



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102867949 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 30

(21) 申请号 201110188328. 7

审查员 张闵

(22) 申请日 2011. 07. 04

(73) 专利权人 微宏动力系统(湖州)有限公司
地址 313000 浙江省湖州市西凤路 688 号

(72) 发明人 周小平

(51) Int. Cl.

H01M 4/505(2010. 01)

H01M 4/485(2010. 01)

H01M 4/525(2010. 01)

H01M 4/58(2010. 01)

H01M 4/1391(2010. 01)

H01M 4/1397(2010. 01)

(56) 对比文件

CN 1627550 A, 2005. 06. 15,

CN 101908625 A, 2010. 12. 08,

CN 1797822 A, 2006. 07. 05,

CN 101359736 A, 2009. 02. 04,

JP 2011076822 A, 2011. 04. 14,

CN 101038965 A, 2007. 09. 19,

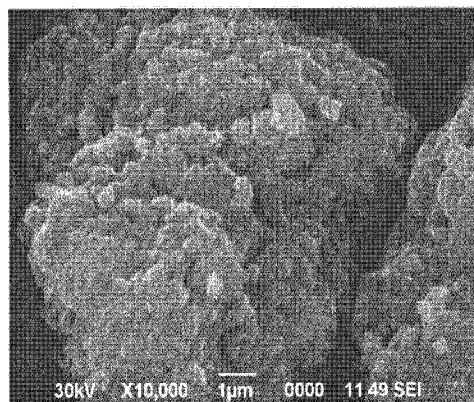
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

锂离子二次电池正极材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种锂离子二次电池正极材料,包括正极活性物质和包覆于正极活性物质表面的、具有锂离子(Li⁺)选择性通过能力的玻璃态物质,玻璃态物质可以为锂硼硅玻璃(Li_xB_ySi_zO_(0.5x+1.5y+2z))。本发明的锂离子二次电池正极材料能使锂离子电池具有良好的循环性能和高温性能,尤其具有良好的高倍率充放电性能和安全性能。



1. 一种锂离子二次电池正极材料,包括正极活性物质和包覆于正极活性物质表面的、具有锂离子 (Li^+) 选择性通过能力的玻璃态物质;所述玻璃态物质为具有 $\text{Li}_x\text{B}_y\text{Si}_z\text{O}_{(0.5x+1.5y+2z)}$ 分子结构的锂硼硅玻璃;所述锂硼硅玻璃在正极材料中的含量为 10 ~ 20.0wt %;所述 $\text{Li}_x\text{B}_y\text{Si}_z\text{O}_{(0.5x+1.5y+2z)}$ 分子结构的锂硼硅玻璃中的 x, y, z 的摩尔比例是 2 : 1 : 1。

2. 根据权利要求 1 的锂离子二次电池正极材料,其特征在于,所述正极活性物质为钴酸锂、镍酸锂、锰酸锂、镍钴酸锂、镍锰酸锂、镍钴锰酸锂或磷酸亚铁锂中的至少一种。

3. 根据权利要求 1-2 任一所述的锂离子二次电池正极材料的制备方法,包括:

a) 将含硅的化合物、含硼的化合物和含锂的化合物加入溶剂中,搅拌制备溶液;

b) 把正极活性物质钴酸锂、镍酸锂、锰酸锂、镍钴酸锂、镍锰酸锂、镍钴锰酸锂或磷酸亚铁锂中的至少一种加入 a) 步骤制得的溶液中搅拌均匀,制得浆状物;

c) 把 b) 步骤中制得的浆状物进行干燥,粉碎,然后焙烧得到所需的正极材料。

4. 根据权利要求 3 的锂离子二次电池正极材料的制备方法,其特征在于, a) 步骤中所述溶剂选自水、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、甘油中的至少一种。

5. 根据权利要求 3 的锂离子二次电池正极材料的制备方法,其特征在于,所述含硅的化合物选自氧化硅的胶体溶液、正硅酸酯、多硅酸酯、硅酸锂、偏硅酸锂、多硅酸锂中的至少一种。

