



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106784726 B

(45)授权公告日 2020.02.07

(21)申请号 201710033546.0

H01M 4/505(2010.01)

(22)申请日 2017.01.18

H01M 4/58(2010.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

H01M 10/0525(2010.01)

申请公布号 CN 106784726 A

(56)对比文件

(43)申请公布日 2017.05.31

CN 105355819 A, 2016.02.24,

(73)专利权人 长安大学

杨改等. 钒的聚阴离子型锂离子电池材料研究进展.《稀有金属材料与工程》.2008,第37卷(第5期),第936-940页.

地址 710064 陕西省西安市南二环中段33号

审查员 陈盛

(72)发明人 李东林 李童心 张巍 樊小勇  
苟蕾 张世龙

(74)专利代理机构 西安睿通知识产权代理事务所(特殊普通合伙) 61218

代理人 惠文轩

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

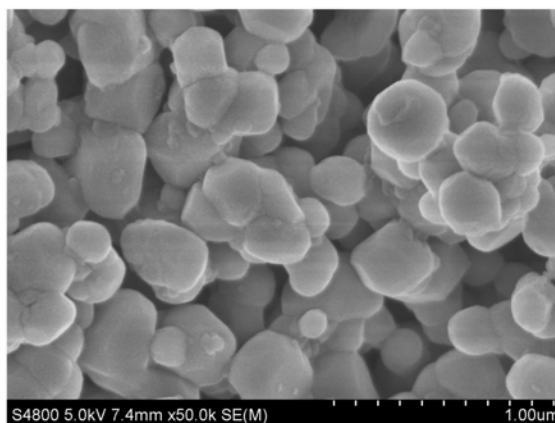
权利要求书2页 说明书8页 附图2页

(54)发明名称

磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料,其化学通式为 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2 \cdot y\text{LiVOPO}_4$ ,其中, $0.1 \leq x \leq 0.9$ ,M为Mn、Co和Ni,y占x的百分比为0.1~99%;包括锰原料、镍原料、钴原料、锂盐、磷源、钒源、络合剂和还原剂。其制备方法为:采用溶胶凝胶法制备富锂锰基层状锂离子电池正极材料和磷酸氧钒锂前驱体,再采用溶胶凝胶液相包覆法或研磨固相包覆法制备磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料。本发明利用磷酸氧钒锂能量密度高、平台稳定、衰减缓慢等特性改善了锂离子电池正极材料的电化学稳定性和循环稳定性,显著提高了倍率性能,改善了平台衰减的问题。



1. 磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,所述富锂锰基层状锂离子电池正极材料的化学通式 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2 \cdot y\text{LiVOPO}_4$ ,其中, $0.1 \leq x \leq 0.9$ ,M为Mn、Co和Ni,y占x的百分比为0.1-99%;

所述制备方法包括以下步骤:

步骤1,制备富锂锰基层状锂离子电池正极材料:将锰原料、镍原料、钴原料依次溶于液体溶剂中,再加入络合剂、锂盐,水浴加热、搅拌反应,得到前驱体溶胶,100℃保温24-36h,最后经热处理得到富锂锰基层状锂离子电池正极材料;

步骤2,制备磷酸氧钒锂溶液:将钒源和还原剂溶于液体溶剂中,再加入锂盐、磷源,水浴加热、搅拌反应,形成溶胶,得磷酸氧钒锂溶液;

步骤3,采用溶胶凝胶液相包覆法制备磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料:将富锂锰基层状正极材料加入磷酸氧钒锂溶液中,经搅拌、超声、负压浸渍,得到磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料前驱体,最后将所述磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料前驱体在空气中70℃干燥12-24h,再进行热处理,即得。

2. 根据权利要求1所述的磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,所述锰原料为金属锰、锰氧化物、含锰无机盐、含锰有机盐或含锰醇盐;所述镍原料为金属镍、镍氧化物、含镍无机盐、含镍有机盐或含镍醇盐;所述钴原料为金属钴、钴氧化物、含钴无机盐、含钴有机盐或含钴醇盐;所述锂盐为锂氧化物、含锂无机盐、含锂有机盐或含锂醇盐;所述磷源为含磷有机磷酸盐或含磷有机磷酸酯;所述钒源为钒氧化物、有机钒酸盐、有机钒酸酯;所述络合剂为醇胺类络合剂、羟基羧酸类络合剂、有机磷酸盐类络合剂或聚丙烯酸类络合剂;所述还原剂为有机酸类还原剂、无机酸类还原剂或醇类还原剂。

3. 根据权利要求1所述的磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,所述锂盐、锰原料、镍原料和钴原料中, $\text{Li}^+$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 与 $\text{Co}^{2+}$ 的摩尔比为(1.1~1.9):(0.3997~0.9333):(0.2997~0.0333):(0.2997~0.0333)。

4. 根据权利要求1所述的磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,步骤1中,所述水浴加热的温度为50-90℃;所述搅拌反应的时间为3-5h;所述热处理按照以下操作进行:在马弗炉中,空气气氛下,依次在450℃条件下煅烧5h、900℃条件下煅烧12h。

5. 根据权利要求1所述的磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,步骤2中,所述水浴加热的温度为70-80℃,所述搅拌反应的时间为0.5-2h。

6. 根据权利要求1所述的磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,步骤3中,所述热处理按照以下操作进行:在马弗炉中,空气气氛下,依次在300℃条件下煅烧4h、500℃条件下煅烧4h。

