



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102637877 B

(45) 授权公告日 2015. 01. 28

(21) 申请号 201210138684. 2

in#8201

(22) 申请日 2012. 05. 07

Li-Ion#8201

(73) 专利权人 昆明理工大学

地址 650093 云南省昆明市五华区学府路
253 号

Cells. 《Journal of The Electrochemical Society》. 2004, 第 151 卷 (第 10 期), 第 A1707-A1711 页.

(72) 发明人 王剑华 王宇 郭玉忠 黄瑞安

杨占旭 等.. 层状镍基锂离子电池正极材料的改性研究. 《化工新型材料》. 2012, 第 40 卷 (第 4 期), 第 37-61 页.

(51) Int. Cl.

H01M 4/62 (2006. 01)

H01M 4/48 (2010. 01)

审查员 张建强

(56) 对比文件

CN 101859887 A, 2010. 10. 13, 权利要求 1 及
实施例 4、9.

CN 1850397 A, 2006. 10. 25, 全文.

王剑华 等.. Zn 对锂电池材料
LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 结构和电化学性能的影响. 《稀有金属材料与工程》. 2010, 第 39 卷第
525-529 页.

Jaephil Cho et al.. Comparison of
Overcharge Behavior of AlPO₄-Coated
LiCoO₂ and LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ Cathode
Materials#8201

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种锂离子电池正极材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种锂离子电池正极材料及其制备方法, 正极材料为层状结构的氧化镍钴锰锂, 化学成分 LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO₂, 其中 0. 15 ≤ x ≤ 0. 3, 0. 2 ≤ y ≤ 0. 4。用共沉淀法制得氧化镍钴锰锂粉体, 选择金属磷酸盐作为包覆物质, 包覆量为正极材料质量的 0. 5 ~ 1. 5%。利用流化床技术得到表面包覆磷酸锌的氧化镍钴锰锂。该方法包覆改性后的电池材料比容量高, 高温下循环稳定性好。

1. 一种锂离子电池正极材料的制备方法,该锂离子电池正极材料为包覆金属磷酸盐的氧化镍钴锰锂粉体材料;氧化镍钴锰锂粉体材料为层状晶体结构,化学成分为 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$,其中 $0.15 \leq x \leq 0.3$, $0.2 \leq y \leq 0.4$;包覆物的金属磷酸盐为磷酸锌,其特征在于具体包括如下步骤:

(1) 配制的含有磷酸根和锌离子的水溶液,将氧化镍钴锰锂正极粉体材料用载气悬浮在流化床中,温度控制在 $50 \sim 65^\circ\text{C}$,然后将含有磷酸根和锌离子的水溶液雾化后通入流化床中,保持反应条件直到包覆物占正极材料重量的 $0.5 \sim 1.5\%$;

(2) 停止通入含有磷酸根和锌离子的雾化水溶液,保持氧化镍钴锰锂正极粉体材料用载气悬浮在流化床中,提高流化床的温度到 $200^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$,保持 $0.5 \sim 1$ 小时后,得到包覆金属磷酸盐的氧化镍钴锰锂;

所述载气为惰性气体。

2. 根据权利要求1所述的锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:所述氧化镍钴锰锂正极粉体材料的粒径分布在 $5 \sim 20$ 微米。

3. 根据权利要求1所述的锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:制备包覆材料的含有磷酸根和锌离子的水溶液是磷酸二氢锌或者是氧化锌与磷酸的混合物加水配制的,其中溶液中磷酸锌浓度均为 $10 \sim 20\text{wt}\%$ 。

一种锂离子电池正极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池领域,特别是涉及一种锂离子电池正极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池凭借其工作电压高、能量密度高、循环寿命长、自放电率小、无记忆效应和绿色环保等优点得到了迅猛的发展,在包括移动电话、笔记本电脑、摄像机、数码相机等强调轻薄短小、多功能的便携式电子产品应用上迅速普及,并逐步向动力汽车、混合型动力汽车和高效储能系统等领域拓展。

[0003] 钴酸锂(LiCoO_2)是最早也是最为广泛使用的锂离子电池正极材料,但由于成本、安全性及倍率性能等问题,限制了其在动力电池领域的使用。1999年,Z. Liu首次报道了具有层状结构的三元过渡金属氧化物——氧化镍钴锰锂($\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$),该材料具有高比容量、良好的循环性、高安全性及低成本等优点,是最有前途的可替代 LiCoO_2 的材料。

