



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103928673 B

(45)授权公告日 2017.08.25

(21)申请号 201410181128.2

CN 103715424 A, 2014.04.09, 摘要、权利要求1-10、说明书第5-37, 47-85段, 实施例1-6、附图1-8.

(22)申请日 2014.05.04

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103928673 A

审查员 刘永欣

(43)申请公布日 2014.07.16

(73)专利权人 成都云津能源科技有限公司

地址 610000 四川省成都市天府新区华阳

街道华熙路44号1层

(72)发明人 张云

(51) Int. Cl.

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

(56)对比文件

CN 103367704 A, 2013.10.23, 摘要、权利要求1-10、说明书第3-28段, 实施例1-7.

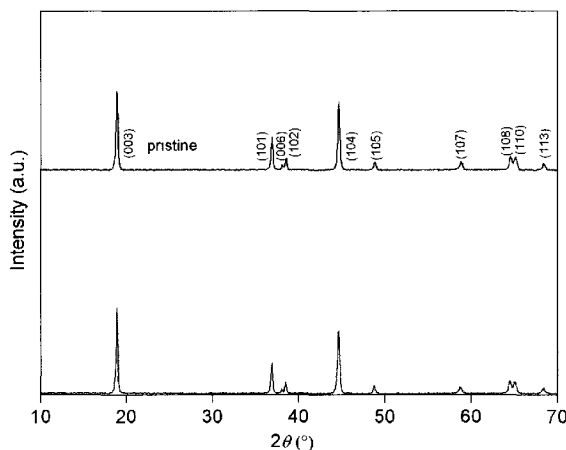
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种复合多元锂离子电池正极材料及其制备方法

(57)摘要

镍钴锰酸锂正极材料具有在高电压下可继续脱出结构中锂离子的能力,但随着截止电压的提升,材料的循环性能亟待提高。本发明提供一种复合多元锂离子电池正极材料及其制备方法;该复合多元锂离子电池正极材料,具有以下化学式组成: $Li_{1+z}Ni_{1-x-y}Co_xMn_yM_zO_{2+2z}$, ($0 < x, y < 1; 0 < z < 0.2$), M为复合的金属或非金属,包括Al、Si、Zn、Zr、Ti、Sn、Mg中一种或几种;其物理组成为以层状的 $LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$ 为核心,包覆一层具有同样层状结构的 $LiMO_2$,同时部分 $LiMO_2$ 渗入到 $LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$ 结构中,由里向外形成由少到多的梯度性掺杂。



1. 一种复合多元锂离子电池正极材料,其特征在于:该材料具有以下化学式组成: $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_{2+2z}$, $0 < x, y < 1, 0 < z < 0.2$; M为复合的金属或非金属,包括Al、Si、Zn、Zr、Ti、Sn、Mg中一种或几种;其物理组成为以层状的 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 为核心,包覆一层具有同样层状结构的 LiMO_2 ,同时部分 LiMO_2 渗入到 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 结构中,由里向外形成由少到多的梯度性掺杂。

2. 权利要求1所述的一种复合多元锂离子电池正极材料的其制备方法,其特征在于:包括

1)、根据x、y的计量比,以镍钴锰的硫酸盐溶液为原料,分别以氨水和氢氧化钠为络合剂和沉淀剂,按照共沉淀法制备多孔的镍钴锰的氢氧化物前驱体,其化学式组成为: $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y(\text{OH})_2$, $0 < x, y < 1$;

2)、通过醇盐或无机盐水解法或沉淀法在上述前驱体表面包覆一层金属M的氢氧化物或碳酸盐纳米颗粒, $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y(\text{OH})_2$ 前驱体与金属M的摩尔比为1:(0-20%),得到包覆后的复合前驱体;

3)、将上述复合前驱体与锂盐按摩尔比1:(1.05-1.2)均匀混合后高温下保温烧结,冷却后得到复合多元锂离子电池正极材料,其化学式为: $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_{2+2z}$, $0 < x, y < 1, 0 < z < 0.2$ 。

3. 如权利要求1所述的一种复合多元锂离子电池正极材料,其特征在于: $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_{2+2z}$ 的粒径为 $d_{50} = 0.5-12\mu\text{m}$,包覆和掺杂的层状结构的 LiMO_2 的粒径不大于500nm。

