



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107611371 A

(43)申请公布日 2018.01.19

(21)申请号 201710706178.1

H01M 4/485(2010.01)

(22)申请日 2017.08.17

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

(71)申请人 格林美(无锡)能源材料有限公司

地址 214142 江苏省无锡市新吴区硕放镇
振发路235号

申请人 格林美股份有限公司

(72)发明人 徐世国 李新章 张明龙 惠科石

周晓燕

(74)专利代理机构 北京双收知识产权代理有限公司

公司 11241

代理人 曾晓芒

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

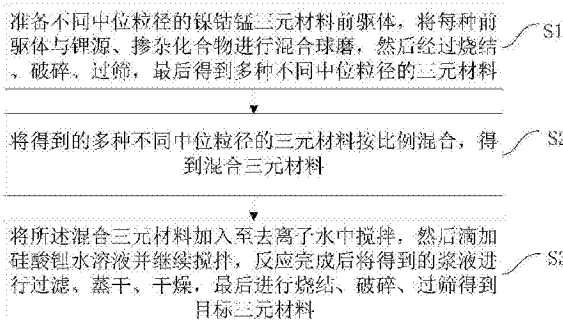
权利要求书2页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种高循环与结构稳定的三元材料制备方法

(57)摘要

本发明适用于锂电池正极材料领域,提供一种高循环与结构稳定的三元材料制备方法,包括:使用不同粒径的镍钴锰三元材料前驱体与分别与锂源混合,且掺杂F盐、Co盐、Si的氧化物,得到不同中位粒径的三元材料,然后将同中位粒径的三元材料按比例混合,材料包覆硅酸锂,得到最终的高循环与结构稳定的镍钴锰三元材料。使用不同粒径的前驱体可以实现高材料密度化、高容量化;利用不同离子掺杂,以减少阳离子混排等特点,稳定材料的结构,提高材料的电导率,并改善材料的循环性能,最后对材料包覆硅酸锂,可以在材料的表层形成硅酸锂保护膜,增加材料的电导性与稳定材料的结构。



1. 一种高循环与结构稳定的三元材料制备方法,其特征在于,所述方法包括下述步骤:

S1、准备不同中位粒径的镍钴锰三元材料前驱体,将每种中位粒径的镍钴锰三元材料前驱体与锂源、掺杂化合物进行混合球磨,然后经过烧结、破碎、过筛,最后得到多种不同中位粒径的三元材料;

S2、将得到的多种不同中位粒径的三元材料按比例混合,得到混合三元材料;

S3、将所述混合三元材料加入至去离子水中搅拌,然后滴加硅酸锂水溶液并继续搅拌,反应完成后将得到的浆液进行过滤、蒸干、干燥,最后进行烧结、破碎、过筛得到目标三元材料。

2. 如权利要求1所述高循环与结构稳定的三元材料制备方法,其特征在于,在步骤S1中,将锂源、掺杂化合物与中位粒径 $M\mu\text{m}$ 的镍钴锰三元材料前驱体进行混合球磨,然后经过烧结、破碎、过筛得到三元材料B1;将锂源、掺杂化合物与中位粒径 $N\mu\text{m}$ 的镍钴锰三元材料前驱体进行混合球磨,然后经过烧结、破碎、过筛得到三元材料B2,这里 M 大于 N ;在步骤S2中,将三元材料B1、B2按照5:5~8:2的比例进行混合得到混合三元材料B3。

3. 如权利要求2所述高循环与结构稳定的三元材料制备方法,其特征在于,在制备三元材料B1和B2时,所述镍钴锰三元材料前驱体中摩尔比 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=0.5:0.2:0.3$,锂源与镍钴锰三元材料前驱体的摩尔比 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.01\sim 1.05$,将锂源、掺杂化合物与镍钴锰三元材料前驱体在行星型球磨机中以 $300\text{r}/\text{min}$ 自转速度和 $10\text{r}/\text{min}$ 公转速度进行混料1~3h得到调和粉,烧结时将调和粉以 $1.5\sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 T_1 并恒温1~3h,然后继续以 $1.5\sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 T_2 并恒温8~15h,然后破碎、过筛得到三元材料;其中得到的三元材料B1的中位粒径为 $12\sim 16\mu\text{m}$,得到的三元材料B2的中位粒径为 $5\sim 9\mu\text{m}$ 。

