



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107968195 A

(43)申请公布日 2018.04.27

(21)申请号 201711175854.3

C01B 25/45(2006.01)

(22)申请日 2017.11.22

C01G 53/00(2006.01)

(71)申请人 合肥国轩高科动力能源有限公司
地址 230011 安徽省合肥市新站区岱河路
599号

(72)发明人 何磊 苏峰 丁楚雄 夏昕

(74)专利代理机构 合肥天明专利事务所(普通
合伙) 34115

代理人 金凯

(51) Int. Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

H01M 4/58(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

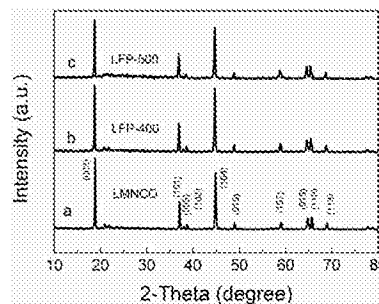
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

一种磷酸铁锂包覆的富锂正极材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种磷酸铁锂包覆的富锂正极材料及其制备方法,属于锂离子电池技术领域,该材料包括富锂材料和包覆在富锂材料表面的磷酸铁锂,其化学式为 $LiFePO_4$ --- $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$,结构为层状 $\alpha-NaFeO_2$ 结构,层状的空间群为 $R\bar{3}m$,其中磷酸铁锂的质量百分比为3-7%。本发明通过在富锂正极表面包覆晶态的 $LiFePO_4$,提高了材料的表面结构稳定性,同时可以提供额外的放电容量($LiFePO_4$ 是电化学活性的)包覆后的样品的首次库伦效率可以达到91.9%,在0.1C电流下放电比容量高达295mAh/g。包覆后样品的倍率性能得到极大的提升,5C倍率下放电容量可以达到201.8mAh/g,50次循环后仍然有183.8mAh/g,远远高于未包覆样品。本发明制备方法简单,增强了表面结构,放电容量高,倍率性能和循环性能更佳。



1. 一种磷酸铁锂包覆的富锂正极材料,其特征在于,包括富锂材料和包覆在富锂材料表面的磷酸铁锂,其化学式为 $\text{LiFePO}_4\text{-Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$,结构为层状 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构,层状的空间群为 $R\bar{3}m$,其中磷酸铁锂的质量百分比为3-7%。

2. 如权利要求1所述的磷酸铁锂包覆的富锂正极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 制备 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$:按照Li:Mn:Ni:Co的摩尔比为1.32:0.54:0.13:0.13称取 $\text{LiCOOCH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{COOCH}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Co}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,溶于去离子水中,配成混合盐溶液;按照柠檬酸:金属离子=3:1,将柠檬酸水溶液加入到混合盐溶液中,加热到 80°C ,磁搅拌4h,形成粉红色透明凝胶;将凝胶移入到鼓风干燥箱中干燥,在箱式炉中 480°C 空气氛围下预烧5h,取出研磨,再移入马弗炉中 900°C 煅烧12h,制得 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ 粉末;

(2) 制备磷酸铁锂包覆的富锂正极材料:按照摩尔比Li:Fe为1:1分别称取 $\text{LiCOOCH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,溶于去离子水中,按照摩尔比Li:P=1:1,将 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 水溶液缓慢滴入其中并不断搅拌,接着加入步骤(1)制备的 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ 粉末,加热密封磁搅拌,静置12h后洗涤,干燥后轻微研磨,移入管式炉中在保护气氛下 $300\text{-}500^\circ\text{C}$ 焙烧3-5h,制得磷酸铁锂包覆的富锂正极材料。

3. 根据权利要求1所述的磷酸铁锂包覆的富锂正极材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)干燥温度为 80°C ,干燥时间12h。

4. 根据权利要求2所述的磷酸铁锂包覆的富锂正极材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中 900°C 煅烧的升温速率为 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

5. 根据权利要求2所述的磷酸铁锂包覆的富锂正极材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中加热密封磁搅拌为:加热到 $60\text{-}100^\circ\text{C}$,磁搅拌速度为 $80\text{-}180\text{r}/\text{min}$,优选搅拌速度 $160\text{r}/\text{min}$,磁搅拌时间为3-5h,优选搅拌时间4h。