4. 如权利要求2中所述的制备方法,其特征在于:金属M的氢氧化物或碳酸盐纳米颗粒的粒径不大于500nm。

5. 如权利要求2中所述的制备方法,其特征在于:镍钴锰的氢氧化物前驱体 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y(\text{OH})_2$ 为由 $d_{50} = 20-500\text{nm}$ 的一次晶粒团聚而成的 $d_{50} = 0.5-12\mu\text{m}$ 的球形或类球形多孔颗粒,孔径为50-500nm,孔隙率在20%-70%。

6. 如权利要求2中所述的制备方法,其特征在于:锂盐为纯度为99.5%以上的电池级碳酸锂、氢氧化锂、醋酸锂中的一种或几种。

7. 如权利要求2中所述的制备方法,其特征在于:高温煅烧条件为:温度为700-1000℃,保温时间为8-24h。

8. 如权利要求1中所述的一种复合多元锂离子电池正极材料,其特征在于:层状结构的 LiMO_2 梯度掺杂的量占掺杂、包覆总量的20%-80%。

一种复合多元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正极材料技术领域,特指一种复合多元锂离子电池正极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池因其具有工作电压高,体积能量密度高以及无记忆效应等优点,被广泛应用于手机、笔记本电脑、电动工具和数码产品中。近年来,随着各种电子产品的智能化,小型化和多功能化,对锂离子电池的体积能量密度提出了更高的要求,以满足更长的待机时间需求。

[0003] 三元镍钴锰酸锂正极材料具有在高电压下可继续脱出结构中锂离子的能力,因而提高电池的充电电压可以在不增加正极活性物质用量及比例的前提下,显著提高材料的克容量,是一种有效的提高锂离子电池的体积能量密度的方法。以扣式电池CR2032为例,截止电压若设置成4.25V,1C电流下正极材料的克容量约为150mAh/g,而当截止电压提高到4.40V时,1C克容量约为170mAh/g。

[0004] 但是,随着截止电压的提升,三元材料的循环性能亟待提高。通常采用表面包覆的方法将正极与电解液隔开,减少界面反应,降低电解液对正极活性物质的侵蚀,抑制金属离子溶出,从而改善材料的循环性能。

发明内容

[0005] 本发明提供一种复合多元锂离子电池正极材料及其制备方法。

[0006] 1、一种复合多元锂离子电池正极材料及其制备方法,该材料具有以下化学式组成: $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_{2+2z}$, ($0 < x, y < 1; 0 < z < 0.2$), M为复合的金属或非金属,包括Al、Si、Zn、Zr、Ti、Sn、Mg中一种或几种;其物理组成为以层状的 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 为核心,包覆一层具有同样层状结构的 LiMO_2 ,同时部分 LiMO_2 渗入到 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 结构中,由里向外形成由少到多的梯度性掺杂。

[0007] 2、本发明的复合多元锂离子电池正极材料的制备方法为:

[0008] 1)、根据x,y的计量比,以镍钴锰的硫酸盐溶液为原料,分别以氨水和氢氧化钠为络合剂和沉淀剂,按照共沉淀法制备多孔的镍钴锰的氢氧化物前驱体,其化学式组成为: $\text{Ni}_{1-x-ya}\text{Co}_x\text{Mn}_y(\text{OH})_2$, ($0 < x, y < 1$);

[0009] 2)、通过醇盐或无机盐水解法或沉淀法在上述前驱体表面包覆一层金属M的氢氧化物或碳酸盐纳米颗粒, $\text{Ni}_{1-x-ya}\text{Co}_x\text{Mn}_y(\text{OH})_2$ 前驱体与金属M的摩尔比为1:(0-20%),优选地该比例为1:(0.1%-2%),得到包覆后的复合前驱体;

[0010] 3)、将上述复合前驱体与锂盐按摩尔比1:(1.05-1.2)均匀混合后高温下保温烧结,冷却后得到复合多元锂离子电池正极材料,其化学式为: $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_{2+0.5z}$, ($0 < x, y < 1; 0 < z < 0.2$)。

[0011] 3、上述1中所述复合多元锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_{2+0.5z}$ 的粒径为:

