



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101944610 B

(45) 授权公告日 2013. 08. 28

(21) 申请号 200910158386. 8

(22) 申请日 2009. 07. 09

(73) 专利权人 河南新飞科隆电源有限公司

地址 453000 河南省新乡市开发区化工路东
段

(72) 发明人 张天记 徐拥军 王明强 程迪
魏玲

(74) 专利代理机构 北京众合诚成知识产权代理
有限公司 11246

代理人 黄家俊

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006. 01)

H01M 4/58 (2006. 01)

C01G 53/00 (2006. 01)

H01M 4/04 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1610154 A, 2005. 04. 27, 权利要求 1.

CN 1667865 A, 2005. 09. 14, 权利要求 1.

CN 1750299 A, 2006. 03. 22, 权利要求 1.

JP 特开 2004-79276 A, 2004. 03. 11, 全文 .
CN 101300695 A, 2008. 11. 05, 权利要求 1.
CN 101483265 A, 2009. 07. 15, 权利要求 1.

审查员 路忠琴

权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种层状锂离子正极材料的制备

(57) 摘要

通过化学沉淀的方法在一种含有镍、锰及少量其它金属的前驱体表面包覆钴。再与锂源充分混匀后采用固相反应法制得高镍型锂离子正极材料,其化学式为 $\text{Li}_d\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Mg}_c\text{Co}_{1-a-b-c}\text{O}_2$, 其中 $0.9 \leq d \leq 1.25$, $0.5 \leq a < 1$, $0 < b < 0.5$, $0.9 \leq a+b+c < 1$, M 是 Al、Ti、Mg、Zn 中的一种或一种以上的混合。该材料具有化学组成均一,容量高,特别是经掺杂和包覆修饰后,改善了材料的循环性能,提高了电池的工作电压平台和安全性。

1. 一种层状锂离子正极材料 $\text{Li}_d\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{M}_c\text{Co}_{1-a-b-c}\text{O}_2$ 的制备方法,包括以下步骤:

①正极材料球形前驱体的制备,即采用含过渡元素 Ni、Mn 和 M 的可溶性盐作原料按照 $n_{\text{Ni}} : n_{\text{Mn}} : n_{\text{M}} = a : b : c$,配制成浓度为 1-10mol/L 的混合盐溶液,然后加入适量的络合剂和沉淀剂进行共沉淀反应,其中 $0.5 \leq a < 1, 0 < b < 0.5, 0.9 \leq a+b+c < 1$, M 是 Al、Ti、Mg 和 Zn 中的一种或多种;

②以高聚物为辅助剂与水配制成 3-10mol/L 的浮液,以氧化钴为包覆物加入浮液中,在连续的搅拌下加入正极材料球形前驱体,并不断加热蒸干后,在 200-500℃ 下进行热处理 4-10h,即制得表面包覆有微量钴元素的多元金属氧化物;

③按 $n_{\text{Li}} : n_{(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{M}+\text{Co})} = d : 1$ 的比例称取多元金属氧化物与锂源化合物,放入斜式混料机中,加入与多元金属氧化物前驱体及锂源化合物总质量相等的氧化铝球、氧化锆球、不锈钢球中的一种,和占多元金属氧化物前驱体及锂源化合物总质量 20% 的浓度为 30% 的乙醇,球磨混合 4-10h 后,放入箱式电炉中,在空气或氧气条件下,在 400-900℃ 烧结 4-10h,经冷却、研磨、过筛后可得到 $\text{Li}_d\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{M}_c\text{Co}_{1-a-b-c}\text{O}_2$ 复合氧化物,其中 $0.9 \leq d \leq 1.25$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,可溶性盐为硫酸盐或氯化盐或其混合物。

3. 根据权利要求 1 所述的制备方法,络合剂为浓度为 1-15mol/L 氨水,沉淀剂为浓度为 1-15mol/L 的 NaOH 或 KOH,其中可溶性混合盐溶液、络合剂、沉淀剂进入反应器的流量分别为 5-20mL/min、1-10mL/min、5-15mL/min;反应温度为 10-90℃;pH 值为 7.5-13.5,反应器转速为 60-200r/min,反应时间为 3-6h 后,滤布目数为 400-800 目。

4. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:所述的高聚物溶剂为聚四氟乙烯 (PTFE)、丁苯橡胶 (SBR) 中的一种,共沉淀反应的温度为 60-80℃,搅拌转速为 100-300r/min,反应时间为 3-8h。

5. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:锂源化合物为碳酸锂、氢氧化锂、草酸锂和硝酸锂中的一种。

一种层状锂离子正极材料的制备

技术领域

[0001] 本发明涉及一种二次电池正极材料,尤其涉及一种具有高能量密度和循环性能优异的锂离子二次电池正极材料。

背景技术

[0002] 能源危机与环境污染是人类面临的严峻挑战,寻找干净、可再生的二次能源是实现人类社会可持续发展的亟待解决的任务。在众多的二次电池体系当中锂离子电池具有工作电压高、能量密度大、循环寿命长、自放电率小、绿色环保等优点,成为二次电池发展的主要趋势。目前商品化的锂离子电池的正极材料有钴酸锂 (LiCoO_2)、镍酸锂 (LiNiO_2)、尖晶石结构的锰酸锂 (LiMn_2O_4)。

[0003] LiCoO_2 是目前常用的商业化锂离子电池正极材料,制备工艺非常成熟,性能较好。但因其资源贫乏,价格昂贵,同时用作动力电池的安全性差等限制了钴酸锂的广泛应用。 LiNiO_2 虽然具有与 LiCoO_2 相同的层状结构,且性质相似,有较高的比容量 (190-200mAh/g),但 LiNiO_2 合成困难,难以得到化学计量比产物,特别是 Ni^{2+} 在高电压下很不稳定,合成材料的循环性能与热稳定性能很差。 LiMn_2O_4 具有资源丰富、成本较低、安全性能好的优点。特别是由于它具有尖晶石结构,其耐过充放电能力,有很好的发展前景,但其放电容量比较低,容量衰减快,循环性能差。有待进一步的改性研究。

[0004] 目前以镍 (Ni)、钴 (Co)、锰 (Mn) 以及其它过渡元素为组分的锂过渡金属氧化物的合成已为当今锂电正极材料的发展趋势,但从合成 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 型大容量的的正极材料来看,普遍存在一个共同的缺点,那就是传统的高温固相反应易生成非计量比产物,产物重现性和一致性差,前驱体与锂源混合不匀,且固相反应温度高、成本大,容量偏低。日本 Sony 公司 Hashimoto Toshio 以 Li_2CO_3 、 CoCO_3 和 NiCO_3 为原料,在 900°C 空气中烧结 5h,才能得到性能较好的 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 锂离子电池正极材料。Aoki Takshi 等人以 LiOH 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 为原料,采用固相反应法制备了 $\text{LiNi}_{1-p-q-r}\text{Co}_p\text{Mn}_q\text{Al}_r\text{O}_2$ 层状化合物正极材料,也存在着类似的不足。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于改进 LiNiO_2 材料的缺陷,通过提供一种掺杂有少量过渡金属的球型前驱体,其化学式为 $\text{Ni}_d\text{Mn}_b\text{M}_c(\text{OH})_2$,经化学法在其表面包覆一层微量的含钴氧化物,然后与锂盐充分混合,通过分步烧结制备出一种具有层状结构的正极材料。其化学组成为 $\text{Li}_d\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{M}_c\text{Co}_{1-a-b-c}\text{O}_2$,其中 $0.9 \leq d \leq 1.25$, $0.5 \leq a < 1$, $0 < b < 0.5$, $0.9 \leq a+b+c < 1$, M 是 Al、Ti、Mg 和 Zn 中的一种或多种。

[0006] 本发明所述的正极材料的制备方法如下:

[0007] 1、前驱体的制备:

[0008] 锂离子电池正极材料球形氧化镍钴锰前驱体的制备方法,采用含 Ni, Mn 和 M 过渡元素的可溶性盐作原料按照 $n_{\text{Ni}} : n_{\text{Mn}} : n_{\text{M}} = a : b : c$ 配制成浓度为 1-10mol/L 的混合

