



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102244232 A

(43) 申请公布日 2011. 11. 16

(21) 申请号 201010170808. 6

(22) 申请日 2010. 05. 13

(71) 申请人 天津华夏泓源实业有限公司

地址 301800 天津市宝坻区周良庄镇温泉城
桃园一区 106

(72) 发明人 黄兵

(74) 专利代理机构 天津盛理知识产权代理有限
公司 12209

代理人 董一宁

(51) Int. Cl.

H01M 4/1391 (2010. 01)

C01G 51/00 (2006. 01)

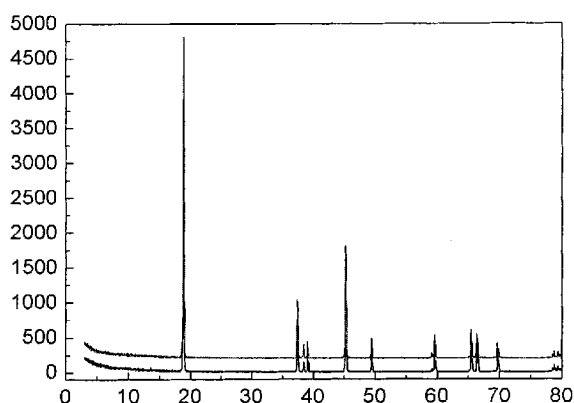
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 2 页

(54) 发明名称

高容量、高压实密度复合钴酸锂正极材料的
制备方法

(57) 摘要

一种高容量、高压实密度的复合钴酸锂正极材料制备方法,依照下列步骤进行:(1) 选用电池级的碳酸锂和电池级的氧化钴为原料,并添加稀土元素氧化物和高价态过渡金属氧化物中的一种或几种作为添加剂 A1 混合均匀;(2) 将上述混合均匀的材料在 1000 ~ 1050°C 温度下烧结 6 ~ 15 小时,并经过表面处理,得到高密度的复合钴酸锂一次料;(3) 在上述复合钴酸锂一次料中加入表面修饰剂 A2 混合均匀;(4) 将步骤 (3) 混合均匀的物料在 1030 ~ 1050°C 下烧结 10 ~ 20 小时,并经过表面处理,就可以得到复合钴酸锂。本法制备的钴酸锂正极材料颗粒结晶表面更加光滑、均匀,且颗粒为单晶,压实密度可达 4. 2g/cm³ 以上,电化学放电容量达到 158mAh/g 以上,电化学综合性能极为优越。



1. 一种高容量、高压实密度的复合钴酸锂正极材料制备方法,其特征在于:依照下列步骤进行:(1) 选用电级级的碳酸锂和电级级的氧化钴为原料,并添加稀土氧化物和高价态过渡金属氧化物中的一种或几种作为添加剂 A1,将电级级的碳酸锂、电级级的氧化钴和添加剂 A1 混合均匀;(2) 将上述混合均匀的材料在 1000 ~ 1050℃温度下烧结 6 ~ 15 小时,并经过表面处理,得到高密度的复合钴酸锂一次料;(3) 在上述复合钴酸锂一次料中加入表面修饰剂 A2 混合均匀;(4) 将步骤 (3) 混合均匀的物料在 1030 ~ 1050℃下烧结 10 ~ 20 小时,并经过表面处理,就可以得到高容量、高压实密度复合钴酸锂。

2. 根据权利要求 1 所述的高容量、高压实密度的复合钴酸锂正极材料制备方法,其特征在于:上述添加剂 A1 为稀土元素氧化物和较高价态的 Bi、Sn、Ce、Ti、Mo、Zr、V、Cr、Nb、Ni 这些过渡金属氧化物中的一种或几种。

3. 根据权利要求 1 所述的高容量、高压实密度的复合钴酸锂正极材料制备方法,其特征在于:上述表面修饰剂 A2 为 Ti、Sn、Nb、Nd、Ce、V、Al、Cr 的氧化物中的一种或几种。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的高容量、高压实密度的复合钴酸锂正极材料制备方法,其特征在于:上述添加剂 A1 的重量为氧化钴重量的 0.05% ~ 0.2%。

