



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111129448 A

(43)申请公布日 2020.05.08

(21)申请号 201911144733.1

H01M 10/0525(2010.01)

(22)申请日 2019.11.20

(71)申请人 浙江美都海创锂电科技有限公司

地址 312300 浙江省绍兴市上虞区杭州湾
经济技术开发区纬七东路5号

(72)发明人 方明 毛秦钟 施翼杰 王寅峰

吉同棕 钱志挺 吴海军

(74)专利代理机构 北京汇捷知识产权代理事务
所(普通合伙) 11531

代理人 李宏伟

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

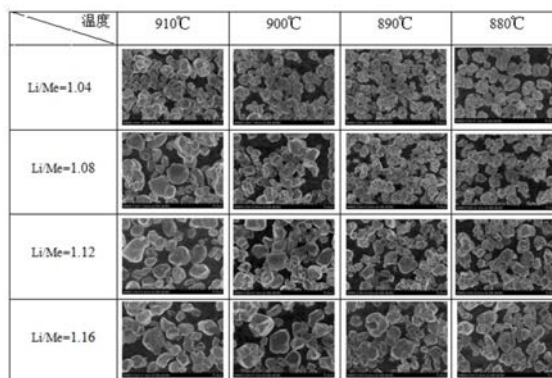
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种单晶型镍钴锰酸锂三元正极材料及其
低温烧结制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种低温烧结制备单晶型镍钴锰酸锂三元正极材料的方法,包括取锂盐、D50为2.5~5.5um的NCM三元前驱体作为原料,采用干法混料的方式混合均匀,进行第一次烧结,烧结温度为870℃~920℃;将第一次烧结后的产物依次进行第一次粉碎、第一次过筛,得到一烧基材;将所述一烧基材与纳米包覆剂进行混合,进行第二次烧结,再依次进行破碎、第二次过筛,得到产品;在所述NCM三元前驱体和所述锂盐的混合物中,Li/(Ni+Co+Mn)的摩尔比为1.02~1.2,所述纳米包覆剂为含金属元素的氧化物、氢氧化物中的一种或多种的混合物。本发明好处在于实现低温烧结单晶型镍钴锰酸锂三元正极材料,提高材料的结构稳定性,进而提高电化学循环性能。



1. 一种低温烧结制备单晶型镍钴锰酸锂三元正极材料的方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

S1、取锂盐、D50为 $2.5\sim 5.5\mu\text{m}$ 的NCM三元前驱体作为原料, 采用干法混料的方式混合均匀, 在氧气气氛的体积浓度为 $50\sim 99.9\%$ 的条件下, 进行第一次烧结, 烧结温度为 $870^{\circ}\text{C}\sim 920^{\circ}\text{C}$;

S2、将第一次烧结后的产物依次进行第一次粉碎、第一次过筛, 得到一烧基材;

S3、将所述一烧基材与纳米包覆剂进行混合, 在氧气气氛的体积浓度为 $50\sim 99.9\%$ 的条件下, 进行第二次烧结, 再依次进行破碎、第二次过筛, 得到产品;

在所述NCM三元前驱体和所述锂盐的混合物中, $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})$ 的摩尔比为 $1.02\sim 1.2$, 所述纳米包覆剂为含金属元素的氧化物、氢氧化物中的一种或多种的混合物。

2. 根据权利要求1中所述的低温烧结制备单晶型镍钴锰酸锂三元正极材料的方法, 其特征在于: 步骤S1中, 所述原料还包括纳米助熔剂, 所述纳米助熔剂为含金属元素的氟化物、氧化物、氢氧化物、碳酸盐和碱式碳酸盐中的一种或多种的混合物, 所述纳米助熔剂中所含的金属元素为Na、K、Al、Zr、Ba、Mg、Ca、Ti、V、Sr、Y中的一种或多种, 所述纳米助熔剂中的金属元素占比所述NCM三元前驱体中金属元素重量的 $0.1\sim 1.0\text{wt}\%$ 。