4. 如权利要求3所述高循环与结构稳定的三元材料制备方法,其特征在于, M 为 $12\sim 16\mu\text{m}$, N 为 $5\sim 9\mu\text{m}$,所述掺杂化合物为纳米级材料,中位粒径 $<50\text{nm}$ 。

5. 如权利要求4所述高循环与结构稳定的三元材料制备方法,其特征在于,所述掺杂化合物中为F盐、Co盐、Si的氧化物的混合,其中F盐为 NaF 、 LiF 、 MgF_2 、 CaF_2 中的一种或多种,Co盐为 Co_3O_4 、 CoC_2O_4 、 CoCO_3 、 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 中的一种或多种,Si的氧化物为 $\alpha\text{-SiO}_2$ 、 $\beta\text{-SiO}_2$ 中的一种或两种。

6. 如权利要求3所述高循环与结构稳定的三元材料制备方法,其特征在于,温度 T_1 为 $180\sim 250^\circ\text{C}$, T_2 为 $890\sim 950^\circ\text{C}$ 。

7. 如权利要求1所述高循环与结构稳定的三元材料制备方法,其特征在于,步骤S3滴加的硅酸锂水溶液制备过程如下:

将硅酸盐经阳离子交换树脂得到 SiO_2 溶液,将所述 SiO_2 溶液与氢氧化锂水溶液反应,搅拌20~60min得到硅酸锂稀溶液,然后将得到的硅酸锂稀溶液在 $50\sim 90^\circ\text{C}$ 温度下蒸发浓缩得到浓度为10%~50%的硅酸锂水溶液。

8. 如权利要求7所述高循环与结构稳定的三元材料制备方法,其特征在于,所述硅酸盐为 MgSiO_3 、 K_2SiO_3 、 Na_2SiO_3 中的一种或多种,所述 SiO_2 溶液浓度为2%~5%, SiO_2 溶液中 SiO_2 粒径为1~4nm。

9. 如权利要求1所述高循环与结构稳定的三元材料制备方法,其特征在于,步骤S3具体为:

将所述混合三元材料加入至去离子水中在磁力搅拌器内搅拌5~20min,将硅酸锂溶液

在3~5min时间内用滴管均匀缓慢的加入其中,然后继续磁力搅拌同时加热20~60min,控制水温为60~90℃,再将加热搅拌后的材料倒入布氏漏斗中进行抽滤,抽滤后将材料转入旋转蒸发仪中将材料蒸干,控制水温为70~85℃,再将蒸干的材料取出置于真空干燥箱中100~180℃真空干燥6~12h,烧结时将真空干燥后的材料以1.5~3.5℃/min的速率升温至T3并恒温1~3h,继续以1.5~3.5℃/min的速率升温至T4并恒温4~8h,最后经破碎、过筛后得到目标三元材料。

10. 如权利要求9所述高循环与结构稳定的三元材料制备方法,其特征在于,旋转蒸发仪蒸发水温为70~85℃,温度T3为180~250℃,T4为550~650℃。

一种高循环与结构稳定的三元材料制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂电池正极材料技术领域,尤其涉及一种高循环与结构稳定的三元材料制备方法。

背景技术

[0002] NCM镍钴锰三元材料因具有放电容量大,循环性能好,制造成本低等优点,是目前广泛使用的锂离子电池正极材料,特别是在动力电池中,有着广阔的市场和应用前景。

[0003] 为了进一步满足市场对三元材料的要求,三元材料正朝着高容量、高循环、安全性能高以及结构稳定的方向发展。研究表明:NCM三元材料随着循环次数的增加材料的性能会衰减的越来越快。为了克服这一问题,目前广泛采用对三元材料进行掺杂、包覆的方法来稳定材料的结构,从而提高材料的稳定性能与循环性能。

[0004] 如今市场上主要的NCM523三元材料在常规4.3V的25℃条件下,半电池在1.2C充电倍率和0.25C的放电倍率情况下首次放电容量为168mAh/g,半电池在1.2C充电倍率和1.0C放电倍率下循环,第50圈的容量为153mAh/g,容量保持率为95%左右,这与市场需求还有一定的差距。