$d_{50}=0.5-12\mu\text{m}$, 包覆和掺杂的层状结构的 LiMO_2 的粒径不大于500nm。

[0012] 4、上述2中所述金属M的氢氧化物或碳酸盐纳米颗粒的粒径不大于500nm。

[0013] 5、上述2中所述镍钴锰的氢氧化物前驱体 $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y(\text{OH})_2$ 为由 $d_{50}=20-500\text{nm}$ 的一次晶粒团聚而成的 $d_{50}=0.5-12\mu\text{m}$ 的球形或类球形多孔颗粒, 孔径为50-500nm, 孔隙率在20%-70%。

[0014] 6、上述2中所述锂盐为纯度为99.5%以上的电池级碳酸锂、氢氧化锂、醋酸锂中的一种或几种的配合物。

[0015] 7、上述2中所述高温煅烧条件为: 温度为700-1000℃, 保温时间为8-24h, 优选地, 煅烧温度为800-950℃, 保温时间为10-16h。

[0016] 8、上述1中所述层状结构的 LiMO_2 梯度掺杂的量占掺杂、包覆总量的20%-80% (取决于氢氧化物前驱体 $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y(\text{OH})_2$ 的一次晶粒的大小和团聚方式所形成孔的大小、孔隙率, 以及金属M的氢氧化物或碳酸盐纳米颗粒的粒径; 孔越大、孔隙率越高、金属M的氢氧化物或碳酸盐纳米颗粒的粒径越小, 掺杂所占比例越高; 反之, 表面包覆的比例越高)。

[0017] 与现有技术相比, 本发明的创新之处在于利用水解反应在有机溶剂中进行表面包覆, 不引入其他杂质离子, 无需调节pH值、洗涤和抽滤等过程, 并且该包覆反应在前驱体上进行, 仅需通过一次高温烧结即制得同时具有梯度掺杂和表面包覆的正极材料, 简化工艺, 节约能源, 减少材料中游离锂的损失。使用的有机溶剂表面张力小, 水解产生的颗粒不易团聚, 得到精细致密的纳米级包覆层。在高温条件下, 由于主体材料与包覆层之间相互的固相扩散, 形成一定的梯度, 最终制备的材料可以由多元材料缓慢地过渡到包覆材料, 降低二者之间的应力与应变。相比于传统的包覆材料, 本发明制备的正极材料既不影响材料自身的容量及倍率性能, 又能极大地改善材料在高充电截止电压下的循环寿命。

附图说明

[0018] 下面结合说明书附图和具体实施方案, 对本发明及实验效果进行详细阐述, 其中:

[0019] 图1为本发明实施例1和比较例1的电池循环减曲线;

[0020] 图2为本发明实施例1和比较例1的X射线衍射图;

[0021] 图3为本发明实施例1的透射电镜图。

具体实施方式

[0022] 以下结合具体实施案例详细描述本发明锂离子电池正极材料及其制备方法。

[0023] 实施例1:

[0024] $\text{Li}_{1+0.03}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.03}\text{O}_{2+0.06}$ 正极材料的制备:

[0025] 将硝酸铝溶解于水溶液中配成1M溶液; 向该溶液中加入 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 前驱形成悬浊液; 在25℃水浴并且强力搅拌的条件下, 用1M的氨水调剂pH值至10.0, 继续搅拌反应2h; 停止搅拌后将最终得到的悬浊液烘干得到包覆的前驱; 该前驱与 Li_2CO_3 按Li过量5%配料并烘干后在850℃高温烧结10h制备出 $\text{Li}_{1+0.03}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.03}\text{O}_{2+0.06}$ 正极材料。按照本领域常规方法测试该三元材料的XRD、透射电镜; 通过制作扣式电池测试该材料的电化学性能。电池制作及测试制式如下:

[0026] 将包覆后的正极材料、导电剂(VXC)及粘接剂(PVDF)按94.4:2.5:3.1的比例配制

成浆料涂覆在铝箔上制成正极极片；负极采用锂片；隔膜为聚丙烯多孔薄膜；电解液为1M六氟磷酸锂(LiPF₆)溶解在体积比为1:1:1的碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)及碳酸二乙酯(DEC)的混合溶剂中配制而成。制成的CR2032扣式电池在室温条件(23-25℃)下,3.0-4.4V电压范围,采用1C电流进行循环,恒压过程的截止电流为0.1mA。电化学测试结果显示该材料在0.1C的放电容量为168mAh/g,1C的放电容量为157mAh/g,循环100次后容量保持率为96%。

[0027] 实施例2:

[0028] Li_{1+0.01}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}Ti_{0.01}O_{2+0.02}正极材料的制备:

