



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103107337 A

(43) 申请公布日 2013.05.15

(21) 申请号 201210093715.7

(22) 申请日 2012.04.01

(71) 申请人 湖南大学

地址 410082 湖南省长沙市岳麓区麓山南路
1号

(72) 发明人 李秋红 杨婷 王太宏 陈立宝
朱建 李青

(51) Int. Cl.

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/42(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种提高锂离子电池正极材料循环稳定性的方法

(57) 摘要

一种提高锂离子电池正极材料循环稳定性的方法,它属于锂离子电池正极材料领域。其由正极材料及均匀致密包覆在表面的金属氧化物组成,所述的正极材料包括锰酸锂、硅酸锰锂、镍钴锰酸锂等,所述的金属氧化物主要为 Al_2O_3 、 ZnO 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 等。这些金属氧化物包覆层的存在,一方面,可以更好更快的传递锂离子,另一方面,在循环过程中,可阻止电解液与正极材料接触,进而防止正极材料溶解在电解液中,因而提高了正极材料的循环稳定性。本发明所涉及的制备工艺具有操作简单、成本低、效率高、易于实现规模化、产业化生产等优点。

1. 一种提高锂离子电池正极材料循环稳定性的方法,其特征在于,本材料由正极材料及均匀致密的金属氧化物包覆层组成,其中所述的金属氧化物包括 Al_2O_3 、 ZnO 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 等。

2. 如权利要求 1 所述的一种提高锂离子电池正极材料循环稳定性的方法,其特征在于,所述的金属氧化物包覆层所占的质量比为 0.1 ~ 5%。

3. 如权利要求 2 所述的一种提高锂离子电池正极材料循环稳定性的方法,其特征在于,所述的金属氧化物包覆层的厚度约为 3 ~ 100nm。

4. 如权利要求 3 所述的一种提高锂离子电池正极材料循环稳定性的方法,包括如下步骤:

(1) 将金属盐溶液或者金属氧化物与待包覆的正极材料在溶剂中混合或于研钵中研磨混合,制得前驱体;

(2) 将前驱体进行煅烧,即得所述的金属氧化物包覆的锂离子电池正极材料。

5. 如权利要求 4 所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述的正极材料为锰酸锂、镍钴锰酸锂、硅酸锰锂等含锰正极材料中的一种。

6. 如权利要求 4 所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述的金属盐为含金属 M 的硫酸盐、硝酸盐、氯化物或者有机盐中的一种,其中所述的 M 为 Al、Zn、Ti、Nb、Zr、Ta 中的一种。

7. 如权利要求 4 所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述的溶剂为去离子水、2-丙醇、乙醇、乙二醇中的一种。

8. 如权利要求 4 所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述的煅烧温度为 300 ~ 700°C,煅烧时间为 2 ~ 5h。

一种提高锂离子电池正极材料循环稳定性的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种提高锂离子电池正极材料循环稳定性的方法,属于锂离子电池正极材料领域。

技术背景

[0002] 随着社会的不断进步,人们对化学电源不断提出了质量轻、体积小、能量大、使用安全以及环境友好等一系列新要求。传统的化学电池已经远远不能满足这些要求了,因此研究开发能量密度高、使用寿命长、安全且无公害的新型化学电源已成为人们迫切的要求。二次锂离子电池是以嵌锂化合物作为正负极材料的新型高能电池,具有比能量高、电压高、自放电小、循环性能好和寿命长等一系列的优点,因此,近年来锂离子电池受到了科研工作者的极大关注。

