



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108899502 A

(43)申请公布日 2018. 11. 27

(21)申请号 201810693943.5

(22)申请日 2018.06.29

(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 许开华 王星宁 徐世国 田新勇
张文艳 周晓燕 张玉军

(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)

H01M 4/50(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

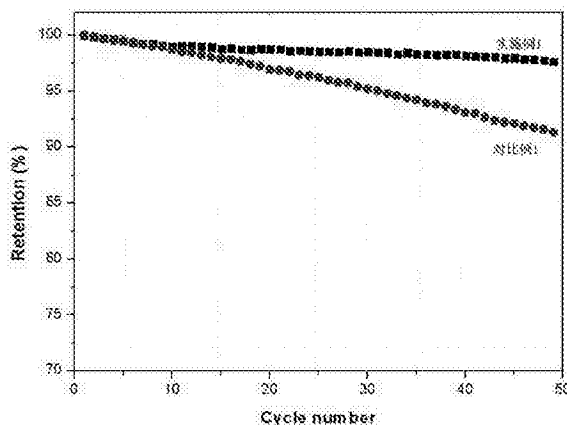
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种高容量镍钴锰酸锂基复合正极材料及其制备方法

(57)摘要

本发明适用于锂离子电池正极材料领域,本发明提供一种高容量镍钴锰酸锂基复合正极材料及其制备方法,通过高镍含量的三元体系中获得高容量的正极材料,掺杂铈和铈,使得材料具备较好的倍率和循环性能,在一次烧结和二次烧结之间加一道水洗工艺,通过水洗、硼元素表面改性和两步烧结工艺,能改善材料表面结构,降低表面残碱含量来提高界面稳定性,从而提升正极材料的容量以及循环安全性能。



1. 一种高容量镍钴锰酸锂基复合正极材料的制备方法,其特征在于,所述方法包括下述步骤:

步骤S1、将锂源、高镍三元前驱体、锶源和铱源按一定的摩尔比,一同加入到高速混料机中充分混合均匀,得到混合粉末,将混合粉末进行在氧气的气氛下进行高温烧结,烧结完成后冷却后即得 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ir}_y\text{O}_2$ 复合正极材料;

步骤2、将步骤S1中的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ir}_y\text{O}_2$ 复合正极材料进行粉碎过筛,然后进行水洗,在水洗过程中,加入一定量的硼酸或者氧化硼与 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ir}_y\text{O}_2$ 复合正极材料表面残碱反应,将水洗完的混合溶液进行陈化蒸干,将陈化蒸干后的物料置于耙式真空干燥机进行旋转蒸干,得到干燥混合粉末;

步骤3、将步骤S2中得到的干燥混合粉末在氧气的气氛下进行低温烧结,得到硼包覆的复合正极材料;

步骤4、将硼包覆的复合正极材料过筛网,得到最终的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ir}_y\text{O}_2/\text{B}$ 复合正极材料。

2. 如权利要求1所述的一种高容量镍钴锰酸锂基复合正极材料的制备方法,其特征在于,步骤S1中,锂源为氢氧化锂,高温烧结温度为 $700\sim 900^\circ\text{C}$,烧结时间为 $8\sim 15\text{h}$,氧气气氛流量为 $0.2\sim 1.2\text{m}^3/\text{h}$ 。

3. 如权利要求1所述的一种高容量镍钴锰酸锂基复合正极材料的制备方法,其特征在于,步骤S2中,水洗时水量控制在水与待水洗正极材料的质量比为 $1\sim 1.5:1$ 范围内,水洗时间为 $5\sim 30\text{min}$,真空干燥机的转速为 $300\sim 600\text{r}/\text{min}$,硼的量为步骤S1中 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ir}_y\text{O}_2$ 复合正极材料总质量的 $0.5\%\sim 2\%$ 。

4. 如权利要求1所述的一种高容量镍钴锰酸锂基复合正极材料的制备方法,其特征在于,步骤S3中,低温烧结温度为 $180\sim 350^\circ\text{C}$,烧结保温时间为 $5\sim 10\text{h}$,氧气气氛的流量为 $0.2\sim 1.2\text{m}^3/\text{h}$ 。