5. 根据权利要求 1 或 3 所述的高容量、高压实密度的复合钴酸锂正极材料制备方法,其特征在于:上述表面修饰剂 A2 的重量为比为复合钴酸锂一次料的 0.02% ~ 0.5%。

高容量、高压实密度复合钴酸锂正极材料的制备方法

技术领域：

[0001] 本发明涉及一种锂离子电池的正极材料的制备工艺，特别涉及一种高容量、高压实密度的复合钴酸锂正极材料制备方法。

背景技术：

[0002] 在科学技术高速发展的今天，电子信息设备日益向轻量化、小型化和便携式方向发展，航天技术及军事科技的高度进步，以及人类环保意识的增强，对小型二次电池的性能提出了更高的要求，譬如：高质量比能量、高体积比能量、长循环寿命、无污染、易使用等。随着能源匮乏和环境问题的日益突出，电动车的开发也成为科技工作者研究的重点，而电动车的核心是车载动力电池。电动车电池主要以中等电流持续放电为主，并在起动、加速和爬坡时要求提供大电流放电。为了具有与燃油车相匹配的性能，对电动车用电池的要求有：高比能量（续航能力）、高比功率（起动、加速及爬坡性能）、可快速充电、成本低廉、安全性好。

[0003] 从综合性能的角度考虑，锂离子电池是目前最有发展前途和应用前景的高能二次电池。但由于锂离子电池的商业化至今时间不过 10 年，正负极材料及电池的生产工艺技术还不十分成熟，因而锂离子电池还具有很大的开发潜力。锂离子电池性能的进一步提高，主要依赖于电池中各组成材料的改进开发及电池工艺的革新。正极材料由于在电池成本中所占比重较大，对其进行开发显得尤为重要。

[0004] 钴酸锂是锂离子电池的正极材料，也是锂离子电池的关键组成部分，约占锂离子电池电芯材料成本的三分之一左右，是目前生产工艺最为成熟、电池性能最可靠并获得最广泛商业应用的锂离子电池正极材料。而电池专用高容量、高压实复合钴酸锂除具有目前市场上正在使用钴酸锂高能量、长循环寿命等特性外，还具有良好的加工性能、良好的安全性能、高质量比能量将逐步取代目前使用的一般性能的钴酸锂而成为锂离子电池的主要正极材料。

[0005] 我国对锂离子电池及其相关产业的发展一直较为重视，在国家经贸委发布的“九五国家重点技术开发指南”中，高能锂离子电池被列为重大关键技术，并作为国家鼓励和扶持的重点；在我国电池行业“九五”发展规划要点中，认为电池工业的发展重点是调整产品结构，其中二次电池要向锂离子电池方向发展，并以此为基础，向汽车动力电池、助动车动力电池方向发展。

[0006] 国内的众多科研院所对高容量、高压实复合钴酸锂正极材料进行了研究，但几乎无产业化生产。目前国内对锂离子电池材料的研究、开发与生产基本上是针对小型移动电子设备市场，没有专门针对动力型锂离子电池来进行研发和实施产业化；此前，一般性能的钴酸锂因其加工性能差、安全性有待提高，从而限制了动力型锂离子电池的发展与应用。

