



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105161693 B

(45)授权公告日 2018.11.23

(21)申请号 201510704855.7 *H01M 4/505*(2010.01)
(22)申请日 2015.10.27 *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 105161693 A *H01M 4/131*(2010.01)
(43)申请公布日 2015.12.16 *H01M 4/1391*(2010.01)
(73)专利权人 湖南桑顿新能源有限公司 *H01M 10/0525*(2010.01)
地址 411105 湖南省湘潭市九华示范区奔
驰西路78号 审查员 李小艳
(72)发明人 常敬杭 吴海燕 商士波 梅晶
刘洪金 胡泽林
(74)专利代理机构 湘潭市汇智专利事务所(普
通合伙) 43108
代理人 冷玉萍
(51)Int.Cl.
H01M 4/36(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种高循环锂电多元正极材料NCM及其制备方法

(57)摘要

本发明公开一种高循环锂电多元正极材料NCM及其制备方法。本发明的多元正极材料包括表面改性层,其结构式为: $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, $1 < x \leq 1.2$, $0 \leq y \leq 1/3$, $0 \leq z \leq 1/3$;本发明的制备方法为将可溶性锂盐、多元前驱体与分散剂一起混合均匀后进行烧结,然后与包覆物质B混合后再次烧结,得到本发明的多元正极材料。本发明在反应的过程中加入分散剂,提高反应的均匀性,减少或消除反应过程中产生的氧缺陷。使用本发明制备的正极材料提高了材料的结构稳定性,同时减少了材料在电阻和放电电位之间的差异,可以使得二者在锂离子的脱嵌上较为达到一致,稳定了物质的结构,提高了材料的安全性和电化学性能。

1. 一种高循环锂电多元正极材料NCM的制备方法, 该材料包括表面改性层, 其结构式为: $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, $1 < x \leq 1.2$, $0 \leq y \leq 1/3$, $0 \leq z \leq 1/3$; 所述的表面改性层为单层包覆层; 其制备方法包括如下步骤:

(1) 将可溶性锂盐、多元前驱体按照一定的比例并加入分散剂以干法方式球磨混合均匀, 其中可溶性锂盐中的Li与多元前驱体中的金属元素的摩尔比为1.0~1.2;

(2) 将步骤(1)所得物料进行烧结, 烧结主温度控制在500~1000℃, 主温区烧结时间为5~40h, 整个烧结过程是在空气或者氧气氛围下进行, 通气量控制范围为0.5~20m³/h, 将烧结后的物料经破碎、粉碎、分级、过筛处理, 得到所需的三元材料半成品;

(3) 将非活性物质层包覆物质B加入到乙醇或去离子水中, 其中包覆物质B与乙醇或去离子水的质量比为1:10~50, 超声0.5~5h, 然后加入步骤(2)所得的三元材料半成品, 超声0.5~5h混匀, 并在100~200℃下干燥2~10h去除水分, 然后将该混合物研磨后进行低温烧结, 烧结主温度控制在300~800℃, 主温区烧结时间为1~10h, 整个烧结过程是在空气或者氧气氛围下进行, 研磨过筛处理制得核壳结构的锂镍钴锰氧化物复合正极材料, 即高循环锂电多元正极材料NCM; 所述的非活性物质层包覆物质B与所述的三元材料半成品的质量比为0.01%~2%。

2. 根据权利要求1所述的高循环锂电多元正极材料NCM的制备方法, 其特征在于: 所述步骤(1)中可溶性锂盐选自碳酸锂、硝酸锂、氢氧化锂中的一种或两种以上。

3. 根据权利要求1所述的高循环锂电多元正极材料NCM的制备方法, 其特征在于: 所述多元前驱体选自镍锰、镍钴、钴锰二元或镍钴锰三元氢氧化物、氧化物、碳酸盐中的一种或两种以上。