[0003] 目前,锰酸锂、硅酸锰锂等被认为是最具发展潜力的动力锂离子电池正极材料,因为我国锰资源储量丰富、价格便宜且无毒无污染。并且锰酸锂、硅酸锰锂等作为锂离子电池正极材料,更具有易合成、电位高、安全性好等优点,因此,锰酸锂、硅酸锰锂等正极材料受到了科研工作者的广泛关注。但是锰酸锂、硅酸锰锂等作为锂离子电池正极材料仍存在很多问题,首先,在高电位时 Mn^{3+} 发生歧化反应从活性材料表面溶解,其次,在反复嵌脱锂过程中易发生结构畸变,造成容量迅速衰减,尤其是在较高温度时,容量衰减的现象更加突出,这些缺陷均限制了锰酸锂、硅酸锰锂等作为锂离子电池正极材料的进一步发展。若将一层均匀致密的金属氧化物包覆在其表面,一方面,金属氧化物包覆层能有效阻止正极材料与电解液接触,避免其发生反应,另一方面,氧化铝等金属氧化物作为锂离子导体能更快更好的传递锂离子,因此能有效解决上述问题,从而提高正极材料的循环稳定性。

[0004] 目前,已有学者和专家对如何提高锂离子电池正极材料的循环稳定性做了一定的研究,例如:徐宁等人在钴酸锂表面合成了快离子导体层,其组成成分为 $Li_{1+x}A_xB_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}-eN$;刘立君等人通过在锰酸锂作正极材料的锂离子电池电解液中加入脱酸剂除酸以及加入脱水剂除去脱酸产生的水分的方法来提高了锰酸锂的循环性能;卢世刚等人通过溶液超声清洗除去锰酸锂中常见主要杂质 Na、S 等元素的方法来提高了锰酸锂作为锂离子电池正极材料的循环稳定性。虽然上述方法使锂离子电池正极材料的循环稳定性有了一定的提高,但均未能实现商业化。

发明内容

[0005] 为了克服锰酸锂、硅酸锰锂等正极材料在高电位时电解液分解以及 Mn^{3+} 发生歧化反应从活性材料表面溶解,以致发生结构畸变,造成容量迅速衰减的不足,本发明提供了一种提高锂离子电池正极材料循环稳定性的方法,且金属氧化物包覆层的制备工艺具有操作简单、成本低、效率高、易于实现规模化、产业化生产的优点。

[0006] 一种提高锂离子电池正极材料循环稳定性的方法,由锰酸锂、镍钴锰酸锂、硅酸锰锂等正极材料及包覆在外层的金属氧化物构成。其中所述的金属氧化物主要为 Al_2O_3 、 ZnO 、

TiO₂、Nb₂O₅、ZrO₂、Ta₂O₅ 等。

[0007] 所述的金属氧化物包覆层所占质量比为 0.1 ~ 5%，其中最佳比例为 0.5 ~ 3%，因为包覆量过小时，改性效果不甚明显，而包覆量过大时，将降低正极材料的充放电比容量。

[0008] 所述的金属氧化物包覆层的厚度为 3 ~ 100nm。

[0009] 本发明还提供了一种提高锂离子电池正极材料循环稳定性的制备方法，其包括如下步骤：

[0010] (1) 将金属盐溶液或者金属氧化物与待包覆的正极材料在溶剂中混合或于研钵中研磨，制得前驱体；

[0011] 所述的正极材料为锰酸锂、镍钴锰酸锂、硅酸锰锂等中的一种；

[0012] 所述的金属盐为含金属 M 的硫酸盐、硝酸盐、氯化物或有机盐中的一种，其中所述的 M 为 Al、Zn、Nb、Zr、Ta 中的一种；

[0013] 所述的溶剂为去离子水、2-丙醇、乙醇、乙二醇中的一种；

[0014] (2) 将前驱体进行煅烧，煅烧时以 2 ~ 6℃ /min 升温速度升温到 300 ~ 700℃，保持 2 ~ 5h，自然冷却至室温后即得所述的金属氧化物包覆的锂离子电池正极材料。

[0015] 通过本发明的提高正极材料循环稳定性的制备方法改性后的正极材料表面形成了一层金属氧化物包覆层，其金属氧化物主要为 Al₂O₃、ZnO、TiO₂、Nb₂O₅、ZrO₂、Ta₂O₅ 等。此金属氧化物包覆层所占的质量比为 0.1 ~ 5%，且该包覆层均匀致密，厚度为 3 ~ 100nm。金属氧化物包覆层的制备过程中，不会影响原正极材料的粒度分布及形貌。

