



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104779385 B

(45)授权公告日 2017.09.29

(21)申请号 201510188763.8

(22)申请日 2015.04.21

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104779385 A

(43)申请公布日 2015.07.15

(73)专利权人 哈尔滨工业大学(威海)

地址 264209 山东省威海市文化西路2号材料学院

(72)发明人 温光武 高鹏 王桢

(51)Int.Cl.

H01M 4/50(2010.01)

H01M 4/52(2010.01)

H01M 4/131(2010.01)

H01M 4/1391(2010.01)

审查员 张建强

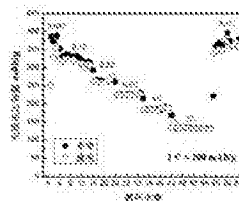
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种高比容量锂离子电池正极材料及其制备方法

(57)摘要

本发明属于锂离子电池材料及其制备技术领域,具体涉及一种高比容量、具有复合结构的新型锂离子电池正极材料及其制备方法。该正极材料是由Li[Li_{1/6}Mn_{5/6}]O₂与Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O₂两种材料组合而成的复合材料,结构式为xLi[Li_{1/6}Mn_{5/6}]O₂·(1-x)Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O₂,亦可写为Li_{1+x/6}[Ni_{1/3-x/3}Co_{1/3-x/3}Mn_{1/3+x/2}]O₂,其中0.5≤x≤0.7,x典型值为0.6。本发明提供的该材料的制备方法为碳酸盐共沉淀法,将镍钴锰金属盐溶液和碳酸盐与氨水的混合碱性溶液在一定pH值下往反应器中混合滴加发生共沉淀反应形成沉淀,经陈化、过滤、清洗、干燥等手段得到共沉淀前驱体,将其与锂盐混合研磨(或球磨),再经低温预烧和高温煅烧得到所述正极材料。本发明材料在低倍率放电时具有超过300mAh/g的比容量,循环性能优良。



1. 一种锂离子电池用正极材料 $x\text{Li}[\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 其中 $0.5 \leq x \leq 0.7$ 的制备方法,其特征在于,包括如下制备步骤:

(1) 将可溶性镍盐、钴盐和锰盐按化学计量比溶于去离子水中,搅拌,配制为总金属离子浓度为 $0.3 \sim 0.7 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的金属盐溶液;

(2) 将碳酸钠(Na_2CO_3)和氨水溶于去离子水中,搅拌,配制碳酸钠浓度为 $0.8 \sim 1.0 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的碱性溶液,该碱性溶液中碳酸钠和 NH_3 的摩尔比为 $1:1 \sim 2:1$;

(3) 将上述金属盐溶液和碱性溶液同时滴入装有去离子水处于搅拌状态的反应器皿中,滴加过程中调节滴速使pH维持在 $8.5 \sim 9.5$ 之间某一定值,滴加结束后继续搅拌1小时以使其充分反应,然后陈化12小时,接着抽滤 $3 \sim 4$ 次,最后 110°C 鼓风干燥至水分完全蒸干,得到共沉淀前驱体;

(4) 称量上述共沉淀前驱体质量,然后与碳酸锂(Li_2CO_3)混合研磨或球磨至混合均匀,碳酸锂用量由共沉淀前驱体的实际称量质量和理论生成质量的比值决定,将该比值与碳酸锂的理论化学计量比用量相乘即得碳酸锂用量,且碳酸锂实际用量可过量 $0\% \sim 10\%$;

(5) 将上述混合物在 $450 \sim 550^\circ\text{C}$ 之间的某一温度预烧 $4 \sim 6$ 小时,然后在 $850 \sim 950^\circ\text{C}$ 之间的某一温度煅烧 $10 \sim 15$ 小时,冷却后研磨或球磨得到前述正极材料。

2. 根据权利要求1所述正极材料的制备方法,其特征在于:所述的镍盐为 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 或 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 或它们的水合物;所述的钴盐为 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 或 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 或它们的水合物;所述的锰盐为 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 或 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 或它们的水合物。

3. 根据权利要求1所述正极材料的制备方法,其特征在于: $450 \sim 550^\circ\text{C}$ 预烧后,先冷却后研磨或球磨然后再在 $850 \sim 950^\circ\text{C}$ 煅烧。

4. 根据权利要求1所述正极材料的制备方法,其特征在于: $450 \sim 550^\circ\text{C}$ 预烧后,直接升温至 $850 \sim 950^\circ\text{C}$ 煅烧。

一种高比容量锂离子电池正极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池材料及其制备技术领域,具体涉及一种高比容量、具有复合结构的新型锂离子电池正极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 自从1992年锂离子电池实现商业化生产以来,锂离子电池就以高电压、高比容量、高比能量、无污染、循环寿命长、自放电小以及安全性能好的特点决定了它在便携式电子设备、电动汽车、空间技术、国防工业等许多领域有着广阔的应用前景,锂离子电池已经成为高能电源中最重要的研究对象。

