



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106602009 A

(43)申请公布日 2017.04.26

(21)申请号 201611127271.9

(22)申请日 2016.12.09

(71)申请人 江南大学

地址 214122 江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道1800号

(72)发明人 张海朗 唐婷

(74)专利代理机构 无锡市大为专利商标事务所 (普通合伙) 32104

代理人 曹祖良 张仕婷

(51) Int. Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

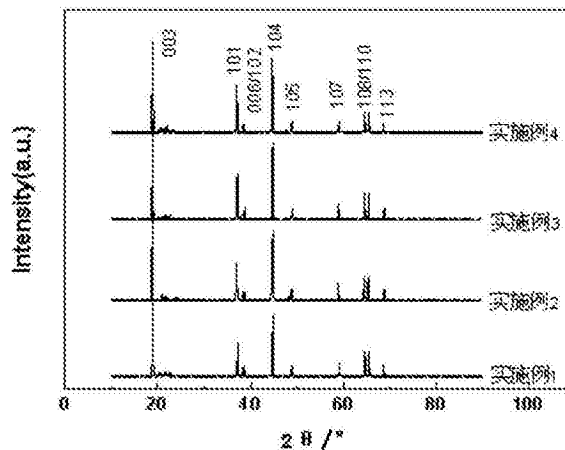
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

一种锂离子电池富锂正极改性材料及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种锂离子电池富锂正极改性材料及其制备方法,属于锂离子电池正极材料技术领域。其包括正极材料和三类金属氧化物包覆材料,包覆材料为TiO₂、MnO₂或Al₂O₃。采用溶胶-凝胶法水浴搅拌加热得到凝胶,干燥后得到干凝胶,在分别经过低温预烧结和高温煅烧,冷却研磨后得正极材料,然后将制备的正极材料与TiO₂和MnO₂包覆材料分散在去离子水中,恒温搅拌,而后静置、过滤、洗涤、干燥,经煅烧得到锂离子电池富锂正极改性材料。而Al₂O₃采用液相包覆法,将正极材料分散在九水合硝酸铝溶液中,恒温搅拌,静置、过滤、洗涤、干燥,煅烧后得到所需改性材料。本发明制备方法简便、易操作,制备得到的富锂正极改性材料的颗粒粒径分布均匀,结晶度高,包覆后材料倍率性能和循环性均得到明显提高。



1. 一种锂离子电池富锂正极改性材料,其特征是:包括正极材料和金属氧化物层,金属氧化物层包覆于正极材料的外层;

所述的正极材料为 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.55}\text{Co}_{0.1}]\text{O}_2$;所述包覆材料为 TiO_2 、 MnO_2 或 Al_2O_3 ,所述包覆材料 TiO_2 与正极材料质量比为1-5wt%,所述包覆材料 MnO_2 或 Al_2O_3 与正极材料质量比为1-5wt%。

2. 权利要求1所述锂离子电池富锂正极改性材料的制备方法,其特征是步骤如下:

(1) 混合:按照锂:镍:锰:钴的摩尔比为1.2~1.35:0.15~0.155:0.55~0.60:0.1~0.105取料,加入柠檬酸,所述镍盐、镍盐、锰盐和钴盐的总摩尔量与柠檬酸的摩尔比为1:1~1.15:1.55间;混合均匀之后,用氨水将混合溶液的pH调节至7~8;

(2) 加热:将步骤(1)所得溶液在70~90℃水浴搅拌加热,得到凝胶体;

(3) 干燥:将步骤(2)所得凝胶体于100~150℃下干燥18~30小时,得到干凝胶体;

(4) 前驱体的制备:将步骤(3)制备所得干凝胶体在400~600℃预烧结5~10小时,自然冷却至室温后研磨得到前驱体;

(5) 正极材料的制备:将步骤(4)所得前驱体粉末转入坩埚,置于800~1000℃下焙烧10~18小时,冷却后充分研磨得到正极材料;

(6) 改性:在步骤(5)制备所得的正极材料中加入1~5wt%的包覆材料 TiO_2 或 MnO_2 ,然后将混合物分散于6~10倍质量的溶剂中,在40~60℃下剧烈搅拌,使正极材料和包覆材料分散均匀,直至溶剂基本挥发,于70~100℃下干燥18~25小时,最后在400~600℃下烧结5~10小时即得锂离子电池富锂正极改性材料;

