



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104779365 B

(45)授权公告日 2017.01.11

(21)申请号 201510128233.4

(22)申请日 2015.03.24

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104779365 A

(43)申请公布日 2015.07.15

(73)专利权人 江苏乐能电池股份有限公司

地址 212300 江苏省镇江市丹阳市皇塘镇
工业区A区

(72)发明人 丁建民

(51) Int. Cl.

H01M 4/131(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/38(2006.01)

审查员 杜凯

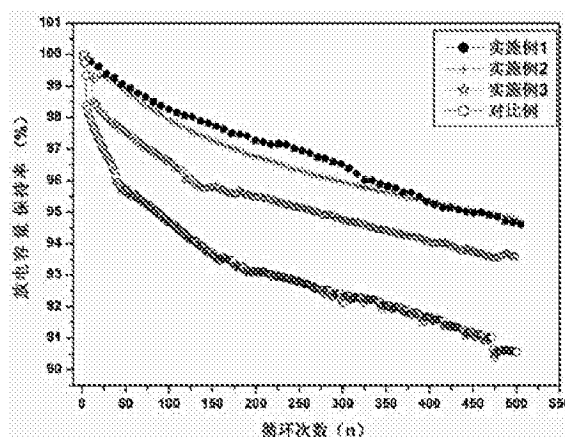
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

模板法制备 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 三元材料

(57)摘要

模板法制备的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 三元材料,包括以下步骤:1)前驱体溶液制备、2)表面包覆改性、3)研磨过筛。本发明,其制备出的三元正极材料具有克容量高($\geq 180\text{mAh/g}$),循环寿命好(1000次循环寿命保持率 $\geq 90\%$),倍率性能佳($10\text{C}/0.3\text{C} \geq 90\%$)及其吸液保液能力佳等特性。尤其适合于高能量密度锂离子电池领域。



1. 模板法制备的包覆有镍的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 三元材料的方法,包括以下步骤: 1) 前驱体溶液制备、2) 表面包覆改性、3) 研磨过筛;其特征在于:

1)、前驱体溶液制备:将分析纯的 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 按摩尔比为8:1:1添加到蒸馏水中搅拌均匀,添加适量的聚丙烯酰胺PAM溶液,在室温下搅拌0.5~2h,干燥后得到三元前驱体混合物A;

2)、表面包覆改性:将三元前驱体混合物A、 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶于W1毫升二次蒸馏水并混合均匀,置于50℃恒温水浴槽中得到溶液B;同时将 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4Cl 加入W2毫升水中配制出溶液C;然后将溶液C缓慢滴加入前述恒温溶液B中,滴完后,在水浴中静置1~3小时,然后过滤、洗涤、真空干燥、得到镍包覆材料D;

3)、研磨过筛:将镍包覆材料D用微波加热2~10min,研磨,过筛后得到前驱体;在马弗炉中,空气气氛下500℃预烧3h,750℃锻烧4h,自然冷却后研磨、过筛得到包覆有镍的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 三元材料。

2. 根据权利要求1所述的模板法制备的包覆有镍的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 三元材料的方法,其特征在于:所述的步骤1)中质量比为:($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$):聚丙烯酰胺PAM:蒸馏水=100:2~8:200~900。

3. 根据权利要求1所述的模板法制备的包覆有镍的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 三元材料的方法,其特征在于:所述的步骤2)中质量比为:三元前驱体混合物A: $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: NH_4Cl :W1:W2=100:1:1~5:0.1~1:200~600:200~600。

模板法制备 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 三元材料

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂离子材料及其锂离子电池领域,具体地说是一种通过模板法制备的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 三元材料及其应用于锂离子电池。

