



(12)发明专利申请



(10)申请公布号 CN 110563052 A

(43)申请公布日 2019.12.13

(21)申请号 201910857786.1

H01M 4/62(2006.01)

(22)申请日 2019.09.09

H01M 10/0525(2010.01)

(71)申请人 河北省科学院能源研究所

地址 050081 河北省石家庄市桥西区友谊
南大街46号5号楼

(72)发明人 魏爱佳 白薛 何蕊 李晓辉
牛庚鑫 张利辉 刘振法

(74)专利代理机构 石家庄轻拓知识产权代理事
务所(普通合伙) 13128

代理人 李瑞妍

(51)Int.Cl.

C01G 53/00(2006.01)

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

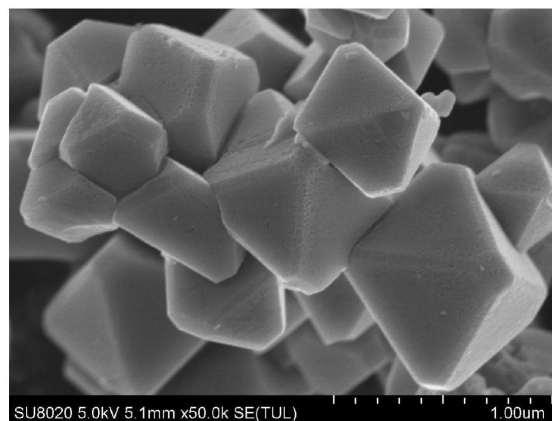
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种碳和氧化镧共包覆改性镍锰酸锂正极
材料的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种碳和氧化镧共包覆改性镍锰酸锂正极材料的制备方法,属于改性镍锰酸锂正极材料技术领域。制备方法为:(1)称取碳酸锂、二氧化锰和氧化镍,加入乙醇或水,研磨混合,烘干、烧结得到镍锰酸锂正极材料;(2)配制海藻酸钠溶液和金属镧盐溶液,将步骤(1)得到的正极材料加入到海藻酸钠溶液中,搅拌,然后将混合物逐滴加入金属镧盐溶液中,滴加完毕后,抽滤、洗涤、干燥,在惰性气体中煅烧,得到碳和氧化镧共包覆的镍锰酸锂正极材料。本发明方法得到的正极材料,在1C倍率下循环200次后,常温下容量保持率可达93%,高温55℃下容量保持率为90%,极大提高了镍锰酸锂正极材料常温及高温下的比容量和循环稳定性能。



1. 碳和氧化镧共包覆改性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) 称取碳酸锂、二氧化锰和氧化镍,加入乙醇或者水,研磨混合,将得到的混合物烘干、烧结得到镍锰酸锂正极材料;

(2) 配制海藻酸钠溶液和金属镧盐溶液,将步骤(1)得到的镍锰酸锂正极材料加入到海藻酸钠溶液中,搅拌,然后将此液相混合物逐滴加入金属镧盐溶液中,滴加完毕后,将混合物静置、抽滤、洗涤、干燥,在惰性气体下煅烧,得到碳和氧化镧共包覆的镍锰酸锂正极材料。

2. 根据权利要求1所述的碳和氧化镧共包覆改性镍锰酸锂正极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中碳酸锂、氧化镍和二氧化锰的摩尔比=0.525:0.5:1.5,得到镍锰酸锂正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 。

3. 根据权利要求1所述的碳和氧化镧共包覆改性镍锰酸锂正极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中研磨混合为球磨混合,球磨转速为800转/min,时间为1~3h。

4. 根据权利要求1所述的碳和氧化镧共包覆改性镍锰酸锂正极材料的制备方法,其特征在于:步骤(1)中烘干温度为 $105 \pm 2^\circ\text{C}$ 。

5. 根据权利要求1所述的碳和氧化镧共包覆改性镍锰酸锂正极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中 500°C 预烧3~5h,然后在 800°C 烧结7~10h。

6. 根据权利要求1所述的碳和氧化镧共包覆改性镍锰酸锂正极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中海藻酸钠溶液的浓度为1~3 wt.%。

7. 根据权利要求6所述的碳和氧化镧共包覆改性镍锰酸锂正极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中金属镧盐溶液为硝酸镧、氯化镧、醋酸镧或硫酸镧的溶液,金属镧盐与海藻酸钠的摩尔比为1.2:1。

