



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108400321 A

(43)申请公布日 2018.08.14

(21)申请号 201810047388.9

H01M 4/36(2006.01)

(22)申请日 2018.01.18

(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 王星宁 徐世国 徐中领  
许国干 李伟 张玉军 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 4/505(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

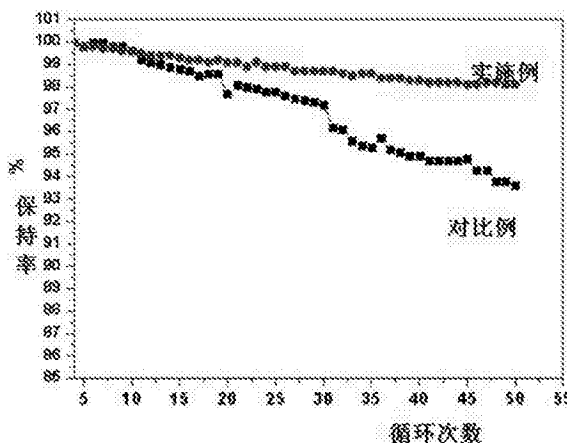
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种镍钴铁酸锂正极材料及其制备方法

(57)摘要

本发明适用于锂电池领域,提供一种镍钴铁酸锂正极材料及制备方法,所述方法首先制备铟铱掺杂的镍钴前驱体,然后用四氧化三铁微粉混合烧结,得到铟铱掺杂的镍钴铁正极材料,接着与包覆剂混合进行二次烧结,最后得到包覆剂包覆的镍钴铁酸锂正极材料。该正极材料晶体结构稳定,包覆层不易脱离,In<sup>3+</sup>和Ir<sup>3+</sup>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,有利于提高材料的循环寿命及安全性能。



1. 一种镍钴铁酸锂正极材料的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括下述步骤:

步骤S1、准备锂源、镍源、钴源、钨源和铱源,将锂源、镍源、钴源混合均匀,得到固体混合物,并在所述固体混合物中加入适量蒸馏水混合,然后加水稀释得到浆料;另外,将钨源和铱源混合均匀后加入一定量蒸馏水继续混合,得到掺杂溶液;

步骤S2、将所述浆料进行干燥制得前驱体;

步骤S3、将所述前驱体预烧结形成微孔结构,将所述掺杂溶液通过高压喷嘴喷雾至微孔结构内部,喷雾同时搅拌前驱体;

步骤S4、将搅拌后的前驱体继续干燥,得到掺杂微孔前驱体;

步骤S5、将所述掺杂微孔前驱体和四氧化三铁微粉按一定摩尔比一同加入到高速混料机中充分混合均匀,得到混合粉末,将混合粉末进行一次高温烧结,冷却后即得钨铱掺杂正极材料;

步骤S6、将所述钨铱掺杂正极材料和包覆剂一同加入到高速混料机中充分混合均匀,得到包覆后的混合粉末,将包覆后的混合粉末进行二次高温烧结,得到二次烧结后物料,所述包覆剂为硼化钨和硼化铱混合物;

步骤S7、将二次烧结后物料粉碎过筛,得到最终的镍钴铁酸锂正极材料。

2. 如权利要求1所述镍钴铁酸锂正极材料的制备方法,其特征在于,步骤S1中,蒸馏水与固体混合物的液固重量比为 $(0.7\sim 1.2):1$ ,混合采用球磨方式,混合时间为 $2\sim 8\text{h}$ ,加水稀释得到浆料,其中浆料中水和固体混合物的液固重量比为 $(4\sim 20):1$ ;蒸馏水与所述钨源和铱源总和的液固重量比为 $(100\sim 200):1$ 。

3. 如权利要求2所述镍钴铁酸锂正极材料的制备方法,其特征在于,所述锂源为碳酸锂、草酸锂或氢氧化锂,所述镍源为硫酸镍或草酸镍,所述钴源为硫酸钴或草酸钴,所述钨源为硫酸钨或草酸钨,所述铱源为硫酸铱或草酸铱。

4. 如权利要求1所述镍钴铁酸锂正极材料的制备方法,其特征在于,步骤S5得到的钨铱掺杂正极材料中,锂、镍、铁、硅、钨与铱元素的摩尔比为 $1:0.8:0.1:0.1-x-y:x:y$ ,其中 $0\leq x, y\leq 0.02$ 。

