



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117164019 A

(43) 申请公布日 2023. 12. 05

(21) 申请号 202311142027.X

H01M 4/131 (2010.01)

(22) 申请日 2023.09.06

H01M 10/0525 (2010.01)

(71) 申请人 荆门市格林美新材料有限公司

地址 448124 湖北省荆门市荆门高新区掇
刀区迎春大道3号

申请人 格林美股份有限公司

(72) 发明人 张坤 石佳敏 李聪 许开华

范亮姣 岳先锦

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司

11332

专利代理师 陈小龙

(51) Int. Cl.

C01G 53/00 (2006.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

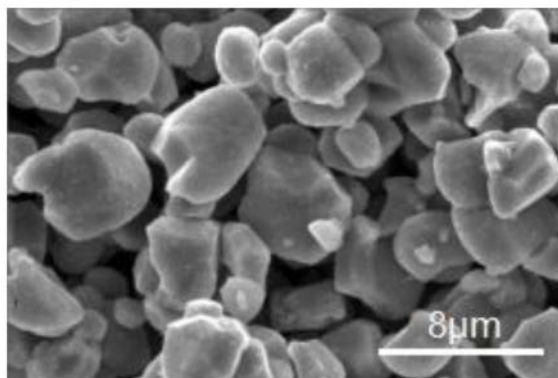
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种富锂锰基正极材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明提供了一种富锂锰基正极材料及其制备方法和应用,所述制备方法包括以下步骤:
(1) 将镍源、锰源和硼源与溶剂混合得到混合盐溶液,将所述混合盐溶液、碱液和氨水并流加入底液进行共沉淀反应,得到硼掺杂正极前驱体;
(2) 对所述硼掺杂正极前驱体进行煅烧处理得到氧化物;
(3) 将所述氧化物、钨源和锂源混合,经烧结处理得到所述富锂锰基正极材料。本发明通过在共沉淀过程中加入B元素,使其能够均匀地分布在晶体中,增强材料结构稳定性;通过在锂化煅烧阶段掺入W元素,使其在煅烧时在颗粒表面形成隔离层,减少充放电过程中的副反应,改善材料的循环性能。



1. 一种富锂锰基正极材料的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括以下步骤:
 - (1) 将镍源、锰源和硼源与溶剂混合得到混合盐溶液,将所述混合盐溶液、碱液和氨水并流加入底液进行共沉淀反应,得到硼掺杂正极前驱体;
 - (2) 对所述硼掺杂正极前驱体进行煅烧处理得到氧化物;
 - (3) 将所述氧化物、钨源和锂源混合,经烧结处理得到所述富锂锰基正极材料。
2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述镍源包括氯化镍、硫酸镍或硝酸镍中的任意一种或至少两种的组合;
优选地,所述锰源包括氯化锰、硫酸锰或硝酸锰中的任意一种或至少两种的组合;
优选地,所述硼源包括氧化硼和/或硼酸;
优选地,所述镍源和锰源的总摩尔量与硼源中硼元素的摩尔比为(99.5~99.98):(0.02~0.5)。
3. 如权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述混合盐溶液中镍和锰的总摩尔浓度为1~3mol/L;
优选地,所述碱液包括氢氧化钠溶液和/或氢氧化钾溶液;
优选地,所述碱液的浓度为8~10mol/L;
优选地,所述氨水的浓度为8~10mol/L。
4. 如权利要求1-3任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述共沉淀反应的温度为40~80℃;
优选地,所述共沉淀反应的pH为8~12。
5. 如权利要求1-4任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述煅烧处理的温度为600~950℃;
优选地,所述煅烧处理的时间为6~10h。
6. 如权利要求1-5任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤(3)所述钨源包括 WO_3 ;
优选地,所述氧化物和钨源的摩尔比为100:(0.02~0.5);
优选地,所述锂源包括氢氧化锂和/或碳酸锂。
7. 如权利要求1-6任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤(3)所述烧结处理的温度为900~1000℃;
优选地,所述烧结处理的时间为6~10h。
8. 一种富锂锰基正极材料,其特征在于,所述富锂锰基正极材料通过如权利要求1-7任一项所述方法制得。
9. 一种正极极片,其特征在于,所述正极极片包含如权利要求8所述的富锂锰基正极材料。
10. 一种锂离子电池,其特征在于,所述锂离子电池包含如权利要求9所述的正极极片。