8. 根据权利要求1所述的碳和氧化镧共包覆改性镍锰酸锂正极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中镍锰酸锂正极材料与海藻酸钠溶液的质量比为1:1。

9. 根据权利要求1所述的碳和氧化镧共包覆改性镍锰酸锂正极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中煅烧温度为在 400°C ~ 600°C ,煅烧时间为6h。

10. 根据权利要求1所述的碳和氧化镧共包覆改性镍锰酸锂正极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中干燥条件为: $100 \pm 5^\circ\text{C}$ 干燥4h。

一种碳和氧化镧共包覆改性镍锰酸锂正极材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及改性镍锰酸锂正极材料技术领域。

背景技术

[0002] 锂电池具有工作电压高、能量密度与功率密度大、无记忆效应、循环寿命长、环境友好以及自放电率低等众多优点。作为商用二次电源中性能优异的电池之一，锂离子电池被广泛地应用在手机、笔记本电脑、照相机等便携式电子产品以及电动自行车等中小型交通设备领域。目前，在锂电池中，正极材料不仅作为电极材料直接参与电化学反应，而且是反应中锂离子的主要提供者，其性能直接影响电池的各项特性和指标，是锂电池技术的核心和关键。作为目前正极材料的研究热点之一，高电压尖晶石型镍锰酸锂 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$) 具有放电电压高、能量密度高、安全性优异、成本相对低廉等优点。镍锰酸锂的能量密度达到 650 Wh kg^{-1} ，显著高于传统材料的能量密度如钴酸锂 (518 Wh kg^{-1})、锰酸锂 (400 Wh kg^{-1})、磷酸铁锂 (495 Wh kg^{-1})，并且镍锰酸锂正极材料制备进程中不需要气氛保护，可以直接在空气气氛下烧结合成，所以其很适合规模化生产，具有极大的研究价值和应用前景。

[0003] 然而，由于功率密度与能量密度方面的限制，其在电动汽车、混合电动汽车以及智能电网等大型领域的应用遇到了难题。由于镍锰酸锂正极材料具有 4.7V 的高电压平台导致该材料在充放电过程中存在倍率性能和循环性能较差等问题。主要原因是：一、在充放电过程中镍锰酸锂材料的结构被破坏，使锂离子不能正常回嵌，造成容量衰减；二、其高电压使电解液分解，分解产物会与电极材料发生反应，增大内阻，阻碍锂离子的脱嵌，损耗锂源，导致容量衰减，使循环寿命受到影响，因此对镍锰酸锂材料进行改性，寻找高能量与功率密度的电极材料成为了解决这一问题的关键所在。

[0004] 现有技术中的包覆材料主要为单一的单质或化合物，包括金属单质、金属氧化物、磷酸盐或其他无机物等。

[0005] CN109088062A公开了一种聚酰亚胺包覆、卤族元素掺杂改性的镍锰酸锂材料的制备方法，其中采用聚酰亚胺对镍锰酸锂正极材料进行包覆改性、卤素掺杂，包覆材料为单一化合物，并且聚酰亚胺导电性较差，因此我们采用具有良好导电性的碳材料为包覆物，并与金属氧化物氧化镧共同包覆，使其形成致密的共包覆层，有效防止电解液在 5V 高电压下与电极材料表面发生副反应，进而提高材料的电化学性能。

[0006] CN104347855A公开了一种磷酸盐包覆镍锰酸锂的制备方法及应用，首先制备镍锰酸锂正极材料，然后用磷酸盐对正极材料进行包覆改性，但是单一磷酸盐改性对正极材料功率密度与能量密度改善并不高，并且磷酸盐的包覆增大了材料和电解液之间的电阻，阻碍了锂离子的嵌入和脱除。

[0007] CN109888208A公开了锂离子电池正极材料及其制备方法，正极材料为钴酸锂、镍钴铝酸锂、镍钴锰酸锂、锰酸锂、磷酸亚铁锂、镍锰酸锂或镍钴酸锂，并公开了三种包覆材料：锂钛复合氧化物、锂锆复合氧化物和或锂磷复合化合物，但是包覆时仅从中选择其中一项，改性效果较差，常温及高温下的比容量和循环稳定性能较差。

