



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109817968 B

(45) 授权公告日 2021.06.25

(21) 申请号 201711167448.2

H01M 4/525 (2010.01)

(22) 申请日 2017.11.21

审查员 范征

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109817968 A

(43) 申请公布日 2019.05.28

(73) 专利权人 宁德时代新能源科技股份有限公司

地址 352100 福建省宁德市蕉城区漳湾镇
新港路1号

(72) 发明人 郭晓倩 吴关 高旭光 柳娜

(74) 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理
有限责任公司 11258

代理人 娜拉

(51) Int. Cl.

H01M 4/505 (2010.01)

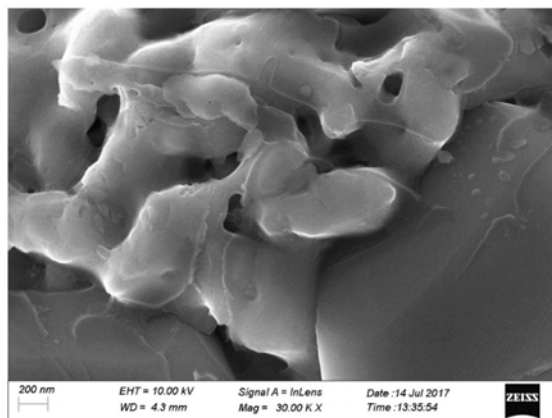
权利要求书2页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

经表面包覆的镍锰酸锂颗粒及其制造方法

(57) 摘要

本发明涉及经表面包覆的镍锰酸锂颗粒及其制造方法。所述镍锰酸锂是化学式为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的尖晶石型镍锰酸锂,所述镍锰酸锂颗粒的至少一部分表面包覆有化学式为 $\text{LiV}_{1-x}\text{M}_x\text{OPO}_4$ 的磷酸氧钒锂,其中, $0 \leq x \leq 0.9$,M为选自Y、Ca、Ce、K、Si、Mo、W、Mn、Fe、B、Mg、Al、Na、Zr、Ti的一种或多种的掺杂金属。由于镍锰酸锂表面包覆有磷酸氧钒锂,可以防止如上所述的镍锰酸锂与电解液的直接接触,缓解 Mn^{3+} 歧化反应和 Mn^{4+} 的氧化作用,能够缓解电芯胀气问题,提高电池容量和首次库伦效率。



1. 一种制备经表面包覆的镍锰酸锂颗粒的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(A) 提供包含 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}(\text{OH})_4$ 和 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_2$ 中的一种或两种含锰和镍的源材料、锂源材料、钒源材料、磷源材料和任选的掺杂金属源材料的前驱体混合物,其中,所述掺杂金属选自Y、Ca、Ce、K、Si、Mo、W、Mn、Fe、B、Mg、Al、Na、Zr、Ti的一种或多种,并且所述源材料的用量使得基于1mol Ni,Mn的量为3~3.5mol,Li的量为2~2.3mol,V的量为大于0~0.2mol,P的量为大于0~0.2mol,掺杂金属的量为0~0.2mol;

(A1) 将所述步骤(A)中各种所述原材料在混合介质存在下于混合器中混合形成前驱体混合物;以及

(B) 在含氧气氛或惰性气氛下,对所述前驱体混合物进行焙烧,焙烧条件为升温速度1~10°C,烧结温度为400~1000°C,烧结时间为1~20h。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,还包括:

在含氧气氛或惰性气氛下,对焙烧得到的产物进行退火处理。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,

锂源材料为 Li_2CO_3 、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 LiNO_3 、 LiCl 中的一种或多种,钒源材料为 $\text{VOPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 V_2O_5 、 NH_4VO_3 、 $\text{VO}(\text{HPO}_4)_{0.5}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 中的一种或多种,磷源材料为 H_3PO_4 、 $\text{VO}(\text{HPO}_4)_{0.5}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{VOPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 中的一种或多种,掺杂物金属元素M前驱体为M的氧化物、氢氧化物、硫酸盐、碳酸盐中的一种或者多种。

4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,

所述源材料的用量使得相对于1mol Ni,Mn的量为3~3.04mol,Li的量为2.64~3.32mol,V的量为0.4~0.6mol,P的量为0.4~0.6mol;掺杂金属元素M的量为0~0.04mol。

5. 一种采用如权利要求1至4任一项所述的方法获得的经表面包覆的镍锰酸锂颗粒,其特征在于,所述镍锰酸锂是化学式为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的尖晶石型镍锰酸锂,所述镍锰酸锂颗粒的至少一部分表面包覆有化学式为 $\text{LiV}_{1-x}\text{M}_x\text{OPO}_4$ 的磷酸氧钒锂,其中, $0\leq x\leq 0.9$,M为选自Y、Ca、Ce、K、Si、Mo、W、Mn、Fe、B、Mg、Al、Na、Zr、Ti的一种或多种的掺杂金属。

6. 根据权利要求5所述的经表面包覆的镍锰酸锂颗粒,其特征在于,在所述经表面包覆的镍锰酸锂颗粒中, $\text{LiV}_{1-x}\text{M}_x\text{OPO}_4$ 的质量含量为100ppm~50000ppm。

7. 根据权利要求5所述的经表面包覆的镍锰酸锂颗粒,其特征在于,所述经表面包覆的镍锰酸锂颗粒的D50为0.1~20 μm ,和/或比表面积为0.01~20 m^2/g 。

