



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110911663 A

(43)申请公布日 2020.03.24

(21)申请号 201911107551.7

(22)申请日 2019.11.13

(71)申请人 惠州学院

地址 516000 广东省惠州市惠城区演达大道46号

(72)发明人 王海涛 刘敏 卢明

(74)专利代理机构 北京中济纬天专利代理有限公司 11429

代理人 王燕燕

(51) Int. Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/485(2010.01)

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

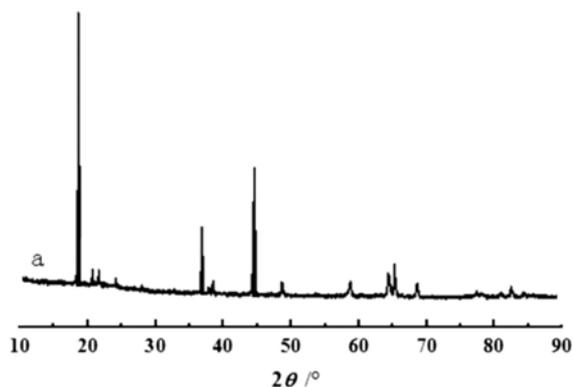
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

一种富锂锰基复合锂电池正极材料及其制备方法

(57)摘要

本发明提供一种富锂锰基复合锂电池正极材料及其制备方法,包括以下组份的原料:分子式为 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 的富锂锰正极基材5-100份,纳米钻石烯1-10份、二氧化硅1-15份、氧化铁2-5份、乙二醇1-50份、固体石蜡1-2份、稀土氧化物0.5-2份,本发明所提供的一种富锂锰基复合锂电池正极材料具有比容量高,首次循环电压可达约4.7V,高温循环性能稳定等优点,本申请工艺简单、设备强度要求低、生产周期短,适于工业化生产要求,具有极大经济价值和实用价值。



1. 一种富锂锰基复合锂电池正极材料,其特征在于,包括以下组份的原料:分子式为 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 的富锂锰正极基材5-100份,

纳米钻石烯1-10份、

二氧化硅1-15份、

氧化铁2-5份、

乙二醇1-50份、

固体石蜡1-2份、

稀土氧化物0.5-2份。

所述M为Ni、Co、Al、Cr、Au、Mg中的一种或几种, $0.3 \leq x \leq 0.6$ 。

2. 根据权利要求1所述的一种富锂锰基复合锂电池正极材料,其特征在于:所述的稀土钐化合物为氧化钐、碳酸钐和硝酸钐中的一种。

3. 一种富锂锰基复合锂电池正极材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 根据分子式 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 的组分按化学计量称取锂源、锰源、M的化合物进行混合,加入乙二醇并后后进行搅拌湿磨,将其混合均匀,形成混合物料;

(2) 向上述混合物料中加入二氧化硅、氧化铁、固体石蜡、稀土氧化物,再次加入乙二醇进行二次搅拌,并进行研磨,形成初始原料;

(3) 对上述得到的初始原料进行烧结烧结、粉碎和过筛处理,形成混合粉体;

(4) 将上述混合粉体与纳米钻石烯进行混合、搅拌,同时加入硬脂酰胺分散剂、乙醇溶剂进行湿法研磨,形成目标混合物;

(5) 将所得的目标混合物进行装入石墨模具,再放入放电等离子烧结炉进行低温快速烧结、破碎、过筛,得到目标产物。

4. 根据权利要求3所述的一种富锂锰基复合锂电池正极材料的制备方法,其特征在于:步骤(3)中的烧结温度为 $500\sim 700^\circ\text{C}$,烧结时间为 $0.5\sim 2\text{h}$ 。

5. 根据权利要求3所述的一种富锂锰基复合锂电池正极材料的制备方法,其特征在于:步骤(5)中目标产物的平均粒径分布D50为 $1\sim 10\mu\text{m}$;振实密度为 $1\sim 1.8\text{g}/\text{cm}^3$;比表面积为 $8.2\sim 12.5\text{m}^2/\text{g}$ 。

6. 根据权利要求3所述的一种富锂锰基复合锂电池正极材料的制备方法,其特征在于:步骤(5)对铜铬混合粉体施加压力 $20\sim 100\text{MPa}$,持续整个烧结过程;真空度为 $10^{-1}\sim 10^{-3}\text{Pa}$;烧结温度为 $800\sim 900^\circ\text{C}$,升温速率 $50\sim 300^\circ\text{C}/\text{min}$,保温时间 $1\sim 5\text{min}$ 。

