



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108172825 A

(43)申请公布日 2018.06.15

(21)申请号 201711280987.7

(22)申请日 2017.12.07

(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 荆门市格林美新材料有限公司
格林美股份有限公司

(72)发明人 徐世国 王星宁 栗志涛 宋健巍
靳亚瑛 丁文秀

(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 4/525(2010.01)

权利要求书2页 说明书4页

(54)发明名称

一种高电压高压实低成本钴酸锂正极材料
及其制备方法

(57)摘要

本发明适用于锂电池正极材料领域,提供一种高电压高压实低成本钴酸锂正极材料及其制备方法,该方法首先制备添加剂A掺杂的大粒径钴酸锂正极材料,然后制备添加剂B掺杂的小粒径镍钴锰三元正极材料,然后将大粒径钴酸锂和小粒径镍钴锰三元正极材料的不同质量比混合,可以充分提高材料的压实密度,降低正极材料的成本,最后与含有硫化钨的包覆剂C进行烧结粉碎,得到最终的成品钴酸锂正极材料。通过掺杂 In^{3+} 可以确保钴酸锂在高电压状态下的结构稳定性,提高材料的循环寿命及安全性能。

1. 一种高电压高压实低成本钴酸锂正极材料的制备方法,其特征在于,所述方法包括下述步骤:

S1、将锂源、大粒径四氧化三钴和添加剂A按 $\text{Li}:\text{Co}:\text{A}=(1.02\sim 1.07):1:(0.005\sim 0.01)$ 的摩尔比一同加入到高速混料机中充分混合均匀,然后进行高温烧结,所述添加剂A至少包括纳米级 In_2O_3 ,还包括磷酸锶、氧化钼、氧化铈、氧化铌、氧化铍中的至少一种;

S2、将步骤S1烧结后物料进行粉碎,粉碎时控制烧结物料的中值粒径 D_{50} 为 $15\sim 25\mu\text{m}$,过筛,得到大粒径钴酸锂正极材料;

S3、将锂源、小粒径镍钴锰复合前驱体和添加剂B按 $\text{Li}:\text{Me}:\text{B}=(1.002\sim 1.007):1:(0.0002\sim 0.0005)$ 的摩尔比一同加入到高速混料机中充分混合均匀,其中Me为Ni、Co、Mn的摩尔量之和,然后进行高温烧结,所述添加剂B为磷酸锶、氧化钼、氧化铈、氧化铌、氧化铍中的一种或几种;

S4、将步骤S3烧结后物料进行粉碎,粉碎时控制烧结物料的中值粒径 D_{50} 为 $4\sim 8\mu\text{m}$,过筛,得到小粒径镍钴锰三元正极材料;

S5、将所述大粒径钴酸锂正极材料和小粒径镍钴锰三元正极材料按质量比 $(2\sim 9):1$ 进行混合,然后和包覆剂C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高温烧结,所述包覆剂C至少包括硫化铟 In_2S_3 ,还包括磷酸锶、氧化钼、氧化铈、氧化铌、氧化铍中的一种或几种;

S6、将步骤S5烧结后物料进行粉碎,粉碎时控制烧结物料的中值粒径 D_{50} 为 $14\sim 23\mu\text{m}$,过筛,得到最终的成品钴酸锂正极材料。

2. 如权利要求1所述高电压高压实低成本钴酸锂正极材料的制备方法,其特征在于,步骤S1、S3所用锂源为碳酸锂。

3. 如权利要求2所述高电压高压实低成本钴酸锂正极材料的制备方法,其特征在于,步骤S1中,烧结温度为 $1000\sim 1200^\circ\text{C}$,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 $0.2\sim 1.2\text{m}^3/\text{h}$;步骤S3中,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 $0.2\sim 1.2\text{m}^3/\text{h}$,步骤S5中,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 $0.2\sim 1.2\text{m}^3/\text{h}$ 。

