



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108550802 A

(43)申请公布日 2018.09.18

(21)申请号 201810178272.9

H01M 10/0525(2010.01)

(22)申请日 2018.03.05

(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 张玉军 徐世国 徐中领
许国干 李伟 王星宁 刘钰

(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 4/505(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

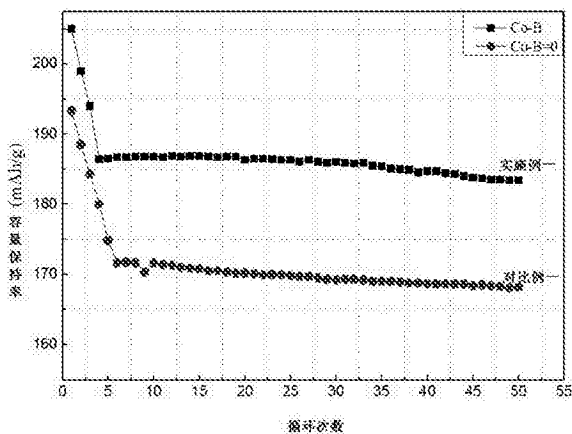
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

一种Y/La掺杂Co/B共包覆的镍钴锰三元正极材料及制备方法

(57)摘要

本发明适用于锂电池技术领域,提供一种Y/La掺杂Co/B共包覆的镍钴锰三元正极材料及制备方法,本发明采用掺入少量的Y³⁺离子、La³⁺离子来改善循环性能和安全性能,由于Y³⁺/La³⁺与Ni³⁺的价态相同,掺入的Y³⁺/La³⁺可以进入到金属Ni³⁺位,而且而Y³⁺/La³⁺在充放电过程中不变价,是电化学惰性的,在充放电时不发生价态的变化,因而也不发生体积的变化,可以起到骨架的作用,稳定晶体结构,提高材料的循环寿命及安全性能;另外,在高电压下Co/B包覆正极材料也能有效提高电池的循环性能和电子导电率,降低残碱,减少胀气,因此本发明提供的共包覆镍钴锰三元正极材料可以非常有效的方式阻止副反应的发生,以提高锂电池的循环性能和电化学性能。



1. 一种Y/La掺杂Co/B共包覆的镍钴锰三元正极材料制备方法,其特征在于,所述方法包括:

步骤S1、称取镍钴锰前驱体;

步骤S2、根据镍钴锰前驱体中镍、钴、锰的金属含量按照预期比例称取一定量的含Y和La的化合物以及一定量的锂源化合物;

步骤S3、将所述含Y和La的化合物与镍钴锰前驱体以及锂源化合物一同加入到高速混料器中充分混合,然后进行煅烧,得到掺杂基体材料;

步骤S4、将所述掺杂基体材料加入到去离子水中搅拌均匀,然后滴加钴盐继续搅拌,得到氢氧化钴包覆的正极材料浆液;

步骤S5、将所述正极材料浆液过滤、洗涤、烘干得到氢氧化钴包覆的正极材料粉末;

步骤S6、将所述氢氧化钴包覆的正极材料粉末与锂盐混合并进行二次烧结,得到钴酸锂包覆的正极材料;

步骤S7、将含B源化合物与所述钴酸锂包覆的正极材料加入到高速混料器中充分混合,然后进行煅烧,得到Y/La掺杂Co/B共包覆的镍钴锰三元正极材料。

2. 如权利要求1所述Y/La掺杂Co/B共包覆的镍钴锰三元正极材料制备方法,其特征在于,步骤S2中,Y、La的掺入摩尔量为镍钴锰前驱体中镍、钴、锰金属摩尔总量的0.001-0.1%,所述含Y和La的化合物为Y、La的氧化物、碳酸盐和硝酸盐中的一种或几种,所述锂源化合物的量按摩尔比Li:Me=0.9-1.1:1计算,其中Me为镍钴锰前驱体中镍、钴、锰金属摩尔总量。

3. 如权利要求2所述Y/La掺杂Co/B共包覆的镍钴锰三元正极材料制备方法,其特征在于,步骤S3的煅烧过程中,煅烧温度为700℃-900℃,煅烧时间为10-25h。

