

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102938457 A

(43) 申请公布日 2013. 02. 20

(21) 申请号 201210425027. 6

(22) 申请日 2012. 10. 30

(71) 申请人 北京科技大学

地址 100083 北京市海淀区学院路 30 号北
科大科技处

(72) 发明人 李建玲 陈宇 徐国峰

(74) 专利代理机构 北京金智普华知识产权代理
有限公司 11401

代理人 皋吉甫

(51) Int. Cl.

H01M 4/505 (2010. 01)

H01M 4/525 (2010. 01)

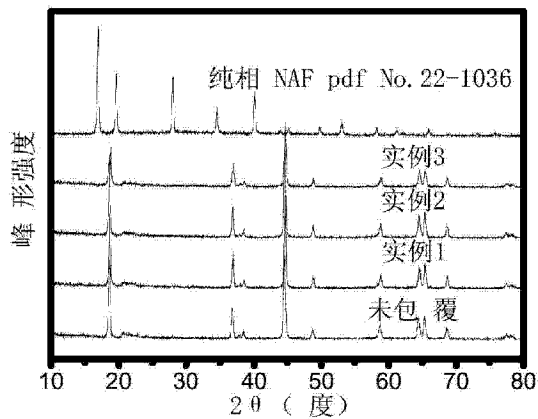
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 5 页

(54) 发明名称

一种 NAF 包覆富锂锰基层状正极材料的制备方法

(57) 摘要

一种 NAF 包覆富锂锰基层状正极材料的制备方法,属于电极材料领域。富锂锰基层状材料表面的 NAF 为 $(NH_4)_3AlF_6$ 和 NH_4AlF_4 中的一者或两者的包覆,其制备方法是,(1) 配制混合料;(2) 烧结及粉体处理;(3) 将活性材料分散到甲醇溶剂中,然后分别配制均可溶于甲醇溶剂的铝盐溶液和氟化物溶液;(4) 同时滴加配制好的两种溶液并控制温度和搅拌;(5) 将步骤(4) 所得的浆料干燥后在 80-200℃ 下煅烧 8-24h,即得到包覆后的正极活性材料;本发明所得的 NAF 包覆的富锂锰基层状正极材料容量高、首次效率高、稳定性提高、倍率性能好。尤其采用 Mn 元素为基础,原料成本低,适于电动汽车电池等大型的电池设备的应用。



1. 一种 NAF 包覆富锂锰基层状正极材料的制备方法,其特征在于,在化学式为 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y]\text{O}_2$ 的层状结构的锰基正极材料的表面包覆一层 NAF,包覆量 NAF/ $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y]\text{O}_2$ 的质量比为 0.01%-5%;化学式中的 M 为可替代元素,替代元素是 Ni、Co、Fe 中的至少一种;式中的 $0.1 \leq x \leq 0.5, 0.1 \leq y < 0.4$;表面包覆物质 NAF 是以纯相的 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 或纯相的 NH_4AlF_4 或者是以二者以任一比例的混合相三种形式存在,使用可溶于甲醇的铝盐有机溶液与同样可以溶于甲醇的 NH_4F 有机溶液为反应物,通过液相法实现 NAF 的包覆,其中甲醇的纯度要大于 > 99%。

2. 根据权利要求 1 所述的 NAF 包覆富锂锰基层状正极材料,其特征在于,可溶于甲醇的铝盐有机溶液为 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 。

3. 一种如权利要求 1 所述的 NAF 包覆富锂锰基层状正极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1)、配制混合料:按照分子式为 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y]\text{O}_2$ 的比例,将理论计算比为 $(\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y)$ 的氢氧化物先驱体和氢氧化锂,加入到混合料罐中进行充分混合搅拌至均匀,得到元素组成为 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y]\text{O}_2$ 的混合物;

(2)、烧结处理:将步骤(1)所得的元素组成为 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y]\text{O}_2$ 的混合物以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度,在 450°C 保温 1h,然后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度在 $600\text{--}1000^\circ\text{C}$ 下恒温烧结 10-30h,反应完全后,将烧结成品球磨,得到颗粒细小的富锂锰基层状正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y]\text{O}_2$;

(3)、按照 NAF/ $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y]\text{O}_2$ 的质量比为 0.01%-5%,配制相应量的可溶性的氟化物的甲醇溶液,加入到步骤(2)所得的分子式为 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y]\text{O}_2$ 锰基层状正极材料中恒温、均匀搅拌即可获得可溶性氟化物与富锂锰基层状正极材料的混合浆料;

