



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107302087 B

(45)授权公告日 2019.10.11

(21)申请号 201710624969.X

H01M 4/505(2010.01)

(22)申请日 2017.07.27

H01M 4/525(2010.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

H01M 10/0525(2010.01)

申请公布号 CN 107302087 A

(56)对比文件

(43)申请公布日 2017.10.27

CN 101820063 A,2010.09.01,

(73)专利权人 格林美(无锡)能源材料有限公司

CN 103107337 A,2013.05.15,

地址 214142 江苏省无锡市新吴区硕放镇

CN 105355911 A,2016.02.24,

振发路235号

CN 103326018 A,2013.09.25,

专利权人 格林美股份有限公司

审查员 朱科

(72)发明人 徐世国 惠科石 周晓燕 胡明慧

(74)专利代理机构 北京双收知识产权代理有限公司

11241

代理人 曾晓芒

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

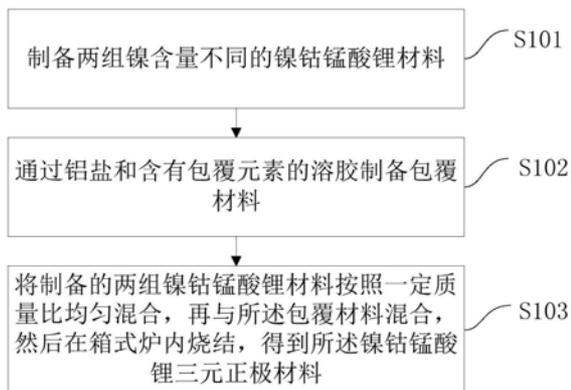
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种锂电池镍钴锰酸锂三元正极材料及其制备方法

(57)摘要

本发明适用于锂电池正极材料领域,提供一种锂电池镍钴锰酸锂三元正极材料及其制备方法,所述方法包括:制备两组镍含量不同的镍钴锰酸锂材料;通过铝盐和含有包覆元素的溶胶制备包覆材料;将制备的两组镍钴锰酸锂材料按照一定质量比均匀混合,再与所述包覆材料混合,然后在箱式炉内烧结,得到所述镍钴锰酸锂三元正极材料。本发明通过将不同镍含量的镍钴锰酸锂材料混合,可以提高材料比容量,并且将含有Zr、Mg、Ti、Ce、La、Nb、Ba、V、Ni、Co、Mn、Al中至少一种元素的包覆材料均匀包覆于材料表面以提高循环性能。本发明制作工艺简单,可以保证产品性能优异且稳定。



1. 一种锂电池镍钴锰酸锂三元正极材料的制备方法,其特征在于,所述方法包括下述步骤:

制备两组镍含量不同的镍钴锰酸锂材料;

通过铝盐和含有包覆元素的溶胶制备包覆材料;

将制备的两组镍钴锰酸锂材料按照一定质量比均匀混合,再与上述包覆材料混合,然后在箱式炉内烧结,得到所述镍钴锰酸锂三元正极材料;

其中,所述通过铝盐和含有包覆元素的溶胶制备包覆材料步骤,具体包括:

将铝盐与含有包覆元素的溶胶混合0.5~3h后干燥5~10h,然后将干燥后所得产物在150~750°C温度范围内焙烧1~10h,制备得到包覆材料;

其中,所述将制备的两组镍钴锰酸锂材料按照一定质量比均匀混合,再与上述包覆材料混合,然后在箱式炉内烧结,得到所述镍钴锰酸锂三元正极材料步骤,具体包括:

将制备的两组镍钴锰酸锂材料质量比1:1至9:1均匀混合0.5~2h后,再按照0.1~1%的质量比添加上述包覆材料并均匀混合0.5~3h,然后在箱式炉内烧结3~10h,制备出所述镍钴锰酸锂三元正极材料。

2. 如权利要求1所述锂电池镍钴锰酸锂三元正极材料的制备方法,其特征在于,制备镍钴锰酸锂材料的步骤具体如下:

