



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106784655 B

(45)授权公告日 2019.02.15

(21)申请号 201611068574.8

H01M 10/0525(2010.01)

(22)申请日 2016.11.29

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

CN 105244494 A,2016.01.13,

申请公布号 CN 106784655 A

CN 103872325 A,2014.06.18,

(43)申请公布日 2017.05.31

审查员 贾小丽

(73)专利权人 北京科技大学

地址 100083 北京市海淀区学院路30号

(72)发明人 李建玲 李继广 丁飞翔 徐国峰

(74)专利代理机构 北京市广友专利事务所有限
责任公司 11237

代理人 张仲波

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

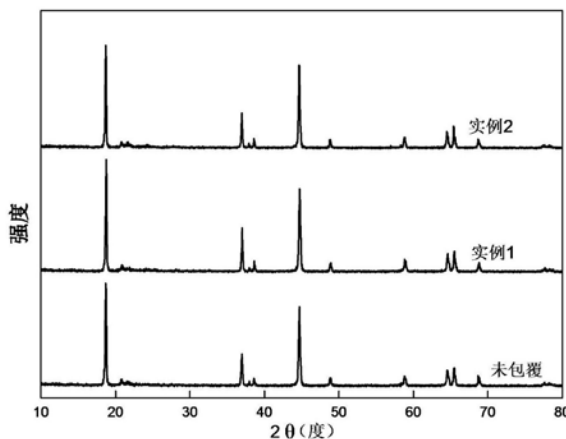
权利要求书2页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

一种改善富锂锰基正极材料性能的包覆改
性方法

(57)摘要

一种改善富锂锰基正极材料性能的包覆改
性方法。材料内部为富锂锰基正极材料,材料表
层是磷酸镧,同时包覆过程中会有过渡金属离
子、磷酸根和镧离子的相互迁移,在界面产生一
种既导离子又导电子的新相,其中所述的富锂
锰基材料为 $Li[Li_xMn_{1-x-y}M_y]O_2$ 。具体方法是
将富锂锰基材料超声分散在二次水或有机溶液
中,形成分散均匀悬浊液,再将镧酸盐溶于悬
浊液中,然后加入磷酸或磷酸盐,使磷酸根离
子和镧离子在富锂锰基材料表面发生沉淀反
应,产生初始的包覆层,获得含有初始包覆层
的浆料,最后将获得的浆料干燥后煅烧处理,即
得到含有磷酸镧包覆层的富锂锰基正极复合粉
体材料;本发明所制备的含有磷酸镧包覆层的
富锂锰基复合材料成本低、容量高、首次效率
高、电压降小、稳定性和倍率性能好。



1. 一种改善富锂锰基正极材料性能的包覆改性方法,其特征在于:材料内部为富锂锰基正极材料,材料表层是磷酸锆,所述的富锂锰基正极材料为 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y]\text{O}_2$,其中M为可替代元素,替代元素是Ni、Co、Fe、Al中的至少一种, $0 < x < 0.4$, $0 < y \leq 0.54$;包覆改性步骤如下:

(1) 将富锂锰基正极材料超声分散在二次水或有机溶剂中,形成分散均匀悬浊液;

(2) 将可溶于二次水或者有机溶剂的锆盐溶于步骤(1)的悬浊液中;

(3) 向步骤(2)中的悬浊液中加入磷酸或磷酸盐,使磷酸根离子和锆离子在富锂锰基正极材料表面发生沉淀反应,产生初始的包覆层,获得含有初始包覆层的浆料;

(4) 将步骤(3)中获得的浆料干燥后煅烧处理,即得到含有磷酸锆包覆层的富锂锰基正极材料。

2. 根据权利要求1所述的改善富锂锰基正极材料性能的包覆改性方法,其特征在于,所述的有机溶剂为乙醇、丙酮、甲醇溶剂中的一种。

3. 根据权利要求1所述的改善富锂锰基正极材料性能的包覆改性方法,其特征在于,所述的锆盐为氯化锆、硝酸锆。

4. 根据权利要求1所述的改善富锂锰基正极材料性能的包覆改性方法,其特征在于,所述的磷酸盐为 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的改善富锂锰基正极材料性能的包覆改性方法,其特征在于具体步骤如下:

(1) 配制混合料:按照分子式为 $\text{Li}[\text{Li}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_x]\text{O}_2$ 的比例,将理论计算比为 $\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_x$ 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研磨、搅拌至均匀,得到元素组成为 $\text{Li}[\text{Li}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_x]\text{O}_2$ 的混合物前驱体;

(2) 煅烧制度:将步骤(1)所得的元素组成为 $\text{Li}[\text{Li}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_x]\text{O}_2$ 的混合物前驱体以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度,在 400°C 保温6h,然后以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度在 $600\text{--}1000^\circ\text{C}$ 下恒温烧结9-25h,反应完全后,得到富锂锰基正极材料的纳米颗粒;

(3) 取一定量的富锂锰基正极材料纳米颗粒放入二次水或者有机溶剂中,超声分散10至60min,形成富锂锰基正极材料的悬浊液;

(4) 按照磷酸锆/ $\text{Li}[\text{Li}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_x]\text{O}_2$ 的质量比为0.01%-10%,向步骤(3)形成的悬浊液中加入相应量的锆硝酸盐,继续超声10-60min,形成溶有硝酸盐的富锂锰基正极材料的悬浊液;

(5) 将步骤(4)中的悬浊液置于恒温、均匀搅拌的条件下,根据反应的摩尔比,配制相应的质量的磷酸或者磷酸盐的水溶液或者磷酸或者磷酸盐的有机溶液,逐滴加入到步骤(4)中的悬浊液中,待滴加完成后,将沉淀物陈化0.5h至10h,形成磷酸锆包覆的富锂锰基层状正极材料的浆料;

(6) 将步骤(5)所获得的磷酸锆包覆的富锂锰基层状正极材料的浆料用水或者用步骤(3)中对应的有机溶剂进行真空抽滤、洗涤后, 100°C 真空干燥12-24h,然后置于马弗炉在 $80\text{--}500^\circ\text{C}$ 下保温2-24h,得到含有磷酸锆包覆层的富锂锰基正极材料。

6. 根据权利要求1或5所述的改善富锂锰基正极材料的性能的包覆改性方法,其特征在于,包覆改性后的富锂锰基正极材料应用到锂离子电池中,锂离子电池的性能室温下,充放电电压范围为2.0-4.8V,充放电电流为25mAh/g,首圈放电比容量为260mAh/g以上,首圈库伦

效率在83%以上。

一种改善富锂锰基正极材料性能的包覆改性方法

技术领域：

[0001] 本发明涉及一种改善富锂锰基材料性能的改性方法，属于锂离子电池领域。

背景技术：

[0002] 随着便携设备和可穿戴设备的飞速发展，人们对高比容量储能设备的要求越来越高。锂离子电池作为电子设备的主要能量储存和输出系统，高比容量、循环性能好、安全性高是对其的基本要求。而锂电池的这些性能很大程度上取决于电极材料和电解质，其中负极材料的研发，已经使其比容量、循环性能和倍率性能达到一个较高的水平，因此正极材料为了制约材料的比容量进一步提升的关键性因素。

[0003] 传统的正极材料中， LiCoO_2 容量低、有毒、成本高； LiNiO_2 对合成条件要求苛刻，离子易混排导致可逆性差；而价格相对低廉的 LiFePO_4 虽然安全性较好，但由于电子电导率较差，实际放电比容量仅有 160mAh/g ；制备成本相对较低的 LiMn_2O_4 虽然有着较高的充放电平台，但其容量较低，并且循环过程中会发生材料结构的破坏而导致循环衰减严重。这些传统的锂离子电池正极材料已经很难满足当前电子产品对高比容量、高能量密度的需求。