6. 根据权利要求 3 的锂离子二次电池正极材料的制备方法,其特征在于,所述含硼的化合物选自氧化硼、硼酸、硼酸酯、硼酸锂、偏硼酸锂、多硼酸锂中的至少一种。

7. 根据权利要求 3 的锂离子二次电池正极材料的制备方法,其特征在于,所述含锂的化合物选自氧化锂、氢氧化锂、碳酸锂、草酸锂、硝酸锂、醋酸锂和醇锂 ($\text{LiOC}_n\text{H}_{2n+1}$) 中的至少一种。

8. 根据权利要求 3 所述的锂离子二次电池正极材料的制备方法,其特征在于,所述浆状物的干燥采用喷雾干燥。

9. 根据权利要求 3 所述的锂离子二次电池正极材料的制备方法,其特征在于,所述浆状物的干燥是将浆状物放入烘箱进行干燥。

10. 根据权利要求 3 所述的锂离子二次电池正极材料的制备方法,其特征在于, c) 步骤中的焙烧温度为 300 ~ 800°C。

11. 根据权利要求 3 所述的锂离子二次电池正极材料的制备方法,其特征在于, c) 步骤中的焙烧时间为 0.5 ~ 20 小时。

锂离子二次电池正极材料及其制备方法

[0001] 所属领域

[0002] 本发明涉及一种锂离子二次电池正极材料及其制备方法。

背景技术

[0003] 随着电子技术的发展,电子产品逐渐向小型化和高性能化方向发展,给高能二次电池提供了广泛的应用前景,同时也对高能二次电池提出了更高的要求。虽然已经商业化的锂离子电池有较大的能量密度和较长的循环寿命,但是它作为动力电池使用时,在能量密度、循环寿命和安全性方面仍然有待提高。本发明的目的在于提高锂离子电池的使用寿命和安全性能。

[0004] 锂离子电池主要由正极、负极、隔膜和电解液四部分构成。一般电池的循环寿命和安全性也与这四个部分的性质决定的。本发明重点针对正极材料进行改进。一般电池由于正极材料的原因在使用过程中性能下降主要有以下可能原因:

[0005] 1) 正极材料在充放电时由于锂离子从正极材料晶格中迁移出来或从电解液中迁移进正极材料晶格中,导致材料体积收缩和膨胀,经过多次循环后,正极材料晶格被部分破坏,使电池容量降低;

[0006] 2) 电池在充电状态下,电池的正极材料中的过渡金属离子转变为高价化学态,它们具备较强和强的氧化性,而电池的电解液是还原性的有机化合物,这些有机物在电池正极表面发生氧化-还原反应生成水和 CO、CO₂及其它化学物质,造成电池容量降低,在高温时这种氧化还原反应会引起电池的燃烧和爆炸;

[0007] 3) 如果电解液含有微量甚至痕量的醇类物质,醇类是很活泼的有机物,它们与充电状态的正极材料反应生成水和 CO、CO₂,使电池容量降低。

[0008] 针对电极材料的包覆研究,在本领域也有少量的报道,刘会权等在 CN200310112600.9 中公开了一种氧化物包覆的锂离子电池正极材料,用 Al、Mg、Zn、Ca、Sr、La、Ce、V、Ti、Sn 或非金属 Si、B 的氧化物中的至少一种包覆锂离子电池正极材料,这些元素的氧化物熔点都很高,而且它们的氧化物一般都是形成简单的盐或氧化物,容易形成自己的晶体物相,不能形成致密的膜,很难达到有效包覆的目的,也没有锂离子选择通过性,所以在这个专利报道的数据中包覆的正极材料与没有包覆的正极材料在充放电性能和循环寿命中没有体现出明显的差异性。王小兰等在 CN 200810063159.2 中公开了采用 Li₂O · 2B₂O₃对锂离子电池正极活性材料进行包覆的方法,因为 Li₂O · 2B₂O₃实际上属于 Li₂B₄O₇与 Na₂B₄O₇的同一类物质,Na₂B₄O₇很容易吸收水分子,生成 Na₂B₄O₇ · 10H₂O,同样道理 Li₂B₄O₇也容易吸收水分子,给电池极片制备过程中的脱水带来困难,而且 Li₂O · 2B₂O₃包覆一般形成简单化合物 Li₂B₄O₇而不是形成致密的玻璃体化合物,所以也达不到在正极活性材料表面有效包覆的目的,因此在 CN 200810063159.2 专利中报道的数据效果也不明显。

