



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105720243 A

(43) 申请公布日 2016. 06. 29

(21) 申请号 201410723111. 5

(22) 申请日 2014. 12. 02

(71) 申请人 深圳市比克电池有限公司

地址 518119 广东省深圳市龙岗区葵涌街道  
比克工业园

(72) 发明人 杨亮 陈辉

(74) 专利代理机构 深圳鼎合诚知识产权代理有  
限公司 44281

代理人 彭家恩

(51) Int. Cl.

H01M 4/36(2006. 01)

H01M 4/505(2010. 01)

H01M 4/525(2010. 01)

H01M 10/0525(2010. 01)

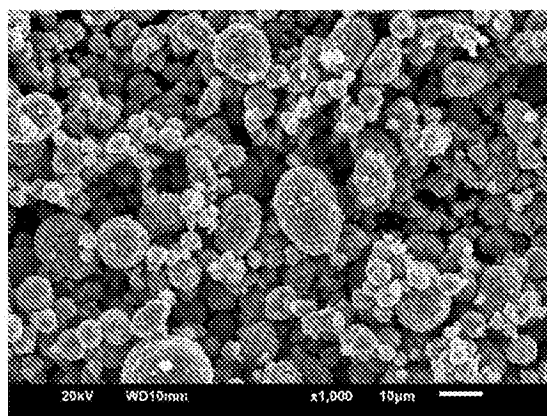
权利要求书1页 说明书3页 附图3页

### (54) 发明名称

一种掺杂钴酸锂的镍钴锰酸锂、其制备方法  
及包含其的锂离子电池

### (57) 摘要

本发明公开了一种掺杂钴酸锂的镍钴锰酸锂及锂离子电池,制备方法包括以下步骤:a)将镍盐、锰盐、钴盐按一定摩尔比的用量混合并将其溶解;b)用氢氧化物溶液滴定步骤a)所得混合溶液,一边滴定一边搅拌,滴定完之后得到球形的氢氧化镍钴锰的前驱体;c)将步骤b)所得前驱体洗涤,洗涤完的前驱体在一定温度下烘干;d)将步骤c)所得物料和 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 按一定比例混合,在高温下煅烧得到一种形貌类球形的掺杂钴酸锂的镍钴锰酸锂。压实从原来的 $3.56\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 提升到了 $3.70\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,而且对材料的其它性能影响很小。



1. 一种掺杂钴酸锂的镍钴锰酸锂,所述镍钴锰酸锂由下式所示:



其中  $x$  为  $0.4 \sim 8$ ,  $y$  为  $0.1 \sim 0.3$ ,  $z$  为  $0.1 \sim 0.4$ ,  $x+y+z = 1$ ,  $m$  为  $0.1 \sim 0.4$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的镍钴锰酸锂,其特征在于:所述镍钴锰酸锂由下式所示:



3. 一种掺杂钴酸锂的镍钴锰酸锂的制备方法,其特征在于:所述方法包括以下步骤:

a) 将镍盐、锰盐、钴盐按一定摩尔比的用量混合并将其溶解;

b) 用氢氧化物溶液滴定步骤 a) 所得混合溶液,一边滴定一边搅拌,滴定完之后得到球形的氢氧化镍钴锰的前驱体;

c) 将步骤 b) 所得前驱体洗涤,洗涤完的前驱体在一定温度下烘干;

d) 将步骤 c) 所得物料和  $\text{Co}_3\text{O}_4$  和  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  按一定比例混合,在高温下煅烧得到一种形貌类球形的掺杂钴酸锂的镍钴锰酸锂。

4. 根据权利要求 3 所述的方法,其特征在于:步骤 a) 所述镍盐为硫酸镍,所述钴盐为硫酸钴,所述锰盐为硫酸锰。

5. 根据权利要求 3 所述的方法,其特征在于:步骤 a) 所述镍盐、锰盐、钴盐按一定摩尔比的用量混合并将其溶解,混合溶液的总摩尔浓度控制在  $0.5 \sim 1.5\text{mol/l}$ 。

6. 根据权利要求 3 所述的方法,其特征在于:步骤 b) 所述氢氧化物选自氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾中的至少一种;所述氢氧化物溶液浓度控制在  $0.2 \sim 0.5\text{mol/l}$ 。

