



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103606663 A

(43) 申请公布日 2014. 02. 26

(21) 申请号 201310614691. X

(22) 申请日 2013. 11. 28

(71) 申请人 上海空间电源研究所

地址 200245 上海市闵行区东川路 2965 号

(72) 发明人 顾海涛 王可 解晶莹 谢朝香

简德超 周欣彬

(74) 专利代理机构 上海信好专利代理事务所

(普通合伙) 31249

代理人 张静洁 贾慧琴

(51) Int. Cl.

H01M 4/48(2010. 01)

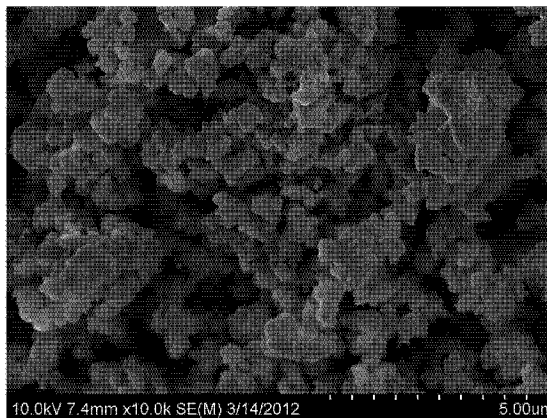
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种倍率型富锂复合正极材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种倍率型富锂复合正极材料及其制备方法,该正极材料的通式为: $Li_xMe_yM_{2-x-y}O_2$;其中 M 为 Mn, Ni, Co, Al, Cr, Mg, Ca, Zr, Ti, Zn, Fe 的任意一种, Me 为 Na, K, Ca, Ba 的任意一种,且 $0 < x < 1.5, 0 < y < 0.5$ 。该制备方法包含:步骤 1,配制含 M 和 Me 的金属离子溶液和沉淀剂溶液;步骤 2,获得含 Me 金属离子掺杂的前驱体沉淀,并进行热处理,获得氧化物前驱体;将步骤 3,将含 Me 金属离子掺杂的氧化物前驱体与含结晶水的含锂化合物混合,球磨,经低温固相水热处理,获得预反应前驱体,再经热处理,获得锂离子电池高比容量倍率型富锂复合正极材料。本发明提供富锂复合正极材料及其制备方法,具有倍率性能优异,工艺简单、重复性好、成本低廉优点。



1. 一种倍率性富锂复合正极材料,其特征在于,该正极材料为经碱金属离子或碱土金属离子掺杂的层状复合结构,其结构通式为: $\text{Li}_x\text{Me}_y\text{M}_{2-x-y}\text{O}_2$;其中M选择Mn, Ni, Co, Al, Cr, Mg, Ca, Zr, Ti, Zn, Fe中的任意一种以上,Me选择Na、K、Ca、Ba中的任意一种以上,且 $0 < x < 1.5, 0 < y < 0.5$ 。

2. 一种根据权利要求1所述的倍率型富锂复合正极材料的制备方法,其特征在于,该方法包含:

步骤1,配制成浓度为 $0.05 \sim 2 \text{mol/L}$ 的M金属离子的水溶液;并配制浓度为 $0.05 \sim 2 \text{mol/L}$ 的含Me离子的沉淀剂的水溶液;

步骤2,在室温到 80°C 条件下,将步骤1的沉淀剂的水溶液滴加到不断搅拌的步骤1所得的M金属离子的水溶液中,搅拌速度为 $100 \sim 1000 \text{rpm}$,沉淀剂溶液滴加至金属离子完全沉淀,反应时间 $2 \sim 24 \text{h}$,然后,在 $200^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 下进行热处理,保温时间 $0.5 \sim 10 \text{h}$,获得氧化物前驱体;

步骤3,将所述氧化物前驱体与按化学计量比计 $1 \sim 1.5$ 倍用量的具有结晶水的含锂化合物混合,球磨,经低温固相水热处理,获得预反应前驱体,再经 $600^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 温度范围进行热处理,保温时间 $0.5 \sim 48 \text{h}$,获得所述的倍率型富锂复合正极材料;

