



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102916171 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 13

(21) 申请号 201210384702. 5

(22) 申请日 2012. 10. 12

(73) 专利权人 湘潭大学

地址 411105 湖南省湘潭市雨湖区羊牯塘
27 号

(72) 发明人 王先友 魏启亮 鞠博伟 杨秀康
胡本安 舒洪波 温伟成 宋云峰
吴春 吴昊

core-shell Li[(Li_{0.05}Mn_{0.95})_{0.8}(Ni_{0.25}Mn
0.75)_{0.2}]₂O₄ spinels as high performance
cathodes for lithium batteries”. 《Energy
Environmental Science》. 2011, (第 4 期), 第
935 页倒数第 1 段、第 936 页左栏第 4 段至第 938
页右栏最后 1 段.

审查员 崔海洋

(51) Int. Cl.

H01M 4/505(2010. 01)

H01M 4/525(2010. 01)

(56) 对比文件

US 2004/0258836 A1, 2004. 12. 23, 全文.

CN 102315443 A, 2012. 01. 11, 全文.

CN 102637866 A, 2012. 04. 25, 全文.

Seung-Taek Myung et al. “Spherical

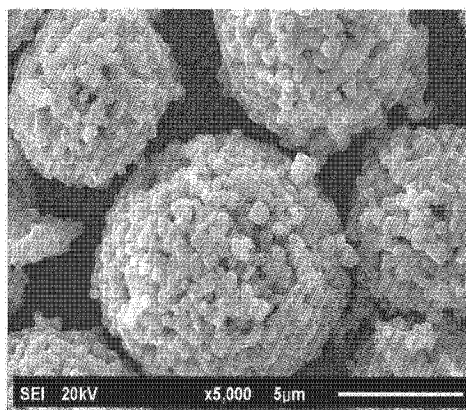
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54) 发明名称

一种浓度渐变的球形镍锰酸锂正极材料及其
制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种浓度渐变的球形镍锰酸
锂正极材料,其通式为 Li[Mn_x(Mn_{1-y}Ni_y)_{1-x}]₂O₄,
0 < x < 1, 0 < y ≤ 0.5, 属于电化学领域。这种
浓度渐变的球形镍锰酸锂正极材料突破了一般
材料结构中各种元素分布的均匀性,其单个球形
颗粒由锰酸锂 LiMn₂O₄ 内核和 Mn、Ni 浓度渐变
的 Li[Mn_{1-y}Ni_y]₂O₄ 外壳组成,外壳中 Ni 的浓度逐
渐增加,且球形颗粒表面 Ni 和 Mn 的摩尔比为 1 : 3。
该材料通过浓度渐变的 Li[Mn_{1-y}Ni_y]₂O₄ 外壳阻隔
了 LiMn₂O₄ 内核与电解液的直接接触,消除了姜
泰勒效应,从而获得优异的高低温循环性能,可
满足电动汽车等领域的应用要求。该材料制备工
艺简单,原材料成本低廉,环境友好,具有良好的
发展前景。



1. 一种浓度渐变的球形镍锰酸锂正极材料,其通式为 $\text{Li}[\text{Mn}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y)_{1-x}]_2\text{O}_4$, $0 < x < 1, 0 < y \leq 0.5$; 该材料的外观形貌为球形结构,单个球形颗粒由锰酸锂 LiMn_2O_4 内核和 Mn、Ni 浓度渐变的 $\text{Li}[\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y]_2\text{O}_4$ 外壳组成, Mn 的浓度从球形颗粒内核到表层逐渐减小, Ni 的浓度由球形内核到表层逐渐升高,且球形颗粒表面 Ni 和 Mn 的摩尔比为 1 : 3,球形颗粒内部没有明显裂缝。

2. 一种制备权利要求 1 所述的浓度渐变的球形镍锰酸锂正极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 配制成总金属离子浓度为 0.1 ~ 3.5mol/L 的镍盐溶液,置于容器 1 中,将锰盐配制成金属离子浓度为 0.1 ~ 3.5mol/L 的锰盐溶液;

(2) 分别配制浓度为 0.1 ~ 10mol/L 的碱溶液和浓度为 0.1 ~ 10mol/L 的氨水溶液;

(3) 采用控制结晶共沉淀法,将上述锰盐溶液通过恒流泵逐渐加入到反应釜中,与此同时,碱溶液作为配位剂、氨水作为络合剂也同时并流加入到反应釜内,控制反应釜内的搅拌速度为 50 ~ 1500rpm,反应温度为 0 ~ 80℃, pH 值为 6.0 ~ 12.0,使之结晶沉淀生成球形 MnCO_3 内核;