盐溶液,其中 $0.5 \leq a < 1, 0 < b < 0.5, 0.9 \leq a+b+c < 1$, M 是 Al、Ti、Mg 和 Zn 中的一种或多种;然后加入适量的络合剂和沉淀剂进行共沉淀。过渡元素的可溶性盐包括硫酸盐或氯化盐或其混合水溶液。

[0009] 共沉淀以 1-15mol/L 的氨水为络合剂,1-15mol/L 的 NaOH 或 KOH 为沉淀剂,控制其流量与过渡元素的可溶性混合盐溶液混合加入反应器中,控制反应体系中的温度为 10-90°C, pH 值为 7.5-13.5, 反应器转速为 60-200r/min, 在反应器中反应 3-6h 后,经洗涤、过滤(滤布目数为 400-800 目)、干燥后方可得到均匀的球形氢氧化物前驱体。其中可溶性混合盐溶液、络合剂、沉淀剂的流量分别为 5-20mL/min、1-10mL/min、5-15mL/min。

[0010] 2、前驱体的包覆:

[0011] 以高聚物为辅助剂与水配制成浓度为 30% -60% 的浮液(质量比),以金属氧化钴为包覆物加入浮液中,在连续搅拌下加入前驱体,在不断加热蒸干的情况下进行共沉淀反应,接着在 200-500°C 下进行热处理 4-8h,即制得表面包覆有微量钴元素的多元金属氧化物。所述的高聚物溶剂为聚四氟乙烯(PTFE)、丁苯橡胶(SBR)中的一种。共沉淀反应的温度为 60-80°C,搅拌转速为 100-300r/min,反应时间为 3-8h。其中球形氢氧化物前驱体与 PTFE 或 SBR 球形氢氧化物前驱体(应该时质量比)为 15 : 1-30 : 1,按 $n_{Co} : n_{(Ni+Mn+M)} = (1-a-b-c) : (a+b+c)$ 的摩尔比称取 CoO。

[0012] 3、锂复合氧化物的合成:

[0013] 以多元金属氧化物前驱体为原料,与锂源化合物按 $n_{Li} : n_{(Ni+Mn+M+Co)} = d : 1$ 称好后,放入斜式混料机中,同时加入与多元金属氧化物前驱体及锂源总质量相等的氧化铝球、氧化锆球、不锈钢球中的一种,以及浓度为 30% 的乙醇(加入量为多元金属氧化物前驱体及锂源总质量的 20%)球磨 4-10h。等混合均匀后把样品从混料机中取出放入箱式电炉中,在空气或氧气条件下,400-900°C 烧结 4-10h 后,经冷却、研磨、过 200 目筛,即可得到 $Li_dNi_aMn_bM_cCo_{1-a-b-c}O_2$ 复合氧化物。其中锂源化合物为碳酸锂、氢氧化锂、草酸锂、硝酸锂中的一种。

[0014] 本发明的优点是:

[0015] 1、采用本发明制得的高密度型球形氢氧化物,具有密度高、活性好且可以获得准确的化学计量比。

[0016] 2、通过改变正极材料的合成方法、掺杂微量的金属元素后,能顺利的获得具有 α -NaFeO₂ 型层状结构 $Li_dNi_aMn_bM_cCo_{1-a-b-c}O_2$ 正极材料,提高了循环性能与热稳定性能,改善了材料的工作电压平台 and 安全性。

[0017] 3、前驱体包覆一定量的钴氧化物后,改善了材料的导电性,改善了电池的大流放电性能。

[0018] 4、通过在氧气气氛中的反应,避免了夹杂过渡金属的低价态离子,减少了材料在充放电过程中不可逆相结构的转变,使其化学组成更均一。

[0019] 5、本发明提出的制造方法易于控制,生产成本低,易实现规模化生产,为大容量锂离子电池的发展创造了条件。

附图说明

[0020] 图 1: 实施例 1 制备的前驱体的 SEM 图。

- [0021] 图 2 : 实施例 1 制备的正极材料 XRD 谱图。
 [0022] 图 3 : 实施例 1 指标的正极材料 SEM 图。
 [0023] 图 4 : 实施例 1 制备的正极材料首次充放电曲线。