4. 如权利要求3所述高电压高压实低成本钴酸锂正极材料的制备方法,其特征在于,步骤S1、S3、S5中,高速混料机的混合时间为 $10\sim 30\text{min}$;步骤S2、S4、S6中,物料粉碎时采用气流粉碎的方法或高速旋流粉碎的方法。

5. 如权利要求4所述高电压高压实低成本钴酸锂正极材料的制备方法,其特征在于,所述添加剂A、添加剂B和包覆剂C的中值粒径 $D_{50}<=7\mu\text{m}$ 。

6. 如权利要求5所述高电压高压实低成本钴酸锂正极材料的制备方法,其特征在于,步骤S1、S3、S5中,烧结过程中的升温速率为 $2.0\sim 8.0^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

7. 如权利要求6所述高电压高压实低成本钴酸锂正极材料的制备方法,其特征在于,步骤S5中,包覆剂C的量为大粒径钴酸锂正极材料和小粒径镍钴锰三元正极材料总质量的 $0.5\%\sim 2\%$ 。

8. 一种高电压高压实低成本钴酸锂正极材料,其特征在于,所述高电压高压实低成本钴酸锂正极材料采用如权利要求1-7任一项所述制备方法制备得到。

9. 如权利要求8所述高电压高压实低成本钴酸锂正极材料,其特征在于,所述高电压高

压实低成本钴酸锂正极材料的比表面积 $0.15\text{m}^2/\text{g}\sim 0.25\text{m}^2/\text{g}$,压实密度 $\geq 4.1\text{g}/\text{m}^2$ 。

一种高电压高压实低成本钴酸锂正极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂电池正极材料技术领域,尤其涉及一种高电压高压实低成本钴酸锂正极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 在锂离子正极材料中,钴酸锂由于具有较高的工作电压和能量密度、易合成且可快速充放电,因此被广泛应用。近年来,随着电子产品的进一步小型化和多功能化,对电池输出的能量密度提出了更高的要求,常规的钴酸锂已经不能满足要求。在保证安全性和适当的循环性前提下,提高锂电的能量(主要是体积能量密度),仍然是未来数年小型锂电的基本发展方向,提高能量密度,无非有两个主要途径,提高电极材料容量或者提高电池工作电压。如果能够将高电压和高容量两者结合起来那将是再好不过了,事实上这正是目前3C锂电池正极材料发展的主流。现有的锂离子电池工作电压范围基本在3.0V-4.3V之间,而以钴酸锂为正极材料的锂离子电池充电到4.5V时能够增加20%左右的容量,但此时的钴酸锂由于深度脱嵌 Li^+ ,伴随可逆性不好的相变过程,材料结构极其不稳定,电池安全性得不到保证,循环性能也随之急剧下降。除此之外,由于钴资源匮乏,造成钴酸锂材料价格高昂,增加了锂离子电池的材料成本。

发明内容

[0003] 鉴于上述问题,本发明的目的在于提供一种高电压高压实低成本钴酸锂正极材料及其制备方法,旨在解决现有钴酸锂电池循环性能差、成本较高的技术问题。

[0004] 一方面,所述高电压高压实低成本钴酸锂正极材料的制备方法包括下述步骤:

[0005] S1、将锂源、大粒径四氧化三钴和添加剂A按 $\text{Li}:\text{Co}:\text{A}=(1.02\sim 1.07):1:(0.005\sim 0.01)$ 的摩尔比一同加入到高速混料机中充分混合均匀,然后进行高温烧结,所述添加剂A至少包括纳米级 In_2O_3 ,还包括磷酸锶、氧化钼、氧化铈、氧化铟、氧化铋中的至少一种;

[0006] S2、将步骤S1烧结后物料进行粉碎,粉碎时控制烧结物料的中值粒径 D_{50} 为 $15\sim 25\mu\text{m}$,过筛,得到大粒径钴酸锂正极材料;

