



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102593443 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 18

(21) 申请号 201210057602. 1

(22) 申请日 2012. 03. 07

(71) 申请人 浙江瓦力新能源科技有限公司

地址 315300 浙江省宁波市慈溪市宗汉街道
周塘东村

(72) 发明人 吴清国

(51) Int. Cl.

H01M 4/48 (2010. 01)

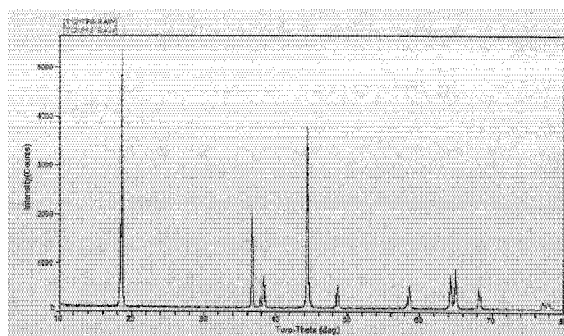
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种制备阴极活性纳米复合材料的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种制备阴极活性纳米复合材料的方法,该阴极活性复合材料的通式为 $\text{Li}_w\text{M}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$, 其中 M 可以是一种或多种金属。本发明的制备过程为:从含锰和所需的掺杂元素 M 溶液中通过调整一定的反应条件制得晶体颗粒的前驱体, M 均匀地掺杂到前驱体中去,然后通过前驱体与掺锂源化合物混合、烧结产生纳米晶体颗粒和均匀的锂、锰和所需的掺杂元素产物。本发明制备的复合材料用作电池的阴极材料时,可以提高电池的容量保留率、充电和放电率。



1. 一种制备阴极活性纳米复合材料的方法,该复合材料的通式为 $\text{Li}_w\text{M}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$,其中 M 为一种或多种金属,其特征在于包括如下步骤:

- (1) 至少一个水溶性金属盐和碱反应;
- (2) 干燥步骤(1)得到的产物,干燥温度为 $25^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$;
- (3) 将步骤(2)的干燥产物与至少一个含锂前躯体研磨混合或铣削混合;
- (4) 添加含碳前躯体和 / 或含掺杂元素化合物;
- (5) 在惰性气体或空气或氧气环境中煅烧,煅烧温度为 $300^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的一种制备阴极活性纳米复合材料的方法,其特征在于:所述步骤(1)的水溶性金属盐为 Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Sr、Zr、Nb、Mo、Ta、W、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 或 Lu 的硫酸盐、硝酸盐或盐酸盐。

3. 根据权利要求 1 所述的一种制备阴极活性纳米复合材料的方法,其特征在于:所述步骤(1)的碱为氢氧化钠或氢氧化铵。

4. 根据权利要求 1 所述的一种制备阴极活性纳米复合材料的方法,其特征在于:所述步骤(3)的锂前躯体为锂的氢氧化物、碳酸盐或醋酸盐。

5. 根据权利要求 1 所述的一种制备阴极活性纳米复合材料的方法,其特征在于:所述步骤(4)中含碳前躯体为核糖、阿拉伯糖、木糖、果糖、半乳糖、葡萄糖和甘露糖的一个或多个。

6. 根据权利要求 1 所述的一种制备阴极活性纳米复合材料的方法,其特征在于:所述步骤(4)中含碳前躯体为聚醚、聚乙二醇、聚酯、聚己内酯、聚乳酸、聚丁烯丁二酸、丁二酸己二酸丁二醇酯、对苯二甲酸和聚-羟基丁酸酯的一个或多个。

7. 根据权利要求 1 所述的一种制备阴极活性纳米复合材料的方法,其特征在于:所述步骤(4)的掺杂元素为 Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Sr、Zr、Nb、Mo、Ta、W、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu 的一种或多种。