或在步骤(5)制备所得正极材料和1-5wt%的包覆材料 Al_2O_3 分散于6~10倍质量的,质量浓度1%~6%的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液中,在40~60℃下剧烈搅拌,使正极材料和包覆材料 Al_2O_3 分散均匀,直至溶剂基本挥发,于70~100℃下干燥18~25小时,最后在400~60℃下烧结5~10h即得锂离子电池富锂正极改性材料。

3. 如权利要求2所述锂离子电池富锂正极改性材料的制备方法,其特征是:所述锂盐中的锂源为 LiNO_3 、 CH_3COOLi 、 LiOH 中的一种或多种;镍盐中的镍源为 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 NiSO_4 中的一种或多种;钴盐中的钴源为 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 CoSO_4 中的一种或多种。

4. 如权利要求2所述锂离子电池富锂正极改性材料的制备方法,其特征是:步骤(6)所述溶剂为蒸馏水或乙醇。

一种锂离子电池富锂正极改性材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂离子电池富锂正极改性材料及其制备方法,属于锂离子电池正极材料技术领域。

背景技术

[0002] 锂离子电池作为绿色二次电池,因其比容量高、功率密度大、循环寿命长等特征而被广泛的应用于各类数码电子产品和通讯设备。随着其应用的不断普及和拓展,锂离子电池逐渐在电动汽车等大容量电池市场暂露头角,备受关注。就现在锂离子电池的发展进程而言,与迅速发展的锂离子电池负极材料和电解液相比,正极材发展相对缓慢;而就其大规模推广而言,正极材料在其成本与性能方面都占据了主导因素。因此,开发价格低廉、安全性性能优异的正极材料是促进锂离子电池商业化推广的关键。目前主要的正极材料包括:LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄、LiCoO₂/LiNiO₂/LiMn₂O₄的三元共熔体系以及高比容量的富锂固溶体体系。LiCoO₂电化学性能稳定,但实际容量不及理论的一半,且Co元素价格昂贵、有毒,导致成本高居不下;LiNiO₂比容量高,但合成条件极为苛刻;LiMn₂O₄中锰资源丰富,价格低廉,但循环过程中存在相变,循环稳定性差;三元共熔体系兼具了LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄三类材料的特点,存在明显的三元素协同效应,电化学性能优异,但该体系的比容量仍旧相对较低,难以满足电动汽车对高容量、高能量密度的发展需求。近年来,富锂固溶体正极材料因其比容量高、价格低的明显优势而成为研究热点。

[0003] 富锂正极材料的通式为 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMnO}_2$,该类材料具有不同于传统正极材料的充电机制。当充电电压高于4.5V时,富锂材料的充电曲线会在4.5V左右出现一个较长的脱锂脱氧平台,对应着Li₂MnO₃结构的活化,结构发生重组,形成更有序的层状结构,从而使得后续的放电过程中依然具有比较高的放电比容量。然而该类材料存在首次能量利用率低,不可逆容量损失大,大电流密度下倍率性能差的问题。

[0004] 针对目前富锂正极材料尚存的不足,可以通过表面包覆改性提高材料电化学性能,包覆的主要目的是在正极材料表面附着一层化学性质稳定的化合物,有效的抑制正极活性材料与电解液之间的副反应,在维持材料表面结构完整和稳定的同时也在一定程度上抑制了电解液的分解。与此同时,包覆还有利于提高材料电导率和离子传导率,使得包覆后材料电化学性能更优异。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服上述不足之处,提供一种锂离子电池富锂正极改性材料及其制备方法。

[0006] 按照本发明提供的技术方案,一种锂离子电池富锂正极改性材料,包括正极材料和金属氧化物层,金属氧化物层包覆于正极材料的外层;

所述的正极材料为Li [Li_{0.2}Ni_{0.15}Mn_{0.55}Co_{0.1}] O₂;所述包覆材料为TiO₂、MnO₂或Al₂O₃,所述包覆材料TiO₂与正极材料质量比为1-5wt%,所述包覆材料MnO₂或Al₂O₃与正极材料质量比

为1-5wt%。

[0007] 所述锂离子电池富锂正极改性材料的制备方法,步骤如下:

(1)混合:按照锂:镍:锰:钴的摩尔比为1.2~1.35:0.15~0.155:0.55~0.60:0.1~0.105取料,加入柠檬酸,所述镍盐、镍盐、锰盐和钴盐的总摩尔量与柠檬酸的摩尔比为1:1~1.15:1.55间;混合均匀之后,用氨水将混合溶液的pH调节至7~8;

(2)加热:将步骤(1)所得溶液在70~90℃水浴搅拌加热,得到凝胶体;

(3)干燥:将步骤(2)所得凝胶体于100~150℃下干燥18~30小时,得到干凝胶体;

(4)前驱体的制备:将步骤(3)制备所得干凝胶体在400~600℃预烧5~10小时,自然冷却至室温后研磨得到前驱体;

(5)正极材料的制备:将步骤(4)所得前驱体粉末转入坩埚,置于800~1000℃下焙烧10~18小时,冷却后充分研磨得到正极材料;

(6)改性:在步骤(5)制备所得的正极材料中加入1~5wt%的包覆材料TiO₂或MnO₂,然后将混合物分散于6~10倍质量的溶剂中,在40~60℃下剧烈搅拌,使正极材料和包覆材料分散均匀,直至溶剂基本挥发,于70~100℃下干燥18~25小时,最后在400~600℃下烧结5~10小时即得锂离子电池富锂正极改性材料;

或在步骤(5)制备所得正极材料和1-5wt%的包覆材料Al₂O₃分散于6~10倍质量的,质量浓度为1%~6%的Al(NO₃)₃·9H₂O溶液中,在40~60℃下剧烈搅拌,使正极材料和包覆材料Al₂O₃分散均匀,直至溶剂基本挥发,于70~100℃下干燥18~25小时,最后在400~600℃下烧结5~10h即得锂离子电池富锂正极改性材料。

[0008] 所述锂盐中的锂源为LiNO₃、CH₃COOLi、LiOH中的一种或多种;镍盐中的镍源为Ni(NO₃)₂、Ni(CH₃COO)₂、NiSO₄中的一种或多种;钴盐中的钴源为Co(NO₃)₂、Co(CH₃COO)₂、CoSO₄中的一种或多种。

[0009] 步骤(6)所述溶剂为蒸馏水或乙醇。

[0010] 本发明的有益效果:本发明制备方法工艺简单,易于操作,所得富锂正极材料纯度高、粒径小且分布均匀,颗粒分散度好。包覆材料的存在抑制了电解液对活性材料表面的腐蚀及界面副反应的发生,从而维持了材料界面的稳定性,减小了循环过程中的阻抗,Li⁺的扩散速率得到提高,同时保留了更多的锂空位及氧空位,从而确保了锂离子的顺利脱嵌,包覆改性提高了材料倍率性能和循环性能,降低了工艺成本,有利于推进商品化的进程。

附图说明

[0011] 图1为实施例1~4制备的正极材料的X-射线衍射图。

[0012] 图2为实施例1~4制备的正极材料的扫描电镜图。

[0013] 图3为实施例1~4制备的正极材料,常温时0.2C电流下的首次充放电曲线图,放电电压范围为2-4.8V。

[0014] 图4为实施例1~4制备的正极材料,常温时0.2C电流下的循环曲线图,充放电电压范围为2-4.8V。

[0015] 图5为实施例1~4制备的正极材料,在常温时在不同倍率下的循环曲线图,充放电电压范围为2-4.8V。

具体实施方式

[0016] 下面将结合具体附图及实施例对本发明作进一步的说明。

[0017] 实施例1 一种锂离子电池富锂正极材料为 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.55}\text{Co}_{0.1}]\text{O}_2$,包括如下步骤:

(1) 混合:按照化学计量比(1.26:0.15:0.55:0.1)称取分析纯的 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,分别溶于去离子水中,逐渐滴加柠檬酸溶液,柠檬酸溶液的加入量等于过渡金属离子的摩尔量之和,用浓氨水将混合溶液的PH值调节至7左右;

(2) 加热:将步骤(1)得到的混合溶液体系于80℃的水浴中加热搅拌以蒸发水分,逐渐得到凝胶体;

