



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104466113 B

(45)授权公告日 2017.02.22

(21)申请号 201410825827.6

(22)申请日 2014.12.28

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104466113 A

(43)申请公布日 2015.03.25

(73)专利权人 广州鸿森材料有限公司

地址 510730 广东省广州市保税区保江路
200号

(72)发明人 刘振添 金婷 孙斌 王英

洪魁明 郑锐荣 黄春生 邵丽霞
莫火烙 谢芳清

(74)专利代理机构 北京高航知识产权代理有限
公司 11530

代理人 赵永强

(51)Int.Cl.

H01M 4/139(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

(56)对比文件

CN 1843930 A,2006.10.11,

CN 103280571 A,2013.09.04,

CN 1688049 A,2005.10.26,

US 2002/0076614 A1,2002.06.20,

CN 1770514 A,2006.05.10,

审查员 李祥

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种具有核壳结构的镍掺杂钴酸锂复合正
极材料的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种具有核壳结构的镍掺杂钴
酸锂复合正极材料的制备方法,该方法包括如下
步骤:(1)镍掺杂钴酸锂的制备,(2)制备包覆材
料,(3)包覆形成核壳结构。本发明制备的正极材
料,采用高镍掺杂的钴酸锂材料作为活性材料,
以提高材料的能量密度,采用使用有机聚合物和
Si/石墨作为包覆材料,提高该材料的导电性和
电化学稳定性。因此该复合材料在用于锂离子电
池时,具有高比容量和长使用寿命。

1.一种具有核壳结构的镍掺杂钴酸锂复合正极材料的制备方法,该方法包括如下步骤:

(1)镍掺杂钴酸锂的制备

该镍掺杂钴酸锂的化学式为 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$,其中: $x=0.45-0.55$;

将草酸锂、氢氧化钴和氢氧化镍按比例混合,其中Li:Co:Ni的摩尔比为 $1.02:1-x:x$,将混合物混磨均匀后放入加热炉中,热处理气氛为空气,升温速率为 $5-10^\circ\text{C}/\text{分钟}$,至 $550-650^\circ\text{C}$ 预处理,预处理时间为 $2-4\text{h}$,然后升温至 $850-900^\circ\text{C}$,热处理时间为 $4-6\text{h}$,然后降至室温,并将合成物料粉碎筛分,得到粒径为 $10-20\mu\text{m}$ 的镍掺杂钴酸锂;

(2)制备包覆材料

将 $0.2-0.3$ 重量份的聚乙二醇甲基醚溶于 100 重量份的丙酮中得到聚乙二醇甲基醚溶液,并以相对于每 100 重量份溶液 $5-8$ 重量份的量向所述溶液中添加直径为 $50-100\text{nm}$ 的Si/石墨复合粒子,超声分散得到包覆材料体系;

(3)包覆形成核壳结构

将上述镍掺杂钴酸锂和上述包覆材料体系按照质量比 $(10-15):100$ 混合,以 $350-400\text{r}/\text{min}$ 的速度搅拌 $6-10\text{h}$ 后,对混合溶液进行过滤,从而得到核壳结构的复合正极材料。

一种具有核壳结构的镍掺杂钴酸锂复合正极材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉一种具有核壳结构的镍掺杂钴酸锂复合正极材料的制备方法。

背景技术

[0002] 人们对能量存储技术产生了日益增加的兴趣。已经广泛地将电化学装置用作便携式电话、便携式摄像机、笔记本电脑、PC和电动汽车的能源,从而导致深入的研究和开发。就此而言,电化学装置是至关重要的主题。特别地,开发可充电二次电池成为了关注的焦点。此外,在开发这类电池期间,最近已经对新型电极和新型电池的设计进行了研究,从而提高容量密度和比能量。

[0003] 锂离子二次电池具有高能量密度、重量轻、不污染环境、无记忆效应、工作性能稳定、安全可靠等特点,自问世以来应用广泛,已成为目前主要的便携式电源,也是大功率动力电池的开发重点。层状锂离子电池正极材料是领域内研究的热点。理论上具有层状结构和尖晶石结构的材料,都可以作为锂离子电池的正极材料,其中 LiCoO_2 用作锂离子电池正极材料具有如下特点:1、安全性好;2、容量一般;3、循环性能一般。

[0004] 在锂离子蓄电池电化学体系中,碳材料是帮助化学能直接向电能成功转化的关键组分。碳表面积和孔隙率对该电化学体系的性能是重要的。高表面积碳通常导致和锂离子储存的高容量,同时高度多孔的碳促进气态和液态反应物及产物的质量传递。

[0005] 然而,在锂二次电池中,存在的问题是在充电/放电期间,在电池内因在电极表面上充当电解质的非水电解质溶液、特别是碳酸酯有机溶剂发生分解而发生副反应。此外,当具有大分子量的电解质溶剂如碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)等共同插入在碳基阳极的石墨层之间时,阳极的结构可能会坍塌。

发明内容

[0006] 本发明提供一种具有核壳结构的镍掺杂钴酸锂复合正极材料的制备方法,使用该方法制备的正极材料,具有较高比容量的同时,还具有良好的电化学稳定性。

[0007] 为了实现上述目的,本发明提供一种具有核壳结构的镍掺杂钴酸锂复合正极材料的制备方法,该方法包括如下步骤:

[0008] (1)镍掺杂钴酸锂的制备

[0009] 该镍掺杂钴酸锂的化学式为 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$,其中: $x=0.45-0.55$;

