



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114671471 A

(43) 申请公布日 2022.06.28

(21) 申请号 202210306172.6

H01M 10/0525 (2010.01)

(22) 申请日 2022.03.25

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(71) 申请人 电子科技大学

地址 611731 四川省成都市高新区(西区)
西源大道2006号

(72) 发明人 廖家轩 彭雪枫 王思哲 宋尧琛
龙鑫 邱宇洪

(74) 专利代理机构 电子科技大学专利中心
51203

专利代理师 甘茂

(51) Int. Cl.

C01G 53/00 (2006.01)

C01G 45/12 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/505 (2010.01)

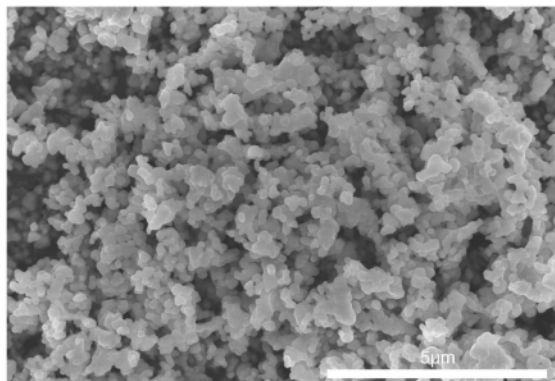
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种尖晶石/层状异质结构改性无钴富锂锰基正极材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于电池材料领域,具体提供一种尖晶石/层状异质结构改性无钴富锂锰基正极材料及其制备方法,所述正极材料的化学通式为: $x\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12} \cdot (1-x)\text{Li}_{1.2}\text{M}_{0.8}\text{O}_2$,其中, $0 < x < 0.1$,M为Ni和Mn;所述 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 尖晶石材料对无钴富锂锰基正极材料进行表面改性,并于其表面形成 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}/\text{LiMO}_2$ 异质结构。本发明成功将 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 尖晶石材料用于无钴富锂锰基正极材料表面改性得到一种尖晶石/层状异质结构改性无钴富锂锰基正极材料,一是能够降低材料的阳离子混排程度和提高材料的 Li^+ 导电性;二是能够有助于稳定材料的层状结构,最终使得材料的首次库伦效率和倍率循环性能得到提升。另外,该正极材料的制备方法无需控制反应气氛,制备设备简单,能够降低成本,更易实现产业化。



1. 一种尖晶石/层状异质结构改性无钴富锂锰基正极材料,其特征在于,所述正极材料的化学通式为: $x\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12} \cdot (1-x)\text{Li}_{1.2}\text{M}_{0.8}\text{O}_2$,其中, $0 < x < 0.1$,M为Ni和Mn;所述 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 尖晶石材料对无钴富锂锰基正极材料进行表面改性,并于其表面形成 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}/\text{LiMO}_2$ 异质结构。

2. 按权利要求1所述尖晶石/层状异质结构改性无钴富锂锰基正极材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

步骤1:将无钴富锂锰基正极材料、过渡金属盐、锂盐、分散剂和溶剂利用磁力搅拌混合,得到混合溶液;

步骤2:将步骤1中得到的混合溶液进行恒温水浴反应,直到溶剂完全挥发得到尖晶石/层状异质结构改性无钴富锂锰基正极材料前驱体;

步骤3:将步骤2所得前驱体进行煅烧处理,得到尖晶石/层状异质结构改性无钴富锂锰基正极材料。

3. 按权利要求2所述尖晶石/层状异质结构改性无钴富锂锰基正极材料的制备方法,其特征在于,所述无钴富锂锰基正极材料为溶胶-凝胶法、共沉淀法和水热法所制备正极材料中的一种,正极材料、分散剂和溶剂的质量比为 $1:0.1 \sim 0.5:1 \sim 5$ 。

4. 按权利要求2所述尖晶石/层状异质结构改性无钴富锂锰基正极材料的制备方法,其特征在于,所述过渡金属盐为过渡金属的硫酸盐、硝酸盐、乙酸盐或碳酸盐中的一种或多种;所述混合盐溶液中过渡金属盐的浓度为 $0.1 \sim 1\text{mol/L}$ 。

5. 按权利要求2所述尖晶石/层状异质结构改性无钴富锂锰基正极材料的制备方法,其特征在于,所述锂盐为乙酸盐、碳酸盐和氢氧化锂中的一种或多种;所述锂盐的浓度为 $0.08 \sim 0.8\text{mol/L}$ 。