7. 磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,所述富锂锰基层状锂离子电池正极材料的化学通式 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2 \cdot y\text{LiVOPO}_4$ ,其中, $0.1 \leq x \leq 0.9$ ,M为Mn、Co和Ni,y占x的百分比为0.1-99%;

所述制备方法包括以下步骤:

步骤1,制备富锂锰基层状锂离子电池正极材料:将锰原料、镍原料、钴原料依次溶于液体溶剂中,再加入络合剂、锂盐,水浴加热、搅拌反应,得到前驱体溶胶,100℃保温24-36h,最后经热处理得到富锂锰基层状锂离子电池正极材料;

步骤2,制备磷酸氧钒锂前驱体:将钒源和还原剂溶于液体溶剂中,再加入锂盐、磷源,水浴加热、搅拌反应,形成溶胶,烘干,得磷酸氧钒锂前驱体粉末;

步骤3,制备磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料:将所述富锂锰基层状锂离子电池正极材料与所述磷酸氧钒锂前驱体粉末混合,并研磨均匀,经热处理后,即得。

8. 根据权利要求7所述的磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,步骤2中,所述烘干的温度为50-100℃;步骤3中,所述研磨的时间为2-5h。

9. 根据权利要求7所述的磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,所述锰原料为金属锰、锰氧化物、含锰无机盐、含锰有机盐或含锰醇盐;所述镍原料为金属镍、镍氧化物、含镍无机盐、含镍有机盐或含镍醇盐;所述钴原料为金属钴、钴氧化物、含钴无机盐、含钴有机盐或含钴醇盐;所述锂盐为锂氧化物、含锂无机盐、含锂有机盐或含锂醇盐;所述磷源为含磷有机磷酸盐或含磷有机磷酸酯;所述钒源为钒氧化物、有机钒酸盐、有机钒酸酯;所述络合剂为醇胺类络合剂、羧基羧酸类络合剂、有机磷酸盐类络合剂或聚丙烯酸类络合剂;所述还原剂为有机酸类还原剂、无机酸类还原剂或醇类还原剂。

10. 根据权利要求7所述的磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,所述锂盐、锰原料、镍原料和钴原料中, $\text{Li}^+$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 与 $\text{Co}^{2+}$ 的摩尔比为(1.1~1.9):(0.3997~0.9333):(0.2997~0.0333):(0.2997~0.0333)。

## 磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池制备领域,具体涉及磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 能源危机和环境污染已经成为人类可持续发展的严重威胁,发展可再生能源势在必行。充分开发太阳能、风能、氢能、潮汐能等清洁能源对于全球的可持续发展具有非常重要的意义。然而这些能量是不连续的,所以化学电源作为一种把能量转换和储存的装置显得非常重要。

[0003] 在便携式电子设备中,大规模应用了高能量密度、重量轻和安全性可靠的锂离子电池。对于锂离子电池来说,正极材料一直是它的核心部分。到目前为止,LiCoO<sub>2</sub>已广泛应用于商用锂离子电池的正极材料,它易于制备,且具有良好的电化学性能,然而它却只表现出理论容量一半(140mAh·g<sup>-1</sup>)的可逆容量,并且Co是有毒且很昂贵的一种元素,故其成本高和有毒性这些问题都是限制LiCoO<sub>2</sub>成为理想正极材料的因素。LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>是典型尖晶石结构的正极材料,尖晶石LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>具有比LiCoO<sub>2</sub>低成本、低毒性和高倍率性能而被大家广泛的研究;然而,尖晶石LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的容量衰减比较严重,尤其是在高温下,提供的容量也会略低一些,只有120mAh·g<sup>-1</sup>左右。LiFePO<sub>4</sub>主要方向为动力电池,Fe在自然界储量丰富,毒性也比Co、Ni、Mn要低,且其长寿命、安全性以及耐高温等优良特性使得其受到关注。但是,LiFePO<sub>4</sub>材料在室温下电子导电率低(10<sup>-9</sup>S/cm),导电性差,振实密度低,低温性能差、等容量的磷酸铁锂电池的体积要大于钴酸锂等锂离子电池,因此在微型电池方面不具有优势,以上缺点限制了它的广泛应用。

[0004] 那么如何降低成本,改善安全性,提高容量成了研究工作的主要问题。经过大量的研究,研究者将Co用Ni、Mn替代,制备出一种层状正极材料Li[Li<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.13</sub>Co<sub>0.13</sub>]O<sub>2</sub>,由于Mn元素占据较大含量,称之为富锂锰基正极材料。在现已研究过的正极材料中,富锂正极材料xLi<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>·(1-x)LiMO<sub>2</sub>在大于2.5V工作电压时能提供230mAh·g<sup>-1</sup>以上的高容量,成为最有前景的新一代正极材料。其中Co的作用能够减少阳离子混合占位,有效稳定材料的层状结构,降低阻抗值,提高电导率。引入Mn,不仅可以降低材料成本,而且还可以提高材料的安全性和稳定性;引入Ni可提高材料的容量。

[0005] 现有的富锂锰基层状正极材料中,Li<sup>+</sup>离子扩散系数很低,仅为10<sup>-14</sup>cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>左右,使得材料的电子导电率很低。因此这种材料依然存在着很多亟待解决的问题:首次效率较低、低的电子电导造成的高倍率性能较差、长循环稳定性差、平台衰减等。

### 发明内容

[0006] 针对现有技术中存在的问题,本发明的目的在于磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状正极材料,其放电平台衰减慢,倍率性能好。

[0007] 本发明的另一个目的是提供一种磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状正极材料及其制备方法,该磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状正极材料放电平台衰减慢,倍率性能好。