将含有镍钴锰的三元前驱体和锂源按照摩尔比 $1.00 \leq \text{Li} : (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn}) \leq 1.10$ 均匀混合,然后在700~950°C温度范围内高温烧结5~20h,并使环境内的氧含量大于20%,然后粉碎过筛制备出镍钴锰酸锂材料;制备的两组镍钴锰酸锂材料分别表示为 $\text{LiNi}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{(1-m-n)}\text{Co}_m\text{Mn}_n\text{O}_2$,这里 $0.4 \leq x+y \leq 0.5$, $x \leq y$, $0.4 \leq m+n \leq 0.5$, $m > n$,且 $m+n \neq x+y$, x 、 y 、 m 、 n 均不为0。

3. 如权利要求2所述锂电池镍钴锰酸锂三元正极材料的制备方法,其特征在于,所述锂源为碳酸锂、氢氧化锂和草酸锂中的至少一种。

4. 如权利要求1所述锂电池镍钴锰酸锂三元正极材料的制备方法,其特征在于,制备的每组镍钴锰酸锂材料的平均粒度 D_{50} 均为4~20 μm 。

5. 如权利要求1所述锂电池镍钴锰酸锂三元正极材料的制备方法,其特征在于,所述包覆元素为Zr、Mg、Ti、Ce、La、Y、Si、Nb、Ba、V、Ni、Co、Mn中的至少一种。

6. 如权利要求1所述锂电池镍钴锰酸锂三元正极材料的制备方法,其特征在于,制备包覆材料过程中的干燥温度为50~300°C,箱式炉内烧结的烧结温度为200~700°C。

7. 一种锂电池镍钴锰酸锂三元正极材料,其特征在于,采用如权利要求1-6任一项所述方法制得。

一种锂电池镍钴锰酸锂三元正极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂电池正极材料技术领域,尤其涉及一种锂电池镍钴锰酸锂三元正极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 目前,二次锂电池已广泛用于3C数码和电动汽车领域,然而对于由能量密度为150-200Wh/Kg的二次锂电池组成的电池组而言,其释放的能量仍不能满足人们日益增长的需求,开发具有更高比能量的锂电池已成为人们关注的焦点。与钴酸锂相比镍钴锰酸锂三元正极材料具有更高的理论比容量、长寿命,高安全性及低污染等优点,因此,镍钴锰酸锂三元正极材料已成为当下最具发展前景的锂离子二次电池之一。三元正极材料最重要的特征是比容量和循环性能(使用寿命),提高材料中镍含量和表面改性为三元正极材料的主要发展方向。

[0003] 一般而言,三元正极材料中镍含量越高,材料的比容量就越高,但循环稳定性会随着下降。

[0004] 提高三元正极材料的循环稳定性通常有三种方式:(1)降低烧结温度。温度越低,三元正极材料内的锂镍混排效应就越低,材料结构越稳定,循环效率则会升高。但是,温度过低则容易导致烧结不充分,材料表面残留过量的锂盐,影响材料性能发挥。其次,温度过低会导致锂离子活性降低,材料内部出现过多的锂空位,影响材料的首次容量发挥。(2)掺杂惰性元素。已有研究表明:惰性元素(如:Mg、Al等)参与构建三元正极材料整体结构有利于稳定材料层状结构。在三元正极材料充放电过程中,惰性元素不参与氧化还原反应,起到稳定结构,抑制不可逆相变的发生。然而,惰性元素的掺入会引起三元正极材料首次放电容量的降低,该负面效应的产生可能会阻碍其大量运用于三元正极材料中。(3)表面修复。由于三元正极材料表面不可逆相变以及颗粒微裂隙的产生是引起循环性能下降最主要的两个因素。因此,采用表面修复技术在三元正极材料颗粒表面包覆一层均匀的金属氧化物薄膜,该薄膜能够抑制材料表面的不可逆相变,增加锂离子传输通道,并抑制材料与电解液之间的副反应。更重要的是,合理的表面修复技术并不会降低三元正极材料首次放电容量,因而该技术被广泛用于锂电池行业中。