(3) 干燥:将步骤(2)得到的凝胶体于120℃鼓风干燥箱中烘24h,得到干凝胶;

(4) 前驱体的制备:将干燥的凝胶体进行预烧,预烧温度为500℃,预烧时间为6小时,得到前驱体;冷却至室温后研磨;

(5) 正极材料的制备:将研磨后的前驱体于900℃下进行高温煅烧,煅烧时间为12小时,充分冷后研磨,即得到正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.55}\text{Co}_{0.1}]\text{O}_2$ 。

[0018] 实施例2 一种表面包覆3wt% TiO_2 的锂离子电池富锂正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.55}\text{Co}_{0.1}]\text{O}_2$,包括如下步骤:

将实施例1制备好的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.55}\text{Co}_{0.1}]\text{O}_2$ 正极材料和质量分数比为3wt% TiO_2 分散至10倍质量的乙醇溶液中,40℃下加热搅拌,直至溶剂基本挥发完全,于80℃条件下干燥24小时,最后450℃煅烧6h即得到最终产物表面包覆3wt% TiO_2 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.55}\text{Co}_{0.1}]\text{O}_2$ 。

[0019] 实施例3 一种表面包覆3wt% MnO_2 的锂离子电池富锂正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.55}\text{Co}_{0.1}]\text{O}_2$,包括如下步骤:

将制备好的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.55}\text{Co}_{0.1}]\text{O}_2$ 正极材料和质量分数比分别为3wt% MnO_2 分散至6倍质量的乙醇溶液中,40℃下加热搅拌,直至溶剂基本挥发完全,于80℃条件下干燥24小时,最后450℃煅烧6h即得到最终产物表面包覆3wt% MnO_2 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.55}\text{Co}_{0.1}]\text{O}_2$ 。

[0020] 实施例4 一种表面包覆2wt% Al_2O_3 的锂离子电池富锂正极材料

$\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.55}\text{Co}_{0.1}]\text{O}_2$,包括如下步骤:

将制备好的正极材料和质量分数比为2wt% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 分散至乙醇溶液中,40℃下加热搅拌,直至溶剂基本挥发完全,于80℃条件下干燥24小时,最后450℃煅烧6h即得到最终产物表面分别包覆2wt% Al_2O_3 的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.55}\text{Co}_{0.1}]\text{O}_2$ 。

[0021] 应用实施例1

对实施例1-4所得材料分别进行XRD衍射测试,具体如图1所示;进行电镜扫描,具体如图2所示。

[0022] 由图1中实施例1~4的XRD衍射图谱可知,包覆后各材料具有明显的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 六方晶系层状结构,并没有出现归属于包覆层元素的杂质峰。

[0023] 由图2中实施例1~4的SEM图可以看出,未包覆材料粒径较小且分布均匀,颗粒表面平整光滑、轮廓清晰,而经过包覆改性后材料的颗粒表面出现独立存在或团聚在一块的

纳米小颗粒,导致材料颗粒有所增大,颗粒之间的轮廓变得不清晰,这表明TiO₂、MnO₂与Al₂O₃包覆材料均成功包覆于材料颗粒表面。

[0024] 将实施例1~4中合成的正极材料按照m(正极材料):m(乙炔黑):m(PVDF)=80:12:8的质量比混合研磨配成浓浆料(NMP为溶剂),采用Doctor Blade技术,均匀涂布于集流体铝箔上,80℃下烘干,3MPa碾压,制成 $\phi=14\text{mm}$ 的正极极片,经80℃真空干燥12小时后使用。

[0025] 以锂片为负极极片,1mol/L的LiPF₆溶液(EC+DMC+EMC体积比为1:1:1)为电解液,Celgard2325孔薄膜做隔膜,在充满氩气的手套箱中装配成实验室用扣式(CR2032)测试电池。采用Land测试充放电仪(武汉金诺公司)对组装好的实验电池进行充放电测试,充放电区间为2~4.8V。