5. 如权利要求1所述的一种高容量镍钴锰酸锂基复合正极材料的制备方法,其特征在于,步骤S4中,筛网的筛目为325。

6. 一种高容量镍钴锰酸锂基复合正极材料,其特征在于,所述高容量镍钴锰酸锂基复合正极材料由权利要求1-5任一项所述方法制备得到。

一种高容量镍钴锰酸锂基复合正极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池正极材料领域,尤其涉及一种高容量镍钴锰酸锂基复合正极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 镍钴锰三元正极材料由于具有较高的能量密度以及较低的成本被广泛应用于3C产品以及新能源汽车领域。三元正极材料的高镍低钴化在提升电池能量密度、降低材料成本等方面具有明显优势,但安全性和稳定性问题却较为突出。由于高镍三元正极材料的技术壁垒较高,在制备工艺和设备以及生产环境等方面的要求都远远高于普通三元材料,高镍三元材料走向成熟生产还有许多研发工作要做,难点突破。

[0003] 如今,随着电池材料成本的增加,以及国家对高能量密度材料补贴的提高,各大正极材料厂商都在积极布局高镍产品开发、生产,为后面高镍电池材料的市场抢占先机。

[0004] 单纯的高镍材料,由于结构稳定性欠佳,在充放电过程中很容易由于Li离子的脱嵌以及Ni、Co、Mn离子价态的变化造成材料结构的塌陷,对材料的循环寿命及安全性造成极大的危害。高镍材料的残碱高,会导致锂离子的传输路径堵塞,容量偏低,并且对后续电池调浆工艺产生影响。

[0005] 针对这些问题,我们可以在一次烧结和二次烧结之间加一道水洗工艺,从而可以降低残碱,提升材料的容量以及循环安全性能。

发明内容

[0006] 鉴于上述问题,本发明的目的在于提供一种高容量镍钴锰酸锂基复合正极材料及其制备方法,旨在通过改进制备工艺来达到降低残碱,提升材料的容量以及循环安全性能的目的。

[0007] 一种制备高容量镍钴锰酸锂基复合正极材料的制备方法,所述方法包括下述步骤:

[0008] 步骤S1、室温条件下,将锂源、高镍三元前驱体、锶源和铈源按一定的摩尔比,一同加入到高速混料机中充分混合均匀,得到混合粉末,将混合粉末进行在氧气的气氛下进行高温烧结,烧结完成后冷却后即得 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ir}_y\text{O}_2$ 复合正极材料;

[0009] 步骤2、将步骤S1中的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ir}_y\text{O}_2$ 复合正极材料进行粉碎过筛,然后进行水洗,在水洗过程中,加入一定量的硼酸或者氧化硼与锂源反应,将水洗完的溶液进行陈化蒸干,将陈化蒸干后的物料置于耙式真空干燥机进行旋转蒸干,得到干燥混合粉末;

[0010] 步骤3、将步骤S2中得到的干燥混合粉末在氧气的气氛下进行低温烧结,得到硼包覆的复合正极材料;

[0011] 步骤4、将硼包覆的复合正极材料过筛网,得到最终的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ir}_y\text{O}_2/\text{B}$ 复合正极材料。

[0012] 具体的,步骤S1中,锂源为氢氧化锂,高温烧结温度为 $700\sim 900^\circ\text{C}$,烧结时间为 $8\sim$

15h, 氧气气氛流量为 $0.2\sim 1.2\text{m}^3/\text{h}$ 。

[0013] 具体的, 步骤S2中, 水洗时水量控制在水与待水洗正极材料的质量比为 $1\sim 1.5:1$ 范围内, 水洗时间为 $5\sim 30\text{min}$, 真空干燥机的转速为 $300\sim 600\text{r}/\text{min}$, 硼的量为步骤S1中 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ir}_y\text{O}_2$ 复合正极材料总质量的 $0.5\%\sim 2\%$ 。

[0014] 具体的, 步骤S3中, 低温烧结温度为 $180\sim 350^\circ\text{C}$, 烧结保温时间为 $5\sim 10\text{h}$, 氧气气氛的流量为 $0.2\sim 1.2\text{m}^3/\text{h}$ 。

[0015] 具体的, 步骤S4中, 筛网的筛目为325。

[0016] 本发明还提供一种高容量镍钴锰酸锂基复合正极材料, 所述高容量镍钴锰酸锂基复合正极材料由一种高容量镍钴锰酸锂基复合正极材料的制备方法制备得到。

[0017] 本发明的有益效果是: 通过高镍含量的三元体系中获得高容量的正极材料, 掺杂锶和铱, 使得材料具备较好的倍率和循环性能, 在一次烧结和二次烧结之间加一道水洗工艺, 通过水洗、硼元素表面改性和两步烧结工艺, 能改善材料表面结构, 降低表面残碱含量来提高界面稳定性, 从而提升正极材料的容量以及循环安全性能。

