



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110137472 B

(45) 授权公告日 2023. 02. 28

(21) 申请号 201910412684.9

H01M 4/525 (2010.01)

(22) 申请日 2019.05.17

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110137472 A

(43) 申请公布日 2019.08.16

(73) 专利权人 贵州梅岭电源有限公司

地址 563003 贵州省遵义市汇川区中华路  
705号

(72) 发明人 王畅 李美玉 杨程响 王储

张红梅 陈晓涛 王庆杰 石斌

(74) 专利代理机构 重庆强大凯创专利代理事务

所(普通合伙) 50217

专利代理师 蒙捷

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/505 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 108550830 A, 2018.09.18

CN 108183209 A, 2018.06.19

CN 103022471 null, 2013.04.03

CN 109301185 A, 2019.02.01

刘雷霆. 聚苯胺改性磷酸钒钠正极材料的制备和电化学性能研究.《通信电源技术》.2019,第36卷(第4期),第55-58页.

Docheon Ahn et al. Effects of cobalt-intercalation and polyaniline coating on electrochemical performance of layered manganese oxides.《Journal of Materials Chemistry》.2011,第21卷(第14期),

审查员 彭松俏

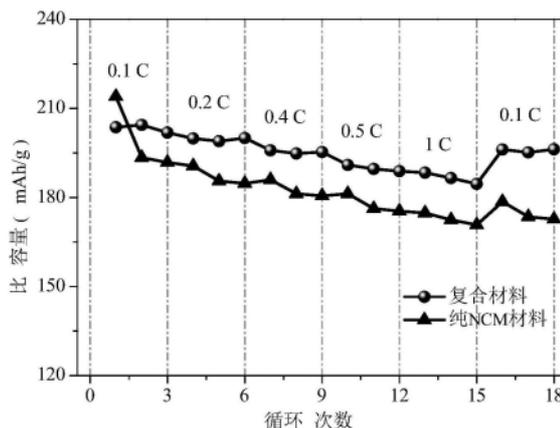
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种复合正极材料的制备方法

(57) 摘要

本方案公开了电池制备技术领域的一种复合正极材料的制备方法,包括以下步骤:a、取乙酸盐、锂盐、无水乙醇、镍钴锰酸锂材料,经超声分散后,搅拌混匀,至乙醇挥发完全,得到表面被改性的镍钴锰酸锂前躯体材料;b、将a中制得前躯体材料干燥、研磨、预煅烧、磨粉、煅烧,过筛,即得镍钴锰酸锂改性材料;c、表面活性剂溶解于去离子水后,加入导电聚合物单体,经混匀,加入镍钴锰酸锂改性材料,超声分散后即得导电聚合物前躯体溶液;d、将氧化剂溶于去离子水中,得氧化剂溶液,再逐滴加入氧化剂溶液,至导电单体聚合反应完全,再经抽滤,清洗、干燥,得复合正极材料。本方案制得的复合正极材料倍率性能较好。



1. 一种复合正极材料的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

步骤一、将乙酸盐和锂盐完全溶解于无水乙醇中得到无水乙醇溶液,向无水乙醇溶液中加入镍钴锰酸锂( $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y})\text{O}_2$ )材料,再采用频率为10KHz~20KHz的超声分散0.5h~2h,然后在80℃~120℃的条件下搅拌混匀至无水乙醇挥发完全,得到镍钴锰酸锂前躯体材料;其中,所述的镍钴锰酸锂( $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y})\text{O}_2$ )中的 $1/3 \leq x \leq 4/5$ , $1/10 \leq y \leq 1/3$ ,且 $0 \leq x+y \leq 1$ ;所述的乙酸盐与锂盐的质量比为0.1~1;乙酸盐与锂盐的总质量与镍钴锰酸锂材料的质量比为0.1~2;乙酸盐为乙酸钴、乙酸锰或乙酸镍;锂盐为乙酸锂、碳酸锂或氢氧化锂;