[0004] 为了在动力电池上使用, $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 仍然存在需要改善之处,例如该材料导电性和锂离子扩散速率低于 LiCoO_2 。此外,在高于室温的使用条件下,例如高于 35°C 的环境下循环时电池容量衰减较快,原因是材料表面的过渡金属镍离子会溶解到电解液中,使材料表面结构改变。在正极材料表面包覆化学性质稳定的氧化物是解决表面稳定性问题的有效方法,常用的包覆物有 Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 等。中国专利(CN101834289A)公开了一种在正极材料表面包覆氧化物的方法。K. S. Tan用少量 AlPO_4 包覆处理 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 表面也很好地改善了电池高温循环性能(K. S. Tan, B. V. RChowdari, Effect of AlPO_4 -coating on cathodic behaviour of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, Journal of Power Sources, 2005, 141:129-142.)。对电极材料表面包覆处理中的另一个重要问题是选取合适方法,要容易控制过程,以及得到产品的一致性,而采用不同处理方法将会影响包覆处理效果。

发明内容

[0005] 本发明提供一种锂离子电池正极材料及其制备方法。主要目的是提高正极材料在高温使用条件下的稳定性,阻止正极材料与电解液之间的副反应,使电池高温下电化学性能得到提高。

[0006] 本发明采用如下技术方案:本发明的锂离子电池正极材料为包覆金属磷酸盐的氧化镍钴锰锂粉体材料。氧化镍钴锰锂粉体材料为层状晶体结构,化学成分 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$,其中 $0.15 \leq x \leq 0.3$, $0.2 \leq y \leq 0.4$ 。先将制得的氧化镍钴锰锂用载气悬浮在反应室中,后将金属磷酸盐水溶液雾化后通入反应室,控制反应器的温度和处理时间,使正极材料颗粒表面吸附磷酸盐液膜。停止通入磷酸盐液处理后,提高流化床反应器的温度到 200°C 到 400°C ,保持0.5小时后,使吸附在氧化镍钴锰锂表面的磷酸盐水溶液固化分解,得到包覆磷酸盐的氧化镍钴锰锂。

[0007] 所述氧化镍钴锰锂粉体材料的粒径分布在 $5 \sim 20$ 微米。

[0008] 所述金属磷酸盐为磷酸锌。

[0009] 所述金属磷酸盐包覆量占正极材料重量的 0.5 ~ 1.5%。

[0010] 本发明锂离子电池正极材料的制备方法包括如下步骤：

[0011] (1) 配制的含有磷酸根和锌离子的水溶液,将氧化镍钴锰锂正极粉体材料用载气悬浮在流化床中,温度控制在 50 ~ 65℃,然后将含有磷酸根和锌离子的水溶液雾化后通入流化床中,通过控制通入时间来控制表面包覆物的量,使正极材料颗粒表面吸附磷酸盐液膜,保持反应条件直到包覆物占正极材料重量的 0.5 ~ 1.5%;以上处理方法可使表面包覆处理物质量很低时仍然在材料表面均匀分布；

[0012] (2) 停止通入含有磷酸根和锌离子的雾化水溶液,保持氧化镍钴锰锂正极材料粉体用载气悬浮在流化床中,提高流化床的温度到 200℃ ~ 400℃,保持 0.5 ~ 1 小时后,吸附在氧化镍钴锰锂表面的磷酸锌水溶液将会固化、分解,并且可能与氧化镍钴锰锂表面存在反应得到掺杂有过渡金属离子和锂离子的磷酸锌包覆层,得到包覆金属磷酸盐的氧化镍钴锰锂。

[0013] 所述氧化镍钴锰锂正极材料粉体的粒径分布在 5 ~ 20 微米。

[0014] 所述配制的含有磷酸根和锌离子的水溶液是磷酸二氢锌($Zn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$)或者是氧化锌和磷酸的混合物加水配制的,其中溶液中磷酸锌浓度为 10 ~ 20wt%。

[0015] 所述载气为惰性气体,氮气是常用选择,也可以使用氩气。

[0016] 现有技术中未包覆金属磷酸盐的锂离子电池正极材料的制备方法(氧化镍钴锰锂粉体材料)：

[0017] (1) 将镍、钴、锰的硫酸盐按照常规锂离子电池正极材料的比例混合并加水配制成溶液,滴定加入络合剂和沉淀剂,不断搅拌,并保持反应温度为 50 ~ 70℃,控制反应溶液的 PH 值为 11 ~ 12；