4. 如权利要求3所述Y/La掺杂Co/B共包覆的镍钴锰三元正极材料制备方法,其特征在于,步骤S4所滴加的钴盐为硫酸钴、醋酸钴、草酸钴、硝酸钴、氯化钴中的一种或几种,钴元素的包覆量为1000-5000ppm。

5. 如权利要求4所述Y/La掺杂Co/B共包覆的镍钴锰三元正极材料制备方法,其特征在于,步骤S6的烧结过程中,烧结温度为600℃-800℃,烧结时间为6h-12h。

6. 如权利要求5所述Y/La掺杂Co/B共包覆的镍钴锰三元正极材料制备方法,其特征在于,步骤S7中,所述B源化合物为含硼氧化物、硼酸中的一种或两种,B元素的包覆量为1000-3000ppm。

7. 如权利要求6所述Y/La掺杂Co/B共包覆的镍钴锰三元正极材料制备方法,其特征在于,步骤S7的煅烧过程中,煅烧温度为200℃-400℃,煅烧时间为6h-12h。

8. 一种Y/La掺杂Co/B共包覆的镍钴锰三元正极材料,其特征在于,其内层为Y和La掺杂的掺杂基体材料,外层为Co和B共包覆的包覆层,所述Y/La掺杂Co/B共包覆的镍钴锰三元正极材料采用如权利要求1-7任一项所述方法制备得到。

一种Y/La掺杂Co/B共包覆的镍钴锰三元正极材料及制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂电池技术领域,尤其涉及一种Y/La掺杂Co/B共包覆的镍钴锰三元正极材料及制备方法。

背景技术

[0002] 高镍的镍钴锰三元锂离子电池正极材料由于具有低的成本,毒性低,较高的能量密度被广泛应用于HEV和PHEV新能源汽车领域。但单纯的镍钴锰酸锂在充放电过程中 Ni^{2+} 很容易进入Li层,混排严重,Li离子的不容易脱嵌,对材料的循环寿命及安全性造成极大的危害。另外,正极材料在与电解液接触时发生副反应,热稳定变差,在脱Li的过程中 Ni^{4+} 也变得不稳定。

发明内容

[0003] 鉴于上述问题,本发明的目的在于提供一种Y/La掺杂Co/B共包覆的镍钴锰三元正极材料及制备方法,旨在解决现有镍钴锰三元正极材料的循环性能和倍率性能较差的技术问题。

[0004] 一方面,所述Y/La掺杂Co/B共包覆的镍钴锰三元正极材料制备方法包括下述步骤:

[0005] 步骤S1、称取镍钴锰前驱体;

[0006] 步骤S2、根据镍钴锰前驱体中镍、钴、锰的金属含量按照预期比例称取一定量的含Y和La的化合物以及一定量的锂源化合物;

[0007] 步骤S3、将所述含Y和La的化合物与镍钴锰前驱体以及锂源化合物一同加入到高速混料器中充分混合,然后进行煅烧,得到掺杂基体材料;

[0008] 步骤S4、将所述掺杂基体材料加入到去离子水中搅拌均匀,然后滴加钴盐继续搅拌,得到氢氧化钴包覆的正极材料浆液;

[0009] 步骤S5、将所述正极材料浆液过滤、洗涤、烘干得到氢氧化钴包覆的正极材料粉末;

[0010] 步骤S6、将所述氢氧化钴包覆的正极材料粉末与锂盐混合并进行二次烧结,得到钴酸锂包覆的正极材料;

[0011] 步骤S7、将含B源化合物与所述钴酸锂包覆的正极材料加入到高速混料器中充分混合,然后进行煅烧,得到Y/La掺杂Co/B共包覆的镍钴锰三元正极材料。

[0012] 进一步的,步骤S2中,Y、La的掺入摩尔量为镍钴锰前驱体中镍、钴、锰金属摩尔总量的0.001-0.1%,所述含Y和La的化合物为Y、La的氧化物、碳酸盐和硝酸盐中的一种或几种,所述锂源化合物的量按摩尔比 $\text{Li}:\text{Me}=0.9-1.1:1$ 计算,其中Me为镍钴锰前驱体中镍、钴、锰金属摩尔总量。