[0005] 因此目前市场上缺乏一种同时具有高比容量和较好循环性能的锂电池三元正极材料。

发明内容

[0006] 鉴于上述问题,本发明的目的在于提供一种锂电池镍钴锰酸锂三元正极材料及其制备方法,旨在解决现有方法制备的锂电池三元正极材料无法同时保证高比容量和较好循环性能的技术问题。

[0007] 一方面,所述锂电池镍钴锰酸锂三元正极材料的制备方法,包括下述步骤:

[0008] 制备两组镍含量不同的镍钴锰酸锂材料;

- [0009] 通过铝盐和含有包覆元素的溶胶制备包覆材料；
- [0010] 将制备的两组镍钴锰酸锂材料按照一定质量比均匀混合，再与上述包覆材料混合，然后在箱式炉内烧结，得到所述镍钴锰酸锂三元正极材料。
- [0011] 进一步的，制备镍钴锰酸锂材料的步骤具体如下：
- [0012] 将含有镍钴锰的三元前驱体和锂源按照摩尔比 $1.00 \leq \text{Li} : (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn}) \leq 1.10$ 均匀混合，然后在 $700 \sim 950^\circ\text{C}$ 温度范围内高温烧结 $5 \sim 20\text{h}$ ，并使环境内的氧含量大于 20% ，然后粉碎过筛制备出镍钴锰酸锂材料；假设制备的两组镍钴锰酸锂材料分别表示为 $\text{LiNi}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{(1-m-n)}\text{Co}_m\text{Mn}_n\text{O}_2$ ，这里 $0.4 \leq x+y \leq 0.5$ ， $x \leq y$ ， $0.4 \leq m+n \leq 0.5$ ， $m > n$ ，且 $m+n \neq x+y$ ， x 、 y 、 m 、 n 均不为 0 。
- [0013] 进一步的，所述通过铝盐和含有包覆元素的溶胶制备包覆材料步骤，具体包括：
- [0014] 将铝盐与含有包覆元素的溶胶混合 $0.5 \sim 3\text{h}$ 后干燥 $5 \sim 10\text{h}$ ，然后将干燥后所得产物在 $150 \sim 750^\circ\text{C}$ 温度范围内焙烧 $1 \sim 10\text{h}$ ，制备得到包覆材料。
- [0015] 进一步的，所述将制备的两组镍钴锰酸锂材料按照一定质量比均匀混合，再与上述包覆材料混合，然后在箱式炉内烧结，得到所述镍钴锰酸锂三元正极材料步骤，具体包括：
- [0016] 将制备的两组镍钴锰酸锂材料质量比 $1:1$ 至 $9:1$ 均匀混合 $0.5 \sim 2\text{h}$ 后，再按照 $0.1 \sim 1\%$ 的质量比添加上述包覆材料并均匀混合 $0.5 \sim 3\text{h}$ ，然后在箱式炉内烧结 $3 \sim 10\text{h}$ ，制备出所述镍钴锰酸锂三元正极材料。
- [0017] 进一步的，所述锂源为碳酸锂、氢氧化锂和草酸锂中的至少一种。
- [0018] 进一步的，制备的每组镍钴锰酸锂材料的平均粒度 D_{50} 均为 $4 \sim 20\mu\text{m}$ 。
- [0019] 进一步的，所述铝盐为氧化铝、氢氧化铝、硝酸铝、碳酸铝中的至少一种。
- [0020] 进一步的，所述包覆元素为 Zr 、 Mg 、 Ti 、 Ce 、 La 、 Y 、 Si 、 Nb 、 Ba 、 V 、 Ni 、 Co 、 Mn 中的至少一种。
- [0021] 进一步的，制备包覆材料过程中的干燥温度为 $50 \sim 300^\circ\text{C}$ ，箱式炉内烧结的烧结温度为 $200 \sim 700^\circ\text{C}$ 。
- [0022] 另一方面，本发明还提供了一种采用上述方法制备得到的锂电池镍钴锰酸锂三元正极材料。
- [0023] 本发明的有益效果是：本发明首先制备两组镍钴锰酸锂材料制品，然后，将上述两种镍钴锰酸锂材料按照一定比例均匀混合，并与含有包覆元素的铝盐混合、煅烧，制备出高容量和高循环型镍钴锰酸锂三元正极材料。本发明采用固相合成法制得的材料结构致密，一次颗粒大小均匀，通过将不同镍含量的镍钴锰酸锂材料混合，可以提高材料比容量；而且包覆材料中含有包覆元素，有利于增加锂离子传输通道，减少循环过程中不可逆相变和颗粒粉化，从而提高材料的首次放电容量和循环性能。