一种富锂锰基复合锂电池正极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂电池材料制备技术领域,具体涉及一种富锂锰基复合锂电池正极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 为了满足动力电池市场的需求,锂电池的能量密度必须提高,未来的趋势主要是往高比能量、高放电电压方向发展,在锰基正极材料中,研究得较多的有尖晶石 LiMn_2O_4 、层状 LiMnO_2 和层状固溶体正极材料,其中,层状 LiMnO_2 在充放电时结构的稳定性较差,目前研究得不多。尖晶石 LiMn_2O_4 能在4V和3V两个电压区间发挥作用。对于4V区来说,与锂离子在尖晶石结构的四面体8a位置的嵌入和脱出有关;对于3V区来说,与锂离子在尖晶石结构的八面体16c位置的嵌入和脱出有关。锂离子在尖晶石结构的四面体位置的嵌入和脱出不会引起样品结构的明显变化。然而,当充放电深度过大时,由于存在锂离子的John-Teller畸变效应,在八面体中嵌入和脱出锂离子会导致样品结构由立方变成四方,放电容量快速衰减,随着科技的发展,锂电行业也面临着具有的挑战和机遇,如何将动力电池材料做到最好,性能最佳,已经成为目前锂电行业普遍存在的热门课题,作为动力电池正极材料的富锂锰正极材料虽然目前性能得到了很大的提升,但是其循环性能、倍率性能以及安全性,还需进一步的提高。

发明内容

[0003] 针对上述问题,本发明提供一种抗拉强度高、对电解液的吸液率高的复合锂电池隔膜及其制备方法。

[0004] 本发明为解决上述问题所采用的技术方案为:

[0005] 本发明提供一种富锂锰基复合锂电池正极材料,包括以下组份的原料:分子式为 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 的富锂锰正极基材5-100份,

[0006] 纳米钻石烯1-10份、

[0007] 二氧化硅1-15份、

[0008] 氧化铁2-5份、

[0009] 乙二醇1-50份、

[0010] 固体石蜡1-2份、

[0011] 稀土氧化物0.5-2份。

[0012] 所述M为Ni、Co、Al、Cr、Au、Mg中的一种或几种, $0.3 \leq x \leq 0.6$ 。

[0013] 纳米钻石烯改善聚合物材料的力学、热学和电学性能,同时可以提高离子电导率和充放电循环性能。

[0014] 进一步地,所述的稀土钐化合物为氧化钐、碳酸钐和硝酸钐中的一种,稀土元素的加入,可以有效提高正极材料的充放电容量,改善了材料的电化学性能。

[0015] 一种富锂锰基复合锂电池正极材料的制备方法,包括如下步骤:

[0016] (1) 根据分子式 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 的组分按化学计量称取锂源、锰源、M的化合物进行混合,加入乙二醇并后进行搅拌湿磨,将其混合均匀,形成混合物料;

[0017] (2) 向上述混合物料中加入二氧化硅、氧化铁、固体石蜡、稀土氧化物,再次加入乙二醇进行二次搅拌,并进行研磨,形成初始原料;

[0018] (3) 对上述得到的初始原料进行烧结、粉碎和过筛处理,形成混合粉体;

[0019] (4) 将上述混合粉体与纳米钻石烯进行混合、搅拌,同时加入硬脂酰胺分散剂、乙醇溶剂进行湿法研磨,形成目标混合物;

[0020] (5) 将所得的目标混合物进行装入石墨模具,再放入放电等离子烧结炉进行低温快速烧结、破碎、过筛,得到目标产物。

[0021] 进一步地,步骤(3)中的烧结温度为 $500\sim 700^\circ\text{C}$,烧结时间为 $0.5\sim 2\text{h}$ 。

[0022] 进一步地,步骤(5)中目标产物的平均粒径分布 D_{50} 为 $1\sim 10\mu\text{m}$;振实密度为 $1\sim 1.8\text{g}/\text{cm}^3$;比表面积为 $8.2\sim 12.5\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0023] 进一步地,步骤(5)对铜铬混合粉体施加压力 $20\sim 100\text{MPa}$,持续整个烧结过程;真空度为 $10^{-1}\sim 10^{-3}\text{Pa}$;烧结温度为 $800\sim 900^\circ\text{C}$,升温速率 $50\sim 300^\circ\text{C}/\text{min}$,保温时间 $1\sim 5\text{min}$ 。