[0008] 为了达到上述目的,本发明采用以下技术方案予以实现。

[0009] (一)磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料,其特征在于,其化学通式 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2 \cdot y\text{LiVOPO}_4$ ,其中, $0.1 \leq x \leq 0.9$ ,M为Mn、Co和Ni,y占x的百分比为0.1-99%。

[0010] (二)磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料,其特征在于,包括以下原料组分:锰原料、镍原料、钴原料、锂盐、磷源、钒源、络合剂和还原剂。

[0011] 作为优选地,所述锰原料为金属锰、锰氧化物、含锰无机盐、含锰有机盐或含锰醇盐。

[0012] 进一步优选地,所述锰原料为乙酸锰、硝酸锰、硫酸锰、甲酸锰或醋酸锰。

[0013] 作为优选地,所述镍原料为金属镍、镍氧化物、含镍无机盐、含镍有机盐或含镍醇盐。

[0014] 进一步优选地,所述镍原料为乙酸镍、硝酸镍、硫酸镍、甲酸镍或醋酸镍。

[0015] 作为优选地,所述钴原料为金属钴、钴氧化物、含钴无机盐、含钴有机盐或含钴醇盐。

[0016] 进一步优选地,所述钴原料为乙酸钴、硝酸钴、硫酸钴、甲酸钴或醋酸钴。

[0017] 作为优选地,所述锂盐为锂氧化物、含锂无机盐、含锂有机盐或含锂醇盐。

[0018] 进一步优选地,所述锂盐为硝酸锂、乙酸锂、甲酸锂、氢氧化锂或碳酸锂。

[0019] 作为优选地,所述磷源为含磷有机磷酸盐或含磷有机磷酸酯。

[0020] 进一步优选地,所述磷源为磷酸二氢铵、偏磷酸铵、磷酸或磷酸三乙酯。

[0021] 作为优选地,所述钒源为钒氧化物、有机钒酸盐、有机钒酸酯。

[0022] 进一步优选地,所述钒源为五氧化二钒、钒酸铵。

[0023] 作为优选地,所述络合剂为醇胺类络合剂、羟基羧酸类络合剂、有机磷酸盐类络合剂或聚丙烯酸类络合剂。

[0024] 进一步优选地,所述络合剂为柠檬酸、乙酰丙酮、乙二胺四乙酸、蔗糖或葡萄糖。

[0025] 作为优选地,所述还原剂为有机酸类还原剂、无机酸类还原剂或醇类还原剂。

[0026] 进一步优选地,所述还原剂为草酸、柠檬酸、硝酸。

[0027] 作为优选地,所述锂盐、锰原料、镍原料和钴原料中, $\text{Li}^+$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 与 $\text{Co}^{2+}$ 的摩尔比为 $(1.1 \sim 1.9) : (0.3997 \sim 0.9333) : (0.2997 \sim 0.0333) : (0.2997 \sim 0.0333)$ 。

[0028] 作为优选地,所述M与络合剂的摩尔比为1:1~1:2。

[0029] (三)一种磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0030] 步骤1,采用溶胶凝胶法制备富锂锰基层状锂离子电池正极材料:将锰原料、镍原料、钴原料依次溶于液体溶剂中,再加入络合剂、锂盐,水浴加热、搅拌反应,得到前驱体溶胶,100℃保温24-36h,最后经热处理得到富锂锰基层状锂离子电池正极材料;

[0031] 步骤2,采用溶胶凝胶法制备磷酸氧钒锂溶液:将钒源和还原剂溶于液体溶剂中,再加入锂盐、磷源,水浴加热、搅拌反应,形成溶胶,得磷酸氧钒锂溶液;

[0032] 步骤3,采用溶胶凝胶液相包覆法制备磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状锂离子电池

正极材料:将富锂锰基层状正极材料加入磷酸氧钒锂溶液中,经搅拌、超声、负压浸渍,得到磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料前驱体,最后将所述磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料前驱体在空气中70℃干燥12-24h,再进行热处理,即得。

[0033] 作为优选地,步骤1中,所述水浴加热的温度为50-90℃,所述搅拌反应的时间为3-5h。

[0034] 作为优选地,步骤1中,所述热处理按照以下操作进行:在马弗炉中,空气气氛下,依次在450℃条件下煅烧5h、900℃条件下煅烧12h。

[0035] 作为优选地,步骤1和步骤2中,所述液体溶剂为去离子水。

[0036] 作为优选地,步骤2中,所述水浴加热的温度为70-80℃,所述搅拌反应的时间为0.5-2h。

[0037] 作为优选地,步骤3中,所述负压浸渍的抽真空压力为0.05-0.08MPa,时间为1-12h。

[0038] 作为优选地,步骤3中,所述热处理按照以下操作进行:在马弗炉中,空气气氛下,依次在300℃条件下煅烧4h、500℃条件下煅烧4h。

[0039] (四)一种磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0040] 步骤1,采用溶胶凝胶法制备富锂锰基层状锂离子电池正极材料:将锰原料、镍原料、钴原料依次溶于液体溶剂中,再加入络合剂、锂盐,水浴加热、搅拌反应,得到前驱体溶胶,100℃保温24-36h,最后经热处理得到富锂锰基层状锂离子电池正极材料;

[0041] 步骤2,采用溶胶凝胶法制备磷酸氧钒锂前驱体:将钒源和还原剂溶于液体溶剂中,再加入锂盐、磷源,水浴加热、搅拌反应,形成溶胶,烘干,得磷酸氧钒锂前驱体粉末。

