



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107240699 A

(43)申请公布日 2017.10.10

(21)申请号 201710674843.3

(22)申请日 2017.08.09

(71)申请人 浙江新时代海创锂电科技有限公司

地址 312369 浙江省绍兴市杭州湾上虞工
业园区纬七东路5号

(72)发明人 毛秦钟 钱志挺 吉同棕 吴海军
王寅峰

(74)专利代理机构 北京冠榆知识产权代理事务
所(特殊普通合伙) 11666

代理人 朱永飞

(51)Int.Cl.

H01M 4/58(2010.01)

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种掺杂型锂电池正极材料

(57)摘要

本发明公开一种掺杂型锂电池正极材料,由以下组分组成:92wt%~96wt%三元材料和4wt%~8wt%掺杂材料;其中,所述掺杂材料为硫化亚铁、硫化锰和二硫化钛中两种以上的混合物。本发明单体能量密度高且高温下反复充放电后电极极化现象较轻,可以有效提高锂电池在高温下的工作时间和使用寿命。

1. 一种掺杂型锂电池正极材料,其特征在于,由以下组分组成:92wt%~96wt%三元材料和4wt%~8wt%掺杂材料;其中,所述掺杂材料为硫化亚铁、硫化锰和二硫化钛中两种以上的混合物。

2. 根据权利要求1所述的掺杂型锂电池正极材料,其特征在于,所述掺杂材料为硫化亚铁和硫化锰的混合物,其中,所述硫化亚铁和所述硫化锰的重量比为1:4~5:1。

3. 根据权利要求1所述的掺杂型锂电池正极材料,其特征在于,所述掺杂材料为硫化亚铁和二硫化钛的混合物,其中,所述硫化亚铁和所述二硫化钛的重量比为1:3~3:2。

4. 根据权利要求1所述的掺杂型锂电池正极材料,其特征在于,所述掺杂材料为硫化锰和二硫化钛的混合物,其中,所述硫化锰和所述二硫化钛的重量比为1:4~2:3。

5. 根据权利要求1所述的掺杂型锂电池正极材料,其特征在于,所述掺杂材料为硫化亚铁、硫化锰和二硫化钛的混合物,其中,所述硫化亚铁、硫化锰和所述二硫化钛的重量比为1:(0.5~1):(1~2)。

6. 根据权利要求1~5任一所述的掺杂型锂电池正极材料,其特征在于,所述三元材料中:镍酸锂、锰酸锂和钴酸锂的重量比为1:(0.5~1):(0.5~1)。

7. 根据权利要求6所述的掺杂型锂电池正极材料,其特征在于,由以下组分组成:92wt%三元材料和8wt%掺杂材料。

8. 根据权利要求7所述的掺杂型锂电池正极材料,其特征在于,所述三元材料中:镍酸锂、锰酸锂和钴酸锂的重量比为1:0.6:0.9。

一种掺杂型锂电池正极材料

技术领域

[0001] 本发明涉及锂电池领域,更具体地,涉及一种掺杂型锂电池正极材料。

背景技术

[0002] 三元聚合物锂电池是指正极材料使用镍钴锰酸锂(Li(NiCoMn)O₂)三元正极材料的锂电池,三元复合正极材料前驱体产品,是以镍盐、钴盐、锰盐为原料。三元材料做正极的电池相对于钴酸锂电池安全性高,但是电压太低,用在手机上(手机截止电压一般在3.4V左右)会有明显的容量不足的感觉。而且目前的三元锂电池的单体能量密度为180Wh,成组后为110Wh,并且在反复多次(300次以上)高温充放电之后,电极极化较为严重,电池放电容量急剧下降。

发明内容

[0003] 有鉴于此,本发明的目的在于提供一种单体能量密度高且高温下反复充放电后电极极化现象较轻的掺杂型锂电池正极材料,可以有效提高锂电池在高温下的工作时间和使用寿命。

[0004] 为达到上述目的,本发明采用下述技术方案:一种掺杂型锂电池正极材料,由以下组分组成:92wt%~96wt%三元材料和4wt%~8wt%掺杂材料;其中,所述掺杂材料为硫化亚铁、硫化锰和二硫化钛中两种以上的混合物。

[0005] 上述掺杂型锂电池正极材料,所述掺杂材料为硫化亚铁和硫化锰的混合物,其中,所述硫化亚铁和所述硫化锰的重量比为1:4~5:1。

[0006] 上述掺杂型锂电池正极材料,所述掺杂材料为硫化亚铁和二硫化钛的混合物,其中,所述硫化亚铁和所述二硫化钛的重量比为1:3~3:2。

[0007] 上述掺杂型锂电池正极材料,所述掺杂材料为硫化锰和二硫化钛的混合物,其中,所述硫化锰和所述二硫化钛的重量比为1:4~2:3。

[0008] 上述掺杂型锂电池正极材料,所述掺杂材料为硫化亚铁、硫化锰和二硫化钛的混合物,其中,所述硫化亚铁、硫化锰和所述二硫化钛的重量比为1:(0.5~1):(1~2)。