[0013] 进一步的,步骤S3的煅烧过程中,煅烧温度为 $700^{\circ}\text{C}-900^{\circ}\text{C}$,煅烧时间为10-25h。

[0014] 进一步的,步骤S4所滴加的钴盐为硫酸钴、醋酸钴、草酸钴、硝酸钴、氯化钴中的一

种或几种,钴元素的包覆量为1000-5000ppm。

[0015] 进一步的,步骤S6的烧结过程中,烧结温度为600℃-800℃,烧结时间为6h-12h。

[0016] 进一步的,步骤S7中,所述B源化合物为含硼氧化物、硼酸中的一种或两种,B元素的包覆量为1000-3000ppm。

[0017] 进一步的,步骤S7的煅烧过程中,煅烧温度为200℃-400℃,煅烧时间为6h-12h。

[0018] 另一方面,所述Y/La掺杂Co/B共包覆的镍钴锰三元正极材料,其内层为Y和La掺杂的掺杂基体材料,外层为Co和B共包覆的包覆层,所述Y/La掺杂Co/B共包覆的镍钴锰三元正极材料采用前述方法制备得到。

[0019] 本发明的有益效果是:本发明方案采用掺入少量的 Y^{3+} 离子、 La^{3+} 离子来改善循环性能和安全性能,由于 Y^{3+}/La^{3+} 与 Ni^{3+} 的价态相同,掺入的 Y^{3+}/La^{3+} 可以进入到金属 Ni^{3+} 位,而且而 Y^{3+}/La^{3+} 在充放电过程中不变价,是电化学惰性的,在充放电时不发生价态的变化,因而也不发生体积的变化,可以起到骨架的作用,稳定晶体结构,提高材料的循环寿命及安全性能;另外,在高电压下Co/B包覆正极材料也能有效提高电池的循环性能和电子导电率,降低残碱,减少胀气,因此本发明提供的共包覆镍钴锰三元正极材料可以非常有效的方式阻止副反应的发生,以提高锂电池的循环性能和电化学性能。

附图说明

[0020] 图1是实施例一和对比例一在2.75V至4.3V电压下1C倍率下的放电循环曲线图。

具体实施方式

[0021] 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。

[0022] 本发明提供的Y/La掺杂Co/B共包覆的镍钴锰三元正极材料制备方法包括下述步骤:

[0023] 步骤S1、称取镍钴锰前驱体。

[0024] 这里不限定镍钴锰前驱体的种类,比如NCM811、NCM523、NCM622等均可。

[0025] 步骤S2、根据镍钴锰前驱体中镍、钴、锰的金属含量按照预期比例称取一定量的含Y和La的化合物以及一定量的锂源化合物。

[0026] 步骤S3、将所述含Y和La的化合物与镍钴锰前驱体以及锂源化合物一同加入到高速混料器中充分混合,然后进行煅烧,得到掺杂基体材料。

[0027] 本步骤将镍钴锰前驱体与Y和La的化合物、锂源化合物进行混合,然后煅烧得到掺杂基体材料,煅烧温度为700℃-900℃,煅烧时间为10-25h。本步骤中Y、La的掺入摩尔量为镍钴锰前驱体中镍、钴、锰金属摩尔总量的0.001-0.1%,所述含Y和La的化合物为Y、La的氧化物、碳酸盐和硝酸盐中的一种或几种,所述锂源化合物的量按摩尔比 $Li:Me=0.9-1.1:1$ 计算,其中Me为镍钴锰前驱体中镍、钴、锰金属摩尔总量。

