



(10) 授权公告号 CN 111640932 B

(45) 授权公告日 2022.05.13

(21) 申请号 202010494986.8

(22) 申请日 2020.06.03

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 111640932 A

(43) 申请公布日 2020.09.08

(73) 专利权人 无锡零一未来新材料技术研究院
有限公司地址 214181 江苏省无锡市惠山区中惠大
道1588号62号楼103室(城铁惠山站
区)

(72) 发明人 刘俊 岳敏 夏凡

(74) 专利代理机构 深圳市中知专利商标代理有
限公司 44101

专利代理师 孙皓 林虹

(51) Int.Cl.

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 110867584 A, 2020.03.06

CN 107248567 A, 2017.10.13

CN 110422890 A, 2019.11.08

CN 109728262 A, 2019.05.07

US 2012105007 A1, 2012.05.03

KR 20190064424 A, 2019.06.10

审查员 彭松俏

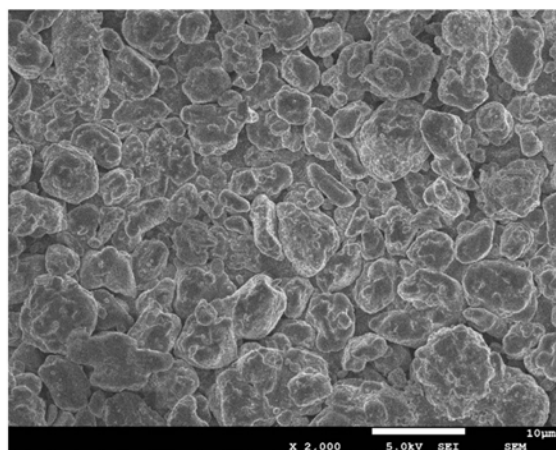
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

高纯度正极补锂添加剂及其制备方法和锂离子
电池

(57) 摘要

本发明公开了一种高纯度正极补锂添加剂及其制备方法和锂离子电池,要解决的技术问题是提升锂离子电池性能。本发明的高纯度正极补锂添加剂,含 $x\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{NiO} \cdot z\text{M}_a\text{O}_b$ 质量份数在95%以上,其中, x 不小于0, y 不小于0, $0 < z \leq 20$, $2 \leq 2x/(y+z \times a) < 3.2$, b 不小于0, x 、 y 、 z 为摩尔数,所述M为Al、Co、Ti或Mn。本发明的制备方法,包括以下步骤:制备 $\text{NiO} \cdot \text{M}_a\text{O}_b$ 前驱体,将复合锂氧化物与 $\text{NiO} \cdot \text{M}_a\text{O}_b$ 前驱体混合,成型,烧结和破碎。本发明与现有技术相比,添加在锂离子正极材料里,表现出高的首次效率和较好的循环稳定性,提升锂离子电池性能,添加高纯度正极补锂添加剂少,降低锂离子电池成本,制备方法简单,容易控制,适宜于工业化生产。



1. 一种高纯度正极补锂添加剂, 其特征在于: 所述高纯度正极补锂添加剂含 $x\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{NiO} \cdot z\text{M}_a\text{O}_b$ 质量份数在95%以上, 其中, x 不小于0, y 不小于0, $0 < z \leq 20$, $2 \leq 2x/(y+z \times a) < 3.2$, b 不小于0, x 、 y 、 z 为摩尔数, 所述M为Al、Co、Ti或Mn;

所述高纯度正极补锂添加剂采用以下方法制备得到, 包括以下步骤:

一、制备 $\text{NiO} \cdot \text{M}_a\text{O}_b$ 前驱体

将金属Ni、M的金属盐化合物溶解于水中, 配制得到 $0 < \text{浓度} \leq 1.0 \text{ mol/L}$ 的Ni和M盐溶液, 在搅拌转速为 $10 \sim 200 \text{ rpm}$ 下, 将浓度为 $0.1 \sim 2 \text{ mol/L}$ 的氨水溶液加入到Ni和M的盐溶液中, 调节pH为在 $7.0 \sim 12.0$, 静置 $2 \sim 10$ 小时, 脱除水份后, 得到Ni和M的氢氧化物、碳酸盐或氢氧化物与碳酸盐的混合物;

在空气或氮气氛围中, 氮气流量为 $5 \sim 100 \text{ L/H}$, 将所述混合物以 $10 \sim 150^\circ\text{C/H}$ 的升温速度, 至 $100 \sim 600^\circ\text{C}$, 烧结 $1 \sim 10 \text{ H}$, 炉内以氮气风冷却至室温, 氮气流量为 $5 \sim 100 \text{ L/H}$, 得到 $\text{NiO} \cdot \text{M}_a\text{O}_b$ 前驱体;

金属盐的酸根离子为: NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 OH^- 、 Cl^- 、 Br^- 或 I^- ;

M为Al、Co、Ti或Mn, Ni、M的元素比例与 $x\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{NiO} \cdot z\text{M}_a\text{O}_b$ 元素摩尔比比例一致, 其中, x 不小于0, y 不小于0, $0 < z \leq 20$, $2 \leq 2x/(y+z \times a) < 3.2$, b 不小于0, x 、 y 、 z 为摩尔数;

二、混合

按锂与金属的摩尔比, 与 $x\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{NiO} \cdot z\text{M}_a\text{O}_b$ 摩尔比例一致, 计算、称取相应质量的复合锂氧化合物与 $\text{NiO} \cdot \text{M}_a\text{O}_b$ 前驱体, 在氮气氛围或真空下, 氮气流量为 $5 \sim 100 \text{ L/H}$, 真空度压力为 75 kPa 以下, 混合 $0.5 \sim 10 \text{ Hr}$, 得到混合粉体;