6. 按权利要求2所述尖晶石/层状异质结构改性无钴富锂锰基正极材料的制备方法,其特征在于,所述分散剂为聚乙烯吡咯烷酮(PVP),K值为 $30.0 \sim 98.0$ 。

7. 按权利要求2所述尖晶石/层状异质结构改性无钴富锂锰基正极材料的制备方法,其特征在于,所述溶剂为去离子水和乙醇中一种或多种。

8. 按权利要求2所述尖晶石/层状异质结构改性无钴富锂锰基正极材料的制备方法,其特征在于,步骤2中,所述恒温水浴反应温度为 $60 \sim 85^\circ\text{C}$ 。

9. 按权利要求2所述尖晶石/层状异质结构改性无钴富锂锰基正极材料的制备方法,其特征在于,步骤3中,所述煅烧处理为空气气氛中以 $2 \sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $300 \sim 500^\circ\text{C}$,经过 $5 \sim 10\text{h}$ 的煅烧。

一种尖晶石/层状异质结构改性无钴富锂锰基正极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于电池材料领域,尤其涉及一种无钴富锂锰基正极材料及其制备方法,具体提供一种尖晶石/层状异质结构改性无钴富锂锰基正极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 燃烧化石能源所带来的环境问题对现代的社会的发展造成了严重的影响,因此,有必要提升现有的技术水平、开发绿色可持续能源;而太阳能和风能的发展需要建立规模化储能电站来实现能源的高效储存和连续供给。锂离子电池具有能量密度较高、使用寿命较长、工艺技术成熟等优点,是理想的储能产品之一;然而,锂离子电池在作为储能系统方面仍有进步的空间;此外,新能源汽车的发展需要对动力电池的能量密度和成本提出更高要求。因此,开发高能量密度、高安全性和低成本的锂离子电池及其关键材料具有重要意义和发展前景。

[0003] 由于高比容量、且不含价格昂贵而具有毒性的钴元素,无钴的富锂锰基层状过渡金属氧化物 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 备受关注。尽管无钴的富锂锰基层状过渡金属氧化物具有非常高的理论比容量($>250\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$),但是仍存在首次充放电过程中表现出较大的不可逆容量(即库伦效率低),循环性能差等问题;与此同时,由于其电导率低,导致其倍率性能也较差,这些问题都阻碍了其的商业化具体应用。

[0004] 尖晶石 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 因其独特的3D框架而具有高的 Li^+ 导电性和电化学稳定性而作为高功率锂离子电池正极材料;并且因为 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 只有一半的八面体位点被阳离子占据,所以尖晶石 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 可以作为储锂主体,将首次充放电后无法重新插入层状富锂块状材料中的多余提取锂重新插入;所有这些优点使 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 不仅是一种有吸引力的3V正极材料,而且在复合层状富锂正极以获得高倍率和稳定的正极方面表现出巨大的潜力。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于解决上述背景中提到的一个或多个技术问题,提供一种尖晶石/层状异质结构改性无钴富锂锰基正极材料及其制备方法,所述正极材料具有首次库伦效率高、循环稳定性好、合成方法简单等优点。

[0006] 为实现上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0007] 一种尖晶石/层状异质结构改性无钴富锂锰基正极材料,其特征在于,所述正极材料的化学通式为: $x\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12} \cdot (1-x)\text{Li}_{1.2}\text{M}_{0.8}\text{O}_2$,其中, $0 < x < 0.1$,M为Ni和Mn;所述 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 尖晶石材料对无钴富锂锰基正极材料进行表面改性,并于其表面形成 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}/\text{LiMO}_2$ 异质结构。

[0008] 上述尖晶石/层状异质结构改性无钴富锂锰基正极材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

[0009] 步骤1:将无钴富锂锰基正极材料、过渡金属盐、锂盐、分散剂和溶剂利用磁力搅拌

混合,得到混合溶液;

[0010] 步骤2:将步骤1中得到的混合溶液进行恒温水浴反应,直到溶剂完全挥发得到尖晶石/层状异质结构改性无钴富锂锰基正极材料前驱体;