[0028] 步骤S4、将所述掺杂基体材料加入到去离子水中搅拌均匀,然后滴加钴盐继续搅拌,得到氢氧化钴包覆的正极材料浆液。

[0029] 所述钴盐为硫酸钴、醋酸钴、草酸钴、硝酸钴、氯化钴中的一种或几种,钴元素的包

覆量为1000-5000ppm。

[0030] 步骤S5、将所述正极材料浆液过滤、洗涤、烘干得到氢氧化钴包覆的正极材料粉末。

[0031] 步骤S6、将所述氢氧化钴包覆的正极材料粉末与锂盐混合并进行二次烧结,得到钴酸锂包覆的正极材料。

[0032] 本步骤烧结过程中,烧结温度为600℃-800℃,烧结时间为6h-12h。

[0033] 步骤S7、将含B源化合物与所述钴酸锂包覆的正极材料加入到高速混料器中充分混合,然后进行煅烧,得到Y/La掺杂Co/B共包覆的镍钴锰三元正极材料。

[0034] 所述B源化合物为含硼氧化物、硼酸中的一种或两种,B元素的包覆量为1000-3000ppm。本步骤中煅烧温度为200℃-400℃,煅烧时间为6h-12h,煅烧后得到的Y/La掺杂Co/B共包覆的镍钴锰三元正极材料,其内层为Y和La掺杂的掺杂基体材料,外层为Co和B共包覆的包覆层。

[0035] 为了验证本发明正极材料效果,下面通过具体实施进行说明。

[0036] 实施例一:

[0037] (1.1) 称取100g $\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.06}(\text{OH})_2$ 前驱体、0.1%掺杂量的 Y_2O_3 (0.127g) 与 La_2O_3 (0.117g) 混合均匀后加入,将氢氧化锂与前驱体粉末按照 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.01:1.1$ 加入到高速混料器混合。在氧气的氛围下500℃低温烧结240min,在升温到800℃高温烧结720min,降温至600℃保温120min,自然降温至100℃后得到一次烧结的Y/La掺杂基体材料。

[0038] (1.2) 将100g一次烧结的Y/La掺杂基体材料加入到40℃、50g去离子水中搅拌10min,滴入1mol/L的硫酸钴,搅拌10min后过滤洗涤,旋转蒸发仪动态烘干60min后,在120℃真空干燥箱烘干480min后,得到氢氧化钴包覆的正极材料粉末,在氧气的气氛下700℃二次烧结10h,自然降温至100℃,得到钴酸锂包覆的正极材料。

[0039] (1.3) 将100g钴酸锂包覆的正极材料与0.1%质量比的氧化硼混合均匀后,在空气的气氛下250℃烧结12h,自然降温至100℃,得到Y/La掺杂Co/B共包覆的镍钴锰三元正极材料。

[0040] (1.4) 制作扣式电池并测试电性能。

[0041] 将制的Y/La掺杂Co/B共包覆的镍钴锰三元正极材料 $\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.06}$ 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,高电压充放电电压为2.75~4.4V)。

[0042] 结果表明,掺杂包覆的锂电池在0.1C倍率首次放电容量为205mAh/g,首效为89%,在1C倍率下50次循环后容量保持率为98.4%。

[0043] 对比例一:

[0044] (1.1) 称取100g $\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.06}(\text{OH})_2$ 前驱体后,将氢氧化锂与前驱体粉末按照 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.01:1.1$ 加入到高速混料器混合。在氧气的氛围下500℃低温烧结240min,在升温到800℃高温烧结720min,降温至600℃保温120min,自然降温至100℃后得到一次烧结正极材料。

[0045] (1.2) 将100g一次烧结正极材料在氧气的气氛下600℃二次烧结10h,自然降温至

100℃,得到普通的锂离子电池正极材料。

[0046] (1.3) 制作扣式电池并测试电性能。

[0047] 将制备的普通锂离子电池正极材料 $\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.06}$ 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,高电压充放电电压为2.75~4.4V)。

[0048] 结果表明,掺杂包覆的锂电池在0.1C倍率首次放电容量为193.3mAh/g,首效为81%,在1C倍率下50次循环后容量保持率为93.4%。

[0049] 实施例二:

[0050] (2.1) 称取100g $\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}(\text{OH})_2$ 前驱体、0.1%掺杂量的 Y_2O_3 (0.127g)与 La_2O_3 (0.117g)混合均匀后加入,碳酸锂与前驱体粉末按照 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.01:1.1$ 加入到高混设备混合。在氧气的氛围下500℃低温烧结240min,在升温到800℃高温烧结720min,降温至600℃保温120min,自然降温至100℃后得到一次烧结的Y/La掺杂基体材料。