背景技术

[0002] 在锂离子电池中,高镍系的 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($x \geq 0.6$) 正极活性物质材料被认为是能够取代 LiCoO_2 的第二代绿色锂离子电池正极活性物质材料。如比较有代表性的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA)和NCM系(主金属元素由Ni、Co和Mn组成的三元材料),NCM系产品如典型的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$,作为 LiNiO_2 、 LiCoO_2 和 LiMn_2O_4 三种材料的类质同像固溶体,同时具备了 LiNiO_2 高容量、 LiCoO_2 良好循环性能、高电导率和 LiMn_2O_4 低成本高安全性等优点。但是高镍三元材料制备存在容量衰减快,为了解决高镍正极材料这一阳离子混排或循环性能问题,近年来,人们采取不同的方法制备了 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y})\text{O}_2$ ($x \geq 0.6$) 正极材料,有共沉淀合成法、熔融盐法、溶胶-凝胶法、喷雾热分解法等,这些方法合成的高镍正极材料的电化学性能并不好,比如放电比容量偏低,循环性能差、倍率性能一般及其吸液能力一般,比如硕士学位论文(锂离子电池正极材料用球形和非球形 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ 的合成及性能研究,2012年6月)采用共沉淀法和二次干燥法合成制备出三元正极材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$,其材料存在克容量偏低、循环性能差、合成周期长等缺点,严重限制其材料的产业化应用。

发明内容

[0003] 基于 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 合成过程周期长,克容量低,循环性能差等缺点,本发明目的是提供一种模板法制备的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 三元材料及其应用于锂离子电池,以缩短 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 的制备周期,控制材料形貌和粒径,提高材料的克容量、循环性能、倍率性能及其吸液保液能力。

[0004] 本发明的技术方案是通过以下方式实现的:模板法制备的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 三元材料,包括以下步骤:1)前驱体溶液制备、2)表面包覆改性、3)研磨过筛;其特征在于:

[0005] 1)、前驱体溶液制备:将分析纯的 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 按摩尔比为8:1:1添加到蒸馏水中搅拌均匀,添加适量的聚丙烯酰胺(PAM)溶液,在室温下搅拌(0.5~2)h,干燥后得到三元前驱体混合物A;

[0006] 2)、表面包覆改性:将三元前驱体混合物A、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶于 w_1 毫升二次蒸馏水并混合均匀,置于 50°C 恒温水浴槽中得到溶液B;同时将 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4Cl 加入 w_2 毫升水中配制出溶液C;然后将溶液C缓慢滴加入前述恒温溶液B中,滴完后,在水浴中静置(1~3)小时,然后过滤、洗涤、真空干燥、得到镍包覆材料D;

[0007] 3)、研磨过筛:将镍包覆材料D用微波加热2~10min,研磨,过筛后得到前驱体;在马弗炉中,空气气氛下 500°C 预烧3h, 750°C 锻烧4h,自然冷却后研磨、过筛得到包覆有镍的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 三元材料。

[0008] 步骤1)中质量比为:($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$):PAM:二次蒸馏水=

100:(2~8):(200~900)。

[0009] 步骤2)中质量比为:三元前驱体混合物A:NaH₂PO₂H₂O:NiCl₂6H₂O:NH₄Cl:W₁:W₂=100:1:(1~5):(0.1~1):(200~600):(200~600)。

[0010] 上述步骤制备出的三元材料应用于锂离子电池。

[0011] 本发明,1、由于PAM模板的多重作用,即可以充分分散原材料,调控晶粒生长和提高体相导电性,同时又利用PAM静电作用,使原材料进行充分混合,降低反应活化能;同时,与微波加热技术相结合后,有利于晶核的形成,加热后期裂解成的碳可以有效地调控和控制材料的微观形貌及晶向结构,并改善材料的导电性能。2、Li(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})O₂室温电导率低,因此以其作为锂离子电池正极活性物质制作正极浆料时,需加入一定量的超导石墨或乙炔黑作为导电剂,来增加正极的导电性,然而超导石墨或乙炔黑的密度远小于Li(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})O₂材料,因此正极中加入超导石墨或乙炔黑后将会降低电池的体积比容量,而通过化学镀的方法在材料表面均匀地镀一层金属膜来提高材料的导电性及比容量,同时改善材料的表面性能。3、微波合成法是从材料内部对其材料整体进行加热,实现快速升温,大大缩短了合成时间,同时通过调节微波功率可控制粉末的物相结构,也较易实现工业化生产。