发明内容

[0009] 为了克服上述电池循环寿命短和存在的安全隐患问题,本发明公开了一种锂离子

二次电池正极材料,包括正极活性物质和包覆于正极活性物质表面的、具有锂离子(Li⁺)选择性通过能力的玻璃态物质。

[0010] 本发明中正极活性物质可以选用常见的锂离子电池正极活性物质,通常可以选自钴酸锂、镍酸锂、锰酸锂、镍钴酸锂、镍锰酸锂、镍钴锰酸锂或磷酸亚铁锂中的至少一种。

[0011] 本发明中的具有锂离子(Li⁺)选择性通过能力的玻璃态物质为锂硼硅玻璃。锂硼硅玻璃即含硅、硼和锂的玻璃态物质,是一种复合氧化物即无机聚合物高分子材料。本发明中的锂硼硅玻璃具有如下的分子式:Li_xB_ySi_zO_(0.5x+1.5y+2z)(x > 0, y > 0, z > 0)。锂硼硅玻璃包覆于正极活性物质表面形成具有锂离子选择性通过能力的致密锂硼硅玻璃膜。Li_xB_ySi_zO_(0.5x+1.5y+2z)分子结构的锂硼硅玻璃中的x, y, z为大于零的任意数,可以是自然数和小数。x, y, z的摩尔比例满足:y : z为1 : 1 ~ 10 : 1, x : (y+z)为2 : 1 ~ 1 : 10。在本发明的实施例中x, y, z的摩尔比例优选2 : 2 : 1或2 : 1 : 1。

[0012] 锂硼硅玻璃具有良好的致密性可以有效地阻止电解液与正极材料的直接接触,从而避免发生氧化还原副反应,但是锂离子又可以有效地通过锂硼硅玻璃膜包覆层进行正极材料与电解液之间的锂离子迁移。由于锂硼硅玻璃膜有一定的强度,也可以在一定程度上抑制正极材料晶体(由于在充放电过程中体积变化)的破裂。通过在正极材料表面包覆这样的锂硼硅玻璃膜层,有效地提高电池的循环寿命和安全性能。

[0013] 本发明选用锂硼硅玻璃的原因是基于锂硼硅玻璃具有良好的导锂离子性和很低的软化温度。一般锂硼硅玻璃在350度左右就可以软化或熔化。低的烧制温度可以减少正极材料钴酸锂、锰酸锂、磷酸亚铁锂、镍钴锰酸锂三元材料等与锂硼硅玻璃中组分反应生成硼硅酸钴、硼硅酸锰、硼硅酸铁、硼硅酸镍等相对电化学惰性物质的可能性,使电极材料保持较高的电化学充放电容量。

[0014] 本发明中的锂硼硅玻璃膜在正极材料中的含量为0.5 ~ 20.0wt%,优选的锂硼硅玻璃膜在正极材料中的含量为1 ~ 15.0wt%,更优选的锂硼硅玻璃膜在正极材料中的含量为1.5 ~ 10.0wt%。

[0015] 本发明还提供了一种液相法制备上述锂离子二次电池正极材料的方法,包括:

[0016] a) 将含硅的化合物、含硼的化合物和含锂的化合物加入溶剂中,搅拌得透明溶液;

[0017] b) 把正极活性物质钴酸锂、镍酸锂、锰酸锂、镍钴酸锂、镍锰酸锂、镍钴锰酸锂或磷酸亚铁锂中的至少一种加入a)步骤制得的溶液中搅拌均匀,制得浆状物;