[0026] 由于正极材料的合成过程中存在Li元素的挥发,造成Li含量的减少,从而导致材料晶体结构存在缺陷,因此锂盐的实际摩尔用量要过量5%。

[0027] 由图3实施例1~4的正极材料在2~4.8V和0.2C下的首次充放电曲线可知,包覆前后各材料的首次充电曲线均具有两个典型归属富锂正极材料的充电平台。当充电电压在4.5V以下是对应主体材料中过渡金属的氧化还原;当充电电压上升到4.5V以上时,出现一个较长且较平缓的4.5V平台,对应晶体深度脱锂并伴随晶格脱氧。包覆后4.5V平台依旧存在,说明包覆并没有改变材料的充放电机理。由图还可以看出,包覆后材料的放电比容量增大,首次库伦效率得到提高。

[0028] 图4为实施例1~4的正极材料在2-4.8V和0.2C下的循环性能图。实施例1中材料在0.2C电流密度下50个循环后容量由衰减为188.6mAh/g,容量保持率为86%,而3wt%-TiO₂、3wt%-MnO₂和2wt%-Al₂O₃在50个循环周期后容量分别衰减为:219.8mAh/g、213.8mAh/g和222.1mAh/g,容量保持率分别为:95%、91%和94%。说明包覆是提高材料循环性能的有效手段。包覆层的存在有效抑制了电极活性物质与电解液之间的副反应,保持了材料界面的完整和稳定性,从而提高材料的循环性能。

[0029] 图5为实施例1~4的正极材料在2-4.8V不同电流密度下的倍率性能图。实施例1、2、3、4的正极材料在0.2C下的首周放电比容量分别为:217.5mAh/g、230.7mAh/g、237.4mAh/g、234.5mAh/g,当倍率增大到1C时各材料的放电比容量分别为:143mAh/g、165.8mAh/g、171.6mAh/g、175.7mAh/g。由此可知,随倍率的不断增大,各材料的放电比容量均呈现不同程度的衰减,而相比于未包覆材料,包覆后材料在不同倍率下的容量衰减速率得到减缓,1C下仍保持较高的放电比容量。说明包覆可以改善材料的倍率性能。

[0030] 与未包覆的正极材料相比,本发明中实施例2~4中通过TiO₂、MnO₂或Al₂O₃包覆材料对正极材料进行包覆,使得正极材料的初始放电比容量得到提高,循环稳定性得到和倍率性能均得到改善,尤其是实施例4中制备的包覆2.0wt%Al₂O₃的Li [Li_{0.2}Ni_{0.15}Mn_{0.55}Co_{0.1}]O₂的综合性能效果最好。