(4)、根据反应的摩尔比,配制相应物质量的铝盐的甲醇溶液,逐滴加入到步骤(3)所获得的氟化物与富锂锰基层状正极材料的混合浆料中,恒温、均匀搅拌得到 NAF 包覆的富锂锰基层状正极材料的浆料;

(5)、将步骤(4)所获得的 NAF 包覆的富锂锰基层状正极材料的浆料用甲醇或乙醇过滤、洗涤,真空干燥后置于马弗炉中,在 $80\text{--}500^\circ\text{C}$ 下保温 2-24h,得到 NAF 包覆的富锂锰基层状正极材料。

4. 根据权利要求 3 所述的 NAF 包覆的富锂锰基层状正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,混合时间为 1-5h。

5. 根据权利要求 3 所述的 NAF 包覆的富锂锰基层状正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(4)中,所述的氟化物与铝盐的摩尔比为 6-10。

一种 NAF 包覆富锂锰基层状正极材料的制备方法

[0001] 技术领域：

本发明涉及一种锂离子电池正极材料及其制备方法，尤其涉及一种 NAF($(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 和 NH_4AlF_4 其中的一种或二者的混合物) 包覆的富锂锰基层状正极材料及其制备方法。

[0002] 背景技术：

在资源日益衰竭的今天，发展绿色清洁能源变得尤为重要。锂离子电池作为一种能量存储和输出系统，已成为电子产品不可或缺的组成部分，而且更重要的一点是锂离子电池是最有可能替代石油而成为汽车的动力源，这对减少汽车对石油能源的依赖和降低污染物的排放有着重要意义。从将来的发展趋势来看，锂离子电池具有广阔的应用前景。而锂离子电池的电化学性能主要取决于所用电极材料和电解质结构及性能，尤其是电极材料。目前负极材料的研究相对比较成功，无论是材料的容量还是倍率性能都比正极材料优越很多。所以锂离子电池现在商业以及实验室研究重点集中在正极材料上。

[0003] 传统的正极材料 LiCoO_2 容量低、成本高；而 LiNiO_2 合成条件苛刻，可逆性差；价格相对低廉的 LiFePO_4 离子电导率较差，而且实际放电比容量仅有 160 mAh/g， LiMn_2O_4 虽然制造成本低，但其不仅容量较低而且循环过程中会发生 Jahn - Teller 效应导致循环衰减严重。这些锂离子电池正极材料均很难满足高容量、高能量密度电子产品的需求。近年来富锂锰基层状正极材料因其具有高比容量 (200-300 mAh/g)、优秀的循环能力以及新的电化学充放电机理等优点而受到广泛关注。富锂锰基层状正极材料主要是由 Li_2MnO_3 与层状材料 LiMO_2 (M=Co, Fe, $\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\dots$) 形成的固溶体，该材料主要以 Mn 元素为主，具有价格低廉、资源丰富等优势，而且在材料中 Mn 保持 +4 价，具有稳定结构的作用，在较高的电压下获得了较高的比容量，是一种非常有前景的正极材料。但是富锂锰基层状正极材料存在着首次效率偏低、循环过程中的衰减现象以及较差的倍率性能等问题，掺杂、包覆等改性手段可以使这些问题得到部分解决。

[0004] 包覆的改性手段主要利用一种或多种惰性物质，在活性材料表面形成包覆层，以维持电极 / 电解液界面的稳定性，也可抑制富锂锰基层状正极材料在循环过程中的氧流失以达到稳定内部结构的作用，因此包覆对富锂锰基层状正极材料充放电效率、循环稳定性和倍率性能的提高起到作用。表面包覆手段主要有液相法包覆和固相法包覆，固相法包覆手段虽然工艺简单、成本低廉，但其需要特定的设备，而且不易形成均匀的包覆层，对于正极材料性能的提高效果有限；液相法易于在表面形成密闭的包覆层，抑制电解液与电极界面的直接接触，稳定了电极界面，降低了循环过程中的阻抗，因此液相法包覆所产生的效果要远远大于固相法包覆所产生的效果。

[0005] 发明内容：

本发明要解决的技术问题是，克服现有锂离子电池用的富锂锰基层状正极材料的首次效率低下、倍率性能差、循环过程中容量衰减等问题，首次提出了利用液相法在富锂锰基层状正极材料表面包覆一层 NAF 的解决方案，实现了一种高容量、良好稳定性及倍率性能的 NAF 包覆的富锂锰基层状正极材料的制备方法。