附图说明

- [0024] 图1是本发明实施例提供的锂电池镍钴锰酸锂三元正极材料的制备方法的流程图；
- [0025] 图2是实施例一中最终得到的镍钴锰酸锂三元正极材料扫描电镜照片；
- [0026] 图3是实施例二和对比例一制得成品材料在 $2.75\text{V} \sim 4.3\text{V}$ 和 25°C 、 45°C 条件下，循

环次数与比容量之间的关系图。

具体实施方式

[0027] 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。

[0028] 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。

[0029] 图1示出了本发明提供的锂电池镍钴锰酸锂三元正极材料的制备方法的流程,为了便于说明仅示出了与本发明实施例相关的部分。

[0030] 如图1所示,本提供的锂电池镍钴锰酸锂三元正极材料的制备方法包括下述步骤:

[0031] 步骤S101、制备两组镍含量不同的镍钴锰酸锂材料。

[0032] 在制备镍钴锰酸锂材料过程中,首先将含有镍钴锰的三元前驱体和锂源按照摩尔比 $1.00 \leq \text{Li} : (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn}) \leq 1.10$ 均匀混合,即锂源中的锂元素与镍钴锰三元前驱体中的镍钴锰元素之和的摩尔比在1.00到1.10之间,本步骤中,所述锂为所述锂源为碳酸锂、氢氧化锂和草酸锂中的至少一种;然后在 $700 \sim 950^\circ\text{C}$ 温度范围内高温烧结 $5 \sim 20\text{h}$,并使环境内的氧含量大于20%,然后粉碎过筛制备出镍钴锰酸锂材料。本步骤需要制备两组不同镍含量的镍钴锰酸锂材料A1和A2,制备两组镍钴锰酸锂材料所用的镍钴锰三元前驱体中的镍含量不同,假设制备得到的两组镍钴锰酸锂材料分别表示为 $\text{LiNi}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ (A1) 和 $\text{LiNi}_{(1-m-n)}\text{Co}_m\text{Mn}_n\text{O}_2$ (A2),这里 $0.4 \leq x+y \leq 0.5$, $x \leq y$, $0.4 \leq m+n \leq 0.5$, $m > n$, x, y, m, n 均不为0,这样 $1-x-y \neq 1-m-n$,即 $m+n \neq x+y$ 。

[0033] 最终制备得到的两组镍钴锰酸锂材料的平均粒度 D_{50} 均在 $4 \sim 20\mu\text{m}$ 之间。

[0034] 步骤S102、通过铝盐和含有包覆元素的溶胶制备包覆材料。

[0035] 本步骤中,所述铝盐为氧化铝、氢氧化铝、硝酸铝、碳酸铝中的至少一种,掺杂的包覆元素为Zr、Mg、Ti、Ce、La、Y、Si、Nb、Ba、V、Ni、Co、Mn中的至少一种。具体的,将铝盐与所述包覆元素的溶胶混合 $0.5 \sim 3\text{h}$ 后干燥 $5 \sim 10\text{h}$,干燥温度为 $50 \sim 300^\circ\text{C}$,然后将干燥后所得产物在 $150 \sim 750^\circ\text{C}$ 温度范围内焙烧 $1 \sim 10\text{h}$,制备得到包覆材料。

[0036] 步骤S103、将制备的两组镍钴锰酸锂材料按照一定质量比均匀混合,再与所述包覆材料混合,然后在箱式炉内烧结,得到所述镍钴锰酸锂三元正极材料。

[0037] 本步骤中,制备的两组镍钴锰酸锂材料A1和A2按照质量比1:1至9:1,然后将两组材料均匀混合 $0.5 \sim 2\text{h}$ 后,再按照0.1~1%的质量比添加所述包覆材料并均匀混合 $0.5 \sim 3\text{h}$,即添加的包覆材料占A1、A2总质量的0.1%至1%,然后在箱式炉内烧结 $3 \sim 10\text{h}$,烧结温度为 $200 \sim 700^\circ\text{C}$,最后即可制备出所述镍钴锰酸锂三元正极材料。