具体实施方式

[0024] 实施例 1

[0025] 以合成化学式为 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}\text{Al}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ 的正极材料为例, 按化学计量比分别配制镍、锰以及掺杂金属 Al 的硫酸盐配制成 5mol/L 的混合盐溶液, 以及 3mol/L 的氨溶液和 1mol/L 的 NaOH 溶液。用电子计量泵分别按 15mL/min、6mL/min、8mL/min 的流量将混合盐溶液、氨溶液和 NaOH 溶液注入反应器中, 保持反应温度在 75℃, pH 值为 10.5, 以 80r/min 转速在反应器中反应 5h 后, 经洗涤、过滤 (600 目)、干燥后方可得到均匀的球形 $\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 前驱体。其 SEM 图见附图 1。然后按如下方案对其进行表面包覆处理: 按质量比 $m_{(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2)} : m_{\text{PTFE}} = 25 : 1$ 称取聚四氟乙烯 (PTFE), 加水配成 40% 浮液 (质量比), 按摩尔比 $n_{(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Al})} : n_{\text{Co}} = 1 : 0.05$ 称取 CoO 后, 放入配制好的浮液中, 再加入 $\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 并以 150r/min 的搅拌速率、70℃ 反应 5h 后, 再在 200–500℃ 下处理 2h, 即可制得表面包覆有微量钴元素的 $\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}\text{Al}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ 多元金属氧化物。

[0026] 按照 $n_{\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}} : n_{(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Al}+\text{Co})} = 1.10 : 1$ 的比例, 称取相应的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}\text{Al}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ 放入斜式混料机中, 加入与多元金属氧化物前驱体及锂源总质量相等的氧化铝球, 以及浓度为 30% 的乙醇 (加入量为多元金属氧化物前驱体及锂源总质量的 20%) 球磨 6h。将混合后的样品放入箱式电炉中, 通入氧气 (流速 1L/min), 在 400–700℃ 烧结 4–10h, 经冷却、研磨、过 200 目筛后可得到 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}\text{Al}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ 复合氧化物。其 XRD 谱图见附图 2。

[0027] 该正极材料颗粒为球形颗粒 (其 SEM 图见附图 3) 然后以此为正极材料, 乙炔黑为导电剂, 聚四氟乙烯为粘接剂。正极材料: 导电剂: 粘接剂 = 85 : 10 : 59 重量比。然后以铝箔为集流体涂片, 以金属锂片为参比电极, 以 1.0mol/L $\text{LiCl}_4\text{O}/\text{EC}+\text{DEC}$ (1 : 1Vol.) 为电解质, 在充满氩气的不锈钢手套箱中装配成模拟扣式电池。然后在 LAND CT-2001A 电池性能检测仪上测试该正极材料 0.1C 容量, 电压范围 4.25V–2.75V。其首次放电容量为 189mAh/g, 其首次放电曲线见附图 4

