



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106257715 B

(45)授权公告日 2018.10.02

(21)申请号 201610726434.9

H01M 4/505(2010.01)

(22)申请日 2016.08.26

H01M 4/525(2010.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

审查员 赵晔

申请公布号 CN 106257715 A

(43)申请公布日 2016.12.28

(73)专利权人 浙江长兴金太阳电源有限公司

地址 313119 浙江省湖州市长兴县煤山镇
槐坎工业园区

(72)发明人 许国强 开明敏 杨繁科 汪惠莘
罗加永

(74)专利代理机构 杭州杭诚专利事务所有限公
司 33109

代理人 尉伟敏

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

锂离子电池用镍掺杂镍钴锰酸锂材料的制
备方法

(57)摘要

本发明公开了一种锂离子电池用镍掺杂镍钴锰酸锂材料的制备方法,其步骤包括:a化学计量比称取原料;b)向原料中加入无水乙醇,球磨后取出烘干;c)向由步骤b制得原料中加入醋酸纤维、氯化钾氯化钠混合熔盐和无水乙醇,球磨后烘干;d)将经步骤c处理后的原料,进行烧结,烧结完成冷却后,清洗所得的粉体并烘干,制得镍掺杂镍钴锰酸锂材料。本发明中的锂离子电池用镍掺杂镍钴锰酸锂材料具有更高的放电容量和克容量;其为中空管状结构,经进一步处理后,其管壁更为疏松,缓解体积膨胀问题;利用了醋酸纤维中的无机填料钛白粉,使其掺杂入镍掺杂镍钴锰酸锂材料的晶格中,改善镍掺杂镍钴锰酸锂材料的稳定性,改善锂离子电池容量衰减问题。

1. 一种锂离子电池用镱掺杂镍钴锰酸锂材料的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

a) 按 $\text{LiNi}_{0.32}\text{Co}_{0.32}\text{Mn}_{0.32}\text{Yb}_{0.04}\text{O}_2$ 的化学计量比称取碳酸锂、氧化镍、氧化钴、氧化锰和氧化镱,使Li、Ni、Co、Mn和Yb的摩尔比为1:0.32:0.32:0.32:0.04,碳酸锂、氧化镍、氧化钴、氧化锰和氧化镱的总重量为200重量份;

b) 向步骤a称取的原料中加入200~280重量份的无水乙醇,并球磨2~4小时,之后取出烘干得到镱掺杂镍钴锰酸锂原料;

c) 向由步骤b制得的镱掺杂镍钴锰酸锂原料中加入60~90重量份的醋酯纤维和300~500重量份的氯化钾氯化钠混合熔盐,再加入600~900重量份的无水乙醇,并球磨6~8小时,然后烘干;所述的醋酯纤维为添加钛白粉作为无机填料的醋酯纤维;

d) 将经步骤c处理后的原料,在750~800℃下烧结4~6小时,烧结完成冷却后,用水清洗所得的粉体,并烘干,制得镱掺杂镍钴锰酸锂材料。

2. 根据权利要求1所述的一种锂离子电池用镱掺杂镍钴锰酸锂材料的制备方法,其特征在于:所述步骤c中的醋酯纤维,其直径为0.1~1 μm ,长度5~15 μm 。

3. 根据权利要求1或2所述的一种锂离子电池用镱掺杂镍钴锰酸锂材料的制备方法,其特征在于:所述步骤c中醋酯纤维的长度为5~10 μm 。

4. 根据权利要求1所述的一种锂离子电池用镱掺杂镍钴锰酸锂材料的制备方法,其特征在于:所述步骤c中的氯化钠氯化钾混合熔盐中,氯化钾与氯化钠的摩尔比1:1~1.5。

5. 根据权利要求1所述的一种锂离子电池用镱掺杂镍钴锰酸锂材料的制备方法,其特征在于:所述步骤d中,烧结时先在600~650℃保温2~3小时。

6. 根据权利要求1所述的一种锂离子电池用镱掺杂镍钴锰酸锂材料的制备方法,其特征在于:所述步骤b中球磨的转速为2500~3000rpm,步骤c中球磨的转速为1500~2000rpm。