所述复合锂氧化合物为 $m(\text{Li}_2\text{O}) \cdot n(\text{LiOH}) \cdot k(\text{Li}_2\text{CO}_3)$, 其中, m 为 Li_2O 的摩尔数, n 为 LiOH 的摩尔数, k 为 Li_2CO_3 的摩尔数, $m+n+k=1$, $0 \leq k < 10\%$, $0 < n < 100\%$, $0 < m < 100\%$;

三、成型

将混合粉体在氮气氛围下, 氮气流量为 $1 \sim 50 \text{ L/H}$, 频率为 $1 \sim 10$ 次/秒, 振幅为 $1 \sim 5 \text{ mm}$, 震荡密实 $0.5 \sim 5$ 小时, 然后在 $0.01 \sim 300 \text{ MPa}$ 的压力下成型, 得到厚度为 $10 \sim 100 \text{ mm}$ 的压块;

四、烧结和破碎

将压块在氮气氛围下, 氮气流量为 $1 \sim 50 \text{ L/H}$, 以 $10 \sim 150^\circ\text{C/H}$ 的升温速度, 至 $400 \sim 1000^\circ\text{C}$, 烧结 $10 \sim 30$ 小时, 炉内自然冷却至室温, 破碎至 D_{50} 粒径为 $1 \sim 20 \mu\text{m}$, 得到高纯度正极补锂添加剂。

2. 一种高纯度正极补锂添加剂的制备方法, 包括以下步骤:

一、制备 $\text{NiO} \cdot \text{M}_a\text{O}_b$ 前驱体

将金属Ni、M的金属盐化合物溶解于水中, 配制得到 $0 < \text{浓度} \leq 1.0 \text{ mol/L}$ 的Ni和M盐溶液, 在搅拌转速为 $10 \sim 200 \text{ rpm}$ 下, 将浓度为 $0.1 \sim 2 \text{ mol/L}$ 的氨水溶液加入到Ni和M的盐溶液中, 调节pH为在 $7.0 \sim 12.0$, 静置 $2 \sim 10$ 小时, 脱除水份后, 得到Ni和M的氢氧化物、碳酸盐或氢氧化物与碳酸盐的混合物;

在空气或氮气氛围中, 氮气流量为 $5 \sim 100 \text{ L/H}$, 将所述混合物以 $10 \sim 150^\circ\text{C/H}$ 的升温速度, 至 $100 \sim 600^\circ\text{C}$, 烧结 $1 \sim 10 \text{ H}$, 炉内以氮气风冷却至室温, 氮气流量为 $5 \sim 100 \text{ L/H}$, 得到 $\text{NiO} \cdot \text{M}_a\text{O}_b$ 前驱体;

金属盐的酸根离子为: NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 OH^- 、 Cl^- 、 Br^- 或 I^- ;

M为Al、Co、Ti或Mn, Ni、M的元素比例与 $x\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{NiO} \cdot z\text{M}_a\text{O}_b$ 元素摩尔比比例一致, 其中,

x 不小于0, y 不小于0, $0 < z \leq 20$, $2 \leq 2x/(y+z \times a) < 3.2$, b 不小于0, x 、 y 、 z 为摩尔数;

二、混合

按锂与金属的摩尔比,与 $x\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{NiO} \cdot z\text{M}_a\text{O}_b$ 摩尔比例一致,计算、称取相应质量的复合锂氧化合物与 $\text{NiO} \cdot \text{M}_a\text{O}_b$ 前驱体,在氮气氛围或真空下,氮气流量为5~100 L/H,真空度压力为75kpa以下,混合0.5~10Hr,得到混合粉体;

所述复合锂氧化合物为 $m(\text{Li}_2\text{O}) \cdot n(\text{LiOH}) \cdot k(\text{Li}_2\text{CO}_3)$,其中, m 为 Li_2O 的摩尔数, n 为 LiOH 的摩尔数, k 为 Li_2CO_3 的摩尔数, $m+n+k=1$, $0 \leq k < 10\%$, $0 < n < 100\%$, $0 < m < 100\%$;

三、成型

将混合粉体在氮气氛围下,氮气流量为1~50L/H,频率为1~10次/秒,振幅为1~5 mm,震荡密实0.5~5小时,然后在0.01~300Mpa的压力下成型,得到厚度为10~100 mm的压块;

四、烧结和破碎

将压块在氮气氛围下,氮气流量为1~50L/H,以10~150℃/H的升温速度,至400~1000℃,烧结10~30小时,炉内自然冷却至室温,破碎至D50粒径为1~20 μm ,得到高纯度正极补锂添加剂。

3. 根据权利要求2所述的高纯度正极补锂添加剂的制备方法,其特征在于:所述高纯度正极补锂添加剂含 $x\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{NiO} \cdot z\text{M}_a\text{O}_b$ 质量份数在95%以上。

4. 根据权利要求2所述的高纯度正极补锂添加剂的制备方法,其特征在于:所述步骤二混合采用球磨混合机、锥型高速改性混合机和双运动混合机中的一种或两种以上组合,球磨混合机转速为200~2000 rpm,球粒径0.1~3 mm,球与混合粉体质量比为1~20:1,锥型高速改性混合机转速为100~2000 rpm,双运动混合机转速为料筒转速3~30rpm,叶片转速10~60 rpm。

5. 根据权利要求2所述的高纯度正极补锂添加剂的制备方法,其特征在于:所述步骤二复合锂氧化合物 D_{50} 粒径为0.1~20 μm 。

6. 根据权利要求5所述的高纯度正极补锂添加剂的制备方法,其特征在于:所述步骤二复合锂氧化合物 D_{50} 粒径为0.5 ~15 μm 。

7. 根据权利要求2所述的高纯度正极补锂添加剂的制备方法,其特征在于:所述步骤三压块成型采用压块机或等静压机。

8. 根据权利要求2所述的高纯度正极补锂添加剂的制备方法,其特征在于:所述步骤四烧结温度为500~800℃。

9. 一种锂离子电池,设有正极,其特征在于:所述正极添加有权利要求1所述的高纯度正极补锂添加剂。

高纯度正极补锂添加剂及其制备方法和锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂离子电子材料及其制备方法和使用锂离子电子材料的锂离子电池,特别是一种锂离子电池补锂添加剂及其制备方法和使用锂离子电池补锂添加剂的锂离子电池。