3. 根据权利要求1中所述的低温烧结制备单晶型镍钴锰酸锂三元正极材料的方法, 其特征在于: 步骤S1中, 所述纳米包覆剂中所含的金属元素为B、Al、Ba、Zr、Mg、Ca、Ti、Si、V、Sc、Nb、Ta、Y中的一种或多种, 所述纳米包覆剂中金属元素占比一烧基材总重量的 $0.1\sim 0.5\text{wt}\%$ 。

4. 根据权利要求1中所述的低温烧结制备单晶型镍钴锰酸锂三元正极材料的方法, 其特征在于: 步骤S1中, 所述锂盐为碳酸锂、氢氧化锂、硫酸锂、氯化锂中的一种或多种的混合物。

5. 根据权利要求1中所述的低温烧结制备单晶型镍钴锰酸锂三元正极材料的方法, 其特征在于: 步骤S1中, 所述NCM三元前驱体的D50为 $3.5\sim 4.5\mu\text{m}$ 、BET比表面积小于 $5\text{m}^2/\text{g}$ 、松装密度大于 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 、振实密度大于 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 。

6. 根据权利要求1中所述的低温烧结制备单晶型镍钴锰酸锂三元正极材料的方法, 其特征在于: 步骤S1的所述干法混料中, 混料时间为 $0.5\sim 8\text{h}$, 混料频率为 $30\sim 150\text{Hz}$ 。

7. 根据权利要求1中所述的低温烧结制备单晶型镍钴锰酸锂三元正极材料的方法, 其特征在于: 步骤S1中, 所述第一次烧结的升温速率为 $2\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、保温时间为 $8\sim 20\text{h}$ 。

8. 根据权利要求1中所述的低温烧结制备单晶型镍钴锰酸锂三元正极材料的方法, 其特征在于: 步骤S2中, 所述第一次粉碎为颚破、或对辊破碎, 第一次粉碎的进气压力 $0.2\sim 2\text{MPa}$, 颚破、对辊夹缝间距为 $0.1\sim 0.5\text{mm}$, 气流粉碎频率为 $20\sim 50\text{Hz}$, 分级频率为 $20\sim 200\text{Hz}$, 所述第一次过筛的筛网目数大于400目; 步骤S3中, 所述破碎为颚破、或对辊破碎, 颚破、对辊夹缝间距为 $0.1\sim 0.5\text{mm}$, 所述第二次过筛的筛网目数为400目。

9. 根据权利要求1中所述的低温烧结制备单晶型镍钴锰酸锂三元正极材料的方法, 其特征在于: 步骤S3中, 所述第二次烧结的升温速率为 $5\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、烧结温度为 $300\sim 800^{\circ}\text{C}$ 、保温时间为 $8\sim 20\text{h}$ 。

10. 一种单晶型镍钴锰酸锂三元正极材料, 其特征在于: 采用如权利要求1~9中的任一所述的低温烧结制备单晶型镍钴锰酸锂三元正极材料的方法制得。

一种单晶型镍钴锰酸锂三元正极材料及其低温烧结制备方法

技术领域

[0001] 本申请涉及新能源汽车用锂离子动力电池领域,具体涉及一种单晶型镍钴锰酸锂三元正极材料及其低温烧结制备方法。

背景技术

[0002] NCM三元正极材料的比容量明显高于磷酸铁锂、锰酸锂、钴酸锂等正极材料,符合新能源汽车用锂离子动力电池领域中提高能量密度的发展需求。NCM三元正极材料包括二次球和单晶三元正极材料。

[0003] 常规二次球三元正极材料可以有效提高电池的能量密度;二次球材料因为辊压极片,导致材料出现隐裂或微裂纹,在电化学循环过程中,容易出现极片粉化现象,循环性能和安全性能较差,尤其是在高电压条件,电池产气较为严重,安全性较差,严重制约其在新能源汽车上的使用。单晶型三元正极材料相较二次球三元正极材料,具有高电压和长循环等优点;主要是因为单晶型材料的第一次颗粒尺寸较大,具有较高的抗压能力,能够很好的保障其结构的稳定性,进而拥有较好的循环性能。此外,单晶型材料的表面残碱较二次球偏低,可以降低电池的产气量,提高电池的安全性能。