[0006] 一种 NAF 包覆富锂锰基层状正极材料的制备方法，包括如下步骤：

本发明之 NAF 包覆的富锂锰基层状锂离子电池正极材料,是在化学式为 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y]\text{O}_2$ 的层状结构的富锂锰基正极材料的外表面包覆有 NAF;一种 NAF 包覆富锂锰基层状正极材料的方法,其特征在于,在化学式为 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y]\text{O}_2$ 的层状结构的锰基正极材料的表面包覆一层 NAF,包覆量 NAF/ $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y]\text{O}_2$ 的质量比为 0.01%-5%;

化学式中的 M 为可替代元素,替代元素是 Ni、Co、Fe 中的至少一种;

式中的 $0.1 \leq x \leq 0.5, 0.1 \leq y < 0.4$;

所述的表面包覆物质 NAF 可以是以纯相的 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 或纯相的 NH_4AlF_4 也可以是以二者以任一比例的混合相三种形式存在;使用可溶于甲醇的铝盐有机溶液与同样可以溶于甲醇的 NH_4F 有机溶液为反应物,通过液相法实现 NAF 的包覆,其中甲醇的纯度要大于 > 99%。

[0007] 可溶于甲醇的铝盐有机溶液为 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 等。

[0008] 具体制备步骤为:

(1) 配制混合料:按照分子式为 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y]\text{O}_2$ 的比例,将理论计算比为 $(\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y)$ 的氢氧化物前驱体和氢氧化锂,加入到混合料罐中进行充分混合搅拌至均匀,得到元素组成为 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y]\text{O}_2$ 的混合物;

(2) 烧结处理:将步骤(1)所得的元素组成为 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y]\text{O}_2$ 的混合物以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度,在 450°C 保温 1h,然后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度在 $600-1000^\circ\text{C}$ 下恒温烧结 10-30h,反应完全后,将烧结成品球磨,得到颗粒细小的富锂锰基层状正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y]\text{O}_2$;

(3) 按照 NAF/ $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y]\text{O}_2$ 的质量比为 0.01%-5%,配制相应量的可溶性的氟化物的甲醇溶液,加入到步骤(2)所得的分子式为 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y]\text{O}_2$ 锰基层状正极材料中恒温、均匀搅拌即可获得可溶性氟化物与富锂锰基层状正极材料的混合浆料;

(4) 根据反应的摩尔比,配制相应物质量的铝盐的甲醇溶液,逐滴加入到步骤(3)所获得的氟化物与富锂锰基层状正极材料的混合浆料中,恒温、均匀搅拌得到 NAF 包覆的富锂锰基层状正极材料的浆料;

(5) 将步骤(4)所获得的 NAF 包覆的富锂锰基层状正极材料的浆料用甲醇或乙醇过滤、洗涤,真空干燥后置于马弗炉中,在 $80-500^\circ\text{C}$ 下保温 2-24h,得到 NAF 包覆的富锂锰基层状正极材料。

[0009] 更进一步,步骤(1)中,混合时间优选为 1-5h。

[0010] 本发明采用在理论计量摩尔比上过 Li,可得到纯相的层状晶体结构的正极材料;掺杂元素 M 经过高温处理进入晶格替代主元素 Mn;可消除锰基材料在高温烧结过程中带来的氧缺陷,稳定晶体结构;有效的提高了放电容量、改善了富锂锰基层状正极材料的循环性能和大电流下放电的能力。

[0011] 本发明之 NAF 包覆富锂锰基层状锂离子电池正极材料,具有较高的比容量、循环稳定性及倍率特性;其以 Mn 元素为基础,原料成本较低,特别适用于电动汽车电池等大型电池的制备。

附图说明

[0012] 图 1 为实施例 1, 2, 3 合成的 NAF 包覆的富锂锰基层状正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y]\text{O}_2$ 及包覆前原材料的 XRD 图谱(附带包覆物 NAF 的 XRD 图谱);

图 2 为实施例 1 中获得的未包覆的富锂层状正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y]\text{O}_2$ 的 SEM 图谱；
图 3 为实施例 1 中获得的 NAF 包覆的富锂层状正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y]\text{O}_2$ 的 SEM 图谱；
图 4 为实施例 2 中获得的 NAF 包覆的富锂层状正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y]\text{O}_2$ 的 SEM 图谱；
图 5 为实施例 3 中获得的 NAF 包覆的富锂层状正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y]\text{O}_2$ 的 SEM 图谱；
图 6 为实施例 1, 2, 3 的 NAF 包覆前后富锂锰基层状正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y]\text{O}_2$ 扣电首次充放电曲线；