发明内容

[0005] 鉴于上述问题,本发明的目的在于提供一种高循环与结构稳定的三元材料制备方法,旨在解决现有NCM523三元材料的容量、循环性能、高温储藏性能较差的技术问题。

[0006] 本发明采用如下技术方案:

[0007] 所述高循环与结构稳定的三元材料制备方法,包括下述步骤:

[0008] S1、准备不同中位粒径的镍钴锰三元材料前驱体,将每种中位粒径的镍钴锰三元材料前驱体与锂源、掺杂化合物进行混合球磨,然后经过烧结、破碎、过筛,最后得到多种不同中位粒径的三元材料;

[0009] S2、将得到的多种不同中位粒径的三元材料按比例混合,得到混合三元材料;

[0010] S3、将所述混合三元材料加入至去离子水中搅拌,然后滴加硅酸锂水溶液并继续搅拌,反应完成后将得到的浆液进行过滤、蒸干、干燥,最后进行烧结、破碎、过筛得到目标三元材料。

[0011] 进一步的,在步骤S1中,将锂源、掺杂化合物与中位粒径M μ m的镍钴锰三元材料前驱体进行混合球磨,然后经过烧结、破碎、过筛得到三元材料B1;将锂源、掺杂化合物与中位粒径N μ m的镍钴锰三元材料前驱体进行混合球磨,然后经过烧结、破碎、过筛得到三元材料B2,这里M大于N;在步骤S2中,将三元材料B1、B2按照5:5~8:2的比例进行混合得到混合三元材料B3。

[0012] 进一步的,在制备三元材料B1和B2时,所述镍钴锰三元材料前驱体中摩尔比Ni:Co:Mn=0.5:0.2:0.3,锂源与镍钴锰三元材料前驱体的摩尔比Li/(Ni+Co+Mn)=1.01~1.05,将锂源、掺杂化合物与镍钴锰三元材料前驱体在行星型球磨机中以300r/min自转速

度和10r/min公转速度进行混料1~3h得到调和粉,烧结时将调和粉以1.5~5°C/min的速率升温至T1并恒温1~3h,然后继续以1.5~5°C/min的速率升温至T2并恒温8~15h,然后破碎、过筛得到三元材料;其中得到的三元材料B1的中位粒径为12~16 μm ,得到的三元材料B2的中位粒径为5~9 μm 。

[0013] 进一步的,M为12~16 μm ,N为5~9 μm ,所述掺杂化合物为纳米级材料,中位粒径<50nm。

[0014] 进一步的,所述掺杂化合物中为F盐、Co盐、Si的氧化物的混合,其中F盐为NaF、LiF、MgF₂、CaF₂中的一种或多种,Co盐为Co₃O₄、CoC₂O₄、CoCO₃、Co(OH)₃中的一种或多种,Si的氧化物为 α -SiO₂、 β -SiO₂中的一种或两种。

[0015] 进一步的,温度T1为180~250°C,T2为890~950°C。

[0016] 进一步的,步骤S3滴加的硅酸锂水溶液制备过程如下:

[0017] 将硅酸盐经阳离子交换树脂得到SiO₂溶液,将所述SiO₂溶液与氢氧化锂水溶液反应,搅拌20~60min得到硅酸锂稀溶液,然后将得到的硅酸锂稀溶液在50~90°C温度下蒸发浓缩得到浓度为10%~50%的硅酸锂水溶液。

[0018] 进一步的,所述硅酸盐为MgSiO₃、K₂SiO₃、Na₂SiO₃中的一种或多种,所述SiO₂溶液浓度为2%~5%,SiO₂溶液中SiO₂粒径为1~4nm。

[0019] 进一步的,步骤S3具体为:

[0020] 将所述混合三元材料加入至去离子水中在磁力搅拌器内搅拌5~20min,将硅酸锂溶液在3~5min时间内用滴管均匀缓慢的加入其中,然后继续磁力搅拌同时加热20~60min,控制水温为60~90°C,再将加热搅拌后的材料倒入布氏漏斗中进行抽滤,抽滤后将材料转入旋转蒸发仪中将材料蒸干,控制水温为70~85°C,再将蒸干的材料取出置于真空干燥箱中100~180°C真空干燥6~12h,烧结时将真空干燥后的材料以1.5~3.5°C/min的速率升温至T3并恒温1~3h,继续以1.5~3.5°C/min的速率升温至T4并恒温4~8h,最后经破碎、过筛后得到目标三元材料。