[0004] 而富锂锰基正极材料的成功合成，使其以较高的比容量（ $200\text{--}310\text{mAh/g}$ ）、较好的循环能力等优点快速吸引了全球学者的关注。但是富锂锰基正极材料同样存在着首次库伦效率偏低、循环过程容量衰减现象以及较差的倍率性能等问题，其中最有效的方法就是采用掺杂和包覆来改善这种情况的发生。

[0005] 包覆方法一般是采用一种或多种惰性物质或者导电性物质，在原始材料的表面形成包覆层，来保护原始材料的表面免受电解液的侵蚀，减少电极/电解液界面阻抗，也可达到抑制富锂锰基正极材料在循环过程中的氧流失以及晶相转变的作用，因此采用包覆来对富锂锰基正极材料进行改性处理会对材料的首次充放电效率、循环稳定性以及倍率性能的提高产生有利作用。

[0006] 而选取合适的包覆材料对富锂锰基正极材料的电化学性能提高显得尤为重要。前人卢世华、庄卫东等人分别采用磷酸铁（专利申请号：201210585802.2）以及氧化铝、氧化铈、氧化钆、磷酸铝、磷酸镍、磷酸锰（专利申请号：201210194840.7）材料进行包覆，取得了较好的效果，然而却无人关注磷酸镧包覆对材料产生的影响。本发明重点研究了用磷酸镧来包覆富锂锰基材料这种改性方法来解决这种材料存在的电压降和首圈库伦效率的问题。因为磷酸镧中含有较大半径的稀土金属离子，同时含有离子电导率较好的磷酸根离子，在采用液相法包覆的过程中还可实现正负离子对表层的双重掺杂，在界面产生新的相，从而实现镧离子和磷酸根离子占据富锂锰基材料的晶体结构中间隙四面体的位置，从而减少过渡金属离子的迁移，进一步阻止了电压降的产生。而且还可以起到减少电解液与电极界面的直接接触，稳定了电极材料表层的结构，降低了在循环过程中产生的电化学阻抗等作用。

发明内容：

[0007] 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正极材料的首次库伦效率低下、倍率性能差以及循环过程中容量衰减等问题，提出了一种高比容量、高首次库伦效率、电压降小、良好稳定性和倍率性能的正极材料，这种材料是基于含有磷酸锆包覆层的富锂锰基正极材料实现的。

[0008] 本发明解决所述的技术问题所采用的技术途径包括如下步骤：

[0009] 一种改善富锂锰基正极材料性能的包覆改性方法，其特征在于：材料内部为富锂锰基正极材料，材料表层是磷酸锆，所述的富锂锰基正极材料为 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y]\text{O}_2$ ，其中M为可替代元素，替代元素是Ni、Co、Fe、Al中的至少一种，($0 < x < 0.4, 0 < y \leq 0.54$)；包覆改性步骤如下：

[0010] (1) 将富锂锰基材料超声分散在二次水或有机溶液中，形成分散均匀悬浊液；

[0011] (2) 将可溶于二次水或者有机溶液的锆酸盐溶于步骤(1)的悬浊液中；

[0012] (3) 向步骤(2)中的悬浊液中加入磷酸或磷酸盐，使磷酸根离子和锆离子在富锂锰基材料表面发生沉淀反应，产生初始的包覆层，获得含有初始包覆层的浆料；

[0013] (4) 将步骤(3)中获得的浆料干燥后煅烧处理，即得到含有磷酸锆包覆层的富锂锰基正极复合粉体材料。

[0014] 其中所述有机溶液为乙醇、丙酮、甲醇溶剂中的一种。所述的锆酸盐为氯化锆、硝酸锆。所述的磷酸盐为 H_3PO_4 ， $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ， $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 中的至少一种。

[0015] 上述改善富锂锰基正极材料性能的包覆改性方法，具体步骤如下：

[0016] (1) 配制混合料：按照分子式为 $\text{Li}[\text{Li}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_x]\text{O}_2$ 的比例，将理论计算比为 $(\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_x)$ 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研磨、搅拌至均匀，得到元素组成为 $\text{Li}[\text{Li}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_x]\text{O}_2$ 的混合物；