图 7 为实施例 1, 2, 3 的 NAF 包覆前后富锂锰基层状正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y]\text{O}_2$ 扣电 25℃ 循环衰减图谱；

图 8 为实施例 1, 2, 3 的 NAF 包覆前后富锂锰基层状正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y]\text{O}_2$ 的倍率性能测试结果。

具体实施方式

[0013] 以下结合实施例对本发明做进一步详细说明。

[0014] 实施例 1

本实施例之 NAF 包覆富锂锰基层状锂离子电池正极材料，是在化学式为 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ 的层状结构的富锂锰基正极材料的外表面包覆有 NAF；在实例中 NAF 是纯相的 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ ，包覆量为 NAF/ $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ 的质量比为 1%。

[0015] 其制备方法是：

(1) 配制混合料：按分子式为 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ 的比例，将摩尔比为 Mn : Ni : Co = 54 : 13 : 13 的氢氧化物前驱体 10g 和 7.3g 的纯度为 96% 的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，加入到混料罐中，混合均匀，得到元素组成为 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ 的混合物；

(2) 烧结和粉磨：将步骤(1)所得元素组成为 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ 的混合物以 10℃ /min 的升温速率在 450℃ 下保温 1h，同样的升温速率升温到 900℃ 保温 24h，反应完全后，将烧结产品球磨 5h 得到粒度较细的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ 富锂锰基层状正极材料。

[0016] (3) 按 NAF/ $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ 的质量比 = 1%，称取 0.159g 的 NH_4F ，利用甲醇为溶剂，配制成 30ml 的 NH_4F 有机溶液，称取 10g 的步骤(2)过筛后的正极材料加入其中，搅拌均匀，得 NH_4F 与富锂锰基层状正极材料的浆料；

(4) 称取 0.231g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ，利用甲醇为溶剂，配制成 30ml 的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 有机溶液，逐滴加入到步骤(3)中所述 NH_4F 与富锂锰基层状正极材料的浆料中，恒温、搅拌均匀，得到 NAF 包覆的富锂锰基层状锂离子电池正极材料的浆料；

(5) 将步骤(4)所得 NAF 包覆的富锂锰基层状锂离子电池正极材料的浆料用乙醇过滤洗涤，真空干燥后，置于马弗炉中，在 200℃ 下保温 12h，即得到 NAF 包覆的富锂锰基层状锂离子电池正极材料。

[0017] 实例 2 与实例 3 中，除与步骤(2)中 NAF/ $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ 的质量比不同外，其他的实验步骤均与实例 1 相同，其中实例 2 中 NAF/ $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ = 3%，实例 3 中 NAF/ $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ = 5%。

[0018] XRD 图谱分析

对实施例中所得 NAF 包覆富锂锰基层状锂离子电池正极材料及步骤(2)所得锰基层状

正极材料以及相同条件下所制得的纯 NAF 进行 XRD 图谱分析,其结果如图 1 所示,表明包覆物为纯相的 NAF,实施例中所得的 NAF 包覆富锂锰基层状锂离子电池正极材料与步骤(2)所得富锂锰基层状正极材料均是纯相的层状结构,结晶完整。

[0019] 扫描电镜(SEM)测试

对实施例中所得 NAF 包覆富锂锰基层状锂离子正极材料进行扫描电镜(SEM)测试,其结果如图 2、图 3、图 4、图 5 所示,实施例中所得的 NAF 包覆的富锂锰基层状正极材料棱角分明,说明结晶良好,最终产物颗粒的粒径在 200nm 左右。

[0020] 电性能评估

将实施例中所得的 NAF 包覆的富锂锰基层状正极材料及步骤(2)所得的富锂锰基层状正极材料组成 CR2032 型号扣式电池,进行电性能评估,负极为金属锂片,电解液使用湖州创亚动力电池材料有限公司的 LE-13 型电解液。首先按照活性材料:SP(导电碳黑):PVDF(粘结剂)=75:15:10 的比例将物料混合,然后将其均匀涂布在 Al 箔集流体上,经烘干、切片后制成正极片,然后在手套箱中组装扣式电池。电池首次的充放电曲线采用电流密度为 12.5mA/g,电压范围为 2.0-4.8 V。其循环寿命测试采用在同样电压范围内 50mA/g 的电流密度下进行,倍率性能测试是先采用 12.5mA/g 的电流密度首次循环活化后续循环以 25mA/g 的充电电流密度充电,以不同的放电倍率下放电。所有电性能测试均在室温下进行。由电性能测试结果可知,合适的包覆量提高了首次的充放电效率,循环稳定性和倍率性能也有较明显的提高(见图 6、图 7、图 8)。