附图说明

[0018] 图1是实施例1和对比例1放电后的循环容量保持率曲线对比图。

具体实施方式

[0019] 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。

[0020] 一种高容量镍钴锰酸锂基复合正极材料的制备方法, 包括下述步骤:

[0021] 步骤S1、室温条件下, 将锂源、高镍三元前驱体、锶源和铱源按一定的摩尔比, 一同加入到高速混料机中充分混合均匀, 得到混合粉末, 将混合粉末进行在氧气的气氛下进行高温烧结, 烧结完成后冷却后即得 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ir}_y\text{O}_2$ 复合正极材料;

[0022] 本步骤中, 锂源为氢氧化锂, 高温烧结温度为 $700\sim 900^\circ\text{C}$, 烧结时间为 $8\sim 15\text{h}$, 氧气气氛流量为 $0.2\sim 1.2\text{m}^3/\text{h}$ 。

[0023] 步骤2、将步骤S1中的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ir}_y\text{O}_2$ 复合正极材料进行粉碎过筛, 然后进行水洗, 在水洗过程中, 加入一定量的硼酸或者氧化硼与锂源反应, 将水洗完的溶液进行陈化蒸干, 将陈化蒸干后的物料置于耙式真空干燥机进行旋转蒸干, 得到干燥混合粉末;

[0024] 本步骤中, 水洗时水量控制在水与待水洗正极材料的质量比为 $1\sim 1.5:1$ 范围内, 水洗时间为 $5\sim 30\text{min}$, 真空干燥机的转速为 $300\sim 600\text{r}/\text{min}$, 硼的量为步骤S1中 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ir}_y\text{O}_2$ 复合正极材料总质量的 $0.5\%\sim 2\%$ 。

[0025] 步骤3、将步骤S2中得到的干燥混合粉末在氧气的气氛下进行低温烧结, 得到硼包覆的复合正极材料;

[0026] 本步骤中, 低温烧结温度为 $180\sim 350^\circ\text{C}$, 烧结保温时间为 $5\sim 10\text{h}$, 氧气气氛的流量为 $0.2\sim 1.2\text{m}^3/\text{h}$ 。

[0027] 步骤4、将硼包覆的复合正极材料过筛网, 得到最终的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ir}_y\text{O}_2/\text{B}$ 复合正极材料。

[0028] 本步骤中,筛网的筛目为325。

[0029] 一种高容量镍钴锰酸锂基复合正极材料的制备方法通过高镍含量的三元体系中获得高容量的正极材料,掺杂锶和铈,使得材料具备较好的倍率和循环性能,在一次烧结和二次烧结之间加一道水洗工艺,通过水洗、硼元素表面改性和两步烧结工艺,能改善材料表面结构,降低表面残碱含量来提高界面稳定性,从而提升正极材料的容量以及循环安全性能。

[0030] 一种高容量镍钴锰酸锂基复合正极材料,由上述一种高容量镍钴锰酸锂基复合正极材料的制备方法制备得到。

[0031] 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。

[0032] 实施例1:

[0033] 1) 室温条件下,将氢氧化锂、高镍三元前驱体、锶源和铈源按摩尔比1.03:0.98:0.01:0.01,一同加入到高速混料机中充分混合均匀,得到混合粉末,将混合粉末进行高温烧结,烧结温度为800℃,烧结保温时间为10h,烧结过程中鼓入氧气,氧气流量为0.4m³/h,保持氧浓度达到99.9%,冷却后得到LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1-x-y}Sr_xIr_yO₂复合正极材料。

[0034] 2) 将步骤1得到的LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1-x-y}Sr_xIr_yO₂复合正极材料进行粉碎过筛,按照水料比1:1进行水洗,在水洗过程中,加入1500ppm硼酸,水洗时间为10min,转速为350r/min,将水洗完的溶液进行陈化蒸干,将蒸干后的物料置于耙式真空干燥机进行旋转蒸干。

[0035] 3) 将步骤2蒸干后的物料进行低温烧结,烧结温度为300℃,烧结保温时间为8h,烧结过程中鼓入氧气,氧气流量为0.3m³/h,保持氧浓度达到99.9%,得到硼包覆的复合正极材料。

[0036] 4) 将步骤3的硼包覆的复合正极材料过325目筛网,得到最终的经水洗的LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1-x-y}Sr_xIr_yO₂/B复合正极材料。

[0037] 对比例1:

[0038] 1) 室温条件下,将氢氧化锂、高镍三元前驱体、锶源和铈源按摩尔比1.03:0.98:0.01:0.01,一同加入到高速混料机中充分混合均匀,得到混合粉末,将混合粉末进行高温烧结,烧结温度为800℃,烧结保温时间为10h,烧结过程中鼓入氧气,氧气流量为0.4m³/h,保持氧浓度达到99.9%,冷却后即得LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1-x-y}Sr_xIr_yO₂复合正极材料。

[0039] 2) 将LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1-x-y}Sr_xIr_yO₂复合正极材料和1500ppm硼酸一同加入高速混机中进行高速混合,然后进行低温烧结,烧结温度为300℃,烧结保温时间为8h,烧结过程中鼓入氧气,氧气流量为0.3m³/h,保持氧浓度达到99.9%,得到硼包覆的复合正极材料。

[0040] 3) 将步骤2得到的硼包覆的复合正极材料过325目筛网,得到最终的未经水洗的LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1-x-y}Sr_xIr_yO₂/B复合正极材料。

[0041] 将实施例1和对比例1得到的复合正极材料分别与导电剂乙炔炭黑,粘结剂PVDF按照质量比80:12:8比例混合均匀,加入适量的1-甲基-2吡咯烷酮球磨1小时配成浆料均匀涂在铝片上,烘干、压片制成正极片。以金属锂片为负极组装成2032扣式电池,采用Siken测试系统进行电性能测试(充放电电压为2.75~4.3V,温度条件为45℃)。得到的放电后的循环容量保持率曲线对比图如图1所示,实施例1经过在一次烧结和二次烧结之间加一道水洗工艺后得到的LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1-x-y}Sr_xIr_yO₂/B复合正极材料比没有包覆的正极材料比传统的对比例1未经水洗直接进行一次烧结和二次烧结得到的表面包覆B的正极材料,循环容量保

持率有明显的改善,降低了高镍材料表面的残碱,提升材料的容量以及循环安全性能。

[0042] 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。

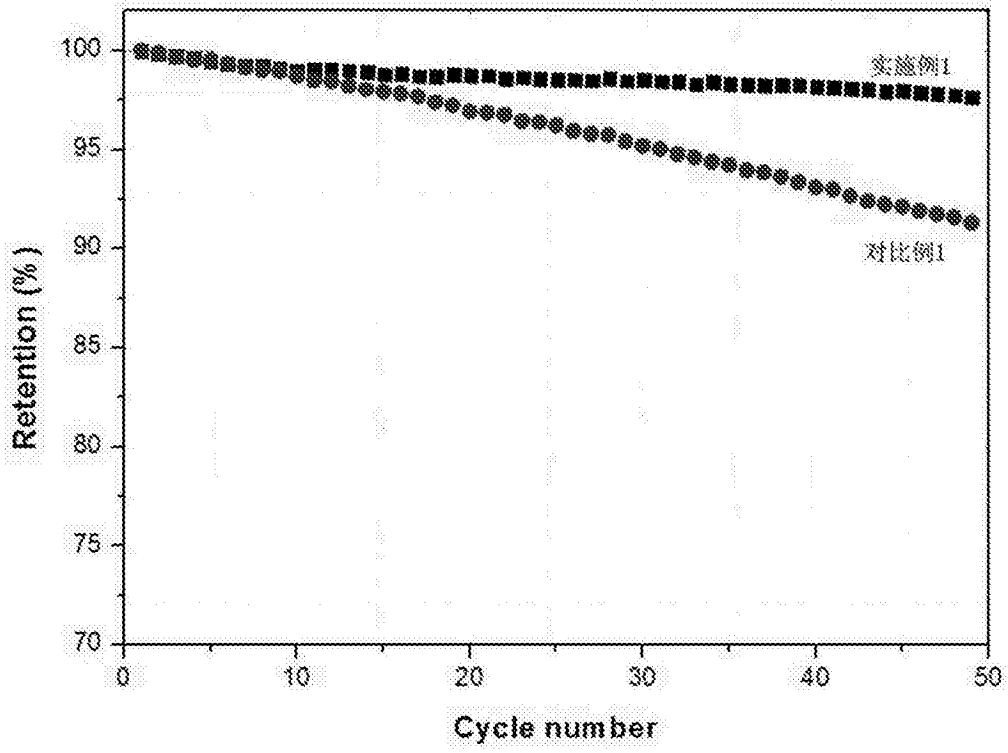


图1