



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111916693 B

(45) 授权公告日 2022.05.20

(21) 申请号 202010594041.3

H01M 4/60 (2006.01)

(22) 申请日 2020.06.28

H01M 10/0525 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 111916693 A

(56) 对比文件

CN 106207130 A, 2016.12.07

CN 105140492 A, 2015.12.09

(43) 申请公布日 2020.11.10

CN 110429269 A, 2019.11.08

(73) 专利权人 南昌大学

JP 2014096238 A, 2014.05.22

地址 330031 江西省南昌市红谷滩新区学府大道999号

CN 109728262 A, 2019.05.07

CN 110676449 A, 2020.01.10

(72) 发明人 谭龙 袁安 邓颜 冯如茜

蔡厚雪 符雯雯 汤昊 孙润光

US 2012064406 A1, 2012.03.15

US 2016141607 A1, 2016.05.19

(74) 专利代理机构 南昌新天下专利商标代理有限公司 36115

专利代理师 施秀瑾

CN 107221645 A, 2017.09.29

WO 2017000741 A1, 2017.01.05

WO 2006070977 A1, 2006.07.06

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

CN 108321366 A, 2018.07.24

CN 108281638 A, 2018.07.13

CN 106602009 A, 2017.04.26

CN 110518210 A, 2019.11.29

审查员 黄安然

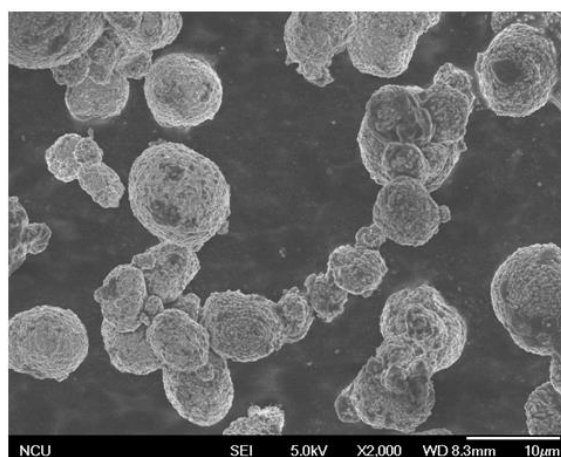
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种制备有机物包覆高镍正极材料的方法

(57) 摘要

一种制备有机物包覆高镍正极材料的方法,属于锂离子电池技术领域。将一定质量的有机酸溶解在有机溶剂中,所得溶液与化学式为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{(1-x-y)}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0.65 \leq x < 1, 0 < y < 0.35$)的高镍正极材料在常温至 55°C 搅拌混合30 min-300 min后,经过滤、有机溶剂多次洗涤以及干燥得到有机酸包覆的高镍正极材料。本发明具有工艺简单,成本低的优点,且所制备的有机物包覆高镍正极材料具有高比容量、良好的首次库伦效率以及优异的循环性能,适用于锂离子动力电池。



1. 一种制备有机物包覆高镍正极材料的方法,其特征在于,将一定质量的有机酸溶解在有机溶剂中,所得溶液与化学式为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{(1-x-y)}\text{Mn}_y\text{O}_2$, $0.65 \leq x < 1$, $0 < y < 0.35$ 的高镍正极材料在常温至 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌混合 30 min - 300 min 后,经过滤、有机溶剂多次洗涤、干燥得到有机酸包覆的高镍正极材料。

2. 根据权利要求1所述的一种制备有机物包覆高镍正极材料的方法,其特征在于,所述有机酸为苹果酸、酒石酸或海藻酸中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的一种制备有机物包覆高镍正极材料的方法,其特征在于,所述的溶剂为无水乙醇、异丙醇或乙二醇中的一种或多种。

4. 根据权利要求1所述的一种制备有机物包覆高镍正极材料的方法,其特征在于,所述的有机酸溶液浓度为 0.02 mol/L - 2 mol/L 。

5. 根据权利要求1或4所述的一种制备有机物包覆高镍正极材料的方法,其特征在于,所述的有机酸溶液浓度为 0.8 mol/L - 1.2 mol/L 。

一种制备有机物包覆高镍正极材料的方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池电极材料技术领域,涉及制备锂离子电池正极材料的方法。