其中,M选择Mn, Ni, Co, Al, Cr, Mg, Ca, Zr, Ti, Zn, Fe中的任意一种以上;Me选择Na、K、Ca、Ba中的任意一种以上。

3. 如权利要求2所述的倍率型富锂复合正极材料的制备方法,其特征在于,所述的沉淀剂为含Na、K、Ca、Ba的碳酸盐、碳酸氢盐中的任意一种或几种的混合。

4. 如权利要求2所述的倍率型富锂复合正极材料的制备方法,其特征在于,所述的沉淀剂与M金属离子的化学计量比为 $1.2:1$ 。

5. 如权利要求2所述的倍率型富锂复合正极材料的制备方法,其特征在于,步骤3所述的含锂化合物为含有结晶水的氢氧化锂、乙酸锂或草酸锂中的任意一种或几种的混合。

6. 如权利要求2所述的倍率型富锂复合正极材料的制备方法,其特征在于,步骤3所述的低温固相水热处理是将氧化物前驱体与含有结晶水的含锂化合物混合置于水热反应釜中于 $100^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 温度条件下,进行固相水热处理,获得预反应前驱体。

一种倍率型富锂复合正极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂离子电池高比容量正极材料及其制备方法,具体地,涉及一种倍率型富锂复合正极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 富锂复合正极材料由于放电比容量高达 250mAh/g 以上而受到广泛关注,被认为是后续最有可能获得应用的新一代高比能量锂离子电池正极材料,也是目前锂离子电池正极材料的研究热点。该材料可以看成是由层状 Li_2MnO_3 和层状三元材料 LiMO_2 ($M=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) 形成的固溶体材料,该系列正极材料具有与 LiMn_2O_4 相近的制造成本,且具有接近 LiCoO_2 (140mAh/g) 两倍的高比容量,工作电压范围宽(2.0~4.8V)。

[0003] 虽然富锂复合正极材料具有很高的放电比容量,但该类材料在实际应用中还存在很多问题:(1)首次充放电时存在 40~100mAh/g 的不可逆容量损失,导致首次库仑效率较低;(2)当首次充电过程中电压 >4.5V 时, Li_2MnO_3 中 O^{2-} 会伴随 Li^+ 同时脱出,造成 O_2 的释放,引发安全性问题;(3)随着氧原子的逸出,晶体结构中原有的 O 空位会部分消除,循环过程中材料局部结构改变,影响循环稳定性;(4)随着循环进行,过渡金属离子逐渐占据层中 Li 位,材料内部结构发生重组,导致放电时电压平台逐渐降低;(5)材料本身电导率较差,而且电解液在高电压下氧化严重,正极表面形成较厚 SEI 膜,阻碍 Li^+ 扩散,导致倍率性能更差。因此,人们开展了大量工作来对富锂复合正极材料的锂离子扩散性能进行改性研究,以提高材料的倍率性能。

[0004] 目前,报道的高比容量富锂复合正极材料的制备方法主要有共沉淀法、溶胶-凝胶法、水热法、喷雾干燥法等。其中,固相合成法制备方法较为简单,但是要求原料均匀混合并在煅烧过程中保证过渡金属离子充分扩散,合成的富锂锰基材料放电比容量普遍不高。从产业化角度看,共沉淀法具有较好的应用前景,但是现有共沉淀法也存在一些明显的缺陷,如由于不同金属离子的溶度积的差异导致共沉淀过程中前驱体组分的波动,使得产物性能差异较大,在一定程度上限制了该材料的产业化进程,因此,亟待开发一种工艺简单、重复性好、成本低廉的制备方法。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种用于锂离子电池的高比能量倍率型富锂复合正极材料,具有高比容量、工艺简单、重复性好、成本低廉、倍率性能优良、的优点。

[0006] 为了达到上述目的,本发明提供了一种倍率型富锂复合正极材料,该正极材料为碱金属离子或碱土金属离子掺杂的层状复合结构,其结构通式为 $:\text{Li}_x\text{Me}_y\text{M}_{2-x-y}\text{O}_2$; 其中 M 为 Mn, Ni, Co, Al, Cr, Mg, Ca, Zr, Ti, Zn, Fe 的任意一种, Me 为 Na、K、Ca、Ba 的任意一种,且 $0 < x < 1.5, 0 < y < 0.5$ 。