[0012] 附图说明图1、实施例1制备出的三元材料的SEM图。

[0013] 图2、实施例与对比例的循环曲线比较图。

具体实施方式

[0014] 实施例1:

[0015] 模板法制备的Li(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})O₂三元材料,包括以下步骤:

[0016] 1、前驱体溶液制备:称取209.6克(0.8mol)NiSO₄·6H₂O、28.1克(0.1mol)CoSO₄·7H₂O、19.8克(0.1mol)MnCl₂·4H₂O添加到600克蒸馏水中搅拌均匀,之后添加10.3克的聚丙烯酰胺(PAM)溶液,在室温下搅拌1h,干燥后得到三元前驱体混合物A;

[0017] 2、表面包覆改性:称取三元前驱体混合物A100克、NaH₂PO₂H₂O1.0克溶于400毫升二次蒸馏水并混合均匀,并置于50℃恒温水浴槽中得到溶液B;同时称取2.24克NiCl₂6H₂O和0.5克NH₄Cl加入400毫升水中配制出溶液C;然后将溶液C缓慢滴加入前述恒温溶液B中,滴完后,在水浴中静置2小时,然后过滤、洗涤、真空干燥、得到镍包覆材料,记作Ni—NCM;

[0018] 3、将上述镍包覆材料用微波加热5min,研磨,过筛后得到前驱体。之后在马弗炉中,在空气气氛下500℃预烧3h,750℃锻烧4h,自然冷却后研磨、过筛得到包覆有镍的Li(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})O₂三元材料。

[0019] 实施例2:

[0020] 1、前驱体溶液制备:称取209.6克(0.8mol)NiSO₄·6H₂O、28.1克(0.1mol)CoSO₄·7H₂O、19.8克(0.1mol)MnCl₂·4H₂O添加到200克蒸馏水中搅拌均匀,添加5.15克的聚丙烯酰胺(PAM)溶液,在室温下搅拌0.5h,干燥后得到三元前驱体混合物A;

[0021] 2、表面包覆改性:称取三元前驱体混合物A100克、NaH₂PO₂H₂O1.0克溶于200毫升二次蒸馏水并混合均匀,并置于50℃恒温水浴槽中得到溶液B;同时称取1.34克NiCl₂6H₂O和0.3克NH₄Cl加入200毫升水中配制出溶液C;然后将溶液C缓慢滴加入前述恒温溶液B中,滴完后,在水浴中静置2小时,然后过滤、洗涤、真空干燥、得到镍包覆材料,记作Ni—NCM;

[0022] 3、将上述镍包覆材料用微波加热2min研磨,过筛后得到前驱体。之后在马弗炉中,在空气气氛下500℃预烧3h,750℃锻烧4h,自然冷却后研磨、过筛得到包覆有镍的Li(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})O₂三元材料。

[0023] 实施例3:

[0024] 1、前驱体溶液制备:称取209.6克(0.8mol)NiSO₄·6H₂O、28.1克(0.1mol)CoSO₄·7H₂O、19.8克(0.1mol)MnCl₂·4H₂O添加到900克蒸馏水中搅拌均匀,之后添加20.6克的聚丙烯酰胺(PAM)溶液,在室温下搅拌2h,干燥后得到三元前驱体混合物A;

[0025] 2、表面包覆改性:之后称取三元前驱体混合物A100克、NaH₂PO₂H₂O1.0克溶于600毫升二次蒸馏水并混合均匀,并置于50℃恒温水浴槽中得到溶液B;同时称取4.46克NiCl₂·6H₂O和1.0克NH₄Cl加入600毫升水中配制出溶液C;然后将溶液C缓慢滴加入前述恒温溶液B中,滴完后,在水浴中静置2小时,然后过滤、洗涤、真空干燥、得到镍包覆材料,记作Ni-NCM;