[0004] 现有技术存在的问题是,NCM三元正极材料的合成温度单晶型比常规二次球型高出30~50℃,导致烧结过程、粉碎等过程需要更高的能耗,对设备性能要求更高,因此开发低温合成单晶型镍钴锰酸锂三元正极材料非常重要。

[0005] 术语解释:

[0006] NCM:三元聚合物锂电池;

[0007] D50:中位粒径或中值粒径;

[0008] Me:金属元素统称;

[0009] ppmw:parts per million(weight),按质量计的百万分之一;

[0010] DEC/EC:碳酸乙烯酯(EC)与碳酸二乙酯(DEC)二元混合溶剂。

发明内容

[0011] 本发明要解决的技术问题是:提供一种低温烧结制备单晶型镍钴锰酸锂三元正极材料的方法,可以在较低的温度条件下烧结出单晶型镍钴锰酸锂三元正极材料。

[0012] 本发明解决其技术问题的解决方案是:

[0013] 一种低温烧结制备单晶型镍钴锰酸锂三元正极材料的方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0014] S1、取锂盐、D50为2.5~5.5 μ m的NCM三元前驱体,采用干法混料的方式混合均匀,在氧气气氛的体积浓度为50~99.9%的条件下,进行第一次烧结,烧结温度为870℃~920℃;

[0015] S2、将第一次烧结后的产物依次进行第一次粉碎、第一次过筛,得到一烧基材;

[0016] S3、将所述一烧基材与纳米包覆剂进行混合,在氧气气氛的体积浓度为21.7~

99.9%的条件下,进行第二次烧结,再依次进行破碎、第二次过筛,得到产品;

[0017] 在所述NCM三元前驱体和所述锂盐的混合物中, $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})$ 的摩尔比为1.02~1.2,所述纳米助熔剂为含金属元素的氟化物、氧化物、氢氧化物、碳酸盐和碱式碳酸盐中的一种或多种的混合物,所述纳米包覆剂为含金属元素的氧化物、氢氧化物中的一种或多种的混合物。

[0018] 本申请中,通过提高原料中的 Li/Me 比,降低烧结驱动力,有助于 Li 与NCM三元前驱体的合成反应,实现低温烧结单晶型镍钴锰酸锂三元正极材料。另外,低温烧结、高 Li/Me 比、以及添加纳米包覆剂掺杂等因素,可以协同降低材料内部的 Li/Ni 混排,提高材料的结构稳定性,进而提高电化学循环性能。

[0019] 作为上述技术方案的进一步改进,步骤S1中,所述原料还包括纳米助熔剂,所述纳米助熔剂为含金属元素的氟化物、氧化物、氢氧化物、碳酸盐和碱式碳酸盐中的一种或多种的混合物,所述纳米助熔剂中所含的金属元素为 Na 、 K 、 Al 、 Zr 、 Ba 、 Mg 、 Ca 、 Ti 、 V 、 Sr 、 Y 中的一种或多种,所述纳米助熔剂中的金属元素占比所述NCM三元前驱体中金属元素重量的0.1~1.0wt%。通过添加纳米助熔剂,可以在低温条件下实现晶体间的熔合,获得大尺寸单晶,单晶尺寸增大有助于提高压实密度和抗压性能,在电化学循环过程中,也能够保持较好的结构稳定性,进而提高材料的循环性能。

[0020] 作为可选的技术方案,所述纳米包覆剂中所含的金属元素为 B 、 Al 、 Ba 、 Zr 、 Mg 、 Ca 、 Ti 、 Si 、 V 、 Sc 、 Nb 、 Ta 、 Y 中的一种或多种,所述纳米包覆剂中金属元素占比一烧基材总重量的0.1~0.5wt%。