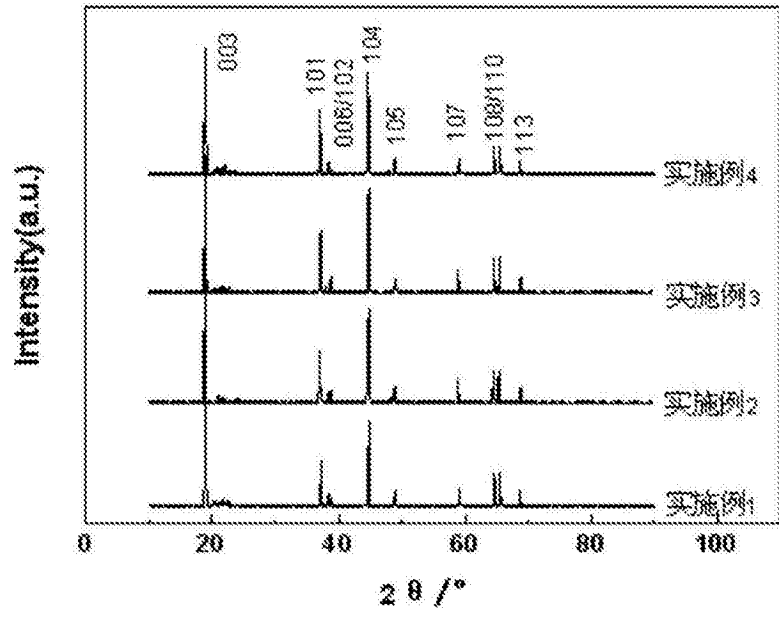


图1

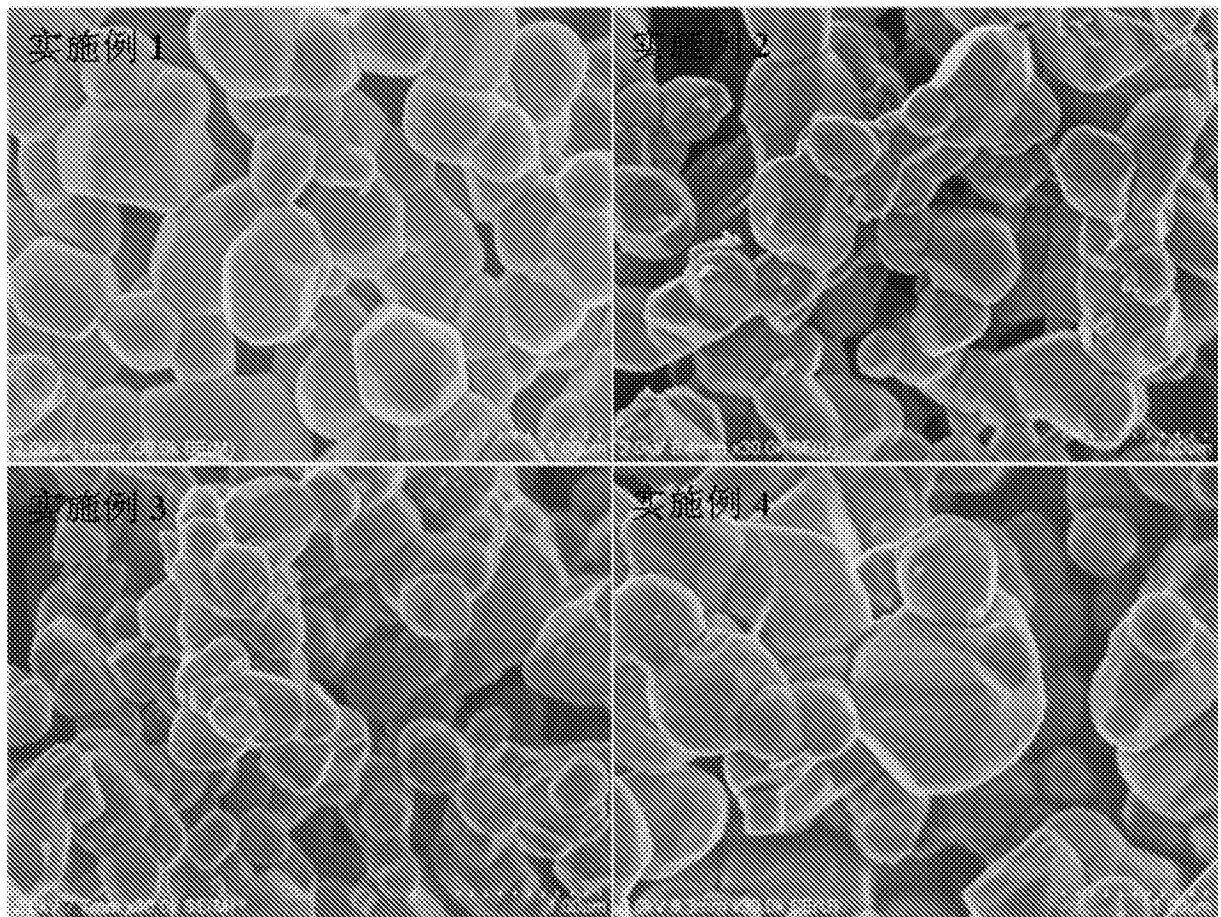


图2

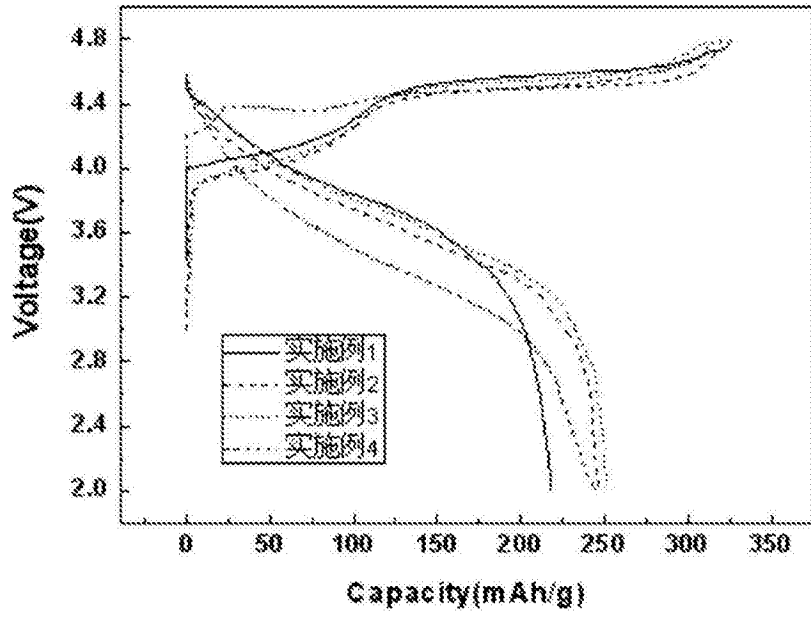