8. 根据权利要求5所述的经表面包覆的镍锰酸锂颗粒,其特征在于, $0.05\leq x\leq 0.3$ 。

9. 根据权利要求5所述的经表面包覆的镍锰酸锂颗粒,其特征在于,M为选自Ti、Al、Mg、Na的一种或多种掺杂金属。

10. 根据权利要求5所述的经表面包覆的镍锰酸锂颗粒,其特征在于,

在所述颗粒中,相对于1mol Ni,Mn的含量为3~3.04mol,Li的含量为2.64~3.32mol,V的含量为0.4~0.6mol,P的含量为0.4~0.6mol,掺杂金属元素M的含量为0~0.04mol。

11. 根据权利要求5~10中任意一项所述的经表面包覆的镍锰酸锂颗粒,其特征在于,所述镍锰酸锂颗粒的表面被所述磷酸氧钒锂完全包覆。

12. 一种正极活性物质,其特征在于,包含由权利要求1至4任一项所述的制备经表面包覆的镍锰酸锂颗粒的方法制备得到经表面包覆的镍锰酸锂颗粒、或包含权利要求5至11中任一项所述经表面包覆的镍锰酸锂颗粒。

13. 一种锂离子电池电芯,其特征在于,所述锂离子电池电芯包含权利要求1至4中任一项所述的制备经表面包覆的镍锰酸锂颗粒的方法制备得到经表面包覆的镍锰酸锂颗粒、或包含权利要求5至11中任一项所述经表面包覆的镍锰酸锂颗粒。

14. 根据权利要求13所述的锂离子电池电芯,其特征在于,所述锂离子电池电芯在存储天数为90天时,电芯膨胀率为30%以下。

15. 一种锂离子电池,其特征在于,所述锂离子电池电芯包含权利要求1至4中任一项所述的制备经表面包覆的镍锰酸锂颗粒的方法制备得到经表面包覆的镍锰酸锂颗粒、或包含权利要求5至11中任一项所述经表面包覆的镍锰酸锂颗粒。

经表面包覆的镍锰酸锂颗粒及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉锂离子电池领域,特别是涉及经表面包覆的镍锰酸锂颗粒、及其制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,随着纯电动汽车和混合电动汽车的迅速发展,开发高能量、长寿命、低成本的化学电源显得尤为紧迫,锂离子电池以其能量密度高、功率密度高、工作电压高、自放电率低、无记忆效应、循环寿命长、无污染等独特优势在化学电源领域脱颖而出。在锂离子电池正极材料中,尖晶石型镍锰酸锂($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$)具有电压平台高、倍率性能良好、能量密度高和成本低等优点,被认为是最具前途和吸引力的锂离子电池正极材料之一。与钴酸锂和镍钴锰三元材料相比,镍锰酸锂具有电压高、成本低、环境友好等优点。与锰酸锂相比,镍锰酸锂高温循环稳定有很大的改善。与磷酸铁锂相比,镍锰酸锂能量密度更高、生产的批次稳定性好。因此,镍锰酸锂被认为是未来大型动力电池首选的正极材料。

[0003] 但因镍锰酸锂材料具有高电压平台,在与电解液接触时,镍锰酸锂中的 Mn^{3+} 会发生歧化反应,并迁移至负极表面催化SEI膜(固体电解质界面膜, solid electrolyte interface)的再生成, Mn^{4+} 会氧化电解液从而造成电解液分解,SEI膜的再生成和电解液的分解最终都会导致电芯产气膨胀,影响电极的界面性能。

发明内容

[0004] 本发明的一方面提供一种经表面包覆的镍锰酸锂颗粒,其特征在于,所述镍锰酸锂是化学式为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的尖晶石型镍锰酸锂,所述镍锰酸锂颗粒的至少一部分表面包覆有化学式为 $\text{LiV}_{1-x}\text{M}_x\text{OPO}_4$ 的磷酸氧钒锂,其中, $0 \leq x \leq 0.9$,M为选自Y、Ca、Ce、K、Si、Mo、W、Mn、Fe、B、Mg、Al、Na、Zr、Ti的一种或多种的掺杂金属。

[0005] 本发明的经表面包覆的镍锰酸锂颗粒可以用作锂离子电池正极活性材料。当作为电池正极活性材料时,所述镍锰酸锂颗粒至少能够实现以下作用之一:

[0006] 由于镍锰酸锂表面被磷酸氧钒锂包覆,因此能够防止或减少镍锰酸锂活性物质与电解液的直接接触,缓解镍锰酸锂中的 Mn^{3+} 歧化反应和 Mn^{4+} 的氧化作用,缓解镍锰酸锂电芯产气问题。

[0007] 另外,由于包覆的磷酸氧钒锂也可以阻止镍锰酸锂中 Mn^{3+} 的歧化反应,防止负极表面SEI膜的再生成,可有效减少电芯中活性锂的损失。

[0008] 另一方面,因磷酸氧钒锂存在锂离子传输通道,磷酸氧钒锂包覆层的存在相应减小了固相中的锂离子扩散电阻,阻止了镍锰酸锂与电解液的副反应,能有效增加正极材料的克容量和首次库伦效率。

[0009] 本发明的另一方面提供制备经表面包覆的镍锰酸锂颗粒的方法,包括以下步骤:

[0010] (A) 提供包含锰源材料、镍源材料、锂源材料、钒源材料、磷源材料和任选的掺杂金属源材料的前驱体混合物,其中,所述掺杂金属选自Y、Ca、Ce、K、Si、Mo、W、Mn、Fe、B、Mg、Al、

Na、Zr、Ti的一种或多种,并且所述源材料的用量使得基于1mol Ni,Mn的量为3~3.5mol,Li的量为2~2.3mol,V的量为大于0~0.2mol,P的量为大于0~0.2mol,掺杂金属的量为0~0.2mol;以及