一种富锂锰基正极材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池技术领域,涉及一种富锂锰基正极材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 富锂锰基 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 材料由于具有高容量(实际放电容量超过 250mAh/g)、高电压的特点而成为国内外研发的热点。商业上大量采用的多晶正极可使液体电解质渗透到其内部结构中,从而增加了反应位点,但在长期循环过程中,容易出现显著的容量衰退和安全问题。

[0003] 微米级的单晶材料不仅能够通过减小比表面积的方式有效地缓解电化学过程中的表界面副反应,而且颗粒聚集过程中孔隙率的减少也有助于提升正极的压实密度,表现出更高的锂离子扩散系数。

[0004] CN109956505A公开了一种富锂锰基正极材料及其制备方法和用途,所述富锂锰基正极材料为柔性富锂锰基正极材料,其不含有其他惰性成分,使得其能量密度明显提高。

[0005] CN113823786A公开了一种改性富锂锰基正极材料的制备方法,通过球磨法同时进行单晶和表面包覆处理得到的单晶快锂离子导体包覆富锂锰基正极材料。

[0006] 扩散距离和扩散系数对于容量发挥的共同作用,上述方案所述单晶正极材料的一个缺点是 Li^+ 扩散路径延长,导致 Li^+ 分布不均匀,在高压或高电流密度下长期循环后,最终导致晶体内部出现裂纹。此外,当正极在高度脱锂状态下循环时,它经历了从H2到H3不可逆相变,导致晶格的突然收缩和纳米裂纹的产生,一旦裂纹开始产生,容量就会发生衰减。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种富锂锰基正极材料及其制备方法和应用,本发明针对掺杂元素的作用原理,通过共沉淀阶段和煅烧阶段分别进行掺杂,最大程度发挥出掺杂改性的效果。通过B元素在单晶内部均匀掺杂,扩大了层间距,有利于锂离子传输,并实现稳定的晶体结构;通过W元素的掺杂,形成稳定的界面,缓解含氧成分与电解液反应导致的产气与结构坍塌。通过材料改性,可以实现良好的倍率性能和长循环稳定性。

[0008] 为达到此发明目的,本发明采用以下技术方案:

[0009] 第一方面,本发明提供了一种富锂锰基正极材料的制备方法,所述制备方法包括以下步骤:

[0010] (1) 将镍源、锰源和硼源与溶剂混合得到混合盐溶液,将所述混合盐溶液、碱液和氨水并流加入底液进行共沉淀反应,得到硼掺杂正极前驱体;

[0011] (2) 对所述硼掺杂正极前驱体进行煅烧处理得到氧化物;

[0012] (3) 将所述氧化物、钨源和锂源混合,经烧结处理得到所述富锂锰基正极材料。

[0013] 本发明通过在共沉淀过程中加入B元素,使其能够均匀地分布在晶体中,增强材料结构稳定性;通过在锂化煅烧阶段掺入W元素,使其在煅烧时在颗粒表面形成隔离层,减少

充放电过程中的副反应,改善材料的循环性能。

[0014] 优选地,步骤(1)所述镍源包括氯化镍、硫酸镍或硝酸镍中的任意一种或至少两种的组合。

[0015] 优选地,所述锰源包括氯化锰、硫酸锰或硝酸锰中的任意一种或至少两种的组合。

[0016] 优选地,所述硼源包括氧化硼和/或硼酸。

[0017] 优选地,所述镍源和锰源的总摩尔量与硼源中硼元素的摩尔比为(99.5~99.98):(0.02~0.5),例如:99.98:0.02、99.95:0.05、99.9:0.1、99.7:0.3或99.5:0.5等。