[0018] c) 把b)步骤中制得的浆状物进行干燥,粉碎,然后焙烧得锂硼硅玻璃膜包覆的正极材料。

[0019] 其中,a)步骤中含硅的化合物选自氧化硅的胶体溶液、正硅酸酯、多硅酸酯、硅酸锂、偏硅酸锂、多硅酸锂中的至少一种,但不限于这几种硅的化合物。a)步骤中含硼的化合物选自氧化硼、硼酸、硼酸酯、硼酸锂、偏硼酸锂、多硼酸锂中的至少一种,但不限于这几种硼的化合物。a)步骤中含锂的化合物选自氧化锂、氢氧化锂、碳酸锂、草酸锂、硝酸锂、醋酸锂和醇锂(LiOC_nH_{2n+1})中的至少一种,但不限于这几种锂的化合物。

[0020] 在制备过程中,上述含硅的化合物、含硼的化合物和含锂的化合物溶解在水或有机溶剂中使用,这些化合物在受热时能分解成相应的氧化物。

[0021] a)步骤中使用的溶剂选自水、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、乙二醇、1,2-丙二醇、

1,3-丙二醇、甘油或其它高碳醇中的至少一种。

[0022] c) 步骤中浆状物的干燥可以采用喷雾干燥,或者把浆状物放入烘箱中进行干燥。

[0023] c) 步骤中需要将干燥粉碎后的材料在一定温度下处理得到相应的氧化物。合适的焙烧温度为 300 ~ 800°C,优选的焙烧温度为 350 ~ 600°C,温度太低不能生成锂硼硅玻璃膜,温度太高正极材料中的有效成分会与硼硅的氧化物反应降低正极材料的电化学充放电容量。优选的焙烧时间为 0.5 ~ 20 小时。

[0024] 在本发明的制备锂离子二次电池正极材料的方法中,锂硼硅玻璃的量应控制在一个合适的范围,量太少则无法对正极活性物质形成完整的包覆,材料的性能也得不到明显的提高。量太大,会使正极材料的电化学容量明显下降,而且锂硼硅玻璃层太厚,导致锂离子在锂硼硅玻璃中的迁移速度降低。因此,本发明中非晶态复合氧化物在正极材料中的含量应控制在 0.5 ~ 20.0wt%,优选的锂硼硅玻璃层在正极材料中的含量为 1 ~ 15.0wt%,更优选的锂硼硅玻璃层在正极材料中的含量为 1.5 ~ 10.0wt%。

[0025] 本发明的锂离子二次电池正极材料具有如下优点:能使锂离子电池具有良好的循环性能和高温性能,尤其具有良好的高倍率充放电性能和安全性能。本发明提供的锂离子二次电池正极材料的制备方法简单,成本较低,易于产业化。

附图说明

[0026] 图 1、为实施例一中没有包覆的三元镍钴锰酸锂材料的 SEM 图;

[0027] 图 2、为实施例一中包覆锂硼硅玻璃的三元镍钴锰酸锂材料的 SEM 图

[0028] 图 3、为 1# 和 2# 电池在第一种测试方案中的循环性能图。第一种测试方案:以 75A 的电流充电至 4.2V(标称容量为 14Ah 的单体电池),再以 75A 电流放电至 2.8V。1# 为没有包覆锂硼硅玻璃的三元镍钴锰酸锂电池,2# 为包覆锂硼硅玻璃的三元镍钴锰酸锂电池 1,3# 为包覆锂硼硅玻璃的三元镍钴锰酸锂电池 2。

[0029] 图 4、为 1# 和 2# 电池在第二种测试方案中的循环性能图。第二种测试方案:以 90A 的电流充电至 4.6V(标称容量为 14Ah 的单体电池),再以 90A 电流放电至 2.8V。1# 为没有包覆锂硼硅玻璃的三元镍钴锰酸锂电池,2# 为包覆锂硼硅玻璃的三元镍钴锰酸锂电池。

[0030] 图 5、为实施例三中没有包覆的锰酸锂材料的 SEM 图;