[0007] 本发明还提供了一种上述倍率型富锂复合正极材料的制备方法,其中,所述的方法包含:

步骤 1, 配制成浓度为 $0.05 \sim 2 \text{ mol/L}$ 的 M 金属离子的水溶液; 并配制浓度为 $0.05 \sim 2 \text{ mol/L}$ 的沉淀剂的水溶液;

步骤 2, 在室温到 80°C 条件下, 将步骤 1 的沉淀剂的水溶液滴加到不断搅拌的步骤 1 所得的 M 金属离子的水溶液中, 搅拌速度为 $100 \sim 1000 \text{ rpm}$, 沉淀剂溶液滴加至金属离子完全沉淀, 反应时间 $2 \sim 24 \text{ h}$, 然后, 在 $200^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 下进行热处理, 保温时间 $0.5 \sim 10 \text{ h}$, 获得氧化物前驱体;

步骤 3, 将所述氧化物前驱体与按化学计量比计 $1 \sim 1.5$ 倍用量的具有结晶水的含锂化合物混合, 球磨, 经低温固相水热处理, 获得预反应前驱体, 再经 $600^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 温度范围进行热处理, 保温时间 $0.5 \sim 48 \text{ h}$, 获得所述的倍率型富锂复合正极材料;

其中, M 选择 Mn, Ni, Co, Al, Cr, Mg, Ca, Zr, Ti, Zn, Fe 的任意一种以上。

[0008] 上述的倍率型富锂复合正极材料的制备方法, 其中, 所述的沉淀剂为含 Na、K、Ca、Ba 的碳酸盐、碳酸氢盐中的任意一种或几种的混合。

[0009] 上述的倍率型富锂复合正极材料的制备方法, 其中, 所述的沉淀剂与 M 金属离子的化学计量比为 $1.2:1$

上述的倍率型富锂复合正极材料的制备方法, 其中, 步骤 3 所述的含锂化合物为含有结晶水的氢氧化锂、乙酸锂或草酸锂中的任意一种或几种的混合。

[0010] 上述的倍率型富锂复合正极材料的制备方法, 其中, 步骤 3 所述的低温固相水热处理是将氧化物前驱体与含有结晶水的含锂化合物混合置于水热反应釜中于 $100^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 温度条件下, 进行固相水热处理, 获得预反应前驱体。

[0011] 本发明提供的倍率型富锂复合正极材料及其制备方法具有以下优点:

本发明的制备方法是基于原位掺杂的方法合成前驱体材料, 然后结合固相水热法合成倍率型掺杂富锂复合正极材料, 具有工艺简单、重复性好、成本低廉、便于规模化生产的优点, 同时该方法提供的锂离子电池高比容量倍率型掺杂富锂复合正极材料具有高比容量、倍率性能优良的优点。

附图说明

[0012] 图 1 为本发明以碳酸钠为沉淀剂制备的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Na}_{0.1}\text{Mn}_{0.534}\text{Ni}_{0.133}\text{Co}_{0.133}]\text{O}_2$ 倍率型富锂复合正极材料的 SEM (扫描电子显微镜) 图。

[0013] 图 2 为本发明在 $2\text{--}4.8 \text{ V}$, 0.1 C 条件下, 以碳酸钠为沉淀剂制备的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Na}_{0.1}\text{Mn}_{0.534}\text{Ni}_{0.133}\text{Co}_{0.133}]\text{O}_2$ 倍率型富锂复合正极材料的充放电曲线。

[0014] 图 3 为本发明以氢氧化钠为沉淀剂制备的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.534}\text{Ni}_{0.133}\text{Co}_{0.133}]\text{O}_2$ 富锂复合正极材料的 SEM 图。

[0015] 图 4 为本发明以碳酸钠为沉淀剂制备的 $\text{Li}_{1.0}\text{Na}_{0.2}\text{Mn}_{0.534}\text{Ni}_{0.133}\text{Co}_{0.133}\text{O}_2$ 和 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.534}\text{Ni}_{0.133}\text{Co}_{0.133}\text{O}_2$ 材料的倍率性能与循环次数的关系图。