[0007] S3、将锂源、小粒径镍钴锰复合前驱体和添加剂B按 $\text{Li}:\text{Me}:\text{B}=(1.002\sim 1.007):1:(0.0002\sim 0.0005)$ 的摩尔比一同加入到高速混料机中充分混合均匀,其中Me为Ni、Co、Mn的摩尔量之和,然后进行高温烧结,所述添加剂B为磷酸锶、氧化钼、氧化铈、氧化铟、氧化铋中的一种或几种;

[0008] S4、将步骤S3烧结后物料进行粉碎,粉碎时控制烧结物料的中值粒径 D_{50} 为 $4\sim 8\mu\text{m}$,过筛,得到小粒径镍钴锰三元正极材料;

[0009] S5、将所述大粒径钴酸锂正极材料和小粒径镍钴锰三元正极材料按质量比(2~9):1进行混合,然后和包覆剂C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高温烧结,所述包覆剂C至少包括硫化铟 In_2S_3 ,还包括磷酸锶、氧化钼、氧化铈、氧化铟、氧化铋中的一种或几种;

[0010] S6、将步骤S5烧结后物料进行粉碎，粉碎时控制烧结物料的中值粒径D50为14~23 μm，过筛，得到最终的成品钴酸锂正极材料。

[0011] 进一步的，步骤S1、S3所用锂源为碳酸锂。

[0012] 进一步的，步骤S1中，烧结温度为1000~1200℃，烧结保温时间为8~15h，烧结过程中鼓入空气，空气流量为0.2~1.2m³/h；步骤S3中，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0.2~1.2m³/h，步骤S5中，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0.2~1.2m³/h。

[0013] 进一步的，步骤S1、S3、S5中，高速混料机的混合时间为10~30min；步骤S2、S4、S6中，物料粉碎时采用气流粉碎的方法或高速旋流粉碎的方法。

[0014] 进一步的，所述添加剂A、添加剂B和包覆剂C的中值粒径D50≤7μm。

[0015] 进一步的，步骤S1、S3、S5中，烧结过程中的升温速率为2.0~8.0℃/min。

[0016] 进一步的，步骤S5中，包覆剂C的量为大粒径钴酸锂正极材料和小粒径镍钴锰三元正极材料总质量的0.5%~2%。

[0017] 另一方面，所述高电压高压实低成本钴酸锂正极材料由上述方法制备得到，材料的比表面积0.15m²/g~0.25m²/g，压实密度≥4.1g/m³。

[0018] 本发明的有益效果是：首先，本发明采用掺入适量In离子的方式进行改善，由于In³⁺与Co³⁺的价态相同，掺入的In³⁺占据了Co³⁺位，在充电过程中，Co离子会发生Co³⁺到Co⁴⁺的转变，并伴随体积的收缩，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，而In³⁺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；其次，我们采用大颗粒钴酸锂和小颗粒镍钴锰三元正极材料混合的方式，从而提高材料的压实密度、降低成品钴酸锂的成本。

具体实施方式

[0019] 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。

[0020] 本发明提供的高电压高压实低成本钴酸锂正极材料的制备方法包括下述步骤：

[0021] S1、将锂源、大粒径四氧化三钴和添加剂A按Li:Co:A=(1.02~1.07):1:(0.005~0.01)的摩尔比一同加入到高速混料机中充分混合均匀，然后进行高温烧结，所述添加剂A至少包括纳米级In₂O₃，还包括磷酸锶、氧化钼、氧化铈、氧化铟、氧化铋中的至少一种。所述锂源为碳酸锂，烧结过程中，烧结温度为1000~1200℃，烧结保温时间为8~15h，烧结过程中鼓入空气，空气流量为0.2~1.2m³/h，烧结过程中的升温速率为2.0~8.0℃/min，高速混料机的混合时间为10~30min。添加剂A中值粒径D50≤7μm。

[0022] S2、将步骤S1烧结后物料进行粉碎，粉碎时控制烧结物料的中值粒径D50为15~25 μm，过325目筛网，得到大粒径钴酸锂正极材料。

[0023] S3、将锂源、小粒径镍钴锰复合前驱体和添加剂B按Li:Me:B=(1.002~1.007):1:(0.0002~0.0005)的摩尔比一同加入到高速混料机中充分混合均匀，其中Me为Ni、Co、Mn的摩尔量之和，然后进行高温烧结，所述添加剂B为磷酸锶、氧化钼、氧化铈、氧化铟、氧化铋中