[0031] 图 6、为实施例三中包覆锂硼硅玻璃的锰酸锂材料的 SEM 图;

[0032] 图 7、为实施例四中没有包覆的锰酸锂材料的 SEM 图;

[0033] 图 8、为实施例四中包覆锂硼硅玻璃的锰酸锂材料的 SEM 图;

[0034] 图 9、为实施例五中没有包覆的钴酸锂材料的 SEM 图;

[0035] 图 10、为实施例五中包覆锂硼硅玻璃的钴酸锂材料的 SEM 图。

具体实施方式

[0036] 实施例一

[0037] 锂硼硅玻璃包覆的三元正极材料的制备:

[0038] 分别称取 103.84 克的 H_3BO_3 (国药集团)与 70.46 克 $LiOH \cdot H_2O$ 粉末(阿拉丁试剂)溶于 1500 毫升的去离子水中;边搅拌边加入 3.00 公斤的三元镍钴锰酸锂材料(深圳市天骄科技开发有限公司),搅拌 2h 至镍钴锰酸锂完全润湿,然后加入 168.24 克的纳米 SiO_2

的水性浆（固含量 30%，杭州万景新材料有限公司），搅拌 2h；将制得的浆料在 120℃烘箱中烘干，机械粉碎，在马弗炉中焙烧 3h，然后从室温升温至 500℃，在 500℃保温 2.5h，然后冷却材料，取出后直接用于电池制备。从图 1 和 2 可以看出，包覆锂硼硅玻璃的材料表面形成一层膜。锂硼硅玻璃中各元素的摩尔比为 $\text{Li} : \text{B} : \text{Si} = 2 : 2 : 1$ 。

[0039] 软包电池制备：

[0040] 取未包覆的三元镍钴锰酸锂材料（编号 1-1），按正极材料：碳黑：PVDF = 90 : 6 : 4 的比例配成浆料涂布在铝箔上；以石墨为负极，制成软包电池，编号为 1#（未包覆）。

[0041] 电性能测试：取 1# 电池分二组进行测试

[0042] 第一组测试方案：以 75A 的电流充电至 4.2V(14Ah 的电池)，再以 75A 电流放电至 2.8V；

[0043] 第二组测试方案：以 90A 的电流充电至 4.6V(14Ah 的电池)，再以 90A 电流放电至 2.8V。

[0044] 取包覆的三元镍钴锰酸锂材料（编号 1-2），按正极材料：碳黑：PVDF = 90 : 6 : 4 的比例配成浆料涂布在铝箔上；以石墨为负极，制成软包电池，编号为 2#（包覆）。

[0045] 电性能测试：取 2# 电池分二组进行测试

[0046] 第一组测试方案：以 75A 的电流充电至 4.2V(12.5Ah)，再以 75A 电流放电至 2.8V；

[0047] 第二组测试方案：以 90A 的电流充电至 4.6V(12.5Ah)，再以 90A 电流放电至 2.8V。

[0048] 图 3 和 4 表明，包覆锂硼硅玻璃的三元镍钴锰酸锂电池循环性能明显比没有包覆的好。在图 4 中的高电压过充电破坏性实验中，使用了两个正极材料没有包覆锂硼硅玻璃的三元镍钴锰酸锂电池，其中一个在第三个充电循环中燃烧，另外一个在第 21 个充电循环中，不能正常工作；而包覆锂硼硅玻璃的三元镍钴锰酸锂电池，只是容量伴随充放电循环数的增加，充放电容量减少而已。

[0049] 实施例二

[0050] 锂硼硅玻璃包覆的三元正极材料的制备：

[0051] 分别称取 623g H_3BO_3 （国药集团）与 845.5g $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ （阿拉丁试剂），溶于 30L 去离子水中，搅拌至完全溶解然后加入 2089g 正硅酸乙酯，搅拌 10h 至正硅酸乙酯完全水解，且无沉淀产生；称取 50Kg 三元镍钴锰酸锂（深圳市天骄科技开发有限公司）材料，加入前面配好的溶液中，强力搅拌 30 分钟，然后进行喷雾干燥（干燥器入口温度为 380℃，出口温度为 140℃）。将干燥后的材料在马弗炉中焙烧 3h，然后升温至 500℃，保温 2.5h，待材料冷却后取出，用于电池制备。锂硼硅玻璃中各元素的摩尔比为 $\text{Li} : \text{B} : \text{Si} = 2 : 1 : 1$ 。