[0024] 本发明的有益效果在于:

[0025] 本发明所提供的一种富锂锰基复合锂电池正极材料具有比容量高(可达约 $300\text{mAh}/\text{g}$),首次循环电压可达约 4.7V ,高温循环性能稳定等优点,本申请稀土元素的加入,可以有效提高正极材料的充放电容量,改善了材料的电化学性能,同时,纳米钻石烯改善聚合物材料的力学、热学和电学性能,同时可以提高离子电导率和充放电循环性能,本申请工艺简单、设备强度要求低、生产周期短,适于工业化生产要求,具有极大经济价值和实用价值。

具体实施方式

[0026] 图1是本发明一种富锂锰基复合锂电池正极材料实施例1的XRD图;

[0027] 图2是本发明一种富锂锰基复合锂电池正极材料实施例1的SEM图;

[0028] 图3是本发明一种富锂锰基复合锂电池正极材料实施例1的循环特性曲线。

具体实施方式

[0029]

[0030] 下面结合实施例具体阐明本发明的实施方式,这些实施例的给出仅仅是为了说明的目的,并不能理解为对本发明的限定,仅供参考和说明使用,不构成对本发明专利保护范围的限制,因为在不脱离本发明的精神和范围的基础上,可以对本发明进行许多改变。

[0031] 实施例1

[0032] 本实施例提供一种富锂锰基复合锂电池正极材料,包括以下组份的原料:分子式为 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 的富锂锰正极基材50份,

[0033] 纳米钻石烯5份、

[0034] 二氧化硅7份、

[0035] 氧化铁3份、

- [0036] 乙二醇25份、
- [0037] 固体石蜡1份、
- [0038] 稀土氧化物0.5份。
- [0039] 所述M为Ni, $0.3 \leq x \leq 0.6$ 。
- [0040] 纳米钻石烯改善聚合物材料的力学、热学和电学性能,同时可以提高离子电导率和充放电循环性能。
- [0041] 本实施例中,所述的稀土钐化合物为氧化钐,稀土元素的加入,可以有效提高正极材料的充放电容量,改善了材料的电化学性能。
- [0042] 一种富锂锰基复合锂电池正极材料的制备方法,包括如下步骤:
- [0043] (1) 根据分子式 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 的组分按化学计量称取锂源、锰源、M的化合物(氧化镍)进行混合,加入乙二醇并后进行搅拌湿磨,将其混合均匀,形成混合物料;
- [0044] (2) 向上述混合物料中加入二氧化硅、氧化铁、固体石蜡、稀土氧化物,再次加入乙二醇进行二次搅拌,并进行研磨,形成初始原料;
- [0045] (3) 对上述得到的初始原料进行烧结烧结、粉碎和过筛处理,形成混合粉体;
- [0046] (4) 将上述混合粉体与纳米钻石烯进行混合、搅拌,同时加入硬脂酰胺分散剂、乙醇溶剂进行湿法研磨,形成目标混合物;
- [0047] (5) 将所得的目标混合物进行装入石墨模具,再放入放电等离子烧结炉进行低温快速烧结、破碎、过筛,得到目标产物。
- [0048] 本实施例中,步骤(3)中的烧结温度为 $500\sim 700^\circ\text{C}$,烧结时间为 $0.5\sim 2\text{h}$ 。
- [0049] 本实施例中,步骤(5)中目标产物的平均粒径分布D50为 $1\sim 10\mu\text{m}$;振实密度为 $1\sim 1.8\text{g}/\text{cm}^3$;比表面积为 $8.2\sim 12.5\text{m}^2/\text{g}$ 。
- [0050] 本实施例中,步骤(5)对铜铬混合粉体施加压力 $20\sim 100\text{MPa}$,持续整个烧结过程;真空度为 $10^{-1}\sim 10^{-3}\text{Pa}$;烧结温度为 $800\sim 900^\circ\text{C}$,升温速率 $50\sim 300^\circ\text{C}/\text{min}$,保温时间 $1\sim 5\text{min}$ 。
- [0051] 实施例2
- [0052] 本实施例提供一种富锂锰基复合锂电池正极材料,包括以下组份的原料:分子式为 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 的富锂锰正极基材50份,
- [0053] 纳米钻石烯5份、
- [0054] 二氧化硅7份、
- [0055] 氧化铁3份、
- [0056] 乙二醇25份、
- [0057] 固体石蜡1份、
- [0058] 稀土氧化物0.5份。
- [0059] 所述M为Co, $0.3 \leq x \leq 0.6$ 。
- [0060] 纳米钻石烯改善聚合物材料的力学、热学和电学性能,同时可以提高离子电导率和充放电循环性能。
- [0061] 本实施例中,所述的稀土钐化合物为氧化钐,稀土元素的加入,可以有效提高正极材料的充放电容量,改善了材料的电化学性能。
- [0062] 一种富锂锰基复合锂电池正极材料的制备方法,包括如下步骤:

[0063] (1) 根据分子式 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 的组分按化学计量称取锂源、锰源、M的化合物(CoCO_3)进行混合,加入乙二醇并后进行搅拌湿磨,将其混合均匀,形成混合物料;

[0064] (2) 向上述混合物料中加入二氧化硅、氧化铁、固体石蜡、稀土氧化物,再次加入乙二醇进行二次搅拌,并进行研磨,形成初始原料;

[0065] (3) 对上述得到的初始原料进行烧结、粉碎和过筛处理,形成混合粉体;

[0066] (4) 将上述混合粉体与纳米钻石烯进行混合、搅拌,同时加入硬脂酰胺分散剂、乙醇溶剂进行湿法研磨,形成目标混合物;

[0067] (5) 将所得的目标混合物进行装入石墨模具,再放入放电等离子烧结炉进行低温快速烧结、破碎、过筛,得到目标产物。

[0068] 本实施例中,步骤(3)中的烧结温度为 $500\sim 700^\circ\text{C}$,烧结时间为 $0.5\sim 2\text{h}$ 。

[0069] 本实施例中,步骤(5)中目标产物的平均粒径分布D50为 $1\sim 10\mu\text{m}$;振实密度为 $1\sim 1.8\text{g}/\text{cm}^3$;比表面积为 $8.2\sim 12.5\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0070] 本实施例中,步骤(5)对铜铬混合粉体施加压力 $20\sim 100\text{MPa}$,持续整个烧结过程;真空度为 $10^{-1}\sim 10^{-3}\text{Pa}$;烧结温度为 $800\sim 900^\circ\text{C}$,升温速率 $50\sim 300^\circ\text{C}/\text{min}$,保温时间 $1\sim 5\text{min}$ 。

[0071] 实施例3

[0072] 本实施例提供一种富锂锰基复合锂电池正极材料,包括以下组份的原料:分子式为 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 的富锂锰正极基材50份,

[0073] 纳米钻石烯5份、

[0074] 二氧化硅7份、

[0075] 氧化铁3份、

[0076] 乙二醇25份、

[0077] 固体石蜡1份、

[0078] 稀土氧化物0.5份。

[0079] 所述M为Cr, $0.3\leq x\leq 0.6$ 。

[0080] 纳米钻石烯改善聚合物材料的力学、热学和电学性能,同时可以提高离子电导率和充放电循环性能。

[0081] 本实施例中,所述的稀土钐化合物为氧化钐,稀土元素的加入,可以有效提高正极材料的充放电容量,改善了材料的电化学性能。

[0082] 一种富锂锰基复合锂电池正极材料的制备方法,包括如下步骤:

[0083] (1) 根据分子式 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 的组分按化学计量称取锂源、锰源、M的化合物(CrO_3)进行混合,加入乙二醇并后进行搅拌湿磨,将其混合均匀,形成混合物料;

[0084] (2) 向上述混合物料中加入二氧化硅、氧化铁、固体石蜡、稀土氧化物,再次加入乙二醇进行二次搅拌,并进行研磨,形成初始原料;

[0085] (3) 对上述得到的初始原料进行烧结、粉碎和过筛处理,形成混合粉体;

[0086] (4) 将上述混合粉体与纳米钻石烯进行混合、搅拌,同时加入硬脂酰胺分散剂、乙醇溶剂进行湿法研磨,形成目标混合物;

