池正极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池材料技术领域,特别涉及一种高功率型锂离子电池正极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池的原材料主要包括正极材料、负极材料、电解液、隔膜和包装材料,在电池中,正极材料的性能必须首先考虑。正极材料在锂离子电池中经常被用作限制电极,需要为充放电过程提供足够的锂,因此,正极需要能够提供足够高的比容量以保证锂离子电池具有客观的能量密度。作为限制电极,正极材料的性能直接影响电池的综合性能。针对市场需求,锂离子电池正极材料主要采用掺杂、包覆和优化合成工艺等来提高性能。包覆技术是目前应用较广、效果良好的方法之一,即在正极材料表面包覆一层包覆材料。近年来,快离子导体包覆逐渐成为锂离子电池正极材料包覆的热点。

[0003] 公告号为CN107706390B的专利公开了一种快离子导体和导电聚合物双重修饰的锂离子电池三元正极材料的制备方法,先将快离子导体与三元正极材料混匀后研磨,然后用高温固相法将快离子导体包覆在三元正极材料上,之后将导电聚合物与包覆了快离子导体的三元正极材料混匀球磨,将导电聚合物包覆在快离子导体包覆的三元正极材料上。该专利使用合成好的快离子导体与基体材料混合进行包覆,而市售的快离子导体无法根据自身材料特点调控组分比例,且快离子导体无法与基体材料表面的残碱发生反应,对降低材料残碱无作用,而且成本较高。

[0004] 公开号为CN110690435A的专利申请公开了一种快离子导体包覆的高镍三元正极材料及其制备方法,制备方法包括:按比例称取合成快离子导体的原料,在溶剂中分散均匀,得到混合溶液;将高镍三元前驱体加入混合溶液中,再进行搅拌、干燥和研磨,得到快离子导体包覆的高镍三元前驱体粉末;将所得前驱体粉末与锂盐混合均匀,烧结后得到快离子导体包覆的高镍三元正极材料。该专利申请先自身合成快离子导体,在合成阶段将基体加入,进行包覆。合成快离子导体的方法分为湿法合成与干法合成两种,湿法合成需在溶液环境中进行,工艺控制难点较多,不易操作,且对材料的副作用较大;干法合成先固相混合生成快离子导体,然后加入基体,无法表征快离子导体的合成状态,且所需原材料种类较多,容易引入其他杂质,若需扩大生产,则增加一道工序,继而增加成本。

发明内容

[0005] 针对现有技术中存在的问题,本发明提供一种包覆的、且材料表面残碱浓度低的锂离子电池三元正极材料及其制备方法。

[0006] 本发明提供一种锂离子电池三元正极材料,内部疏松多孔,外部一次颗粒间隙较大,且存在部分贯穿孔可直达颗粒内部;所述正极材料为 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2 \pm b$,其中 $0.9 \leq a \leq 1.4$, $0.3 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0.4$, $0 \leq z \leq 0.4$, $0 \leq b \leq 0.1$ 。材料表面残碱含量低于4000ppm,所述正极材料比表面积为 $0.3\text{--}3.0\text{m}^2/\text{g}$ 。上述的锂离子电池三元正极材料的制备方法,包括以下

步骤:

[0007] 步骤S1,采用共沉淀法合成 $Ni_xCo_yM_z(OH)_2$ 前驱体,其中, $0.3 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 0.4, 0 \leq z \leq 0.4$;M是Mn、Mg、Al、Ti、Zr、W、Sr、B、La、Y、Nb中的一种或多种;

[0008] 所述前驱体的合成包括成核及内核生长阶段和外壳生长阶段;

[0009] 步骤S2,将步骤S1合成的 $Ni_xCo_yM_z(OH)_2$ 前驱体与锂盐按一定质量比混合,同时添加掺杂元素,混合均匀后在高温炉中烧结;掺杂元素是Mg、Al、Ti、Zr、W、Sr、B、La、Y、Nb中的一种或多种;

[0010] 烧结时的升温速率为 $3-10^\circ\text{C}/\text{min}$,烧结温度为 $700-1000^\circ\text{C}$,保温4-24h;

[0011] 步骤S3,将步骤S2得到的烧结产物与包覆剂混合均匀,在 $400^\circ\text{C}-900^\circ\text{C}$ 进行第二次烧结,烧结时间为4h-12h,得到包覆的锂离子电池三元正极材料;