6. 根据权利要求2所述的磷酸铁锂包覆的富锂正极材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中洗涤是依次用去离子水和无水乙醇离心冲洗三次。

7. 根据权利要求2所述的磷酸铁锂包覆的富锂正极材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中保护气氛为高纯氮气。

一种磷酸铁锂包覆的富锂正极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池技术领域,具体是一种磷酸铁锂包覆的富锂正极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 近年来由于互联网应用的高速发展以及人们对地球环境问题的持续关注,移动终端(特别是智能手机)和电动汽车领域对高能量密度电池的需求加大,大比容量和高工作电压的正极材料受到越来越大的关注。目前商用的正极材料 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 和三元 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$ 的放电比容量都低于 200mAh/g 。相比之下,富锂材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 拥有超过 250mAh/g 的放电比容量,同时其高的工作电压、低的生产成本和环境友好等优点,在近几年不断发展下,有望成为新一代的锂离子电池正极材料。

[0003] 虽然富锂正极材料具有高的可逆容量和低成本的优势,但是也存在着首次库伦效率低和循环寿命不足等缺点,严重制约了富锂正极材料在实际中的应用。富锂正极材料的高容量来源于首次充电过程中在高电压下 Li_2MnO_3 的活化过程,也就是晶格中 Li_2O 的不可逆脱出同时伴随氧空位的产生。因为这个不可逆的活化过程以及电解液在高电压下的分解,导致了富锂正极材料低的首次库伦效率。充放电过程中富锂正极材料由层状结构向尖晶石结构的转变是造成富锂正极材料循环性能差的主要原因。

[0004] 为了进一步提高其首次库伦效率和循环性能,我们用简单沉淀法制备了 LiFePO_4 包覆的 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ (LMNCO) 富锂正极材料,紧接着的焙烧过程用来加强界面的结构稳定性。相比于未包覆的材料,包覆后的富锂正极材料具有更大的放电比容量、高的首次库伦效率和良好的循环性能,特别是高倍率下的循环性能。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服现有技术存在的缺陷,提供一种磷酸铁锂包覆的富锂正极材料及其制备方法。

[0006] 本发明的目的可以通过以下技术方案实现:

[0007] 一种磷酸铁锂包覆的富锂正极材料,包括富锂材料和包覆在富锂材料表面的磷酸铁锂,其化学式为 $\text{LiFePO}_4\text{-Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$,结构为层状 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构,层状的空间群为 $\bar{R}3m$,其中磷酸铁锂的质量百分比为3-7%。

[0008] 本发明的另一个目的在于提供一种磷酸铁锂包覆的富锂正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0009] (1) 制备 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$:按照 $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Ni}:\text{Co}$ 的摩尔比为 $1.32:0.54:0.13:0.13$ 称取 $\text{LiCOOCH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{COOCH}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Co}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,溶于去离子水中,配成混合盐溶液;按照柠檬酸:金属离子=3:1,将柠檬酸水溶液加入到混合盐溶液中,加热到 80°C ,磁搅拌4h,形成粉红色透明凝胶;将凝胶移入到鼓风干燥箱中干燥,在箱式炉中 480°C 空气氛围下预烧5h,取出研磨,再移入马弗炉中 900°C 煅烧12h,制得

$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ 粉末;

[0010] (2) 制备磷酸铁锂包覆的富锂正极材料:按照摩尔比Li:Fe为1:1分别称取 $\text{LiCOOCH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,溶于去离子水中,按照摩尔比Li:P=1:1,将 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 水溶液缓慢滴入其中并不断搅拌,接着加入步骤(1)制备的 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ 粉末,加热密封磁搅拌,静置12h后洗涤,干燥后轻微研磨,移入管式炉中在保护气氛下300-500℃焙烧3-5h,制得磷酸铁锂包覆的富锂正极材料。

[0011] 进一步方案,所述步骤(1)干燥温度为80℃,干燥时间12h。

[0012] 进一步方案,所述步骤(1)中900℃煅烧的升温速率为4℃/min。

[0013] 进一步方案,所述步骤(2)中加热密封磁搅拌为:加热到60-100℃,磁搅拌速度为80-180r/min,优选搅拌速度160r/min,磁搅拌时间为3-5h,优选搅拌时间4h。