[0087] (5) 将所得的目标混合物进行装入石墨模具,再放入放电等离子烧结炉进行低温快速烧结、破碎、过筛,得到目标产物。

[0088] 本实施例中,步骤(3)中的烧结温度为500-700℃,烧结时间为0.5-2h。

[0089] 本实施例中,步骤(5)中目标产物的平均粒径分布D50为1~10μm;振实密度为1~1.8g/cm³;比表面积为8.2~12.5m²/g。

[0090] 本实施例中,步骤(5)对铜铬混合粉体施加压力20~100MPa,持续整个烧结过程;真空度为10⁻¹~10⁻³Pa;烧结温度为800~900℃,升温速率50~300℃/min,保温时间1~5min。

[0091] 实施例4

[0092] 本实施例提供一种富锂锰基复合锂电池正极材料,包括以下组份的原料:分子式为xLi₂MnO₃·(1-x)LiMO₂的富锂锰正极基材50份,

[0093] 纳米钻石烯5份、

[0094] 二氧化硅7份、

[0095] 氧化铁3份、

[0096] 乙二醇25份、

[0097] 固体石蜡1份、

[0098] 稀土氧化物0.5份。

[0099] 所述M为Au,0.3≤x≤0.6。

[0100] 纳米钻石烯改善聚合物材料的力学、热学和电学性能,同时可以提高离子电导率和充放电循环性能。

[0101] 本实施例中,所述的稀土钐化合物为氧化钐,稀土元素的加入,可以有效提高正极材料的充放电容量,改善了材料的电化学性能。

[0102] 一种富锂锰基复合锂电池正极材料的制备方法,包括如下步骤:

[0103] (1)根据分子式xLi₂MnO₃·(1-x)LiMO₂的组分按化学计量称取锂源、锰源、M的化合物(Au₂O₃)进行混合,加入乙二醇并后进行搅拌湿磨,将其混合均匀,形成混合物料;

[0104] (2)向上述混合物料中加入二氧化硅、氧化铁、固体石蜡、稀土氧化物,再次加入乙二醇进行二次搅拌,并进行研磨,形成初始原料;

[0105] (3)对上述得到的初始原料进行烧结、粉碎和过筛处理,形成混合粉体;

[0106] (4)将上述混合粉体与纳米钻石烯进行混合、搅拌,同时加入硬脂酰胺分散剂、乙醇溶剂进行湿法研磨,形成目标混合物;

[0107] (5)将所得的目标混合物进行装入石墨模具,再放入放电等离子烧结炉进行低温快速烧结、破碎、过筛,得到目标产物。

[0108] 本实施例中,步骤(3)中的烧结温度为500-700℃,烧结时间为0.5-2h。

[0109] 本实施例中,步骤(5)中目标产物的平均粒径分布D50为1~10μm;振实密度为1~1.8g/cm³;比表面积为8.2~12.5m²/g。

[0110] 本实施例中,步骤(5)对铜铬混合粉体施加压力20~100MPa,持续整个烧结过程;真空度为10⁻¹~10⁻³Pa;烧结温度为800~900℃,升温速率50~300℃/min,保温时间1~5min。

[0111] 实施例5

[0112] 本实施例提供一种富锂锰基复合锂电池正极材料,包括以下组份的原料:分子式为xLi₂MnO₃·(1-x)LiMO₂的富锂锰正极基材50份,

[0113] 纳米钻石烯5份、

[0114] 二氧化硅7份、

[0115] 氧化铁3份、

[0116] 乙二醇25份、

[0117] 固体石蜡1份、

[0118] 稀土氧化物0.5份。

[0119] 所述M为Mg, $0.3 \leq x \leq 0.6$ 。

[0120] 纳米钻石烯改善聚合物材料的力学、热学和电学性能,同时可以提高离子电导率和充放电循环性能。

[0121] 本实施例中,所述的稀土钐化合物为氧化钐,稀土元素的加入,可以有效提高正极材料的充放电容量,改善了材料的电化学性能。

[0122] 一种富锂锰基复合锂电池正极材料的制备方法,包括如下步骤:

[0123] (1) 根据分子式 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 的组分按化学计量称取锂源、锰源、M的化合物 (MgCO_3) 进行混合,加入乙二醇并后进行搅拌湿磨,将其混合均匀,形成混合物料;