[0011] 步骤3:将步骤2所得前驱体进行煅烧处理,得到尖晶石/层状异质结构改性无钴富锂锰基正极材料。

[0012] 上述制备方法,优选的,所述无钴富锂锰基正极材料为溶胶-凝胶法、共沉淀法和水热法所制备正极材料中的一种,正极材料、分散剂和溶剂的质量比为1:0.1~0.5:1~5。

[0013] 上述制备方法,优选的,所述过渡金属盐为过渡金属的硫酸盐、硝酸盐、乙酸盐或碳酸盐中的一种或多种;所述混合盐溶液中过渡金属盐的浓度为0.1~1mol/L。

[0014] 上述制备方法,优选的,所述锂盐为乙酸盐、碳酸盐和氢氧化锂的一种或多种;所述锂盐的浓度为0.08-0.8mol/L。

[0015] 上述制备方法,优选的,所述分散剂为聚乙烯吡咯烷酮(PVP),K值为30.0~98.0。

[0016] 上述制备方法,优选的,所述溶剂为去离子水和乙醇中一种或多种。

[0017] 上述制备方法,优选的,步骤2中,所述恒温水浴反应温度为60~85℃。

[0018] 上述制备方法,优选的,步骤3中,所述煅烧处理为空气气氛中以2~5℃/min的升温速率升温至300~500℃,经过5~10h的煅烧。

[0019] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0020] 本发明成功将 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 尖晶石材料用于无钴富锂锰基正极材料表面改性得到一种尖晶石/层状异质结构改性无钴富锂锰基正极材料,一是能够降低材料的阳离子混排程度和提高材料的 Li^+ 导电性;二是能够有助于稳定材料的层状结构,从而提升材料的首次库伦效率和倍率循环性能。另外,该尖晶石/层状异质结构改性无钴富锂锰基正极材料的制备方法无需控制反应气氛,制备设备简单,能够降低成本,更易实现产业化。

附图说明

[0021] 图1为本发明实施例1制备的尖晶石/层状异质结构改性无钴富锂锰基正极材料的场发射扫描电子显微镜(SEM)图;

[0022] 图2为本发明实施例1制备的尖晶石/层状异质结构改性无钴富锂锰基正极材料的TEM图;

[0023] 图3为本发明实施例1制备的尖晶石/层状异质结构改性无钴富锂锰基正极材料,在0.1C下首次充放电曲线示意(电压窗口为2.0-4.8V,1C=250mAh·g⁻¹);

[0024] 图4为本发明实施例1制备的尖晶石/层状异质结构改性无钴富锂锰基正极材料与无钴富锂锰基正极材料在1C充放电倍率下的循环性能示意图。

具体实施方式

[0025] 为使本发明实施例的目的、技术效果及技术方案更加清楚,下面结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述;显然,所描述的实施例是本发明一部分实施例。基于本发明公开的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动的前提下所获得的其它实施例,都应属于本发明保护的范围。

[0026] 实施例1

[0027] 本实施例提供一种尖晶石/层状异质结构改性无钴富锂锰基正极材料,其化学通式为: $0.03\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12} \cdot 0.97\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$,采用如下步骤制备得到:

[0028] (1) 分别称取0.5g无钴富锂锰基正极材料、0.0750g二水合乙酸锂、0.2253g四水合乙酸锰、0.1g聚乙烯吡咯烷酮K30和10g乙醇利用磁力搅拌混合,得到混合溶液;

[0029] (2) 将步骤(1)中得到的混合溶液进行80℃水浴反应,直到溶剂完全挥发得到尖晶石/层状异质结构改性无钴富锂锰基正极材料前驱体。

[0030] (3) 将步骤(2)所得前驱体进行马弗炉空气气氛中以5℃/min的升温速率升温到450℃煅烧5h,得到尖晶石/层状异质结构改性无钴富锂锰基正极材料。

[0031] 电池的组装:将所得尖晶石/层状异质结构改性无钴富锂锰基正极材料、Super-P碳黑和聚偏氟乙烯(PVDF)以质量比8:1:1的比例分散在1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)溶剂中,混合均匀后涂在铝箔上制成正极片,在真空手套箱中以金属锂片为负极,以Celgard2400为隔膜,1mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}:\text{DEC}$ (体积比1:1:1)为电解液,组装成CR2032的扣式电池。

[0032] 如图1所示,本实施例所制备的尖晶石/层状异质结构改性无钴富锂锰基正极材料表面为棱柱状平整多边形;