[0012] 所述包覆剂为Mg、Al、Ti、Sr、Zr的化合物中的一种或多种,或者为W、B、La、Y、Nb、Mo、Ta化合物中的一种或多种;

[0013] 根据步骤S3中的包覆剂类别,调节步骤S2的烧结过程中的气氛的氧气浓度:

[0014] 当包覆剂为Mg、Al、Ti、Sr、Zr的化合物中的一种或多种时,步骤S2的烧结过程中的气氛的氧气的体积浓度范围是18%-79%;

[0015] 当包覆剂为W、B、La、Y、Nb、Mo、Ta化合物中的一种或多种时,步骤S2的烧结过程中的气氛的氧气的体积浓度范围是30%-99%。

[0016] 进一步地,步骤S2中,前驱体和锂盐的质量比为1.5-3:1,掺杂元素占正极材料的质量百分比为0.01%-2%。

[0017] 进一步地,步骤S3中,包覆元素占正极材料的质量百分比为0.01%-2%。

[0018] 本发明原理如下:

[0019] 第一次烧结时,通过调节氧气浓度,可调整烧结产品表面残碱的组成比例。表面残碱主要由 Li_2CO_3 和LiOH组成,其中LiOH含量会随着氧气浓度的增大而增加, Li_2CO_3 则相反。当包覆元素与残碱反应时,某些元素会优先与LiOH反应,某些元素会同时与 Li_2CO_3 及LiOH反应。若优先与LiOH反应,则需使材料中残碱LiOH含量偏高,这样最终产物的残碱值则会有效降低。

[0020] 在第一次烧结时掺杂的元素部分会进入颗粒晶格中,部分则存在于二次颗粒表面及内部一次颗粒表面;二次烧结时,新的包覆元素则会与这部分存在于表面的元素及颗粒表面的残碱发生反应,形成一种复合的快离子导体包覆在二次颗粒表面,以及内部一次颗粒表面。

[0021] 与现有技术相比,本发明具有以下技术效果:

[0022] 1、正极材料形貌疏松多孔,且存在贯穿孔,材料比表面积较大,与电解液接触面积大,可降低材料反应电阻;且包覆物能通过贯穿孔到达颗粒内部,因此颗粒内部的一次粒子表面也能包覆上快离子导体,进一步拓宽了锂离子的迁移路径。材料具有高功率、低电阻、高循环性能等优点。

[0023] 2、采用调节氧气浓度的方式调整材料表面残碱组成比例,此方法较易实现,且操作简单。残碱中的LiOH对烧结气氛较敏感,氧气浓度的差异会直接导致LiOH含量出现差别;包覆不同快离子导体所消耗的残碱类型有所差异,因此在一次烧结的阶段,根据需求调整残碱的比例,有利于后续包覆的顺利进行。

[0024] 3、快离子导体是由添加元素与材料表面残碱发生反应而生成,且一次烧结时添加的元素和二次烧结添加的元素能产生复合反应,由此产生的快离子导体具有更多的Li⁺的扩散通道。采用此方法既能达到市售快离子导体的效果,又能消耗掉材料的残碱。

附图说明

[0025] 图1是实施例1制备得到的正极材料的剖面电镜图。

[0026] 图2是实施例1制备得到的正极材料的XRD图。

具体实施方式

[0027] 下面结合附图对本发明进行详细描述,本部分的描述仅是示范性和解释性,不应对本发明的保护范围有任何的限制作用。

[0028] 实施例1:

[0029] 制备锂离子电池正极材料:

[0030] 首先,利用共沉淀法合成Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}(OH)₂前驱体,该前驱体的合成包括成核及内核生长阶段和外壳生长阶段,具体操作包括:首先用含有镍、钴、锰的硫酸盐,配制总金属离子浓度为2mol/L的混合金属盐溶液,镍钴锰的摩尔比为5:2:3,配制浓度为4mol/L的氢氧化钠溶液与铵根离子浓度为5mol/L的氨水溶液,反应釜中以纯水作为底液,用氢氧化钠将反应釜底液中pH调整至12.0,不通入氨水(保证铵根离子浓度为0),再将混合金属盐溶液、氢氧化钠溶液通过计量泵通入到反应釜中进行反应,反应过程中,反应温度45℃,转速600r/min,反应釜pH控制在9.5-13.0,反应釜内持续通入氮气;在成核及内核生长阶段不通入氨水,待材料粒度生长至0.8μm,然后将反应体系的铵根浓度调节至15g/L,进行外壳生长,直至粒度生长至3.8μm。反应得到的沉淀经固液分离、陈化、洗涤以及烘干后,即得到Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}(OH)₂前驱体。