[0051] (2.2) 将100g一次烧结的Y/La掺杂基体材料加入到40℃、50g去离子水中搅拌10min,滴入1mol/L的草酸钴,搅拌10min后过滤洗涤,旋转蒸发仪动态烘干60min后,120℃真空干燥箱烘干480min后,得到氢氧化钴包覆的正极材料粉末,在氧气的气氛下700℃二次烧结10h,自然降温至100℃,得到钴酸锂包覆的正极材料。

[0052] (2.3) 将100g钴酸锂包覆的锂离子电池正极材料与0.1%质量比的氧化硼混合均匀后,在空气的气氛下250℃烧结12h,自然降温至100℃,得到Y/La掺杂Co/B共包覆的镍钴锰三元正极材料。

[0053] (2.4) 制作扣式电池并测试电性能。

[0054] 将制的得到Y/La掺杂Co/B共包覆的镍钴锰三元正极材料 $\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}$ 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,高电压充放电电压为2.75~4.4V)。

[0055] 结果表明,掺杂包覆的锂电池在0.1C倍率首次放电容量为200.8mAh/g,首效为89.2%,在1C倍率下50次循环后容量保持率为98.1%。

[0056] 对比例二:

[0057] (2.1) 称取100g $\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}(\text{OH})_2$ 前驱体后,将碳酸锂与前驱体粉末按照 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.01:1.1$ 加入到高混设备混合。在氧气的氛围下500℃低温烧结240min,在升温到800℃高温烧结720min,降温至600℃保温120min,自然降温至100℃后得到一次烧结正极材料。

[0058] (2.2) 将100g一次烧结的正极材料在氧气的气氛下600℃二次烧结10h,自然降温至100℃,得到普通的锂离子电池正极材料。

[0059] (2.3) 制作扣式电池并测试电性能。

[0060] 将普通的正极材料 $\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}$ 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,高电压充放电电压为2.75~4.4V)。

[0061] 结果表明,掺杂包覆的锂电池在0.1C倍率首次放电容量为190.2mAh/g,首效为82%,在1C倍率下50次循环后容量保持率为93%。

[0062] 实施例三:

[0063] (3.1) 称取100g $\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}(\text{OH})_2$ 前驱体、0.1%掺杂量的 Y_2O_3 (0.127g)与 La_2O_3 (0.117g)混合均匀后加入,将氢氧化锂盐与前驱体粉末按照 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.01:1.1$ 加入到高速混料器混合。在氧气的氛围下500℃低温烧结240min,在升温到900℃高温烧结720min,降温至600℃保温120min,自然降温至100℃后得到一次烧结的Y/La掺杂基体材料。

[0064] (3.2) 将100g一次烧结的Y/La掺杂基体材料加入到40℃、50g去离子水中搅拌10min,滴入1mol/L的Co盐,搅拌10min后过滤洗涤,旋转蒸发仪动态烘干60min后,120℃真空干燥箱烘干480min后,在氧气的气氛下700℃二次烧结10h,自然降温至100℃,得到钴酸锂包覆的正极材料。

[0065] (3.3) 将100g钴酸锂包覆的正极材料与0.1%质量比的氧化硼混合均匀后,在空气的气氛下250℃烧结12h,自然降温至100℃,得到Y/La掺杂Co/B共包覆的镍钴锰三元正极材料。

[0066] (3.4) 制作扣式电池并测试电性能。

[0067] 将制的Y/La掺杂Co/B包覆的正极材料 $\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}$ 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,高电压充放电电压为2.75~4.4V)。

[0068] 结果表明,掺杂包覆的锂电池在0.1C倍率首次放电容量为179.3mAh/g,首效为90.2%,在1C倍率下50次循环后容量保持率为98.8%。

[0069] 对比例三:

[0070] (3.1) 称取100g $\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}(\text{OH})_2$ 前驱体后,将氢氧化锂与前驱体粉末按照 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.01:1.1$ 加入到高速混料器混合。在氧气的氛围下500℃低温烧结240min,在升温到900℃高温烧结720min,降温至600℃保温120min,自然降温至100℃后得到一次烧结正极材料。