[0018] 优选地,步骤(1)所述混合盐溶液中镍和锰的总摩尔浓度为1~3mol/L,例如:1mol/L、1.5mol/L、2mol/L、2.5mol/L或3mol/L等。

[0019] 优选地,所述碱液包括氢氧化钠溶液和/或氢氧化钾溶液。

[0020] 优选地,所述碱液的浓度为8~10mol/L,例如:8mol/L、8.5mol/L、9mol/L、9.5mol/L或10mol/L等。

[0021] 优选地,所述氨水的浓度为8~10mol/L,例如:8mol/L、8.5mol/L、9mol/L、9.5mol/L或10mol/L等。

[0022] 优选地,步骤(1)所述共沉淀反应的温度为40~80℃,例如:40℃、50℃、60℃、70℃或80℃等。

[0023] 优选地,所述共沉淀反应的pH为8~12,例如:8、9、10、11或12等。

[0024] 优选地,步骤(2)所述煅烧处理的温度为600~950℃,例如:600℃、700℃、800℃、900℃或950℃等。

[0025] 优选地,所述煅烧处理的时间为6~10h,例如:6h、7h、8h、9h或10h等。

[0026] 优选地,步骤(3)所述钨源包括 WO_3 。

[0027] 优选地,所述氧化物和钨源的摩尔比为100:(0.02~0.5),例如:100:0.02、100:0.05、100:0.1、100:0.3或100:0.5等。

[0028] 优选地,所述锂源包括氢氧化锂和/或碳酸锂。

[0029] 优选地,步骤(3)所述烧结处理的温度为900~1000℃,例如:900℃、920℃、950℃、980℃或1000℃等。

[0030] 优选地,所述烧结处理的时间为6~10h,例如:6h、7h、8h、9h或10h等。

[0031] 第二方面,本发明提供了一种富锂锰基正极材料,所述富锂锰基正极材料通过如第一方面所述方法制得。

[0032] 本发明所述富锂锰基正极材料中,B占据填充氧晶格的四面体间隙位置,形成更强的B-O共价键,阻断过渡金属离子的迁移通道,晶体内部的B元素均匀分布更能实现理想的稳定结构,有效缓解锂离子在微米级单晶中呈现出的浓度梯度分布引起体相和表面之间严重的晶格失配,及其微应力应变在晶粒中发生的累积。在锂化煅烧时与锂源一同加入W,未额外增加合成流程,而W在热处理过程中会与锂源反应,在单晶表面形成 LWO 层,有助于提高机械强度,W周围的电荷聚集大于Ni,形成了比Ni-O更强的W-O键,强化了界面,提高表面稳定性。

[0033] 第三方面,本发明提供了一种正极极片,所述正极极片包含如第二方面所述的富锂锰基正极材料。

[0034] 第四方面,本发明提供了一种锂离子电池,所述锂离子电池包含如第三方面所述

的正极极片。

[0035] 相对于现有技术,本发明具有以下有益效果:

[0036] (1) 本发明针对掺杂元素的作用原理,通过共沉淀阶段和煅烧阶段分别进行掺杂,最大程度发挥出掺杂改性的效果。通过B元素在单晶内部均匀掺杂,扩大了层间距,有利于锂离子传输,并实现稳定的晶体结构;通过W元素的掺杂,形成稳定的界面,缓解含氧成分与电解液反应导致的产气与结构坍塌。通过材料改性,可以实现良好的倍率性能和长循环稳定性。

[0037] (2) 本发明所述富锂锰基正极材料制成电池1C循环500圈容量保持率可达97.5%以上,0.5C放电比容量可达255.1mAh/g以上,1C放电比容量可达245.6mAh/g以上,2C放电比容量可达226.3mAh/g以上,5C放电比容量可达210.5mAh/g以上,10C放电比容量可达187.1mAh/g以上,适量的金属W和非金属B的共掺杂可以稳定材料结构提高锂离子的传输,通过制备不同的富锂锰基正极材料来判断材料性能,测试简便,结果可靠性高,证明了采用合适掺杂量的W和B下性能最佳。