[0014] 进一步方案,所述步骤(2)中洗涤是依次用去离子水和无水乙醇离心冲洗三次。

[0015] 进一步方案,所述步骤(2)中保护气氛为高纯氩气。

[0016] 本发明的有益效果:

[0017] 1、本发明通过在富锂正极表面包覆晶态的 LiFePO_4 ,提高了材料的表面结构稳定性,同时可以提供额外的放电容量(LiFePO_4 是电化学活性的)包覆后的样品的首次库伦效率可以达到91.9%,在0.1C(1C=300mA/g)电流下放电比容量高达295mAh/g。特别是包覆后样品的倍率性能得到极大的提升,5C倍率下放电容量可以达到201.8mAh/g,50次循环后仍然有183.8mAh/g,远远高于未包覆样品。

[0018] 2、本发明制备方法简单,增强了表面结构(减少与电解液的直接接触,抑制Mn的溶解),放电容量高,倍率性能和循环性能更佳。

附图说明

[0019] 图1是本发明实施例1制备的LFP-400、实施例2制备的LFP-500与纯的富锂材料(LMNCO)的XRD图谱。

[0020] 图2是本发明实施例1制备的LFP-400、实施例2制备的LFP-500与纯的富锂材料(LMNCO)的SEM图;其中:(a) (b) LMNCO, (c) (d) LFP-400, (e) (f) LFP-500。

[0021] 图3是(a) LMNCO、(b) LFP-400、(c) LFP-500样品的HRTEM图像,(d) LFP-400的EDS图像。

[0022] 图4是本发明实施例1制备的LFP-400、实施例2制备的LFP-500与纯的富锂材料(LMNCO)的首次充放电曲线图。

[0023] 图5是本发明实施例1制备的LFP-400、实施例2制备的LFP-500与纯的富锂材料(LMNCO)在(a) 1C和(b) 5C电流下的循环曲线图。

[0024] 图6是本发明实施例1制备的LFP-400、实施例2制备的LFP-500与纯的富锂材料(LMNCO)的倍率性能图。

具体实施方式

[0025] 下面结合附图和具体实施例对本发明作进一步详细描述。

[0026] 实施例1

[0027] (1) 制备 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$

[0028] 按摩尔比Li:Mn:Ni:Co为1.32:0.54:0.13:0.13比例量取LiCOOCH₃·2H₂O, Mn(COOCH₃)₂, Ni(COOCH₃)₂·4H₂O, Co(COOCH₃)₂·4H₂O, 溶于100mL去离子水中, 得到混合盐溶液; 然后一定量的柠檬酸(柠檬酸:金属离子=3:1摩尔比)溶于50mL去离子水中搅拌均匀; 将柠檬酸水溶液缓慢滴加到混合盐溶液中, 加热到80℃, 磁搅拌4小时, 形成粉红色透明凝胶, 将凝胶移入到鼓风干燥箱中80℃干燥12小时, 在箱式炉中480℃空气氛围下预烧5小时, 取出研磨, 再移入马弗炉中900℃煅烧12小时, 煅烧阶段升温速率为4℃/min, 即可得到Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O₂(LMNCO)粉末。

[0029] (2) 制备LiFePO₄包覆的Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O₂

[0030] 按摩尔比Li:Fe=1:1, 分别称取0.0324gLiCOOCH₃·2H₂O和0.0881gFeSO₄·7H₂O, 溶于40mL去离子水中; 将0.0365gNH₄H₂PO₄(Li:P=1:1)溶于10mL去离子中, 再将磷酸二氢铵水溶液缓慢滴入其中并不断搅拌, 接着加入1g步骤(1)制备的LMNCO粉末, 加热到80℃, 以180r/min的速度密封磁搅拌4小时, 静置12小时后, 用去离子水 and 无水乙醇离心冲洗三次, 干燥后轻微研磨, 移入管式炉中氩气流动条件下400℃焙烧5小时, 所得包覆材料标记为LFP-400, 包覆的量为5wt%, 包覆的LiFePO₄是晶态的。