背景技术

[0002] 锂离子电池(电池)由于其高能量密度、长循环寿命等优点,已广泛用于数码、电动工具领域。近几年电动车、无人机等大型移动储能电池的领域应用发展,开发更高能量密度的锂离子电池成为目前的重要课题。

[0003] 锂电池首次充放电过程中因负极表面形成固态电解质膜SEI,这个过程会消耗大量的Li源,将活性的Li转化为SEI成份中的碳酸锂,氟化锂和烷基锂,从而使得可逆的活性锂损失,表现到电池中就是库伦效率和电池容量减小。另一方面,当使用高比容量的硅基复合负极材料时,锂的消耗会进一步加剧。

[0004] 为进一步提高锂离子电池的能量密度,对正极进行补锂是一种较为有效的方法。中国专利申请号201810815263.6公开了一种化学式为 $x\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{M} \cdot z\text{N}_a\text{O}_b$ 的Co或Mn金属锂氧化物,作为正极补锂添加剂,添加在锂离子电池中,在首次充电时可以提供锂源,存在工艺过程复杂的不足,需经过多次混合、破碎、烧结,所得产物纯度不高,不能满足工业化生产要求。中国专利申请号201810009697.7公开了一种用于锂离子电池的补锂添加剂,为一类富含锂的金属氧化物,弥补了正极和负极形成SEI膜对锂的消耗,提升电池首圈库伦效率和循环性能,对活性锂损失而降低了电池的可利用能量,存在有未对该金属氧化物的纯度及总残碱量进行控制的不足。中国专利申请号201810524432.0公开了的补锂材料 Li_2NiO_2 的制备方法、使用该 Li_2NiO_2 的锂离子电容器,补锂材料纯度极低,得到的复合正极材料可逆容量低,循环性能较差,首次库伦效率低的不足。相关研究表明正极补锂材料首要的问题是难以获得较高纯度以及正极材料表面易生成较高含量的 CO_3^{2-} 和 $-\text{OH}$ 。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种高纯度正极补锂添加剂及其制备方法和锂离子电池,要解决的技术问题是提升锂离子电池性能。

[0006] 本发明采用以下技术方案:一种高纯度正极补锂添加剂,含 $x\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{NiO} \cdot z\text{M}_a\text{O}_b$ 质量份数在95%以上,其中, x 不小于0, y 不小于0, $0 < z \leq 20$, $2 \leq 2x/(y+z \times a) < 3.2$, b 不小于0, x 、 y 、 z 为摩尔数,所述M为Al、Co、Ti或Mn。

[0007] 本发明的高纯度正极补锂添加剂的制备方法,包括以下步骤:

[0008] 一、制备 $\text{NiO} \cdot \text{M}_a\text{O}_b$ 前驱体

[0009] 将金属Ni、M的金属盐化合物溶解于水中,配制得到 $0 < \text{浓度} \leq 1.0\text{mol/L}$ 的Ni和M盐溶液,在搅拌转速为 $10 \sim 200\text{rpm}$ 下,将浓度为 $0.1 \sim 2\text{mol/L}$ 的氨水溶液加入到Ni和M的盐溶液中,调节pH为在 $7.0 \sim 12.0$,静置 $2 \sim 10$ 小时,脱除水份后,得到Ni和M的氢氧化物、碳酸盐

或氢氧化物与碳酸盐的混合物;

[0010] 在空气或氮气氛围中,氮气流量为5~100L/H,将所述混合物以10~150℃/H的升温速度,至100~600℃,烧结1~10H,炉内以氮气风冷却至室温,氮气流量为5~100L/H,得到 $\text{NiO} \cdot \text{M}_a\text{O}_b$ 前驱体;

[0011] 金属盐的酸根离子为: NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 OH^- 、 Cl^- 、 Br^- 或 I^- 。

[0012] M为Al、Co、Ti或Mn。Ni、M的元素比例与 $x\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{NiO} \cdot z\text{M}_a\text{O}_b$ 元素摩尔比比例一致,其中,x不小于0,y不小于0, $0 < z \leq 20$, $2 \leq 2x/(y+z \times a) < 3.2$,b不小于0,x、y、z为摩尔数;

[0013] 二、混合

[0014] 按锂与金属的摩尔比,与 $x\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{NiO} \cdot z\text{M}_a\text{O}_b$ 摩尔比例一致,计算、称取相应质量的复合锂氧化合物与 $\text{NiO} \cdot \text{M}_a\text{O}_b$ 前驱体,在氮气氛围或真空下,氮气流量为5~100L/H,真空度压力为75kpa以下,混合0.5~10Hr,得到混合粉体;

[0015] 所述复合锂氧化合物为 $m(\text{Li}_2\text{O}) \cdot n(\text{LiOH}) \cdot k(\text{Li}_2\text{CO}_3)$,其中,m为 Li_2O 的摩尔数,n为 LiOH 的摩尔数,k为 Li_2CO_3 的摩尔数, $m+n+k=1$, $0 \leq k < 10\%$, $0 < n < 100\%$, $0 < m < 100\%$;

[0016] 三、成型

[0017] 将混合粉体在氮气氛围下,氮气流量为1~50L/H,频率为1~10次/秒,振幅为1~5mm,震荡密实0.5~5小时,然后在0.01~300Mpa的压力下成型,得到厚度为10~100mm的压块;