[0052] 实施例三

[0053] 锂硼硅玻璃包覆的锰酸锂正极材料的制备：

[0054] 分别称取 37.39g 的 H_3BO_3 （国药集团）与 50.75g $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 粉末（阿拉丁试剂）溶于 1560mL 的去离子水中；搅拌至完全溶解然后加入 125.84g 正硅酸乙酯，搅拌 6h 至正硅酸乙酯完全水解，且无沉淀产生；称取 2925g 锰酸锂（深圳市天骄科技开发有限公司）材料，加入前述所配好的溶液中继续搅拌 2h，将制得的浆料在 120℃烘箱中烘干，机械粉碎，马弗炉中焙烧，3h 从室温升温至 500℃，在 500℃保温 2.5h，随炉冷却。从图 5、图 6 可以看

出,包覆后的材料表面蜂窝状的孔被覆盖。锂硼硅玻璃中各元素的摩尔比为 $\text{Li} : \text{B} : \text{Si} = 2 : 1 : 1$ 。

[0055] 实施例四

[0056] 锂硼硅玻璃包覆的锰酸锂正极材料的制备:

[0057] 分别称取 37.39g 的 H_3BO_3 (国药集团) 与 50.75g $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 粉末 (阿拉丁试剂) 溶于 2420mL 的去离子水中;搅拌至完全溶解然后加入 125.84g 正硅酸乙酯,搅拌 6h 至正硅酸乙酯完全水解,且无沉淀产生;称取 2925g 锰酸锂 (青岛新正改性锰酸锂) 材料,加入前述所配好的溶液中继续搅拌 2h,将制得的浆料在 120°C 烘箱中烘干,机械粉碎,马弗炉中焙烧,3h 从室温升温至 500°C ,在 500°C 保温 2.5h,随炉冷却。从图 7、图 8 可以看出,包覆后的材料颗粒被一层很薄的均匀膜覆盖。锂硼硅玻璃中各元素的摩尔比为 $\text{Li} : \text{B} : \text{Si} = 2 : 1 : 1$ 。

[0058] 实施例五

[0059] 锂硼硅玻璃包覆的钴酸锂正极材料的制备:

[0060] 称取 37.39g 的 H_3BO_3 (国药集团) 溶于 600mL 去离子水和 2400mL 无水乙醇的混合溶剂中;搅拌至完全溶解然后加入 125.84g 正硅酸乙酯 (国药集团),继续搅拌至溶液呈无色透明均一的液体,且无沉淀产生;称取 2925g 钴酸锂 (深圳市天骄科技开发有限公司) 材料,加入前述所配好的溶液中继续搅拌 10min;再将称取的 50.75g $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 加入其中,再连续搅拌 4h;将制得的浆料进行喷雾干燥,最后将干燥产物放入马弗炉中焙烧,3h 从室温升温至 500°C ,在 500°C 保温 2.5h,随炉冷却。从图 9、图 10 可以看出包覆后的材料颗粒表面被一层片状的包覆物所覆盖。锂硼硅玻璃中各元素的摩尔比为 $\text{Li} : \text{B} : \text{Si} = 2 : 1 : 1$ 。