[0021] 作为可选的技术方案,所述锂盐为碳酸锂、氢氧化锂、硫酸锂、氯化锂中的一种或多种的混合物。

[0022] 作为可选的技术方案,步骤S1中,所述NCM三元前驱体的D50为3.5~4.5 μm 、BET比表面积小于5 m^2/g 、松装密度大于1.2 g/cm^3 、振实密度大于2.0 g/cm^3 。

[0023] 作为可选的技术方案,步骤S1的所述干法混料中,混料时间为0.5~8h,混料频率为30~150Hz。混料设备可选:高速球磨机、高速混合机、犁刀式混合机等。

[0024] 作为可选的技术方案,步骤S1中,所述第一次烧结的升温速率为2~10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、保温时间为8~20h。

[0025] 作为可选的技术方案,步骤S2中,所述一烧基材的D50为4.0 $\pm$ 2.0 μm 、PH为11.40~11.80、BET比表面积为0.3~0.7 m^2/g 、 CO_3^{2-} 小于1500ppmw、 OH^- 小于1500ppmw。

[0026] 作为可选的技术方案,步骤S2中,所述第一次粉碎为颚破、或对辊破碎,第一次粉碎的进气压力0.2~2MPa,颚破、对辊夹缝间距为0.1~0.5mm,气流粉碎频率为20~50Hz,分级频率为20~200Hz,所述第一次过筛的筛网目数大于400目;步骤S3中,所述破碎为颚破、或对辊破碎,颚破、对辊夹缝间距为0.1~0.5mm,所述第二次过筛的筛网目数为400目。

[0027] 作为可选的技术方案,步骤S3中,所述第二次烧结的升温速率为5~10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、烧结温度为300~800 $^{\circ}\text{C}$ 、保温时间为8~20h。

[0028] 一种单晶型镍钴锰酸锂三元正极材料,采用上述任一项所述的低温烧结制备单晶型镍钴锰酸锂三元正极材料的方法制得。采用本申请的方法制成的一烧基材为弥散分布、单晶型NCM三元正极材料,D50为4.0 $\pm$ 2.0 μm 、PH为11.40~11.80、BET比表面积为0.3~0.7 m^2/g 、残碱为 CO_3^{2-} 小于1500ppmw、 OH^- 小于1500ppmw。采用本申请的方法制成的单晶型镍

钴锰酸锂三元正极材料的化学式为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$,其中: $x+y+z=1, 0.6 \leq x < 1, 0 < y < 0.2, 0 < z < 0.2$ 、D50为 $6.0 \pm 1.0 \mu\text{m}$ 、PH为 $11.40 \sim 11.80$ 、BET比表面积小于 $0.5 \text{m}^2/\text{g}$ 、 CO_3^{2-} 小于 1000ppmw 、 OH^- 小于 1000ppmw 。

[0029] 本发明的有益效果是:1、通过提高原料中的Li/Me比,降低烧结驱动力,有助于Li与NCM三元前驱体的合成反应,实现低温烧结单晶型镍钴锰酸锂三元正极材料;2、低温烧结、高Li/Me比、以及添加纳米包覆剂掺杂等因素,可以协同降低材料内部的Li/Ni混排,提高材料的结构稳定性,进而提高电化学循环性能。

附图说明

[0030] 为了更清楚地说明本发明实施例中的技术方案,下面将对实施例描述中所需要使用的附图作简单说明。显然,所描述的附图只是本发明的一部分实施例,而不是全部实施例,本领域的技术人员在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他设计方案和附图。

[0031] 图1是本发明的实施例一至四的 $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$ 产品的显微形貌图;

[0032] 图2是本发明的实施例一至四的 $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$ 产品的一次颗粒大小分布图。

具体实施方式

[0033] 以下将结合实施例和附图对本发明的构思、具体结构及产生的技术效果进行清楚、完整地描述,以充分地理解本发明的目的、特征和效果。显然,所描述的实施例只是本发明的一部分实施例,而不是全部实施例,基于本发明的实施例,本领域的技术人员在不付出创造性劳动的前提下所获得的其他实施例,均属于本发明保护的范围。另外,文中所提到的所有联接/连接关系,并非单指构件直接相接,而是指可根据具体实施情况,通过添加或减少联接辅件,来组成更优的联接结构。本发明创造中的各个技术特征,在不互相矛盾冲突的前提下可以交互组合。