[0018] 四、烧结和破碎

[0019] 将压块在氮气氛围下,氮气流量为1~50L/H,以10~150℃/H的升温速度,至400~1000℃,烧结10~30小时,炉内自然冷却至室温,破碎至D50粒径为1~20 μm ,得到高纯度正极补锂添加剂。

[0020] 本发明的方法高纯度正极补锂添加剂含 $x\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{NiO} \cdot z\text{M}_a\text{O}_b$ 质量份数在95%以上。

[0021] 本发明的方法高纯度正极补锂添加剂含 $x\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{NiO} \cdot z\text{M}_a\text{O}_b$ 质量份数小于95%,重复步骤二、三、四。

[0022] 本发明的方法步骤二混合采用球磨混合机、锥型高速改性混合机和双运动混合机中的一种或两种以上组合。球磨混合机转速为200~2000rpm,球粒径0.1~3mm,球与混合粉体质量比为1~20:1。锥型高速改性混合机转速为100~2000rpm。双运动混合机转速为料筒转速3~30rpm,叶片转速10~60rpm。

[0023] 本发明的方法步骤二复合锂氧化合物D₅₀粒径为0.1~20 μm 。

[0024] 本发明的方法步骤二复合锂氧化合物D₅₀粒径为0.5~15 μm 。

[0025] 本发明的方法步骤三压块成型采用压块机或等静压机。

[0026] 本发明的方法步骤四烧结温度为500~800℃。

[0027] 本发明的锂离子电池,设有正极,正极添加有本发明的高纯度正极补锂添加剂。

[0028] 本发明与现有技术相比,化学式为 $x\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{NiO} \cdot z\text{M}_a\text{O}_b$ 的高纯度正极补锂添加剂,添加在锂离子正极材料里,表现出高的首次效率和较好的循环稳定性,提升锂离子电池性能,添加高纯度正极补锂添加剂少,降低锂离子电池成本,制备方法简单,容易控制,适宜于工业化生产。

附图说明

[0029] 图1是实施例1混合粉体物料的SEM照片。

[0030] 图2是实施例1最终产物的SEM照片。

具体实施方式

[0031] 下面结合附图和实施例对本发明作进一步详细说明。

[0032] 本发明的高纯度正极补锂添加剂,化学式为 $x\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{NiO} \cdot z\text{M}_a\text{O}_b$,其中, x 不小于0 ($x>0$), y 不小于0 ($y>0$), $0<z\leq 20$, $2\leq 2x/(y+z\times a)<3.2$, b 不小于0 ($b>0$), x 、 y 、 z 为摩尔数, M 为Al、Co、Ti或Mn。高纯度正极补锂添加剂的纯度为含 $x\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{NiO} \cdot z\text{M}_a\text{O}_b$ 质量份数在95%以上。

[0033] 本发明的高纯度正极补锂添加剂,采用复合锂氧化合物 $m(\text{Li}_2\text{O}) \cdot n(\text{LiOH}) \cdot k(\text{Li}_2\text{CO}_3)$ 制备,其中, m 为 Li_2O 的摩尔数, n 为 LiOH 的摩尔数, k 为 Li_2CO_3 的摩尔数, $m+n+k=1$, $0\leq k<10\%$, $0<n<100\%$, $0<m<100\%$,复合锂氧化合物 D_{50} 粒径为 $0.1\sim 20\mu\text{m}$,优选为 $0.5\sim 15\mu\text{m}$ 。

[0034] 本发明的高纯度正极补锂添加剂的制备方法,包括以下步骤:

[0035] 一、制备 $\text{NiO} \cdot \text{M}_a\text{O}_b$ 前驱体

[0036] 室温(20°C)下,采用共沉淀方法,将金属Ni、M的金属盐化合物溶解于水中,配制得到 $0<\text{浓度}\leq 1.0\text{mol/L}$ 的Ni和M盐溶液,在搅拌转速为 $10\sim 200\text{rpm}$ 下,将浓度为 $0.1\sim 2\text{mol/L}$ 的氨水溶液加入到Ni和M的盐溶液中,调节pH为在 $7.0\sim 12.0$,静置 $2\sim 10$ 小时,按现有技术脱除水份后,得到Ni和M的氢氧化物、碳酸盐或氢氧化物与碳酸盐的混合物。

[0037] 在空气或氮气氛围中,氮气流量为 $5\sim 100\text{L/H}$,将混合物以 $10\sim 150^\circ\text{C/H}$ 的升温速度,至 $100\sim 600^\circ\text{C}$,烧结 $1\sim 10\text{H}$,炉内以氮气风冷却至室温,氮气流量为 $5\sim 100\text{L/H}$,得到 $\text{NiO} \cdot \text{M}_a\text{O}_b$ 前驱体。

[0038] 金属盐的酸根离子为: NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 OH^- 、 Cl^- 、 Br^- 或 I^- 。

[0039] M 为Al、Co、Ti或Mn。 Ni 、 M 的元素比例与最终产物元素摩尔比比一致,最终产物为 $x\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{NiO} \cdot z\text{M}_a\text{O}_b$,其中, x 不小于0 ($x>0$), y 不小于0 ($y>0$), $0<z\leq 20$, $2\leq 2x/(y+z\times a)<3.2$, b 不小于0 ($b>0$), x 、 y 、 z 为摩尔数。

[0040] M 可以与 OH^- 、 CO_3^{2-} 快速反应生成稳定的 M_aO_b 金属氧化物,降低总残碱量。

[0041] 二、混合

[0042] 按锂与金属Li/(Ni,M)的摩尔比,与最终产物摩尔比例一致,计算、称取相应质量的复合锂氧化合物 $m(\text{Li}_2\text{O}) \cdot n(\text{LiOH}) \cdot k(\text{Li}_2\text{CO}_3)$ 与 $\text{NiO} \cdot \text{M}_a\text{O}_b$ 前驱体,在氮气氛围或真空下,氮气流量为 $5\sim 100\text{L/H}$,真空度压力为 75kPa 以下,混合 $0.5\sim 10\text{Hr}$,得到混合粉体。