步骤二、将镍钴锰酸锂前躯体材料在100℃~150℃的温度下干燥1h~5h,再将干燥后的镍钴锰酸锂前躯体材料粉碎,过筛,得到镍钴锰酸锂前躯体材料粉末;然后将镍钴锰酸锂前躯体材料粉末在400℃~450℃的温度下预煅烧2h~4h,最后在600℃~800℃的温度下煅烧4h~6h,待自然冷却后,过筛,得到镍钴锰酸锂改性材料;

步骤三、将0.005 g/ml~0.05 g/ml的表面活性剂完全溶解于去离子水,再缓慢加入去离子水0.00001~0.0005倍体积的导电聚合物单体并混匀,然后再加入镍钴锰酸锂改性材料,最后采用频率为10KHz~20KHz的超声分散1h~2h,即得导电聚合物前躯体溶液;其中,镍钴锰酸锂改性材料与去离子水的质量体积比为:0.005g/ml~0.5g/ml;

步骤四、将氧化剂溶于去离子水中,制备浓度为0.01 mol/L~0.5 mol/L的氧化剂溶液,在-2℃~0℃的条件下,在搅拌上述导电聚合物前躯体溶液的同时,逐滴加入氧化剂溶液,直至导电聚合物单体聚合反应完全,再经抽滤,清洗、干燥,得到复合正极材料。

2. 根据权利要求1所述的一种复合正极材料的制备方法,其特征在于:步骤二中所述过筛是过100~300目筛子。

3. 根据权利要求2所述的一种复合正极材料的制备方法,其特征在于:步骤三中所述的表面活性剂为十二烷基苯磺酸钠、硬脂酸和硫酸氢四丁基铵中的至少一种。

4. 根据权利要求3所述的一种复合正极材料的制备方法,其特征在于:步骤三中所述的导电聚合物单体为吡咯、苯胺或噻吩。

5. 根据权利要求4所述的一种复合正极材料的制备方法,其特征在于:步骤四中所述的氧化剂为过硫酸铵、过氧化氢和三氯化铁中的至少一种。

## 一种复合正极材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于电池制备技术领域,特别涉及一种复合正极材料的制备方法。

### 背景技术

[0002] 与传统层状镍酸锂(LiNiO<sub>2</sub>)、锰酸锂(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)以及橄榄石型磷酸铁锂(LiFePO<sub>4</sub>)等锂离子电池正极材料相比,富镍三元材料Li(Ni,Co,Mn)O<sub>2</sub>(NCM)具有较高的可逆容量、结构稳定性、热稳定性,成为未来能源动力最具前景的锂离子电池正极材料之一。

[0003] NCM正极材料虽具有较高的放电比容量,但由于Ni含量高,使得NCM正极材料较常规锂离子正极材料,在充放电过程中其内部更易产生阳离子混排,晶格结构退化材料表面副反应增加,反应热量增加伴随电解液的分解,导致倍率性能差(一般1C比容量在180mAh/g以下)以及循环容量衰减严重,阻碍其大规模运用。因此提升NCM正极材料的倍率性能和循环稳定性对提高电池的质量具有重要作用。

### 发明内容

[0004] 本发明意在提供一种复合正极材料的制备方法,以解决现有常规NCM正极材料倍率性能较差的问题。

[0005] 本方案中的一种复合正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0006] 步骤一、将乙酸盐和锂盐完全溶解于无水乙醇中得到无水乙醇溶液,向无水乙醇溶液中加入镍钴锰酸锂(Li(Ni<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>M<sub>1-x-y</sub>)O<sub>2</sub>)材料,再采用频率为10KHz~20KHz的超声分散0.5h~2h,然后在80℃~120℃的条件下搅拌混匀至无水乙醇挥发完全,得到镍钴锰酸锂前躯体材料;其中,所述的镍钴锰酸锂(Li(Ni<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>M<sub>1-x-y</sub>)O<sub>2</sub>)中的 $1/3 \leq x \leq 4/5$ ,  $1/10 \leq y \leq 1/3$ ,且 $0 \leq x+y \leq 1$ ;