发明内容：

[0007] 本发明的目的就在于提供一种高容量、高压实密度的复合钴酸锂正极材料制备方

法,利用该方法制备出的复合钴酸锂具有高压实密度、高容量、安全性能和电性能优越的特性。

[0008] 如上构思,本发明的技术方案是:一种高容量、高压实密度的复合钴酸锂正极材料制备方法,其特征在于:依照下列步骤进行:(1) 选用电池级的碳酸锂和电池级的氧化钴为原料,并添加稀土氧化物和高价态过渡金属氧化物中的一种或几种作为添加剂 A1,将电池级的碳酸锂、电池级的氧化钴和添加剂 A1 混合均匀;(2) 将上述混合均匀的材料在 1000 ~ 1050℃ 温度下烧结 6 ~ 15 小时,并经过表面处理,得到高密度的复合钴酸锂一次料;(3) 在上述复合钴酸锂一次料中加入表面修饰剂 A2 混合均匀;(4) 将步骤 (3) 混合均匀的物料在 1030 ~ 1050℃ 下烧结 10 ~ 20 小时,并经过表面处理,就可以得到高容量、高压实密度复合钴酸锂。

[0009] 上述添加剂 A1 为稀土元素氧化物和较高价态的 Bi、Sn、Ce、Ti、Mo、Zr、V、Cr、Nb、Ni 这些过渡金属氧化物中的一种或几种。

[0010] 上述表面修饰剂为 Ti、Sn、Nb、Nd、Ce、V、Al、Cr 的氧化物中的一种或几种。

[0011] 上述添加剂 A1 的重量为氧化钴重量的 0.05% ~ 0.2%。

[0012] 上述表面修饰剂 A2 的重量为比为复合钴酸锂一次料的 0.02% ~ 0.5%。

[0013] 本发明具有如下的优点和积极效果:

[0014] 1、采用混入稀土元素氧化物、较高价态的 Bi、Sn、Ce、Ti、Mo、Zr、V、Cr、Nb、Ni 等过渡金属氧化物,利用这些元素在高温时形成倍半氧化物,有很快的氧传递速度和更高导电能力,使得制备钴酸锂的烧结温度达到 980℃ 以上时,形成更高压实密度、大倍率性能和循环性能优越的改性复合钴酸锂正极材料;本方法制备的改性复合钴酸锂正极材料压实密度可以做到 4.2g/cm³ 以上,电化学放电容量达到 158mAh/g 以上,循环 100 次,放电平台保持率在 85% 以上,容量保持率在 90% 以上,电化学综合性能极为优越。

[0015] 2、采用二次烧结法,能够使颗粒结晶表面更加光滑、均匀,且颗粒为单晶,

[0016] 3、本方法制备出的改性复合钴酸锂正极材料过充和高温安全性能更好。

附图说明:

[0017] 附图为实施例 1 制备的 LiCoO₂ 样品

[0018] 图 1 掺杂改性复合钴酸锂的 XRD 谱图;

[0019] 图 2 掺杂改性复合钴酸锂的 SEM 图;

[0020] 图 3 掺杂改性复合钴酸锂的充电放电曲线图;

[0021] 图 4. 掺杂改性复合钴酸锂的倍率放电性能图。

具体实施方式:

[0022] 下面结合本公司的实例对本发明作进一步说明,但不限于此。

[0023] 实例 1:

[0024] 1) 选用四川天齐锂业的电池级碳酸锂和湖南海纳新材的电池级四氧化三钴为原料。添加 MgO、ZrO₂ 和 Nb₂O₅ 作为添加剂 A1 按照四氧化三钴重量为 0.1%、0.1%、0.15% 的重量进行掺杂混配,并混合均匀。

[0025] 2) 将 1) 得到混合均匀的物料装入耐火匣钵中,推入高温推板窑炉内,在 990℃ 温

度下保温 8 小时后,缓慢推出窑炉。

[0026] 3) 在 2) 中得到的钴酸锂一次料中,加入 0.08wt% Nb_2O_5 和 0.1wt% TiO_2 作为添加剂 A2 的重量混配,并混合均匀。

[0027] 4) 将混合均匀的物料装入耐火匣钵中,推入高温推板窑炉内,在 1050℃ 温度下保温 14 小时后,缓慢推出窑炉。

[0028] 5) 将出炉的物料进行粉碎、筛分,即可得到本发明的改性复合钴酸锂正极材料。采用实例 1 生产工艺所制备的复合钴酸锂,压实密度为 $4.21\text{g}/\text{cm}^3$;以锂片为负极材料制成的电池进行测试,测试电流倍率为 0.2C,电压范围在 2.9V ~ 4.2V 之间,测得材料的比容量为 158mAh/g,循环 100 次时,放电平台保持率在 87%,容量保持率在 94%。

