



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111204813 B

(45) 授权公告日 2021.09.03

(21) 申请号 202010049632.2

H01M 10/0525 (2010.01)

(22) 申请日 2020.01.16

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 106711434 A, 2017.05.24

申请公布号 CN 111204813 A

CN 103000903 A, 2013.03.27

CN 103956479 A, 2014.07.30

(43) 申请公布日 2020.05.29

CN 109686946 A, 2019.04.26

(73) 专利权人 昆明理工大学

CN 102891299 A, 2013.01.23

地址 650093 云南省昆明市五华区学府路  
253号

CN 105552335 A, 2016.05.04

Hyo-Jin Jeon等.Synthesis of  $\text{Li}_{1+x}[\text{NiCoMn}]_{02}$  as positive electrode for lithium-ion batteries by optimizing its synthesis conditions via carbonate co-precipitation method.《Journal of Ceramic Processing Research》.2012,第13卷第381-384页.

(72) 发明人 张正富 杨雪娇

审查员 何云龙

(74) 专利代理机构 昆明合盛知识产权代理事务  
所(普通合伙) 53210

代理人 龙燕

权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(51) Int. Cl.

C01G 45/12 (2006.01)

H01M 4/505 (2010.01)

## (54) 发明名称

一种钒掺杂富锂锰基正极材料的制备方法

## (57) 摘要

本发明公开一种钒掺杂富锂锰基正极材料的制备方法,属于锂离子电池正极材料技术领域。本发明将硫酸锰溶液、硫酸钴溶液、偏钒酸铵溶液、碳酸钠溶液混合均匀,并用氨水调节pH至8-10,在50℃恒温搅拌1h,经过滤、洗涤、离心、干燥得到混合料A;将混合料A与碳酸钠、碳酸锂混合研磨并在匀速升温到450℃保温4h,随后升温至770-800℃保温8-10h,随炉冷却得到混合料B;将混合料B与硝酸锂、氯化锂充分混合后在管式炉中匀速升温至280℃进行离子交换4h,再经进行离心、干燥得到钒掺杂富锂锰基正极材料。本发明所述钒掺杂富锂锰基正极材料层状结构明显、大小均匀,用于制备锂离子电池,具有较高的充放电比容量。

CN 111204813 B

1. 一种钒掺杂富锂锰基正极材料的制备方法,其特征在于,具体包括以下步骤:

(1) 将硫酸锰溶液、硫酸钴溶液、偏钒酸铵溶液、碳酸钠溶液混合均匀,用氨水调节pH至8-10,50℃~70℃搅拌1~2h,经过滤、洗涤、离心、干燥得到混合料A;其中,混合料A中锰离子和钴离子的摩尔比为27:13,锰、钴离子总和与钒离子的摩尔比为(20~50):1,锰离子、钴离子和钒离子的总摩尔比与钠离子的摩尔比为1:1;

(2) 将步骤(1)所得的混合料A与碳酸钠、碳酸锂混合,焙烧后随炉冷却得到混合料B;

(3) 将步骤(2)得到的混合料B研磨后与硝酸锂、氯化锂混合在管式炉中匀速升温至280~330℃进行离子交换4~5h,进行离心、干燥、研磨即得钒掺杂富锂锰基正极材料。

2. 根据权利要求1所述的钒掺杂富锂锰基正极材料的制备方法,其特征在于:步骤(1)混合料A中硫酸锰溶液、硫酸钴溶液、偏钒酸铵溶液、碳酸钠溶液的浓度均为2mol/L。

3. 根据权利要求1所述的钒掺杂富锂锰基正极材料的制备方法,其特征在于:步骤(2)中钠、锂、过渡金属离子之和的摩尔比为10.8:3:9,所述过渡金属离子为锰离子、钴离子和钒离子。

4. 根据权利要求1所述的钒掺杂富锂锰基正极材料的制备方法,其特征在于:步骤(2)中焙烧的条件为:以5~8℃/min的升温速率匀速升温到450℃保温4h,再继续升温至770-800℃恒温焙烧8-10h。

5. 根据权利要求1所述的钒掺杂富锂锰基正极材料的制备方法,其特征在于:步骤(3)中硝酸锂和氯化锂的质量比为(76~88):(24~12);锂离子之和与步骤(2)所得混合料中钠离子的摩尔比为1:1。