一种制备阴极活性纳米复合材料的方法

技术领域

[0001] 本发明属于材料学领域,具体涉及一种阴极活性纳米复合材料的制备方法。

[0002] 发明背景

[0003] LiCoO_2 因具有较高的工作电压和高能量密度的优点,其为现今商业锂离子电池中最常使用的正极材料。但 LiCoO_2 成本高、毒性大和相对较低的热稳定性,严重地限制了它的使用范围。这些限制刺激了大量的研究,以改善其热稳定性。但是低的热稳定性(尤其是当高充电放电率条件下使用电池时)引起的安全问题, LiCoO_2 的使用仍然受到限制。 LiCoO_2 不适合运输用途的可充电电池的正极材料,因此它刺激了搜索替代正极材料,以便使用于电动汽车、混合动力电动汽车以及能源存储系统。 LiNiO_2 有一种大的理论容量和高的排放潜力。然而,它在充电放电周期中, LiNiO_2 的晶体结构渐渐地处于折叠状态而降低了放电能力以及热稳定性。尖晶石结构的 LiMn_2O_4 是有吸引力的电池正极材料,因为其成本低、对环境无害和良好的热稳定性。不幸的是,由于循环中容量衰减快、高温时锰解散和高放电倍率差等问题,其商业应用受到限制。因此人们做了大量研究,以处理一个或多个问题,包括:引进杂原子(如镍、钴、铬等)到 LiMn_2O_4 的晶体结构中。修改的 LiMn_2O_4 可以用传统固体状态的反应法、溶胶-凝胶方法、微波法和喷雾干燥法制备。虽然这些方法提供了更加稳定的晶格,但它很难形成均匀掺杂。这可能会导致在循环过程中的相分离而缩短寿命。此外,由于颗粒通常比较大,几个微米的范围,这可能会降低电池性能,如高速率放电能力低。

[0004] 电池材料的性能高度依赖形态、粒径、纯度和材料的导电性能等,不同材料合成过程随时可以产生不同的形态、粒径、纯度、或电导率材料。因此,电池材料的性能是高度依赖合成工艺。目前,生产 $\text{Li}_w\text{M}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ 新型材料大多采用固体状态的方法。由于金属掺杂需要,例如控制放电电压和提高电导率,传统固体状态法通常混合掺杂化合物与固体形式的主要金属前躯体。这种固态混合不能实现与其他前躯体均匀混合。因此,所合成材料的性能与质量将受到负面影响。此外,传统的加热方法,由于较长时间的加热,很容易导致严重粒子聚集,同时也增加能源消耗成本。

发明内容

[0005] 为解决上述技术问题,本发明提供一种新的工艺制备用于电池阴极的复合材料,该复合材料晶体混合均匀,在循环或存储过程中的材料无相分离,本发明制备的纳米活性复合材料可提高容量保留率、充电和放电倍率。

[0006] 本发明所采用的技术方案如下:

[0007] 一种阴极活性纳米复合材料,通式为 $\text{Li}_w\text{M}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$,其中 M 是一种或多种金属元素,其制备方法包括如下步骤:

[0008] (1) 至少一个水溶性金属盐和碱反应;

[0009] (2) 干燥步骤(1)得到的产物,干燥温度为 $25 \sim 400^\circ\text{C}$;

[0010] (3) 将步骤(2)的干燥产物与至少一个含锂前躯体研磨混合或铣削混合;

[0011] (4) 添加含碳前躯体和/或含掺杂元素化合物;

[0012] (5) 在惰性气体或空气或氧气环境中煅烧,煅烧温度为 300 ~ 1100°C。

[0013] 所述步骤 (1) 的水溶性金属盐为 Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Sr、Zr、Nb、Mo、Ta、W、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 或 Lu 的硫酸盐、硝酸盐或盐酸盐。

[0014] 所述步骤 (1) 的碱为氢氧化钠或氢氧化铵。

[0015] 所述步骤 (3) 中的锂前驱体为锂的氢氧化物、碳酸盐或醋酸盐。

[0016] 所述步骤 (4) 中含碳前驱体为核糖、阿拉伯糖、木糖、果糖、半乳糖、葡萄糖和甘露糖的一个或多个。

[0017] 所述步骤 (4) 中含碳前驱体为聚醚、聚乙二醇、聚酯、聚己内酯、聚乳酸、聚丁烯丁二酸、丁二酸己二酸丁二醇酯、对苯二甲酸和聚-羟基丁酸酯的一个或多个。