[0007] 步骤二、将镍钴锰酸锂前躯体材料在100℃~150℃的温度下干燥1h~5h,再将干燥后的镍钴锰酸锂前躯体材料粉碎,过筛,得到镍钴锰酸锂前躯体材料粉末;然后将镍钴锰酸锂前躯体材料粉末在400℃~450℃的温度下预煅烧2h~4h,最后在600℃~800℃的温度下煅烧4h~6h,待自然冷却后,过筛,得到镍钴锰酸锂改性材料;

[0008] 步骤三、将0.005g/ml~0.05g/ml的表面活性剂完全溶解于去离子水,再缓慢加入去离子水0.00001~0.0005倍体积的导电聚合物单体并混匀,然后再加入镍钴锰酸锂改性材料,最后采用频率为10KHz~20KHz的超声分散1h~2h,即得导电聚合物前躯体溶液;其中,镍钴锰酸锂改性材料与去离子水的质量体积比为:0.005g/ml~0.5g/ml;

[0009] 步骤四、将氧化剂溶于去离子水中,制备浓度为0.01mol/L~0.5mol/L的氧化剂溶液,在-2℃~0℃的条件下,在搅拌上述导电聚合物前躯体溶液的同时,逐滴加入氧化剂溶液,直至导电聚合物单体聚合反应完全,再经抽滤,清洗、干燥,得到复合正极材料。

[0010] 本方案的有益效果:本方案采用液相反应法对镍钴锰酸锂颗粒材料表面进行改性预处理,通过乙酸盐和锂盐微调镍钴锰酸锂材料颗粒的表面元素比例,并通过初步预煅烧,以去除预处理后镍钴锰酸锂材料残留的结晶水,经过进一步提高煅烧温度,对镍钴锰酸锂

材料表面晶体结构进行微调,从而得到晶体结构更加稳定的镍钴锰酸锂改性材料。将镍钴锰酸锂改性材料分散于导电聚合物单体中,经表面活性剂诱使导电聚合物单体在镍钴锰酸锂材料颗粒表面吸附,进而通过氧化剂催发导电聚合物单体在改性镍钴锰酸锂颗粒表面发生原位聚合,使得导电聚合物均匀牢固包覆在改性镍钴锰酸锂颗粒表面,再经抽滤,清洗、干燥,得到复合正极材料。本方案制备复合正极材料的方法工艺简单,适宜于工业化生产;同时制得的复合正极材料具有均一性好,电化学倍率性能优异的特点。

[0011] 进一步,步骤一中所述的乙酸盐与锂盐的质量比为0.1~1。

[0012] 进一步,步骤一中所述的乙酸盐与锂盐的总质量与镍钴锰酸锂材料的质量比为0.1~2。

[0013] 进一步,步骤一中所述的乙酸盐为乙酸钴、乙酸锰或乙酸镍。乙酸钴、乙酸锰和乙酸镍均含有镍钴锰酸锂材料元素中的一种,更易用于微调镍钴锰酸锂材料颗粒表面元素比例。

[0014] 进一步,步骤一中所述的锂盐为乙酸锂、碳酸锂或氢氧化锂。乙酸锂、碳酸锂和氢氧化锂均易溶于无水乙醇溶液,可减少材料制备过程中水分的带入。

[0015] 进一步,步骤二中所述过筛是过100~300目筛子。

[0016] 进一步,步骤三中所述的表面活性剂为十二烷基苯磺酸钠、硬脂酸和硫酸氢四丁基铵中的至少一种。十二烷基苯磺酸钠、硬脂酸和硫酸氢四丁基铵使用方便,并且易诱使导电聚合物单体预处理材料表面吸附,而且后期产物清洗处理操作简单、易行。