(4) 将容器 1 中的镍盐溶液慢慢滴入锰盐溶液中,搅拌均匀成混合溶液,同时将混合溶液通过恒流泵加入反应釜中,碱溶液作为配位剂、氨水作为络合剂也同时并流加入到反应釜内,控制反应釜内的搅拌速度为 50 ~ 1500rpm,反应温度为 0 ~ 80℃, pH 值为 6.0 ~ 12.0,控制加料速度与反应时间,使之在 MnCO_3 内核表面生成一层 Ni、Mn 浓度渐变的外壳,得到 $[\text{Mn}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y)_{1-x}]\text{CO}_3$ 前躯体;

(5) 将前躯体进行过滤、洗涤、干燥,与锂源化合物按 Li 的摩尔数和 Ni、Mn 总摩尔数之比为 n : 1 的比例均匀混合,其中 $0.25 \leq n \leq 0.75$; 在空气气氛下 450 ~ 900℃ 煅烧 8 ~ 30h,自然冷却至室温,得到浓度渐变的球形镍锰酸锂正极材料。

3. 根据权利要求 2 所述的一种浓度渐变的球形镍锰酸锂正极材料的制备方法中,其特征在于:所述的镍盐是硫酸盐、硝酸盐、氯化盐、乙酸盐中的一种或其混合盐;锰盐是锰的硫酸盐、硝酸盐、氯化盐、乙酸盐中的一种或其混合盐。

4. 根据权利要求 2 所述的一种浓度渐变的球形镍锰酸锂正极材料的制备方法中,其特征在于:所述的控制结晶共沉淀法是氢氧化物共沉淀法或碳酸盐共沉淀法。

5. 根据权利要求 2 所述的一种浓度渐变的球形镍锰酸锂正极材料的制备方法中,其特征在于:所述的碱是氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸氢氨中的一种或其混合物。

6. 根据权利要求 2 所述的一种浓度渐变的球形镍锰酸锂正极材料的制备方法中,其特征在于:所述的锂源是碳酸锂、氢氧化锂、硝酸锂中的一种或其混合物。

一种浓度渐变的球形镍锰酸锂正极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种浓度渐变的球形镍锰酸锂正极材料及其制备方法,属于锂离子电池正极材料与电化学领域。

背景技术

[0002] 锂离子电池作为二次能源,具有比能量高、循环寿命长和放电性能稳定等优点而成为各种便携式电子产品的理想电源,也是未来用于电动汽车的最具潜力电源。近年来,随着新能源战略下电动汽车的普及、铅酸电池的环保问题、石油价格飞涨等诸多因素影响,锂离子电池及相关产品新兴领域的发展十分迅猛。然而,当前的锂离子电池体系中仍然存在许多技术问题亟待突破与解决,如能量密度偏低、高成本、安全性能欠佳等。

[0003] 锂离子电池主要由正负极材料、电解液、隔膜等组成,其中正极材料占据着最重要的地位,是核心关键材料,直接影响电池的容量、寿命、成本、安全性等重要性能。因此,开发高性能正极材料对锂离子电池及相关行业的快速发展具有重要意义。

[0004] 目前,全球市场化的锂离子电池正极材料主要有钴酸锂 (LiCoO_2)、磷酸铁锂 (LiFePO_4)、三元材料 ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$)、富锂正极材料 ($x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($M = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$))、锰酸锂 (LiMn_2O_4) 等。其中钴酸锂因钴资源稀少成本较高,且环境污染等缺点,其发展空间有限,已逐步被取代;磷酸铁锂放电比容量不高,振实密度偏低,且产品存在较严重的一致性问题的,阻碍其快速发展;三元材料压实密度偏低,其倍率性能与安全性能有待提高;富锂正极材料首次不可逆容量较大,且倍率性能欠佳。与其他几种正极材料相比,锰酸锂 LiMn_2O_4 因其具有尖晶石三维隧道适于锂离子脱嵌、较高的工作电压、过充性能好、成本低廉、环境友好以及安全性能良好等特点,被认为是新一代的锂离子电池首选正极材料。因此,通过有效的改性技术,合成出性能优异的安全电极材料对锂离子电池及相关行业的发展具有非常重要的意义。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种浓度渐变的球形镍锰酸锂正极材料的制备方法。