4. 根据权利要求1所述的高循环锂电多元正极材料NCM的制备方法, 其特征在于: 所述分散剂选取聚乙烯醇、羧甲基纤维素、聚乙二醇、聚丙烯酰胺和聚乙烯吡咯烷酮中的一种或两种, 分散剂的量为总质量的0.01~10%, 总质量为可溶性锂盐和多元前驱体的质量之和。

5. 根据权利要求1至4任一项所述的高循环锂电多元正极材料NCM的制备方法, 其特征在于: 所述步骤(3)中的非活性物质层包覆物质B选自Al、Zn、Mg、Zr或Ti的氧化物、氢氧化物或醋酸盐中的一种或两种以上。

6. 根据权利要求5所述的高循环锂电多元正极材料NCM的制备方法, 其特征在于: 所述的包覆物质B的D50控制在0.01~5微米之间。

一种高循环锂电多元正极材料NCM及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池材料领域,具体涉及一种添加分散剂提高反应的均匀性,并通过表面改性处理制备多元正极材料的方法。

背景技术

[0002] 近年来,为应对汽车工业迅猛发展带来的诸如环境污染、石油资源急剧消耗等负面影响,各国都在积极开展采用清洁能源的电动汽车EV以及混合动力电动车HEV的研究。其中作为车载动力的动力电池成为EV和HEV发展的主要瓶颈。锂离子电池正极材料作为锂离子电池的核心部分之一,历来是人们研发的重点,提高正极材料的性能是提高锂离子电池性能的关键。其中的多元镍钴锰材料可以按照不同比例由镍钴锰三种金属元素组成复合型过渡金属氧化物,用通式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, $1 < x \leq 1.2$, $0 \leq y \leq 1/3$, $0 \leq z \leq 1/3$ 来表示。虽然多元材料综合了 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 两种或者三种锂离子电池正极材料的优点,多元材料的性能好于以上任一单一组分正极材料,存在明显的协同效应,被认为是最有应用前景的新型正极材料,但是也存在着一些缺陷,例如由于导电性差而导致的倍率性能差、容量衰减快;由于电解液分解并腐蚀电极而导致的循环性能差等。

[0003] 目前,主要是通过掺杂、包覆和加入分散剂等方法来提高多元材料的循环性能和结构稳定性。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的问题是针对现有技术的现状,而提供一种添加分散剂提高反应的均匀性,并通过表面改性处理的高循环锂电多元正极材料NCM及其制备方法。所述的多元正极材料不仅具备较高的工作电压和能量密度,而且还具备高稳定性和优越的电化学性能,特别是高温循环性能。

[0005] 本发明的技术方案如下:

[0006] 一种高循环锂电多元正极材料NCM,包括表面改性层,其结构式为: $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, $1 < x \leq 1.2$, $0 \leq y \leq 1/3$, $0 \leq z \leq 1/3$;所述的表面改性层为单层包覆层,在反应的过程中加入聚乙烯醇、羧甲基纤维素、聚乙二醇、聚丙烯酰胺和聚乙烯吡咯烷酮等有机物作为分散剂,提高反应的均匀性,减少或消除反应过程中产生的氧缺陷。

[0007] 上述的高循环锂电多元正极材料NCM的制备方法包括如下步骤:

[0008] (1)将可溶性锂盐、多元前驱体按照一定的比例并加入分散剂以干法方式球磨混合均匀,其中可溶性锂盐中的Li与多元前驱体中的金属元素的摩尔比为1.0~1.2,所述分散剂选取聚乙烯醇、羧甲基纤维素、聚乙二醇、聚丙烯酰胺和聚乙烯吡咯烷酮中的一种或两种,分散剂的量为总质量的0.01~10%(此处的总质量为可溶性锂盐和多元前驱体的质量之和);

[0009] (2)将步骤(1)所得物料进行烧结,烧结主温度控制在500~1000℃,主温区烧结时间为5~40h,整个烧结过程是在空气或者氧气氛围下进行,通气量控制范围为0.5~20m³/h,