[0017] (2) 煅烧制度：将步骤(1)所得的元素组成为 $\text{Li}[\text{Li}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_x]\text{O}_2$ 的混合物以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度，在 400°C 保温6h，然后以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度在 $600\text{--}1000^\circ\text{C}$ 下恒温烧结9-25h，反应完全后，得到富锂锰基正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_x]\text{O}_2$ 的纳米颗粒；

[0018] (3) 取一定量的富锂锰基正极材料纳米颗粒放入二次水或者其他有机溶剂中，超声分散10至60min，形成富锂锰基正极材料的悬浊液；

[0019] (4) 按照锆酸盐/ $\text{Li}[\text{Li}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_x]\text{O}_2$ 的质量比为0.01%–10%，向步骤(3)形成的悬浊液中加入相应量的锆硝酸盐，继续超声10–60min，形成溶有硝酸盐的富锂锰基材料的悬浊液；

[0020] (5) 将步骤(4)中的悬浊液置于恒温、均匀搅拌的条件下，根据反应的摩尔比，配制相应的质量的磷酸或者磷酸盐的水溶液或者有机溶液，逐滴加入到步骤(4)中的悬浊液中，待滴加完成后，将沉淀物陈化0.5h至10h；

[0021] (6) 将步骤(4)所获得的锆磷酸盐包覆的富锂锰基层状正极材料的浆料用水或者用步骤(3)中对应的有机溶剂进行真空抽滤、洗涤后， 100°C 真空干燥12–24h中，然后置于马弗炉在 $80\text{--}500^\circ\text{C}$ 下保温2–24h，得到含有磷酸锆包覆层的富锂锰基正极材料。

[0022] 一种锂离子二次电池的正极，其特征在于包含电解液，隔膜，负极和正极，正极使用了上述的含有磷酸锆包覆层的富锂锰基正极材料。

[0023] 包覆改性后的富锂锰基正极材料应用到锂离子电池中，锂离子电池的性能室温

下,充放电电压范围为2.0-4.8V,充放电电流为25mA/g,首圈放电比容量为260mAh/g以上,首圈库伦效率在83%以上。

[0024] 本发明所制备的含有磷酸镧包覆层的富锂锰基复合材料具有容量高、首次效率高、电压降小、稳定性和倍率性能好等优势。其材料中含有较大比例Mn元素,成本较低,适用于电动汽车、3C产品等的电池应用。

附图说明

[0025] 图1为实施例1,2合成的含有磷酸镧包覆层的富锂锰基正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_x]\text{O}_2$ 及包覆前原材料的XRD图谱(附带包覆物NAF的XRD图谱);

[0026] 图2为实施例1中获得的含有磷酸镧包覆层的富锂锰基正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_x]\text{O}_2$ 的HRTEM图谱;

[0027] 图3为实施例1,2含有磷酸镧包覆层的富锂锰基正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_x]\text{O}_2$ 以及包覆前原材料的扣电首圈充放电曲线对比图;

[0028] 图4为实施例1,2含有磷酸镧包覆层的富锂锰基正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_x]\text{O}_2$ 以及包覆前原材料的扣电循环性能对比图;

[0029] 图5为实施例1,2含有磷酸镧包覆层的富锂锰基正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_x]\text{O}_2$ 以及包覆前原材料的扣电倍率性能对比图;

[0030] 图6为实施例1,2含有磷酸镧包覆层的富锂锰基正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_x]\text{O}_2$ 以及包覆前原材料的扣电电压降对比图;

[0031] 表1为实施例1,2含有磷酸镧包覆层的富锂锰基正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_x]\text{O}_2$ 以及包覆前原材料的扣电首圈充放电比容量对比数据。

具体实施方式

[0032] 以下结合实施例对本发明做进一步详细说明。

[0033] 实施例1

[0034] 本实施例之含有磷酸镧包覆层的富锂锰基正极材料,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磷酸镧;在实例中,包覆量为 $\text{PrPO}_4/\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ 的质量比为3%。