[0028] 实施例 2

[0029] 以合成化学式 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Ti}_{0.02}\text{Mg}_{0.02}\text{Zn}_{0.02}\text{Co}_{0.14}\text{O}_2$ 为例, 按化学计量比分别配制镍、锰以及掺杂金属 Ti、Mg 和 Zn 的硫酸盐配制成 5mol/L 溶液溶液, 以及 2mol/L 氨溶液和 2mol/L 的 NaOH 溶液。分别用电子精密泵分别按 12mL/min、7mL/min、7mL/min 的一定的流量将混合盐溶液、氨溶液和 NaOH 溶液注入反应器中, 保持反应温度在 80℃, pH 值为 11, 以 80r/min 转速在反应器中反应 5h 后, 经洗涤、过滤 (600 目)、干燥后方可得到均匀的球形 $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Ti}_{0.02}\text{Mg}_{0.02}\text{Zn}_{0.02}(\text{OH})_2$ 前驱体。然后按如下方案对其进行表面包覆处理: 按质量比 $m_{(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Ti}_{0.02}\text{Mg}_{0.02}\text{Zn}_{0.02}(\text{OH})_2)} : m_{\text{PTFE}} = 20 : 1$ 称取丁苯橡胶 (SBR), 并加水配成 45% 浮液 (质量比), 再按摩尔比 $n_{(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Ti}+\text{Mg}+\text{Zn})} : n_{\text{Co}} = 1 : 0.14$ 称取 CoO 后, 放入配制好的浮液中, 再加入 $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Ti}_{0.02}\text{Mg}_{0.02}\text{Zn}_{0.02}\text{Co}_{0.14}(\text{OH})_2$ 并在 150r/min 的搅拌速率下 70℃ 反应 6h 后, 然后再在 200–500℃ 下处理 2h, 即可制得表面包覆有微量钴元素的 $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Ti}_{0.02}\text{Mg}_{0.02}\text{Zn}_{0.02}\text{Co}_{0.14}\text{O}_2$ 多元金属氧

化物。

[0030] 按照 $n_{\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}} : n_{(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Ti}+\text{Mg}+\text{Zn}+\text{Co})} = 1.04 : 1$ 的比例,称取相应的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Ti}_{0.02}\text{Mg}_{0.02}\text{Zn}_{0.02}\text{Co}_{0.14}\text{O}_2$ 放入斜式混料机中,加入与多元金属氧化物先驱体及锂源总质量相等的氧化铝球、氧化锆球、不锈钢球中的一种,以及浓度为 30% 的乙醇(加入量为多元金属氧化物先驱体及锂源总质量的 20%)球磨 6h。将混合后的样品放入箱式电炉中,通入氧气(流速 1L/min),在 400-800℃ 烧结 4-10h,经冷却、研磨、过 200 目筛后可得到 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Ti}_{0.02}\text{Mg}_{0.02}\text{Zn}_{0.02}\text{Co}_{0.14}\text{O}_2$ 复合氧化物。