[0031] 将上述合成的Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}(OH)₂前驱体与碳酸锂按质量比1.8:1混合,同时添加掺杂元素,混合均匀后在高温炉中烧结;掺杂元素是Mg和Sr,Mg和Sr掺杂量分别占正极材料的质量比为0.2%;烧结时的升温速率为8℃/min,烧结温度为900℃,保温12h;烧结过程中的气氛的氧气的体积浓度范围是18-50%;

[0032] 继续将上述的烧结产物与Al和Ti的氧化物混合均匀,在600℃进行第二次烧结,烧结时间为12h,Al和Ti的包覆量分别占正极材料质量百分比的0.2%和0.1%,得到包覆的锂离子电池三元正极材料。

[0033] 图1是实施例1制备得到的正极材料的剖面电镜图,从图中可以看出,该材料内部疏松多孔,且存在一定的贯穿孔可以从外部通入内部。图2是实施例1制备得到的正极材料的XRD图。

[0034] 对比例1:

[0035] 前驱体合成工艺与实施例1相同,最终合成产物为Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}(OH)₂,将上述合成的Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}(OH)₂前驱体与碳酸锂按质量比1.8:1混合,同时添加掺杂元素,混合均匀后在高温炉中烧结;掺杂元素是Mg和Sr,Mg和Sr掺杂量分别占正极材料的质量比为0.2%;烧结时的升温速率为8℃/min,烧结温度为900℃,保温12h;烧结过程中的气氛的氧气的体积浓度范围是18-50%;

[0036] 与实施例1区别在于,对比例1只进行了一次烧结,未进行后续的包覆。

[0037] 实施例2:

[0038] 制备锂离子电池正极材料:

[0039] 前驱体合成工艺与实施例1相同,最终合成产物为 $\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}(\text{OH})_2$ 。将此前驱体与碳酸锂按质量比2.0:1混合,同时添加掺杂元素,混合均匀后在高温炉中烧结;掺杂元素是Zr,占正极材料质量百分比为0.5%,烧结时的升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,烧结温度为 880°C ,保温15h;烧结过程中的气氛的氧气的体积浓度范围是70-99%;

[0040] 继续将上述的烧结产物与B和W的氧化物混合均匀,在 400°C 进行第二次烧结,烧结时间为5h,B和W的包覆量分别占正极材料质量百分比的0.1%和0.8%,得到包覆的锂离子电池三元正极材料。

[0041] 对比例2-1:

[0042] 前驱体合成工艺与实施例1相同,最终合成产物为 $\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}(\text{OH})_2$ 。将此前驱体与碳酸锂按质量比2.0:1混合,同时添加掺杂元素,混合均匀后在高温炉中烧结;掺杂元素是Zr,占正极材料质量百分比为0.5%,烧结时的升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,烧结温度为 880°C ,保温15h;烧结过程中的气氛的氧气的体积浓度范围是70-99%;

[0043] 与实施例2区别在于,对比例2只进行了一次烧结,未进行后续的包覆。

[0044] 对比例2-2:

[0045] 制备锂离子电池正极材料:

[0046] 前驱体合成工艺与实施例1相同,最终合成产物为 $\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}(\text{OH})_2$ 。将此前驱体与碳酸锂按质量比2.0:1混合,同时添加掺杂元素,混合均匀后在高温炉中烧结;掺杂元素是Zr,占正极材料质量百分比为0.5%,烧结时的升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,烧结温度为 880°C ,保温15h;烧结过程中气氛中的氧气的体积浓度为18%~40%;

[0047] 继续将上述的烧结产物与B和W的氧化物混合均匀,在 400°C 进行第二次烧结,烧结时间为5h,B和W的包覆量分别占正极材料质量百分比的0.1%和0.8%,得到包覆的锂离子电池三元正极材料。

[0048] 实施例3:

[0049] 制备锂离子电池正极材料:

[0050] 前驱体合成工艺与实施例1相同,最终合成产物为 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 。将此前驱体与氢氧化锂按质量比2.4:1混合,同时添加掺杂元素,混合均匀后在高温炉中烧结;掺杂元素是W和Al,W和Al掺杂量分别占正极材料的质量百分比为0.5%和0.3%,烧结时的升温速率为 $4^\circ\text{C}/\text{min}$,烧结温度为 860°C ,保温18h;烧结过程中的气氛的氧气的体积浓度范围40-70%;

[0051] 继续将上述产物与Ti和Zr的氧化物混合均匀,在 700°C 进行第二次烧结,烧结时间为8h,Ti和Zr的包覆量分别占正极材料质量百分比的0.2%和0.5%。

[0052] 对比例3:

[0053] 前驱体合成工艺与实施例1相同,最终合成产物为 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 。将此前驱体与氢氧化锂按质量比2.4混合,同时添加掺杂元素,混合均匀后在高温炉中烧结;掺杂元素是W和Al,W和Al掺杂量分别占正极材料的质量百分比为0.5%和0.3%,烧结时的升温速率为 $4^\circ\text{C}/\text{min}$,烧结温度为 860°C ,保温18h;烧结过程中的气氛的氧气的体积浓度范围40-

70%；

[0054] 与实施例3区别在于,对比例3只进行了一次烧结,未进行后续的包覆。

[0055] 表1实施例及对比例的残碱值及倍率性能

	Li ₂ CO ₃ %	LiOH%	总残碱值 ppm	5C/1C	10C/1C
实施例 1	0.23	0.06	600	93%	90%
对比例 1	0.41	0.07	990	91%	88%
[0056] 实施例 2	0.3	0.03	650	95%	92%
对比例 2-1	0.26	0.14	880	94%	89%
对比例 2-2	0.45	0.01	850	94%	89%
实施例 3	0.37	0.19	1200	92%	89%
对比例 3	0.41	0.24	1500	90%	87%

[0057] 从表1中各实施例及各对比例数据可知,通过快离子包覆后,样品总残碱值都有所降低,且倍率性能有所提高。

[0058] 从实施例2和对比例2-2可以看出,正确调节烧结过程中的氧气浓度,有利于正极材料中的残碱值的降低,也有利于倍率性能的提高。

[0059] 而且,调节烧结气氛中的氧气浓度,同时通过快离子包覆,正极材料的残碱值大大降低,而且倍率性能提高明显。

[0060] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

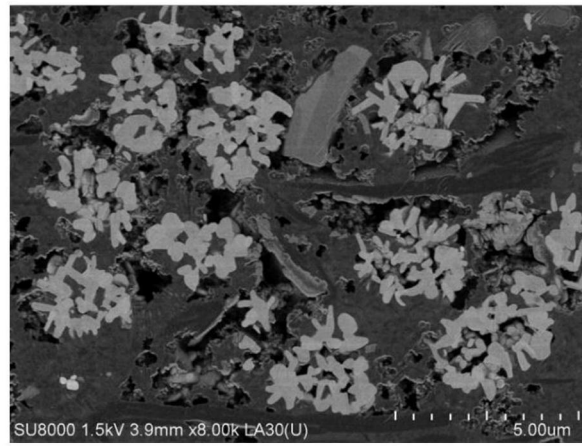


图1

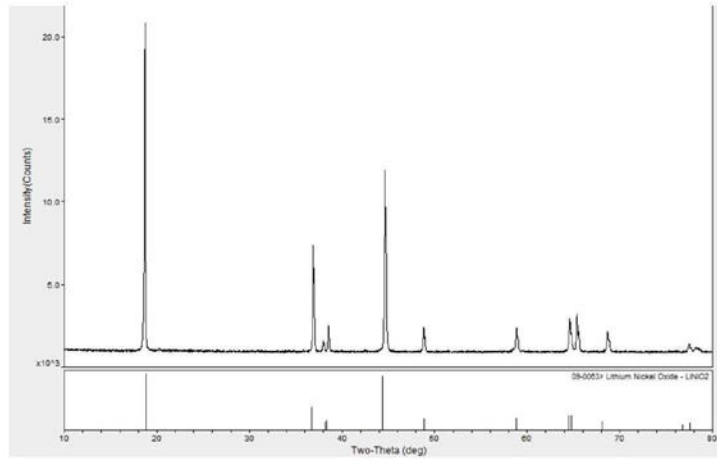


图2