[0035] 其制备方法是:

[0036] (1) 配制混合料:按分子式为 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ 的原子比例,将摩尔比为 $\text{Mn}:\text{Ni}:\text{Co}=54:13:13$ 的氢氧化物前驱体5g和3.65g的分析纯级的 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$,加入到球磨机的混料罐中,研磨混合均匀后,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;

[0037] (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 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率在 400°C 下保温6h,同样的升温速率升温到 900°C 保温20h,反应完全后,将烧结产品用液氮淬火冷却,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。

[0038] (3) 按稀土磷酸盐/ $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ 的质量比=3%,称取55.32mg的 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$,配制成20ml的 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 溶液,称取1g的步骤(2)过筛后的正极材料加入其中,超声分散10-60min后持续搅拌,得 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 与富锂锰基层状正极材料的悬浊液;

[0039] (4) 配制0.02mol/L的 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 水溶液逐滴加入到步骤(3)中所述 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 与富锂锰基正极材料的悬浊液中,恒温、搅拌均匀,得到 PrPO_4 包覆的富锂锰基层状锂离子电池正极材料的浆料;

[0040] (5) 将步骤(4)所得 PrPO_4 包覆的富锂锰基层状锂离子电池正极材料的浆料用二次水过滤洗涤,真空干燥后,置于马弗炉中,在 400°C 下保温5h,即得到含有磷酸镨包覆层的富锂锰基正极材料。

[0041] 实例2中,除与步骤(2)中 $\text{PrPO}_4/\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ 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 $\text{PrPO}_4/\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2 = 5\%$,

[0042] XRD图谱分析

[0043] 对实施例中所含含有磷酸镨包覆层的富锂锰基正极材料及步骤(2)所得锰基层状正极材料进行XRD图谱分析,其结果如图1所示,实施例中所含的含有磷酸镨包覆层的富锂锰基正极材料与步骤(2)所得富锂锰基正极材料均是纯相的层状结构,结晶完整,包覆后并没有对材料的晶型产生影响,见图1。

[0044] 透射电镜(TEM)测试

[0045] 对实施例中所含含有磷酸镨包覆层的富锂锰基正极材料进行电化学性能评估透射电镜(TEM)测试,结果在表层发现了有5-8nm厚度的磷酸镨的包覆层,因而说明磷酸镨成功包覆在富锂锰基材料的表面,见图2。

[0046] 电化学性能测试

[0047] 将实施例中所含的含有磷酸镨包覆层的富锂锰基正极材料及步骤(2)所得的富锂锰基正极材料组装成CR2032型号扣式电池,负极为金属锂片,电解液使用深圳新宙邦科技股份有限公司的耐高压电解液。首先按照正极活性材料:PVDF(粘结剂):SP(导电碳黑) = 75:10:15的比例将物料混合,然后将其均匀涂布在集流体铝箔上,经真空烘干、切片后制成直径为12mm的正极片,然后在充满氩气手套箱中组装扣式电池。扣式电池首次的充放电循环采用电流密度为 12.5mA/g ,充放电的电压范围为 $2.0\text{--}4.8\text{V}$ 。其循环寿命测试采用在同样电压范围内采用 25mA/g 进行充电,以 125mA/g 的电流密度下进行放电;倍率性能的测试是先采用较小的 12.5mA/g 的电流密度首次循环活化,随后以 25mA/g 的充电电流密度充电,以不同的放电倍率下放电。所有电化学性能测试均在室温下进行。由电化学性能测试结果可知,含有磷酸镨包覆层的富锂锰基正极材料的首次的充放电效率、循环稳定性、倍率性能都有着较明显的提高(见表1以及图3、图4、图5),电压降也得到了明显的抑制(见图6)。

[0048] 表1

	充电总比容量 / ($\text{mA}\cdot\text{h/g}$)	放电总比容量 / ($\text{mA}\cdot\text{h/g}$)	首次库伦效率/%
[0049] 未包覆样品	360	272.5	75.7
实例 1	321	270	84.1
实例 2	329.1	266.7	81