[0038] 本发明将两种具有不同镍含量的镍钴锰三元前驱体分别与锂源混合,然后煅烧、粉碎、过筛等步骤,制备得到平均粒度 D_{50} 在 $4 \sim 20\mu\text{m}$ 之间的两种镍钴锰酸锂材料制品;然后,将上述两组材料按照1:1~9:1均匀混合,并与含包覆元素的铝盐混合、煅烧,制备出高容量和高循环型镍钴锰酸锂三元正极材料。本发明通过将不同镍含量的镍钴锰酸锂材料混合,可以提高材料比容量,并且将含有Zr、Mg、Ti、Ce、La、Nb、Ba、V、Ni、Co、Mn、Al中至少一种元素的包覆材料均匀包覆于材料表面以提高循环性能。本发明制作工艺简单,可以保证产品性能优异且稳定。

[0039] 下面具体列举实施例和对比例还进一步说明。

[0040] 实施例一：

[0041] 选择Ni:Co:Mn=50:20:30及平均粒度 $D_{50}=10\mu\text{m}$ 的镍钴锰三元前驱体,按照摩尔比Li:(Ni+Co+Mn)=1.03称取适量氢氧化锂。将镍钴锰前驱体和氢氧化锂置于高速混合机中混合3h后,放置于900℃箱式炉内烧结15h,然后取出样品粉碎过筛获得镍钴锰酸锂材料A1。按照以上步骤,将Ni:Co:Mn=55:25:20及平均粒度 $D_{50}=10\mu\text{m}$ 的镍钴锰前驱体进行900℃烧结,粉碎过筛获得镍钴锰酸锂材料A2。然后,将上述两组镍钴锰酸锂材料按照质量比A1:A2=1:1混合1.5h。

[0042] 按照摩尔比A1:Zr=1:2,将纳米级 Al_2O_3 粉末投入锆溶胶中搅拌1h后放入150℃干燥箱内干燥10h后放入700℃箱式炉内焙烧10h,制备出所需包覆材料。

[0043] 在混合后的镍钴锰酸锂材料中加入制备所得的包覆材料(A1含量为3000ppm),并混合2h后放入450℃箱式炉内焙烧8h。将所得烧结产物过筛除铁,制备出镍钴锰酸锂三元正极材料成品,其扫描电镜照片如图2所示。

[0044] 按照下述方法对所得成品材料进行电化学性能进行测试:以实施例一合成的镍钴锰酸锂材料为正极活性物质,锂片为负极,组装成扣式实验电池。正极片的组成为m(活性物质):m(乙炔黑):m(PVDF)=80:12:8,采用Siken测试系统进行测试,充放电电压为2.75~4.3V,充放电倍率为1.0C,在常温(25℃)环境下进行循环性能测试,25℃时,首次放电比容量可达到173.3mAh/g,首次充放电效率达到89.1%,50th圈循环保持率为97.1%。

[0045] 实施例二：

[0046] 选择Ni:Co:Mn=60:20:20及平均粒度 $D_{50}=15\mu\text{m}$ 的镍钴锰三元前驱体,按照摩尔比Li:(Ni+Co+Mn)=1.07称取适量氢氧化锂。将镍钴锰前驱体和氢氧化锂置于高速混合机中混合3h后,放置于850℃箱式炉内烧结13h,然后取出样品粉碎过筛获得镍钴锰酸锂材料A1。按照以上步骤,将Ni:Co:Mn=55:25:20及平均粒度 $D_{50}=5\mu\text{m}$ 的镍钴锰前驱体进行900℃烧结,粉碎过筛获得镍钴锰酸锂材料A2。然后,将上述两中镍钴锰酸锂产物按照质量比A1:A2=4:1混合1.5h。