图3

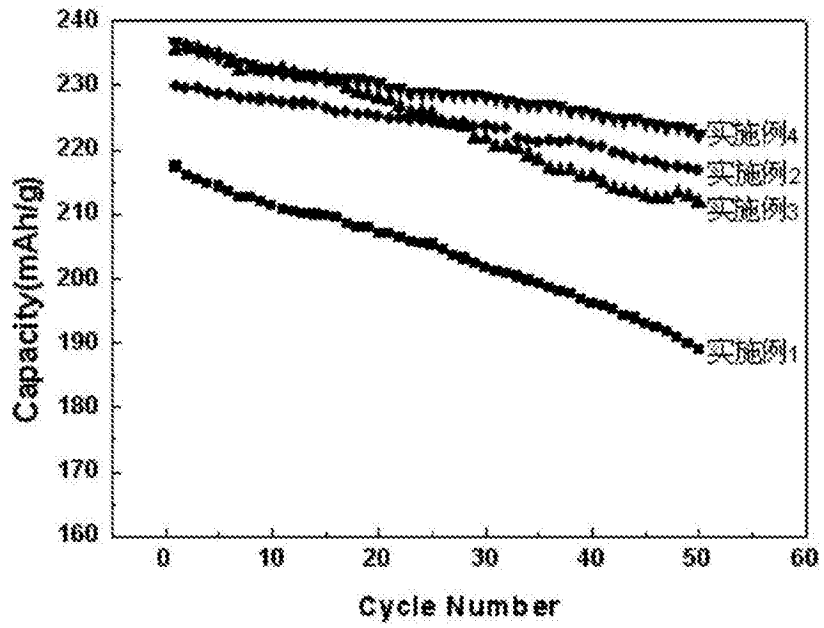


图4

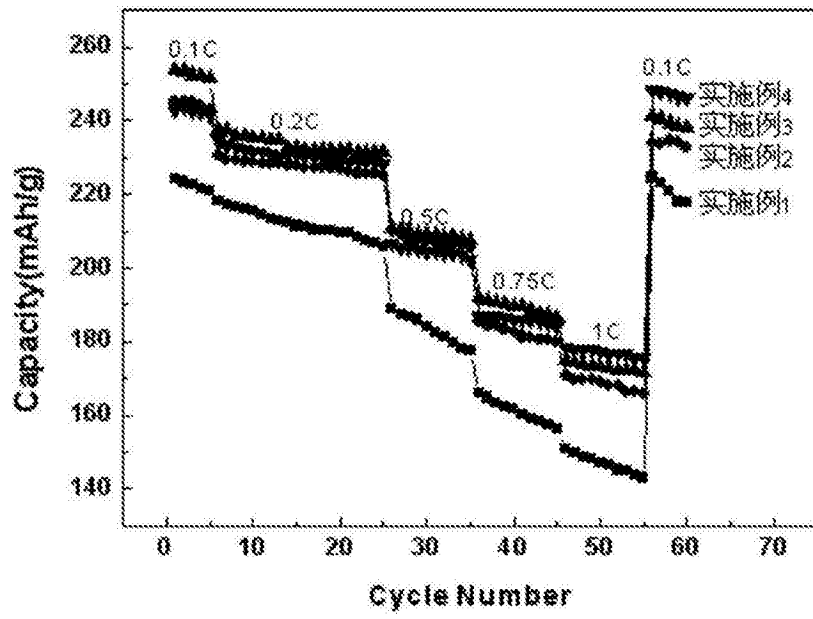


图5