背景技术

[0002] 当今社会,锂离子电池因具有优异的储能及供电特性,被广泛应用于手机、笔记本电脑、电动工具、电动自行车以及电动汽车等各个领域,极大的方便了人们的生活。现阶段,科研工作者正致力于提高锂离子电池的能量密度,使其能更好的服务大众。从锂离子电池工作机理来看,其能量密度主要决定于其所用电极材料的比容量。因此,不断提升电极材料比容量以及开发新的高比容量正极材料成为当务之急。在此背景下,高镍正极材料因具有较高的可获得容量,成为科研工作者的重点研究对象。然而,该类型材料普遍存在循环稳定性的问题需要去克服。

[0003] 从已报道的研究结果可知,主要可通过表面包覆或离子掺杂去稳定高镍正极材料的稳定性。以表面包覆为例,该技术可以减少电极材料与电解液发生反应副反应,从而提升材料的电化学性能稳定性;常用的包覆材料包括金属氧化物(Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 等),含锂化合物(Li_3PO_4 , Li_2ZrO_3 , Li_2SiO_3 等)以及导电聚合物(聚苯胺等)。例如,Wang等(*Electrochimica Acta* 222 (2016) 806-813)以 Li_2SiO_3 为包覆材料有效增强了高镍 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 材料的循环性能以及倍率性能。尽管如此,以上所述包覆工艺需要涉及到二次高温处理或者较繁琐的处理过程,工艺复杂,且大部分情况下会损失一些容量以及降低首次库伦效率。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种制备有机物包覆高镍正极材料的方法,所制备的高镍正极材料具有比容量高、循环性能好以及成本低廉等特点。

[0005] 为实现上述目的,本发明采用以下技术方案。

[0006] 本发明所述的一种制备有机物包覆高镍正极材料的方法,其特征在于,将一定质量的有机酸溶解在有机溶剂中,所得溶液与化学式为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{(1-x-y)}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0.65 \leq x < 1, 0 < y < 0.35$)的高镍正极材料在常温至 55°C 搅拌混合30 min-300 min(优选60-120 min)后,经过滤、有机溶剂多次洗涤以及干燥得到有机酸包覆的高镍正极材料。

[0007] 所述有机酸为苹果酸、酒石酸或海藻酸中的一种或多种,优选酒石酸。

[0008] 所述的溶剂为无水乙醇、异丙醇或乙二醇中的一种或多种,优选乙醇。

[0009] 所述的有机酸溶液浓度为0.02 mol/L-2 mol/L,优选0.8 mol/L-1.2 mol/L。

[0010] 相比于现有技术,本发明的有益效果如下。

[0011] (1) 本发明首次实现了以小分子有机物对高镍材料进行表面包覆,可同时提高材料在不同电流密度下的首次效率和循环稳定性,适用于高能量密度锂离子电池。

[0012] (2) 本发明所采用的包覆技术,工艺简单且无需高温热处理,易于产业化并降低商

业化产品价格。

附图说明

[0013] 图1为本发明实施例1所制备的酒石酸包覆高镍正极材料的扫描电镜图片。

具体实施方式

[0014] 实施例1。

[0015] 准确称取1.5 g酒石酸溶解在10 ml无水乙醇当中,所得溶液与3 g化学式为 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的高镍正极材料在45 °C下搅拌混合3 h进行反应;然后将停止反应的混合液进行过滤,并经无水乙醇多次洗涤后干燥得到酒石酸包覆的 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料,所得样品的扫描电镜图片如图1所示,其表面较暗的位置为酒石酸包覆区域。

[0016] 按质量比为8:1:1将本实施例制备的酒石酸包覆 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料与导电炭黑、PVDF加入一定量的NMP混合搅拌成泥浆状;然后将其均匀涂覆在铝箔表面,并在80 °C下干燥1 h;接着再放入真空干燥箱内于120 °C下干燥10 h;最后切片,制备成扣式电池,通过电池测试仪进行充放电检测。测试结果如表1所示,表明酒石酸包覆的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料的首次效率和循环性能均优于未包覆样品。