5. 如权利要求1所述镍钴铁酸锂正极材料的制备方法,其特征在于,步骤S5中,一次高温烧结的烧结温度为 $700\sim 1100^\circ\text{C}$ ,烧结保温时间为 $8\sim 15\text{h}$ ,烧结过程中鼓入空气,空气流量为 $0.2\sim 1.2\text{m}^3/\text{h}$ 。

6. 如权利要求1所述镍钴铁酸锂正极材料的制备方法,其特征在于,步骤S6中,二次高温烧结的烧结温度为 $600\sim 1000^\circ\text{C}$ ,烧结保温时间为 $4\sim 10\text{h}$ ,烧结过程中鼓入空气,空气流量为 $0.2\sim 1.2\text{m}^3/\text{h}$ ,所述包覆剂的用量为钨铱掺杂正极材料质量的 $0.5\%\sim 2\%$ 。

7. 如权利要求1所述镍钴铁酸锂正极材料的制备方法,其特征在于,所述包覆剂中还至少包括磷酸锶、氧化钼、氧化铈、氧化铋中的一种或几种。

8. 一种镍钴铁酸锂正极材料,其特征在于,所述镍钴铁酸锂正极材料采用如上述权利要求1-7任一项所述制备方法制备得到,镍钴铁酸锂正极材料基体为钨铱掺杂正极材料,表达式为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.1-x-y}\text{In}_x\text{Ir}_y\text{O}_2$ ,其中 $0\leq x, y\leq 0.02$ ,壳层为包覆层,包覆剂为硼化钨和硼化铱混合物。

## 一种镍钴铁酸锂正极材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于锂电池技术领域,尤其涉及一种镍钴铁酸锂正极材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 镍钴锰三元正极材料由于具有较高的能量密度以及较低的成本被广泛应用于3C产品以及新能源汽车领域。但单纯的镍钴锰酸锂(LNCM)由于结构稳定性欠佳,在充放电过程中很容易由于Li离子的脱嵌以及Ni、Co、Mn离子价态的变化造成材料结构的塌陷,对材料的循环寿命及安全性造成极大的危害。在充电电压低于4.4V(相对于Li<sup>+</sup>/Li)过程中,一般认为Ni离子会发生Ni<sup>2+/3+</sup>到Ni<sup>4+</sup>的转变,并伴随体积的收缩,继续充电,在较高电压下,Co<sup>3+</sup>参与反应,材料中出现Co<sup>4+</sup>。如果充电电压过高、充电深度过大,材料的体积收缩将不可逆转,并最终失去电化学活性。

### 发明内容

[0003] 鉴于上述问题,本发明的目的在于提供一种镍钴铁酸锂正极材料及制备方法,旨在解决现有正极材料晶体结构不稳定、材料循环寿命较差的技术问题。

[0004] 一方面,所述镍钴铁酸锂正极材料的制备方法包括下述步骤:

[0005] 步骤S1、准备锂源、镍源、钴源、铜源和铈源,将锂源、镍源、钴源混合均匀,得到固体混合物,并在所述固体混合物中加入适量蒸馏水混合,然后加水稀释得到浆料;另外,将铜源和铈源混合均匀后加入一定量蒸馏水继续混合,得到掺杂溶液;

[0006] 步骤S2、将所述浆料进行干燥制得前驱体;

[0007] 步骤S3、将所述前驱体预烧结形成微孔结构,将所述掺杂溶液通过高压喷嘴喷雾至微孔结构内部,喷雾同时搅拌前驱体;

[0008] 步骤S4、将搅拌后的前驱体继续干燥,得到掺杂微孔前驱体;

[0009] 步骤S5、将所述掺杂微孔前驱体和四氧化三铁微粉按一定摩尔比一同加入到高速混料机中充分混合均匀,得到混合粉末,将混合粉末进行一次高温烧结,冷却后即得铜铈掺杂正极材料;

[0010] 步骤S6、将所述铜铈掺杂正极材料和包覆剂一同加入到高速混料机中充分混合均匀,得到包覆后的混合粉末,将包覆后的混合粉末进行二次高温烧结,得到二次烧结后物料,所述包覆剂为硼化铜和硼化铈混合物;

[0011] 步骤S7、将二次烧结后物料粉碎过筛,得到最终的镍钴铁酸锂正极材料。

[0012] 进一步的,步骤S1中,蒸馏水与固体混合物的液固重量比为(0.7~1.2):1,混合采用球磨方式,混合时间为2~8h,加水稀释得到浆料,其中浆料中水和固体混合物的液固重量比为(4~20):1;蒸馏水与所述铜源和铈源总和的液固重量比为(100~200):1。