[0018] 所述步骤 (4) 的掺杂元素为 Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Sr、Zr、Nb、Mo、Ta、W、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu 的一种或多种。

[0019] 本发明工艺简单,容易控制,掺杂元素可均匀地分布到前驱体中,这样反应完全,不仅解决了容量减少和循环寿命降低以及安全问题,而且大大减少烧结时间降低了成本,烧结时间短,还降低了能耗和成本,提高了生产效率。

附图说明

[0020] 图 1 为实施例 4 制备的 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 复合材料的扫描电镜照片;

[0021] 图 2 为实施例 4 制备的 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 复合材料的 XRD 图。

具体实施方式

[0022] 实施例 1

[0023] 制备 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{O}_2$ 阴极活性复合材料:这个实例中使用的试剂包括硫酸锰、硫酸镁、氢氧化钠、氢氧化铵。用除氧的去离子水制备 2 升 1M NH_4OH 溶液,并加热到 60°C。然后慢慢加入 10.0M NH_4OH (0.005 升/小时)和 2.0M MSO_4 (M = Mn 和 Mg, Mn/Mg = 9 : 1; 0.035 升/小时)。自动加入 5.0M NaOH 溶液,以保持一定的 pH 值。氢氧化钠溶液添加率接近基于预期的沉淀反应的预测值 0.02 升/小时。反应容器装有溢流管,用氮气加压反应的内容,以确保在反应过程中定容。反应时间取决于试剂总流动的速率和反应器体积,在这里被确定为 20 小时。总反应时间是 40 小时。反应完成后,固体材料被过滤和用 5 升除氧的去离子水漂洗几次。

[0024] 固体材料干燥后与 LiOH 和 PEG 聚合物溶液混合。为获得均匀的混合物,混合当时也湿磨。在惰性气体保护下,混合后的混合物在最后温度 730°C 煅烧,获得 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{O}_2$ 复合材料。在本发明的各种实施方案中,混合物煅烧的下限温度约 500°C,上限温度约 1000°C。

[0025] 实施例 2

[0026] 制备 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.45}\text{Ni}_{0.45}\text{Al}_{0.1})\text{O}_2$ 阴极活性复合材料:这个实例中使用的试剂包括硫酸锰、硫酸镍、硫酸铝、氢氧化钠、氢氧化铵。用除氧的去离子水制备 2 升 1M NH_4OH 溶液,并加热到 60°C。然后慢慢加入 10.0M NH_4OH (0.005 升/小时)和 2.0M $\text{M}_x(\text{SO}_4)_y$ (M = Mn, Ni 和

Al, Mn/Ni/Al = 4.5 : 4.5 : 1 ; 0.035 升 / 小时)。自动加入 5.0M NaOH 溶液, 以保持一定的 pH 值。氢氧化钠溶液添加率接近基于预期的沉淀反应的预测值 0.02 升 / 小时。反应容器装有溢流管, 用氮气加压反应的内容, 以确保在反应过程中定容。反应时间取决于试剂总流动的速率和反应器体积, 在这里被确定为 20 小时。总反应时间是 40 小时。反应完成后, 固体材料被过滤和用 5 升除氧的去离子水漂洗几次。

[0027] 固体材料干燥后与 LiOH 和 PEG 聚合物溶液混合。为获得均匀的混合物, 混合当时也湿磨。在惰性气体保护下, 混合后的混合物在最后温度 750 °C 煅烧, 获得 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.45}\text{Ni}_{0.45}\text{Al}_{0.1})\text{O}_2$ 复合材料。在本发明的各种实施方案中, 混合物煅烧的下限温度约 500 °C, 上限温度约 1000 °C。