[0017] 实施例2。

[0018] 准确称取1.34 g苹果酸溶解在10 ml无水乙醇当中,所得溶液与3 g化学式为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的高镍正极材料在常温下搅拌混合5 h进行反应;然后将停止反应的混合液进行过滤,并经无水乙醇多次洗涤后干燥得到苹果酸包覆的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料。

[0019] 按质量比为8:1:1将本实施例制备的苹果酸包覆 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料与导电炭黑、PVDF加入一定量的NMP中混合搅拌成泥浆状;然后将其均匀涂覆在铝箔表面,并在80 °C下干燥1 h;接着再放入真空干燥箱内于120 °C下干燥10 h;最后切片,制备成扣式电池,通过电池测试仪进行充放电检测。测试结果如表1所示,表明苹果酸包覆的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料的首次效率和循环性能均优于未包覆样品。

[0020] 实施例3。

[0021] 准确称取1.5 g酒石酸溶解在10 ml无水乙醇当中,所得溶液3 g与化学式为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的高镍正极材料在45 °C下搅拌混合3 h进行反应;然后将停止反应的混合液进行过滤,并经无水乙醇多次洗涤后干燥得到酒石酸包覆的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料。

[0022] 按质量比为8:1:1将本实施例制备的酒石酸包覆 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料与导电炭黑、PVDF加入一定量的NMP中混合搅拌成泥浆状;然后将其均匀涂覆在铝箔表面,并在80 °C下干燥1 h;接着再放入真空干燥箱内于120 °C下干燥10 h;最后切片,制备成扣式电池,通过电池测试仪进行充放电检测。测试结果如表1所示,表明酒石酸包覆的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料的首次效率和循环性能均优于未包覆样品。

[0023] 实施例4。

[0024] 准确称取4 g海藻酸溶解在10 ml无水乙醇当中,所得溶液与3 g化学式为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的高镍正极材料在常温下搅拌混合5 h进行反应;然后将停止反应的混

合液进行过滤,并经异丙醇多次洗涤后干燥得到海藻酸包覆的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料。

[0025] 按质量比为8:1:1将本实施例制备的海藻酸包覆 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料与导电炭黑、PVDF加入一定量的NMP中混合搅拌成泥浆状;然后将其均匀涂覆在铝箔表面,并在80 °C下干燥1 h;接着再放入真空干燥箱内于120 °C下干燥10 h;最后切片,制备成扣式电池,通过电池测试仪进行充放电检测。测试结果如表1所示,表明海藻酸包覆的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料的首次效率和循环性能均优于未包覆样品。

[0026] 实施例5。

[0027] 准确称取1.34 g苹果酸溶解在10 ml无水乙醇当中,所得溶液与3 g化学式为 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的高镍正极材料在常温下搅拌混合8 h进行反应;然后将停止反应的混合液进行过滤,并经无水乙醇多次洗涤后干燥得到苹果酸包覆的 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料。

[0028] 按质量比为8:1:1将本实施例制备的苹果酸包覆 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料与导电炭黑、PVDF加入一定量的NMP中混合搅拌成泥浆状;然后将其均匀涂覆在铝箔表面,并在80°C下干燥1h;接着再放入真空干燥箱内于120°C下干燥10h;最后切片,制备成扣式电池,通过电池测试仪进行充放电检测。测试结果如表1所示,表明苹果酸包覆的 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料的首次效率和循环性能均优于未包覆样品。

[0029] 实施例6。

[0030] 准确称取1.5 g酒石酸溶解在10 ml无水乙醇当中,所得溶液与3 g化学式为 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ 的高镍正极材料在45 °C下搅拌混合8 h进行反应;然后将停止反应的混合液进行过滤,并经无水乙醇多次洗涤后干燥得到酒石酸包覆的 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ 正极材料。

[0031] 按质量比为8:1:1将本实施例制备的酒石酸包覆 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ 正极材料与导电炭黑、PVDF加入一定量的NMP中混合搅拌成泥浆状;然后将其均匀涂覆在铝箔表面,并在80 °C下干燥1 h;接着再放入真空干燥箱内于120 °C下干燥10 h;最后切片,制备成扣式电池,通过电池测试仪进行充放电检测。测试结果如表1所示,表明酒石酸包覆的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料的首次效率和循环性能均优于未包覆样品。