[0010] 将草酸锂、氢氧化钴和氢氧化镍按比例混合,其中Li:Co:Ni的摩尔比为 $1.02:1-x:x$,将混合物混磨均匀后放入加热炉中,热处理气氛为空气,升温速率为 $5-10^\circ\text{C}/\text{分钟}$,至 $550-650^\circ\text{C}$ 预处理,预处理时间为2-4h,然后升温至 $850-900^\circ\text{C}$,热处理时间为4-6h,然后降至室温,并将合成物料粉碎筛分,得到粒径为 $10-20\mu\text{m}$ 的镍掺杂钴酸锂;

[0011] (2)制备包覆材料

[0012] 将0.2-0.3重量份的聚乙二醇甲基醚溶于100重量份的丙酮中得到聚乙二醇甲基醚溶液,并以相对于每100重量份溶液5-8重量份的量向所述溶液中添加直径为50-100nm的

Si/石墨复合粒子,超声分散得到包覆材料体系;

[0013] (3)包覆形成核壳结构

[0014] 将上述镍掺杂钴酸锂和上述包覆材料体系按照质量比(10-15):100混合,以350-400r/min的速度搅拌6-10h后,对混合溶液进行过滤,从而得到核壳结构的复合正极材料。

[0015] 本发明制备的正极材料,采用高镍掺杂的钴酸锂材料作为活性材料,以提高材料的能量密度,采用使用有机聚合物和Si/石墨作为包覆材料,提高该材料的导电性和电化学稳定性。因此该复合材料在用于锂离子电池时,具有高比容量和长使用寿命。

具体实施方式

[0016] 实施例一

[0017] 本实施例的活性物质为 $\text{LiCo}_{0.55}\text{Ni}_{0.45}\text{O}_2$ 。

[0018] 将草酸锂、氢氧化钴和氢氧化镍按比例混合,其中Li:Co:Ni的摩尔比为1.02:0.55:0.45,将混合物混磨均匀后放入加热炉中,热处理气氛为空气,升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$,至 550°C 预处理,预处理时间为4h,然后升温至 850°C ,热处理时间为6h,然后降至室温,并将合成物料粉碎筛分,得到粒径为10-20 μm 的镍掺杂钴酸锂。

[0019] 将0.2重量份的聚乙二醇甲基醚溶于100重量份的丙酮中得到聚乙二醇甲基醚溶液,并以相对于每100重量份溶液5重量份的量向所述溶液中添加直径为50-100nm的Si/石墨复合粒子,超声分散得到包覆材料体系。

[0020] 将上述镍掺杂钴酸锂和上述包覆材料体系按照质量比10:100混合,以350r/min的速度搅拌10h后,对混合溶液进行过滤,从而得到核壳结构的复合正极材料。

[0021] 实施例二

[0022] 本实施例的活性物质为 $\text{LiCo}_{0.45}\text{Ni}_{0.55}\text{O}_2$ 。

[0023] 将草酸锂、氢氧化钴和氢氧化镍按比例混合,其中Li:Co:Ni的摩尔比为1.02:0.45:0.55,将混合物混磨均匀后放入加热炉中,热处理气氛为空气,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$,至 650°C 预处理,预处理时间为2h,然后升温至 900°C ,热处理时间为4h,然后降至室温,并将合成物料粉碎筛分,得到粒径为10-20 μm 的镍掺杂钴酸锂。

[0024] 将0.3重量份的聚乙二醇甲基醚溶于100重量份的丙酮中得到聚乙二醇甲基醚溶液,并以相对于每100重量份溶液8重量份的量向所述溶液中添加直径为50-100nm的Si/石墨复合粒子,超声分散得到包覆材料体系。

[0025] 将上述镍掺杂钴酸锂和上述包覆材料体系按照质量比15:100混合,以400r/min的速度搅拌6h后,对混合溶液进行过滤,从而得到核壳结构的复合正极材料。

[0026] 比较例

[0027] 将乙酸镍、乙酸钴、乙酸锂按摩尔比为1/2:1/2:1溶于去离子水中,乙酸镍、乙酸钴、乙酸钴和乙酸锂的总浓度为0.4mol/L,混合均匀后加入浓度为0.5mol/L的柠檬酸水溶液,再加入质量百分浓度为15%的氨水溶液调节pH值为10;所述镍盐、钴盐和钴盐的总量与螯合剂的摩尔比为1:1;将得到的混合溶液于 50°C 的水浴中加热以蒸发水分,加热时间为18小时,并不断搅拌,搅拌速度为200转/分钟,得到凝胶体;将凝胶体于鼓风干燥箱中烘干,烘干温度为 80°C ,烘干时间为30小时,得到干燥的凝胶体;将干燥的凝胶体进行预烧,预烧温度为 200°C ,预烧时间为20小时,得到前驱体;前驱体自然冷却至室温后于球磨机中

研磨0.5小时,将研磨后的前驱体在650℃下进行煅烧,煅烧时间为30小时,煅烧后自然冷却至室温后再次在球磨机上研磨0.5小时,即得到所述的锂离子电池多元正极材料 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{O}_2$ 。

[0028] 将上述实施例一、二以及比较例所得产物分别和导电碳黑、粘结剂PVDF(聚偏氟乙烯)按质量比80:10:10混合,涂覆在铜箔上,以金属锂片为对极,电解液为1mol/L的 LiPF_6 溶液,溶剂为EC、DEC和EMC的混合溶剂,体积比为1:1:1。在氩气保护的手套箱内将正极、负极、电解液、隔离膜与电池壳组装成扣式电池。在测试温度为25℃下进行电性能测试,经测试该实施例一和二的材料与比较例的产物相比,首次比容量提高了25-28%,使用寿命提高了50%以上。