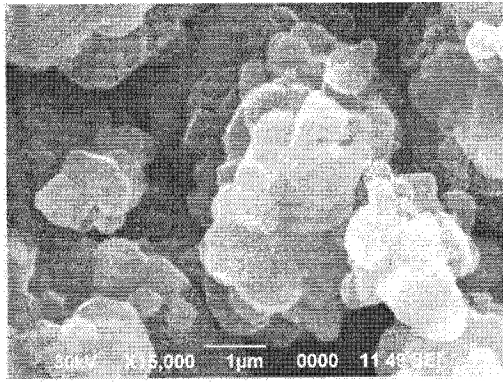


图 1

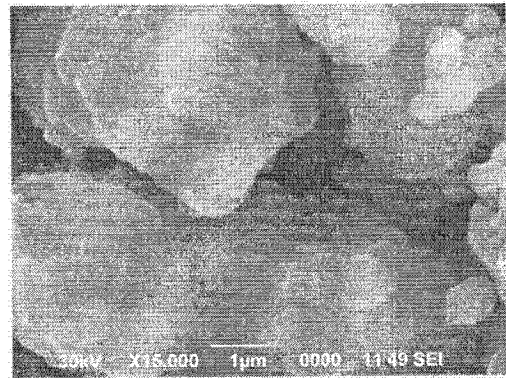


图 2

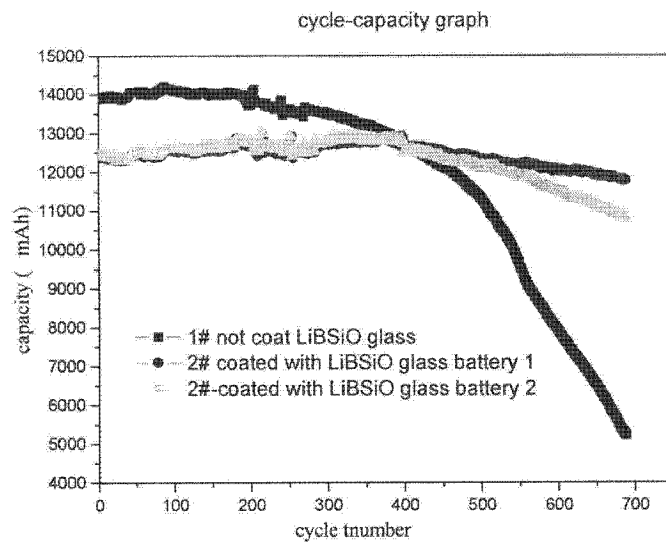


图 3

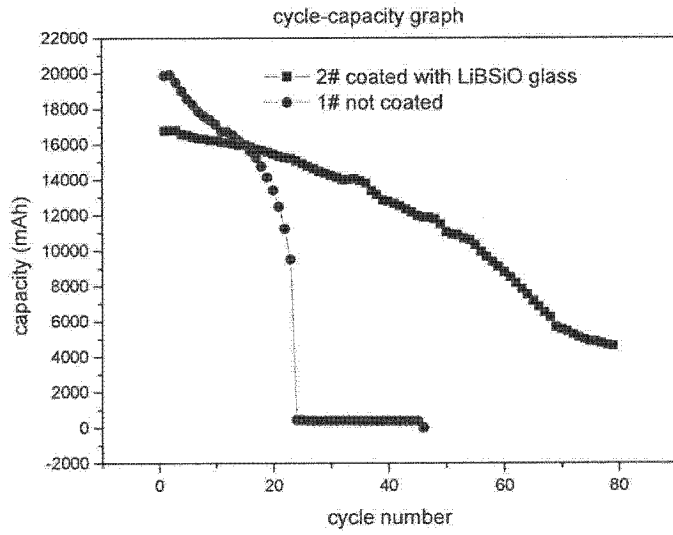


图 4

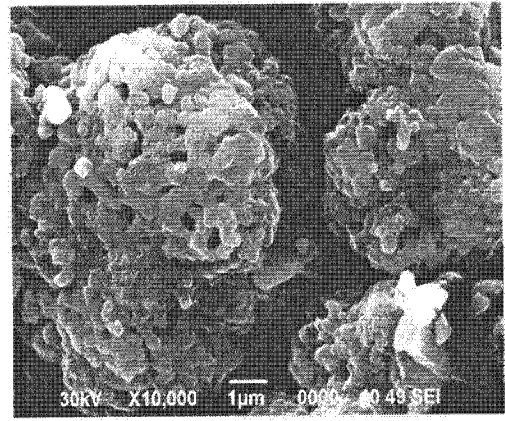


图 5