[0011] (B)在含氧气氛或惰性气氛下,对所述前驱体混合物进行焙烧。

[0012] 通过本发明的方法,能够制造经表面包覆的镍锰酸锂颗粒,而且工艺、设备、控制成本低,有利于规模化生产。

[0013] 本发明实施方式又一方面提供一种正极活性物质,包含所述的经表面包覆的镍锰酸锂颗粒、或由所述的方法制得的经表面包覆的镍锰酸锂颗粒。

[0014] 本发明实施方式又一方面提供一种锂离子电池电芯,该锂离子电池电芯包含所述的经表面包覆的镍锰酸锂颗粒、或由所述的方法制得的经表面包覆的镍锰酸锂颗粒。

[0015] 本发明实施方式又一方面提供一种锂离子电池,所述锂离子电池包含所述的经表面包覆的镍锰酸锂颗粒、或所述的制造方法制得的经表面包覆的镍锰酸锂颗粒。

[0016] 本发明的正极活性物质、锂离子电池电芯、锂离子电池,由于含有所述的经表面包覆的镍锰酸锂颗粒,能够制造容量和首次库伦效率提高的电池,并且能够有效防止和降低电芯的胀气问题。

附图说明

[0017] 下面将参考附图来描述本发明示例性实施例的特征、优点和技术效果。

[0018] 图1为对比例的锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_2$ 的SEM图;

[0019] 图2为实施例5的锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{LiV}_{0.92}\text{Na}_{0.08}\text{OPO}_4$ 的SEM图;

[0020] 图3为对本发明的电芯进行膨胀率测试的实验结果。

具体实施方式

[0021] 为了使本发明的发明目的、技术方案和有益技术效果更加清晰,以下结合实施例对本发明进行进一步详细说明。应当理解的是,本说明书中描述的实施例仅仅是为了解释本发明,并非为了限定本发明,实施例的配方、比例等可因地制宜做出选择而对结果并无实质性影响。

[0022] 为了简便,本文仅明确地公开了一些数值范围。然而,任意下限可以与任何上限组合形成未明确记载的范围;以及任意下限可以与其它下限组合形成未明确记载的范围,同样任意上限可以与任意其它上限组合形成未明确记载的范围。此外,尽管未明确记载,但是范围端点间的每个点或单个数值都包含在该范围内。因而,每个点或单个数值可以作为自身的下限或上限与任意其它点或单个数值组合或与其它下限或上限组合形成未明确记载的范围。

[0023] 本发明的上述发明内容并不意欲描述本发明中的每个公开的实施方式或每种实现方式。如下描述更具体地举例说明示例性实施方式。在整篇申请中的多处,通过一系列实施例提供了指导,这些实施例可以以各种组合形式使用。在各个实例中,所述列举仅作为代表性组,不应解释为穷举。

[0024] 经表面包覆的镍锰酸锂颗粒

[0025] 根据本发明的一个方面,提供了一种经表面包覆的镍锰酸锂颗粒,所述镍锰酸锂

是化学式为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的尖晶石型镍锰酸锂,所述镍锰酸锂颗粒的至少一部分表面包覆有化学式为 $\text{LiV}_{1-x}\text{M}_x\text{OPO}_4$ 的磷酸氧钒锂,其中, $0 \leq x \leq 0.9$,M为选自Y、Ca、Ce、K、Si、Mo、W、Mn、Fe、B、Mg、Al、Na、Zr、Ti的一种或多种的掺杂金属。

[0026] 在经表面包覆的镍锰酸锂颗粒中, $\text{LiV}_{1-x}\text{M}_x\text{OPO}_4$ 的质量含量可以根据所需的电极材料的性能确定,可以在100ppm~50000ppm中选择。

[0027] 另外,所述颗粒中 $\text{LiV}_{1-x}\text{M}_x\text{OPO}_4$ 的含量可以通过公知的ICP、ICP-MS等公知的各元素进行定性分析和/或定量分析的仪器来测定。

[0028] 另外,经表面包覆的镍锰酸锂颗粒的D50(中值粒径)可以为0.1~20 μm 。所述D50可以通过公知的粒径测定装置如粒度测定仪测定和/或计算。镍锰酸锂颗粒的粒径可以根据所需要的电极活性物质的性能、工艺要求适当选择。从提高锂离子电池性能,且不增加混合分散工艺的难度的角度看,优选0.1~10 μm 。

[0029] 本发明的一个实施例中,经表面包覆的镍锰酸锂颗粒的比表面积可以0.01~20 m^2/g 。比表面积可以通过公知的测定比表面积的仪器测定。

[0030] 对于所述镍锰酸锂颗粒表面包覆的 $\text{LiV}_{1-x}\text{M}_x\text{OPO}_4$ 而言,x的取值范围为 $0 \leq x \leq 0.9$ 。从提高电子电导率、锂离子扩散电导率的角度,优选 $0.05 \leq x \leq 0.3$ 。

[0031] 在所述颗粒中的各种元素的含量比,例如相对于1mol Ni,Mn的含量为3~3.04mol,Li的含量为2.64~3.32mol,V的含量为0.4~0.6mol,P的含量为0.4~0.6mol,掺杂金属元素M的含量为0~0.04mol。

[0032] 本发明的经表面包覆的镍锰酸锂颗粒的表面可以部分被所述磷酸氧钒锂包覆,也可以完全被包覆。为了更好地降低镍锰酸锂的 Mn^{4+} 对电解液的氧化作用,阻止镍锰酸锂中 Mn^{3+} 的歧化反应,减少电芯中活性锂的损失方面看,优选完全被包覆。

[0033] 经表面包覆的镍锰酸锂颗粒的制造方法

[0034] 根据本发明的一个方面,提供一种经表面包覆的镍锰酸锂颗粒的制造方法,包括以下步骤:

[0035] (A) 提供包含锰源材料、镍源材料、锂源材料、钒源材料、磷源材料和任选的掺杂金属源材料的前驱体混合物,其中,所述掺杂金属选自Y、Ca、Ce、K、V、Si、Mo、W、Mn、Fe、B、Mg、Al、Na、Zr、Ti的一种或多种,并且所述源材料的用量使得基于1mol Ni,Mn的量为3~3.5mol,Li的量为2~2.3mol,V的量为0~0.2mol,P的量为0~0.2mol,掺杂金属的量为0~0.2mol;以及

[0036] (B) 在含氧气氛或惰性气氛下,对所述前驱体混合物进行焙烧。

[0037] 根据本发明的一种实施方式,步骤(A)可以使用事先已经按照比例混合的混合物,也可以将适量的各种源材料混合均匀后使用。

[0038] 本说明书中所述的“锰源材料”、“镍源材料”、“锂源材料”、“钒源材料”、“磷源材料”和“掺杂金属源材料”分别是指含有“锰”、“镍”、“锂”、“钒”、“磷”和“掺杂金属”,并且通过预定的处理方法,能够转变为目标产物中的“锰元素”、“镍元素”、“锂元素”、“钒元素”、“磷元素”和“掺杂金属元素”。优选源材料中所含的其他元素经焙烧分解为气体与产物分离。

[0039] 上述的材料可以选择公知的市售品,也可以通过公知的方法合成。

[0040] 所述的“锰源材料”和“镍源材料”可以选择作为尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$,也可以选择

其他含锰和镍的源材料。例如锰或镍的氧化物或氢氧化物。为了形成尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 内核,锰或镍的氧化物或氢氧化物中锰或镍元素的摩尔比优选1:3。例如优选使用 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}(\text{OH})_4$ 和 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_2$ 中的一种或两种,使用这两种镍锰源材料能够容易地获得尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 内核。

[0041] “锂源材料”可以是含锂的盐、氢氧化物等。例如可以选择 Li_2CO_3 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 LiNO_3 、 LiCl 中的一种或多种。

[0042] “钒源材料”可以是含钒的盐类、钒的氧化物等。例如可以选择 $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 V_2O_5 、 NH_4VO_3 、 $\text{VO}(\text{HPO}_4)_{0.5}\text{H}_2\text{O}$ 中的一种或多种。

[0043] “磷源材料”可以是含磷的盐。例如 H_3PO_4 、 $\text{VO}(\text{HPO}_4)_{0.5}\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 中的一种或多种,掺杂物金属元素M前躯体可以为M的氧化物、氢氧化物、硫酸盐、碳酸盐中的一种或者多种。

[0044] “掺杂金属源材料”可以是含有该金属的物质。例如该金属的氧化物、氢氧化物、硫酸盐、碳酸盐等中的一种或者多种。掺杂金属M可以改变d轨道电子排列,降低锂离子脱出嵌入活化能。本发明的一个实施方式中,优选Ti、Al、Mg、Na作为掺杂金属,选择 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 Na_2CO_3 、 $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 等。

[0045] 在一个实施方式中,步骤(A)中的源材料可以使用上一节“材料”部分所述的材料,并将满足步骤(A)所述的用量的各种源材料在混合介质存在下,在混合器中混合。

[0046] 在通过混合器混合的情况下,混合介质例如可以选择去离子水或醇类的一种或多种,醇类为乙醇、甲醇、丙醇、异丙醇中的一种或多种。混合的转速可以根据混合物而设定,可以为100~10000rpm,混合时间可以为2~100h。

[0047] 混合后,可以通过公知的干燥方法干燥。在本发明的一个实施例中,通过喷雾干燥设备进行干燥,使得混合物成为干燥颗粒,处理温度可以为50~300℃,转速可以为1000~30000rpm。

[0048] 所述源材料的用量可以根据所需的产品的化学式以及包覆的磷酸氧钒锂的含量计算。优选的使得相对于1mol的Ni元素,Mn元素的量为3~3.04mol,Li元素的量为2.64~3.32mol,V元素的量为0.4~0.6mol,P元素的量为0.4~0.6,掺杂金属元素M的量为0~0.04mol。采用该用量范围的源材料,能够得到包覆均匀的镍锰酸锂颗粒。

[0049] 另外,步骤(B)中的焙烧条件可以通过通常方法进行。例如,在一个实施例中,升温速度为1~10℃/min,烧结温度为400~1000℃,烧结时间为1~20h,焙烧时通入的气体为空气、氧气、氮气、氩气中的一种或多种。

[0050] 在一个实施例中,将步骤(B)所得的产物直接研磨过筛即得到目标产物。在另一实施例中,在含氧气氛或惰性气氛下,对焙烧得到的产物进行退火处理,将退火后的产物研磨过筛得到目标产物。经过退火处理,可以改善晶型结构,使无序的晶型更少,有序晶型更多。

[0051] 退火处理可以通过公知的方法进行。在一个实施例中,退火处理的降温速度1~10℃/min,烧结温度为500~700℃,烧结时间为1~15h。焙烧时通入的气体可以为空气、氧气、氮气、氩气中的一种或多种。

[0052] 正极活性物质

[0053] 根据本发明的一个方面,提供一种正极活性物质,所述正极活性物质包含所述的经表面包覆的镍锰酸锂颗粒、或由所述的制造方法制得的经表面包覆的镍锰酸锂颗粒。

[0054] 所述正极活性物质可以用于所有的电池,特别是锂离子电池,并可有效提高正极的性能特征。

[0055] 本发明中与正极活性物质配合使用的“负极活性物质”的实例可以是碳质材料如结晶或无定形碳、或碳复合材料(热分解的碳、焦炭、石墨)、燃烧的有机聚合物、碳纤维、氧化锡化合物、金属锂或锂合金。