[0032] 表1. 各实施例中包覆的高镍正极材料和各对比样品的充放电性能测试结果

[0033]

	电流密度 (mA/g)	首次放电比容量 (mAh/g)	40 mA/g测试首次库伦效率 (%)	100次循环后容量保持率 (%)
未包覆对比样	40 (200)	190.2 (175.3)	85.6	90.5 (88.5)
实施例1	40 (200)	193.3 (179.0)	88.5	92.2 (91.9)
未包覆对比样	40 (200)	195.3 (180.2)	83.5	90.2 (86.1)
实施例2	40 (200)	202.9 (190.2)	87.2	92.4 (89.7)
未包覆对比样	40 (200)	195.3 (180.2)	83.5	90.2 (86.1)
实施例3	40 (200)	202.5 (189.8)	87.0	92.0 (89.0)
未包覆对比样	40 (200)	195.3 (180.2)	83.5	90.2 (86.1)
实施例4	40 (200)	201.0 (187.7)	86.3	91.8 (88.7)
未包覆对比样	40 (200)	190.2 (175.3)	85.6	90.5 (88.5)
实施例5	40 (200)	192.9 (178.5)	86.8	92.5 (90.8)
未包覆对比样	40 (200)	184.7 (171.2)	85.8	90.3 (89.7)
实施例6	40 (200)	201.4 (186.4)	86.3	92.6 (91.2)

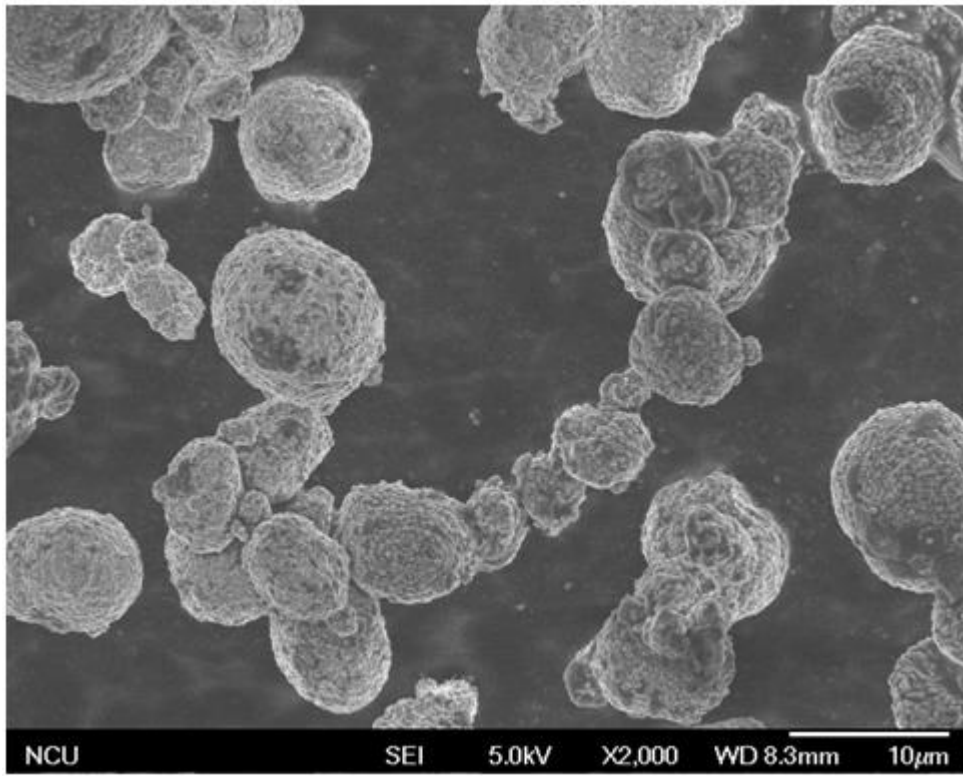


图1