[0009] 上述掺杂型锂电池正极材料,所述三元材料中:镍酸锂、锰酸锂和钴酸锂的重量比为1:(0.5~1):(0.5~1)。

[0010] 上述掺杂型锂电池正极材料,由以下组分组成:94wt%三元材料和6wt%掺杂材料。

[0011] 上述掺杂型锂电池正极材料,所述三元材料中:镍酸锂、锰酸锂和钴酸锂的重量比为1:0.6:0.9。

[0012] 本发明的有益效果如下:利用本发明制成的锂电池正极可以使锂电池在60℃下反复充放电400次后,放电容量最高仍可达到98.2%,有效提高了三元锂电池在高温环境下工作时间和使用寿命。

具体实施方式

[0013] 为了更清楚地说明本发明,下面结合优选实施例对本发明做进一步的说明。本领域技术人员应当理解,下面所具体描述的内容是说明性的而非限制性的,不应以此限制本发明的保护范围。

[0014] 实施例1

[0015] 本发明掺杂型锂电池正极材料,由以下组分组成:92wt%三元材料和8wt%掺杂材料。

[0016] 在所述三元材料中:镍酸锂、锰酸锂和钴酸锂的重量比为1:0.5:0.5。

[0017] 所述掺杂材料为硫化亚铁和硫化锰的混合物,其中,所述硫化亚铁和所述硫化锰的重量比为1:4。

[0018] 实施例2

[0019] 本发明掺杂型锂电池正极材料,由以下组分组成:93wt%三元材料和7wt%掺杂材料。

[0020] 在所述三元材料中:镍酸锂、锰酸锂和钴酸锂的重量比为1:0.75:0.75。

[0021] 所述掺杂材料为硫化亚铁和硫化锰的混合物,其中,所述硫化亚铁和所述硫化锰的重量比为1:1。

[0022] 实施例3

[0023] 本发明掺杂型锂电池正极材料,由以下组分组成:94wt%三元材料和6wt%掺杂材料。

[0024] 在所述三元材料中:镍酸锂、锰酸锂和钴酸锂的重量比为1:0.6:0.9。

[0025] 所述掺杂材料为硫化亚铁和硫化锰的混合物,其中,所述硫化亚铁和所述硫化锰的重量比为4:1。

[0026] 实施例4

[0027] 本发明掺杂型锂电池正极材料,由以下组分组成:95wt%三元材料和5wt%掺杂材料。

[0028] 在所述三元材料中:镍酸锂、锰酸锂和钴酸锂的重量比为1:0.6:0.6。

[0029] 所述掺杂材料为硫化亚铁和二硫化钛的混合物,其中,所述硫化亚铁和所述二硫化钛的重量比为1:3。

[0030] 实施例5

[0031] 本发明掺杂型锂电池正极材料,由以下组分组成:96wt%三元材料和4wt%掺杂材料。

[0032] 在所述三元材料中:镍酸锂、锰酸锂和钴酸锂的重量比为1:0.7:0.7。

[0033] 所述掺杂材料为硫化亚铁和二硫化钛的混合物,其中,所述硫化亚铁和所述二硫化钛的重量比为1:1。

[0034] 实施例6

[0035] 本发明掺杂型锂电池正极材料,由以下组分组成:93wt%三元材料和7wt%掺杂材料。

[0036] 在所述三元材料中:镍酸锂、锰酸锂和钴酸锂的重量比为1:0.8:0.8。

[0037] 所述掺杂材料为硫化亚铁和硫化锰的混合物,其中,所述硫化亚铁和所述二硫化钛的重量比为3:2。

[0038] 实施例7

[0039] 本发明掺杂型锂电池正极材料,由以下组分组成:93wt%三元材料和7wt%掺杂材料。

[0040] 在所述三元材料中:镍酸锂、锰酸锂和钴酸锂的重量比为1:0.5:0.5。

[0041] 所述掺杂材料为硫化锰和二硫化钛的混合物,其中,所述硫化锰和所述二硫化钛的重量比为1:2。

[0042] 实施例8

[0043] 本发明掺杂型锂电池正极材料,由以下组分组成:92.5wt%三元材料和7.5wt%掺杂材料。

[0044] 在所述三元材料中:镍酸锂、锰酸锂和钴酸锂的重量比为1:0.9:0.9。

[0045] 所述掺杂材料为硫化锰和二硫化钛的混合物,其中,所述硫化锰和所述二硫化钛的重量比为1:2。

[0046] 实施例9

[0047] 本发明掺杂型锂电池正极材料,由以下组分组成:94.5wt%三元材料和5.5wt%掺杂材料。

[0048] 在所述三元材料中:镍酸锂、锰酸锂和钴酸锂的重量比为1:0.5:0.5。

[0049] 所述掺杂材料为硫化锰和二硫化钛的混合物,其中,所述硫化锰和所述二硫化钛的重量比为2:3。

[0050] 实施例10