[0016] 图 5 为本发明以氢氧化钠为沉淀剂制备的 $\text{Li}_{1.0}\text{Na}_{0.2}\text{Mn}_{0.534}\text{Ni}_{0.133}\text{Co}_{0.133}\text{O}_2$ 和 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.534}\text{Ni}_{0.133}\text{Co}_{0.133}\text{O}_2$ 材料的 XRD (X 射线衍射) 图。

具体实施方式

[0017] 以下结合附图对本发明的具体实施方式作进一步地说明。

[0018] 本发明提供的倍率型富锂复合正极材料,其通式为: $\text{Li}_x\text{Me}_y\text{M}_{2-x-y}\text{O}_2$;其中 M 为 Mn, Ni, Co, Al, Cr, Mg, Ca, Zr, Ti, Zn, Fe 的任意一种, Me 为 Na、K、Ca、Ba 的任意一种,且 $0 < x < 1.5, 0 < y < 0.5$ 。

[0019] 本发明还提供了上述倍率型富锂复合正极材料的制备方法,包含:

步骤 1,配制成浓度为 $0.05 \sim 2\text{mol/L}$ 的 M 金属离子的水溶液;并配制浓度为 $0.05 \sim 2\text{mol/L}$ 的含 Me 离子的沉淀剂的水溶液;

步骤 2,在室温到 80°C 条件下,将步骤 1 的沉淀剂的水溶液滴加到不断搅拌的步骤 1 所得的 M 金属离子的水溶液中,搅拌速度为 $100 \sim 1000\text{rpm}$,沉淀剂的水溶液滴加至金属离子完全沉淀,反应时间 $2 \sim 24\text{h}$,然后,在 $200^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 下进行热处理,保温时间 $0.5 \sim 10\text{h}$,获得氧化物前驱体;

步骤 3,将所述氧化物前驱体与按化学计量比计 $1 \sim 1.5$ 倍用量的具有结晶水的含锂化合物混合,球磨,经低温固相水热处理,获得预反应前驱体,再经 $600^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 温度范围进行热处理,保温时间 $0.5 \sim 48\text{h}$,获得所述的倍率型富锂复合正极材料;

其中,M 选择 Mn, Ni, Co, Al, Cr, Mg, Ca, Zr, Ti, Zn, Fe 的任意一种以上;Me 选择 Na、K、Ca、Ba 中的任意一种以上。

[0020] 步骤 3 中的含锂化合物为含有结晶水的氢氧化锂、乙酸锂或草酸锂中的任意一种或几种的混合。

[0021] 步骤 3 中低温固相水热处理是将氧化物前驱体与含有结晶水的含锂化合物混合置于水热反应釜中于 $100^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 温度条件下,进行固相水热处理,获得预反应前驱体。

[0022] 实施例 1

按 $x=1.1, y=0.1$ 金属离子摩尔数比为 $0.534:0.133:0.133$,将硫酸锰、硫酸镍、硫酸钴溶于去离子水中,配成 Mn、Ni、Co 金属离子总浓度为 2mol/L 的均匀透明溶液;将化学计量比用量的 1.2 倍的碳酸钠加入到去离子水中,获得碳酸钠沉淀剂溶液,溶液浓度为 2mol/L ;将沉淀剂溶液缓慢滴加到金属离子溶液中,进行共沉淀反应;沉淀产物经过过滤、清洗、干燥,获得含碱金属离子的碳酸盐前驱体。将含碱金属离子的碳酸盐前驱体于 600°C 下,保温 5h,获得氧化物前驱体,并与化学计量比用量的 1.02 倍的氢氧化锂球磨混合,置于水热反应釜中,经 150°C ,保温 20h,获得预处理前驱体,再经 800°C ,保温 10 h,获得 $\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Na}_{0.1}\text{Mn}_{0.534}\text{Ni}_{0.133}\text{Co}_{0.133}]_2\text{O}_2$ 倍率型富锂复合正极材料,产物形貌如图 1 所示,由纳米级一次颗粒团聚成微米级二次颗粒,一次颗粒约为 200nm 。在 $2-4.8\text{V}, 0.1\text{C}$ 的充放电条件下,其首次充放电曲线如图 2 所示,图中两条曲线分别代表首次充电曲线和首次放电曲线,首次充电容量为 295mAh/g ,放电容量为 256mAh/g ,首次效率为 87% ,该材料首次放电效率优异。