[0006] 本发明的技术方案是,一种浓度渐变的球形镍锰酸锂正极材料,其通式为 $\text{Li}[\text{Mn}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y)_{1-x}]_2\text{O}_4$, $0 < x < 1, 0 < y \leq 0.5$; 该材料的外观形貌为球形结构,单个球形颗粒由锰酸锂 LiMn_2O_4 内核和 Mn、Ni 浓度渐变的 $\text{Li}[\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y]_2\text{O}_4$ 外壳组成,外壳中 Ni 的浓度由核到表面逐渐增加,且球形颗粒表面 Ni 和 Mn 的摩尔比为 1 : 3。

[0007] 一种浓度渐变的球形镍锰酸锂正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0008] (1) 将镍盐、锰盐配制成总金属离子浓度为 0.1 ~ 3.5mol/L 的混合盐溶液,置于容器 1 中,其中 Ni : Mn 的摩尔比为 1 : n, $0 \leq n \leq 3$; 将锰盐配制成金属离子浓度为 0.1 ~ 3.5mol/L 的盐溶液;

[0009] (2) 分别配制浓度为 0.1 ~ 10mol/L 的碱溶液和浓度为 0.1 ~ 10mol/L 的氨水溶液;

[0010] (3) 采用控制结晶共沉淀法,将盐溶液通过恒流泵逐渐加入到反应釜中,与此同时,碱溶液作为配位剂、氨水作为络合剂也同时并流加入到反应釜内,控制反应釜内的搅拌速度为 50 ~ 1500rpm,反应温度为 0 ~ 80℃,pH 值为 6.0 ~ 12.0,使之结晶沉淀生成球形 $MnCO_3$ 内核;

[0011] (4) 将混合盐溶液慢慢滴入的盐溶液中,搅拌均匀成混合溶液,同时将混合溶液通过恒流泵加入反应釜中,碱溶液作为配位剂、氨水作为络合剂也同时并流加入到反应釜内,控制反应釜内的搅拌速度为 50 ~ 1500rpm,反应温度为 0 ~ 80℃,pH 值为 6.0 ~ 12.0,控制加料速度与反应时间,使之在 $MnCO_3$ 内核表面生成一层 Ni、Mn 浓度渐变的外壳,得到 $[Mn_x(Mn_{1-y}Ni_y)_{1-x}]CO_3$ 前躯体;

[0012] (5) 将前躯体进行过滤、洗涤、干燥,与锂源化合物按 Li 的摩尔数和 Ni、Mn 总摩尔数之比为 n : 1 的比例均匀混合,其中 $0.25 \leq n \leq 0.75$;在空气气氛下 450 ~ 900℃煅烧 8 ~ 30h,自然冷却至室温,得到浓度渐变的球形镍锰酸锂正极材料。

[0013] 所述的镍盐是硫酸盐、硝酸盐、氯化盐、乙酸盐中的一种或其混合盐;锰盐是锰的硫酸盐、硝酸盐、氯化盐、乙酸盐中的一种或其混合盐。

[0014] 所述的控制结晶共沉淀法是氢氧化物共沉淀法或碳酸盐共沉淀法。

[0015] 所述的碱是氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸氢氨中的一种或其混合物。

[0016] 所述的锂源是碳酸锂、氢氧化锂、硝酸锂中的一种或其混合物。

[0017] 本发明具有如下的技术效果,采用控制结晶共沉淀法制备一种浓度渐变的球形镍锰酸锂正极材料,其中 Mn 的浓度从球形颗粒内核到表层逐渐减小,Ni 的浓度由球形内核到表层逐渐升高。该材料不仅具有锰酸锂正极材料资源丰富、价格低廉、环境友好等特点,而且通过浓度渐变在表层使 Ni 的浓度达到一定值从而消除该球形材料表层姜泰勒效应而获得更加优异的循环寿命及热稳定性,可满足电动汽车等领域对动力电源的使用需求。该制备工艺简单易控,原材料成本低廉且环境友好,可进行大规模产业化,具有很好的应用前景。

附图说明

[0018] 图 1 是为本发明浓度渐变的球形镍锰酸锂正极材料前躯体制备装置图。

[0019] 图 2 是为本发明浓度渐变的球形镍锰酸锂正极材料的 XRD 衍射图谱。

[0020] 图 3 为本发明浓度渐变的球形镍锰酸锂正极材料的扫描电镜 SEM 图。

[0021] 图 4 为本发明浓度渐变的球形镍锰酸锂正极材料的剖面结构扫描电镜 SEM 图。

[0022] 图 5 为本发明浓度渐变的球形镍锰酸锂正极材料的剖面结构能量色散 X 射线 (EDXS) 分析图。

[0023] 图 6 为本发明浓度渐变的球形镍锰酸锂正极材料在 3-4.4V 范围的首次充放电曲线。

[0024] 图 7 为本发明浓度渐变的球形镍锰酸锂正极材料在 3-4.9V 范围的首次充放电曲线。

[0025] 图 8 为本发明浓度渐变的球形镍锰酸锂正极材料与对比例锰酸锂正极材料在 1C, 3-4.4V 的高温 (55℃) 循环性能曲线。

具体实施方式

[0026] 实施例 1

[0027] 一种浓度渐变的镍锰酸锂正极材料 $\text{LiMn}_{1.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_4$ 的制备方法：