7. 根据权利要求 3 所述的方法,其特征在于:步骤 c) 所述前驱体洗涤,为确保洗涤彻底,洗涤完的溶液用酚酞滴定不显色;所述洗涤完的前驱体在一定温度下烘干是在  $50 \sim 100^\circ\text{C}$  的环境下烘干。

8. 根据权利要求 3 所述的方法,其特征在于:步骤 d) 所述按一定比例混合为质量比  $1:1.5$ ;所述高温为  $500 \sim 800^\circ\text{C}$ 。

9. 一种包含由权利要求 3~8 任意方法制备的掺杂钴酸锂的镍钴锰酸锂材料的锂离子电池。

10. 一种按权利要求 3~8 任意方法制备的镍钴锰酸锂,将该材料或 / 和钴酸锂或 / 和导电剂或 / 和粘结剂按照一定比例混合,在铝箔上涂布成极片,再和负极片卷绕成卷芯,再组装成方型电池、聚合物电池或圆柱电池。

## 一种掺杂钴酸锂的镍钴锰酸锂、其制备方法及其包含其的锂离子电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池技术领域,特别涉及一种锂离子电池正极材料,具体涉及一种类球形掺杂钴酸锂的镍钴锰酸锂、其制备方法以及含有该材料的锂离子电池。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池是现在普遍使用的二次电池,锂离子电池因其使用电压高、能量密度高、循环寿命长等特点,经过十多年的发展,已经广泛应用于各类便携式数码产品上,现在的手机电池、摄像机等电子设备普遍使用的都是锂离子电池。随着这些机器更进一步高效能化,要求锂离子电池具有更高的容量。为此目的技术人员通常对正极材料、负极材料进行多种性能改进。现有的锂离子电池使用的正极材料有钴酸锂、锰酸锂、镍钴锰酸锂、磷酸亚铁锂,但它们都有各自的缺陷,现有的电子设备对电池能量密度要求越来越高,这些材料难以满足现有的能量密度。

[0003] 层状的镍钴锰酸锂材料,其中镍、钴、锰为同周期相邻元素,其半径相近,能以任意比例混合而且保持结构稳定,具有很好的结构互补性,较好的兼备了钴酸锂、镍酸锂和锰酸锂的优点,具有高比容量,低成本和循环性能稳定,安全性能好等特点,被视为下一代锂离子电池正极材料的理想之选。目前的镍钴锰酸锂材料最大的缺陷是压实较低,难以满足消费类电池能量密度日益提高的要求。由于钴酸锂是现有材料中压实最高的,就会引发在镍钴锰酸锂中掺杂一定量的钴酸锂以提高压实的思路,但实际上制备好的镍钴锰酸锂和钴酸锂简单物理混合,压实提升有限,压实还是较低。况且分别合成镍钴锰酸锂和钴酸锂再混合后成本太高。

### 发明内容

[0004] 针对上述锂离子电池正极材料压实和克容量难以兼顾的问题,本发明的第一个目的是提供一种类球形掺杂钴酸锂的镍钴锰酸锂,该材料不仅容量高,压实高,而且成本有优势,对锂离子电池能量密度的提升具有很大的意义。解决了锂离子电池既提高容量、又不增加体积的矛盾问题。

[0005] 本发明的第二个目的是提供一种类球形掺杂钴酸锂的镍钴锰酸锂的制备方法。本文提供了一种镍钴锰酸锂中掺杂钴酸锂的制造方法,本发明的第三个目的是提供一种高容量、高循环性能的锂离子电池。

[0006] 为了实现上述目的,本发明采用了如下技术方案:

[0007] 本发明公开了一种掺杂钴酸锂的镍钴锰酸锂,所述镍钴锰酸锂由下式所示: $(1-m)\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2 \cdot m\text{LiCoO}_2$

[0008] 其中  $x$  为  $0.4 \sim 8$ ,  $y$  为  $0.1 \sim 0.3$ ,  $z$  为  $0.1 \sim 0.4$ ,  $x+y+z = 1$ ,  $m$  为  $0.1 \sim 0.4$ 。

[0009] 进一步地,所述镍钴锰酸锂由下式所示:

[0010]  $0.786\text{LiNi}_{0.571}\text{Co}_{0.208}\text{Mn}_{0.221}\text{O}_2 \cdot 0.214\text{LiCoO}_2$ 。

[0011] 本发明还公开了一种掺杂钴酸锂的镍钴锰酸锂的制备方法,所述方法包括以下步骤:

[0012] a) 将镍盐、锰盐、钴盐按一定摩尔比的用量混合并将其溶解;