[0031] 实施例2

[0032] (1) 制备Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O₂

[0033] 按摩尔比Li:Mn:Ni:Co为1.32:0.54:0.13:0.13比例量取LiCOOCH₃·2H₂O, Mn(COOCH₃)₂, Ni(COOCH₃)₂·4H₂O, Co(COOCH₃)₂·4H₂O, 溶于100mL去离子水中, 得到混合盐溶液; 然后一定量的柠檬酸(柠檬酸:金属离子=3:1摩尔比)溶于50mL去离子水中搅拌均匀; 将柠檬酸水溶液缓慢滴加到混合盐溶液中, 加热到80℃, 磁搅拌4小时, 形成粉红色透明凝胶, 将凝胶移入到鼓风干燥箱中80℃干燥12小时, 在箱式炉中480℃空气氛围下预烧5小时, 取出研磨, 再移入马弗炉中900℃煅烧12小时, 煅烧阶段升温速率为4℃/min, 即可得到Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O₂(LMNCO)粉末。

[0034] (2) 制备LiFePO₄包覆的Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O₂

[0035] 按摩尔比Li:Fe=1:1, 分别称取0.0324gLiCOOCH₃·2H₂O和0.0881gFeSO₄·7H₂O, 溶于40mL去离子水中; 将0.0365gNH₄H₂PO₄(Li:P=1:1)溶于10mL去离子中, 再将磷酸二氢铵水溶液缓慢滴入其中并不断搅拌, 接着加入1g步骤(1)制备的LMNCO粉末, 加热到80℃, 以160r/min的速度密封磁搅拌5小时, 静置12小时后, 用去离子水 and 无水乙醇离心冲洗三次, 干燥后轻微研磨, 移入管式炉中氩气流动条件下500℃焙烧5小时, 所得包覆材料标记为LFP-500, 包覆的量为5wt%, 包覆的LiFePO₄是晶态的。

[0036] 纯的富锂材料LMNCO、实施例1制得的LFP-400、实施例2制得的LFP-500的XRD、SEM和TEM结果分别如图1、2、3所示。采用2032纽扣电池进行电化学性能测试:按照活性材料:炭黑:聚(偏二氟乙烯)为75:15:10的质量比溶于N甲基吡咯烷酮中, 均匀涂抹在铝箔上, 120℃干燥一夜后制成正极片。负极为锂片, 隔膜为Celgard 2400, 电解液为1M LiPF₆溶于EC/DMC/DEC(1:1:1 in wt.%)。电池的组装过程在手套箱中完成。电池的充放电测试在新威CT-3008上进行。样品的首次充放电曲线、循环性能和倍率性能分别如图4、5、6所示。包覆后的样品的首次库伦效率可以达到91.9%, 在0.1C(1C=300mA/g)电流下放电比容量高达295mAh/g。特别是包覆后样品的倍率性能得到极大的提升, 5C倍率下放电容量可以达到201.8mAh/g, 50次循环后仍然有183.8mAh/g, 远远高于未包覆样品。

[0037] 上述的对实施例的描述是为便于该技术领域的普通技术人员能理解和应用本发明。熟悉本领域技术的人员显然可以容易地对实施案例做出各种修改,并把在此说明的一般原理应用到其他实施例中而不必经过创造性的劳动。因此,本发明不限于这里的实施案例,本领域技术人员根据本发明的揭示,不脱离本发明范畴所做出的改进和修改都应该在本发明的保护范围之内。