[0124] (2) 向上述混合物料中加入二氧化硅、氧化铁、固体石蜡、稀土氧化物,再次加入乙二醇进行二次搅拌,并进行研磨,形成初始原料;

[0125] (3) 对上述得到的初始原料进行烧结、粉碎和过筛处理,形成混合粉体;

[0126] (4) 将上述混合粉体与纳米钻石烯进行混合、搅拌,同时加入硬脂酰胺分散剂、乙醇溶剂进行湿法研磨,形成目标混合物;

[0127] (5) 将所得的目标混合物进行装入石墨模具,再放入放电等离子烧结炉进行低温快速烧结、破碎、过筛,得到目标产物。

[0128] 本实施例中,步骤(3)中的烧结温度为500-700℃,烧结时间为0.5-2h。

[0129] 本实施例中,步骤(5)中目标产物的平均粒径分布D50为1~10μm;振实密度为1~1.8g/cm³;比表面积为8.2~12.5m²/g。

[0130] 本实施例中,步骤(5)对铜铬混合粉体施加压力20~100MPa,持续整个烧结过程;真空度为10⁻¹~10⁻³Pa;烧结温度为800~900℃,升温速率50~300℃/min,保温时间1~5min。

[0131] 性能测试:

[0132] 对实施例1至实施例5进行测试结果如下表所示:

实施例	放电比容量 (mAh/g)	振实密度 (g/cm ³)
实施例1	300.1	1.21
实施例2	284.1	1.17
实施例3	286.7	1.08
实施例4	275.6	1.02
实施例5	279.8	1.13

[0134] 放电比容量是在2.0~4.7V,在0.1C倍率条件下测定的。

[0135] 对实施例1进行XRD、SEM及循环特性测试,经过本申请发现主相为富锂锰,而且结晶度较高,晶粒比较均匀,循环性能也比较稳定,结果如图1-3所示,经过对比发现实施例1为本申请的最佳实施例,表现出了优越的物理化学性能。

[0136] 本发明所提供的一种富锂锰基复合锂电池正极材料具有吸液率高、热收缩率佳、电导率和充放电循环性能优越的特点,纳米钻石烯改善聚合物材料的力学、热学和电学性能,同时可以提高隔膜的吸液率、热收缩率、提高隔膜离子电导率和充放电循环性能,纳米碳化硅晶须纳米碳化硅晶须用于提高动力富锂锰基复合锂电池正极材料的耐高温收缩性能和抗拉强度,因此,本申请极大地改性了现有技术中的点电池隔膜物化性能,同时该生产工艺流程简单、成本低、质量高,具有极大经济价值和实用价值。