[0034] 参照图1~图2是本发明的实施例,

[0035] 实施例一

[0036] S1、准备实验原料,包括氢氧化锂粉末、D50为 $3.7 \mu\text{m}$ 、BET为 $4.3 \text{m}^2/\text{g}$ 的小颗粒三元前驱体 $\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.20}(\text{OH})_2$,其中锂:NCM三元前驱体金属元素摩尔比为1.04,通过高速球磨混合将上述每种实验原料分别混合均匀,将混合均匀的实验原料分别在烧结温度为 880°C 、 890°C 、 900°C 、 910°C ,氧气气氛的体积浓度为 $50 \sim 99.9\%$ 的条件下,进行第一次烧结,保温12h;

[0037] S2、将第一次烧结后的产物依次进行第一次粉碎、第一次过筛,获得一烧基材 $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$;

[0038] S3、将上述一烧基材,与纳米级氢氧化铝进行混合,铝元素的加入量占总物料的质量分数为 1000ppmw ,在氧气气氛的体积浓度为 $21.7 \sim 99.9\%$ 的条件下,进行二次烧结,温度为 650°C ,保温10h,冷却至室温,再依次进行破碎、第二次过筛,获得四种 $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$ 产品。

[0039] 实施例二、三、四与实施例一的区别分别在于,实验原料中锂:NCM三元前驱体金属

元素摩尔比分别为1.08、1.12、1.16。

[0040] 实施例五与实施例一的区别在于,实验原料中还包括纳米氧化锆粉末,锆元素的加入量占总物料的质量分数为2500ppmw。实施例六、七、八与实施例五的区别分别在于,实验原料中锂:NCM三元前驱体金属元素摩尔比分别为1.08、1.12、1.16。

[0041] 实施例九与实施例一的区别在于,实验原料中还包括纳米碱式碳酸镁粉,镁元素的实验原料总量的质量分数为2500ppmw。实施例十、十一、十二与实施例九的区别分别在于,实验原料中锂:NCM三元前驱体金属元素摩尔比分别为1.08、1.12、1.16。

[0042] 表1是实施例一~十二中各产品的一次颗粒尺寸及单晶形态评价表,√表示单晶形态,×表示团聚形态。

[0043] 表1

[0044]

实 施 例	温度	880℃				890℃				900℃				910℃			
	Li/ Me	1.0 4	1.0 8	1.1 2	1.1 6	1.0 4	1.0 8	1.1 2	1.1 6	1.0 4	1.0 8	1.1 2	1.1 6	1.0 4	1.0 8	1.1 2	1.1 6

[0045]

1 ~ 4	颗粒 尺寸	0.8 5	1.2 6	1.7 8	1.9 3	0.8 7	1.5 7	2.3 5	1.9 5	1.4	2.3 1	2.4 5	2.9 2	1.4 9	2.6 5	3.0 3	3.0 6
	单晶 评价	×	×	×	√	×	×	√	√	×	√	√	√	×	√	√	√
5 ~ 8	颗粒 尺寸	0.6 5	1.0 3	1.5 1	1.6 3	0.6 9	1.4 1	2.1 2	2.2 5	1.2 5	2.1 4	2.2 8	2.7 1	1.3 4	2.4 8	2.8 1	2.9 2
	单晶 评价	×	×	×	×	×	×	√	√	×	√	√	√	×	√	√	√
9 ~ 12	颗粒 尺寸	0.9 2	1.3 8	1.9 3	2.1 8	1.1 2	1.7 2	2.5 9	2.7 1	1.6 4	2.5 3	2.8 2	3.1 1	2.1 3	2.9 1	3.2 3	3.6 5
	单晶 评价	×	×	×	√	×	×	√	√	×	√	√	√	√	√	√	√