发明内容

[0008] 本发明要解决的技术问题是提供一种倍率性能和循环稳定性优良的镍锰酸锂正极材料。

[0009] 本发明的优点在于使用了一步法实现碳和氧化镧共包覆的手段对镍锰酸锂材料进行改性,既提高了材料的导电性,又抑制了电解液副反应的侵蚀,有效的改善了材料的倍率性能和循环稳定性。

[0010] 为解决上述技术问题,本发明所采取的技术方案是:

碳和氧化镧共包覆改性镍锰酸锂正极材料的制备方法,包括以下步骤:

(1) 称取碳酸锂、二氧化锰和氧化镍,加入乙醇或者水,研磨混合,将得到的混合物烘干、烧结得到镍锰酸锂正极材料;

(2) 配制海藻酸钠溶液和金属镧的盐溶液,将步骤(1)得到的镍锰酸锂正极材料加入到海藻酸钠溶液中,搅拌,然后将此液相混合物逐滴加入金属镧盐溶液中,滴加完毕后,静置、抽滤、洗涤,将混合物干燥,在惰性气体下煅烧,得到碳和氧化镧共包覆的镍锰酸锂正极材料。

[0011] 步骤(1)中碳酸锂、氧化镍和二氧化锰的摩尔比=0.525:0.5:1.5,转化成Li:Ni:Mn的摩尔比为1.05:0.5:1.5,得到镍锰酸锂正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 。

[0012] 步骤(1)中研磨混合为球磨混合,球磨转速为800转/min,时间为1~3h。

[0013] 步骤(1)中烘干温度为 $105\pm 2^\circ\text{C}$ 。

[0014] 步骤(1)中 500°C 预烧3~5h,然后在 800°C 烧结7~10h。

[0015] 步骤(2)中海藻酸钠溶液的浓度为1%~3 wt.%。

[0016] 步骤(2)中金属镧的盐溶液为硝酸镧、氯化镧、醋酸镧或硫酸镧的盐溶液,金属镧盐与海藻酸钠的摩尔比为1.2:1。

[0017] 步骤(2)中镍锰酸锂正极材料与海藻酸钠溶液的质量比为1:1。

[0018] 步骤(2)中煅烧温度为在 400°C ~ 600°C ,煅烧时间为6h。

[0019] 步骤(2)中干燥条件为: $100\pm 5^\circ\text{C}$ 干燥4h。

[0020] 海藻酸钠与多种不同价态的金属盐离子可以络合呈微球状,使其在食品、医药、化妆品、生物技术等领域得到广泛应用。本实验利用海藻酸钠与金属镧离子络合,形成包裹着镍锰酸锂正极材料的海藻酸离子与金属镧离子的微球,随后把剩余金属镧离子以及置换出的钠离子用水洗掉,烘干,煅烧,即得到由一层碳和氧化镧包覆层共包覆的改性镍锰酸锂正极材料。众所周知,大量氧化物和氟化物(Al_2O_3 、 ZnO 、 Bi_2O_3 、 SnO_2 、 AlF_3 、 MgF_2 等)被用来包覆改性镍锰酸锂正极材料,这些物质对提升材料电化学性能均有很大帮助,但是这些物质包覆在镍锰酸锂表面,使材料表面的电子导电性有所降低。由于碳材料具有良好的导电性能,因此,我们想利用氧化镧和碳共包覆的手段,形成的共包覆层不仅能有效阻止副反应的发生,还能够提高材料表面的导电性,减小材料的电极阻抗,使改性镍锰酸锂材料具有更加优异的倍率以及循环稳定性。

[0021] 采用上述技术方案所产生的有益效果在于:

本发明的优点在于使用了一步法实现碳和氧化镧共包覆的手段对镍锰酸锂材料进行改性,既提高了材料的导电性,又抑制了电解液副反应的侵蚀,有效的改善了材料的倍率性能和循环稳定性。

[0022] 本发明方法采用两种物质共包覆改性镍锰酸锂正极材料,得到的改性镍锰酸锂正极材料,在1C倍率下循环200次后,常温下容量保持率可达93%,高温55℃下容量保持率为90%,极大提高了镍锰酸锂正极材料常温及高温下的比容量和循环稳定性能。