[0003] 由于正极材料要提供锂离子电池在充放电过程中往复嵌入/脱出所需要的锂,且需要负担在负极材料表面形成SEI膜所需要的锂,因此正极材料成为制约锂离子电池容量的关键。但是目前大多数正极材料如 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 和 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 等的实际比容量都低于 160mAh/g ,而负极材料的实际比容量却能达到 350mAh/g 以上,因此如何提高正极材料的比容量成了影响锂离子电池发展的瓶颈问题。

[0004] 近年来出现了一种新型材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{LiMO}_2$ ($\text{M}:\text{Co}、\text{Ni}、\text{Mn}$),这是一种富锂型三元正极材料,它在不具有电化学活性的 Li_2MnO_3 中稳定具有电化学活性的材料 LiMO_2 ($\text{M}:\text{Co}、\text{Ni}、\text{Mn}$),其实际可利用容量通常在 200mAh/g 以上,这类材料一般称为富锂多元正极材料,目前富锂材料在低倍率放电下比容量最高能达到 280mAh/g 左右。

[0005] 考虑到现有富锂正极材料是由 Li_2MnO_3 与 LiMO_2 ($\text{M}:\text{Co}、\text{Ni}、\text{Mn}$)组成的复合材料,如果能再找到一种新的锂锰氧化物与 LiMO_2 复合,则有可能发现性能独特的新材料,我们由此考察了在 $\text{Li}-\text{Mn}-\text{O}$ 三元体系相图中与 Li_2MnO_3 同属一个相区的 $\text{Li}_7\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Li}_5\text{Mn}_4\text{O}_9$ 两种材料与 LiMO_2 的复合效果,结果发现 $\text{Li}_7\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ (分子式也可写作 $\text{Li}[\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$)与 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 组成的复合材料具有超过 300mAh/g 的比容量,是一种新型的高比容量正极材料。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种供锂离子电池使用的高比容量新型正极材料 $x\text{Li}[\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 其中 $0.5 \leq x \leq 0.7$ 的制备方法。

[0007] 本发明提供的该材料的制备方法为共沉淀法,具体技术方案如下:

[0008] (1) 将可溶性镍盐、钴盐和锰盐按化学计量比溶于去离子水中,搅拌,配制为总金属离子浓度为 $0.3 \sim 0.7\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的金属盐溶液;

[0009] (2) 将碳酸盐和氨水溶于去离子水中,搅拌,配制碳酸盐浓度为 $0.8 \sim 1.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的碱性溶液,该碱性溶液中碳酸盐和 NH_3 的摩尔比为 $1:1 \sim 2:1$;

[0010] (3) 将上述金属盐溶液和碱性溶液同时滴入装有去离子水处于搅拌状态的反应器皿中,滴加过程中调节滴速使pH维持在 $8.5 \sim 9.5$ 之间某一定值,滴加结束后继续搅拌1小时以使其充分反应,然后陈化12小时,接着抽滤 $3 \sim 4$ 次,最后 110°C 鼓风干燥至水分完全蒸干,得到共沉淀前驱体;

[0011] (4) 称量上述共沉淀前驱体质量,然后与锂盐混合研磨或球磨至混合均匀,锂盐用量由共沉淀前驱体的实际称量质量和理论生成质量的比值决定,将该比值与锂盐的理论化学计量比用量相乘即得锂盐用量,且锂盐实际用量可过量0%~10%;将上述混合物在450~550℃之间的某一温度预烧4~6小时,然后在850~950℃之间的某一温度煅烧10~15小时,冷却后研磨或球磨得到前述正极材料。

[0012] 作为优选,所述的镍盐为 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 或 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 或它们的水合物;所述的钴盐为 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 或 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 或它们的水合物;所述的锰盐为 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 或 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 或它们的水合物。

[0013] 作为优选,所述碳酸盐为碳酸钠(Na_2CO_3);

[0014] 作为优选,两种溶液混合滴加过程中pH维持在8.5~9.5之间某一定值。

[0015] 作为优选,所述锂盐为碳酸锂(Li_2CO_3)。

[0016] 作为优选,锂盐用量由共沉淀前驱体的实际称量质量和理论生成质量的比值决定,将该比值与锂盐的理论化学计量比用量相乘即得锂盐用量,且锂盐实际用量可过量0%~10%。