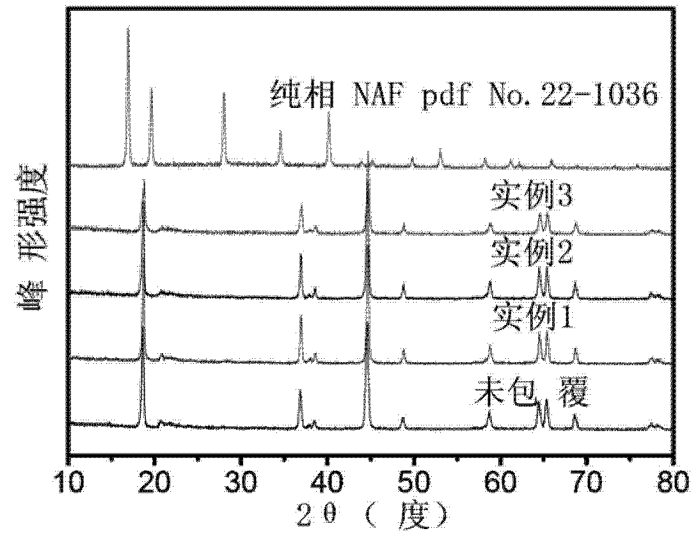


图 1

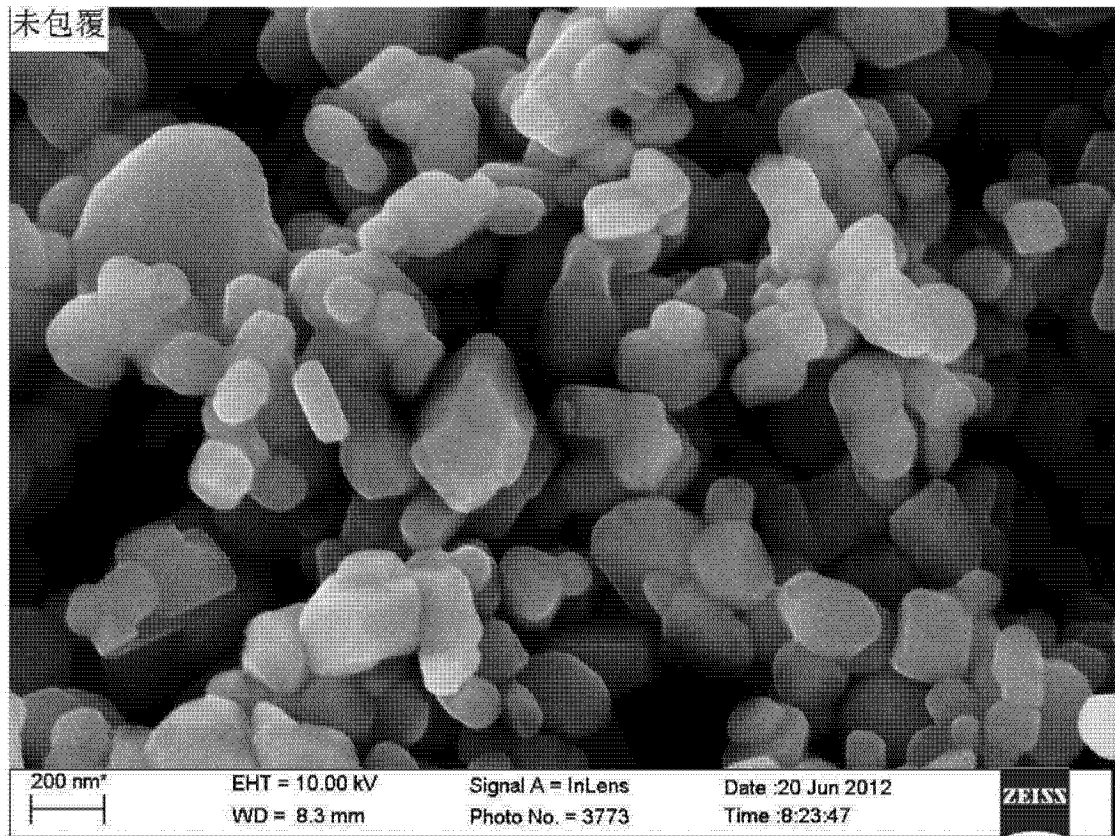


图 2