## 一种钒掺杂富锂锰基正极材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种钒掺杂富锂锰基正极材料的制备方法,属于锂离子电池技术领域。

### 背景技术

[0002] 随着现代社会的迅猛发展,环境污染、温室效应和能源危机等问题的不断出现,使得人们对于新型绿色能源的开发变得更加迫切。目前,全球大约有95%以上的移动数码产品都需要使用锂离子电池,而锂离子电池的正极材料是电池中锂离子的提供者,所以正极材料对电池的容量和循环性等性能具有决定性的作用。

[0003] 对于更大规模的应用,如电动汽车,则需要更高的能量密度电池,由于目前锂电池的能量密度在一定程度上受到正极比容量(150-200mAh/g)的限制,因此开发能够提供更大比容量(>200mAh/g)的正极材料至关重要。富锂锰基正极材料是一种很有前途的锂离子电池正极材料。

[0004] 通过掺钒的锂锰基正极材料能够有效地阻止结构在充放电过程中向尖晶石结构的转变,从而有效地提高了正极材料的比容量。

### 发明内容

[0005] 针对目前富锂锰基正极材料的不足,本发明提供一种钒掺杂富锂锰基正极材料的制备方法,本发明钒掺杂富锂锰基正极材料层状结构明显、颗粒大小均匀,用于制备锂离子电池,具有较高的充放电比容量。

[0006] 一种钒掺杂富锂锰基正极材料的制备方法,具体步骤如下:

[0007] (1) 将硫酸锰溶液、硫酸钴溶液、偏钒酸铵溶液、碳酸钠溶液混合均匀,用氨水调节pH至8-10,50℃~70℃搅拌1~2h,经过滤、洗涤、离心、100℃真空干燥得24h到混合料A;其中,混合料A中锰离子和钴离子的摩尔比为27:13,锰、钴离子总和与钒离子的摩尔比为(20~50):1,锰离子、钴离子和钒离子的总摩尔比与钠离子的摩尔比为1:1。

[0008] (2) 将步骤(1)所得的混合料A与碳酸钠、碳酸锂混合,焙烧后随炉冷却得到混合料B。

[0009] (3) 将步骤(2)得到的混合料B研磨后与硝酸锂、氯化锂混合在管式炉中匀速升温至280~330℃进行离子交换4~5h,进行离心、干燥、研磨即得钒掺杂富锂锰基正极材料。

[0010] 优选的,本发明步骤(1)混合料A中硫酸锰溶液、硫酸钴溶液、偏钒酸铵溶液、碳酸钠溶液的浓度均为2mol/L。

[0011] 优选的,本发明步骤(2)中钠、锂、过渡金属离子之和的摩尔比为10.8:3:9,所述过渡金属离子为锰离子、钴离子和钒离子。

[0012] 优选的,本发明步骤(2)中焙烧的条件为:以5~8℃/min的升温速率匀速升温到450℃保温4h,再继续升温至770-800℃恒温焙烧8-10h。

[0013] 优选的,本发明步骤(3)中硝酸锂和氯化锂的质量比为(76~88):(24~12),锂离子

子之和与步骤(2)所得混合料中钠离子的摩尔比为1:1。

[0014] 本发明钒掺杂富锂锰作为锂离子电池正极材料的电化学性能测试方法:将钒钴锰酸锂材料粉末、超级炭黑、聚偏氟乙烯(PVDF)按质量比为8:1:1的比例混合研磨,涂布,组装成CR2025扣式电池;静置24h后测试其充放电性能。

[0015] 本发明的有益效果:

[0016] (1)本发明方法通过共沉淀法制备前驱体,焙烧制备中间体以及离子交换过程均在空气中进行,工艺简单、成本低廉。

[0017] (2)本发明采用掺钒的改进工艺,使合成的富锂锰基正极材料的比表面积更大,加快了锂离子的扩散,提高了其作为锂离子电池正极材料的电化学性能,同时钒离子的掺杂阻止了由于过渡金属离子的迁移而引起的材料结构由层状向尖晶石状的转变,有效提高了充放电容量。

## 附图说明

[0018] 图1为实施例1钒掺杂富锂锰基正极材料的XRD图。

[0019] 图2为实施例1钒掺杂富锂锰基正极材料的SEM图,从图中可以看到掺钒的富锂锰基氧化物呈现层状结构。

[0020] 图3为实施例1钒掺杂富锂锰基正极材料制备的锂离子电池在40mA/g电流密度下的首次充放电曲线,首次放电比容量达到290.963mAh/g,相比未掺杂的富锂锰基正极材料比容量提高了近100mAh/g。

## 具体实施方式

[0021] 下面结合具体实施例本发明作进一步的详细说明,但本发明的保护范围并不限于所述内容。

[0022] 实施例1

[0023] 一种钒掺杂富锂锰正极材料的制备方法,具体步骤如下:

[0024] (1)将浓度均为2mol/L的硫酸锰溶液、硫酸钴溶液、偏钒酸铵溶液、碳酸钠溶液、氨水混合均匀,调节pH至9,50℃搅拌2h,经过滤、洗涤、离心、100℃干燥24h得到混合料A;其中,锰离子和钴离子的摩尔比为27:13;锰、钴离子总和和钒离子的摩尔比为20:1,锰离子、钴离子和钒离子的总摩尔比与钠离子的摩尔比为1:1。

[0025] (2)将步骤(1)所得的混合溶液A与碳酸钠、碳酸锂混合并在匀速升温到450℃保温4h,再继续升温至770℃恒温焙烧8h,随炉冷却得到混合料B;其中,钠、锂、过渡金属离子的摩尔比为10.8:3:9;匀速升温速率为7℃/min。

[0026] (3)将步骤(2)得到的混合料B研磨后与硝酸锂、氯化锂混合在管式炉中匀速升温至280℃进行离子交换4h,进行离心、干燥、研磨即得钒掺杂富锂锰基正极材料;其中,硝酸锂和氯化锂的质量比为88:12;匀速升温速率为7℃/min。

[0027] 本实施例钒掺杂富锂锰基正极材料的XRD图如图1所示,与 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 标准PDF卡片对比可以看出晶相为 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 。

[0028] 本实施例钒掺杂富锂锰基正极材料的扫描电镜SEM图如图2所示,从图2可以看出钒掺杂富锂锰基正极材料为层状锰酸锂结构,颗粒的粒径小,分布均匀,具有较大的比表面

积。

[0029] 电化学性能测试:将钒掺杂富锂锰基正极材料粉末、超级炭黑、聚偏氟乙烯(PVDF)按质量比为8:1:1的比例称取置于玛瑙研钵中,滴加适量N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)研磨均匀得到浆料;将浆料均匀涂覆在铝箔上,涂覆厚度为0.15mm,再置于真空干燥箱中80℃干燥24h,然后将极片取出,作为正极;以金属锂片作为负极,聚丙烯微孔膜为隔膜,以1mol/L的LiPF<sub>6</sub>+EC/DMC/EMC为电解液,在充满氩气、水分含量低于0.1ppm的手套箱内完成CR2025不锈钢扣式电池的组装;静置24h后测试其充放电性能。

[0030] 本实施例钒掺杂富锂锰基正极材料在40mA/g电流密度下的充放电曲线如图3所示,最大放电比容量为298.942mAh·g<sup>-1</sup>。

[0031] 实施例2

[0032] 一种钒掺杂富锂锰正极材料的制备方法,具体步骤如下:

[0033] (1)将浓度均为2mol/L的硫酸锰溶液、硫酸钴溶液、偏钒酸铵溶液、碳酸钠溶液、氨水混合均匀,调节pH至9,70℃搅拌1h,经过滤、洗涤、离心、100℃干燥24h得到混合料A;其中,锰离子和钴离子的摩尔比为27:13;锰、钴离子总和和钒离子的摩尔比为30:1,锰离子、钴离子和钒离子的总摩尔比与钠离子的摩尔比为1:1。

[0034] (2)将步骤(1)所得的混合溶液A与碳酸钠、碳酸锂混合并在匀速升温到450℃保温4h,再继续升温至785℃恒温焙烧9h,随炉冷却得到混合料B;其中,钠、锂、过渡金属离子的摩尔比为10.8:3:9;匀速升温速率为6℃/min。

[0035] (3)将步骤(2)得到的混合料B研磨后与硝酸锂、氯化锂混合在管式炉中匀速升温至300℃进行离子交换4h,进行离心、干燥、研磨即得钒掺杂富锂锰基正极材料;其中,硝酸锂和氯化锂的质量比为88:12;匀速升温速率为6℃/min。

[0036] 电化学性能测试:采用本实施例的钒掺杂富锂锰基正极材料按照实施例1的方法组装CR2025不锈钢扣式电池,按照实施例1的方法进行充放电性能测试,本实施例的钒掺杂富锂锰基正极材料作为锂电池负极材料在40mA/g电流密度下的最大放电比容量为229.218mAh·g<sup>-1</sup>。

[0037] 实施例3

[0038] 一种钒掺杂富锂锰正极材料的制备方法,具体步骤如下:

[0039] (1)将浓度均为2mol/L的硫酸锰溶液、硫酸钴溶液、偏钒酸铵溶液、碳酸钠溶液、氨水混合均匀,调节pH至9,60℃搅拌1.5h,经过滤、洗涤、离心、100℃干燥24h得到混合料A;其中,锰离子和钴离子的摩尔比为27:13;锰、钴离子总和和钒离子的摩尔比为50:1,锰离子、钴离子和钒离子的总摩尔比与钠离子的摩尔比为1:1。

[0040] (2)将步骤(1)所得的混合溶液A与碳酸钠、碳酸锂混合并在匀速升温到450℃保温4h,再继续升温至800℃恒温焙烧10h,随炉冷却得到混合料B;其中,钠、锂、过渡金属离子的摩尔比为10.8:3:9;匀速升温速率为5℃/min。

[0041] (3)将步骤(2)得到的混合料B研磨后与硝酸锂、氯化锂混合在管式炉中匀速升温至330℃进行离子交换4h,进行离心、干燥、研磨即得钒掺杂富锂锰基正极材料;其中,硝酸锂和氯化锂的质量比为76:24;匀速升温速率为5℃/min。

[0042] 电化学性能测试:采用本实施例的钒掺杂富锂锰基正极材料按照实施例1的方法组装CR2025不锈钢扣式电池,按照实施例1的方法进行充放电性能测试,本实施例的钒掺杂