附图说明

[0038] 图1是本发明实施例1所述富锂锰基正极材料的SEM图。

具体实施方式

[0039] 下面通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。本领域技术人员应该明了,所述实施例仅仅是帮助理解本发明,不应视为对本发明的具体限制。

[0040] 实施例1

[0041] 本实施例提供了一种富锂锰基正极材料,所述富锂锰基正极材料的制备方法如下:

[0042] (1) 按化学计量比Ni:Mn:B=0.249:0.75:0.001将镍盐、锰盐和硼化合物制成混合盐溶液,并配置10mol/L的液碱溶液和9mol/L的氨水,在氮气保护下,将混合盐溶液、碱溶液和氨水通过计量泵分别加入到反应釜中,45°C、pH为11条件下进行共沉淀反应,当反应釜内的物料平均粒径达到4 μ m时,停止进料,对反应釜内的溶液进行离心洗涤,烘干得到B掺杂的富锂锰基正极前驱体;

[0043] (2) 将所制前驱体置于煅烧炉中650°C高温煅烧6h,得到对应的氧化物;

[0044] (3) 将上述前驱体氧化物与WO₃和锂源按摩尔比氧化物:W:Li=1:0.001:1.15高速混合后,于烧结炉中970°C煅烧8h,得到所述富锂锰基正极材料。所述富锂锰基正极材料的SEM图如图1所示。

[0045] 实施例2

[0046] 本实施例提供了一种富锂锰基正极材料,所述富锂锰基正极材料的制备方法如下:

[0047] (1) 按化学计量比Ni:Mn:B=0.2498:0.75:0.0002将镍盐、锰盐和硼化合物制成混合盐溶液,并配置9mol/L的液碱溶液和8mol/L的氨水,在氮气保护下,将混合盐溶液、碱溶液和氨水通过计量泵分别加入到反应釜中,45°C、pH为11条件下进行共沉淀反应,当反应釜内的物料平均粒径达到4 μ m时,停止进料,对反应釜内的溶液进行离心洗涤,烘干得到B掺杂

的富锂锰基正极前驱体；

[0048] (2) 将所制前驱体置于煅烧炉中600℃高温煅烧6h,得到对应的氧化物；

[0049] (3) 将上述前驱体氧化物与 WO_3 和锂源按摩尔比氧化物:W:Li=1:0.0002:1.12高速混合后,于烧结炉中900℃煅烧10h,得到所述富锂锰基正极材料。

[0050] 实施例3

[0051] 本实施例提供了一种富锂锰基正极材料,所述富锂锰基正极材料的制备方法如下:

[0052] (1) 按化学计量比Ni:Mn:B=0.245:0.75:0.005将镍盐、锰盐和硼化合物制成混合盐溶液,并配置10mol/L的液碱溶液和9mol/L的氨水,在氮气保护下,将混合盐溶液、碱溶液和氨水通过计量泵分别加入到反应釜中,45℃、pH为11条件下进行共沉淀反应,当反应釜内的物料平均粒径达到4 μ m时,停止进料,对反应釜内的溶液进行离心洗涤,烘干得到B掺杂的富锂锰基正极前驱体；

[0053] (2) 将所制前驱体置于煅烧炉中950℃高温煅烧6h,得到对应的氧化物；

[0054] (3) 将上述前驱体氧化物与 WO_3 和锂源按摩尔比氧化物:W:Li=1:0.001:1.15高速混合后,于烧结炉中1000℃煅烧6h,得到所述富锂锰基正极材料。