[0017] 进一步,步骤三中所述的导电聚合物单体为吡咯、苯胺或噻吩。吡咯、苯胺和噻吩常用、易得,聚合过程简单、易操作。

[0018] 进一步,步骤四中所述的氧化剂为过硫酸铵、过氧化氢和三氯化铁中的至少一种。过硫酸铵、过氧化氢和三氯化铁价格便宜,氧化效果佳,后期产物清洗处理操作简单、易行。

## 附图说明

[0019] 图1为本发明制得的复合正极材料与纯NCM材料在不同倍率条件下的放电数据对比图。

## 具体实施方式

[0020] 下面通过具体实施方式进一步详细说明:

[0021] 实施例1:

[0022] 取10g乙酸钴和碳酸锂的混合粉末(乙酸钴和碳酸锂的质量比为0.1)缓慢加入到无水乙醇中搅拌,使得乙酸钴和碳酸锂的混合粉末完全溶解,得到无水乙醇溶液,向无水乙醇溶液中加入镍钴锰酸锂( $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{M}_{1/3})\text{O}_2$ )材料,经18KHz的超声分散0.5h后,进一步转至水浴锅中,在93℃的温度下搅拌混匀,直至无水乙醇挥发完全,得到表面被改性的镍钴锰酸锂前躯体材料;

[0023] 将上述制得的镍钴锰酸锂前躯体材料放在鼓风干燥箱中于100℃温度下干燥1h,然后将镍钴锰酸锂前躯体材料粉碎至粉末并过200目筛,将镍钴锰酸锂前躯体材料粉末置于马弗炉中在400℃温度条件下预煅烧2h,以去除材料自带的结晶水,煅烧后待镍钴锰酸锂前躯体材料自然冷却后再次研磨至粉末,最后转至管式炉在680℃温度下煅烧4.5h,待自然

冷却后,过300目筛,即得镍钴锰酸锂改性材料;

[0024] 将0.005g/ml的十二烷基苯磺酸钠完全溶解于100ml去离子水后,缓慢加入0.01ml吡咯,经初步搅拌混匀后,加入5g镍钴锰酸锂改性材料,再经20KHz超声分散1h后,得掺有镍钴锰酸锂改性材料的导电聚合物前躯体溶液;

[0025] 再将过氧化氢加入到去离子水中,得0.01mol/L的过氧化氢溶液,再在-2℃条件下边搅拌上述导电聚合物前躯体溶液边逐滴加入过氧化氢溶液,持续搅拌直至吡咯聚合反应完全,再经抽滤,清洗、干燥,得到复合正极材料。

[0026] 实施例2:

[0027] 取10g乙酸钴和乙酸锂的混合粉末(乙酸钴和乙酸锂的质量比为0.5)缓慢加入无水乙醇中搅拌,使得乙酸钴和乙酸锂的混合粉末完全溶解,得到无水乙醇溶液,向无水乙醇溶液中加入镍钴锰酸锂( $\text{Li}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$ )材料,经0.8KHz的超声分散2h后,进一步转至水浴锅中,在80℃的温度下搅拌混匀,直至无水乙醇挥发完全,得到表面被改性的镍钴锰酸锂前躯体材料;

[0028] 将上述制得的镍钴锰酸锂前躯体材料放在鼓风干燥箱中于150℃温度下干燥2h,然后将镍钴锰酸锂前躯体材料粉碎至粉末并过230目筛,将镍钴锰酸锂前躯体材料粉末置于马弗炉中在450℃温度条件下预煅烧2h,以去除材料自带的结晶水,煅烧后待镍钴锰酸锂前躯体材料自然冷却后再次研磨至粉末,最后转至管式炉在800℃温度下煅烧6h,待自然冷却后,过270目筛,即得镍钴锰酸锂改性材料;