[0047] 按照摩尔比A1:Ce=3:1,将纳米级 Al_2O_3 投入锆溶胶中搅拌1h后放入150℃干燥箱内干燥10h后放入600℃箱式炉内焙烧7h,制备出所需包覆材料。

[0048] 混合后的镍钴锰酸锂材料中加入制备所得的包覆材料(A1含量为2000ppm),并混合2h后放入450℃箱式炉内焙烧8h。将所得烧结产物过筛除铁,制备出镍钴锰酸锂三元正极材料成品。

[0049] 扣电的制作和性能测试同实施例一,25℃条件下,上述成品材料首次放电比容量可达到178.7mAh/g,首次充放电效率达到89.7%,50th圈循环保持率为96.8%;45℃条件下,首次放电比容量达到185.4mAh/g,首次充放电效率达到91.3%。

[0050] 对比例一：

[0051] 选择Ni:Co:Mn=60:20:20及平均粒度 D_{50} 分别为 $15\mu\text{m}$ 和 $5\mu\text{m}$ 的镍钴锰三元前驱体,按照摩尔比Li:(Ni+Co+Mn)=1.07称取适量氢氧化锂。将镍钴锰前驱体分别和氢氧化锂置于高速混合机中混合3h后,放置于850℃箱式炉内烧结13h,然后取出样品粉碎过筛,并按照质量比4:1混合1h。其后,在上述混合后的镍钴锰酸锂材料中加入 Al_2O_3 和 CeO_2 粉末(A1为2000ppm,Ce为1000ppm)混合1h后放入600℃箱式炉内焙烧8h,获得最终镍钴锰酸锂三元材

料成品。

[0052] 扣电的制作和性能测试同实施例一,25℃条件下,上述成品材料首次放电比容量可达到176.7mAh/g,首次充放电效率达到84.6%,50th圈循环保持率为92.8%;45℃条件下,首次放电比容量达到184.3mAh/g,首次充放电效率达到89.7%。

[0053] 实施例二和对比例一制得成品材料在2.75V~4.3V和25℃、45℃条件下,循环次数与比容量之间的关系如图3所示。从图3中可知,在25℃、45℃条件下,经过相同循环次数的使用后,实施例二电池的剩余比容量远大于对比例一;另一方面,在电池剩余比容量相同的情况下,实施例二电池可以使用的循环次数远大于对比例一。因此可知,使用本实施例方法制备的锂电池三元正极材料得到的锂电池,同时具有高比容量和较好循环性能。

[0054] 综上,本发明采用固相合成法制得的材料结构致密,一次颗粒大小均匀,有利于增加锂离子传输通道,减少循环过程中不可逆相变和颗粒粉化,从而提高材料的首次放电容量和循环性能。