[0029] 将Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}(OH)₂前驱按Li_{1+0.01}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}Ti_{0.01}O_{2+0.02}中计量比加入20g/L的钛酸丁酯的乙醇溶液中形成悬浊液;在25℃水浴并且强力搅拌的条件下,将2倍上述体积的含有去离子水的乙醇溶液(20vol%)缓慢滴加到上述悬浊液中,继续搅拌反应2h;停止搅拌后将最终得到的悬浊液烘干得到包覆的前驱;该前驱与氢氧化锂按Li过量12%配料并烘干后在950℃高温烧结7h制备出Li_{1+0.01}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}Ti_{0.01}O_{2+0.02}正极材料。按照实施例1中方法测试该三元材料的XRD、透射电镜,以及该材料的电化学性能。

[0030] 测试结果显示该材料在0.1C的放电容量为171mAh/g,1C的放电容量为162mAh/g,循环100次后容量保持率为97%。

[0031] 实施例3:

[0032] Li_{1+0.05}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}Zr_{0.05}O_{2+0.1}正极材料的制备:

[0033] 将Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}(OH)₂前驱按Li_{1+0.05}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}Zr_{0.05}O_{2+0.1}中计量比加入20g/L的硝酸锆的水溶液中形成悬浊液;在40℃水浴并且强力搅拌的条件下,缓慢滴加1M的碳酸氢铵到上述悬浊液中,继续搅拌反应1h;停止搅拌后将最终得到的悬浊液烘干得碳酸锆包覆的前驱体;该前驱体与锂盐(90%碳酸锂+10%醋酸锂)按Li过量3%配料并烘干后在780℃高温烧结22h制备出Li_{1+0.05}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}Zr_{0.05}O_{2+0.1}正极材料。按照实施例1中方法测试该三元材料的XRD、以及该材料的电化学性能。

[0034] 电化学测试结果显示该材料在0.1C的放电容量为166mAh/g,1C的放电容量为158mAh/g,循环80次后容量保持率为95%。

[0035] 比较例:

[0036] 未包覆的LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂正极材料的制备:

[0037] 将LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂前驱体与碳酸锂按锂过量5%配料并充分混合,在与实施例1相同的温度及煅烧时间下制得未包覆的三元正极材料。

[0038] 电池制作及测试制式同实施例1,此处不再赘述。

[0039] 对实施例1和比较例1的电池循环性能进行对比如图1所示:图中曲线1为实施例1中Li_{1+0.03}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}Al_{0.03}O_{2+0.06}正极材料循环性能曲线,图中曲线2为比较例(未包覆)的LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂的循环性能曲线。由图可知,未包覆材料循环性能极差;而包覆后材料循环性能得到极大的改善。

[0040] 图2为实施例2与对比例的XRD谱图,图中曲线1为实施例2中正极材料XRD谱图,图中曲线2为比较例(未包覆)的正极材料的XRD谱图。由图可知,二者都具有良好的层状结构,由于包覆量极少,衍射谱图中未出现杂峰。

[0041] 图3为实施例2的透射电镜图,图中可以清晰地看到在主体材料表面有一层均匀的

包覆层,其厚度约为10-30nm。该包覆层可以有效地阻断电极/电解液之间的界面反应,提高正极材料在高电压下的循环性能。

[0042] 综上所述,本发明通过金属醇盐或无机盐在有机溶剂中的水解反应,得到包覆的三元材料前驱体,该前驱体与碳酸锂混合后通过一次烧结即可得到具有一定梯度掺杂并同时具有包覆的复合材料。简化工艺条件,降低成本和能耗并且极大地改善了材料在高电压下的循环性能。