[0043] 混合采用球磨混合机、锥型高速改性混合机和双运动混合机中的一种或两种以上组合。球磨混合机转速为 $200\sim 2000\text{rpm}$,球粒径 $0.1\sim 3\text{mm}$,球与混合粉体质量比为 $1\sim 20:1$ 。锥型高速改性混合机转速为 $100\sim 2000\text{rpm}$ 。双运动混合机转速为料筒转速 $3\sim 30\text{rpm}$,叶片转速 $10\sim 60\text{rpm}$ 。

[0044] 复合锂氧化合物为 $m(\text{Li}_2\text{O}) \cdot n(\text{LiOH}) \cdot k(\text{Li}_2\text{CO}_3)$,其中, m 为 Li_2O 的摩尔数, n 为 LiOH 的摩尔数, k 为 Li_2CO_3 的摩尔数, $m+n+k=1$, $0\leq k<10\%$, $0<n<100\%$, $0<m<100\%$,复合锂氧化合物 D_{50} 粒径为 $0.1\sim 20\mu\text{m}$,优选为 $0.5\sim 15\mu\text{m}$ 。

[0045] 本发明的实施例中, $m(\text{Li}_2\text{O}) \cdot n(\text{LiOH}) \cdot k(\text{Li}_2\text{CO}_3)$ 采用 Li_2O 、 LiOH 和 Li_2CO_3 物理混合得到。

[0046] 通过选择 Li_2O 、 LiOH 、 Li_2CO_3 比例, 可以促进固相反应的进行, 使得烧结反应更为充分。

[0047] 三、成型

[0048] 将混合粉体在氮气氛围下, 氮气流量为 $1 \sim 50\text{L/H}$, 置于模具中震荡密实, 频率为 $1 \sim 10$ 次/秒, 振幅为 $1 \sim 5\text{mm}$, 时间为 $0.5 \sim 5$ 小时, 然后在 $0.01 \sim 300\text{Mpa}$ 的压力下进行成型, 得到厚度为 $10 \sim 100\text{mm}$ 的压块。

[0049] 压块成型采用压块机或等静压机。

[0050] 密实恰当的混合粉体压块, 使得混合粉体接触更加紧密, 促进步骤四混合粉体烧结中反应更加充分。成型压力过大压块压实过密, 反应过程中副产物无法及时排除, 导致最终产物纯度下降, 成型压力过小压块压实过松, 混合粉体接触不紧密, 烧结中反应不充分, 最终产物纯度下降。

[0051] 四、烧结和破碎

[0052] 将压块在氮气氛围下, 氮气流量为 $1 \sim 50\text{L/H}$, 以 $10 \sim 150^\circ\text{C/H}$ 的升温速度, 至 $400 \sim 1000^\circ\text{C}$, 优选为 $500 \sim 800^\circ\text{C}$, 烧结 $10 \sim 30$ 小时, 炉内自然冷却至室温, 破碎至 D_{50} 粒径为 $1 \sim 20\mu\text{m}$, 得到最终产物高纯度正极补锂添加剂。

[0053] 高纯度正极补锂添加剂含 $x\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{NiO} \cdot z\text{M}_a\text{O}_b$ 质量份数在 95% 以上。最终产物的总残碱量 OH^- 和 CO_3^{2-} 质量份数小于 5% 。

[0054] 若 $x\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{NiO} \cdot z\text{M}_a\text{O}_b$ 质量份数小于 95% , 总残碱量 OH^- 和 CO_3^{2-} 质量份数超过 5% , 再次重复步骤二、三、四, 至高纯度正极补锂添加剂含 $x\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{NiO} \cdot z\text{M}_a\text{O}_b$ 质量份数在 95% 以上, 总残碱量 OH^- 和 CO_3^{2-} 质量份数小于 5% 。

[0055] 烧结过程发生固相扩散反应, 即 Li 化合物与 Ni 、 M 金属氧化物固相反应, 生成富锂镍金属氧化物。烧结温度过低, 反应不充分, 纯度降低, 反应温度过高, 最终产物稳定性下降, 纯度降低; 烧结时间过长导致最终产物制备周期太长不具工业化, 烧结时间过短, 烧结反应不充分, 纯度下降, 残碱含量高。

[0056] 本发明方法制备得到的高纯度正极补锂添加剂, 按以下方法进行性能测定:

[0057] (1) 采用日本日立公司的 S4800S 型扫描电镜测试混合粉体和最终产物形貌。

[0058] (2) 补锂添加剂纯度测算

[0059] 取 30mg 样品装入样品槽并压实, 放入 PANalytical X'pert Pro MPD X 射线衍射仪的样品架上, 关闭 X 射线衍射仪仪器门。设定扫描范围 $5 \sim 90^\circ$, 扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$, 启动测试。测试结果采用 XRD 分析软件 MDI Jade 进行分析, 选定 Ni 、 M 、 Li 相应元素和原始的峰位, 对应标准 PDF 卡片标准峰进行对比, 各峰一一对应时, 采用全峰拟合, 经 MDI Jade 分析和模拟计算出该物质的相对质量分数。

[0060] (3) 总残碱量测定

[0061] 称量 5g 被测试样品, 加入 50mL 脱除二氧化碳的超纯水溶解在烧杯中, 将样品在超声频率 5KHz , 功率 50w 下超声振荡 5min , 每隔 1min 搅拌一次; 用中速定量滤纸将溶液过滤于 100mL 容量瓶中, 最终将滤液定容至 100mL ; 取 10mL 定容后的溶液稀释至 40mL , 用 HCl 标准溶液进行滴定, 记录此过程中消耗盐酸标准溶液的体积 V_1 和 V_2 , 其中, V_1 为滴定至第一个突跃