[0029] 将0.05g/ml的硬脂酸和硫酸氢四丁基铵混合物(硬脂酸和硫酸氢四丁基铵等体积)完全溶解于1000ml去离子水后,缓慢加入0.05ml噻吩,经初步搅拌混匀后,加入50g镍钴锰酸锂改性材料,再经10KHz超声分散2h后,得掺有镍钴锰酸锂改性材料的导电聚合物前躯体溶液;

[0030] 再将过硫酸铵和三氯化铁混合物(过硫酸铵和三氯化铁等质量)加入到去离子水中,得0.01mol/L的氧化剂溶液,再在0℃条件下边搅拌上述导电聚合物前躯体溶液边逐滴加入氧化剂溶液,持续搅拌直至噻吩聚合反应完全,再经抽滤,清洗、干燥,得到复合正极材料。

[0031] 实施例1与实施例2制备的复合正极材料性能相近,以实施例1制得的复合正极材料与与现有的纯NCM材料(即纯NCM正极材料)在不同倍率条件下进行放电测试,对比NCM材料经原位包覆处理后的倍率性能及循环性能,测试结果见附图1。由附图1可知,纯NCM材料与复合正极材料在0.1C倍率下的首次放电容量分别为213.92mAh/g与203.57mAh/g。当倍率提升至1C时,复合正极材料比容量仍保持在184.57mAh/g,而未包覆导电聚合物的NCM材料比容量为170.75mAh/g,分别是0.1C放电容量的90.66%和79.81%。说明导电聚合物可有效提高NCM材料的导电性能,明显改善电子在正极材料中的迁移速率,使得复合正极材料的倍率性能较纯NCM正极材料有明显提高。此外,当放电倍率恢复至0.1C时,复合正极材料比容量可恢复至196.21mAh/g,而纯NCM正极材料的比容量为172.64mAh/g,说明导电聚合物保护层可抑制金属离子在电解液中的溶解,提高正极材料充放电过程中的可逆性及结构稳定性,使得复合正极材料较纯NCM材料具有更好的循环稳定性。

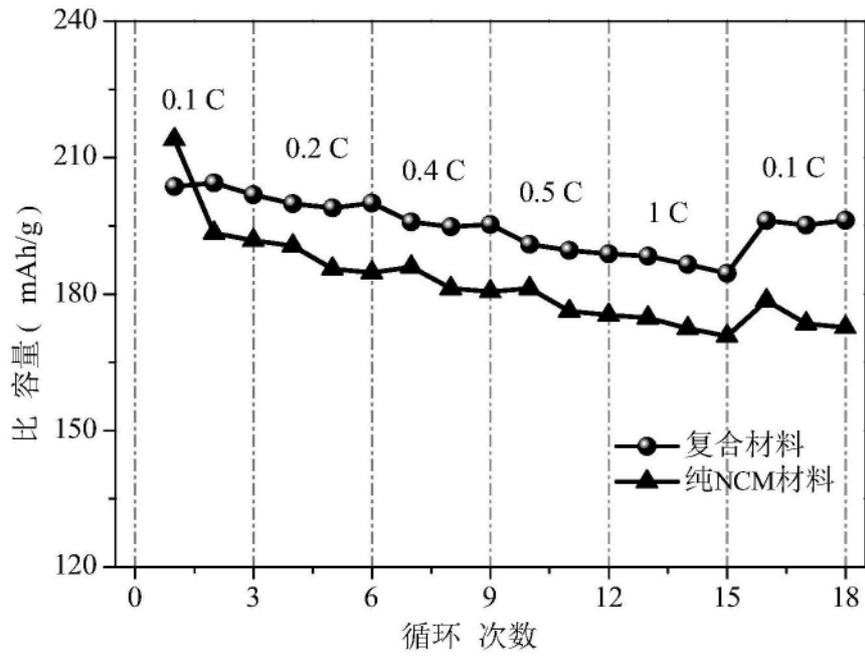


图1