[0028] 如图 1 所示：

[0029] (1) 将硫酸镍 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 溶解在去离子水中，配制成金属离子浓度为 1.6mol/L 的混合盐溶液 A；称取 135.2g 的硫酸锰 ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 溶解在去离子水中，配制成金属离子浓度为 1.6mol/L 的盐溶液 B；分别配制浓度为 1.6mol/L 的 Na_2CO_3 碱溶液和浓度为 0.1mol/L 的氨水。

[0030] (2) 将步骤 (1) 中配制的盐溶液 B (500mL) 通过恒流泵加入到反应釜内，与此同时， Na_2CO_3 碱溶液和氨水分别通过恒流泵并流加入到反应釜中，控制搅拌速度为 1000rpm，反应温度为 45℃，pH 值为 7.2，反应时间为 8h，通过共沉淀反应得到 MnCO_3 内核。

[0031] (3) 将步骤 (1) 中的混合盐溶液 A 以 0.67mL/min 流速通过恒流泵流入盐溶液 B，与此同时， Na_2CO_3 碱溶液和氨水分别通过恒流泵并流加入到反应釜中，控制搅拌速度为 1000rpm，反应温度为 45℃，pH 值为 7.2，反应时间为 1h，根据混合盐溶液 A 流速与时间的关系控制最后达到 Mn 与 Ni 的比例为 3 : 1 时停止，通过共沉淀反应得到浓度渐变的 $[\text{Mn}_{0.925}\text{Ni}_{0.075}]\text{CO}_3$ 前躯体。

[0032] (4) 将步骤 (3) 中得到的前躯体进行过滤、洗涤、干燥，与 Li_2CO_3 按锂的摩尔数与 Ni、Mn 总摩尔数之比为 0.5 : 1 的比例均匀混合后，在空气气氛下 750℃ 煅烧 20h，得到浓度渐变的镍锰酸锂正极材料 $\text{LiMn}_{1.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_4$ 。

[0033] 通过 X 射线衍射图谱分析，如图 2 所示，产物为尖晶石结构，属 Fd-3m 空间群 (JCPDS card No. 35-0782)，各衍射峰尖锐，结晶度较高；通过扫描电镜 SEM 图，见图 3，可以看出，所得到的产物为纳米级一次粒子团聚而成的球形二次颗粒；通过剖面扫描电镜 SEM 图得出，球形颗粒内部没有明显裂缝，见图 4；对材料剖面结构进行 EDXS 分析，如图 5 所示，球形产物内核为 Mn 元素，从半径约为 3.5 μm 处 Mn 含量到表层逐渐减少，Ni 含量到表层逐渐增加，其表层 Mn 与 Ni 的摩尔比为 3 : 1。

[0034] 电化学测试表明，该浓度渐变的球形镍锰酸锂正极材料具有优异的电化学性能。在 0.5C、3.0-4.4V 电压范围内首次放电比容量为 108.5mAh/g，见图 6；在 0.5C、3.0-4.9V 电压范围内首次放电比容量为 140.2mAh/g，见图 7；在 55℃ 下，3.0-4.4V 电压范围内 1C 电流密度下经过 100 次循环后容量保持率为 91.7%，见图 8；

[0035] 实施例 2

[0036] 一种浓度渐变的球形镍锰酸锂正极材料 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_4$ 的制备方法：

[0037] (1) 将硫酸镍 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硫酸锰 ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 溶解在去离子水中，配制成 Ni : Mn = 1 : 3、总金属离子浓度为 2.0mol/L 的混合盐溶液 A；称取 101.4g 的硫酸锰 ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 溶解在去离子水中，配制成金属离子浓度为 2.0mol/L 的盐溶液 B；分别配制浓度为 2.0mol/L 的 Na_2CO_3 碱溶液和浓度为 0.2mol/L 的氨水。