[0018] (2) 将步骤(1)中制得的溶液陈化 12 小时以上,然后用离心机进行固液分离,将沉淀物洗涤至滤液 PH 值为 7 ~ 8,最后将沉淀物在 110℃干燥 12 小时,得到镍钴锰氢氧化物前躯体；

[0019] (3) 将镍钴锰氢氧化物前躯体与碳酸锂充分混合,然后在 850℃ ~ 900℃下煅烧 20 小时后冷却至室温,研磨得到氧化镍钴锰锂正极材料粉体；

[0020] 以上氧化镍钴锰锂正极材料粉体中镍、钴、锰摩尔比是根据使用中期望的放电容量确定的,本方案没有特别限制,通常 $(1-X-Y) : X : Y$ 的比例中 $X=0.15 \sim 0.3$, $Y=0.2 \sim 0.4$ 。

[0021] 本发明的优点和积极效果：

[0022] 本发明用液相共沉淀法制备的氧化镍钴锰锂材料粒径均一,具有层状晶体结构。包覆磷酸盐的氧化镍钴锰锂材料产品比容量高、高温下电化学循环性能稳定。本发明采用的流化床包覆工艺可使磷酸盐均匀包覆在氧化镍钴锰锂材料表面,产品均一性好。包覆工艺简单、可靠,并且简化了水溶液包覆工艺后续的热处理步骤。

[0023] 选择金属磷酸盐的优点是化学稳定性好,有效阻止正极材料与电解液之间的副反应,从而提高锂离子电池在高温下的电化学循环能力,适应动力电池应用要求。金属磷酸盐还具有锂离子传输性好的特点,适合作为包覆物质。

[0024] 包覆物与氧化镍钴锰锂的混合方法将影响包覆物的分散效果,而获得均匀包覆层有利于发挥对材料表面的保护,本发明采用流化床处理方法来使包覆物质在正极材料颗粒

表面均匀吸附,均匀析出,保证产品性能稳定。

附图说明

[0025] 图 1 为本发明包覆酸锌锂后的放电比容量 - 循环关系图;

[0026] 图 2 为本发明包覆酸锌锂后的放电比容量 - 循环关系图。

具体实施方式

[0027] 为了进一步阐述本发明的内容、特点及显著功效,兹列举以下比较例及实施例,并结合附图进行说明,但本发明的实施例不限于此。

[0028] 以下实施例中所使用的氧化镍钴锰锂正极材料粉体是按照如下步骤制备的:

[0029] (1) 将镍、钴、锰的硫酸盐按照化学式 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 的比例加水配制成溶液(其中 $x=0.15 \sim 0.3$, $y=0.2 \sim 0.4$), 滴定加入络合剂和沉淀剂, 不断搅拌, 并保持反应温度为 $50 \sim 70^\circ\text{C}$, 控制反应溶液的 PH 值为 $11 \sim 12$;

[0030] (2) 将步骤(1)中制得的溶液陈化 12 小时以上, 然后用离心机进行固液分离, 将沉淀物洗涤至滤液 PH 值为 $7 \sim 8$, 最后将沉淀物在 110°C 干燥 12 小时, 得到镍钴锰氢氧化物前躯体;

[0031] (3) 将镍钴锰氢氧化物前躯体与碳酸锂充分混合, 然后在 $850^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 下煅烧 20 小时后冷却至室温, 研磨得到氧化镍钴锰锂正极材料粉体;

[0032] 实施例 1: 本实施例锂离子电池正极材料的制备方法:

[0033] (1) 配制的含有磷酸根和锌离子的磷酸锌浓度为 20wt% 磷酸二氢锌, 将粒径分布在 $5 \sim 10$ 微米的氧化镍钴锰锂正极材料粉体用氮气悬浮在流化床中, 温度控制在 60°C , 然后将含有磷酸根和锌离子的水溶液雾化后通入流化床中, 通入 30 分钟, 使正极材料颗粒表面吸附磷酸盐液膜, 直到包覆量是磷酸盐占正极材料重量的 1.5%;

[0034] (2) 停止通入含有磷酸根和锌离子的雾化水溶液, 保持氧化镍钴锰锂正极材料粉体用载气悬浮在流化床中, 提高流化床的温度到 200°C , 保持 0.5 小时后, 得到包覆金属磷酸盐的层状氧化镍钴锰锂。

[0035] 本实施例制得的锂离子电池正极材料为包覆金属磷酸盐的氧化镍钴锰锂, 氧化镍钴锰锂为层状晶体结构, 化学成分为 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$, 其中 $x=0.15$, $y=0.2$ 。