[0017] 作为优选,预烧温度为450~550℃之间的某一温度,预烧时间为4~6小时。

[0018] 作为优选,煅烧温度为850~950℃之间的某一温度,煅烧时间为10~15小时。

[0019] 作为优选,450~550℃预烧后,先冷却后研磨或球磨然后再在850~950℃煅烧。

[0020] 作为优选,450~550℃预烧后,直接升温至850~950℃煅烧。

[0021] 本发明材料的典型X射线衍射图谱如附图1所示,该XRD图在 $35^\circ\sim 40^\circ$ 、 $60^\circ\sim 70^\circ$ 及 $75^\circ\sim 80^\circ$ 之间的衍射峰位置和特征与已知富锂材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{LiMO}_2$ (M:Co、Ni、Mn)有明显的区别,该XRD图也与现有所有其他已知材料不同,所以可以确定本发明材料为一种新型正极材料。

[0022] 本发明的创新点在于使用了 $\text{Li}_7\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 与三元正极材料进行复合得到了一种尚未有报道的新型正极材料。

[0023] 本发明的有益效果为:本发明材料在低倍率放电时具有超过300mAh/g的比容量,明显高于现有已知材料。

[0024] 本发明的有益效果为:本发明提供的制备方法工艺简单,合成的材料比容量高、循环性能好。

附图说明

[0025] 图1为本发明正极材料的典型X射线衍射图谱。

[0026] 图2为本发明实施例1中正极材料的倍率循环曲线图。

[0027] 图3为本发明实施例1中正极材料的前三次充放电曲线图。

[0028] 图4为本发明实施例1中正极材料的第64次充放电曲线图。

具体实施方式

[0029] 本发明提供了一种供锂离子电池使用的高比容量新型正极材料,同时提供一种制备该方法,下面举例说明具体实施方式对本发明进行进一步说明。

[0030] 实施例1

[0031] 本实例所制备的正极材料结构式是 $0.6\text{Li}[\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2 \cdot 0.4\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$,亦可写为 $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.133}\text{Co}_{0.133}\text{Mn}_{0.633}\text{O}_2$ 。

[0032] 本实例中Li:Ni:Co:Mn的物质的量比例为8.25:1:1:4.75。

[0033] 称取0.004mol $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、0.004mol $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和0.019mol $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 混合溶解于去离子水中配制为50mL溶液,搅拌20min,此金属盐溶液中总金属离子浓度为 $0.54\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,记为溶液A。

[0034] 称取0.045mol Na_2CO_3 和1.92g氨水(含 NH_3 25%~28%)混合溶解于去离子水中配制为50mL溶液,搅拌20min,此溶液中 Na_2CO_3 和 NH_3 的摩尔比为1.6:1,碳酸钠浓度为 $0.9\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,记为溶液B。

[0035] 在500mL烧杯中装入200mL去离子水,加热至水温为40~50℃,保持磁力搅拌状态,将溶液A装入酸式滴定管,溶液B装入碱式滴定管,先往烧杯中滴加溶液B至 $\text{pH}=9.00$,然后同时往烧杯中滴加溶液A和溶液B,调节滴速使 pH 保持在 9.00 ± 0.05 (用 pH 计一直监测),溶液A滴完后结束,然后继续搅拌60分钟。

[0036] 将烧杯静置陈化12小时,然后用布式漏斗抽滤3~4次,然后将滤出的沉淀在100℃鼓风干燥6小时。

[0037] 称量干燥好的沉淀质量为3.0993g,与理论论质量比较,计算 Li_2CO_3 用量。

[0038] 计算过程:理论沉淀质量为0.004mol NiCO_3 、0.004mol CoCO_3 和0.019mol MnCO_3 共计3.1343g,理论 Li_2CO_3 用量为0.0165mol计1.2192g,实际制得沉淀质量为3.0993g,根据比例计算得到实际 Li_2CO_3 用量为1.2056g。

[0039] 称取过量5%的 Li_2CO_3 1.2658g与上述沉淀混合研磨20分钟,倒入瓷坩埚,放入马弗炉,用3小时从室温升温至500℃,保温5小时,然后用5小时升温至900℃,保温12小时,随炉冷却后研磨20分钟,即得到正极材料 $0.6\text{Li}[\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2 \cdot 0.4\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 。

[0040] 将上述材料真空120℃干燥3小时,然后与乙炔黑、聚偏氟乙烯(PVDF)按照质量比80:10:10的比例配制浆料,在铝箔上涂布制备正极片,然后与金属锂片组装成扣式电池进行性能测试,其中电解液为1mol/L LiPF_6 的EC、DMC和EMC混合液(体积比为1:1:1)。