7. 根据权利要求1所述的一种锂离子电池用镱掺杂镍钴锰酸锂材料的制备方法,其特征在于:所述步骤b中烘干时温度为50~60℃,步骤c中烘干时温度为50~60℃,步骤d中烘干时的温度为100~140℃。

8. 根据权利要求1所述的一种锂离子电池用镱掺杂镍钴锰酸锂材料的制备方法,其特征在于:所述步骤d中,烧结完成后的镱掺杂镍钴锰酸锂材料在冷却到150~200℃时,投入水中清洗,之后烘干。

锂离子电池用镱掺杂镍钴锰酸锂材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池制造技术领域,尤其是涉及一种锂离子电池用镱掺杂镍钴锰酸锂材料的制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池与铅酸、镉镍等其他类型的电池相比具有比容量大、工作电压高、充电速度快、工作温度范围宽、循环寿命长、体积小、重量轻、绿色无污染等优点。目前,已广泛应用于移动电话、笔记本电脑、电动工具等领域,并且其应用范围越来越广泛,新型数码电子产品的迅猛发展以对锂离子电池的能量密度和高可靠性提出了越来越高的要求。

[0003] 如同其他二次电池一般,正极材料在锂离子电池中也占据极高的地位,与负极材料一起决定着锂离子电池的性能,传统锂离子电池中常采用钴酸锂、锰酸锂、镍酸锂或者镍钴锰酸锂等含锂的材料作为锂离子电池的正极材料,近来磷酸铁锂材料也越来越成为关注的焦点,但是这些锂离子电池正极材料仍旧存在一些缺陷,比如放电容量还是没有能够有客观的提高,克容量也仍旧较小,极大的限制了锂离子电池成品容量的增长,也限制了锂离子电池向小型化微型化发展;限制了锂离子动力汽车的发展,在不增加电动力汽车自重的前提下,其续航里程增长缓慢,甚至难以增长;同样也限制了手机等移动设备的续航能力,由于移动设备趋向于小型化和轻薄化发展,也对其搭载的锂离子电池提出更高的要求,在需要满足更小体型和更大容量的要求时,现有的锂离子电池难以达到类似的要求。这些限制锂离子电池及相关产业发展的重要因素是锂离子电池的电极材料的限制,特别是锂离子电池正极材料的限制,若要打破这种限制,需要开发一种具有更高放电容量和克容量的锂离子电池正极材料,这样才能助力移动设备往轻薄化和高续航方向发展,也才能助力我国的纯电动或混合动力汽车的发展。

发明内容

[0004] 为解决上述问题,本发明提供了一种具有更高放电容量和克容量、更加稳定的锂离子电池用镱掺杂镍钴锰酸锂材料的制备方法。

[0005] 一种锂离子电池用镱掺杂镍钴锰酸锂材料的制备方法,包括以下步骤:

[0006] a) 按 $\text{LiNi}_{0.32}\text{Co}_{0.32}\text{Mn}_{0.32}\text{Yb}_{0.04}\text{O}_2$ 的化学计量比称取碳酸锂、氧化镍、氧化钴、氧化锰和氧化镱,使Li、Ni、Co、Mn和Yb的摩尔比为1:0.32:0.32:0.32:0.04,碳酸锂、氧化镍、氧化钴、氧化锰和氧化镱的总重量为200重量份;

[0007] b) 向步骤a称取的原料中加入200~280重量份的无水乙醇,并球磨2~4小时,之后取出烘干得到镱掺杂镍钴锰酸锂原料;

[0008] c) 向由步骤b制得的镱掺杂镍钴锰酸锂原料中加入60~90重量份的醋酯纤维和300~500重量份的氯化钾氯化钠混合熔盐,再加入600~900重量份的无水乙醇,并球磨6~8小时,然后烘干;