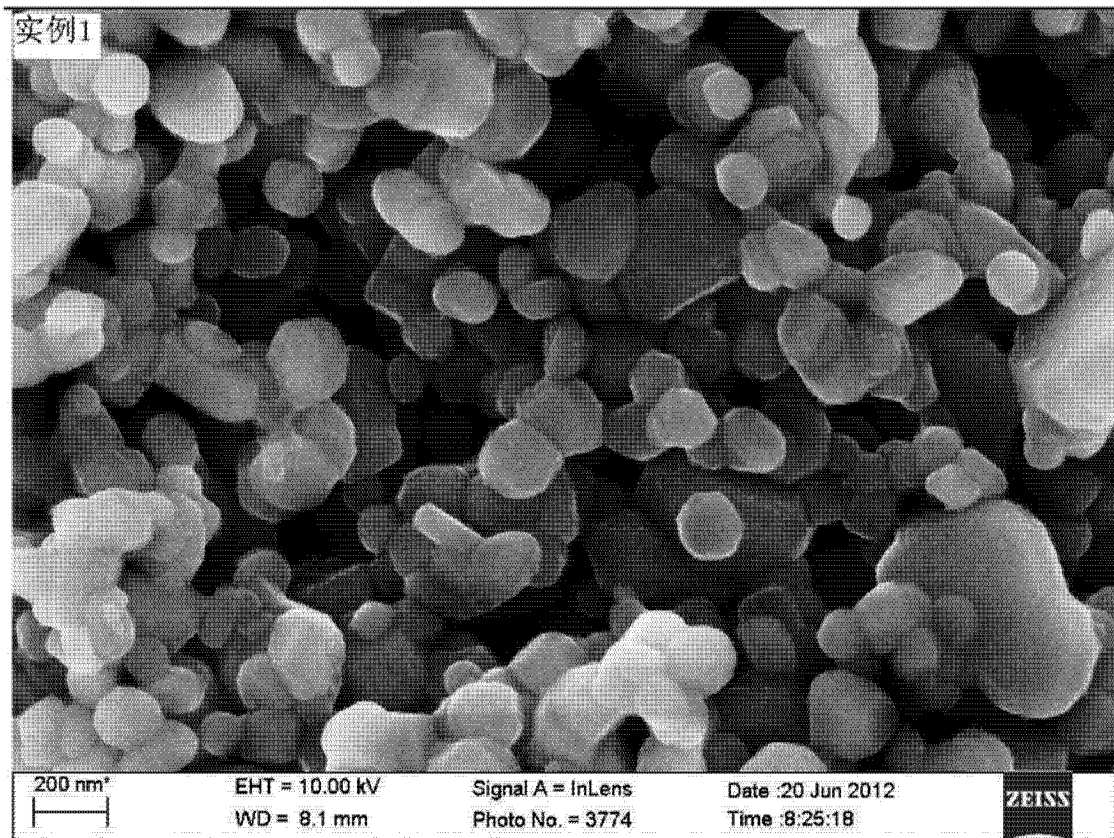


图 3

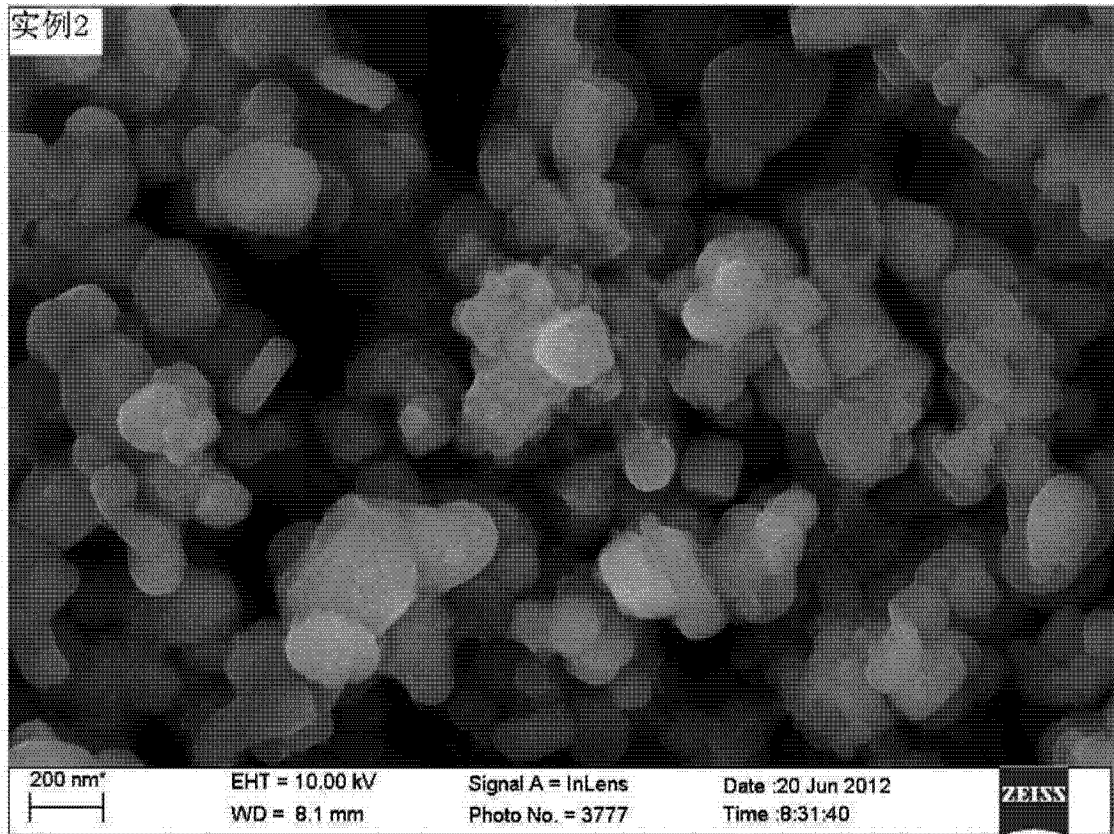


图 4