[0051] 本发明掺杂型锂电池正极材料,由以下组分组成:94wt%三元材料和6wt%掺杂材料。

[0052] 在所述三元材料中:镍酸锂、锰酸锂和钴酸锂的重量比为1:0.5:0.8。

[0053] 所述掺杂材料为硫化亚铁、硫化锰和二硫化钛的混合物,其中,所述硫化亚铁、所述硫化锰和所述二硫化钛的重量比为1:0.5:1。

[0054] 实施例11

[0055] 本发明掺杂型锂电池正极材料,由以下组分组成:95wt%三元材料和5wt%掺杂材料。

[0056] 在所述三元材料中:镍酸锂、锰酸锂和钴酸锂的重量比为1:0.9:0.6。

[0057] 所述掺杂材料为硫化亚铁、硫化锰和二硫化钛的混合物,其中,所述硫化亚铁、所述硫化锰和所述二硫化钛的重量比为1:1:1。

[0058] 实施例12

[0059] 本发明掺杂型锂电池正极材料,由以下组分组成:92wt%三元材料和8wt%掺杂材料。

[0060] 在所述三元材料中:镍酸锂、锰酸锂和钴酸锂的重量比为1:0.6:0.9。

[0061] 所述掺杂材料为硫化亚铁、硫化锰和二硫化钛的混合物,其中,所述硫化亚铁、所述硫化锰和所述二硫化钛的重量比为1:0.5:2。

[0062] 在实施例1~12中,所述镍酸锂、所述钴酸锂、所述锰酸锂、所述硫化亚铁、所述硫

化锰和所述二硫化钛均为粒径为10~100nm的粉体。

[0063] 采用实施例1~12中掺杂型锂电池正极材料制备成锂电池正极,然后用这些锂电池正极和锂电池负极、电解液制备成锂电池,依次标记为电池1、电池2、电池3、电池4、电池5、电池6、电池7、电池8、电池9、电池10、电池11和电池12,然后对这些电池按照国标和行业标准进行性能测试,其中,对电池单体能量密度测试在25℃温度下测试,对电池高温下反复充放电后放电容量的测试在60℃温度下测试,充放电次数为400次,分别记录50次、150次、300次和400次时的放电容量,如表1所示。

[0064] 表1正极以实施例1~12中掺杂型锂电池正极材料制成的锂电池的单体能量密度和60℃

[0065] 下多次充放电后的放电容量

[0066]	单体能量密度 (Wh)	60℃放电容量				
		50次	150次	300次	400次	
[0067]	电池 1	190	96.6%	96.3%	95.9%	95.5%
	电池 2	196	96.6%	96.4%	96.1%	95.7%
	电池 3	200	96.7%	96.6 %	96.3%	96.0%
	电池 4	195	97.3%	97.1 %	96.6%	96.0%
	电池 5	200	97.5%	97.4%	97.1%	96.8%
	电池 6	205	97.7	97.6%	97.3%	97.0%
	电池 7	190	96.9%	96.7%	96.2%	95.8%
	电池 8	194	97.1 %	96.9 %	96.4%	96.1%
	电池 9	187	97.3%	97.2%	96.9%	96.5%
	电池 10	210	98.3%	98.1%	97.8%	97.3%
	电池 11	220	98.5%	98.3%	98.1%	97.6%
	电池 12	235	98.8%	98.6%	98.5%	98.2%

[0068] 由表1中所测得的结果可以看出,正极采用本发明掺杂型锂电池正极材料制成的锂电池在高温环境(60℃)下使用,电极极化不明显,充放电次数达400次时放电容量仍可高达98.2%,而且锂电池的单体能量密度可高达235Wh。

[0069] 实施例4~6、10~12中,硫化亚铁和二硫化钛混合后可产生协同效应,能够大幅度提高锂电池的单体能量密度,而在实施例10~12中,在硫化锰的掺杂效应下可以进一步提高硫化亚铁和二硫化钛之间的协同效应,从而能够使锂电池的单体能量密度得到提高,最高可达235Wh,充分提高了锂电池的工作时间,有利于三元锂电池的应用与推广。

[0070] 显然,本发明的上述实施例仅仅是为清楚地说明本发明所作的举例,而并非是对本发明的实施方式的限定,对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动,这里无法对所有的实施方式予以穷举,凡是属于本发明的技术方案所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明的保护范围之列。