[0046] 从表1可以看出提高Li/Me比值,得到单晶型 $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$ 产品更加容易,得到的单晶型 $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$ 产品颗粒粒径更大,在相同Li/Me比的情况下,第一次烧结的温度越高,得到单晶型 $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$ 产品更加容易,添加纳米碱式碳酸镁粉的实施例中,得到的单晶型 $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$ 产品颗粒粒径更大。

[0047] 将上述实施例种获得的 $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$ 产品分别组装成扣式电池,其具体工艺为: $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$ 产品、乙炔黑、聚偏氟乙烯(PVDF)按照95:2.5:2.5的质量比进行称重,混合均匀,加入NMP(N-甲基吡咯烷酮)搅拌4h,制成浆料,然后均匀涂覆在铝箔上,接着80℃真空烘烤、压片、裁切为直径14mm的正极片。另外,配以直径16mm的锂片作为负极,针

筒滴加5滴1mol/L LiPF_6 +DEC/EC (体积比为1) 混合溶液为电解液,聚丙烯微孔膜为隔膜,在充满氩气的手套箱中进行扣式电池的组装。将组装后的扣式电池,进行容量测试(3.0~4.3V,0.1C/0.1C)和循环测试(3.0~4.5V,1C/1C)等,其电化学数据如表2。

[0048] 表2

温度 ℃	Li/Me	扣电(0.1C/0.1C, 3.0--4.3V)			
		充容 mAh/g	放容 mAh/g	效率 %	不可逆容量%
910	1.04	203.5	179.6	88.26	11.74
	1.08	201.2	174.3	86.63	13.37
	1.12	197.7	168.2	85.08	14.92
	1.16	电池异常			
900	1.04	205.5	181.9	88.52	11.48
	1.08	205.0	179.8	87.71	12.29
	1.12	198.9	172.9	86.93	13.07
	1.16	193.3	165.2	85.46	14.54
890	1.04	206.6	186.2	90.13	9.87
	1.08	202.2	170.4	84.27	15.73
	1.12	196.3	163.2	83.14	16.86
	1.16	190.3	159.0	83.55	16.45
880	1.04	206.6	178.8	86.54	13.46
	1.08	204.0	180.6	88.53	11.47
	1.12	197.5	171.4	86.78	13.22
	1.16	186.4	156.6	84.01	15.99

[0050] 以上对本发明的较佳实施方式进行了具体说明,但本发明创造并不限于所述实施例,熟悉本领域的技术人员在不违背本发明精神的前提下还可作出种种的等同变型或替换,这些等同的变型或替换均包含在本申请权利要求所限定的范围内。