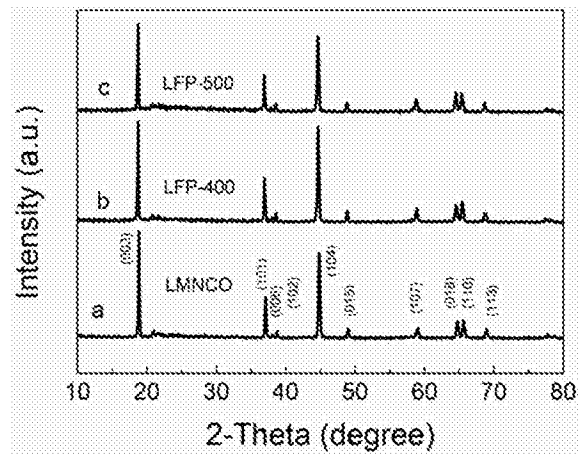


图1

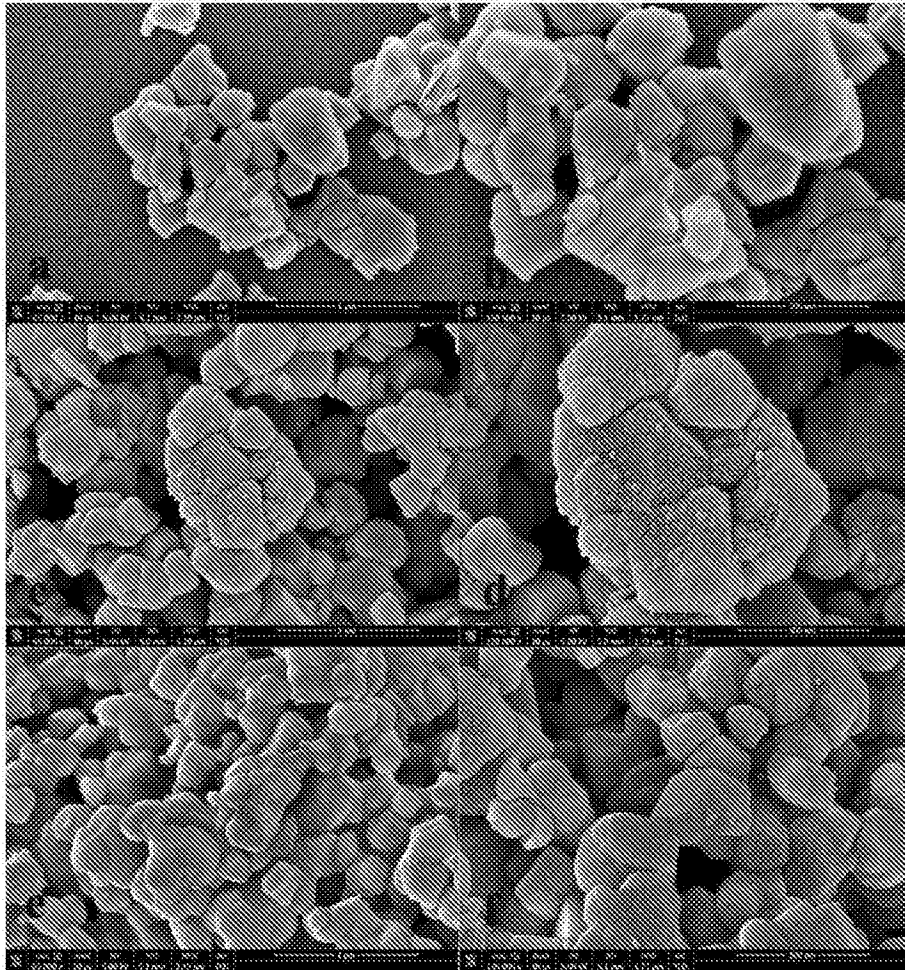


图2

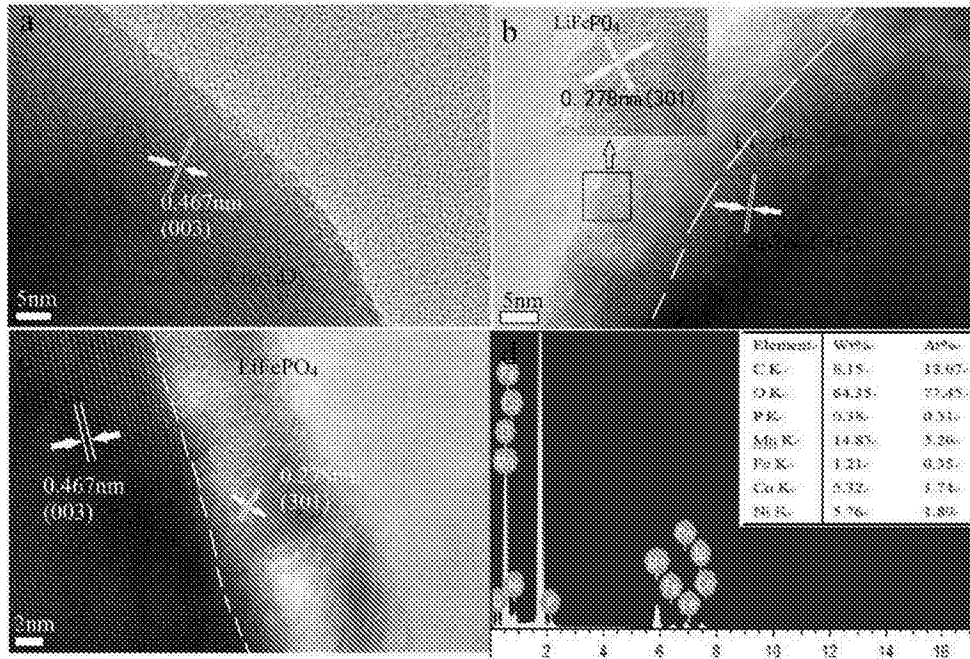


图3