的一种或几种。所述锂源为碳酸锂,烧结过程中,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0.2~1.2m³/h,高速混料机的混合时间为10~30min,烧结过程中的升温速率为2.0~8.0℃/min。添加剂B中值粒径D₅₀≤7μm。

[0024] S4、将步骤S3烧结后物料进行粉碎,粉碎时控制烧结物料的中值粒径D₅₀为4~8μm,过325目筛网,得到小粒径镍钴锰三元正极材料。

[0025] S5、将所述大粒径钴酸锂正极材料和小粒径镍钴锰三元正极材料按质量比(2~9):1进行混合,然后和包覆剂C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高温烧结,所述包覆剂C至少包括硫化铟In₂S₃,还包括磷酸铟、氧化钼、氧化铈、氧化铌、氧化铪中的一种或几种。烧结过程中的升温速率为2.0~8.0℃/min,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0.2~1.2m³/h,高速混料机的混合时间为10~30min。包覆剂C的中值粒径D₅₀≤7μm,包覆剂C的量为大粒径钴酸锂正极材料和小粒径镍钴锰三元正极材料总质量的0.5%~2%。

[0026] S6、将步骤S5烧结后物料进行粉碎,粉碎时控制烧结物料的中值粒径D₅₀为14~23μm,过筛,得到最终的成品钴酸锂正极材料。

[0027] 上述过程中,物料粉碎时采用气流粉碎的方法或高速旋流粉碎的方法。最后得到的材料的比表面积0.15m²/g~0.25m²/g,压实密度>=4.1g/m²。

[0028] 下面通过具体实施例对本发明进行说明。

[0029] 实施例1

[0030] (1)将碳酸锂、大粒径四氧化三钴、添加剂A(纳米In₂O₃以及纳米磷酸铟)按摩尔比Li:Co:A=1.025:0.993:0.007称取相应的原料,然后一同加入到高速混料机中充分混合均匀,混合时间为15min。将混合料置于箱式炉中进行烧结,通入0.5m³/h流量的空气,升温速率为2℃/min,烧结温度为1100℃,烧结保温12h后随炉冷却,得到烧结后的物料,对烧结物料进行粉碎,过325目筛网,得到大粒径钴酸锂正极材料。

[0031] (2)将碳酸锂、小粒径镍钴锰复合前驱体和纳米级氧化铌按摩尔比Li:Me:B=1.006:0.994:0.009称取相应的原料,然后一同加入到高速混料机中充分混合均匀,混合时间为15min。将混合料置于箱式炉中进行烧结,通入0.4m³/h流量的空气,升温速率为4℃/min,烧结温度为900℃,烧结保温5h后随炉冷却,得到烧结后的物料,对烧结物料进行粉碎,过325目筛网,得到小粒径镍钴锰三元正极材料。

[0032] (3)将上述大粒径钴酸锂正极材料和小粒径镍钴锰三元正极材料按质量比7:3进行混合,然后和硫化铟(In₂S₃)和包覆剂(氧化钼、氧化铈、氧化铌)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,其中包覆剂的量为总量的0.8%,将包覆后的混合粉末进行第二次高温烧结,烧结温度为950℃,烧结保温时间为6h,烧结过程中鼓入空气,空气流量为0.5m³/h,得到二次烧结后物料。

[0033] (4)将二次烧结后的物料进行粉碎,过325目筛网,得到最终的高电压高压实低成本成品钴酸锂正极材料。

[0034] 最终得到的成品钴酸锂正极材料比表面积0.15m²/g~0.25m²/g,压实密度>=4.1g/m²,进行全电池测试,电化学性能:在3~4.4V充放电,首次放电容量达到180mAh/g,50周循环容量保持率达到95%以上。

[0035] 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。