[0056] 锂离子电池电芯

[0057] 该锂离子电池电芯包含所述的经表面包覆的镍锰酸锂颗粒、或由所述的方法制得的经表面包覆的镍锰酸锂颗粒。

[0058] 锂离子电池电芯的制造方法不特别限制,可以通过本领域已知或未来产生的方法来制造。在一个实施例中,将本发明所述的镍锰酸锂颗粒作为正极活性物质,与常规的导电剂、粘结剂按照预定质量比在溶剂体系中充分搅拌混合均匀后,涂覆于正极集流体上,经烘干、冷压即可得到正极极片。

[0059] 将常规的负极活性物质、导电剂、粘结剂、增稠剂等按照预定质量比在溶剂体系中充分搅拌混合均匀后,涂覆于负极集流体上烘干、冷压,得到负极极片。

[0060] 将正极极片、隔离膜、负极极片按顺序叠好,使隔离膜处于正负极中间起到隔离的作用,经卷绕可以得到裸电芯。将裸电芯置于铝塑膜袋中,注入配好的电解液并进行热压封装,可以得到电芯。

[0061] 此外,本发明所述的锂离子电池电芯,由于采用了本发明中的表面包覆的镍锰酸锂颗粒,因此镍锰酸锂的 Mn^{4+} 对电解液的氧化作用、和/或镍锰酸锂中 Mn^{3+} 的歧化反应受到阻止,因此能够减少在电芯使用中的活性锂的损失,并能够改善电芯存储后产气问题。

[0062] 根据发明人的实验,本发明的电芯在存储天数为90天时,电芯膨胀率在30%以下。进一步优选地,存储天数为90天时,电芯的膨胀率在25%以下。

[0063] 锂离子电池

[0064] 根据本发明的一个方面,提供一种锂电池,所述锂离子电池包含所述的经表面包覆的镍锰酸锂颗粒、或所述的制造方法制得的经表面包覆的镍锰酸锂颗粒。

[0065] 在一个实施例中,所述锂离子电池包括正极极片、负极极片和电解质,其中本发明的经表面包覆的镍锰酸锂颗粒作为正极活性物质层,设置于集流体上。

[0066] 锂离子电池的制造方法不特别限定,可以使用本领域公知或未来使用的方法。可以将本发明的电芯滴入适当电解液之后组装成电池。

[0067] 在一个实施例中,以本发明镍锰酸锂颗粒作为正极活性物质,以预定重量与导电剂、粘结剂在溶剂中充分搅拌,混合均匀后,涂布于正极集流体上,随后烘干,冷压,得到正极极片。将正极极片裁成小片后作为正极,锂片作为负极,PP多孔聚合薄膜作为隔离膜,滴入适当电解后即可组装成电池。

[0068] 本发明的锂离子电池可以作为任何电器或设备的电源,由于尖晶石型镍锰酸锂具有电压平台高、倍率性能良好、能量密度高和成本低等优点,优选用作大型动力车辆的电池。

[0069] 此外,根据所述锂离子电池,电池的克容量和首次库伦效率高于使用未经包覆的镍锰酸锂制成的电池。根据发明人的实验,本发明的锂离子电池的首次库伦效率为88%以上,和/或克容量为130mAh/g以上。优选地,本发明的锂离子电池的首次库伦效率为91%以

上,和/或克容量为132mAh/g以上。

[0070] 实施例

[0071] 下述实施例更具体地描述了本发明公开的内容,这些实施例仅仅用于阐述性说明,因为在本发明公开内容的范围内进行各种修改和变化对本领域技术人员来说是明显的。除非另有声明,以下实施例中报道的所有份、百分比、和比值都是基于重量计,而且实施例中使用的试剂都可商购的工业品并且可直接使用,除非另有声明,无需进一步处理。

[0072] 实施例1

[0073] 经表面包覆的镍锰酸锂颗粒的制造:

[0074] 以 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}(\text{OH})_4$ 为镍锰前驱体、以 Li_2CO_3 为锂源、以 $\text{VPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为钒源和磷源。将上述前驱体混合物以摩尔比1:0.83:0.3置于混合器中,在混合器中加入聚氨酯球和研磨介质水,混合转速为5000rpm,混合时间为24h。将上述混合粉料通过喷雾干燥法进行球化处理,其中喷雾干燥温度为100℃,喷雾转速为3000rpm。随后将干燥后的粉料通过适当的研磨后置于马弗炉中进行高温焙烧处理,其中高温处理温度为850℃,处理时间为10h,升温速度为5℃/min,通入的气氛为空气,气体通入速度为0.8L/min。焙烧后通过研磨过筛即得包覆有磷酸氧钒锂的镍锰酸锂材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{LiVPO}_4$ 。

[0075] 实施例2

[0076] 经表面包覆的镍锰酸锂颗粒的制造:

[0077] 以 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_2$ 为镍锰前驱体、以 Li_2CO_3 为锂源、以 V_2O_5 为钒源、以 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为磷源。将上述粉料以摩尔比1:0.72:0.1:0.2置于混合器混合均匀。其余实验过程和参数与实施例1相同,通过研磨过筛后即得所述的锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{LiVPO}_4$ 。

[0078] 实施例3

[0079] 经表面包覆的镍锰酸锂颗粒的制造:

[0080] 除了下述条件之外,制备方法与实施例1相同。以 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_2$ 为镍锰前驱体, LiOH 为锂源、 NH_4VO_3 为钒源、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为磷源, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 并添加掺杂属。将上述源材料以摩尔比1:1.32:0.28:0.3:0.02置于混合器中,在混合器中加入聚氨酯球和研磨介质甲醇,混合转速为3000rpm,混合时间为48h。将混合粉料进行喷雾干燥球化处理,其中喷雾干燥温度为150℃,喷雾转速为5000rpm。焙烧后通过研磨过筛即得包覆有磷酸氧钒锂的镍锰酸锂材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{LiV}_{0.93}\text{Mg}_{0.07}\text{PO}_4$ 。

[0081] 实施例4

[0082] 经表面包覆的镍锰酸锂颗粒的制造:

[0083] 除了下述条件之外,制备方法与实施例3相同。掺杂金属为 $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ 。经过喷雾干燥球化处理的粉料,高温处理温度为900℃,处理时间为12h,升温速度为3℃/min,通入的气氛为氧气,气体通入速度为1.0L/min。焙烧后以3℃/min降温至650℃后焙烧10h。焙烧后通过研磨过筛即得包覆有磷酸氧钒锂的镍锰酸锂材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{LiV}_{0.93}\text{Al}_{0.07}\text{PO}_4$ 。

[0084] 实施例5

[0085] 经表面包覆的镍锰酸锂颗粒的制造:

[0086] 除了下述条件之外,制备方法与实施例3相同。以 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_2$ 为镍锰前驱体、 LiNO_3 为锂源、 V_2O_5 为钒源、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 为磷源、 Na_2CO_3 为掺杂金属。将上述源材料以摩尔比1:1.35:

0.13:0.2:0.01置于混合器中进行混合处理。焙烧后以2°C/min降温至700°C后焙烧6h。通过研磨过筛即得包覆有磷酸氧钒锂的镍锰酸锂材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{LiV}_{0.92}\text{Na}_{0.08}\text{OPO}_4$ 。

[0087] 实施例6

[0088] 经表面包覆的镍锰酸锂颗粒的制造:

[0089] 将镍锰前躯体 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_2$ 和锂源 Li_2CO_3 以摩尔比1:0.51置于混合器中混合。在混合器中加入聚氨酯球和研磨介质乙醇,混合转速为5000rpm,混合时间为24h。混合完成后通过喷雾干燥法进行球化处理,其中喷雾干燥温度为150°C,喷雾转速为5000rpm。随后将干燥后的粉料通过适当的研磨后置于马弗炉中进行高温焙烧处理,其中高温处理温度为850°C,处理时间为10h,升温速度为5°C/min。通入的气氛为氧气,气体通入速度为0.8L/min。焙烧后通过研磨过筛即得未包覆的镍锰酸锂材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 。随后将合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 与锂源 Li_2CO_3 、钒源 V_2O_5 和磷源 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 以摩尔比1:0.012:0.01:0.02置于混合器中混合均匀,其中混合转速为5000rpm,混合时间为24h。随后将混合后的粉料置于马弗炉中进行高温焙烧处理。高温处理温度为700°C,处理时间为10h,升温速度为2°C/min。通入的气氛为空气,气体通入速度为0.8L/min。焙烧后通过研磨过筛即得包覆有磷酸氧钒锂的镍锰酸锂材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{LiVOPO}_4$ 。

[0090] 具体参数如表1所示。

[0091] 表1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
物料摩尔比	$\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}(\text{OH})_4$: Li_2CO_3 : V_2O_5 : $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$: H_2O = 1:0.83:0.3	$\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_2$: Li_2CO_3 : V_2O_5 : $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$: H_2O = 1:0.7 2:0.1:0.2	$\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_2$: LiOH : NH_4VO_3 : $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$: $\text{Mg}(\text{OH})_2$: 1:1.32:0.28 :0.3:0.02	$\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_2$: LiOH : NH_4VO_3 : $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$: $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$: 1:1.32: 0.28:0.3:0.0 1	$\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_2$: LiNO_3 : V_2O_5 : $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$: Na_2CO_3 =1:1: 35:0.13:0.2:0. 01	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$: Li_2CO_3 : V_2O_5 : $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ = 1:0.012:0.01 :0.02
掺杂物质	/	/	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$	Na_2CO_3	/
包覆物质	LiVOPO_4	LiVOPO_4	$\text{LiV}_{0.93}\text{Mg}_{0.07}\text{OPO}_4$	$\text{LiV}_{0.93}\text{Al}_{0.07}\text{OPO}_4$	$\text{LiV}_{0.92}\text{Na}_{0.08}\text{OPO}_4$	LiVOPO_4
混合介质	水	水	甲醇	甲醇	甲醇	
喷雾干燥温度	100	100	150	150	150	150
转速	3000	3000	5000	5000	5000	5000
烧结温度	850	850	850	900	900	850
升温速度	5	5	5	3	3	5
烧结时间	10	10	10	12	12	10
烧结气氛	空气	空气	空气	氧气	氧气	氧气
退火温度	/	/	/	650	700	700
时间	/	/	/	10	6	10
降温速度	/	/	/	3	2	2

[0092] 表1

[0093] 对比例

[0094] 将镍锰前躯体 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_2$ 和锂源 Li_2CO_3 以摩尔比1:0.51置于混合器中混合。在混合器中加入聚氨酯球和研磨介质乙醇,混合转速为5000rpm,混合时间为24h,混合完成后通

过喷雾干燥法进行球化处理。喷雾干燥温度为100℃,喷雾转速为3000rpm。随后将干燥后的粉料通过适当的研磨后置于马弗炉中进行高温焙烧处理,高温焙烧处理温度为850℃,处理时间为10h,升温速度为5℃/min。通入的气氛为空气,气体通入速度为0.8L/min。焙烧后通过研磨过筛即得未包覆的镍锰酸锂材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 。