[0026] 3、将上述镍包覆材料用微波加热10min,研磨,过筛后得到前驱体。在马弗炉中,在空气气氛下500℃预烧3h,750℃锻烧4h,自然冷却后研磨、过筛得到包覆有镍的Li(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})O₂三元材料。

[0027] 测试结果分析:

[0028] 1、扫面电镜测试:由图1可以看出,实施例1制备出的三元材料呈现球状,表面光滑、颗粒均一。

[0029] 2、扣电测试:按质量比0.9:0.05:0.05分别称取2.0000g实施例1~3制备得到的正极活性物质LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂粉末、0.1111g导电炭黑、0.1111gPVDF,混合,再加入加入2.5g有机溶剂NMP(N-甲基吡咯烷酮),充分混合均匀。在铝箔上涂成厚度为140微米的薄膜,120℃真空烘干2h,使用打孔器打成5mm的圆片,使用压片机在10Mpa下压片,120℃真空保温12h,称取正极片重量。在氩气保护的手套箱内装配成扣式电池,以金属锂片为负极,电解液为体积比1:1的EC(碳酸乙烯酯)、DMC((1,2-二甲基碳酸酯)溶剂,电解质LiPF₆,隔膜为Celgard2400微孔聚乙烯膜。将装好的电池在蓝电测试仪上测试电性能。在3V~4.25V电压范围内,以0.2C恒流充/放电,测试比容量,如表1所示,放电比容量分别达到189.1mAh/g,188.2mAh/g,186.9mAh/g。

[0030] 扣电测试结果如图1所示。

[0031] 表1实施例与对比例扣电测试结果对比

扣电电池	A1	A2	A3	对比例
正极材料	实施例1	实施例2	实施例3	三元材料
首次放电容量(mAh/g)	189.1	188.2	186.9	165
首次效率(%)	91.7	90.6	90.1	88.2

[0032] 从表1可以看出,采用实施例1~3所得三元正极材料制得的扣电电池,其放电容量及效率都明显高于对比例。实验结果表明,本发明采用了模板法提高了材料的比表面积,从而提高材料与电解液的接触机率,同时材料外层掺杂的镍也提高了材料的导电性,从而提高了材料的效率。

[0034] (3)软包电池测试

[0035] 分别以实施例1,实施例2,实施例3制备出的三元材料作为正极材料,并制备出正

极极片,以人造石墨为负极材料,采用LiPF₆/EC+DEC(体积比1:1)为电解液,Celgard2400膜为隔膜,制备出5Ah软包电池C1,C2,C3,并测试其软包电池的循环性能;

[0036] 作为对比电池:以市场上购置未改性的三元材料作为正极材料,人造石墨为负极材料,采用LiPF₆/EC+DEC(体积比1:1)为电解液,Celgard2400膜为隔膜,制备出5AH软包电池D;并以倍率为0.5C/0.5C,电压为2.7~4.2V的条件下,测试其材料的吸液保液能力电池的循环性能。详见表2和表3。

[0037] 表2不同材料的吸液保液能力对比表

正极材料	吸液速度 (ml./min)	保液率 (24h 电解液量/0h 电解液量)
实施例 1	7.2	95.3%
实施例 2	6.5	94.2%
实施例 3	6.4	94.4%
对比例	5.1	83.7%

[0039] 由表2可以看出,采用模板法制备出的三元材料,由于模板煅烧后留下的孔隙,提高了材料的比表面积,从而提高了与电解液接触的机率,并因而提高材料的吸液保液能力。