[0013] 进一步的,步骤S1中,所述锂源为碳酸锂、草酸锂或氢氧化锂,所述镍源为硫酸镍或草酸镍,所述钴源为硫酸钴或草酸钴,所述铜源为硫酸铜或草酸铜,所述铈源为硫酸铈或草酸铈。

[0014] 进一步的,步骤S5得到的铟铈掺杂正极材料中,锂、镍、铁、硅、铟与铈元素的摩尔比为1:0.8:0.1:0.1-x-y:x:y,其中 $0 < x, y < 0.02$ 。

[0015] 进一步的,步骤S5中,一次高温烧结的烧结温度为700~1100℃,烧结保温时间为8~15h,烧结过程中鼓入空气,空气流量为0.2~1.2m<sup>3</sup>/h。

[0016] 进一步的,步骤S6中,二次高温烧结的烧结温度为600~1000℃,烧结保温时间为4~10h,烧结过程中鼓入空气,空气流量为0.2~1.2m<sup>3</sup>/h,所述包覆剂的用量为铟铈掺杂正极材料质量的0.5%~2%。

[0017] 进一步的,所述包覆剂中还至少包括磷酸锶、氧化钼、氧化铈、氧化铈中的一种或几种。

[0018] 另一方面,所述镍钴铁酸锂正极材料由上述方法制备得到,其中镍钴铁酸锂正极材料基体为铟铈掺杂正极材料,表达式为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.1-x-y}\text{In}_x\text{Ir}_y\text{O}_2$ ,其中 $0 < x, y < 0.02$ ,壳层为包覆层,包覆剂为硼化铟和硼化铈混合物。

[0019] 本发明的有益效果是:本发明首先合成镍钴前驱体,并预烧结,然后喷雾掺杂 $\text{In}^{3+}$ 和 $\text{Ir}^{3+}$ ,在一次烧结过程中加入四氧化三铁微粉,合成镍钴铁三元材料,镍钴铁结构稳定,成本低于镍钴锰,而且能够显著抑制晶粒生长,缩短 $\text{Li}^+$ 的传输距离,提高三元材料的倍率性能;同时 $\text{In}^{3+}$ 和 $\text{Ir}^{3+}$ 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;第三, $\text{In}^{3+}$ 和 $\text{Ir}^{3+}$ 作具有快的离子传输性质,进一步提高材料的倍率性能;第四,包覆剂为硼化铟和硼化铈混合物,一方面,在基体和包覆层的分界面两侧都含有铟离子,使得基体和包覆层之间过渡自然,且硼和基体表面的铁之间成键,能有效避免包覆层脱落。优先方案中,包覆剂中还至少包括磷酸锶、氧化钼、氧化铈、氧化铈、氧化铈中的一种或几种,硫化铟和磷酸锶、氧化钼、氧化铈、氧化铈结合能够更好抑制电极材料表面与电解液发生反应,提高材料的安全性能和循环稳定性。

## 附图说明

[0020] 图1是本发明实施例和对比例正极材料制备电池的循环次数和保持率的关系图。

## 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] 为了说明本发明所述的技术方案,下面通过具体实施例来进行说明。

[0023] 本发明提供的镍钴铁酸锂正极材料的制备方法包括下述步骤:

[0024] 步骤S1、准备锂源、镍源、钴源、铟源和铈源,将锂源、镍源、钴源混合均匀,得到固体混合物,并在所述固体混合物中加入适量蒸馏水混合,然后加水稀释得到浆料;另外,将铟源和铈源混合均匀后加入一定量蒸馏水继续混合,得到掺杂溶液。

[0025] 本步骤中,所述锂源为碳酸锂、草酸锂或氢氧化锂,所述镍源为硫酸镍或草酸镍,所述钴源为硫酸钴或草酸钴,所述铟源为硫酸铟或草酸铟,所述铈源为硫酸铈或草酸铈。