[0042] 步骤3,采用研磨固相包覆法制备磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料:将所述富锂锰基层状锂离子电池正极材料与所述磷酸氧钒锂前驱体粉末混合,并研磨均匀,经热处理后,即得。

[0043] 作为优选地,步骤1中,所述水浴加热的温度为50-90℃,所述搅拌反应的时间为3-5h。

[0044] 作为优选地,步骤1和步骤2中,所述液体溶剂为去离子水。

[0045] 作为优选地,步骤1中,所述热处理按照以下操作进行:在马弗炉中,空气气氛下,依次在450℃条件下煅烧5h、900℃条件下煅烧12h。

[0046] 作为优选地,步骤1中,所述水浴加热的温度为70-80℃,所述搅拌反应的时间为0.5-2h。

[0047] 作为优选地,步骤2中,所述烘干的温度为50-100℃。

[0048] 作为优选地,步骤3中,所述研磨的时间为2-5h。

[0049] 作为优选地,所述热处理按照以下操作进行:在马弗炉中,空气气氛下,依次在300℃条件下煅烧4h、500℃条件下煅烧4h。

[0050] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0051] 本发明制备的磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料,利用磷酸氧钒锂具有能量密度高、平台稳定、衰减缓慢等特性,改善了锂离子电池正极材料的电化学稳定性和循环稳定性,显著提高了锂离子电池正极材料的倍率性能,改善了平台衰减的问题。

## 附图说明

[0052] 下面结合附图和具体实施例对本发明做进一步详细说明。

[0053] 图1为实施例7的磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料的扫描电镜图；

[0054] 图2为实施例7的磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料在0.1C情况下前9次充放电曲线图；图中，横坐标为材料的比容量(sepecific capacity),单位为mAh/g,纵坐标为电压(voltage),单位为V；

[0055] 图3为实施例8的磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料的扫描电镜图；

[0056] 图4为实施例8的磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料在0.1C情况下前9次充放电曲线图；图中，横坐标为材料的比容量(sepecific capacity),单位为mAh/g,纵坐标为电压(voltage),单位为V。

## 具体实施方式

[0057] 下面将结合实施例对本发明的实施方案进行详细描述,但是本领域的技术人员将会理解,下列实施例仅用于说明本发明,而不应视为限制本发明的范围。

[0058] 实施例1

[0059] 本发明的一种磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0060] (1)将乙酸锰0.03997mol、乙酸钴0.02997mol、乙酸镍0.02997mol依次溶于100mL去离子水中,再加入0.09mol柠檬酸、0.11mol硝酸锂,之后用氨水调节pH值为9,于80℃水浴条件下,搅拌3h,形成前驱体溶胶,空气中100℃保温24h,马弗炉煅烧,温度处理依次为450℃条件下煅烧5h,900℃条件下煅烧12h;得到富锂锰基层状锂离子电池正极材料,其为粉末状。

[0061] (2)称取0.000135mol的草酸溶于100mL去离子水中,将0.000045mol的五氧化二钒加入,于70℃水浴条件下,搅拌2h,将0.00009mol硝酸锂,最后将0.00009mol磷酸二氢铵加入,反应得到磷酸钒氧锂前驱体。

[0062] (3)称取(1)中1g富锂锰基层状锂离子电池正极材料,加入到磷酸钒氧锂前驱体中,经过搅拌30min、超声30min、负压浸渍12h,真空压力为0.05-0.08MPa,烘干,得到磷酸钒氧锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料前驱体;

[0063] (4)将得到的磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料前驱体于70℃空气中干燥12-24h,马弗炉煅烧,温度处理为300℃、4h,500℃、4h,得到0.95g磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料,其为粉末状,化学式为 $[0.1\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.9\text{LiMn}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{Ni}_{0.333}\text{O}_2] \cdot 0.0009\text{LiVOPO}_4$ 。

[0064] 实施例2

[0065] 本发明的一种磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料的制备方法,其具体步骤如下:

[0066] (1)将乙酸锰0.03997mol、硝酸钴0.02997mol、硝酸镍0.02997mol依次溶于100mL去离子水中,加入0.09mol的柠檬酸和0.11mol的硝酸锂,之后用氨水调节pH值为7,于80℃

水浴条件下,搅拌4h,形成前驱体溶胶,空气中100℃保温36h。马弗炉煅烧,温度处理为450℃、5h,900℃、12h。得到富锂锰基层状锂离子电池正极材料,其为粉末状。

[0067] (2) 称取0.045mol的钒酸铵溶于100mL去离子水中,于70℃水浴条件下,搅拌2h,将0.045mol硝酸锂,最后将0.045mol磷酸二氢铵加入,反应得到磷酸钒氧锂溶胶。

[0068] (3) 将富锂锰基层状锂离子电池正极材料加入到磷酸钒氧锂溶胶中,经过搅拌30min、超声30min、负压浸渍12h,真空压力为0.05-0.08MPa,烘干,得到磷酸钒氧锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料前驱体;

[0069] (4) 将得到的磷酸钒氧锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料前驱体于70℃空气中干燥24h,马弗炉煅烧,温度处理为600℃、5h,得到0.95g磷酸钒氧锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料,其为粉末状,具有化学式为 $[0.1Li_2MnO_3 \cdot 0.9LiMn_{0.333}Co_{0.333}Ni_{0.333}O_2] \cdot 0.45LiVOPO_4$ 。

[0070] 实施例3

[0071] 本发明的一种磷酸钒氧锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料的制备方法,其具体步骤如下:

[0072] (1) 将乙酸锰0.03997mol、硝酸钴0.02997mol、硝酸镍0.02997mol依次溶于100mL去离子水中,加入0.18mol柠檬酸,加入0.11mol硝酸锂,之后用氨水调节pH值为8,于80℃水浴条件下,搅拌4h,形成前驱体溶胶,空气中100℃保温24h。马弗炉煅烧,温度处理为450℃、5h,900℃、12h。得到富锂锰基层状锂离子电池正极材料,其为粉末状。

[0073] (2) 称取0.13365mol的柠檬酸溶于100mL去离子水中,将0.04455mol五氧化二钒加入,于80℃水浴条件下,搅拌2h,将0.0891mol的乙酸锂加入,最后将0.0891mol的磷酸二氢铵加入,反应得到磷酸钒氧锂前驱体溶液。

[0074] (3) 将(1)中富锂锰基层状锂离子电池正极材料加入到磷酸钒氧锂前驱体溶液中,经过搅拌30min、超声30min、负压浸渍6h,真空压力为0.05-0.08MPa,烘干,得到磷酸钒氧锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料前驱体;

[0075] (4) 将得到的磷酸钒氧锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料前驱体于70℃空气中干燥12h,马弗炉煅烧,温度处理为600℃、5h,得到磷酸钒氧锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料,其为粉末状,具有化学式为 $[0.1Li_2MnO_3 \cdot 0.9LiMn_{0.333}Co_{0.333}Ni_{0.333}O_2] \cdot 0.891LiVOPO_4$ 。

[0076] 实施例4

[0077] 本发明的一种磷酸钒氧锂改性富锂锰基层状锂离子电池次正极材料的制备方法,其具体步骤如下:

[0078] (1) 将0.09333mol硝酸锰,0.0033mol硝酸钴,0.0033mol硝酸镍依次溶于150mL乙二醇乙醚,50℃水浴,形成透明溶液,之后依次加入0.2mol的乙酰丙酮、0.19mol的硝酸锂,水浴条件下,升温至80℃,搅拌、蒸发,形成前驱体溶胶,空气中100-120℃保温36h。马弗炉煅烧,温度处理为450℃、5h,900℃、12h。得到富锂锰基层状锂离子电池正极材料,其为粉末状。

[0079] (2) 称取0.00001mol钒酸铵溶于100mL去离子水中,于80℃水浴条件下,搅拌30min,滴入0.00001mol稀释后的磷酸,最后将0.00001mol硝酸锂加入,反应得到磷酸钒氧锂前驱体溶液。



[0080] (3) 将(1)中富锂锰基层状锂离子电池正极材料加入到磷酸钒氧锂溶液中,经过搅拌30min、超声30min、负压浸渍6h,真空压力为0.05-0.08MPa,烘干,得到磷酸钒氧锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料前驱体;

[0081] (4) 将得到的磷酸钒氧锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料前驱体于80℃空气中干燥24h,马弗炉煅烧,温度处理为600℃、5h,得到磷酸钒氧锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料,其为粉末状,具有化学式为 $[0.9\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.1\text{Li Mn}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{Ni}_{0.333}\text{O}_2] \cdot 0.0001\text{LiVOPo}_4$ 。

[0082] 实施例5

[0083] 本发明的一种磷酸钒氧锂改性富锂锰基层状正极材料的制备方法,具体步骤如下:

[0084] (1) 将0.09333mol乙酸锰,0.00333mol乙酸钴,0.00333mol乙酸镍依次溶于100mL去离子水中,50℃水浴搅拌,形成透明水溶液;将0.1mol碳酸钠溶于50mL去离子水形成碳酸钠水溶液;0.1mol的碳酸氢铵溶于50mL去离子水形成碳酸氢铵水溶液;将三种溶液三相并流,控制流速,使其以相同的流速同时滴入装有少量氨水的pH为9的去离子水溶液中,同时在50℃水浴条件下,剧烈搅拌7h后,沉化12h,过滤烘干;将过滤得到的粉末与0.095mol的碳酸锂研磨,置于马弗炉中,900℃煅烧15h,得到富锂锰基层状锂离子电池正极材料,其为粉末状。

[0085] (2) 称取0.0005mol钒酸铵溶于100mL去离子水中,于80℃水浴条件下,搅拌30min,滴入0.0005mol稀释后的磷酸,最后将0.0005mol硝酸锂加入,反应得到磷酸钒氧锂前驱体溶液。

[0086] (3) 将(1)中富锂锰基层状锂离子电池正极材料加入到磷酸钒氧锂溶液中,经过搅拌30min、超声30min、负压浸渍1h,真空压力为0.05-0.08MPa,烘干,得到磷酸钒氧锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料前驱体;

[0087] (4) 将得到的磷酸钒氧锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料前驱体于80℃空气中干燥24h,马弗炉煅烧,温度处理为600℃、5h,得到磷酸钒氧锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料,其为粉末状,具有化学式为 $[0.9\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.1\text{Li Mn}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{Ni}_{0.333}\text{O}_2] \cdot 0.05\text{LiVOPo}_4$ 。

[0088] 实施例6

[0089] 本发明的一种磷酸钒氧锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料的制备方法,其具体步骤如下:

[0090] (1) 将乙酸锰0.09333mol、乙酸钴0.00333mol、乙酸镍0.00333mol依次溶于100mL去离子水中,加入0.19mol硝酸锂,加入0.2mol蔗糖,于80℃水浴条件下,搅拌5h,形成前驱体溶胶,空气中100℃保温24h。马弗炉煅烧,温度处理为450℃、5h,900℃、12h。得到富锂锰基层状锂离子电池正极材料,其为粉末状。