[0029] 实例 2:

[0030] 1. 选用四川天齐锂业的电池级碳酸锂和湖南海纳新材的电池级四氧化三钴为原料。添加 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 和 Nb_2O_5 作为添加剂 A1 按照四氧化三钴重量为 0.15%、0.12%、0.1% 的重量进行掺杂混配,并混合均匀。

[0031] 2. 将 1) 得到混合均匀的物料装入耐火匣钵中,推入高温推板窑炉内,在 1000℃ 温度下保温 8 小时后,缓慢推出窑炉。

[0032] 3. 在 2) 中得到的钴酸锂一次料中,加入 0.12wt% CeO_2 、0.15wt% Nb_2O_5 、0.1wt% TiO_2 作为添加剂 A2 的重量混配,并混合均匀。

[0033] 4. 将混合均匀的物料装入耐火匣钵中,推入高温推板窑炉内,在 1030℃ 温度下保温 14 小时后,缓慢推出窑炉。

[0034] 5. 将出炉的物料进行粉碎、筛分,即可得到本发明的改性复合钴酸锂正极材料。采用实例 2 生产工艺所制备的复合钴酸锂,压实密度为 $4.25\text{g}/\text{cm}^3$;以锂片为负极材料制成的电池进行测试,测试电流倍率为 0.2C,电压范围在 2.9V ~ 4.2V 之间,测得材料的比容量为 161.1mAh/g,循环 100 次时,放电平台保持率在 87%,容量保持率在 92%。