[0009] d) 将经步骤c处理后的原料,在750~800℃下烧结4~6小时,烧结完成冷却后,用

水清洗所得的粉体,并烘干,制得镱掺杂镍钴锰酸锂材料。

[0010] 镱是一种稀土元素,镱元素的添加可以改善材料的电学性能,在镍钴锰酸锂材料中添加微量的镱元素可以改善镍钴锰酸锂材料的电学性能,可以提高镍钴锰酸锂材料的放电容量和克容量。醋酯纤维为微纳级的纤维,醋酯纤维强度和弹性都较优良,并且微纳级的醋酯纤维具有较大的比表面积,能够吸附大量的原料粉体,特别是能够吸附大量的经无水乙醇润湿后的原料粉体,使得经过烧结后的镱掺杂镍钴锰酸锂材料具有空心管状结构;由于本发明中采用醋酯纤维作为镱掺杂镍钴锰酸锂材料合成的模板,合成的镱掺杂镍钴锰酸锂材料为中空的结构,并且其管壁为疏松多孔结构,这是由于在煅烧过程中,醋酯纤维受热分解产生气体,冲击四周的镱掺杂镍钴锰酸锂材料所造成的,该种中空的结构可以在充放电过程中防止镱掺杂镍钴锰酸锂材料发生膨胀,可以改善锂离子电池的循环性能。另外,在现有制备醋酯纤维时,往往会添加部分钛白粉作为无机填料,在本发明中,醋酯纤维的有机部分在高温处理时分解,而作为填料的钛白粉则被保留下来,这部分钛白粉会以氧化钛的形式掺杂到镱掺杂镍钴锰酸锂材料中,虽然这部分的氧化钛含量很少,大概为镱掺杂镍钴锰酸锂材料重量的0.1%,但是这部分氧化钛掺杂后,进一步改变了镍钴锰酸锂材料的晶体结构,可以改善镱掺杂镍钴锰酸锂材料的稳定性,能有效改善锂离子电池在充放电循环过程中容量衰减问题。

[0011] 作为优选,步骤c中的醋酯纤维,其直径为 $0.1\sim 1\mu\text{m}$,长度 $5\sim 15\mu\text{m}$ 。

[0012] 作为优选,步骤c中醋酯纤维的长度为 $5\sim 10\mu\text{m}$ 。

[0013] 该尺寸的醋酯纤维可以使制得的镱掺杂镍钴锰酸锂材料的尺寸维持在微纳级,而且使制得的镱掺杂镍钴锰酸锂材料具有较大的比表面积,在锂离子电池中使用时,与电解液接触更加紧密更充分。

[0014] 作为优选,步骤c中的氯化钠氯化钾混合熔盐中,氯化钾与氯化钠的摩尔比 $1:1\sim 1.5$ 。

[0015] 氯化钠氯化钾熔盐体系具有熔融温度低,扩散效果好的特点,氯化钠与氯化钾摩尔比为 $1:1\sim 1.5$ 的范围内,体系的熔融温度为 720°C 左右,在 720°C 以上时,整个反应体系呈现液态,其中的镱掺杂镍钴锰酸锂材料的原料反应速率加快,反应生成的镱掺杂镍钴锰酸锂材料也更加的均匀。

[0016] 作为优选,步骤d中,烧结时先在 $600\sim 650^{\circ}\text{C}$ 保温 $2\sim 3$ 小时。

[0017] 由于醋酯纤维是一种在低温下就会受热分解的有机纤维,其分解温度大概为 600°C 左右,因此在烧结时,先在 600°C 左右温度保温一段时间,让醋酯纤维在这个温度区间内先分解,同时让原料进行一个预烧结过程,使钛酸锂材料初步成型,拥有一个中空管状结构。

[0018] 作为优选,步骤b中球磨的转速为 $2500\sim 3000\text{rpm}$,步骤c中球磨的转速为 $1500\sim 2000\text{rpm}$ 。