[0033] 如图2所示,本实施例所制备的尖晶石/层状异质结构改性无钴富锂锰基正极材料在具有约2~5nm明显的尖晶石/层状异质结构;

[0034] 如图3所示,本实施例所组装的电池在2.0-4.8V电压范围内,0.1C下首次放电容量为269.7mAh g^{-1} ,首次库伦效率为77.04%;

[0035] 如图4所示,本实施例所组装的电池在2.0-4.8V电压范围内,在1C充放电倍率下循环100圈,容量保持率为94.50%;而原始材料所组装的电池容量保持率仅为87.42%,容量保持率提升了7.08%。

[0036] 实施例2

[0037] 本实施例提供一种尖晶石/层状异质结构改性无钴富锂锰基正极材料,其化学通式为: $0.05\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12} \cdot 0.95\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$,采用如下步骤制备得到:

[0038] (1) 分别称取0.5g无钴富锂锰基正极材料、0.1275g二水合乙酸锂、0.3825g四水合乙酸锰、0.1g聚乙烯吡咯烷酮K30和10g乙醇利用磁力搅拌混合,得到混合溶液;

[0039] (2) 将步骤(1)中得到的混合溶液进行80℃水浴反应,蒸干溶剂得到尖晶石/层状异质结构改性无钴富锂锰基正极材料前驱体。

[0040] (3) 将步骤(2)所得前驱体进行马弗炉空气气氛中以5℃/min的升温速率升温到450℃煅烧5h,得到尖晶石/层状异质结构改性无钴富锂锰基正极材料。

[0041] 电池的组装:将所得尖晶石/层状异质结构改性无钴富锂锰基正极材料、Super-P碳黑和聚偏氟乙烯(PVDF)以质量比8:1:1的比例分散在1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)溶剂中,混合均匀后涂在铝箔上制成正极片,在真空手套箱中以金属锂片为负极,以Celgard2400为隔膜,1mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}:\text{DEC}$ (体积比1:1:1)为电解液,组装成CR2032的扣式电池。

[0042] 本实施例所组装的电池在2.0-4.8V电压范围内,0.1C下首次放电比容量为260.4mAh g^{-1} ,首次库伦效率为75.17%,在1C充放电倍率下循环100圈,容量保持率为94.64%。

[0043] 实施例3

[0044] 本实施例提供一种尖晶石/层状异质结构改性无钴富锂锰基正极材料,其化学通

式为： $0.03\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12} \cdot 0.97\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ ，采用如下步骤制备得到：

[0045] (1) 分别称取0.5g无钴富锂锰基正极材料、0.0750g二水合乙酸锂、0.2253g四水合乙酸锰、0.1g聚乙烯吡咯烷酮K30和10g乙醇利用磁力搅拌混合，得到混合溶液；

[0046] (2) 将步骤(1)中得到的混合溶液进行80℃水浴反应，蒸干溶剂得到尖晶石/层状异质结构改性无钴富锂锰基正极材料前驱体。

[0047] (3) 将步骤(2)所得前驱体进行马弗炉空气气氛中以5℃/min的升温速率升温到500℃煅烧5h，得到尖晶石/层状异质结构改性无钴富锂锰基正极材料。

[0048] 电池的组装：将所得尖晶石/层状异质结构改性无钴富锂锰基正极材料、Super-P碳黑和聚偏氟乙烯(PVDF)以质量比8:1:1的比例分散在1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)溶剂中，混合均匀后涂在铝箔上制成正极片，在真空手套箱中以金属锂片为负极，以Celgard2400为隔膜，1mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}:\text{DEC}$ (体积比1:1:1)为电解液，组装成CR2032的扣式电池。

[0049] 本实施例所组装的电池在2.0-4.8V电压范围内，0.1C下首次放电比容量为271.3mAh g^{-1} ，首次库伦效率为78.30%，在1C充放电倍率下循环100圈，容量保持率为95.72%。

[0050] 实施例4

[0051] 本实施例提供一种尖晶石/层状异质结构改性无钴富锂锰基正极材料，其化学通式为： $0.05\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12} \cdot 0.95\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 的正极材料，采用如下步骤制备得到：