[0091] (2) 称取0.0165mol的草酸溶于20mL去离子水中,将0.00495mol五氧化二钒加入,于70℃水浴条件下,搅拌2h,将0.0099mol硝酸锂,最后将0.0099mol磷酸二氢铵加入,反应得到磷酸钒氧锂溶液。

[0092] (3) 将(1)中富锂锰基层状锂离子电池正极材料加入到磷酸钒氧锂溶液中,经过搅拌30min、超声30min、负压浸渍1h,真空压力为0.05-0.08MPa,烘干,得到磷酸钒氧锂改性富

锂锰基层状锂离子电池正极材料前驱体；

[0093] (4) 将得到的磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料前驱体于70℃空气中干燥12h,马弗炉煅烧,温度处理为300℃、4h,500℃、4h,得到0.95g磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料,其为粉末状,具有化学式为 $[0.9\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.1\text{LiMn}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{Ni}_{0.333}\text{O}_2] \cdot 0.099\text{LiVPO}_4$ 。

[0094] 实施例7

[0095] 本发明的一种磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料的制备方法,其具体步骤如下:

[0096] (1) 将乙酸锰0.0533mol、乙酸钴0.0233mol、乙酸镍0.0233mol依次溶于100mL去离子水中,加入0.07mol柠檬酸,加入0.13mol硝酸锂,之后用氨水调节pH值为8,于80℃水浴条件下,搅拌5h,形成前驱体溶胶,空气中100℃保温36h。马弗炉煅烧,温度处理为450℃、5h,900℃、12h。得到锰基多元基底正极材料,其为粉末状。

[0097] (2) 称取0.0105mol的草酸溶于100mL去离子水中,将0.0035mol五氧化二钒加入,于70℃水浴条件下,搅拌2h,将0.007mol硝酸锂,最后将0.007mol磷酸二氢铵加入,反应得到磷酸钒氧锂溶液。

[0098] (3) 将(1)中得到的富锂锰基层状锂离子电池正极材料,加入到磷酸钒氧锂溶液中,经过搅拌30min、超声30min、负压浸渍6h,真空压力为0.05-0.08MPa,烘干,得到磷酸钒氧锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料前驱体;

[0099] (4) 将得到的磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料前驱体于70℃空气中干燥24h,马弗炉煅烧,温度处理为300℃、4h,500℃、4h,得到磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料,其为粉末状,具有化学式为 $[0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{LiMn}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{Ni}_{0.333}\text{O}_2] \cdot 0.07\text{LiVPO}_4$ 。

[0100] 实施例8

[0101] 本发明的一种磷酸钒氧锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料的制备方法,具体步骤如下:

[0102] (1) 同实施例7中的步骤(1)制备的富锂锰基层状锂离子电池正极材料粉体的步骤相同。

[0103] (2) 称取0.0105mol的草酸溶于100mL去离子水中,将0.0035mol五氧化二钒加入,于70℃水浴条件下,搅拌2h,将0.007mol硝酸锂,最后将0.007mol磷酸二氢铵加入,搅拌至溶剂全部蒸发,反应得到磷酸钒氧锂前驱体绿色粉末。

[0104] (3) 将(1)中富锂锰基层状锂离子电池正极材料与(2)中得到的磷酸钒氧锂前驱体绿色粉末混合研磨。

[0105] (4) 将得到的磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料前驱体,马弗炉中煅烧,温度处理为300℃、4h,500℃、4h,得到磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料,其为粉末状,具有化学式为 $[0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{LiMn}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{Ni}_{0.333}\text{O}_2] \cdot 0.07\text{LiVPO}_4$ 。

[0106] 本发明中对所有实施例的磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料的电化学性能进行检测。

[0107] 结合附图,以实施例7说明制备的磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极

材料的电化学性能,其表征结果如下:

[0108] 图1为实施例7制备的磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状正极活性材料的扫描电镜照片。由图可知,最后制备的一种磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状正极活性材料的颗粒直径在200nm左右。

[0109] 图2为实施例7制备的磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状正极活性材料在0.1C情况下前9次充放电曲线图,横坐标为材料的比容量(sepecific capacity),单位为mAh/g,纵坐标为电压(voltage),单位为V;图中,呈上升趋势的分别表示循环1、4、7、9次的充电数据,呈下降趋势的分别表示循环1、4、7、9次的放电数据。由图可知,该锂离子电池正极活性材料首次放电平台在2.8V以上,且随充放电进行,放电平台衰减很慢,几乎不衰减,首次放电比容量为253mAh/g,充放电9次后,放电比容量仍有235mAh/g。且从2到9的过程,放电比容量几乎无衰减。

[0110] 本发明实例7利用磷酸氧钒锂的电化学反应平台稳定的特性,来改善富锂锰基层状锂离子电池正极材料的电化学稳定性和倍率性能,得到一种循环稳定的改性电极材料。

[0111] 实施例1-6制备的磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状锂离子电池正极材料,其电化学性能与实施例7相当,同样表现出倍率性能好、循环稳定的优点。

[0112] 图3为实施例7制备的磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状正极活性材料的扫描电镜照片图。由图可知,最后制备的一种磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状正极活性材料的颗粒直径200nm左右。