[0036] 氧化镍钴锰锂粉体材料的粒径分布在 $5 \sim 10$ 微米。包覆物的金属磷酸盐为磷酸锌, 金属磷酸盐包覆量占正极材料重量的 1.5%。

[0037] 使用上述正极材料组装扣式电池。按质量比 85:9:6 称取上述制备的正极材料与乙炔黑、聚偏氟乙烯(PVDF), 加入到适量 N-甲基吡咯烷酮(NMP) 中混合均匀, 均匀涂布于铝箔上, 在 110°C 下干燥, 压实处理成正极片, 负极采用金属锂片, 在手套箱内组装成扣式电池。以 0.2C 倍率充放电 50 周, 电压为 2.7 - 4.2V, 充放电测试环境温度为室温 40°C , 电池的 0.2C 放电容量为 149 mAh/g, 电池循环 50 周后电池容量保持率为 93.4%。

[0038] 实施例 2: 本实施例锂离子电池正极材料的制备方法:

[0039] 实施例 2 和实施例 1 的处理步骤相同, 不同的是用 15wt% 磷酸锌锂水溶液雾化后通入反应室, 反应器的温度控制在 50°C , 通入雾化溶液的时间是 15 分钟,

[0040] 得到磷酸锌锂的包覆含量为 0.73%。

[0041] 本实施例制得的锂离子电池正极材料为包覆金属磷酸盐的氧化镍钴锰锂,氧化镍钴锰锂为层状晶体结构,化学成分为 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$, 其中 $x=0.3, y=0.3$ 氧化镍钴锰锂粉体材料的粒径分布在 5 ~ 10 微米。包覆物的金属磷酸盐为磷酸锌,金属磷酸盐包覆量占正极材料重量的 0.73%。

[0042] 电池的 0.2C 放电容量为 158 mAh/g, 电池循环 50 周后容量保持率为 97.2%。对比样 1 为未包覆样, 电池的 0.2C 放电容量为 154 mAh/g, 电池循环 50 周后容量保持率是 87.1%。如图 1 为实施例 1、实施例 2 和对比例 1 包覆或未包覆酸锌锂后的放电比容量 - 循环关系图。

[0043] 实施例 3: 本实施例锂离子电池正极材料的制备方法:

[0044] 实施例 3 和实施例 1 的处理步骤相同, 不同的是用 10wt% 的磷酸锌水溶液雾化后通入反应室, 反应器的温度控制在 65°C。然后提高流化床反应器的温度到 400°C, 保持 0.8 小时后, 由此得到磷酸锌的包覆含量为 0.96%。以 0.2C 倍率充放电 50 周, 电压为 2.7 - 4.2V, 充放电测试环境温度为 55°C, 电池的 0.2C 放电容量为 167 mAh/g, 电池循环 50 周后电池容量保持率为 95.7%。

[0045] 本实施例制得的锂离子电池正极材料为包覆金属磷酸盐的氧化镍钴锰锂, 氧化镍钴锰锂为层状晶体结构, 化学成分为 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$, 其中 $x=0.2, y=0.4$, 氧化镍钴锰锂粉体材料的粒径分布在 5 ~ 10 微米。包覆物的金属磷酸盐为磷酸锌, 金属磷酸盐包覆量占正极材料重量的 0.85%。

[0046] 对比例 2 为未包覆样, 在 55°C 充放电测试环境温度, 电池循环 50 周后容量保持率为 79.5%。

[0047] 实施例 4: 本实施例锂离子电池正极材料的制备方法:

[0048] 实施例 4 和实施例 3 的处理步骤相同, 不同的是用 10% 的磷酸锌锂水溶液雾化后通入反应室, 反应器的温度控制在 50°C, 此方法处理 30min, 由此得到磷酸锌锂的包覆含量为 1.45%。以 0.2C 倍率充放电 50 周, 电压为 2.7-4.2V, 充放电测试环境温度为 55°C, 电池的 0.2C 放电容量为 160 mAh/g, 电池循环 50 周后容量保持率分别为 96.4%。

[0049] 本实施例制得的锂离子电池正极材料为包覆金属磷酸盐的氧化镍钴锰锂, 氧化镍钴锰锂为层状晶体结构, 化学成分为 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$, 其中 $x=0.25, y=0.25$, 氧化镍钴锰锂粉体材料的粒径分布在 5 ~ 10 微米。包覆物的金属磷酸盐为磷酸锌, 金属磷酸盐包覆量占正极材料重量的 0.90%。