点消耗的HCl标准溶液的体积;V₂为第一突跃点至第二突跃点消耗的HCl标准溶液的体积。计算OH⁻和CO₃²⁻残碱量:

$$[0062] \quad w(\text{OH}^-) = \frac{17.00 \cdot c \cdot (V_1 - V_2)}{m \cdot \frac{V_3}{V_4} \cdot 1000} \cdot 100 \quad (1)$$

$$[0063] \quad w(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{60.00 \cdot c \cdot V_2}{m \cdot \frac{V_3}{V_4} \cdot 1000} \cdot 100 \quad (2)$$

[0064] 式(1)和式(2)中,w(OH⁻)为OH⁻的质量分数,17.00为OH⁻的摩尔质量,w(CO₃²⁻)为CO₃²⁻的质量分数,60.00为CO₃²⁻的摩尔质量M(CO₃²⁻),m为称量测试样品的质量,c为HCl标准溶液的浓度,V₃为分取滤液的体积,V₄为滤液定容后的体积100ml。

[0065] (4) 锂离子电池正极浆料制备

[0066] 将正极活性物质镍钴锰NCM,粘结剂聚偏氟乙烯PVDF、导电剂SP和本发明的高纯度正极补锂添加剂,按照NCM:PVDF:SP:补锂添加剂=85:8:4:3配置浆料。若浆料流动性良好,静置后未形成果冻状胶体,为正常浆料。

[0067] (5) 锂离子电池负极浆料制备

[0068] 将负极活性材料硅氧复合负极,粘结剂聚丙烯酸锂和导电剂SP,按照硅氧复合负极:粘结剂:导电剂=92:4:4配置浆料。

[0069] (6) 组装383450软包电芯

[0070] 将锂离子电池正极浆料、锂离子电池负极浆料分别涂布在铝箔、铜箔上,经烘干、辊压、制片工序制备成正负极极片,组装成383450软包电芯。

[0071] (7) 软包测试说明

[0072] 以0.2mA的电流进行恒流充放电测试,锂离子电池循环圈数为100圈,测得首次效率和100周容量保持。

[0073] (8) 电芯厚度变化及产气

[0074] 为了直观表示电芯产气情况以电芯60℃存储7天的厚度变化率表示电芯的产气情况,计算电芯厚度变化率。

[0075] 实施例1

[0076] 一、制备NiO·0.03TiO₂前驱体

[0077] 将金属Ni、Ti的氯化物盐溶解于水中,配制得到浓度为0.3mol/L的盐溶液,在搅拌转速为200rpm下,将浓度为0.3mol/L的氨水溶液加入到Ni和Ti的盐溶液中,调节pH为10.0~11.0之间,静置3小时,过滤、洗涤和烘干脱除水份后,得到Ni(OH)₂·0.03Ti(OH)₄混合物。

[0078] 氮气流量为50L/H,将混合物以150℃/H的升温速度,至400℃,烧结3H,炉内以氮气风冷却至室温,氮气流量为50L/H,得到NiO·0.03TiO₂前驱体。

[0079] 二、混合

[0080] 将粒径D₅₀为10μm、95%(Li₂O)·5%(LiOH)和NiO·0.03TiO₂前驱体,以锂与金属摩尔比为2.05:1.00(Li/(Ni,Ti)=2.05/1.00),在氮气氛围下,氮气流量为50L L/H,混合

10Hr,得到混合粉体。

[0081] 混合采用球磨混合机、锥型高速改性混合机组合使用。球磨混合机转速为1500rpm,球粒径0.1~3mm,球与混合粉体质量比为10:1。锥型高速改性混合机转速为2000rpm。

[0082] 如图1所示,锂氧复合物和 $\text{NiO} \cdot 0.03\text{TiO}_2$ 充分混合后, $\text{NiO} \cdot 0.03\text{TiO}_2$ 白色球状物均匀分布在锂氧复合物连续相中,为未反应的小颗粒物。

[0083] 三、成型

[0084] 将混合粉体在氮气氛围下,氮气流量为30L/H,置于模具中震荡密实,频率为5次/秒,振幅为1mm,时间为0.5小时,然后在10Mpa的压力下进行成型,得到厚度为20~25mm的压块。

[0085] 四、烧结和破碎

[0086] 将压块在氮气氛围中,氮气流量为100L/H,以100℃/H的升温速度,至600℃,烧结20小时,炉内自然冷却至室温,破碎至D50粒径为15μm,得到最终产物。

[0087] 经XRD测试纯度和总残碱量,纯度质量份数超过5%,再次经过混合10小时,混合粉体在氮气氛围下,置于压块机模具中密实后,在30Mpa的压力下压块成型,在氮气氛围中,以100℃/H的升温速度,至600℃,烧结20小时,炉内自然冷却至室温,破碎至D50粒径为15μm,得到高纯度正极补锂添加剂 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.97\text{NiO} \cdot 0.03\text{TiO}_2$ 。

[0088] 如2图所示,成品 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.97\text{NiO} \cdot 0.03\text{TiO}_2$ 粒径为10~15um,无未反应的小颗粒物。

[0089] 实施例1的测试结果见表1。

[0090] 实施例2

[0091] 一、制备 $\text{NiO} \cdot 0.03\text{TiO}_2$ 前驱体

[0092] 按与实施例相同的方法得到 $\text{NiO} \cdot 0.03\text{TiO}_2$ 前驱体。

[0093] 二、混合

[0094] 将粒径 D_{50} 为5μm、90% (Li_2O) · 5% (LiOH) · 5% (Li_2CO_3) 和 $\text{NiO} \cdot 0.03\text{TiO}_2$ 前驱体,以锂与金属摩尔比为2.05:1.00($\text{Li}/(\text{Ni},\text{Ti})=2.05/1.00$),在氮气氛围下,氮气流量为50L/H,混合1.0Hr,得到混合粉体。