[0023] 实施例 2

按 Mn、Ni、Co 金属离子摩尔数比为 $0.534:0.133:0.133$,将硫酸锰、硫酸镍、硫酸钴溶于去离子水中,配成 Mn、Ni、Co 金属离子总浓度为 2mol/L 的均匀透明溶液;将化学计量比用量的 1.2 倍的氢氧化钠加入到去离子水中,获得氢氧化钠的混合沉淀剂溶液,浓度为 2mol/L ;将沉淀剂溶液缓慢滴加到金属离子溶液中,进行共沉淀反应,滴加至金属离子完全沉淀;沉淀产物经过过滤、清洗、干燥,获得不含碱金属离子的氢氧化物前驱体。氢氧化物前驱体经 700°C ,保温 10 h,获得氧化物前驱体,将其与两种化学计量比用量的 1.02 倍的氢氧化锂球磨混合,经固相水热处理,再经 900°C ,保温 10 h,获得 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.534}\text{Ni}_{0.133}\text{Co}_{0.133}]_2\text{O}_2$ 未掺杂

碱金属或碱土金属离子的富锂复合正极材料,产物形貌如图 3 所示,一次颗粒约为 400 nm,其颗粒尺寸大于图 1 所示材料(实施例 1)的颗粒尺寸,表明掺杂碱金属或碱土金属离子有利于抑制一次颗粒的生长。

[0024] 实施例 3

以 Mn、Ni、Co 金属离子摩尔数比为 0.534:0.133:0.133,将硝酸锰、硝酸镍、硝酸钴溶于去离子水中,配成 Mn、Ni、Co 金属离子总浓度为 2mol/L 的均匀透明溶液;将化学计量比用量的 1.2 倍的碳酸钠加入到去离子水中,获得沉淀剂溶液,溶液浓度 2mol/L;将沉淀剂溶液缓慢滴加到金属离子溶液中,进行共沉淀反应;沉淀产物经过过滤、清洗、干燥,获得含碱金属离子的碳酸盐前驱体,碳酸盐前驱体经 700℃,保温 10 h,分别获得含有碱金属离子和不含碱金属离子的氧化物前驱体。将含有碱金属离子氧化物前驱体与化学计量比用量的 1.02 倍的氢氧化锂球磨混合,置于水热反应釜中,经 180℃,保温 10h,获得预处理前驱体,经 850℃,保温 20 h,获得 $\text{Li}_{1.0}\text{Na}_{0.2}\text{Mn}_{0.534}\text{Ni}_{0.133}\text{Co}_{0.133}\text{O}_2$ 倍率型富锂复合正极材料。将不含碱金属离子的氧化物前驱体与化学计量比用量的 1.02 倍的氢氧化锂球磨混合,置于水热反应釜中,经 180℃,保温 10h,获得预处理前驱体,经 850℃,保温 20 h,获得 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.534}\text{Ni}_{0.133}\text{Co}_{0.133}\text{O}_2$ 正极材料。采用碳酸钠或氢氧化钠作为沉淀剂时,由于反应体系的 pH 值不同,金属离子生成沉淀的速度也不同,采用碳酸钠时部分的钠离子会留在沉淀中,形成掺杂碱金属富锂材料,而氢氧化钠在特定 pH 值下钠离子不易存留在沉淀中。在 2-4.8V,0.1C 的充放电条件下,两者的倍率性能和循环次数的关系如图 4 所示,掺杂后,材料在 0.3C、0.5C 和 1C 等放电条件下的倍率性能明显提高,1C 放电条件下,最大放电容量为 204 mAh/g。表明碱金属离子掺杂更有利于提高正极材料的倍率性能。