[0113] 图4为实施例8制备的磷酸氧钒锂改性富锂锰基层状正极活性材料在0.1C情况下前9次充放电曲线图。其横坐标为材料的比容量(sepecific capacity),单位为mAh/g,纵坐标为电压(voltage),单位为V;图中,呈上升趋势的分别表示循环1、4、7、9次的充电数据,呈下降趋势的分别表示循环1、4、7、9次的放电数据。由图可知,该锂离子电池正极活性材料首次放电平台在2.8V以上,且随充放电进行,放电平台衰减很慢,几乎不衰减,首次放电比容量为252mAh/g,充放电9次后,放电比容量仍有245mAh/g。且从2到9的过程,放电比容量几乎无衰减。

[0114] 本发明实例8利用磷酸氧钒锂的电化学反应平台稳定的特性,来改善富锂锰基层状锂离子电池正极材料的电化学稳定性和倍率性能,得到一种循环稳定的改性电极材料。

[0115] 显然,本发明通过磷酸氧钒锂对富锂锰基层状锂离子电池正极材料进行改性,可以缓解其在放电过程中的平台衰减及比容量衰减问题,一定程度上改善了其循环稳定性。

[0116] 虽然,本说明书中已经用一般性说明及具体实施方案对本发明作了详尽的描述,但在本发明基础上,可以对之作一些修改或改进,这对本领域技术人员而言是显而易见的。因此,在不偏离本发明精神的基础上所做的这些修改或改进,均属于本发明要求保护的范围内。