[0019] 步骤b中球磨时只是固体无机粉料的混合,高转速可以促进研磨并且使混合更加均匀;而在步骤c中添加了不耐磨的醋酯纤维等材料,为了保证醋酯纤维的完整性,使用低转速对原料进行混合。

[0020] 作为优选,步骤b中烘干时温度为 $50\sim 60^{\circ}\text{C}$,步骤c中烘干时温度为 $50\sim 60^{\circ}\text{C}$,步骤d中烘干时的温度为 $100\sim 140^{\circ}\text{C}$ 。

[0021] 由于步骤b和c烘干的只是未经处理的原料混合物,如果烘干的温度过高会破坏原料的活性,而步骤d中,镱掺杂镍钴锰酸锂材料已经经高温合成,此时烘干温度高一些,对镱掺杂镍钴锰酸锂材料的不再存在,反而可以加快烘干的效率。

[0022] 作为优选,步骤d中,烧结完成后的镱掺杂镍钴锰酸锂材料在冷却到150~200℃时,投入水中清洗,之后烘干。

[0023] 烧结过程中因为醋酯纤维热分解产生气体冲击四周的镍钴锰酸锂材料,会使镍钴锰酸锂材料变得松散,但是由于在镍钴锰酸锂中掺杂了少量稀土镱元素,镱元素的掺杂使得制得的镍钴锰酸锂材料更加的坚硬,热分解产生的冲击仅仅使小范围的镍钴锰酸锂材料变得松散,因此需要在镱掺杂镍钴锰酸锂材料未冷却到室温时将其投入水中使其变得更加松散。

[0024] 因此,本发明具有以下有益效果:

[0025] (1)本发明中的锂离子电池用镱掺杂镍钴锰酸锂材料具有更高的放电容量和克容量;

[0026] (2)本发明中的锂离子电池用镱掺杂镍钴锰酸锂材料为中空管状结构,经进一步处理后,其管壁更为疏松,能够缓解充放电过程中的体积膨胀问题;

[0027] (3)本发明中利用了醋酯纤维中的无机填料钛白粉,使其掺杂入镱掺杂镍钴锰酸锂材料的晶格中,改善镱掺杂镍钴锰酸锂材料的稳定性,能有效改善锂离子电池在充放电循环过程中容量衰减问题。

具体实施方式

[0028] 下面结合具体实施方式对本发明的技术方案作进一步的说明。

[0029] 实施例1

[0030] 一种锂离子电池用镱掺杂镍钴锰酸锂材料的制备方法,包括以下步骤:

[0031] a)按 $\text{LiNi}_{0.32}\text{Co}_{0.32}\text{Mn}_{0.32}\text{Yb}_{0.04}\text{O}_2$ 的化学计量比称取碳酸锂、氧化镍、氧化钴、氧化锰和氧化镱,使Li、Ni、Co、Mn和Yb的摩尔比为1:0.32:0.32:0.32:0.04,碳酸锂、氧化镍、氧化钴、氧化锰和氧化镱的总重量为200重量份;

[0032] b)向步骤a称取的原料中加入200重量份的无水乙醇,并球磨2小时,之后取出烘干得到镱掺杂镍钴锰酸锂原料;

[0033] c)向由步骤b制得的镱掺杂镍钴锰酸锂原料中加入60重量份的醋酯纤维和300重量份的氯化钾氯化钠混合熔盐,再加入600重量份的无水乙醇,并球磨6小时,然后烘干;

[0034] d)将经步骤c处理后的原料,在750℃下烧结4小时,烧结完成冷却后,用水清洗所得的粉体,并烘干,制得镱掺杂镍钴锰酸锂材料。

[0035] 实施例2

[0036] 一种锂离子电池用镱掺杂镍钴锰酸锂材料的制备方法,包括以下步骤:

[0037] a)按 $\text{LiNi}_{0.32}\text{Co}_{0.32}\text{Mn}_{0.32}\text{Yb}_{0.04}\text{O}_2$ 的化学计量比称取碳酸锂、氧化镍、氧化钴、氧化锰和氧化镱,使Li、Ni、Co、Mn和Yb的摩尔比为1:0.32:0.32:0.32:0.04,碳酸锂、氧化镍、氧化钴、氧化锰和氧化镱的总重量为200重量份;

[0038] b)向步骤a称取的原料中加入240重量份的无水乙醇,并球磨3小时,之后取出烘干得到镱掺杂镍钴锰酸锂原料;

[0039] c) 向由步骤b制得的镜掺杂镍钴锰酸锂原料中加入75重量份的醋酯纤维和400重量份的氯化钾氯化钠混合熔盐,再加入750重量份的无水乙醇,并球磨7小时,然后烘干;

[0040] d) 将经步骤c处理后的原料,在770℃下烧结5小时,烧结完成冷却后,用水清洗所得的粉体,并烘干,制得镜掺杂镍钴锰酸锂材料。

[0041] 实施例3

[0042] 一种锂离子电池用镜掺杂镍钴锰酸锂材料的制备方法,包括以下步骤:

[0043] a) 按 $\text{LiNi}_{0.32}\text{Co}_{0.32}\text{Mn}_{0.32}\text{Yb}_{0.04}\text{O}_2$ 的化学计量比称取碳酸锂、氧化镍、氧化钴、氧化锰和氧化镜,使Li、Ni、Co、Mn和Yb的摩尔比为1:0.32:0.32:0.32:0.04,碳酸锂、氧化镍、氧化钴、氧化锰和氧化镜的总重量为200重量份;

[0044] b) 向步骤a称取的原料中加入280重量份的无水乙醇,并球磨4小时,之后取出烘干得到镜掺杂镍钴锰酸锂原料;

[0045] c) 向由步骤b制得的镜掺杂镍钴锰酸锂原料中加入90重量份的醋酯纤维和500重量份的氯化钾氯化钠混合熔盐,再加入900重量份的无水乙醇,并球磨8小时,然后烘干;

[0046] d) 将经步骤c处理后的原料,在800℃下烧结6小时,烧结完成冷却后,用水清洗所得的粉体,并烘干,制得镜掺杂镍钴锰酸锂材料。

[0047] 实施例4

[0048] 一种锂离子电池用镜掺杂镍钴锰酸锂材料的制备方法,包括以下步骤:

[0049] a) 按 $\text{LiNi}_{0.32}\text{Co}_{0.32}\text{Mn}_{0.32}\text{Yb}_{0.04}\text{O}_2$ 的化学计量比称取碳酸锂、氧化镍、氧化钴、氧化锰和氧化镜,使Li、Ni、Co、Mn和Yb的摩尔比为1:0.32:0.32:0.32:0.04,碳酸锂、氧化镍、氧化钴、氧化锰和氧化镜的总重量为200重量份;

[0050] b) 向步骤a称取的原料中加入200重量份的无水乙醇,并球磨2小时,之后取出烘干得到镜掺杂镍钴锰酸锂原料;球磨的转速为2500rpm,烘干时温度为50℃

[0051] c) 向由步骤b制得的镜掺杂镍钴锰酸锂原料中加入60重量份的醋酯纤维和300重量份的氯化钾氯化钠混合熔盐,再加入600重量份的无水乙醇,并球磨6小时,然后烘干;其中,醋酯纤维的直径为0.1 μm ,长度5 μm ,氯化钠氯化钾混合熔盐中,氯化钾与氯化钠的摩尔比1:1,球磨的转速为1500rpm,烘干时温度为50℃;

[0052] d) 将经步骤c处理后的原料,先在600℃保温2小时,再在750℃下烧结4小时,烧结完成后,镜掺杂镍钴锰酸锂材料在冷却到150℃时,投入水中清洗所得的粉体,并在100℃下烘干,制得镜掺杂镍钴锰酸锂材料。