将烧结后的物料经破碎、粉碎、分级、过筛等工艺处理,得到所需的三元材料半成品;

[0010] (3)将非活性物质层包覆物质B加入到乙醇或去离子水中,其中包覆物质B与乙醇或去离子水的质量比为1:10~50,超声0.5~5h,然后加入步骤(2)所得的三元材料半成品,超声0.5~5h混匀,并在100~200℃下干燥2~10h去除水分,然后将该混合物研磨后进行低温烧结,烧结主温度控制在300~800℃,主温区烧结时间为1~10h,整个烧结过程是在空气或者氧气氛围下进行,研磨过筛处理制得核壳结构的锂镍钴锰氧化物复合正极材料,即高循环锂电多元正极材料NCM;所述的非活性物质层包覆物质B与所述的三元材料半成品的质量比为0.01%~2%。

[0011] 所述步骤(1)中可溶性锂盐选自为碳酸锂、硝酸锂、氢氧化锂中的一种或两种以上;所述多元前驱体选自为镍锰、镍钴、钴锰二元或镍钴锰三元氢氧化物、氧化物、碳酸盐中的一种或两种以上。

[0012] 所述的包覆物质的平均粒径即D50控制在0.01~5um之间。

[0013] 所述步骤(3)中的非活性物质层包覆物质B选自为Al、Zn、Mg、Zr或Ti的氧化物、氢氧化物或醋酸盐中的一种或两种以上(需要说明的是,非活性物质层包覆物质B指的是这些金属的氧化物、氢氧化物或醋酸盐,而不是金属本身)。

[0014] 所述包覆改性后多元正极材料成品的D50应控制在3~30um之间,单层包覆层的厚度为10~100nm之间。

[0015] 本发明的有益效果在于:

[0016] (1)本发明的制备方法,通过添加分散剂提高反应的均匀性,并通过表面改性处理制备多元正极材料,即首先在反应过程中加入分散剂,所述分散剂选取聚乙烯醇、羧甲基纤维素、聚乙二醇、聚丙烯酰胺和聚乙烯吡咯烷酮中的一种或两种,提高了反应的均匀性,减少或消除反应过程中产生的氧缺陷,改善了多元材料的电化学性能。

[0017] (2)本发明通过液相包覆一层非活性物质层,从而有效了隔绝了电极与电解液的接触,减少副反应的发生。

[0018] (3)本发明制备的正极材料,材料的结构稳定性好,同时可减少材料在电阻和放电电位之间的差异,可以使得二者在锂离子的脱嵌上较为达到一致,稳定了物质的结构,提高了材料的安全性和电化学性能。

具体实施方式

[0019] 下面结合具体实施例对本发明做进一步详细说明,但本发明并不限于此。

[0020] 实施例1

[0021] 本发明的高循环锂电多元正极材料NCM的制备方法,包括如下步骤:

[0022] (1)将 Li_2CO_3 、 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 按照Li与多元前驱体中的过渡金属元素(Ni+Co+Mn)的摩尔比为1.06,加入总质量0.1%的聚乙烯醇以干法方式球磨混合均匀;

[0023] (2)混合好后将上述物料在通气量为 $0.9\text{m}^3/\text{h}$ 的空气气氛中焙烧,烧结温度 900°C ,烧结时间为10h,将烧结后的物料经破碎、粉碎、分级、过筛等工艺处理,得到 LiCoO_2 所包覆 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的三元材料;

[0024] (3)将ZnO按其乙醇的质量比为1:25加入到乙醇中,超声1h,将步骤(2)中所制备的三元材料半成品加入到上述溶液中,超声1h混均,其中所述的ZnO与 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$

的质量比为0.5%。并在120℃下干燥6h,将该混合物研磨后在400℃烧结1h,整个烧结过程是在通气量为0.9m³/h的空气氛围下进行,研磨过筛处理制得锂镍钴锰氧化物复合正极材料,即高循环锂电多元正极材料NCM。