[0013] b) 用氢氧化物溶液滴定步骤 a) 所得混合溶液,一边滴定一边搅拌,滴定完之后得到球形的氢氧化镍钴锰的前驱体;

[0014] c) 将步骤 b) 所得前驱体洗涤,洗涤完的前驱体在一定温度下烘干;

[0015] d) 将步骤 c) 所得物料和  $\text{Co}_3\text{O}_4$  和  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  按一定比例混合,在高温下煅烧得到一种形貌类球形的掺杂钴酸锂的镍钴锰酸锂。

[0016] 进一步地,步骤 a) 所述镍盐为硫酸镍,所述钴盐为硫酸钴,所述锰盐为硫酸锰。

[0017] 进一步地,步骤 a) 所述镍盐、锰盐、钴盐按一定摩尔比的用量混合并将其溶解,混合溶液的总摩尔浓度控制在  $0.5 \sim 1.5\text{mol/l}$ 。

[0018] 进一步地,步骤 b) 所述氢氧化物选自氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾中的至少一种;所述氢氧化物溶液浓度控制在  $0.2 \sim 0.5\text{mol/l}$ ;所述用氢氧化物溶液滴定控制在一秒钟左右一滴。

[0019] 进一步地,步骤 c) 所述前驱体洗涤,为确保洗涤彻底,洗涤完的溶液用酚酞滴定不显色;所述洗涤完的前驱体在一定温度下烘干是在  $50 \sim 100^\circ\text{C}$  的环境下烘干。

[0020] 进一步地,步骤 d) 所述按一定比例混合为质量比  $1:1.5$ ;所述高温为  $500 \sim 800^\circ\text{C}$ 。

[0021] 本发明还公开了一种包含由上述任意方法制备的掺杂钴酸锂的镍钴锰酸锂材料的锂离子电池。

[0022] 进一步地,一种按上述任意方法制备的掺杂钴酸锂的镍钴锰酸锂,将该材料或/和钴酸锂或/和导电剂或/和粘结剂按照一定比例混合,在铝箔上涂布成极片,再和负极片卷绕成卷芯,再组装成方型电池、聚合物电池或圆柱电池。

[0023] 由于采用以上技术方案,本发明的有益效果在于:镍钴锰酸锂的压实从原来的  $3.56\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  提升到了  $3.70\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,而且对材料的其它性能影响很小。

## 附图说明

[0024] 图 1 展示的常规的 532 的镍钴锰酸锂三元材料;

[0025] 图 2 展示的是本发明实施例中是掺杂一定量钴酸锂的 532 的镍钴锰酸锂三元材料;

[0026] 图 3 展示的是本发明实施例中掺杂钴酸锂的三元材料的充放电曲线;

[0027] 图 4 展示的是普通三元材料的全电池的充放电曲线;

[0028] 图 5 为本发明实施例 2 制备材料和普通镍钴锰酸锂压实效果比较图。

[0029] 图 1 展示的是常规的 532 的镍钴锰酸锂三元材料,该三元材料普遍的都是大颗粒的二次颗粒。这种类型的 532 的三元材料的最大压实只能够达到  $3.60\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。图 2 展示的是掺杂一定量钴酸锂的 532 的镍钴锰酸锂三元材料,该三元材料是由大颗粒的材料和小颗粒的材料所组成。其中钴酸锂部分是和镍钴锰酸锂融合在一起的,这种类型的三元材料的最大压实,较普通三元材料有较大幅度的提升。图 3 展示的是掺杂钴酸锂的三元材料的充放电曲线,图 4 展示的是普通三元材料的全电池的充放电曲线,从图 3 和图 4 可以看出掺杂

钴酸锂后,三元材料的容量并没有受到很大的影响。图 5 为本发明实施例 2 制备材料和普通镍钴锰酸锂压实效果比较图。按实施例 2 制备材料的方法制备得到 5Kg 样品,最大压实从普通镍钴锰酸锂  $3.56\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  提高到  $3.7\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