[0137] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。

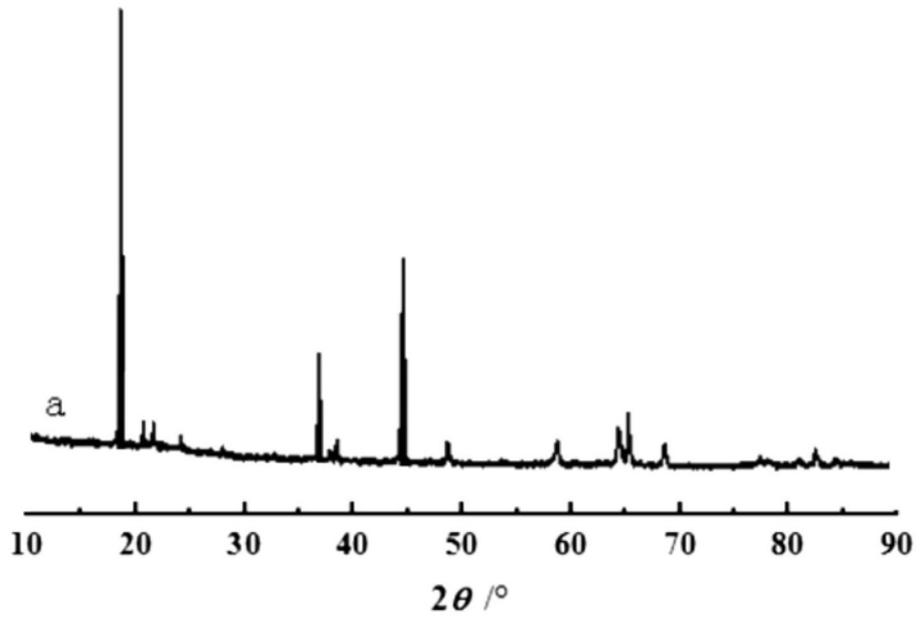


图1

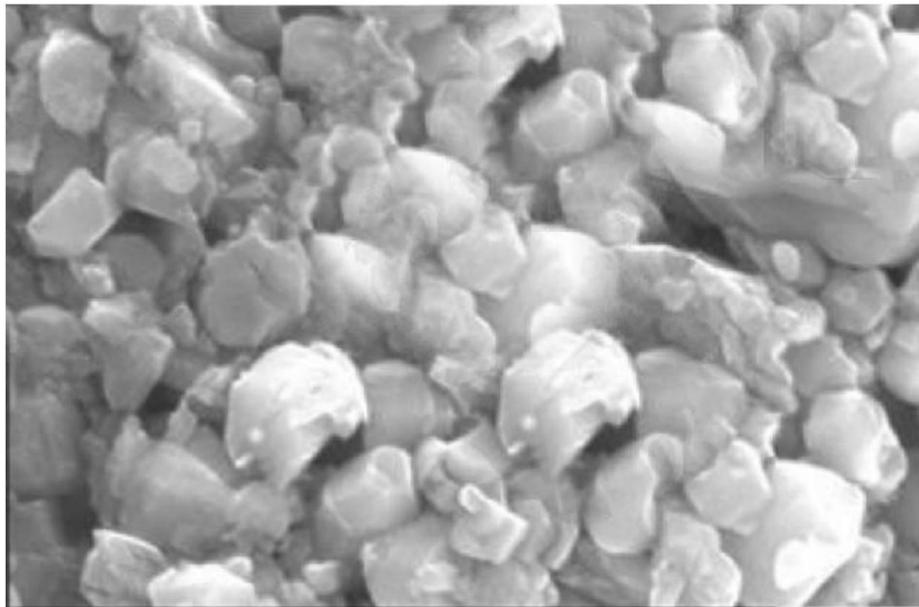


图2

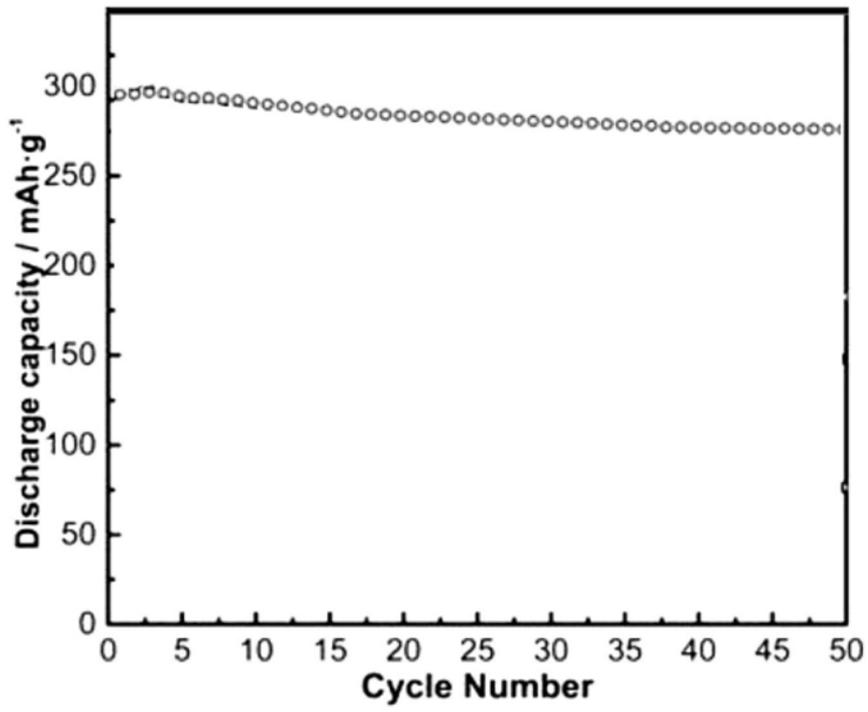


图3