[0071] (3.2) 将100g一次烧结的正极材料在氧气的气氛下600℃二次烧结10h,自然降温至100℃,得到普通的锂离子电池正极材料。

[0072] (3.3) 制作扣式电池并测试电性能。

[0073] 将普通的正极材料 $\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}$ 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,高电压充放电电压为2.75~4.4V)。

[0074] 结果表明,掺杂包覆的锂电池在0.1C倍率首次放电容量为173.6mAh/g,首效为84.1%,在1C倍率下50次循环后容量保持率为91.2%。

[0075] 上述三个实施例和对比例的最后测试结果如下表所示：

	实施例	对比例	实施例	对比例
	首效%		50周循环保持率%	
[0076] 一	81	89	93.4	98.4
二	82	89.2	93	98.1
三	84.1	90.2	91.2	98.8

[0077] 实施例一和对比例一在2.75V至4.3V电压下1C倍率下的放电循环曲线如图1所示，可以看出，实施例一经过钴硼共包覆正极材料比对比例一没有包覆的正极材料制备电池的容量保持率明显提高。

[0078] 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。

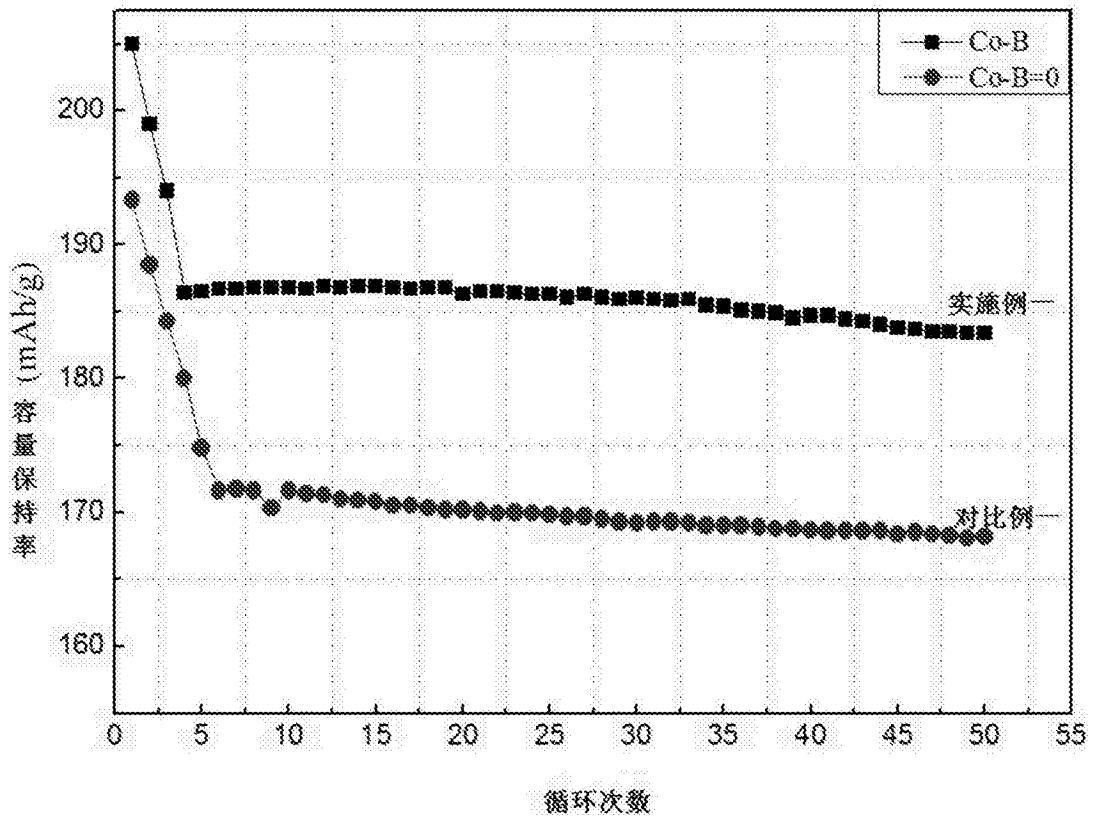


图1