[0038] (2) 将步骤 (1) 中配制的盐溶液 B 通过恒流泵加入反应釜内，与此同时， Na_2CO_3 碱溶液和氨水分别通过恒流泵并流加入到反应釜中，控制搅拌速度为 1000rpm，反应温度为 45℃，pH 值为 7.2，通过液相沉淀反应得到 Mn 浓度由内到外逐渐增加的球形前躯体 MnCO_3 内

核。

[0039] (3) 将步骤(1)中的混合盐溶液A以2mL/min的流速通过恒流泵流入盐溶液B,搅拌均匀后以1.2mL/min流速流入反应釜中,与此同时,Na₂CO₃碱溶液和氨水分别通过恒流泵并流加入到反应釜中,控制搅拌速度为1000rpm,反应温度为45℃,pH值为7.5,根据流速与时间的关系控制最后达到Mn与Ni的摩尔比为3:1时停止,通过共沉淀反应得到浓度渐变的(Mn_{0.9}Ni_{0.1})CO₃前躯体。

[0040] (4) 将步骤(3)中得到的前躯体进行过滤、洗涤、干燥,与Li₂CO₃按锂的摩尔数与Ni、Mn总摩尔数之比为0.5:1的比例均匀混合后,在空气气氛下750℃保温14h,得到浓度渐变的球形镍锰酸锂正极材料LiMn_{1.8}Ni_{0.2}O₄。

[0041] 电化学测试表明,在1C、3.0-4.4V电压范围内首次放电比容量为106.7mAh/g;在1C、3.0-4.4V条件下经过200次循环后容量保持率为95.6%,显示优越的电化学性能。

[0042] 实施例3

[0043] 一种浓度渐变的球形镍锰酸锂正极材料LiMn_{1.85}Ni_{0.15}O₄的制备方法:

[0044] (1) 将硫酸镍(NiSO₄·6H₂O)、硫酸锰(MnSO₄·H₂O)溶解在去离子水中,配制成Ni:Mn=1:3、总金属离子浓度为2.0mol/L的混合盐溶液A;称取一定量的硫酸锰(MnSO₄·H₂O)溶解在去离子水中,配制成金属离子浓度为2.0mol/L的盐溶液B;分别配制浓度为4.0mol/L的NaOH碱溶液和浓度为4.0mol/L的氨水。

[0045] (2) 将步骤(1)中配制的盐溶液B通过恒流泵加入反应釜中,与此同时,将NaOH碱溶液和氨水分别通过恒流泵并流加入到反应釜中,控制搅拌速度为1000rpm,反应温度为50℃,pH值为10.0,反应时间为15h,通过共沉淀反应得到球形Mn(OH)₂内核。

[0046] (3) 再将步骤(1)中配制的混合盐溶液A以0.8mL/min速率逐步加入到搅拌的盐溶液B,与此同时,将NaOH碱溶液和氨水分别通过恒流泵并流加入到反应釜中,通过共沉淀反应得到浓度渐变的球形[Mn_{0.9}Ni_{0.1}](OH)₂前躯体。

[0047] (4) 将步骤(3)中得到的前躯体进行过滤、洗涤、干燥,与Li₂CO₃按锂的摩尔数与Ni、Mn总摩尔数之比为0.5:1的比例均匀混合后,在空气气氛下750℃保温20h,自然冷却至室温,得到浓度渐变的球形镍锰酸锂正极材料LiMn_{1.85}Ni_{0.15}O₄。

[0048] 电化学测试表明,在1C、3.0-4.4V电压范围内首次放电比容量为110mAh/g;在0.5C、3.0-4.4V条件下经过300次循环后容量保持率为90.5%,显示较好的电化学性能。

[0049] 对比例

[0050] 采用碳酸盐共沉淀法制备普通球形锰酸锂正极材料LiMn₂O₄。

[0051] (1) 将硫酸锰(MnSO₄·H₂O)溶解在去离子水中,配制成金属离子浓度为1.6mol/L的混合盐溶液;分别配制浓度为1.6mol/L的Na₂CO₃碱溶液和浓度为0.1mol/L的氨水。

[0052] (2) 将步骤(1)中配制的盐溶液、Na₂CO₃碱溶液、氨水通过恒流泵并流加入到反应釜中,控制搅拌速度为1000rpm,反应温度为45℃,pH值为7.2,反应时间为12h,通过共沉淀反应得到球形前躯体内核MnCO₃。

[0053] (3) 将步骤(2)中得到的前躯体进行过滤、洗涤、干燥,与Li₂CO₃按锂的摩尔数与Mn的摩尔数之比为0.5:1的比例均匀混合后,在空气气氛下750℃保温20h,得到普通球形锰酸锂正极材料LiMn₂O₄。