[0040] 表3 实施例与对比例循环性能比较

软包 电池	正极材料	初始容量	循环 200 次	循环 300 次	循环 400 次	循环 500 次
		保持率(%)	保持率(%)	保持率(%)	保持率(%)	保持率(%)
B1	实施例 1	100	97.27	96.52	95.34	94.62
B2	实施例 2	100	96.76	95.95	95.32	94.78
B3	实施例 3	100	95.48	94.75	94.05	93.60
对比例	三元材料	100	93.11	92.12	91.67	90.55

[0042] 由表3和图2可以看出,由于材料掺杂了镍离子,提高了材料的结构稳定性,同时由于PAM模板的多重作用,即充分分散原材料,晶粒生长调控和提高体相导电性,提高了材料的稳定性,从而提高了材料的循环寿命。

[0043] 本发明,其制备出的三元正极材料具有克容量高($\geq 180\text{mAh/g}$),循环寿命好(1000次循环寿命保持率 $\geq 90\%$),倍率性能佳(10C/0.3C $\geq 90\%$)及其吸液保液能力佳等特性。

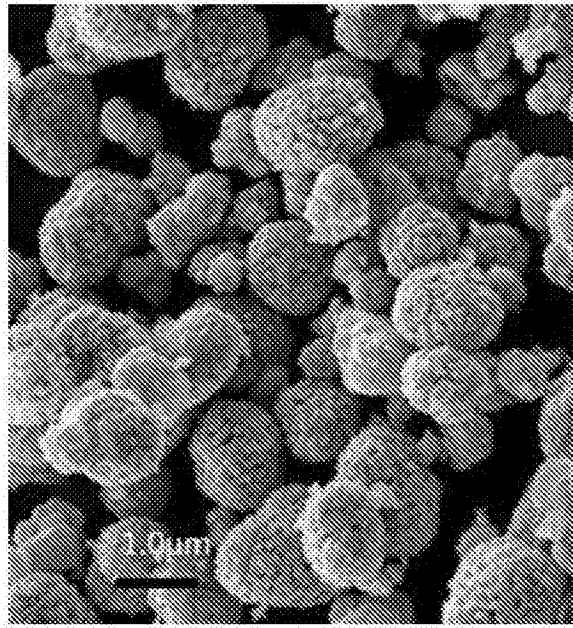


图1

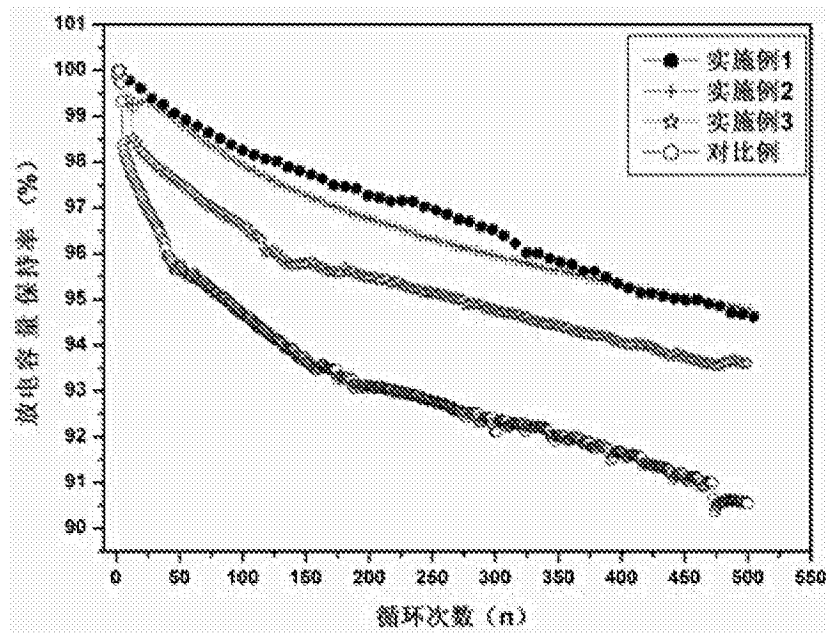


图2