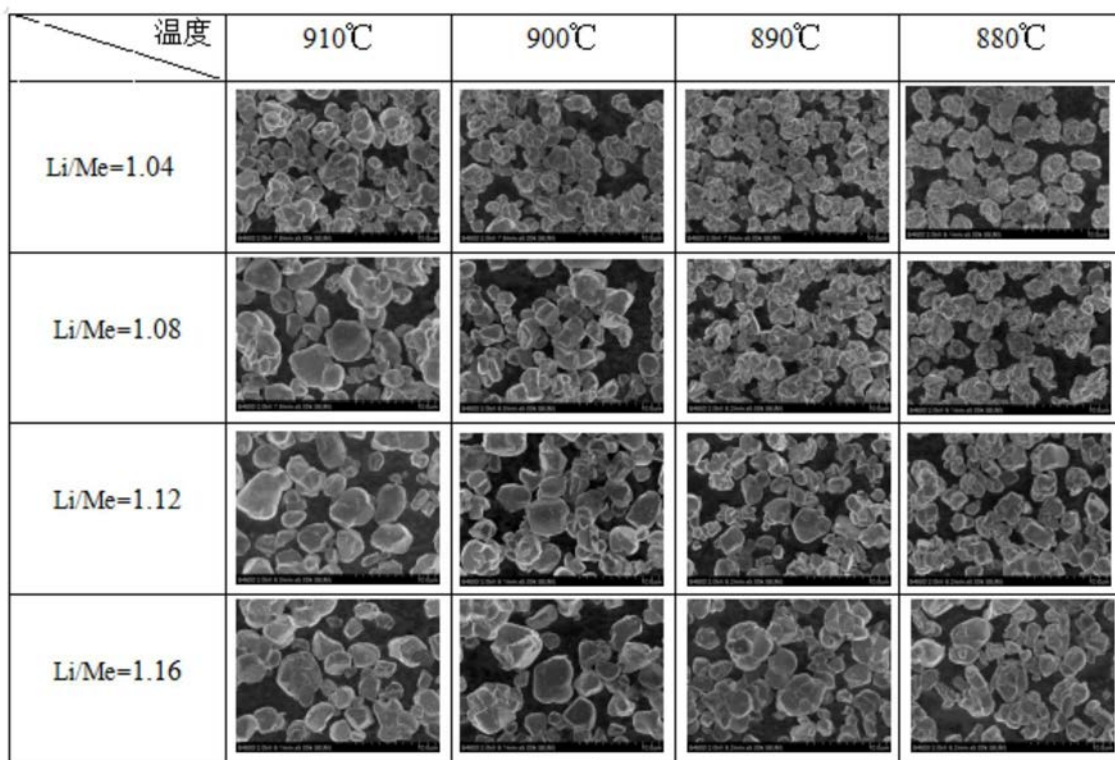


图1

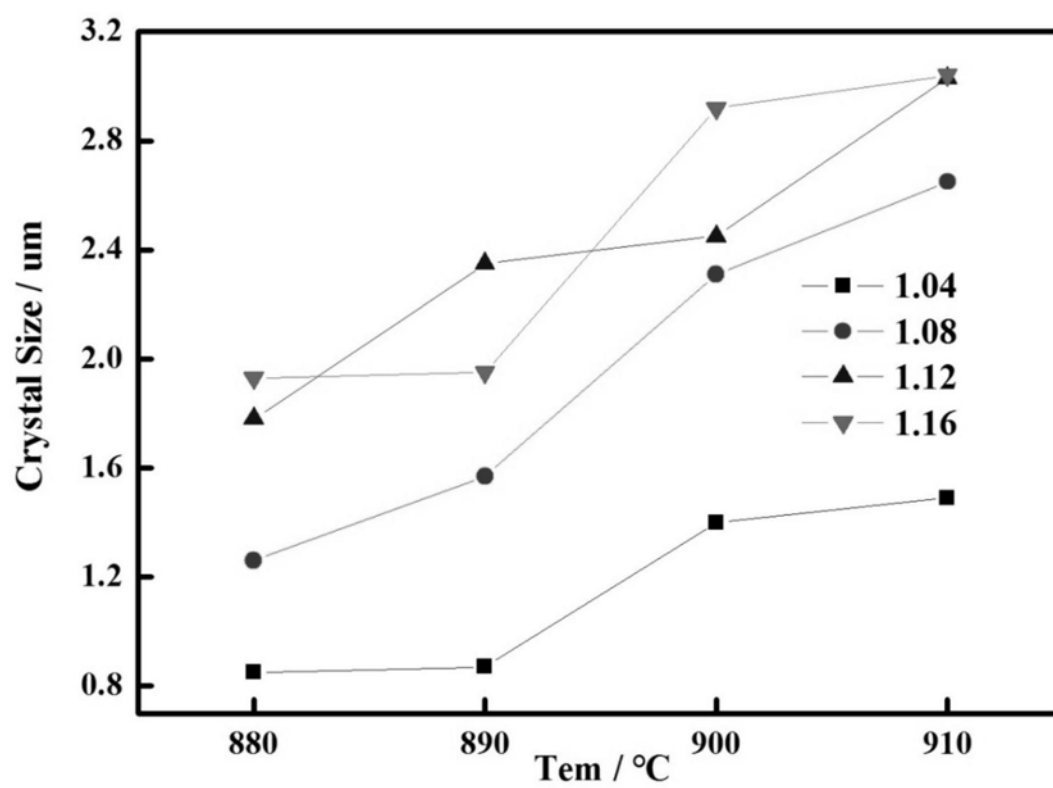


图2