[0052] (1) 分别称取0.5g无钴富锂锰基正极材料、0.1275g二水合乙酸锂、0.3825g四水合乙酸锰、0.1g聚乙烯吡咯烷酮K30和10g乙醇利用磁力搅拌混合，得到混合溶液；

[0053] (2) 将步骤(1)中得到的混合溶液进行80℃水浴反应，蒸干溶剂得到尖晶石/层状异质结构改性无钴富锂锰基正极材料前驱体。

[0054] (3) 将步骤(2)所得前驱体进行马弗炉空气气氛中以5℃/min的升温速率升温到500℃煅烧5h，得到尖晶石/层状异质结构改性无钴富锂锰基正极材料。

[0055] 电池的组装：将所得尖晶石/层状异质结构改性无钴富锂锰基正极材料、Super-P碳黑和聚偏氟乙烯(PVDF)以质量比8:1:1的比例分散在1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)溶剂中，混合均匀后涂在铝箔上制成正极片，在真空手套箱中以金属锂片为负极，以Celgard2400为隔膜，1mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}:\text{DEC}$ (体积比1:1:1)为电解液，组装成CR2032的扣式电池。

[0056] 本实施例所组装的电池在2.0-4.8V电压范围内，0.1C下首次放电比容量为258.0mAh g^{-1} ，首次库伦效率为77.17%，在1C充放电倍率下循环100圈，容量保持率为94.03%。

[0057] 对比例

[0058] 本对比例为未改性无钴富锂锰基正极材料，采用同样的方法进行电池的组装和测试；本对比例所组装的电池在2.0-4.8V电压范围内，0.1C下首次放电比容量为240.4mAh g^{-1} ，首次库伦效率为69.10%，在1C充放电倍率下循环100圈，容量保持率为87.42%。

[0059] 以上所述，仅为本发明的具体实施方式，本说明书中所公开的任一特征，除非特别叙述，均可被其他等效或具有类似目的的替代特征加以替换；所公开的所有特征、或所有方法或过程中的步骤，除了互相排斥的特征和/或步骤以外，均可以任何方式组合。