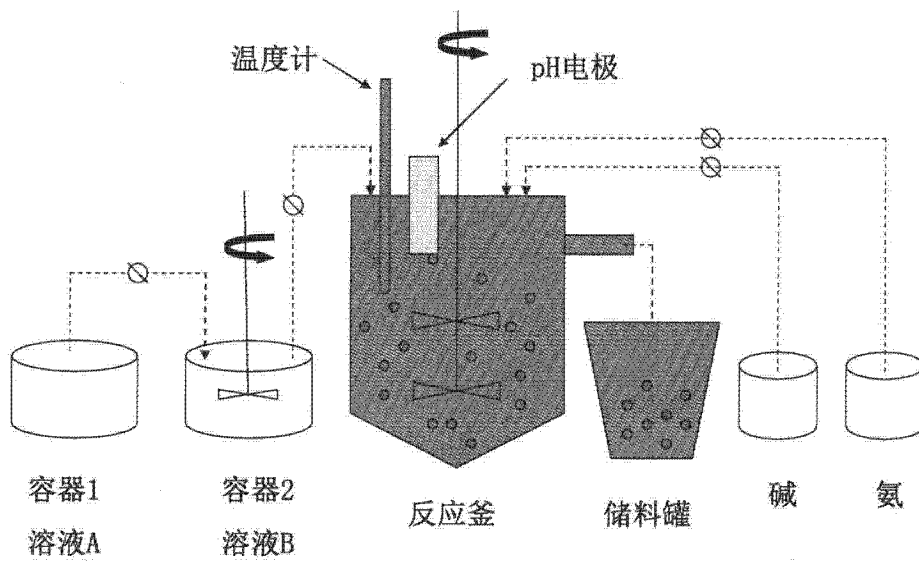


图 1

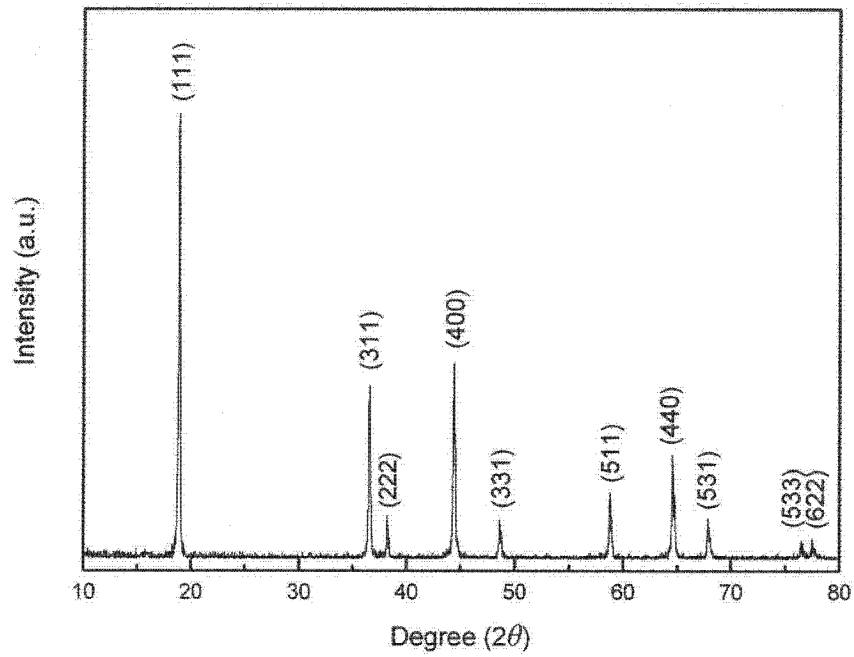


图 2

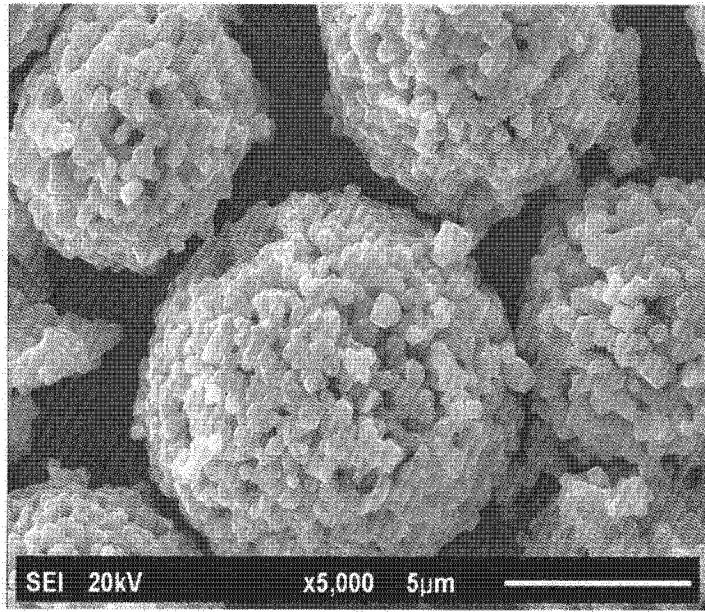