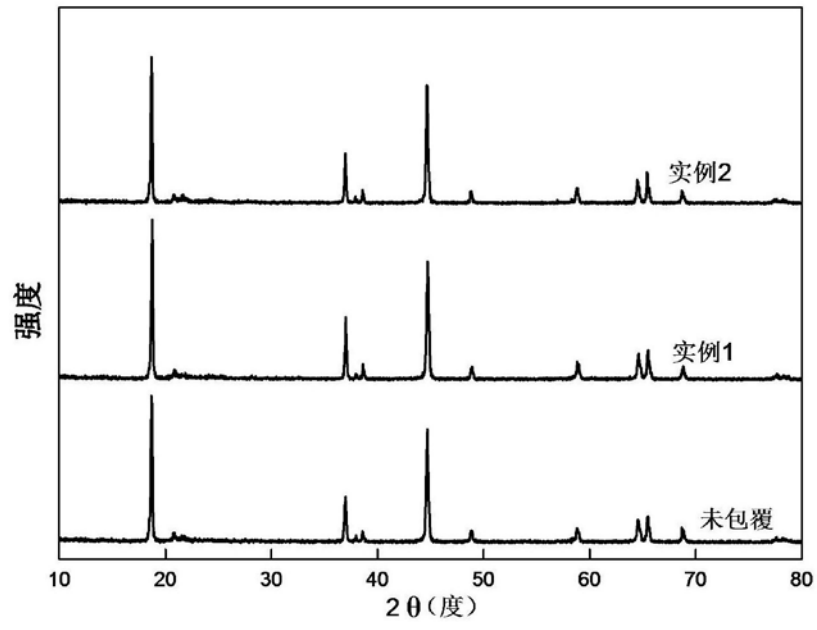


图1

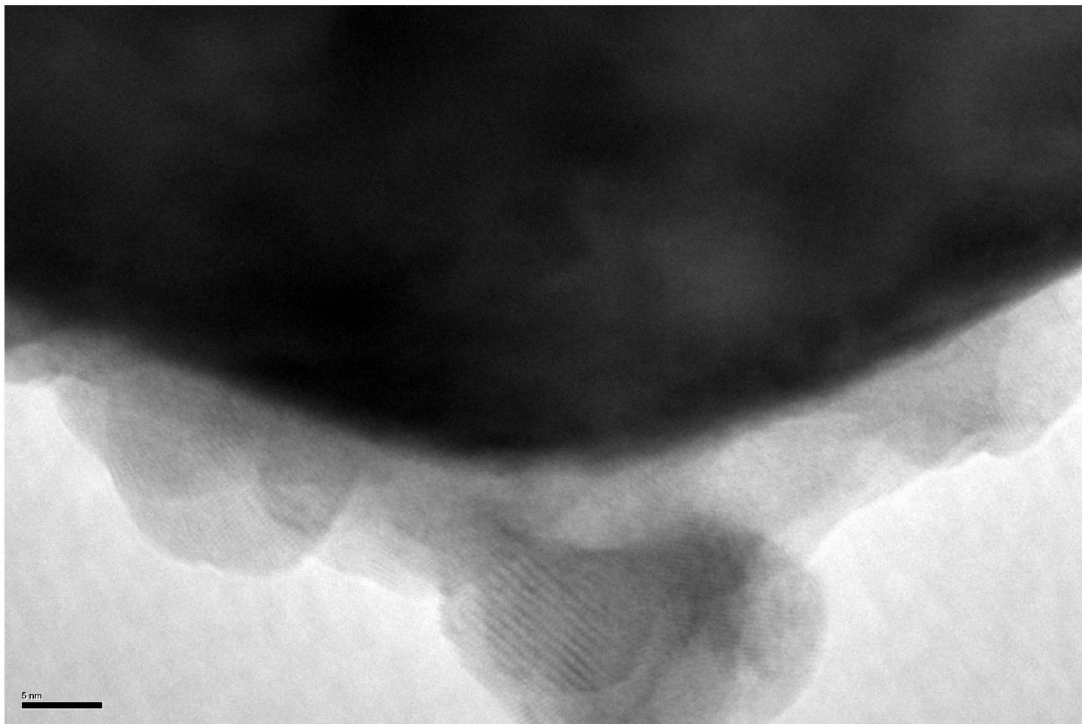


图2