### 具体实施方式

[0030] 下面通过具体实施例和对比例对本发明作进一步详细说明。以下实施例和对比例仅仅对本发明进行进一步的说明,不应理解为对本发明的限制。

#### [0031] 实施例 1

[0032] 称取 5.26 克的硫酸镍、2.249 克的七水硫酸钴和 2.028 克的一水硫酸锰。再将所取得三种盐溶解配制成  $0.5\sim 1.5\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  的溶液。称取 3 克的氢氧化钠,溶解配制成  $0.5\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  的溶液,将溶解好的溶液滴定混合溶液,一边滴定一边搅拌。得到氢氧化镍钴锰前驱体,再用去离子水洗涤,烘干。再与 1.478 克的碳酸锂和 0.640 克的四氧化三钴混合,在  $800^{\circ}\text{C}$  的温度下二次煅烧,得到掺杂钴酸锂的镍钴锰酸锂。

#### [0033] 实施例 2

[0034] 称取 6.308 克的硫酸镍,2.249 克的七水硫酸钴和 3.042 克的一水硫酸锰。再将所取得三种盐溶解配制成  $0.5\sim 1.5\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  的溶液。称取 3 克的氢氧化钠,溶解配制成  $0.5\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  的溶液,将溶解好的溶液滴定混合溶液,一边滴定一边搅拌。得到氢氧化镍钴锰前驱体,再用去离子水洗涤,烘干。再与 1.478 克的碳酸锂,和 0.640 克的四氧化三钴混合,在  $800^{\circ}\text{C}$  的温度下二次煅烧,得到掺杂钴酸锂的镍钴锰酸锂。

#### [0035] 实施例 3

[0036] 按实施例 2 制备材料的方法制备得到 5Kg 样品,将该材料和导电剂,粘结剂混合,制备成极片,最终制得到 18650 圆柱电池。图 3 为我们全电池首次充放电的曲线图,可以看出,虽然混合了一定量的钴酸锂,但是材料的容量损失并不大。通过测试极片的压实,我们得到掺杂了约 20% 钴酸锂的镍钴锰酸锂,极片的最大压实从  $3.56\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  提高到了  $3.70\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

[0037] 以上内容是结合具体的优选实施方式对本发明所作的进一步详细说明,不能认定本发明的具体实施只局限于这些说明。对于本发明所属技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干简单推演或替换,都应当视为属于本发明的保护范围。