[0095] 混合采用锥型高速改性混合机。锥型高速改性混合机转速为2000rpm。

[0096] 三、成型

[0097] 将混合粉体在氮气氛围下,氮气流量为50L/H,置于模具中震荡密实,频率为5次/秒,振幅为1mm,时间为0.5小时,然后在5Mpa的压力下进行成型,得到厚度为20~25mm的压块。

[0098] 四、烧结和破碎

[0099] 将压块在氮气氛围中,氮气流量为100L/H,以100℃/H的升温速度,至700℃,烧结15小时,炉内自然冷却至室温,破碎至D50粒径为15μm,得到高纯度正极补锂添加剂 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.97\text{NiO} \cdot 0.03\text{TiO}_2$ 。

[0100] 实施例2的测试结果见表1。

[0101] 实施例3

[0102] 一、制备 $\text{NiO} \cdot 0.03\text{TiO}_2$ 前驱体

[0103] 按与实施例相同的方法得到 $\text{NiO} \cdot 0.03\text{TiO}_2$ 前驱体。

[0104] 二、混合

[0105] 将粒径 D_{50} 为 $5\mu\text{m}$ 、70% $(\text{Li}_2\text{O}) \cdot 30\% (\text{LiOH})$ 和 $\text{NiO} \cdot 0.03\text{TiO}_2$ 前驱体,以锂与金属摩尔比为2.05:1.00($\text{Li}/(\text{Ni}, \text{Ti}) = 2.05/1.00$),在氮气氛围下,氮气流量为50L/H,混合0.5Hr,得到混合粉体。

[0106] 混合采用球磨混合机。球磨混合机转速为1000rpm,球粒径0.1~3mm,球与混合粉体质量比为15:1。。

[0107] 三、成型

[0108] 将混合粉体在氮气氛围下,氮气流量为50L/H,置于模具中震荡密实,频率为5次/秒,振幅为1mm,时间为0.5小时,然后在0.1Mpa的压力下进行成型,得到厚度为20~25mm的压块。

[0109] 四、烧结和破碎

[0110] 将压块在氮气氛围中,氮气流量为100L/H,以100℃/H的升温速度,至700℃,烧结15小时,炉内自然冷却至室温,破碎至 D_{50} 粒径为 $15\mu\text{m}$,得到最终产物。

[0111] 经XRD测试纯度和总残碱量,纯度质量份数超过5%,再次经过混合10小时,混合粉体在氮气氛围下,置于压块机模具中密实后,在50Mpa的压力下压块成型,在氮气氛围中,以100℃/H的升温速度,至700℃,烧结15小时,炉内自然冷却至室温,破碎至 D_{50} 粒径为 $15\mu\text{m}$,得到高纯度正极补锂添加剂 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.97\text{NiO} \cdot 0.03\text{TiO}_2$ 。

[0112] 实施例3的测试结果见表1。

[0113] 实施例4

[0114] 一、制备 $\text{NiO} \cdot 0.03\text{TiO}_2$ 前驱体

[0115] 按与实施例相同的方法得到 $\text{NiO} \cdot 0.03\text{TiO}_2$ 前驱体。

[0116] 二、混合

[0117] 将粒径 D_{50} 为 $5\mu\text{m}$ 、70% $(\text{Li}_2\text{O}) \cdot 30\% (\text{LiOH})$ 和 $\text{NiO} \cdot 0.03\text{TiO}_2$ 前驱体,以锂与金属摩尔比为2.05:1.00($\text{Li}/(\text{Ni}, \text{Ti}) = 2.05/1.00$),在氮气氛围下,氮气流量为50L/H,混合1.0Hr,得到混合粉体。

[0118] 混合采用球磨混合机。球磨混合机转速为1000rpm,球粒径0.1~3mm,球与混合粉体质量比为10:1。

[0119] 三、成型

[0120] 将混合粉体在氮气氛围下,氮气流量为50L/H,置于模具中震荡密实,频率为5次/秒,振幅为1mm,时间为0.5小时,然后在10Mpa的压力下进行成型,得到厚度为20~25mm的压块。

[0121] 四、烧结和破碎

[0122] 将压块在氮气氛围中,氮气流量为100L/H,以100℃/H的升温速度,至700℃,烧结15小时,炉内自然冷却至室温,破碎至 D_{50} 粒径为 $15\mu\text{m}$,得到最终产物。

[0123] 经XRD测试纯度和总残碱量,纯度质量份数超过5%,再次经过混合10小时,混合粉体在氮气氛围下,置于压块机模具中密实后,在50Mpa的压力下压块成型,在氮气氛围中,以100℃/H的升温速度,至700℃,烧结15小时,炉内自然冷却至室温,破碎至 D_{50} 粒径为 $15\mu\text{m}$,得到高纯度正极补锂添加剂 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.97\text{NiO} \cdot 0.03\text{TiO}_2$ 。

[0124] 实施例4的测试结果见表1。

[0125] 对比例1

[0126] 将成份为100% (Li_2O) • 0% (LiOH)、粒径 D_{50} 为10 μm 的氧化锂/氢氧化锂复合物和 $\text{NiO} \cdot 0.03\text{TiO}_2$ 前驱体以锂/金属摩尔比为2.05/1.00 ($\text{Li}/(\text{Ni}, \text{Ti}) = 2.05/1.00$) 在氮气氛围下, 高速改性混合机中混合10小时, 氮气氛围下, 置于压块机模具中密实后, 在10Mpa的压力下压块成型。并在氮气氛围中, 以600℃的温度烧结20小时, 经破碎后经XRD测试纯度和总残碱量。纯度低, 可再次经过高速改性混合机混合10小时, 氮气氛围下, 置于压块机模具中密实后, 在30Mpa的压力下压块成型, 并在氮气氛围中, 以600℃的温度烧结20小时, 冷却后, 经破碎和筛分, 得到最终产物。