[0021] 进一步的,旋转蒸发仪蒸发水温为70~85°C,温度T3为180~250°C,T4为550~650°C。

[0022] 本发明的有益效果是:本发明使用不同粒径的镍钴锰三元材料前驱体与分别与锂源混合,且掺杂F盐、Co盐、Si的氧化物,实现高密度化、高容量化;利用不同离子掺杂,以减少阳离子混排等特点,稳定材料的结构,提高材料的电导率,并改善材料的循环性能,并且在涂布时浆体不至于形成果冻状,改善涂布工艺与材料的性能;最后对材料包覆硅酸锂,可以在材料的表层形成硅酸锂保护膜,增加材料的电导性与稳定材料的结构。改性后三元材料的容量、循环性能、高温储藏性能等均有较大提升,并且制作工艺简单,易于加工。

附图说明

[0023] 图1是本发明是高循环与结构稳定的三元材料制备方法的流程图;

[0024] 图2是实施例一所得三元材料的电镜照片图;

[0025] 图3是实施例一、实施例二和对比例一所制备的三元材料制备的扣式电池在4.3V的电压下循环次数与放电容量的关系图。

具体实施方式

[0026] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0027] 如图1所示,本发明提供的高循环与结构稳定的三元材料制备方法,包括下述步骤:

[0028] S1、准备不同中位粒径的镍钴锰三元材料前驱体,将每种中位粒径的镍钴锰三元材料前驱体与锂源、掺杂化合物进行混合球磨,然后经过烧结、破碎、过筛,最后得到多种不同中位粒径的三元材料;

[0029] S2、将得到的多种不同中位粒径的三元材料按比例混合,得到混合三元材料;

[0030] S3、将所述混合三元材料加入至去离子水中搅拌,然后滴加硅酸锂水溶液并继续搅拌,反应完成后将得到的浆液进行过滤、蒸干、干燥,最后进行烧结、破碎、过筛得到目标三元材料。

[0031] 本发明首先准备多种不同中位粒径的镍钴锰三元材料前驱体,然后将这些三元材料前驱体中均加入锂源和掺杂化合物,经过球磨、烧结、破碎、过筛得到多种不同中位粒径的三元材料。然后将这些不同中位粒径的三元材料按照一定比例混合得到混合三元材料,最后对混合三元材料进行湿法包覆硅酸锂,从而获得性能更为优越的NCM523正极材料。

[0032] 由于混合三元材料中是由不同中位粒径的镍钴锰三元材料混合得到,大颗粒三元材料的间隙中可以填充小颗粒三元材料,使得混合三元材料更密实,最终制得的锂电池的容量更高。而且前驱体掺杂F盐、Co盐、Si的氧化物,形成Me-F键和Si-O键,以减少阳离子混排等特点,稳定材料的结构,提高材料的电导率,并改善材料的循环性能。最后还对材料包覆硅酸锂,可以在材料的表层形成硅酸锂保护膜,增加材料的电导性与稳定材料的结构。

[0033] 一般情况下,可以选用两种中位粒径的镍钴锰三元材料前驱体与锂源、掺杂化合物混合,得到两种中位粒径三元材料B1和B2。实际也可以根据需求选择三种或者更多的中位粒径的镍钴锰三元材料前驱体,得到三种或更多的中位粒径的三元材料,这都在本发明的保护范围之内。

[0034] 步骤S1中,将锂源、镍钴锰三元材料前驱体和掺杂化合物混合时, $Li/Me=1.01\sim 1.05$,即 $Li/(Ni+Co+Mn)=1.01\sim 1.05$,镍钴锰三元材料前驱体中 $Ni:Co:Mn=0.5:0.2:0.3$ 。两种中位粒径的镍钴锰三元材料前驱体中,一种中位粒径为 $12\sim 16\mu m$,另一种中位粒径为 $5\sim 9\mu m$ 。最后得到的三元材料B1的中位粒径为 $12\sim 16\mu m$,得到的三元材料B2的中位粒径为 $5\sim 9\mu m$ 。