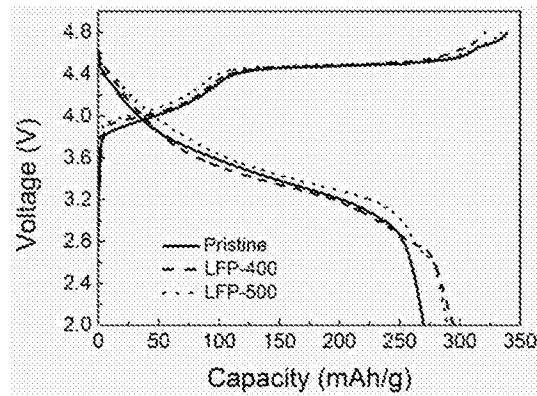


图4

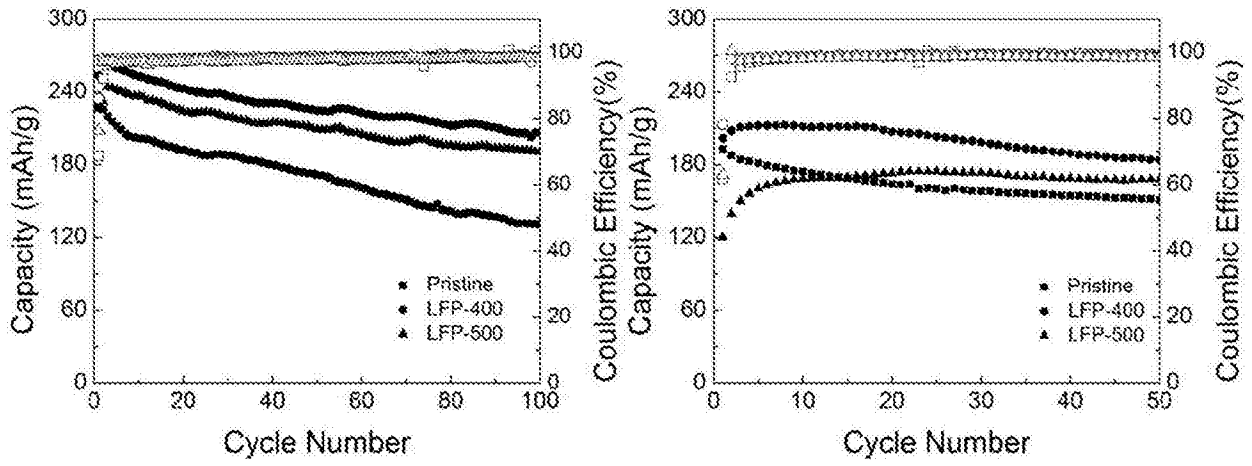


图5

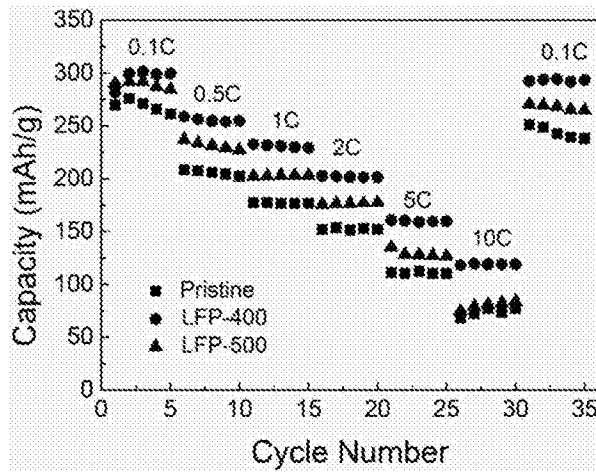


图6