[0041] 该正极材料的循环倍率性能如附图2所示。测试过程以200mAh/g为标称比容量,首先0.05C循环3次,接着0.1C循环12次,接着0.2C循环8次,接着0.5C循环10次,接着1C循环10次,接着2C循环15次,接着0.1C循环10次,电压范围为2.2V~4.8V。结果显示,前三次循环正极材料比容量为250.3mAh/g、326.9mAh/g和353.0mAh/g,容量逐渐上升,说明材料有一个活化过程。接下来0.1C放电材料比容量稳定在300mAh/g以上,0.2C放电材料比容量稳定在260mAh/g左右,0.5C放电材料比容量稳定在225mAh/g左右,1C放电材料比容量稳定在185mAh/g,2C放电材料比容量稳定在130mAh/g以上。如此循环共58次以后,接下来的0.1C放电材料比容量仍然在350mAh/g以上,说明材料在循环过程中性能不但没有下降,反而更好的活化,比前15次循环中0.1C放电的比容量更高。总体来看,本材料具有很高的放电比容量和良好的循环性能。

[0042] 该正极材料前三次充放电曲线如附图3所示。可见该材料首次充电时在4.5V左右有一个充电平台,第二次以后充电过程中此平台消失,另外前三次循环容量逐渐上升,说明材料在循环过程中有一个逐渐活化过程。放电曲线的主要放电平台在3.3V左右,另外在2.6V左右还有一个很短的放电平台。

[0043] 该正极材料第64次充放电曲线如附图4所示。从图中可见,经过64次循环后,其主要放电平台变为了3.0V左右,且2.6V左右很短的放电平台仍然存在。

[0044] 实施例2

[0045] 本实例所制备的正极材料结构式是 $0.65\text{Li}[\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2 \cdot 0.35\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$,亦可写为 $\text{Li}_{1.108}\text{Ni}_{0.117}\text{Co}_{0.117}\text{Mn}_{0.658}\text{O}_2$ 。

[0046] 本实例中Li:Ni:Co:Mn的物质的量比例为9.47:1:1:5.62。

[0047] 称取0.004mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.004mol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和0.0225mol $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 混合溶解于去离子水中配制为50mL溶液,搅拌20min,此金属盐溶液中总金属离子浓度为 $0.61\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,记为溶液A。

[0048] 称取0.05mol Na_2CO_3 和2.0g氨水(含 NH_3 25%~28%)混合溶解于去离子水中配制为50mL溶液,搅拌20min,此溶液中 Na_2CO_3 和 NH_3 的摩尔比为1.7:1,碳酸钠浓度为 $1.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,记为溶液B。

[0049] 在500mL烧杯中装入200mL去离子水,加热至水温为40~50℃,保持磁力搅拌状态,将溶液A装入酸式滴定管,溶液B装入碱式滴定管,先往烧杯中滴加溶液B至 $\text{pH}=9.20$,然后同时往烧杯中滴加溶液A和溶液B,调节滴速使 pH 保持在 9.20 ± 0.05 (用 pH 计一直监测),溶液A滴完后结束,然后继续搅拌40分钟。

[0050] 将烧杯静置陈化12小时,然后用布式漏斗抽滤3~4次,然后将滤出的沉淀在110℃鼓风干燥10小时。

[0051] 称量干燥好的沉淀质量为3.2743g,与理论论质量比较,计算 Li_2CO_3 用量。

[0052] 计算过程:理论沉淀质量为0.004mol NiCO_3 、0.004mol CoCO_3 和0.0225mol MnCO_3 共计3.5366g,理论 Li_2CO_3 用量为0.01894mol计1.3993g,实际制得沉淀质量为3.2743g,根据比例计算得到实际 Li_2CO_3 用量为1.2955g。

[0053] 称取过量3%的 Li_2CO_3 1.3344g与上述沉淀混合研磨20分钟,倒入瓷坩埚,放入马弗炉,用2.5小时从室温升温至500℃,保温5小时,随炉冷却后研磨20分钟。

[0054] 将研磨后的材料再次倒回坩埚,放入马弗炉,用6小时从室温升温至900℃,保温11小时,随炉冷却后研磨20分钟,即得到正极材料 $0.65\text{Li}[\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2 \cdot 0.35\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 。

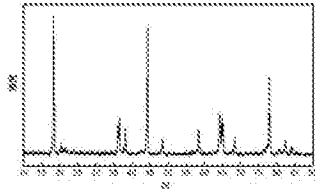


图1

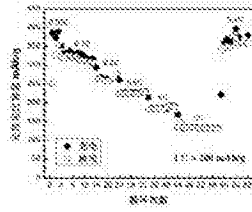


图2

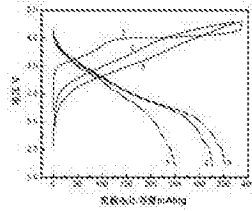


图3

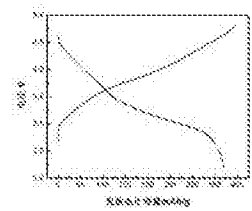


图4