[0035] 为了说明本发明所述的技术方案,下面通过具体实施例来进行说明。

[0036] 实施例一:

[0037] 选择中位粒径为 $15\mu m$ 的 $Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}(OH)_2$,按 $Li/Me=1.03$,称取 $Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}(OH)_2$ 、 Li_2CO_3 和掺杂化合物,掺杂化合物中F元素的掺杂量为1500ppm,Si元素的掺杂量为1500ppm,Co元素的掺杂量为12000ppm。将它们球磨混合2h后置于焙烧炉中,在空气气氛中 $910^\circ C$ 焙烧10h,将焙烧后的产物粉碎过筛后,得到 D_{50} 为 $14.0\mu m$ 的NCM523三元材料。

[0038] 选择中位粒径为 $6\mu m$ 的 $Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}(OH)_2$,按 $Li/Me=1.03$,称取 $Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}$

(OH)₂、Li₂CO₃和掺杂化合物,掺杂化合物中F元素的掺杂量为1500ppm;Si元素的掺杂量为1500ppm,Co元素的掺杂量为12000ppm。将它们球磨混合2h,在空气气氛中900℃焙烧10h;将焙烧后的产物粉碎过筛后,得到D₅₀为8.0μm的NCM523三元材料。

[0039] 将D₅₀=14.0μm和D₅₀=8.0μm的两种三元材料按照质量比为7:3的比例称量后混合均匀,取混合料300g加入200g去离子水中置于磁力搅拌器上搅拌15min再用滴管将配置好的浓度为25%的硅酸锂溶液在3min时间均匀加入其中,然后开始边磁力搅拌边加热,搅拌时间为30min,水温为70℃。

[0040] 将磁力搅拌器上的材料倒入布氏漏斗中抽滤20min,然后将抽滤后的材料导入旋转蒸发仪中80℃水温蒸干,将蒸干后的材料置于真空干燥箱中120℃真空干燥10h。再将真空干燥后的材料放入箱式炉中,最后将真空干燥后的材料以3℃/min升温至220℃恒温2h,再以2℃/min升温至600℃恒温5h进行煅烧,经破碎、过筛后得到D₅₀为12.2μm的NCM523三元材料。其电镜照片如图2所示。

[0041] 实施例二:

[0042] 选择中位粒径为15μm的Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}(OH)₂,按照Li/Me=1.03,称取Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂、Li₂CO₃和掺杂化合物,掺杂化合物中F元素的掺杂量为2000ppm;Si元素的掺杂量为2000ppm。将它们球磨混合3h后置于焙烧炉中,在空气气氛中930℃焙烧10h;将焙烧后的产物粉碎过筛后,得到D₅₀为14.0μm的NCM523三元材料。

[0043] 选择中位粒径为6μm的Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}(OH)₂,按照Li/Me=1.03,称取Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}(OH)₂、Li₂CO₃和各掺杂元素的来源化合物,其中F元素的掺杂量为2000ppm;Si元素的掺杂量为2000ppm,Co元素的掺杂量为12000ppm。将它们球磨混合3h后置于焙烧炉中,在空气气氛中920℃焙烧10h;将焙烧后的产物粉碎过筛后,得到D₅₀为8.0μm的NCM523三元材料。

[0044] 将D₅₀=14.0μm和D₅₀=8.0μm的材料按照质量比为6:4的比例混合均匀,取混合料300g加入200g去离子水中置于磁力搅拌器上搅拌15min再用滴管将配置好的浓度为25%的硅酸锂溶液在3min时间均匀加入其中,然后开始边磁力搅拌边加热,搅拌时间为20min,水温为80℃。

[0045] 将磁力搅拌器上的材料倒入布氏漏斗中抽滤20min,然后将抽滤后的材料导入旋转蒸发仪中80℃水温蒸干,将蒸干后的材料置于真空干燥箱中150℃真空干燥6h。再将真空干燥后的材料放入箱式炉中以3℃/min升温至220℃恒温2h,再以2℃/min升温至700℃恒温5h进行煅烧,经破碎、过筛后得到D₅₀为11.6μm的NCM523三元材料。

[0046] 对比例一:

[0047] 选择15μm的Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}(OH)₂和6μm的Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}(OH)₂两者的质量比为7:3,和Li₂CO₃按照Li/Me=1.03球磨混合3h。置于焙烧炉中,在干燥空气气氛中920℃焙烧10h;将焙烧后的产物粉碎过筛后,得到D₅₀为12.2μm的NCM523三元材料。

[0048] 将上述实施例一、实施例二以及对比例一最终制备得到的NCM523三元材料按照下述方法对所得材料进行电化学性能进行测试:以NCM523三元材料为正极活性物质,锂片为负极,组装扣式电池。正极片中m(活性物质):m(乙炔黑):m(PVDF)=8:1:1,采用蓝电测试系统进行测试,充放电电压为2.7~4.3V,在25℃环境下进行循环性能测试。实施例一、实施例二和对比例一所制备的三元材料制备的扣式电池在4.3V的电压下循环次数与放电容量的关系图如图3所示。

[0049] 实施例一中,电池在1.2C充电倍率和0.25C放电倍率下首次放电容量可达到171.1mAh/g,首次充放电效率达到87%,在1.2C充电倍率和1.0C放电倍率下循环,第50圈的放电容量为156.8mAh/g,容量保持率为96.9%,循环性能有着明显的提升。

[0050] 实施例一中,电池在1.2C充电倍率和0.25C放电倍率下首次放电容量可达到170.8mAh/g,首次充放电效率达到87.1%,在1.2C充电倍率和1.0C放电倍率下循环,第50圈的放电容量为156.6mAh/g,容量保持率为97.0%,循环性能有着明显的提升。

[0051] 对比例一中,电池在1.2C充电倍率和0.25C放电倍率下首次放电容量可达到168.3mAh/g,首次充放电效率达到86.2%,在1.2C充电倍率和1.0C放电倍率下循环,第50圈的放电容量为152.2mAh/g,容量保持率为94.6%,循环性能较差。

[0052] 从附图3以及实施例一、实施例二、对比例一的试验结果来看,两个实施例的前驱体采用了F盐、Co盐、Si的氧化物的掺杂,而对比例一并未掺杂,掺杂后可明显改善材料的循环性能。另外实施例一、实施例二、对比例一均采用了两种中位粒径的镍钴锰三元材料前驱体制备三元材料,而且最后得到的NCM523三元材料首次放电容量以及首次充放电效率都很高,有利于提高电池容量。