[0016] 本发明的制备方法步骤 (1) 中，制备前驱体时可以采用湿化学法、溶胶 - 凝胶法、原子层沉积法以及微波法。采用湿化学法及微波法时使用金属盐溶液，采用原子层沉积法时使用金属氧化物。

[0017] 湿化学法制备工艺：

[0018] 将正极材料分散于碳酸氢钠溶液中，在快速搅拌的情况下逐滴加入金属盐溶液，继续搅拌一定的时间后，洗涤干燥，制得前驱体。

[0019] 需要说明的是，湿化学法中常使用的是无机金属盐溶液。

[0020] 溶胶 - 凝胶法制备工艺：

[0021] 将金属盐溶于溶剂中，搅拌一定时间后将正极材料分散于其中并于干燥箱中干燥，制得前驱体。

[0022] 原子层沉积法制备工艺：

[0023] 将正极材料与金属氧化物于研钵中研磨，使其混合均匀，制得前驱体。

[0024] 微波法制备工艺：

[0025] 将正极材料分散于金属盐溶液中，放入微波反应器反应，制得前驱体。

[0026] 本发明所述的提高锂离子电池正极材料循环稳定性的制备方法，其所得的改性后的正极材料表面包覆了一层均匀致密的金属氧化物，该包覆层在充放电过程中能有效的阻止正极材料和电解液接触以及发生分解反应，从而有效的提高了锂离子电池正极材料循环稳定性。

附图说明

[0027] 图 1 为本发明的制备方法的机理图。

[0028] 其中：

[0029] 1- 正极材料, 2- 金属氢氧化物, 3- 金属氧化物。

[0030] 图 2 为本发明方法改性前、后的锰酸锂材料的扫描电镜照片。

具体实施方式

[0031] 实施例 1：

[0032] 称取 0.067gNaHCO₃、0.075gAl(NO₃)₃·9H₂O 分别溶于 10ml 去离子水中, 将 2g 锰酸锂颗粒分散于碳酸氢钠溶液中, 快速搅拌 10min, 然后将硝酸铝溶液在快速搅拌下逐滴加入上述悬浮液中, 继续搅拌 30min, 沉淀用去离子水洗涤 3 次并在 80℃干燥 5h, 得到前驱体。将前驱体置于马弗炉中, 以 3℃/min 的升温速度升至 300℃, 并在空气中保持 2h, 自然冷却至室温后即得氧化铝包覆的锰酸锂正极材料。

[0033] 实施例 2：

[0034] 称取 0.067gNaHCO₃、0.075gAl(NO₃)₃·9H₂O 分别溶于 10ml 去离子水中, 将 2g 已制备好的硅酸锰锂颗粒分散于碳酸氢钠溶液中, 快速搅拌 10min, 然后将硝酸铝溶液在快速搅拌下逐滴加入上述悬浮液中, 继续搅拌 30min, 沉淀用去离子水洗涤 3 次并在 80℃干燥 5h, 得到前驱体。将前驱体置于马弗炉中, 以 3℃/min 的升温速度升至 300℃, 并在空气中保持 2h, 自然冷却至室温后即得氧化铝包覆的硅酸锰锂正极材料。

[0035] 实施例 3：

[0036] 称取 0.067gNaHCO₃、0.075gAl(NO₃)₃·9H₂O 分别溶于 10ml 去离子水中, 将 2g 已制备好的镍钴锰酸锂颗粒分散于碳酸氢钠溶液中, 快速搅拌 10min, 然后将硝酸铝溶液在快速搅拌下逐滴加入上述悬浮液中, 继续搅拌 30min, 沉淀用去离子水洗涤 3 次并在 80℃干燥 5h, 得到前驱体。将前驱体置于马弗炉中, 以 3℃/min 的升温速度升至 300℃, 并在空气中保持 2h, 自然冷却至室温后即得氧化铝包覆的镍钴锰酸锂正极材料。