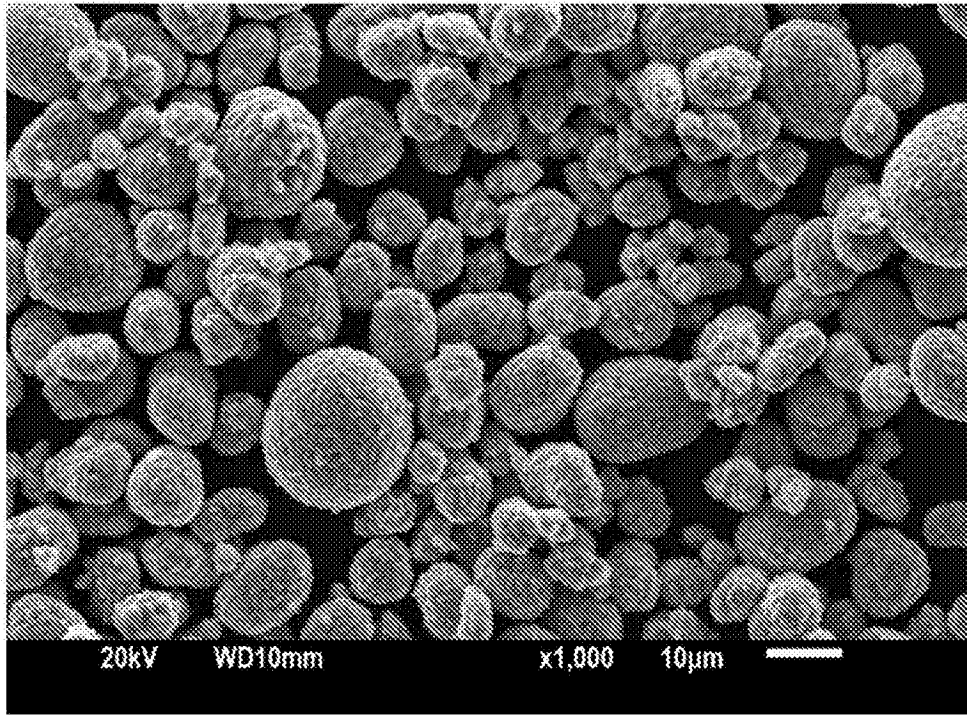


图 1

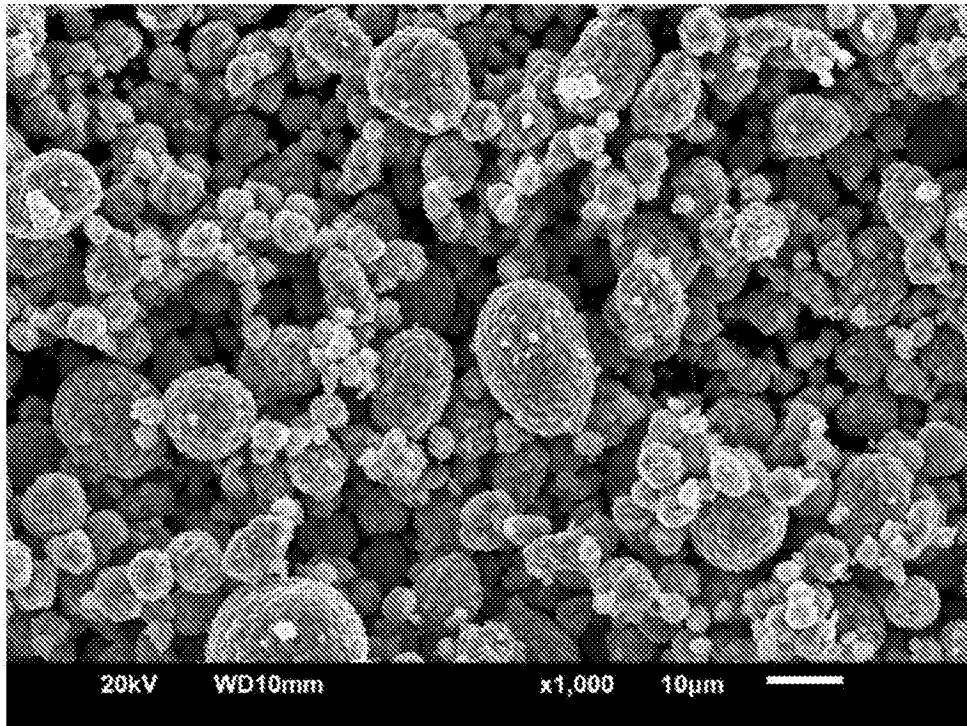


图 2

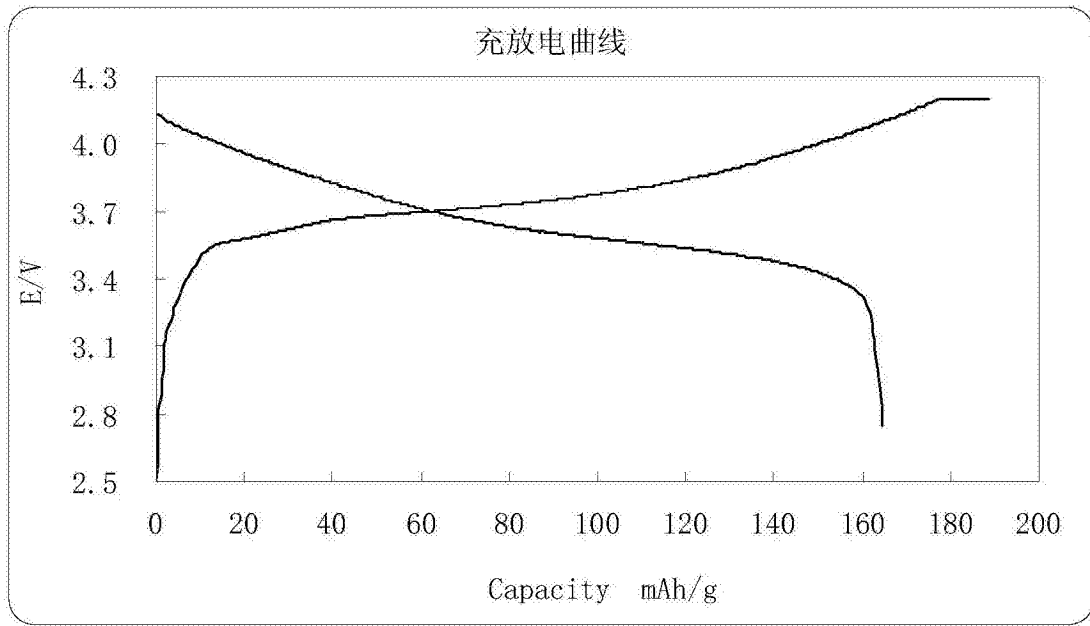