[0095] 对比例的具体参数如表2所示。

[0096] 表2

	对比例
物料摩尔比	$\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_2$: $\text{Li}_2\text{CO}_3 = 1:0.51$
掺杂物质	/
包覆物质	/
喷雾干燥温度	100
转速	3000
[0097] 烧结温度	850
升温速度	5
烧结时间	10
烧结气氛	空气
退火温度	/
时间	/
升温速度	/

[0098] 电芯制造例

[0099] 将实施例1、5、6和对比例制得的镍锰酸锂颗粒作为正极活性物质,分别与导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)按质量比95:2:3在N-甲基吡咯烷酮溶剂体系中充分搅拌混合均匀后,涂覆于铝箔上烘干、冷压,得到正极极片。

[0100] 将负极活性物质人造石墨、导电剂乙炔黑、粘结剂丁苯橡胶、增稠剂碳甲基纤维素钠按照质量比90:5:2:2:1在去离子水溶剂体系中充分搅拌混合均匀后,涂覆于铜箔上烘干、冷压,得到负极极片。以PE多孔聚合薄膜作为隔离膜。

[0101] 将正极极片、隔离膜、负极极片按顺序叠好,使隔离膜处于阴阳极中间起到隔离的作用,并卷绕分别得到裸电芯1、5、6和对比电芯。将裸电芯置于铝塑膜袋中,注入配好的电解液(如高电压电解液)并进行热压封装,得到电芯1、5、6和对比电芯。

[0102] 电池制造例

[0103] 取由实施例1~6和对比例制得的镍锰酸锂颗粒作为正极活性物质,分别与导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)按重量比92:4:4,加入到N-甲基吡咯烷酮溶剂中充分搅拌混合均匀后,涂布于铝箔表面上,随后烘干,冷压,得到正极极片。将正极极片裁成小片后作为正极,锂片作为负极,PP多孔聚合薄膜作为隔离膜,滴入适当电解后组装成电池,分别标记为电池1~6和对比电池。

[0104] 测试结果比对

[0105] (1) 电子显微镜照片

[0106] 对实施例和对比例中得到的尖晶石镍锰酸锂颗粒通过扫描电子显微镜 (SEM) 进行拍摄。

[0107] 对比例中未经处理的尖晶石镍锰酸锂颗粒的扫描电子显微镜照片如图1所示($\times 30000$)。从SEM电镜图片中可以看到,未经包覆的镍锰酸锂颗粒呈规则的晶体结构。

[0108] 实施例5制备得到的经包覆的镍锰酸锂的扫描电子显微镜照片如图2所示($\times 30000$)。从SEM电镜图片可以看出,经过磷酸氧钒锂包覆后,表面出现一层包覆物质,材料表面没有受到破坏。

[0109] (2) 存储产气对比实验

[0110] 在相同条件下对“电芯制造例”中制备得到电芯1、5、6和对比电芯进行存储产气对比实验。

[0111] 将电芯1、5、6和对比电芯进行化成处理后,将全电池满充,置于60℃恒温箱中,每15天测试其体积,进行存储产气对比实验。

[0112] 最初测得的体积计为 V_0 ,第15天测得的体积计为 V_{15} ,第30天测得的体积计为 V_{30} ,第45天测得的体积为 V_{45} ,依此类推,第n天测得的体积计为 V_n 。

[0113] 电芯膨胀率按照如下式(1)计算:

[0114] 电芯膨胀率(%) = $(V_n - V_0) / V_0 \times 100\%$ 式(1)

[0115] 将测得的膨胀率绘制成曲线图,得到图3所示的实验结果。

[0116] 由图3可知,在存储天数为15天时,电芯1、5、6和对比电芯的膨胀率区别较小,随着存储时间变长,电芯1、5、6和对比电芯的膨胀率差别增大。当存储天数为90天时,由电芯1、5、6和对比电芯的膨胀率为30%以下,电芯1、5膨胀率在25%以下,而由对比电芯的膨胀率超过35%。

[0117] 由此可见,采用本发明条件制备得到的锂离子电池正极材料组装电池后经高温存储后,电芯膨胀率相对于对比例显著降低。

[0118] 另外,电芯6在存储60天和存储90天时的体积膨胀率高于电芯1、5,推测原因为如下。电芯6中使用了实施例6所制得的颗粒,而实施例6中是以镍锰酸锂($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$)为镍锰源材料的,由于镍锰酸锂已经形成颗粒,在与磷酸氧钒锂源材料焙烧时,作为内核的镍锰酸锂颗粒较大,磷酸氧钒锂难以包覆均匀。

[0119] (3) 克容量和首次库伦效率(首效)对比实验

[0120] 采用蓝电电化学工作站、按照测试克容量和首次库伦效率的标准方法,对“电池制造例”中制得的电池1~6与对比电池进行测试,扣电测试倍率为0.1C,放电电压为3.0~4.95V。

[0121] 得到的实验结果如表3所示。

[0122] 表3

[0123]

项目	单元	电池1	电池2	电池3	电池4	电池5	电池6	对比电池
克容量	mAh/g	133.4	132.9	132.7	134.4	135.7	131.3	125.5
首效	%	92	91	92	93	93	88	86

[0124] 表3可知,电池1~6的克容量均在131以上,首效在88%以上,高于对比例的125.5和86%。电池1~5的克容量均在132以上,首效均在91%以上。即,电池1~6的电容量和首次效率相对于对比电池有明显提高。

[0125] 从“电池制造例”部分可知,电池1~6以及对比电池分别使用了实施例1~6以及对比例中制得的颗粒。结合表3的实验结果可以推测:经过磷酸氧钒锂包覆后,电解液与含有镍锰酸锂颗粒的正极材料的接触面积降低,正极界面副反应减少,电池的性能得到提高。