[0025] 实施例 4

以 Mn、Ni、Co 金属离子摩尔数比为 0.534:0.133:0.133,将硫酸锰、硫酸镍、硫酸钴溶于去离子水中,配成 Mn、Ni、Co 金属离子总浓度为 2mol/L 的均匀透明溶液;将化学计量比用量的 1.2 倍的氢氧化钠-碳酸钠(质量比 1:1)和氢氧化钠分别加入到去离子水中,获得沉淀剂溶液,溶液浓度 1 mol/L;将沉淀剂溶液缓慢滴加到金属离子溶液中,进行共沉淀反应;沉淀产物经过过滤、清洗、干燥,获得含碱金属离子的前驱体和不含碱金属离子的前驱体。前驱体经 700℃,保温 10 h,获得氧化物前驱体,将其与化学计量比用量的 1.02 倍的氢氧化锂球磨混合,置于水热反应釜中,经 200℃,保温 10h,获得预处理前驱体,经 800℃,保温 24 h,获得 $\text{Li}_{1.0}\text{Na}_{0.2}\text{Mn}_{0.534}\text{Ni}_{0.133}\text{Co}_{0.133}\text{O}_2$ 和 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.534}\text{Ni}_{0.133}\text{Co}_{0.133}\text{O}_2$ 正极材料。两者的晶体结构如图 5 所示,可见未掺杂材料的晶格参数分别为 0.2846nm 和 1.4190nm,掺杂材料的晶格参数分别为 0.1850nm 和 1.4240nm,表明经掺杂后材料的 c 轴晶格常数变大,有利材料中离子扩散,从而提高了材料的倍率性能。

[0026] 在本发明的一些实施例中,所述的沉淀剂可选择含 Na、K、Ca、Ba 的碳酸盐、碳酸氢盐中的任意一种或几种的混合,以及,上述碳酸盐/碳酸氢盐与氢氧化物的混合。

[0027] 本发明提供的锂离子电池高比容量倍率型富锂复合正极材料的制备方法是基于原位掺杂的共沉淀过程,获得碱金属或碱土金属离子掺杂前驱体;将碱金属离子掺杂前驱体在一定温度下热处理,获得碱金属或碱土金属离子掺杂氧化物前驱体;将碱金属或碱土离子掺杂氧化物前驱体与含锂化合物经球磨混合,经低温固相水热处理,获得预反应前驱体,再经过高温热处理,获得掺杂富锂复合正极材料。该方法工艺简单、重复性好、成本低

廉,便于规模化生产。本发明的富锂复合正极材料在较宽的电压(2-4.8V)范围内具有较高的首次效率、比容量和倍率性能。

[0028] 尽管本发明的内容已经通过上述优选实施例作了详细介绍,但应当认识到上述的描述不应被认为是对本发明的限制。在本领域技术人员阅读了上述内容后,对于本发明的多种修改和替代都将是显而易见的。因此,本发明的保护范围应由所附的权利要求来限定。