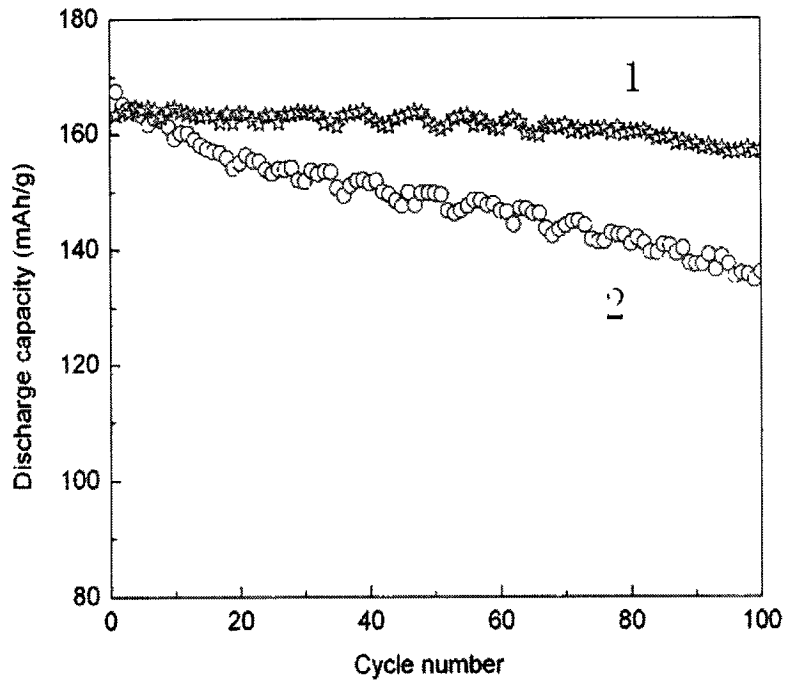


图1

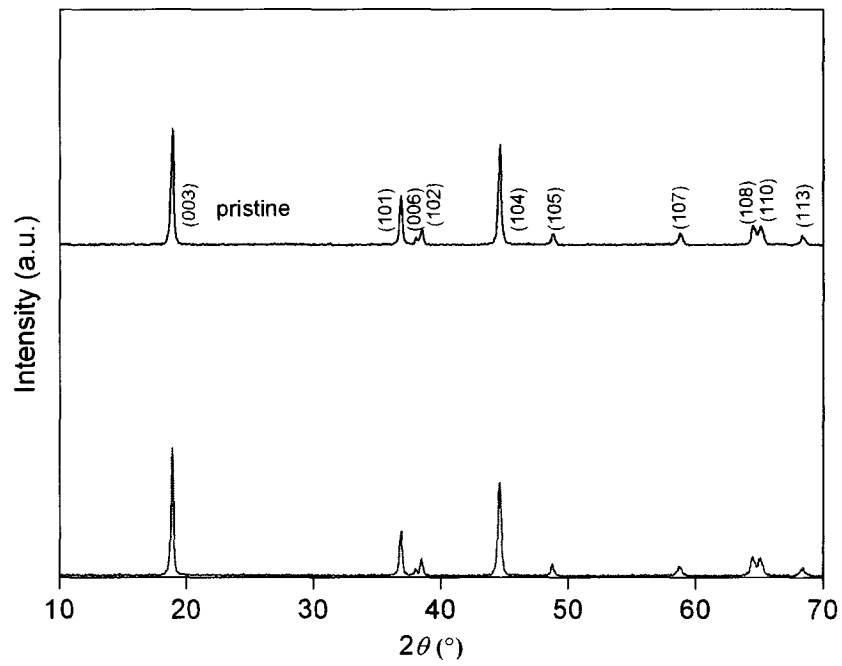


图2

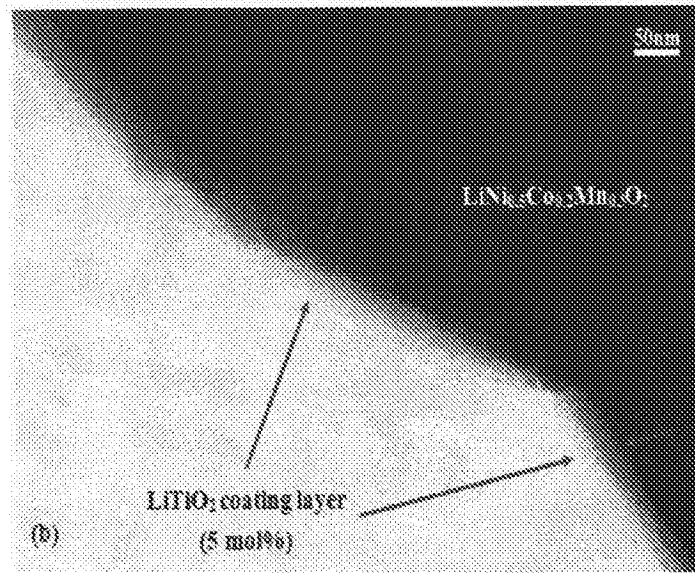


图3