[0028] 实施例 3

[0029] 制备 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.4}\text{Mg}_{0.1})\text{O}_2$ 阴极活性复合材料: 这个实例中使用的试剂包括硫酸锰、硫酸镍、硫酸镁、氢氧化钠、氢氧化铵。用除氧的去离子水制备 2 升 1M NH_4OH 溶液, 并加热到 60 °C。然后慢慢加入 10.0M NH_4OH (0.005 升 / 小时) 和 2.0M MSO_4 (M = Mn, Ni 和 Mg, Mn/Ni/Mg = 5 : 4 : 1 ; 0.035 升 / 小时)。自动加入 5.0M NaOH 溶液, 以保持一定的 pH 值。氢氧化钠溶液添加率接近基于预期的沉淀反应的预测值 0.02 升 / 小时。反应容器装有溢流管, 用氮气加压反应的内容, 以确保在反应过程中定容。反应时间取决于试剂总流动的速率和反应器体积, 在这里被确定为 20 小时。总反应时间是 40 小时。反应完成后, 固体材料被过滤和用 5 升除氧的去离子水漂洗几次。

[0030] 固体材料干燥后与 LiOH 和 PEG 聚合物溶液混合。为获得均匀的混合物, 混合当时也湿磨。在惰性气体保护下, 混合后的混合物在最后温度 750 °C 煅烧, 获得 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.4}\text{Mg}_{0.1})\text{O}_2$ 复合材料。在本发明的各种实施方案中, 混合物煅烧的下限温度约 500 °C, 上限温度约 1000 °C。

[0031] 实施例 4

[0032] 制备 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 阴极活性复合材料: 这个实例中使用的试剂包括硫酸锰、硫酸镍、硫酸钴、氢氧化钠、氢氧化铵。用除氧的去离子水制备 2 升 1M NH_4OH 溶液, 并加热到 60 °C。然后慢慢加入 10.0M NH_4OH (0.005 升 / 小时) 和 2.0M MSO_4 (M = Mn, Ni 和 Co, Mn/Ni/Co = 3 : 5 : 2 ; 0.035 升 / 小时)。自动加入 5.0M NaOH 溶液, 以保持一定的 pH 值。氢氧化钠溶液添加率接近基于预期的沉淀反应的预测值 0.02 升 / 小时。反应容器装有溢流管, 用氮气加压反应的内容, 以确保在反应过程中定容。反应时间取决于试剂总流动的速率和反应器体积, 在这里被确定为 20 小时。总反应时间是 40 小时。反应完成后, 固体材料被过滤和用 5 升除氧的去离子水漂洗几次。

[0033] 固体材料干燥后与 LiOH 和 PEG 聚合物溶液混合。为获得均匀的混合物, 混合当时也湿磨。在惰性气体保护下, 混合后的混合物在最后温度 850 °C 煅烧, 获得 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 复合材料。在本发明的各种实施方案中, 混合物煅烧的下限温度约 500 °C, 上限温度约 1000 °C。

[0034] 实施例 5

[0035] 制备 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 阴极活性复合材料: 这个实例中使用的试剂包括硫酸锰、硫酸镁、硫酸铝、氢氧化钠、氢氧化铵。用除氧的去离子水制备 2 升 1M NH_4OH 溶液, 并加热到 60 °C。然后慢慢加入 10.0M NH_4OH (0.005 升 / 小时) 和 2.0M $\text{Mx}(\text{SO}_4)_y$ (M = Mn, Mg, 和

Al,Mn/Mg/Al = 9 : 0.5 : 0.5 ; 0.035 升 / 小时)。自动加入 5.0M NaOH 溶液,以保持一定的 pH 值。氢氧化钠溶液添加率接近基于预期的沉淀反应的预测值 0.02 升 / 小时。反应容器装有溢流管,用氮气加压反应的内容,以确保在反应过程中定容。反应时间取决于试剂总流动的速率和反应器体积,在这里被确定为 20 小时。总反应时间是 40 小时。反应完成后,固体材料被过滤和用 5 升除氧的去离子水漂洗几次。