图 3

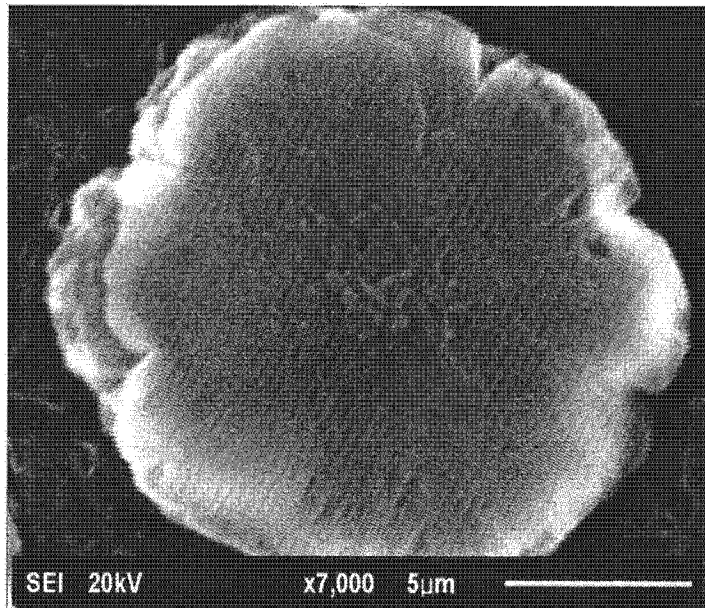


图 4

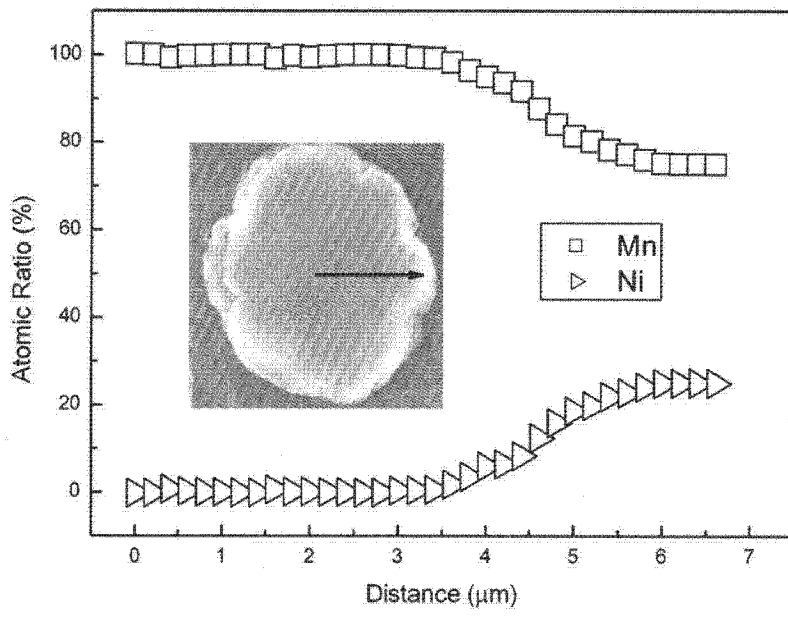


图 5