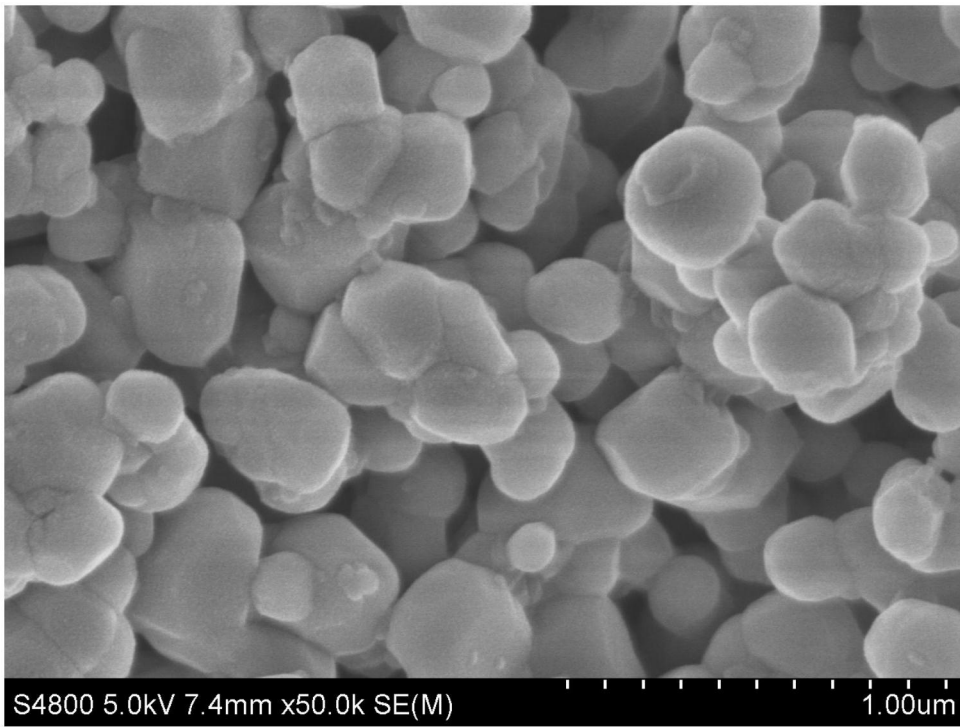


图1

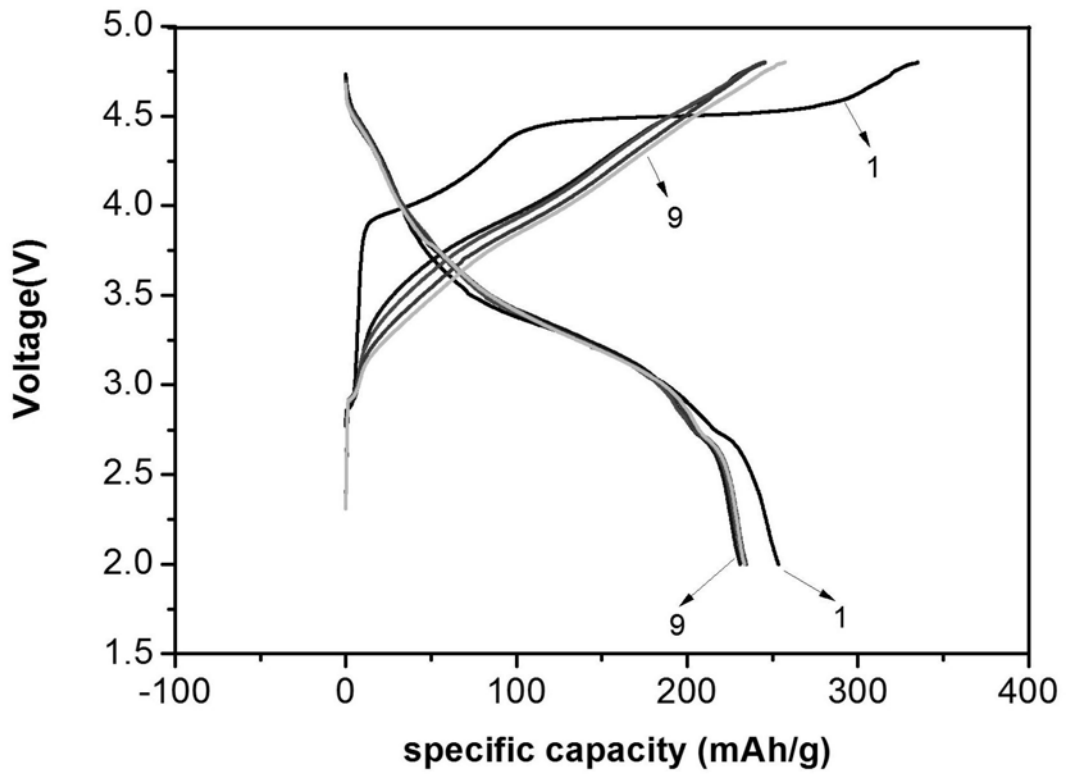


图2

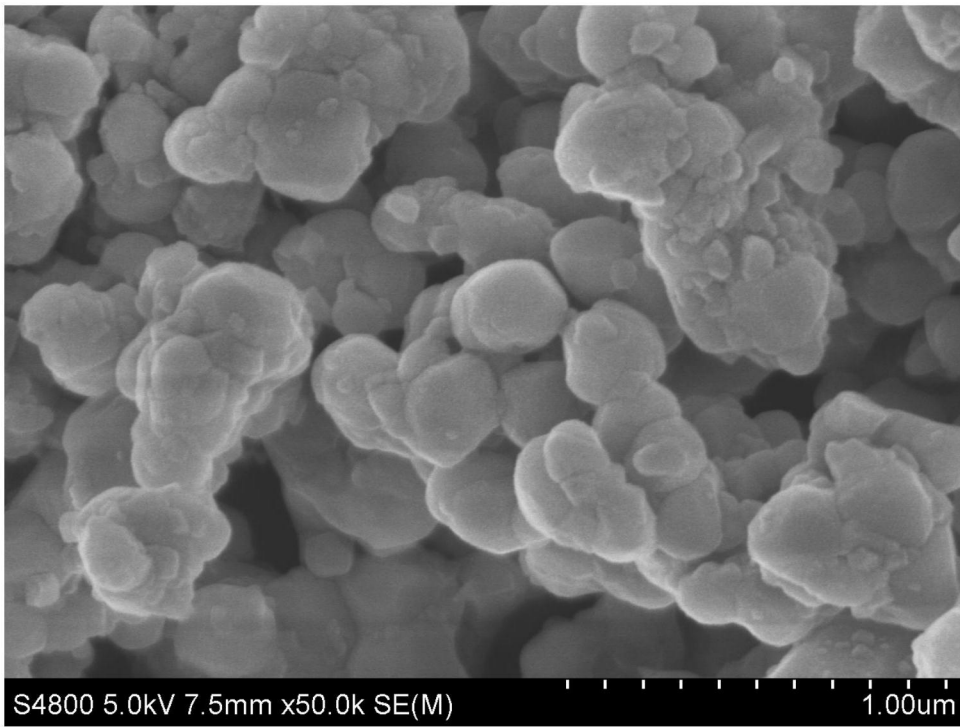


图3

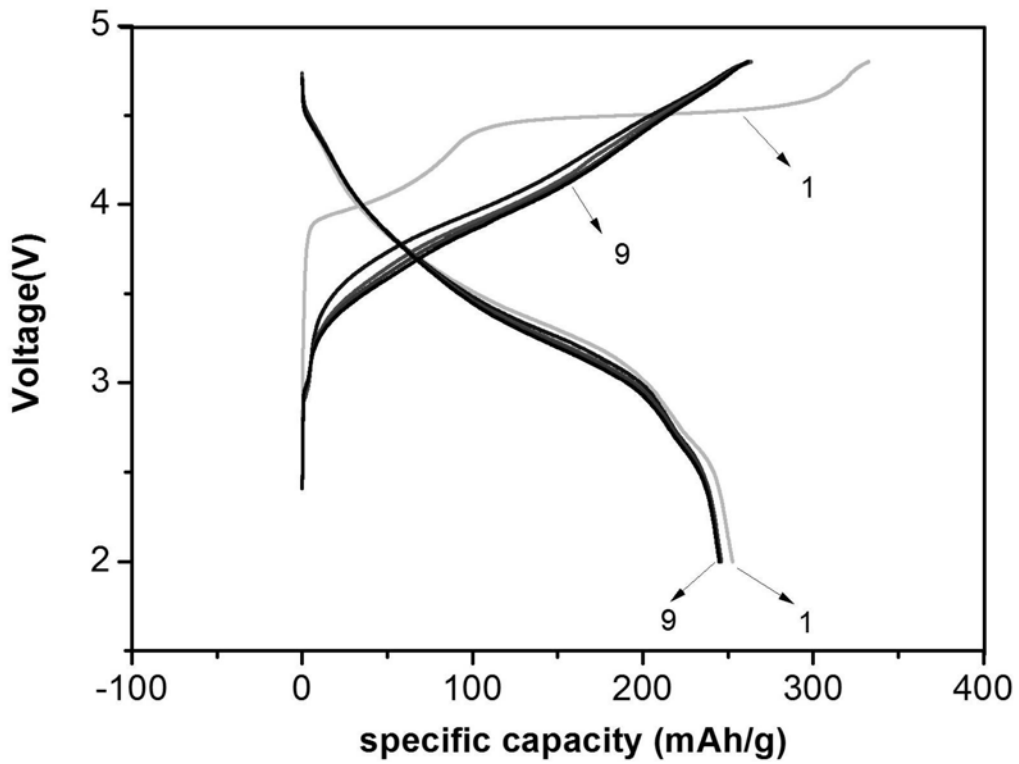


图4