[0031] 采取实施例 1 所述方法测试该正极材料的 0.1C 容量,其首次放电容量为 179mAh/g。

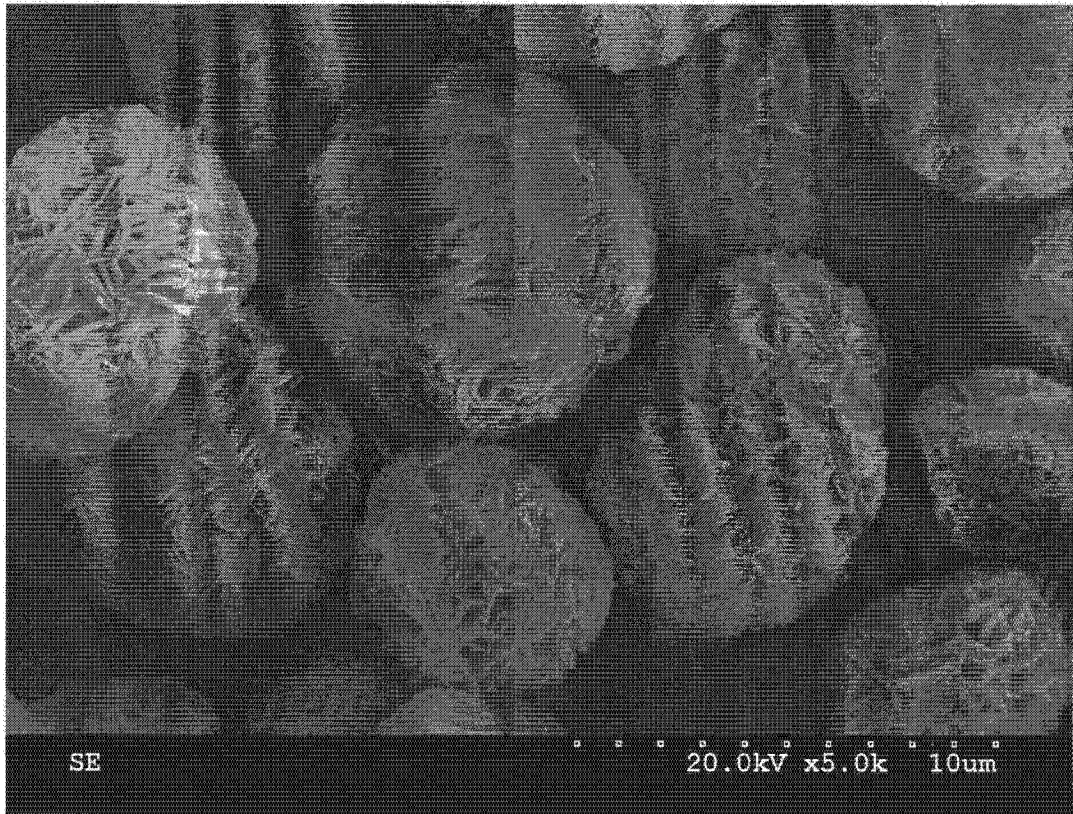


图 1