[0037] 实施例 4：

[0038] 称取 0.044gNaHCO₃、0.038gAl(NO₃)₃·9H₂O 分别溶于 10ml 去离子水中, 将 2g 锰酸锂颗粒分散于碳酸氢钠溶液中, 快速搅拌 10min, 然后将硝酸铝溶液在快速搅拌下逐滴加入上述悬浮液中, 继续搅拌 30min, 沉淀用去离子水洗涤 3 次并在 80℃干燥 5h, 得到前驱体。将前驱体置于马弗炉中, 以 3℃/min 的升温速度升至 300℃, 并在空气中保持 2h, 自然冷却至室温后即得氧化铝包覆的锰酸锂正极材料。

[0039] 实施例 5：

[0040] 称取 0.06g 异丙醇铝溶于 15ml 乙醇溶液中, 将 2g 锰酸锂颗粒分散于上述溶液中, 快速搅拌 15min, 并于 150℃烘箱中干燥 12h 形成前驱体, 最后, 将所得前驱体置于马弗炉中, 以 5℃/min 的升温速度升至 700℃, 并在空气中保持 3h, 自然冷却至室温后即得氧化铝包覆的锰酸锂正极材料。

[0041] 实施例 6：

[0042] 称取 0.1g 异丙醇铝溶于 20ml 乙醇溶液中, 将 2g 已制备好的硅酸锰锂颗粒分散于上述溶液中, 快速搅拌 20min, 并于 150℃烘箱中干燥 12h 形成前驱体, 最后, 将所得前驱体置于马弗炉中, 以 5℃/min 的升温速度升至 700℃, 并在空气中保持 3h, 自然冷却至室温后

即得氧化铝包覆的硅酸锰锂正极材料。

[0043] 实施例 7：

[0044] 分别称取 2g 锰酸锂、0.1g 氧化铝，并将其混合后置于马弗炉中，以 5℃/min 的升温速度升至 700℃，并在空气中保持 5h，待其自然冷却至室温后，将所得的产物分散于去离子水中，并快速搅拌 30min，最后用去离子水和乙醇洗涤 3 次，并于 130℃ 烘箱中干燥 12h 即得氧化铝包覆的锰酸锂正极材料。

[0045] 实施例 8：

[0046] 称取 0.07g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 、0.025g 碳酸氢钠分别溶于 10ml 去离子水中，将 2g 锰酸锂颗粒分散于碳酸氢钠溶液中，快速搅拌 10min，然后将硫酸锌溶液在快速搅拌下逐滴加入上述悬浮液中，继续搅拌 30min，沉淀用去离子水洗涤 3 次并在 80℃ 干燥 5h，得到前驱体。将前驱体置于马弗炉中，3℃/min 的升温速度升至 300℃，并在空气中保持 2h，自然冷却至室温后即得氧化锌包覆的锰酸锂正极材料。

[0047] 实施例 9：

[0048] 称取 0.035g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 、0.013g 碳酸氢钠分别溶于 10ml 去离子水中，将 2g 锰酸锂颗粒分散于碳酸氢钠溶液中，快速搅拌 10min，然后将硫酸锌溶液在快速搅拌下逐滴加入上述悬浮液中，继续搅拌 30min，沉淀用去离子水洗涤 3 次并在 80℃ 干燥 5h，得到前驱体。将前驱体置于马弗炉中，3℃/min 的升温速度升至 300℃，并在空气中保持 2h，自然冷却至室温后即得氧化锌包覆的锰酸锂正极材料。

[0049] 实施例 10：

[0050] 称取 0.04g 异丙醇钛溶于 20ml 去离子水中，将 2g 锰酸锂颗粒分散于上述溶液中，快速搅拌 30min，沉淀用去离子水洗涤 3 次并于 80℃ 干燥 6h，得到前驱体。将前驱体置于马弗炉中，4℃/min 的升温速度升到 500℃，并在空气中保持 2h，自然冷却至室温后记得氧化钛包覆的锰酸锂正极材料。