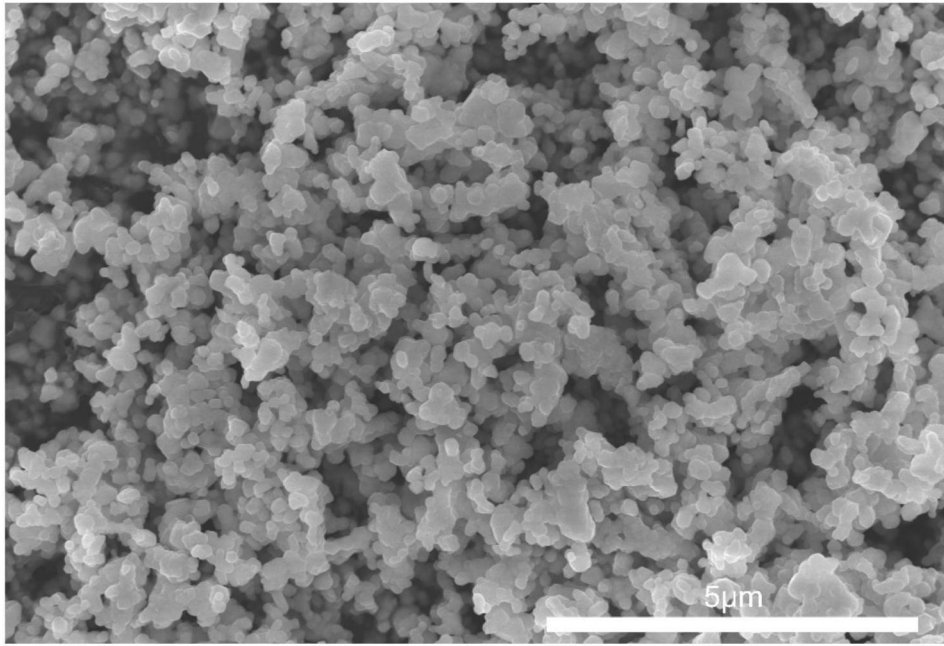


图1

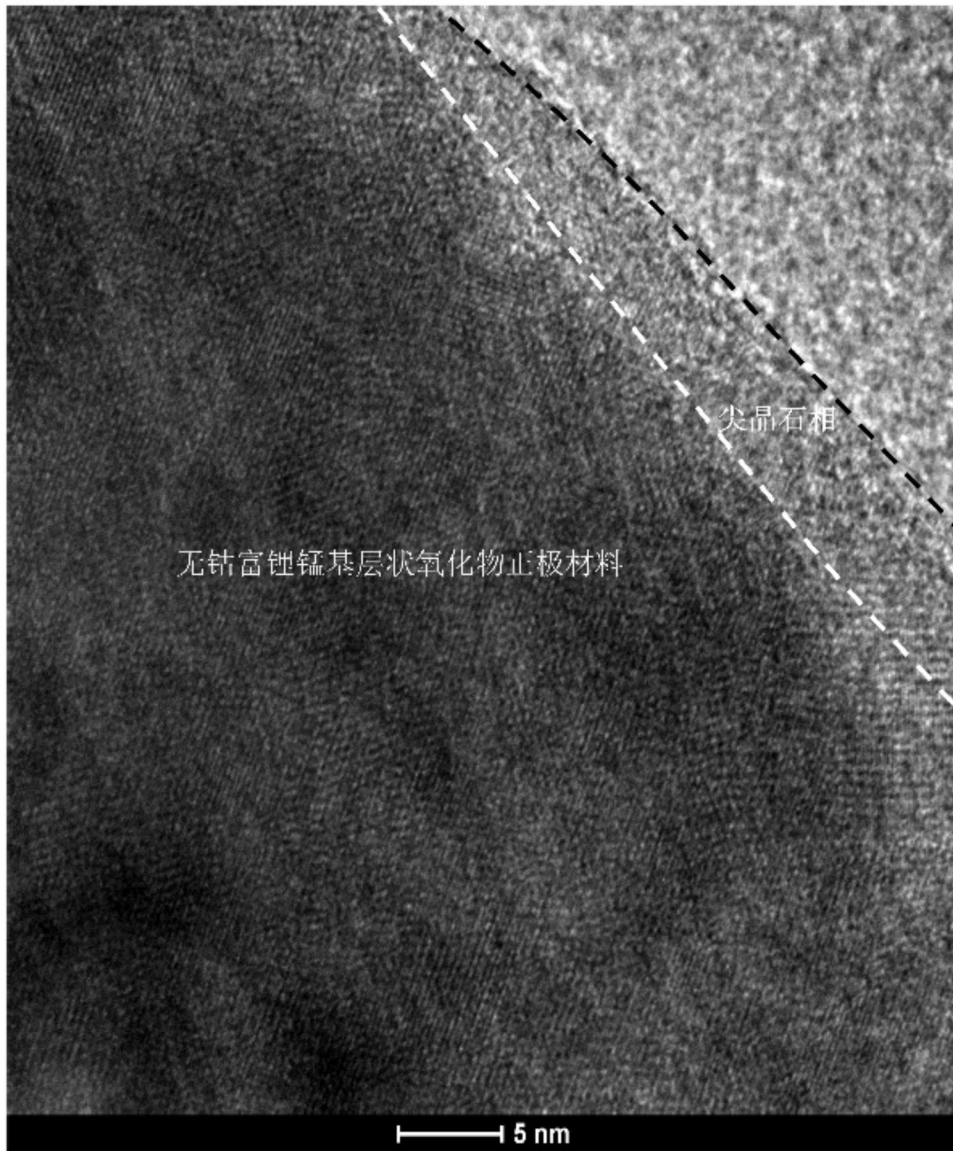


图2