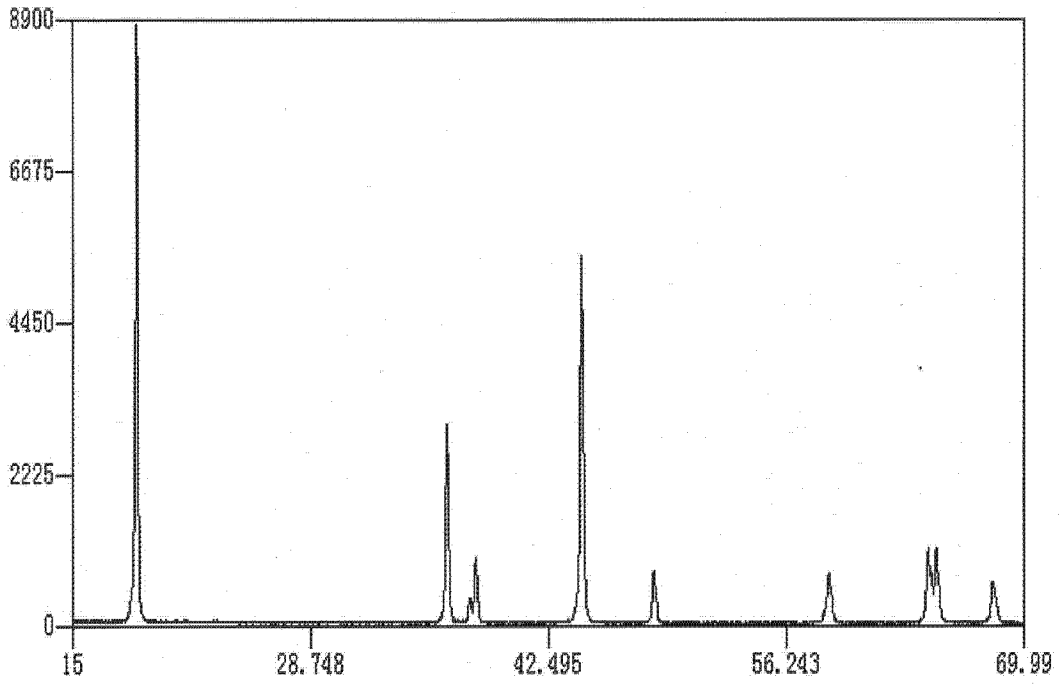


图 2

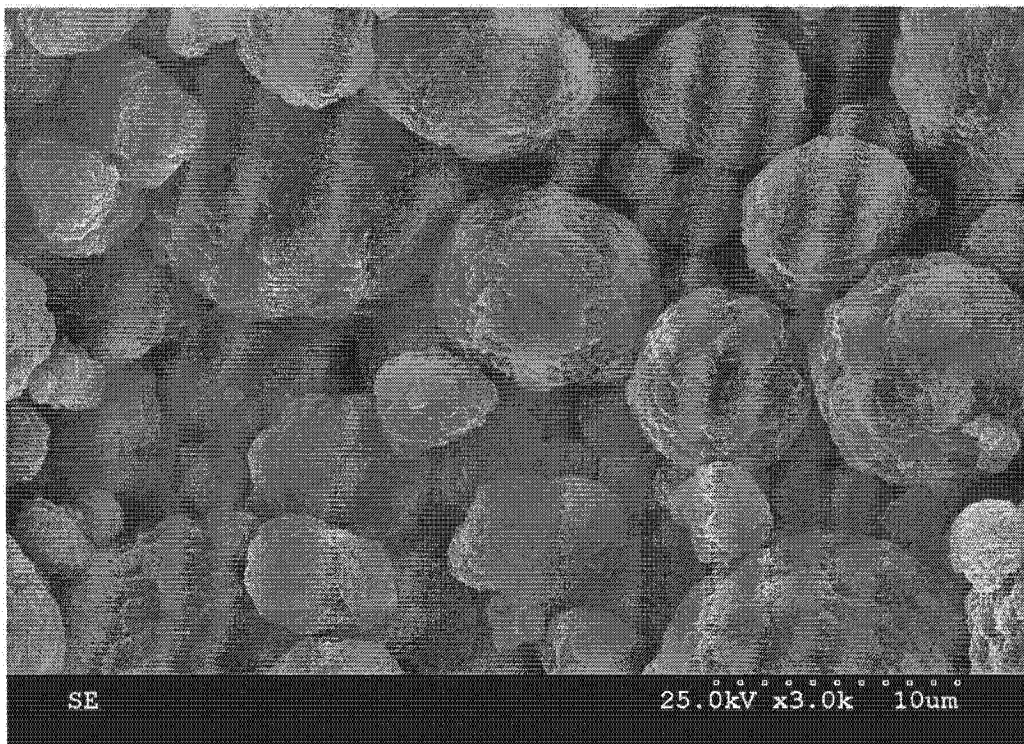


图 3

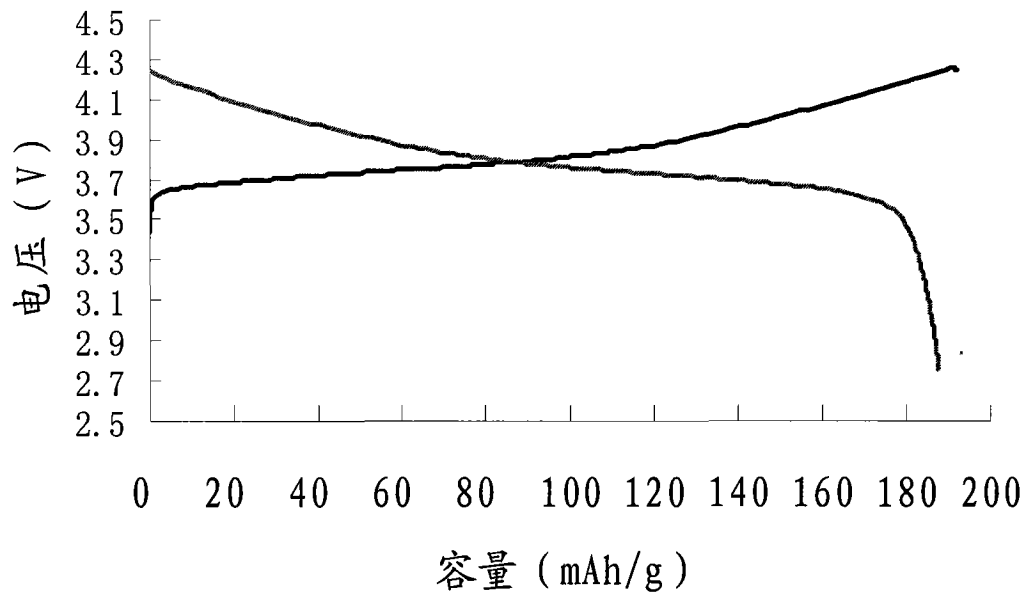


图 4