[0055] 实施例4

[0056] 本实施例与实施例1区别仅在于,镍源和锰源的总摩尔量与硼源中硼元素的摩尔比为99:1,其他条件与参数与实施例1完全相同。

[0057] 实施例5

[0058] 本实施例与实施例1区别仅在于,镍源和锰源的总摩尔量与硼源中硼元素的摩尔比为99.99:0.01,其他条件与参数与实施例1完全相同。

[0059] 实施例6

[0060] 本实施例与实施例1区别仅在于,氧化物和钨源的摩尔比为99:1,其他条件与参数与实施例1完全相同。

[0061] 实施例7

[0062] 本实施例与实施例1区别仅在于,氧化物和钨源的摩尔比为99.99:0.01,其他条件与参数与实施例1完全相同。

[0063] 对比例1

[0064] 本对比例与实施例1区别仅在于,通过共沉淀直接掺杂硼和钨,其他条件与参数与实施例1完全相同。

[0065] 对比例2

[0066] 本对比例与实施例1区别仅在于,不加入硼源,其他条件与参数与实施例1完全相同。

[0067] 实施例3

[0068] 本对比例与实施例1区别仅在于,不加入钨源,其他条件与参数与实施例1完全相同。

[0069] 性能测试:

[0070] 首周充放电比容量和循环性能使用恒流充放电模式,在室温条件下对扣式电池进行充放电。将正极材料组装成CR2025扣电电池,在25℃,电压范围为2.5V~4.6V,1C/1C进行

充放电循环100圈。倍率性能的测试方法:采用0.5C,1C,2C,5C和10C电流密度测试电池的倍率性能。测试结果如表1所示:

[0071] 表1

	1C 循环 500 圈 容量保持率(%)	0.5C 放电比 容量(mAh/g)	1C 放电比容 量(mAh/g)	2C 放电比容 量(mAh/g)	5C 放电比容 量(mAh/g)	10C 放电比 容量(mAh/g)
实施例 1	98.9	257.6	247.0	230.8	215.3	190.4
实施例 2	97.5	255.1	245.6	228.1	210.5	187.1
实施例 3	98.3	256.2	248.9	226.3	214.0	189.3
实施例 4	95.2	244.5	238.8	220.7	196.2	170.1
[0072] 实施例 5	96.4	250.6	235.0	222.8	201.4	177.6
实施例 6	96.0	248.9	233.9	219.1	203.5	175.2
实施例 7	95.9	247.3	231.4	216.8	200.1	172.7
对比例 1	87.1	202.7	191.2	179.1	156.0	138.5
对比例 2	86.3	196.0	175.3	164.7	145.8	131.9
对比例 3	80.4	215.6	203.5	186.2	170.6	152.7

[0073] 由表1可以看出,由实施例1-3可得,本发明所述富锂锰基正极材料制成电池1C循环500圈容量保持率可达97.5%以上,0.5C放电比容量可达255.1mAh/g以上,1C放电比容量可达245.6mAh/g以上,2C放电比容量可达226.3mAh/g以上,5C放电比容量可达210.5mAh/g以上,10C放电比容量可达187.1mAh/g以上,本发明分阶段的适宜范围含量的B、W共掺杂富锂锰基正极材料表现出了优异的容量保持率和倍率性能。

[0074] 由实施例1和实施例4-5对比可得,本发明所述富锂锰基正极材料中,硼的掺杂量会影响其性能,在制备过程中,将镍源和锰源的总摩尔量与硼源中硼元素的摩尔比控制在(99.5~99.98):(0.02~0.5),所述富锂锰基正极材料的性能较好,若硼掺杂量过大,硼在晶体结构中过渡的取代,影响过渡金属容量的发挥,甚至造成晶格畸变;若硼掺杂量过小,无法实现拓宽锂离子通道的效果,对与锂离子的扩散和迁移无明显改善作用,容量亦会收到限制。

[0075] 由实施例1和实施例6-7对比可得,本发明所述富锂锰基正极材料中,钨的掺杂量会影响其性能,在制备过程中,将氧化物和钨源的摩尔比控制在100:(0.02~0.5),所述富锂锰基正极材料的性能较好,若钨掺杂量过大,晶体内阻反而会会增加,恶化材料的循环性能,也会使倍率性能变差;若钨掺杂量过小,没有足够的W扩散至晶体表层形成稳定的隔离层,达不到循环性能改善的效果。