[0051] 实施例 11：

[0052] 称取 0.075g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 溶于 30ml 去离子水中，然后将 2g 锰酸锂颗粒分散于硝酸铝溶液中，快速搅拌 5min，然后将其置于微波反应器中，调节反应速率，使其 10min 达到 90℃，并保持 3min 后自然冷却至室温，将沉淀用去离子水洗涤 3 次并在 80℃ 干燥 5h，得到前驱体。将前驱体置于马弗炉中，以 3℃/min 的升温速度升至 600℃，并在空气中保持 2h，自然冷却至室温后即得氧化铝包覆的锰酸锂正极材料。

[0053] 实施例 12：

[0054] 称取 0.07g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 溶于 30ml 去离子水中，然后将 2g 锰酸锂颗粒分散于硫酸锌溶液中，快速搅拌 5min，然后将其置于微波反应器中，调节反应速率，使其 10min 达到 90℃，并保持 3min 后自然冷却至室温，将沉淀用去离子水洗涤 3 次并在 80℃ 干燥 5h，得到前驱体。将前驱体置于马弗炉中，以 3℃/min 的升温速度升至 600℃，并在空气中保持 2h，自然冷却至室温后即得氧化锌包覆的锰酸锂正极材料。

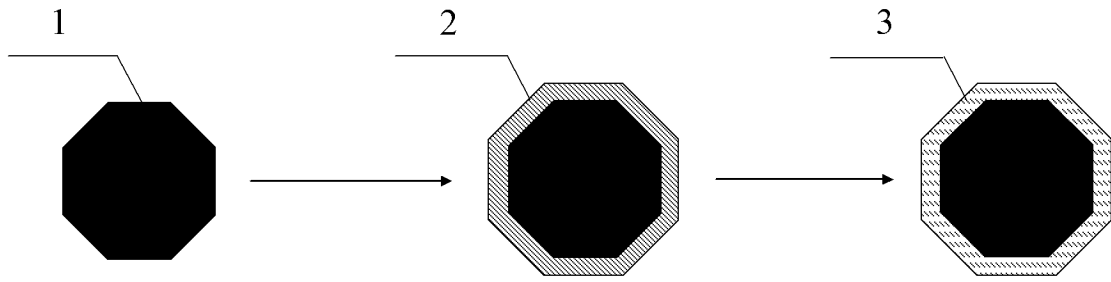


图 1

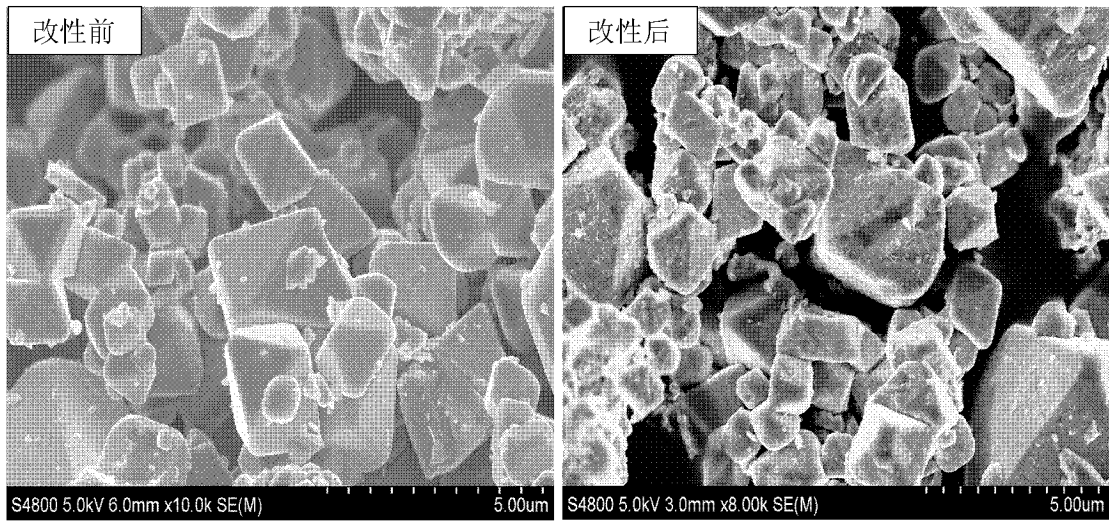


图 2