[0050] 如图 2 为实施例 3、实施例 4 和对比例 2 包覆或未包覆酸锌锂后的放电比容量 - 循环关系图。

[0051] 实施例 5: 本实施例锂离子电池正极材料的制备方法:

[0052] (1) 配制的含有磷酸根和锌离子的磷酸锌浓度为 18wt% 的氧化锌与磷酸的混合物, 将粒径分布在 10 ~ 20 微米的氧化镍钴锰锂正极材料粉体用氩气悬浮在流化床中, 温度控制在 55°C, 然后将含有磷酸根和锌离子的水溶液雾化后通入流化床中, 通入时间控制表面包覆物的量, 使正极材料颗粒表面吸附磷酸盐液膜, 直到包覆量是磷酸盐占正极材料重量的 0.5%;

[0053] (2) 停止通入含有磷酸根和锌离子的雾化水溶液, 保持氧化镍钴锰锂正极材料粉体用载气悬浮在流化床中, 提高流化床的温度到 300°C, 保持 1 小时后, 得到包覆金属磷酸盐的层状氧化镍钴锰锂。

[0054] 本实施例制得的锂离子电池正极材料为包覆金属磷酸盐的氧化镍钴锰锂,氧化镍钴锰锂为层状晶体结构,化学成分为 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$, 其中 $x=0.2$, $y=0.4$, 氧化镍钴锰锂粉体材料的粒径分布在 $10 \sim 20$ 微米。包覆物的金属磷酸盐为磷酸锌, 金属磷酸盐包覆量占正极材料重量的 0.5% 。

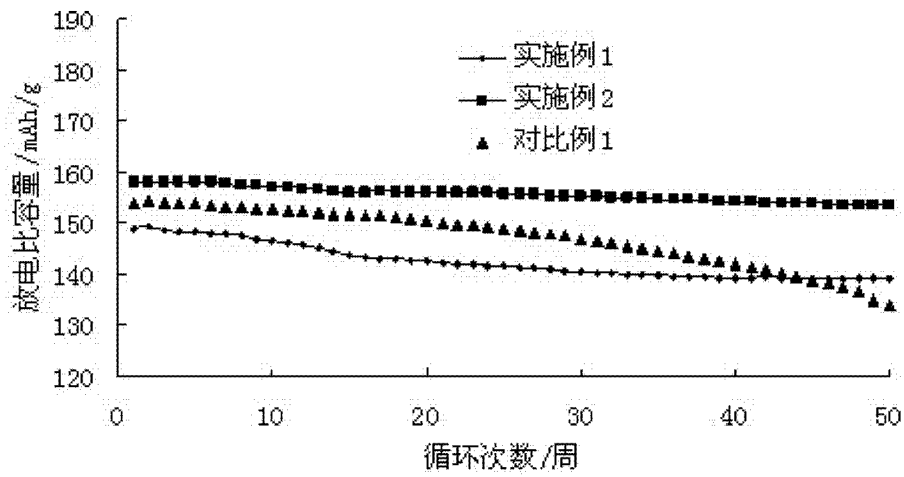


图 1

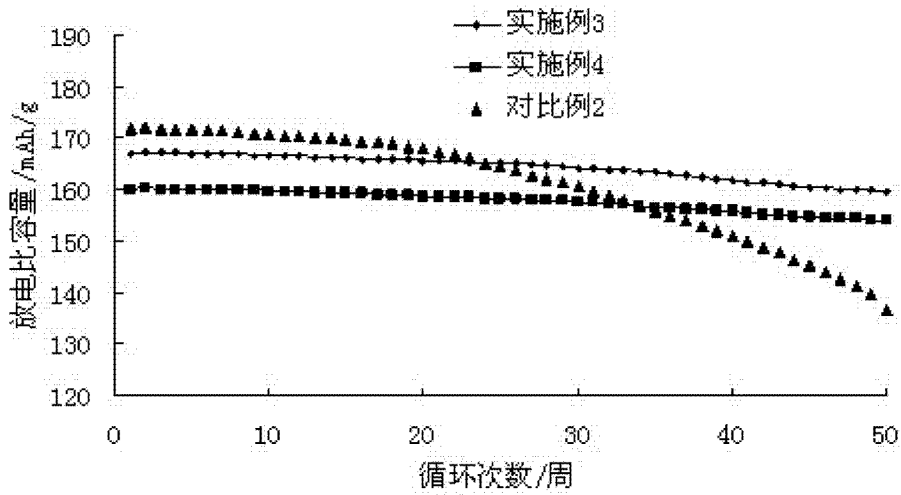


图 2