[0036] 固体材料干燥后与 LiOH 和 PEG 聚合物溶液混合。为获得均匀的混合物,混合当时也湿磨。在惰性气体保护下,混合后的混合物在最后温度 730 °C 煅烧,获得 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 复合材料。在本发明的各种实施方案中,混合物煅烧的下限温度 500 °C,上限温度约 1000 °C。

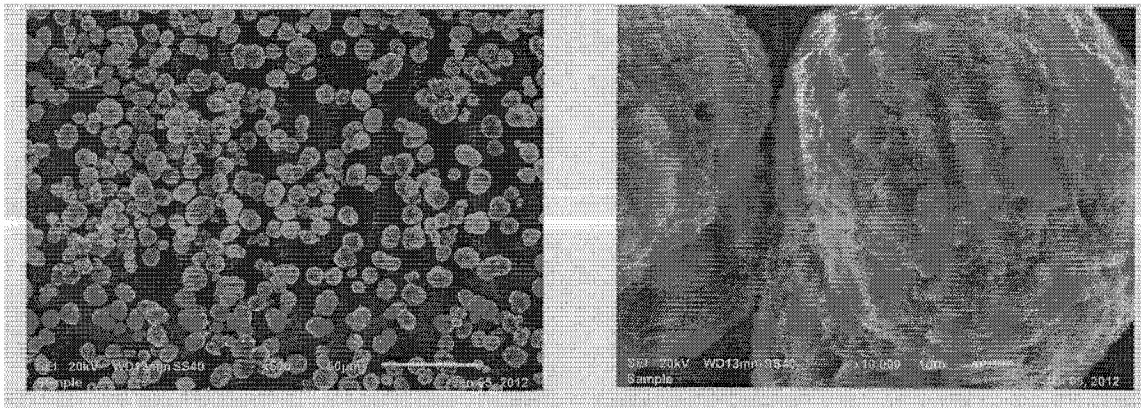


图 1

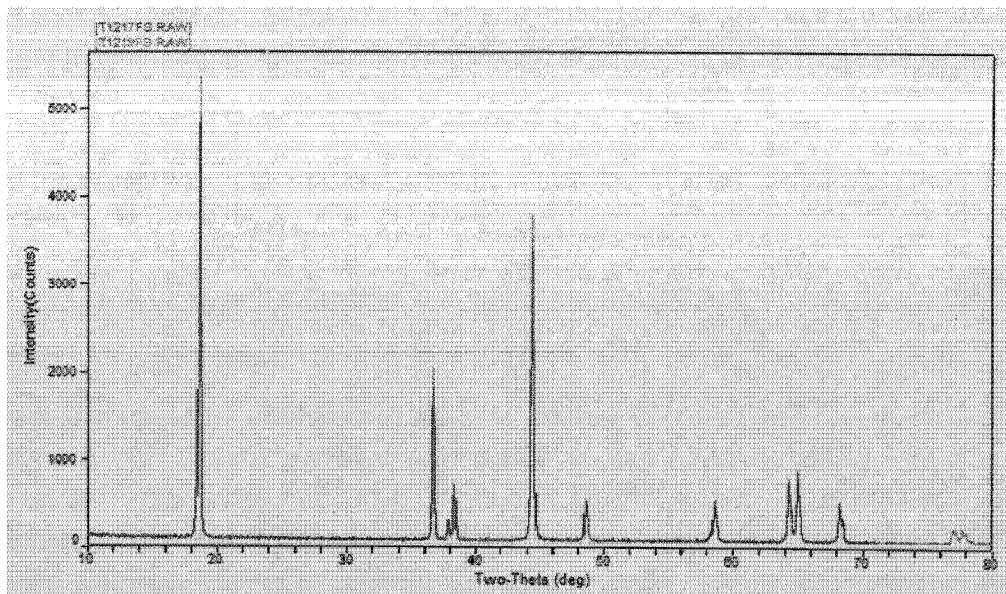


图 2