[0055] 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。

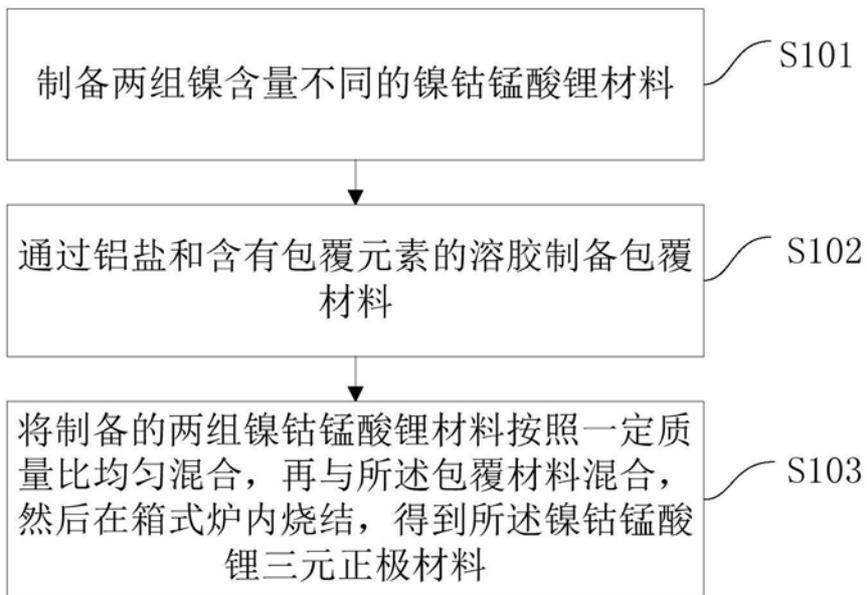


图1

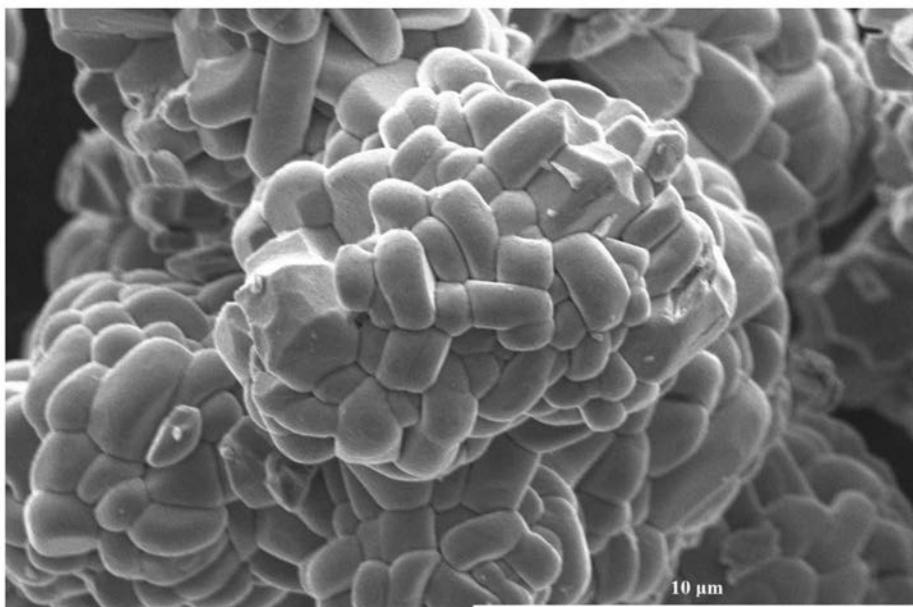


图2

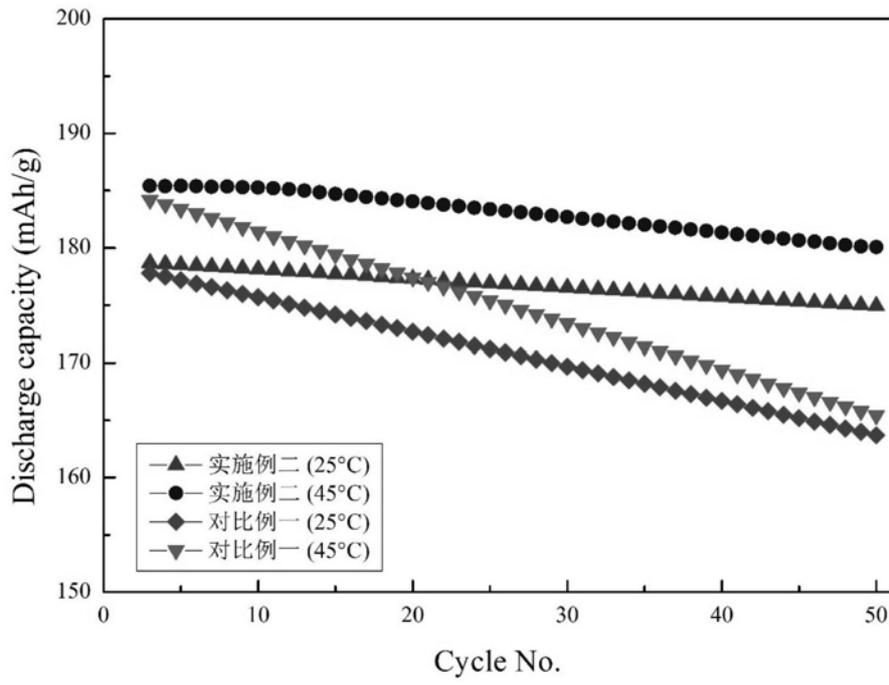


图3