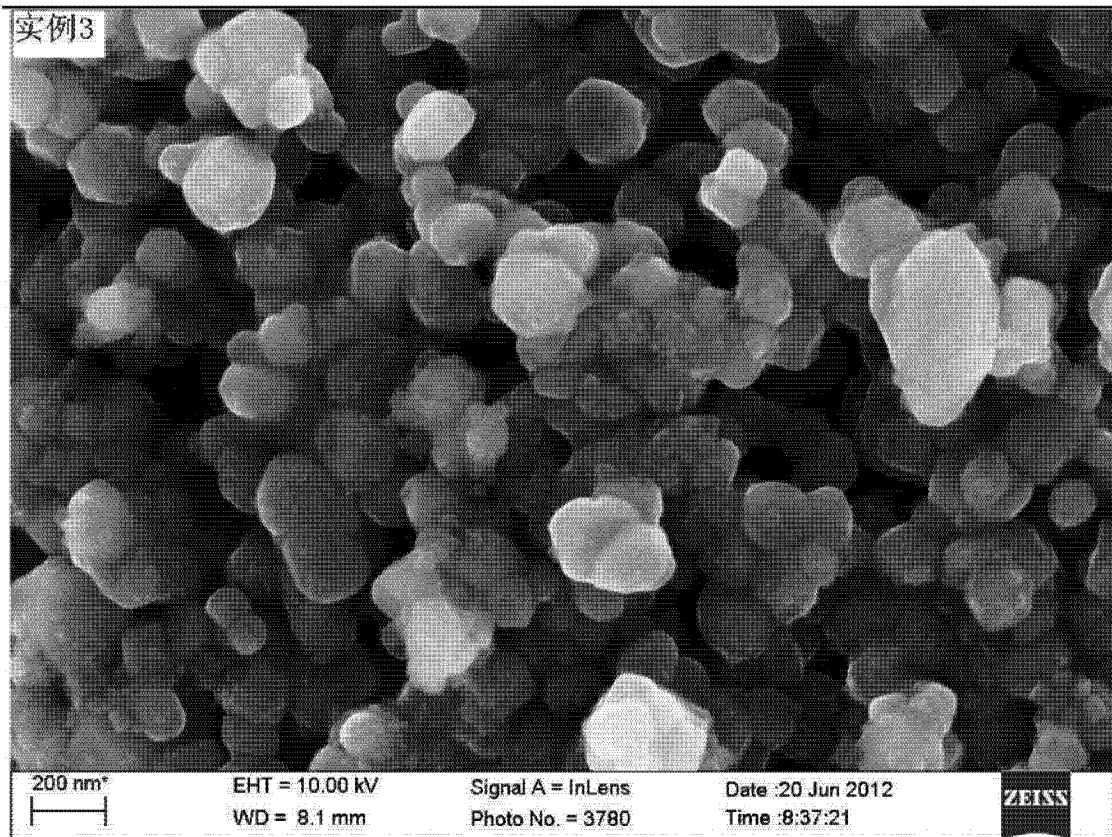


图 5

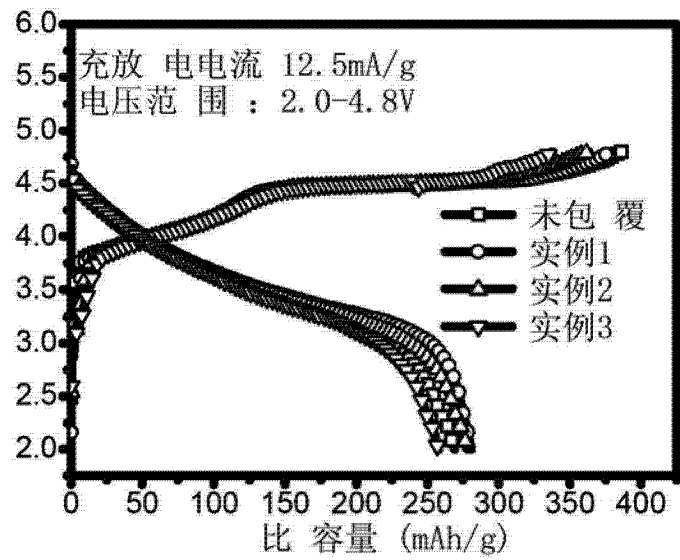


图 6