[0026] 蒸馏水与固体混合物的液固重量比为(0.7~1.2):1,混合采用球磨方式,混合时

间为2~8h,加水稀释得到浆料,其中浆料中水和固体混合物的液固重量比为(4~20):1;蒸馏水与所述铟源和铱源总和的液固重量比为(100~200):1。

[0027] 步骤S2、将所述浆料进行干燥制得前驱体,干燥在温度为200~300℃。

[0028] 步骤S3、将所述前驱体预烧结形成微孔结构,将所述掺杂溶液通过高压喷嘴喷雾至微孔结构内部,喷雾同时搅拌前驱体。

[0029] 步骤S4、将搅拌后的前驱体继续干燥,得到掺杂微孔前驱体。

[0030] 步骤S5、将所述掺杂微孔前驱体和四氧化三铁微粉按一定摩尔比一同加入到高速混料机中充分混合均匀,得到混合粉末,将混合粉末进行一次高温烧结,冷却后即得铟铱掺杂正极材料。所述铟铱掺杂正极材料中,锂、镍、铁、硅、铟与铱元素的摩尔比为1:0.8:0.1:0.1-x-y:x:y,其中 $0 \leq x, y \leq 0.02$ 。本步骤中,一次高温烧结的烧结温度为700~1100℃,烧结保温时间为8~15h,烧结过程中鼓入空气,空气流量为0.2~1.2m<sup>3</sup>/h。

[0031] 步骤S6、将所述铟铱掺杂正极材料和包覆剂一同加入到高速混料机中充分混合均匀,得到包覆后的混合粉末,将包覆后的混合粉末进行二次高温烧结,得到二次烧结后物料,所述包覆剂为硼化铟和硼化铱混合物。这里,二次高温烧结的烧结温度为600~1000℃,烧结保温时间为4~10h,烧结过程中鼓入空气,空气流量为0.2~1.2m<sup>3</sup>/h,包覆剂的用量为镍钴铁酸锂正极材料总质量的0.5%~2%。优选的,所述包覆剂中还至少包括磷酸锶、氧化钼、氧化铈、氧化铷、氧化铯中的一种或几种。

[0032] 步骤S7、将二次烧结后物料粉碎过筛,得到最终的镍钴铁酸锂正极材料。

[0033] 本发明制备的镍钴铁酸锂正极材料基体为铟铱掺杂正极材料,表达式为LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.1-x-y</sub>In<sub>x</sub>Ir<sub>y</sub>O<sub>2</sub>,其中 $0 \leq x, y \leq 0.02$ ,壳层为包覆层,包覆剂至少包括硫化铟In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>,还包括磷酸锶、氧化钼、氧化铈、氧化铷中的一种或几种。

[0034] 基体中预掺杂In<sup>3+</sup>和Ir<sup>3+</sup>,在一次烧结过程中加入纳四氧化三铁微粉,合成镍钴铁三元材料,镍钴铁结构非常稳定,能够显著抑制晶粒生长,缩短Li<sup>+</sup>的传输距离,提高三元材料的倍率性能;同时In<sup>3+</sup>和Ir<sup>3+</sup>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;In<sup>3+</sup>和Ir<sup>3+</sup>作具有快的离子传输性质,进一步提高材料的倍率性能。

[0035] 包覆层中含有硼化铟和硼化铱混合物,另外还至少包括磷酸锶、氧化钼、氧化铈、氧化铷、氧化铯中的一种或几种。由于基体和包覆层中都有铟离子,使得基体和包覆层之间自然过渡,且硼和基体表面的铁之间成键,有效避免包覆层脱落;硫化铟和磷酸锶、氧化钼、氧化铈、氧化铷结合能够更好抑制电极材料表面与电解液发生反应,提高材料的安全性能和循环稳定性。

[0036] 下面通过具体实施例和对比例验证。

[0037] 实施例:

[0038] 室温条件下,按氢氧化锂、硫酸镍、硫酸钴、硫酸铟、硫酸铱按摩尔比1.03:0.8:0.1:0.01:0.01准备材料,将氢氧化锂、硫酸镍、硫酸钴混合均匀,并在固体混合物中加入适量的蒸馏水,其中蒸馏水与固体混合物的液固重量比为1.1:1,球磨混合3h;然后加水稀释得到浆料,其中浆料中水和固体混合物的液固重量比为8:1;将蒸馏水与所述铟源和铱源混合,液固重量比为150:1。

[0039] 在温度为200℃的条件下,将所述浆料进行干燥制得前驱体;

[0040] 将所述前驱体预烧结形成微孔结构,将所述掺杂溶液通过高压喷嘴喷雾至微孔结构内部,喷雾同时搅拌前驱体;

[0041] 将搅拌后的前驱体继续干燥,得到掺杂微孔前驱体;