图 3

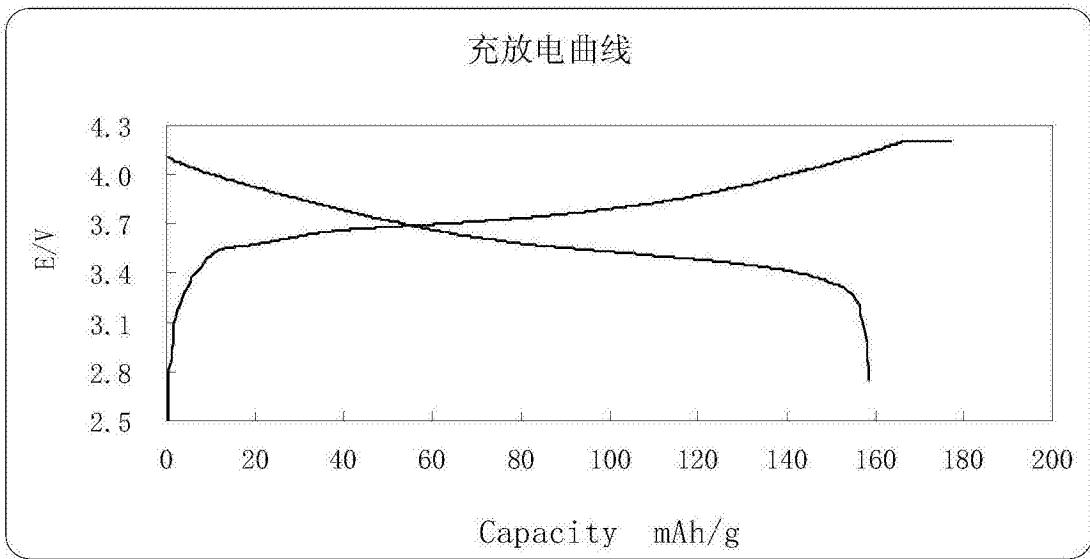


图 4

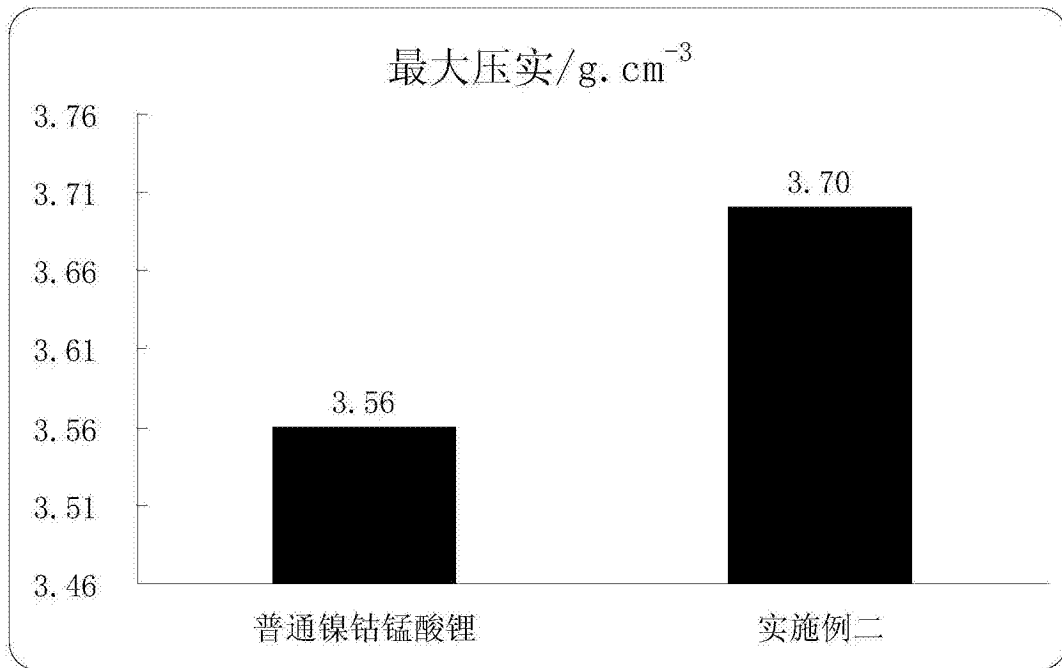


图 5