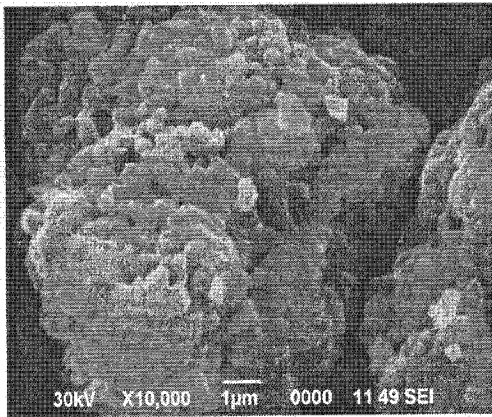


图 6

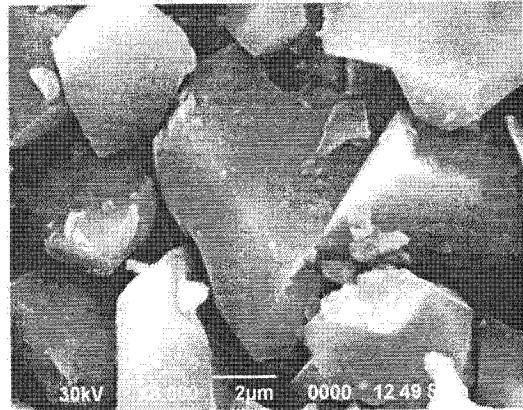


图 7

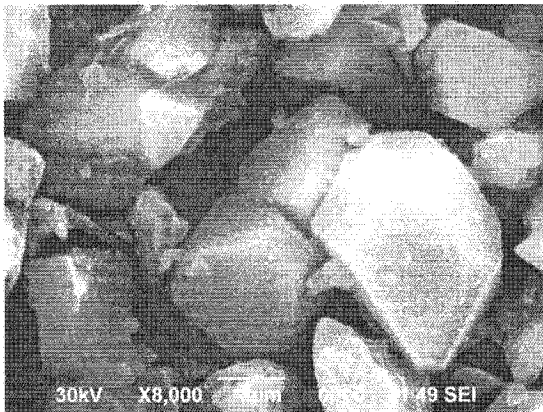


图 8

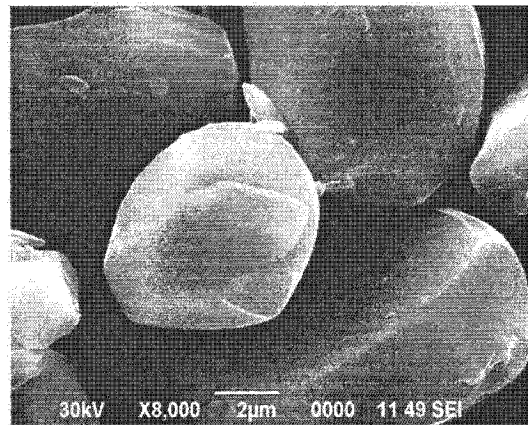


图 9

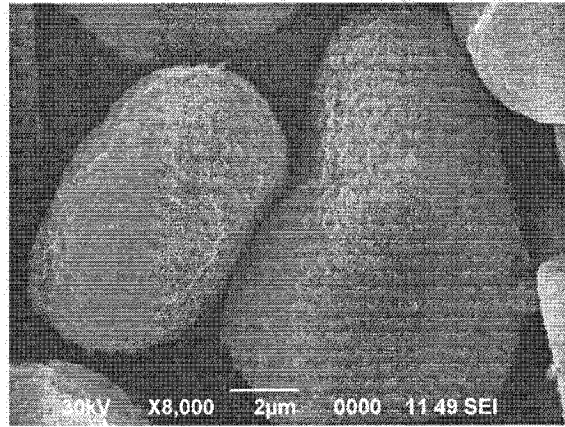


图 10