[0053] 实施例5

[0054] 一种锂离子电池用镜掺杂镍钴锰酸锂材料的制备方法,包括以下步骤:

[0055] a) 按 $\text{LiNi}_{0.32}\text{Co}_{0.32}\text{Mn}_{0.32}\text{Yb}_{0.04}\text{O}_2$ 的化学计量比称取碳酸锂、氧化镍、氧化钴、氧化锰和氧化镜,使Li、Ni、Co、Mn和Yb的摩尔比为1:0.32:0.32:0.32:0.04,碳酸锂、氧化镍、氧化钴、氧化锰和氧化镜的总重量为200重量份;

[0056] b) 向步骤a称取的原料中加入240重量份的无水乙醇,并球磨3小时,之后取出烘干得到镜掺杂镍钴锰酸锂原料;球磨的转速为2800rpm,烘干时温度为55℃

[0057] c) 向由步骤b制得的镜掺杂镍钴锰酸锂原料中加入75重量份的醋酯纤维和400重量份的氯化钾氯化钠混合熔盐,再加入750重量份的无水乙醇,并球磨7小时,然后烘干;其中,醋酯纤维的直径为0.5 μm ,长度10 μm ,氯化钠氯化钾混合熔盐中,氯化钾与氯化钠的摩尔

比1:1.3,球磨的转速为1800rpm,烘干时温度为55℃;

[0058] d) 将经步骤c处理后的原料,先在630℃保温2.5小时,再在780℃下烧结5小时,烧结完成后,镜掺杂镍钴锰酸锂材料在冷却到180℃时,投入水中清洗所得的粉体,并在120℃下烘干,制得镜掺杂镍钴锰酸锂材料。

[0059] 实施例6

[0060] 一种锂离子电池用镜掺杂镍钴锰酸锂材料的制备方法,包括以下步骤:

[0061] a) 按 $\text{LiNi}_{0.32}\text{Co}_{0.32}\text{Mn}_{0.32}\text{Yb}_{0.04}\text{O}_2$ 的化学计量比称取碳酸锂、氧化镍、氧化钴、氧化锰和氧化镜,使Li、Ni、Co、Mn和Yb的摩尔比为1:0.32:0.32:0.32:0.04,碳酸锂、氧化镍、氧化钴、氧化锰和氧化镜的总重量为200重量份;

[0062] b) 向步骤a称取的原料中加入280重量份的无水乙醇,并球磨4小时,之后取出烘干得到镜掺杂镍钴锰酸锂原料;球磨的转速为3000rpm,烘干时温度为60℃

[0063] c) 向由步骤b制得的镜掺杂镍钴锰酸锂原料中加入90重量份的醋酯纤维和500重量份的氯化钾氯化钠混合熔盐,再加入900重量份的无水乙醇,并球磨8小时,然后烘干;其中,醋酯纤维的直径为 $1\mu\text{m}$,长度 $15\mu\text{m}$,氯化钠氯化钾混合熔盐中,氯化钾与氯化钠的摩尔比1:1.5,球磨的转速为1500rpm,烘干时温度为50℃;

[0064] d) 将经步骤c处理后的原料,先在600℃保温2小时,再在750℃下烧结4小时,烧结完成后,镜掺杂镍钴锰酸锂材料在冷却到150℃时,投入水中清洗所得的粉体,并在140℃下烘干,制得镜掺杂镍钴锰酸锂材料。

[0065] 检测与结果:

[0066] 1. 经SEM对制得的镜掺杂钛酸锂正极材料进行表面形貌测试可以得知,合成的镜掺杂钛酸锂正极材料为中空的管状结构,管壁粗糙,与模板材料醋酯纤维的形貌相类似;

[0067] 2. 将制得的镜掺杂钛酸锂正极材料按照现有技术组装锂离子电池经锂离子电池倍率性能测试,在1C倍率下,放电比容量在 175mAh/g 以上,在常温下充放电循环1000次以上其放电比容量仍旧维持在 145mAh/g 以上。