[0053] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

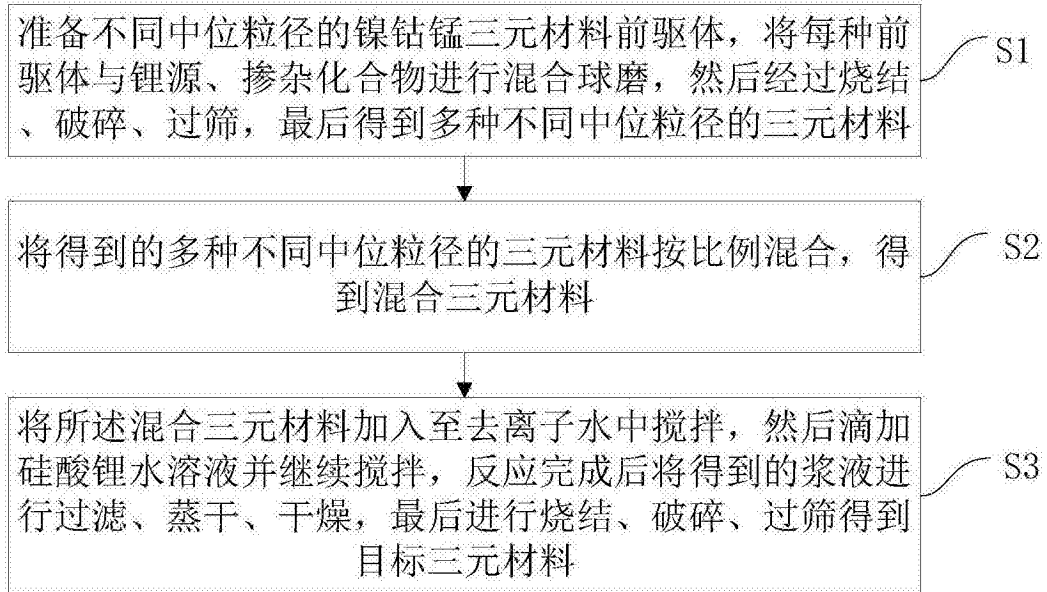


图1

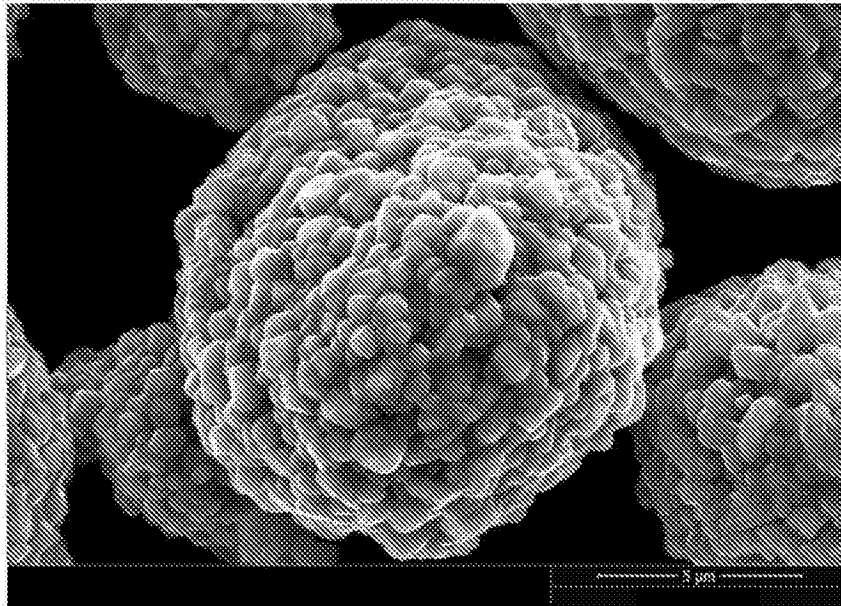


图2

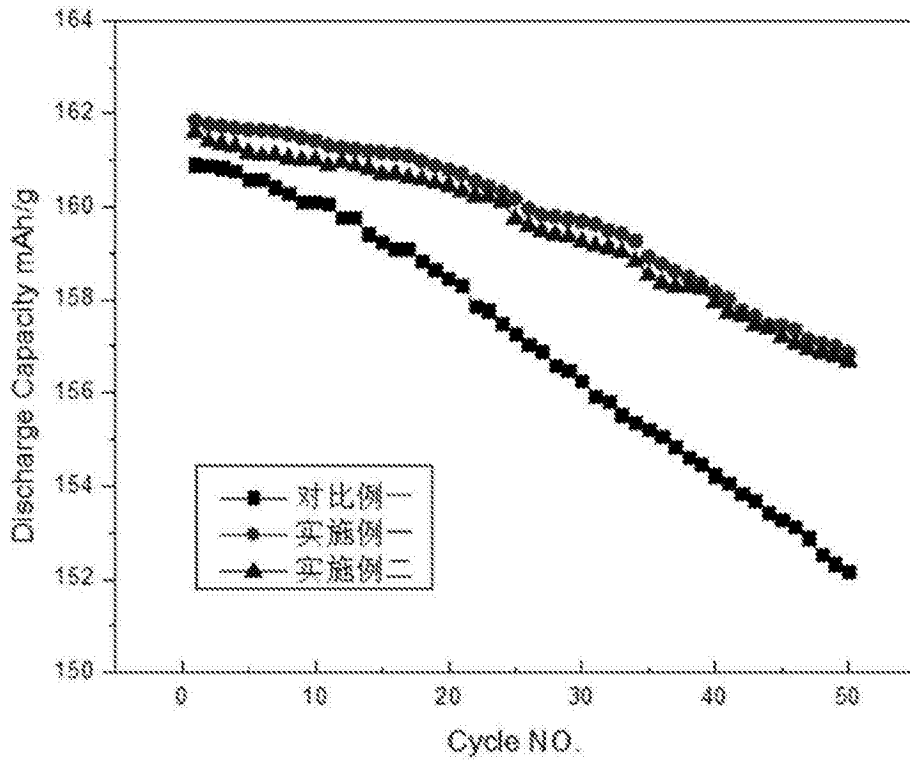


图3