[0076] 由实施例1和对比例1对比可得,本发明通过在共沉淀过程中加入B元素,使其能够均匀地分布在晶体中,增强材料结构稳定性;通过在锂化煅烧阶段掺入W元素,使其在煅烧时在颗粒表面形成隔离层,减少充放电过程中的副反应,改善材料的循环性能。

[0077] 由实施例1和对比例2-3对比可得,本发明所述富锂锰基正极材料中,B占据填充氧晶格的四面体间隙位置,形成更强的B-O共价键,阻断过渡金属离子的迁移通道,晶体内部

的B元素均匀分布更能实现理想的稳定结构,有效缓解锂离子在微米级单晶中呈现出的浓度梯度分布引起体相和表面之间严重的晶格失配,及其微应力应变在晶粒中发生的累积。在锂化煅烧时与锂源一同加入W,未额外增加合成流程,而W在热处理过程中会与锂源反应,在单晶表面形成LWO层,有助于提高机械强度,W周围的电荷聚集大于Ni,形成了比Ni-O更强的W-O键,强化了界面,提高表面稳定性。

[0078] 申请人声明,以上所述仅为本发明的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,所属技术领域的技术人员应该明了,任何属于本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到的变化或替换,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

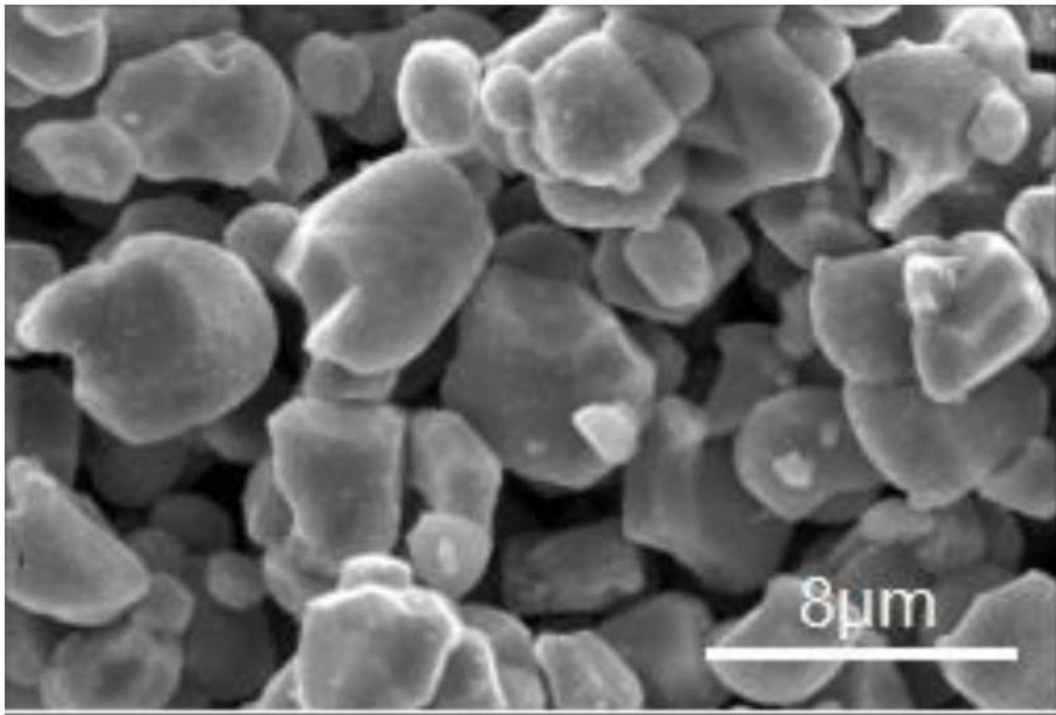


图1