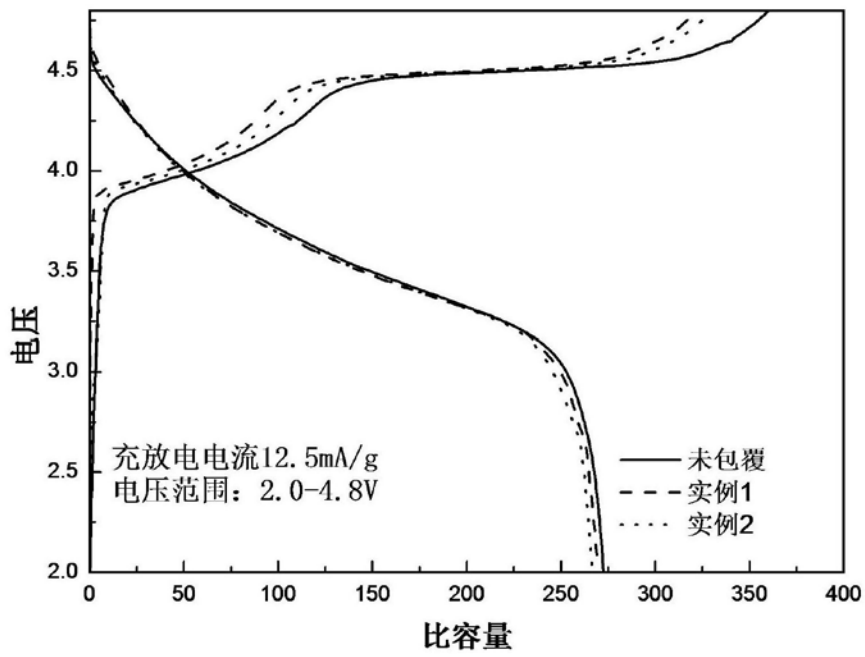


图3

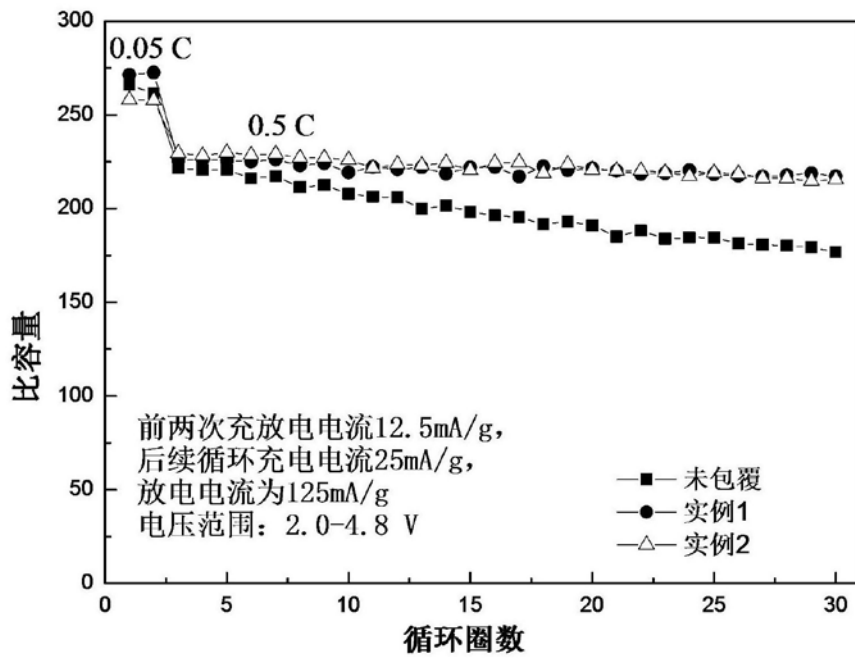


图4