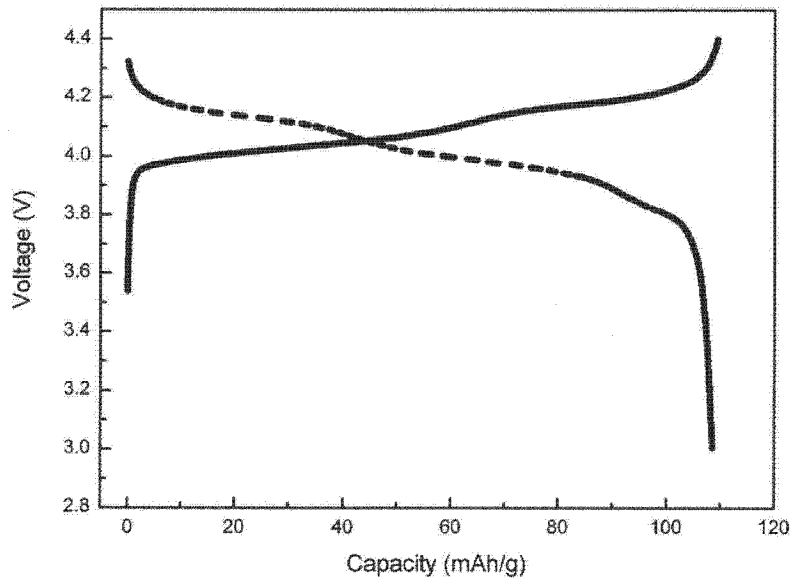


图 6

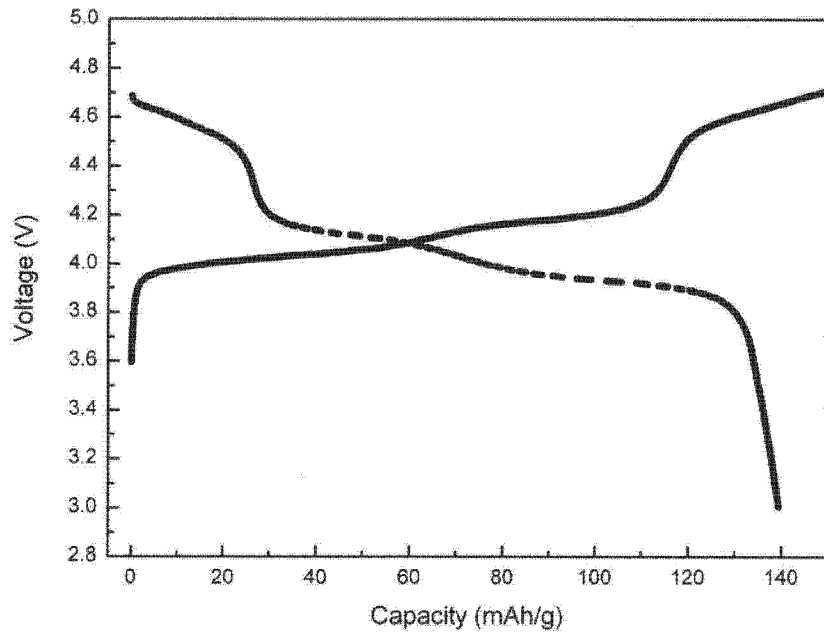


图 7

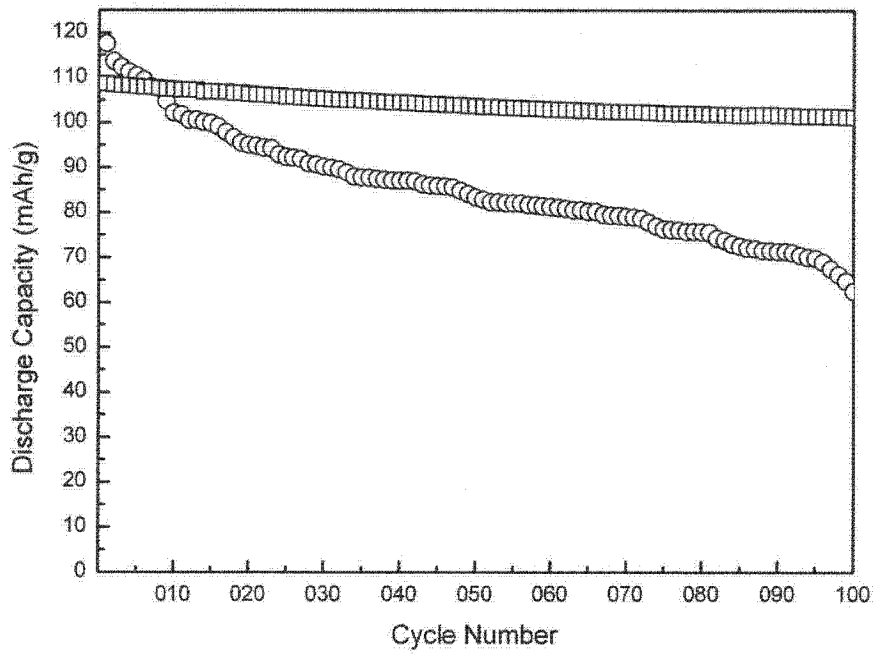


图 8