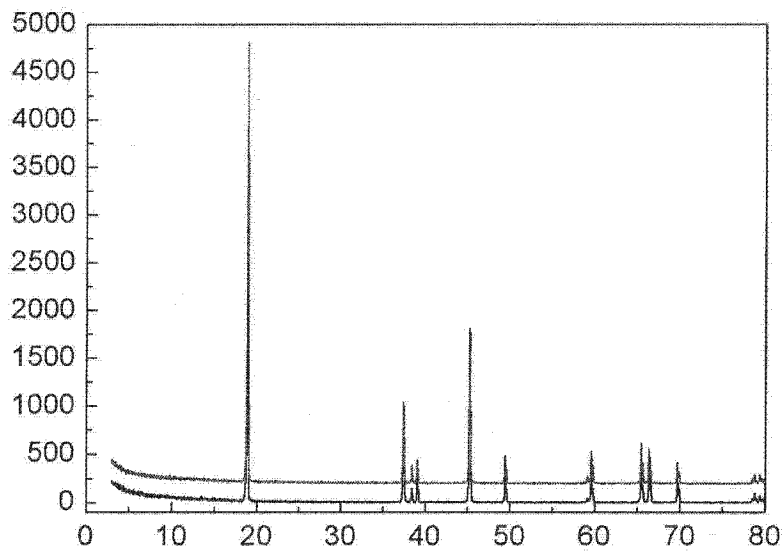


图 1

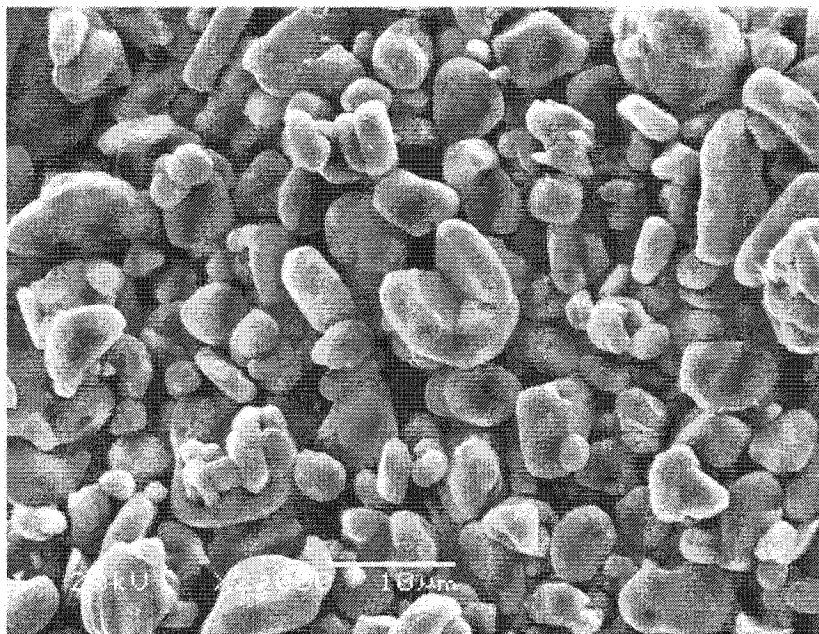


图 2

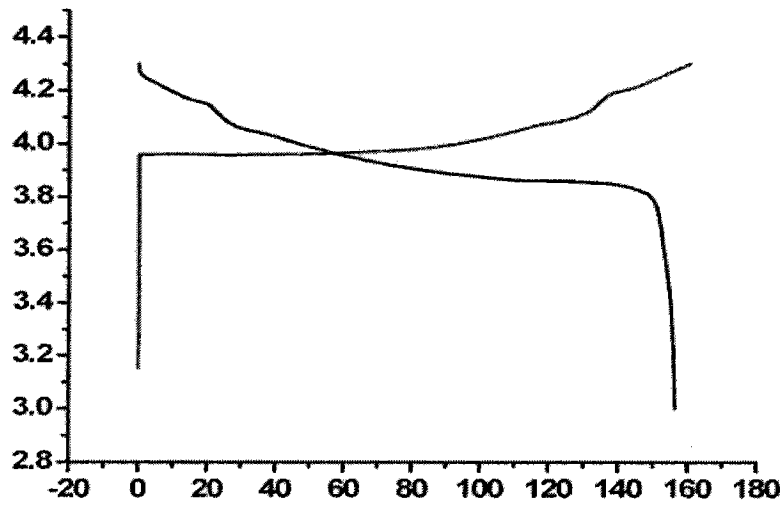


图 3

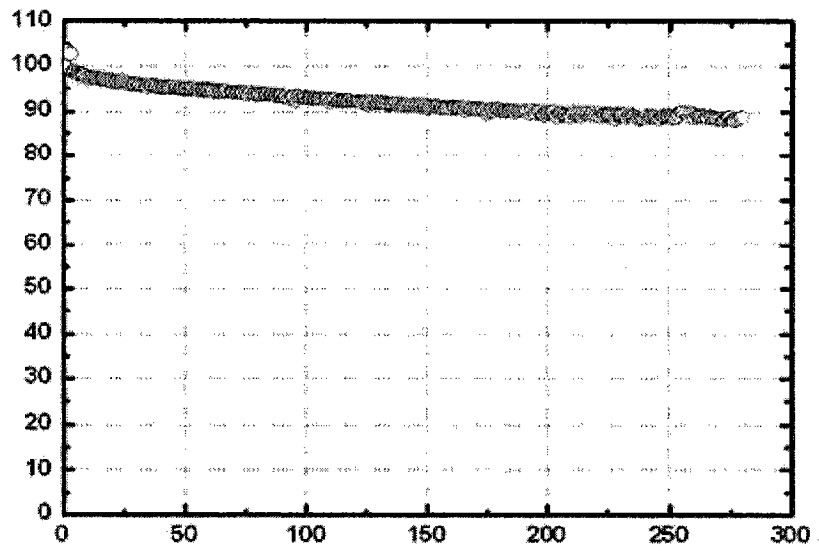


图 4