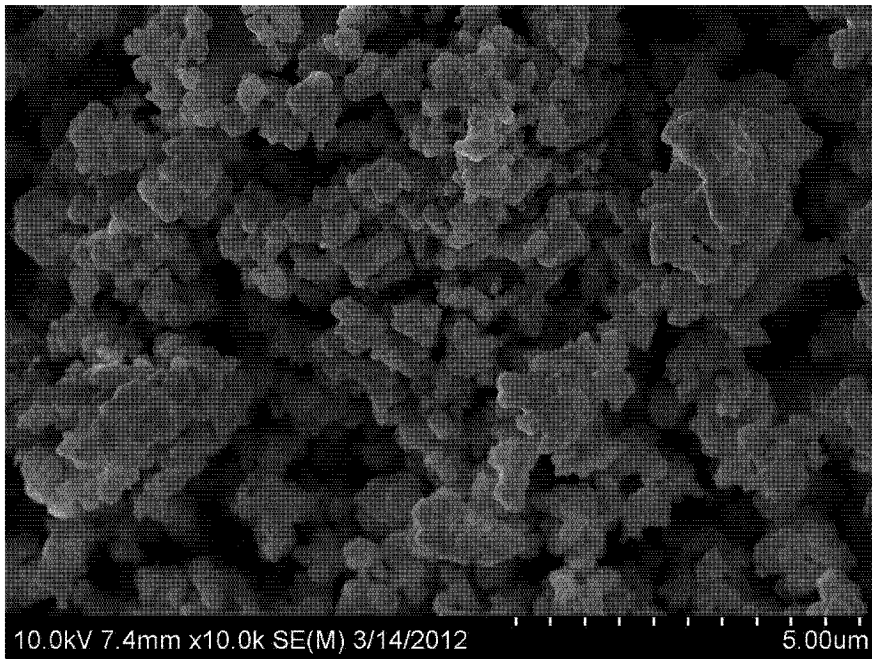


图 1

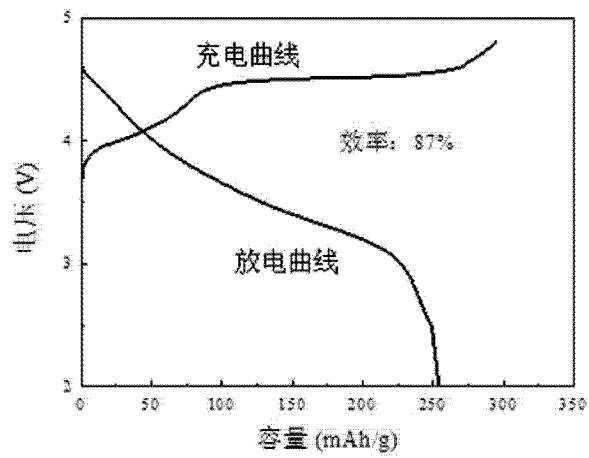


图 2

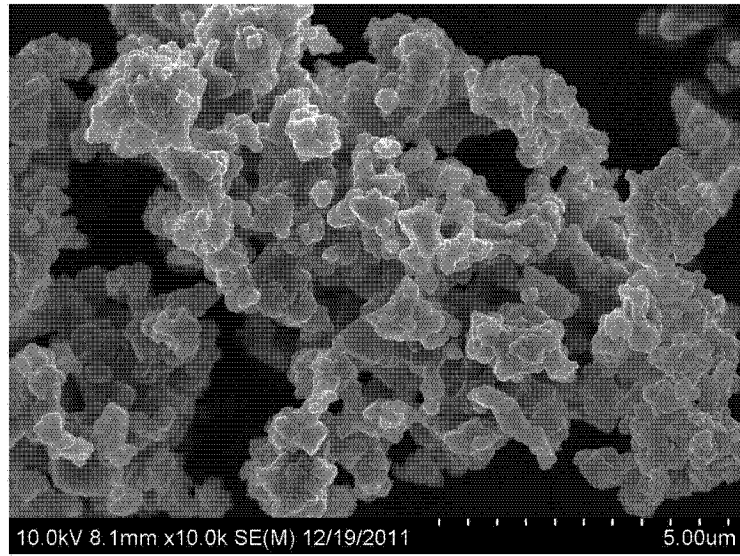


图 3

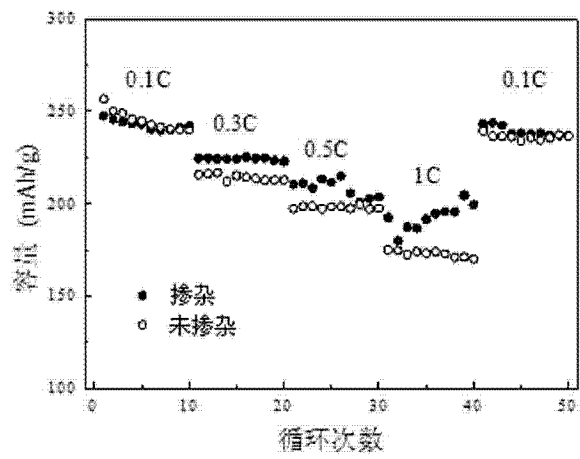


图 4

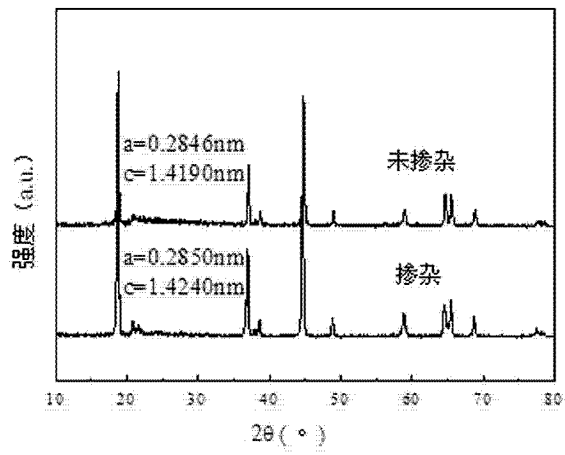


图 5