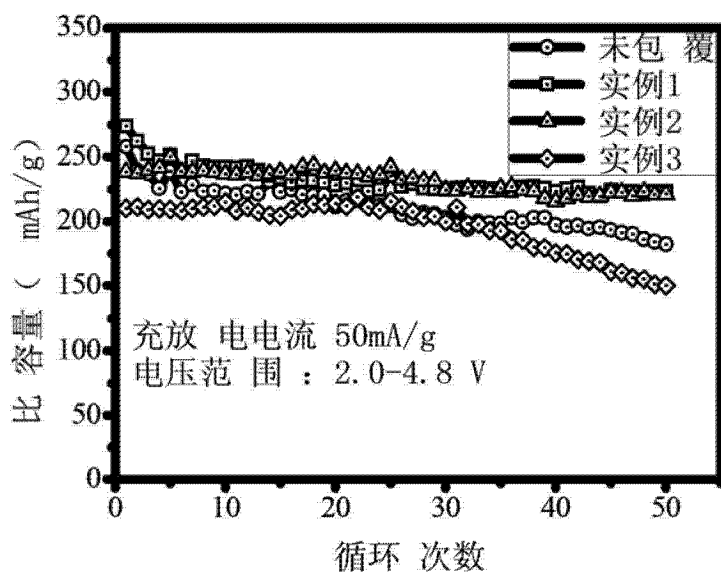


图 7

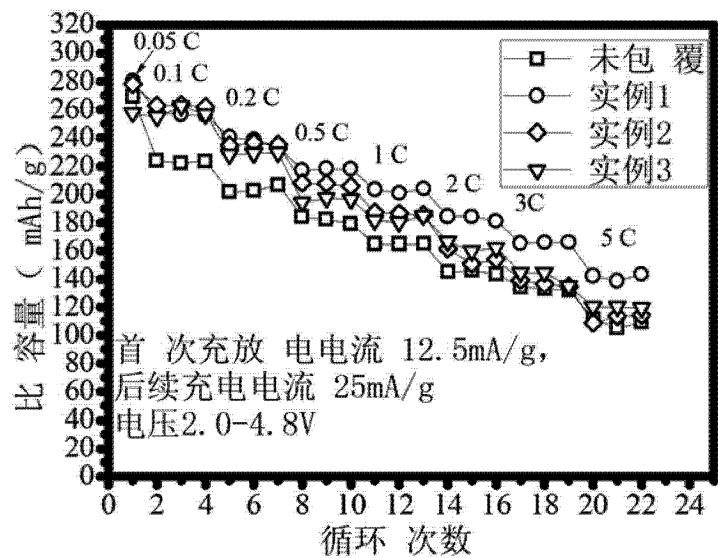


图 8