[0126] 另外,电池6的克容量和首效都低于以镍锰酸锂之外的物质作为镍锰源材料的实施例1~4。由于电池6使用了实施例6制造的颗粒,而实施例中采用镍锰酸锂($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$)作为镍锰源材料。因此推测电池6性能低于实施例1~4的原因是使用镍锰酸锂($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$)作为镍锰源材料时,作为内核的镍锰酸锂颗粒大,磷酸氧钒锂难以包覆均匀。当使用例如 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}(\text{OH})_4$ 、 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_2$ 之类的镍锰源材料时,镍锰酸锂($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$)的生成与磷酸氧钒锂的包覆同时进行,镍锰酸锂($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$)内核更小,包覆更均匀。

[0127] 此外,电池4、5的克容量和首效都优于电池1~3。由于电池4、5和电池1~3分别使用了实施例4、5和1~3制得的颗粒,因此推测电池4、5优于电池1~3的原因是实施例1~3中在将源材料焙烧之后未经过退火处理,而实施例4、5中经过了退火处理。

[0128] 虽然已经参考优选实施例对本发明进行了描述,但在不脱离本发明的范围的情况下,可以对其进行各种改进并且可以用等效物替换其中的部件。尤其是,只要不存在结构冲突,各个实施例中所提到的各项技术特征均可以任意方式组合起来。本发明并不局限于文中公开的特定实施例,而是包括落入权利要求的范围内的所有技术方案。

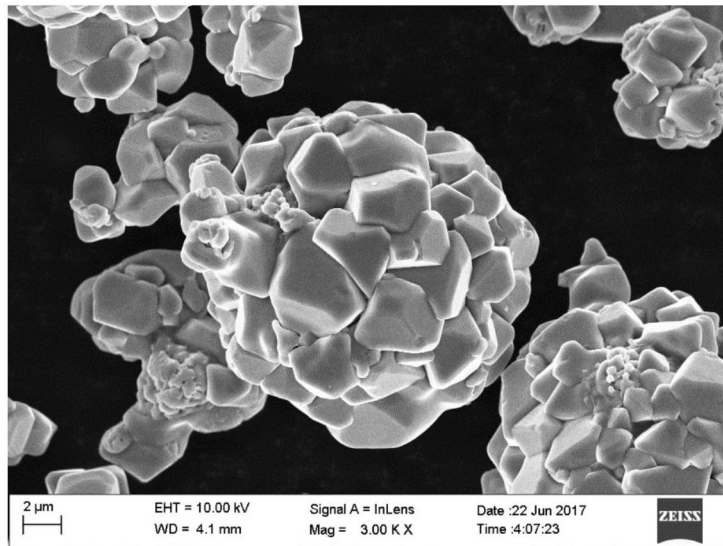


图1

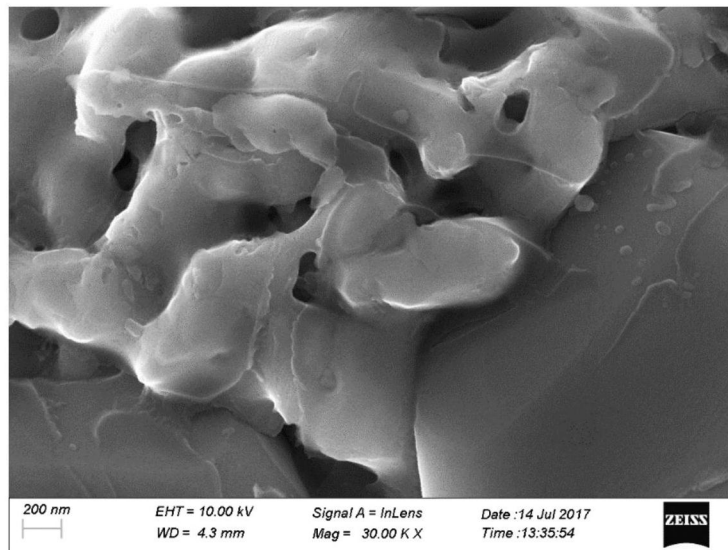


图2

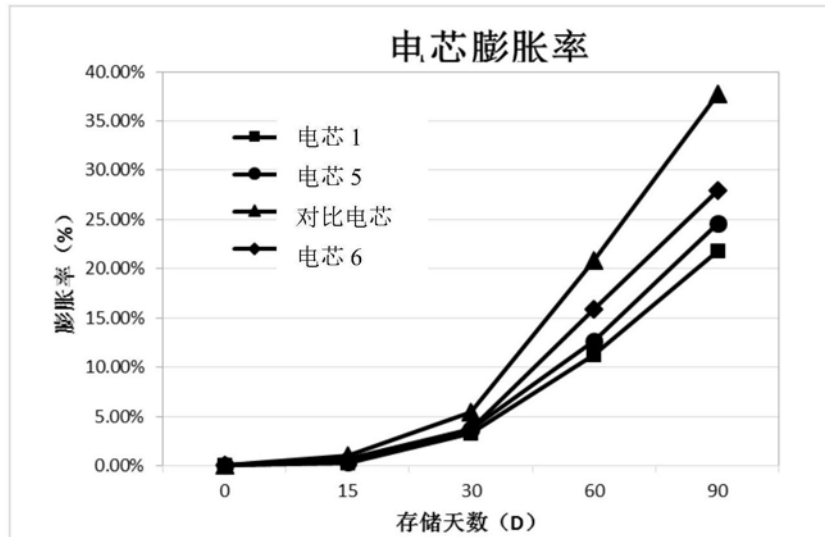


图3