[0042] 将所述掺杂微孔前驱体和四氧化三铁微粉按摩尔比1:0.08一同加入到高速混料机中充分混合均匀,得到混合粉末,将混合粉末进行一次高温烧结,烧结温度为700℃,烧结保温时间为10h,烧结过程中鼓入空气,空气流量为 $1\text{m}^3/\text{h}$ ,冷却后即得钢铈掺杂正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.1-x-y}\text{In}_x\text{Ir}_y\text{O}_2$ 。

[0043] 将上述钢铈掺杂正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.1-x-y}\text{In}_x\text{Ir}_y\text{O}_2$ 和包覆剂硼化铟、硼化铈、磷酸铈、氧化钼的混合物一同加入到高速混料机中充分混合均匀,得到包覆后的混合粉末,将包覆后的混合粉末进行二次高温烧结,烧结温度为650℃,烧结保温时间为4h,烧结过程中鼓入空气,空气流量为 $0.5\text{m}^3/\text{h}$ ,得到二次烧结后物料。包覆剂的用量为钢铈掺杂正极材料质量的0.8%。

[0044] 将二次烧结后物料过325目筛网,得到最终的镍钴铁酸锂正极材料。

[0045] 对比例:

[0046] 室温条件下,将氢氧化锂、硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰按摩尔比1.03:0.8:0.1:0.1混合均匀,并在固体混合物中加入适量的蒸馏水,其中蒸馏水与固体混合物的液固重量比为1:1,球磨混合2h;然后加水稀释得到浆料,其中浆料中水和固体混合物的液固重量比为4:1。

[0047] 在温度为250℃的条件下,将所得浆料进行干燥制得前驱体。

[0048] 将所得前驱体和加入到高速混料机中充分混合均匀,然后高温烧结,烧结温度为800℃,烧结保温时间为10h,烧结过程中鼓入空气,空气流量为 $1\text{m}^3/\text{h}$ ,冷却后即得普通的镍钴锰正极材料。

[0049] 分别以实施例和对比例制备得到的正极材料为正极活性物质,锂片为负极,组装成扣式电池。正极片的组成为m(活性物质):m(乙炔黑):m(PVDF)=80:12:8,采用蓝电测试系统进行测试,充放电电压为2.75~4.3V,在常温环境下进行循环性能测试。充放电循环次数与容量保持率的关系如图1所示。

[0050] 对比例为未掺杂和包覆的镍钴锰正极材料。实施例中,基体为钢铈掺杂的镍钴铁,包覆层为硼化铟和硼化铈、磷酸铈、氧化钼的混合物。从图中1可知,经过50圈循环后,电池容量仍旧保持在98%以上,而对比例只剩下93.5%,并且实施例的电池容量保持率下降较缓,而对比例下降较快,可预见,经过更多次循环后,对比例电池容量保持率和实施例相比差距进一步增大。

[0051] 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。

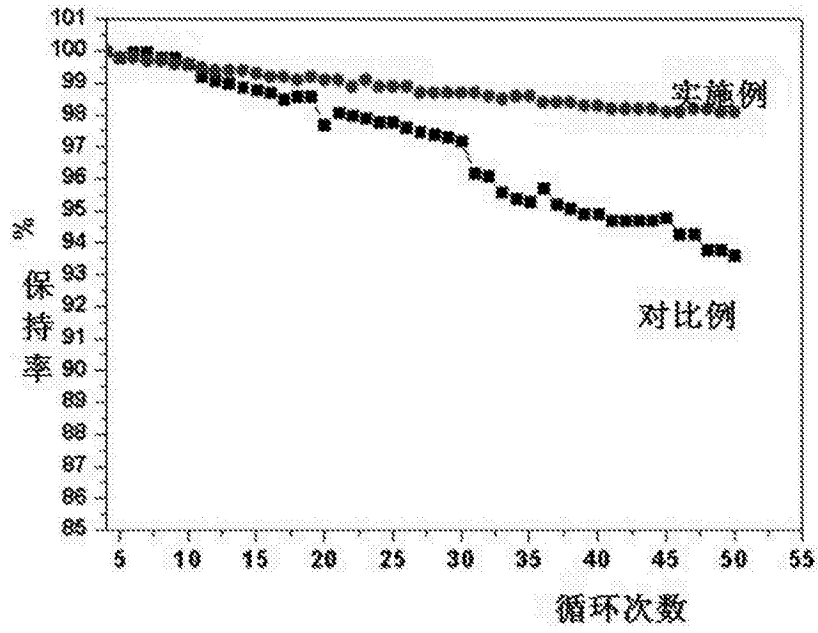


图1