[0025] 上述材料的电化学性能按照下述方法进行测试:用实施例1中合成的锂镍钴锰氧化物复合正极材料为正极活性物质,锂片为负极,组装成扣式实验电池。正极膜的组成为m(活性物质):m(乙炔黑):m(PVDF)=90:4:6,采用蓝电测试系统进行测试,充放电电压为3~4.5V,充放电倍率为1.0C,分别在常温(25℃)和高温(45℃和60℃)环境下进行循环性能测试。25℃时,首次放电比容量可达到165.5mA·h/g,首次充放电效率89.6%,100次循环后容量保持率为95.8%;45℃时,首次放电比容量可达179.7mA·h/g,首次充放电效率88.7%,100次循环后容量保持率为94.7%;60℃时,100次循环后容量保持率为89.5%。

[0026] 实施例2

[0027] (1)将LiOH·H₂O、Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}(OH)₂按照Li与多元前驱体中的过渡金属元素(Ni+Co+Mn)的摩尔比为1.09,加入总质量0.2%的羧甲基纤维素,以干法方式球磨混合均匀。

[0028] (2)混合好后将上述物料在通气量为0.3m³/h的氧气气氛中焙烧,烧结温度880℃,烧结时间为8h,将烧结后的物料经破碎、粉碎、分级、过筛等工艺处理,得到LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂的三元材料;

[0029] (3)将纳米级MgO按其去离子水的质量比为1:50加入到水中,超声0.5h,将步骤(2)中所制备的三元材料半成品加入到上述溶液中,超声2h混均,其中所述的MgO与Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}(OH)₂的质量比为0.2%。并在110℃下干燥8h,将该混合物研磨后在500℃烧结2h,整个烧结过程是在通气量为0.3m³/h的氧气氛围下进行,研磨过筛处理制得锂镍钴锰氧化物复合正极材料,即高循环锂电多元正极材料NCM。

[0030] 扣电的制作和性能测试同实施例1。

[0031] 该电池在25℃时,首次放电比容量可达到170.2mA·h/g,首次充放电效率89.5%,100次循环后容量保持率为95.3%;45℃时,首次放电比容量可达187.9mA·h/g,首次充放电效率88.8%,100次循环后容量保持率为92.8%;60℃时,100次循环后容量保持率为89.7%。

[0032] 实施例3

[0033] (1)将Li₂CO₃、Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)₂按照Li与多元前驱体中的过渡金属元素(Ni+Co+Mn)的摩尔比为1.05,加入总质量1%的聚乙二醇,以干法方式球磨混合均匀。

[0034] (2)混合好后将上述物料在通气量为0.65m³/h的氧气气氛中焙烧,烧结温度775℃,烧结时间为16h,将烧结后的物料经破碎、粉碎、分级、过筛等工艺处理,得到LiCoO₂所包覆LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂的三元材料;

[0035] (3)将纳米级ZrO₂按其去离子水的质量比为1:30加入到水中,超声1h,将步骤(2)中所制备的三元材料半成品加入到上述溶液中,超声2h混均,其中所述的ZrO₂与Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)₂的质量比为0.3%。并在150℃下干燥6h,将该混合物研磨后在600℃烧结4h,整个烧结过程是在通气量为0.35m³/h的空气氛围下进行,研磨过筛处理制得锂镍钴锰氧化物复合正极材料,即高循环锂电多元正极材料NCM。

[0036] 扣电的制作和性能测试同实施例1。

[0037] 该电池在25℃时,首次放电比容量可达到193.6mA·h/g,首次充放电效率89.5%,100次循环后容量保持率为95.4%;45℃时,首次放电比容量可达207.8mA·h/g,首次充放电

效率88.4%,100次循环后容量保持率为92.8%;60℃时,100次循环后容量保持率为89.3%。