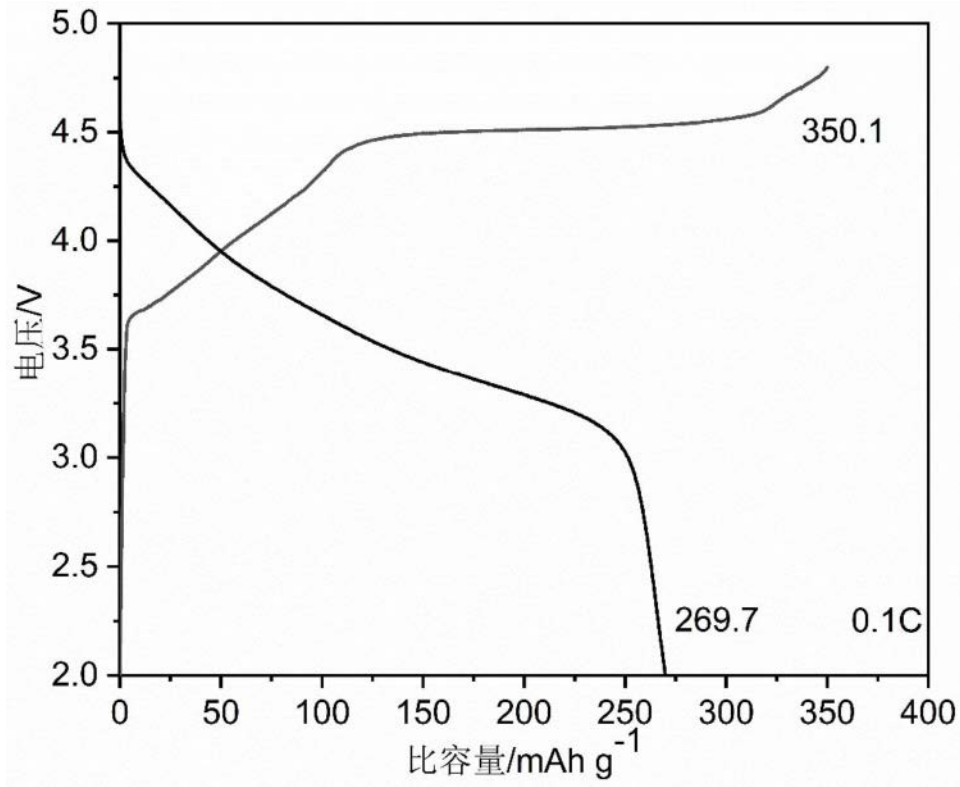


图3

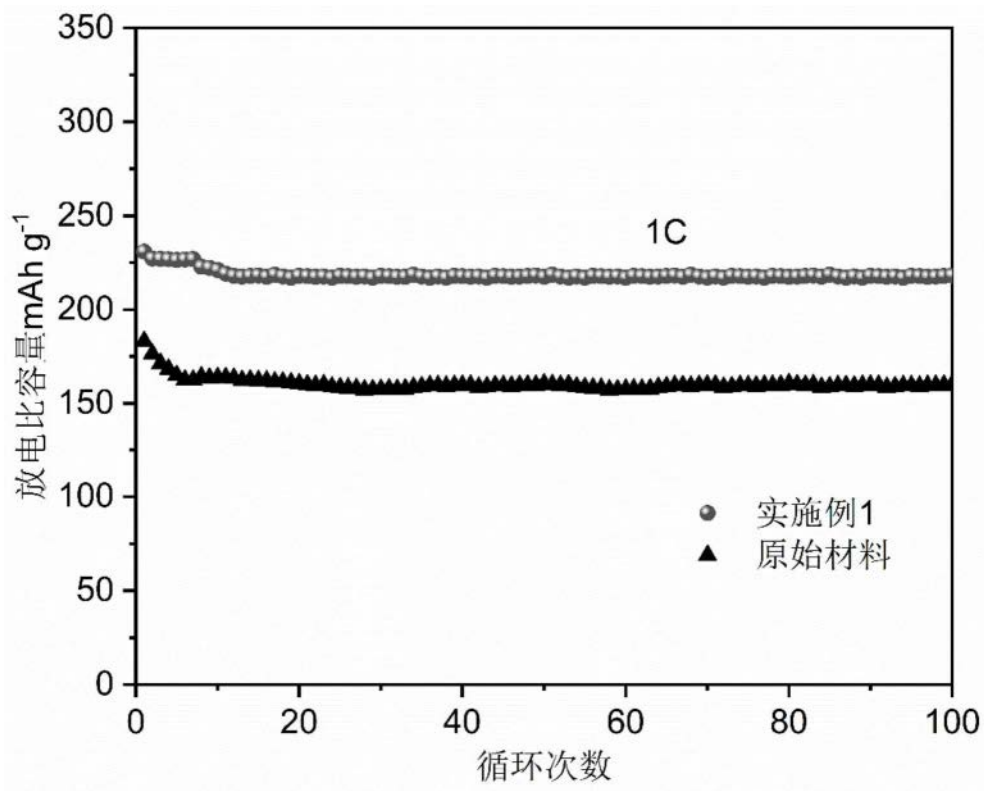


图4