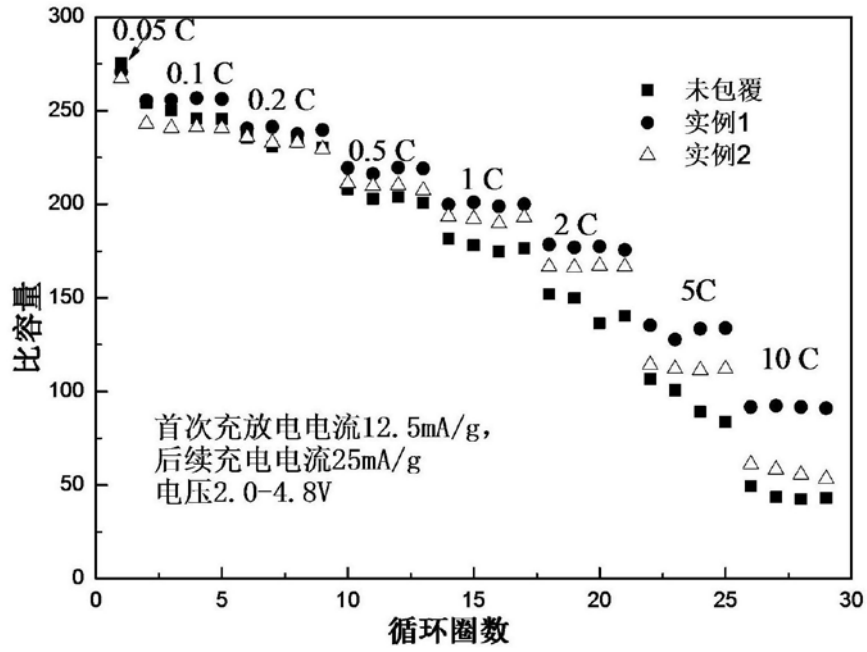


图5

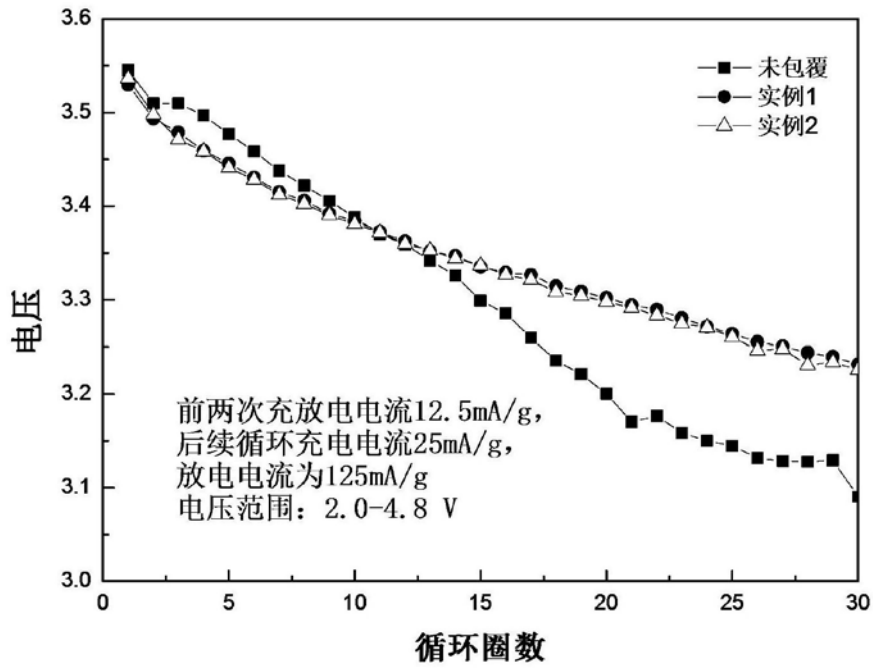


图6