富锂锰基正极材料作为锂电池负极材料在40mA/g电流密度下的最大放电比容量为217.754mAh • g<sup>-1</sup>。

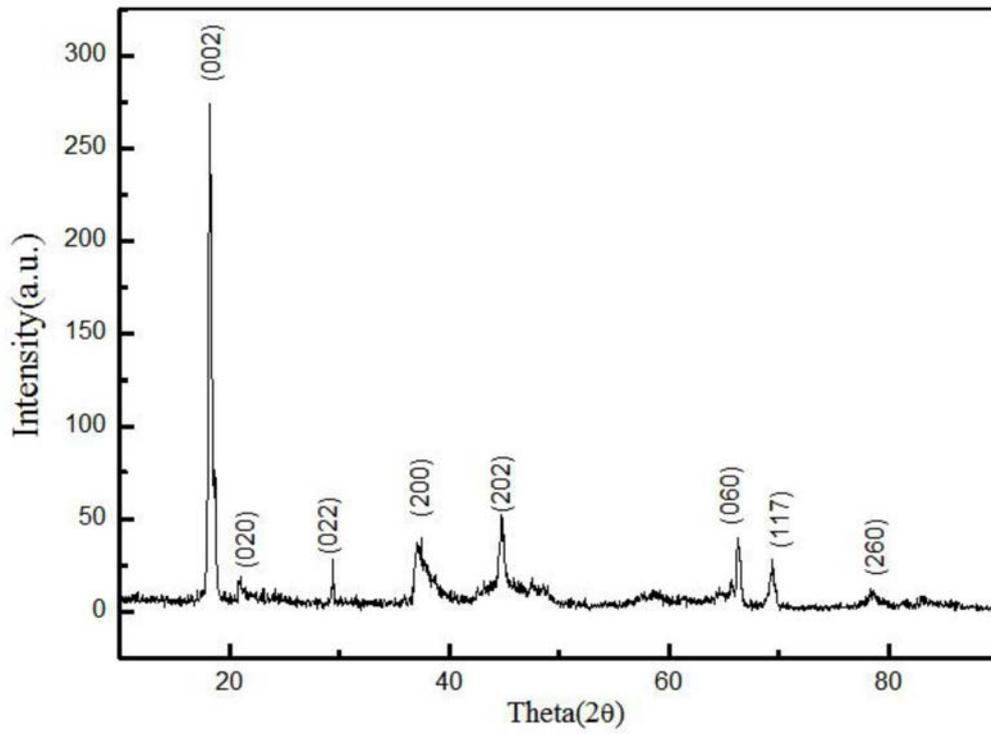


图1

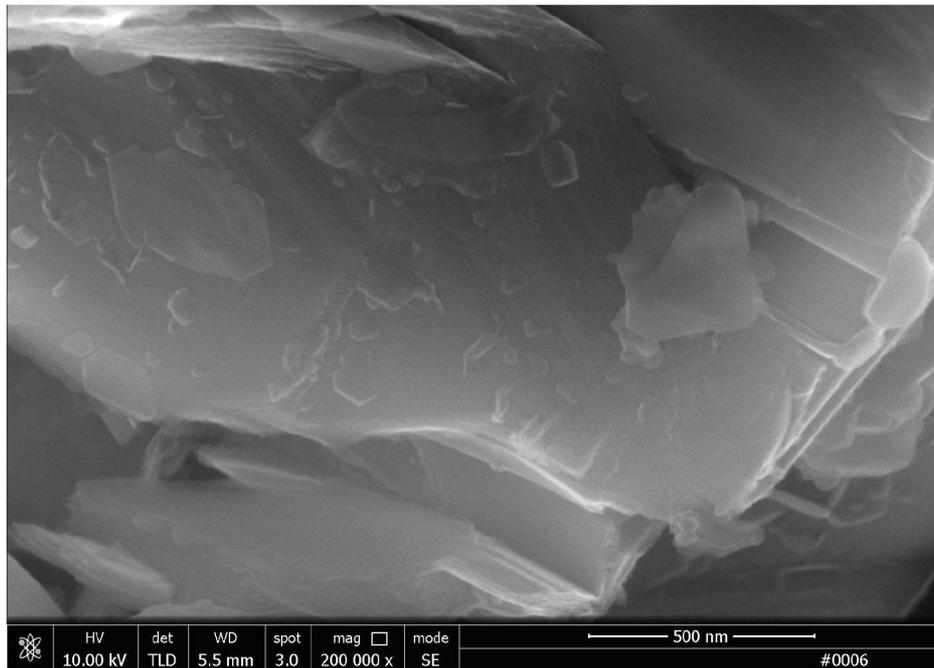


图2

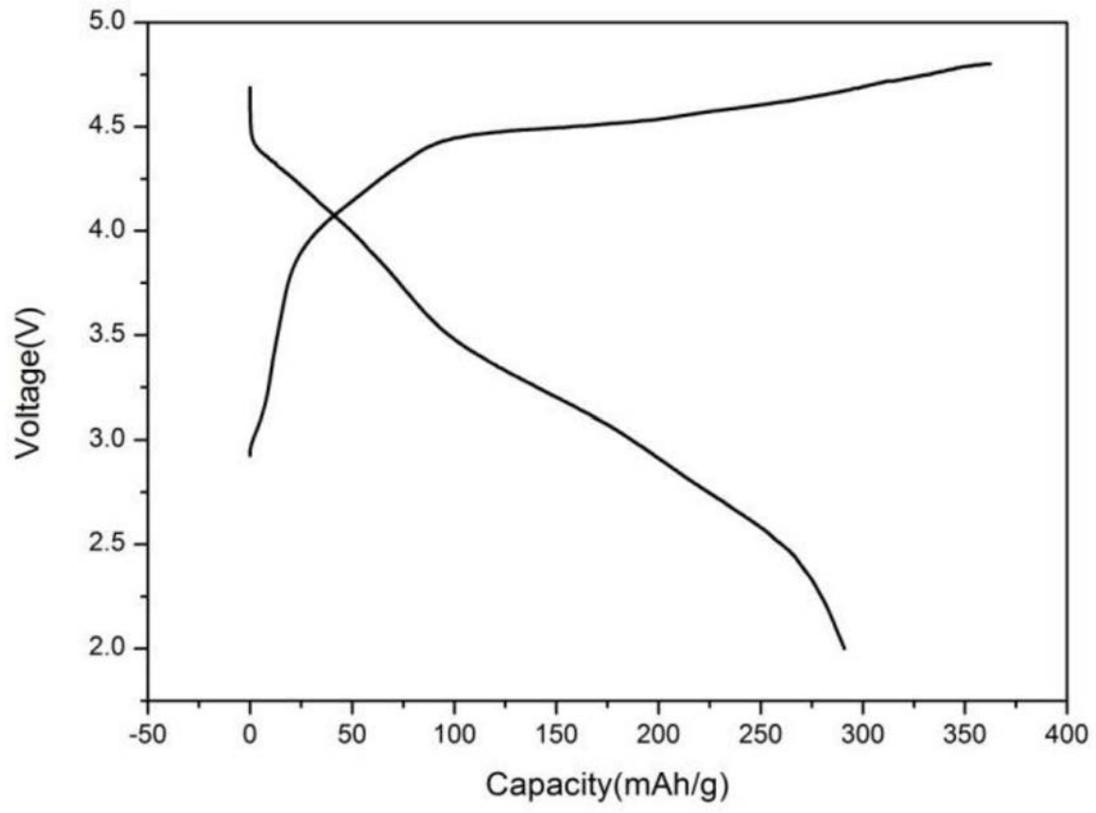


图3