[0127] 对比例1的测试结果见表1。

[0128] 对比例2

[0129] 将成份为95% (Li_2O) • 5% (LiOH)、粒径 D_{50} 为10 μm 的氧化锂/氢氧化锂复合物和 $\text{NiO} \cdot 0.03\text{TiO}_2$ 前驱体以锂/金属摩尔比为2.05/1.00 ($\text{Li}/(\text{Ni}, \text{Ti}) = 2.05/1.00$) 在氮气氛围下, 高速改性混合机中混合10小时, 氮气氛围下, 置于压块机模具中密实后, 不进行压块成型。并在氮气氛围中, 以600℃的温度烧结20小时, 经破碎后经XRD测试纯度和总残碱量。纯度低, 可再次经过高速改性混合机混合10小时, 氮气氛围下, 以600℃的温度烧结20小时, 冷却后, 经破碎和筛分, 得到最终产物。

[0130] 对比例2的测试结果见表1。

[0131] 表1实施例和对比例的测试结果

	实施例	纯度	总残碱量 /%	正极浆料 情况	电芯厚度变化 率/%	首次效率 /%	100周容量保持 率/%
[0132]	空白	/	/	正常	5%	88.1	89
	实施例 1	96	4	正常	5%	91.1	90
	实施例 2	97	3	正常	5%	92.0	92
	实施例 3	95	5	正常	6%	90.4	91
[0133]	实施例 4	96	4	正常	5%	91.3	90
	对比例 1	92	8	静置果冻	6%	90.5	87
	对比例 2	90	10	静置果冻	10%	89.4	86

[0134] 空白是指正极中未添加补锂添加剂

[0135] 采用实施例1~4高纯度的补锂添加剂, 表现出高的首次效率和较好的循环稳定性。当采用对比实施例时由于纯度低或碱纯度高, 正极浆料易静置果冻, 电芯厚度膨胀大, 循环容量保持率也下降。

[0136] 补锂添加剂纯度低, 会导致添加量高, 锂离子电池能量密度低, 总残碱量高, 锂离子电池正极制作时加工涂布会受影响, 产气严重。本发明化学式为 $x\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{NiO} \cdot z\text{M}_a\text{O}_b$ 的高纯度正极补锂添加剂, 首次效率高和循环稳定性, 提升锂离子电池性能, 添加高纯度正极补锂添加剂少, 降低锂离子电池成本, 制备方法简单, 容易控制, 适宜于工业化生产。

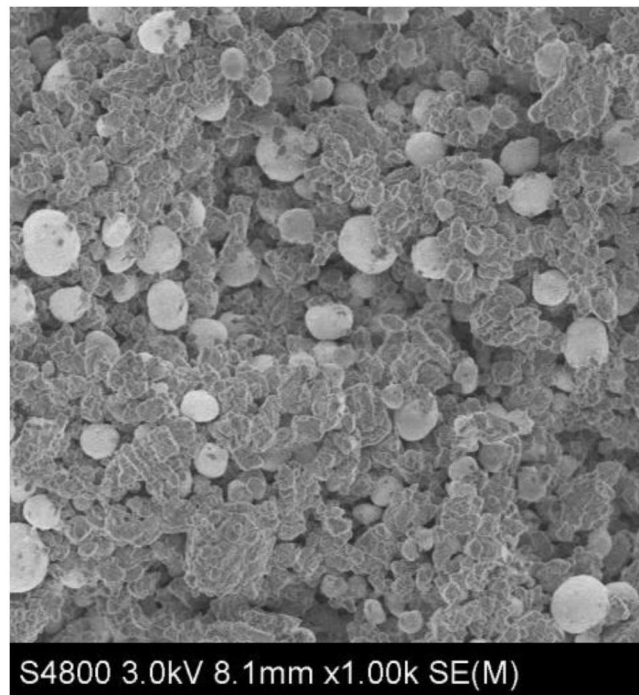


图1

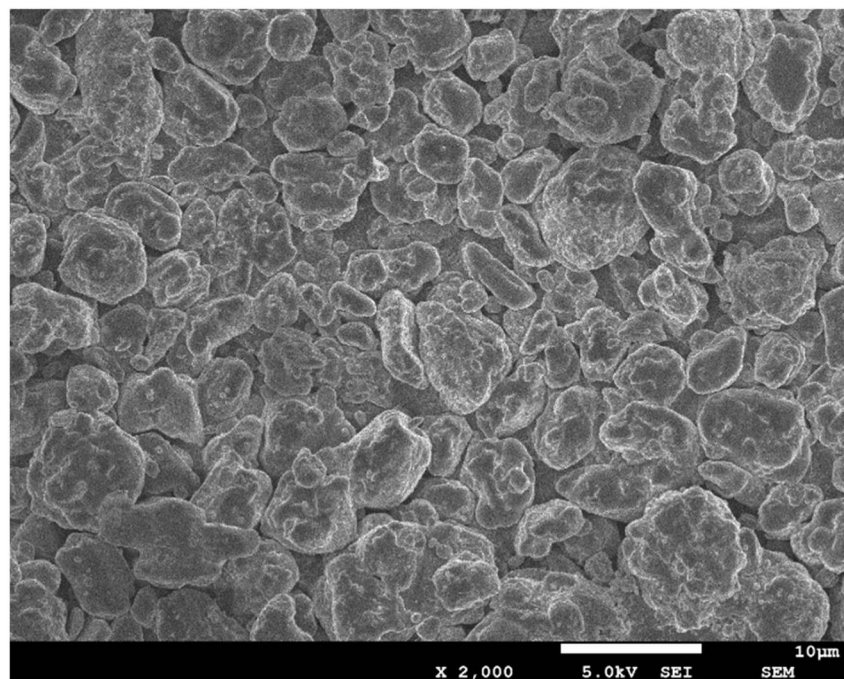


图2