[0023] 本发明采用具有良好导电性的碳材料为包覆物,并与氧化镧共同包覆,使其形成致密的共包覆层,有效防止电解液在5V高电压下与电极材料表面发生副反应,进而提高材料的电化学性能。

附图说明

[0024] 图1为本发明实施例1制备的碳和氧化镧共包覆改性镍锰酸锂正极材料的扫描电镜图。

[0025] 图2 为本发明实施例1制备的碳和氧化镧共包覆改性镍锰酸锂正极材料在1C倍率下,常温25℃和高温55℃下的的循环性能曲线。

[0026] 图3为本发明实施例1制备的碳和氧化镧共包覆改性镍锰酸锂正极材料的倍率性能测试曲线。

具体实施方式

[0027] 实施例1

碳和氧化镧共包覆改性镍锰酸锂正极材料的制备方法包括以下步骤:

(1)称取化学计量比的碳酸锂1.94g、二氧化锰7.25g和氧化镍1.89g,放入80mL球磨罐中,以30mL无水乙醇为溶剂,800转/min转速球磨2h,将得到的混合物放在烘箱中于105℃烘干,然后在500℃预烧3h,接着在800℃下烧结9h,得到纯相镍锰酸锂正极材料。

[0028] (2)配制浓度为1 wt.%的海藻酸钠溶液5g,取5g步骤(1)得到的纯相镍锰酸锂正极材料加入到海藻酸钠溶液中,再加入5mL水稀释,放在磁力搅拌器上搅拌均匀。随后配制浓度为1%的六水合硝酸镧溶液12.5 mL,把镍锰酸锂与海藻酸钠的混合溶液放在进样器上以0.1mL/min的滴加速度,逐滴加入到硝酸镧溶液中,滴加完毕后,静置10h,抽滤,用去离子水洗去多余的硝酸镧溶液和置换出的钠离子,105℃干燥4h,在惰性气体下,400℃煅烧6h,得到碳和氧化镧共包覆改性的镍锰酸锂正极材料。

[0029] 经电化学测试,所得到的碳和氧化镧共包覆改性的镍锰酸锂正极材料在0.2C倍率下,首次放电比容量为136.6mAh/g,在1C倍率下循环200次后,比容量为123.6 mAh/g,容量保持率为93%,该材料在高温55℃下,1C倍率循环200次后,容量保持率仍然保持在90%。

[0030] 实施例2

碳和氧化镧共包覆改性镍锰酸锂正极材料的制备方法包括以下步骤:

(1)称取化学计量比的碳酸锂1.94g、二氧化锰7.25g和氧化镍1.89g,放入80mL球磨罐中,以30mL水为溶剂,800转/min转速球磨3h,将得到的混合物放在烘箱中于105℃烘干,然后在500℃预烧4h,接着在800℃下烧结10h,得到纯相镍锰酸锂正极材料。

[0031] (2)配制浓度为2 wt.%的海藻酸钠溶液5g,取5g步骤(1)得到的纯相镍锰酸锂正极材料加入到海藻酸钠溶液中,再加入5mL水稀释,放在磁力搅拌器上搅拌均匀。随后配制浓度为1%的六水合硝酸镧溶液25 mL,把镍锰酸锂与海藻酸钠的混合溶液放在进样器上以0.1mL/min的滴加速度,逐滴加入到硝酸镧溶液,滴加完毕后,静置10h,抽滤,用去离子水洗

去多余的硝酸镧溶液和置换出的钠离子,100℃干燥4h,在惰性气体下,500℃煅烧6h,得到碳和氧化镧共包覆改性的镍锰酸锂正极材料。

[0032] 经电化学测试,所得到的碳和氧化镧共包覆改性的镍锰酸锂正极材料在0.2C倍率下,首次放电比容量为134.5mAh/g,在1C倍率下循环200次后,比容量为122.1mAh/g,容量保持率为92%,该材料在高温55℃下,1C倍率循环200次后,容量保持率为89.1%。

[0033] 实施例3

碳和氧化镧共包覆改性镍锰酸锂正极材料的制备方法包括以下步骤:

(1)称取化学计量比的碳酸锂1.94g、二氧化锰7.25g和氧化镍1.89g,放入80mL球磨罐中,以30mL无水乙醇为溶剂,800转/min转速球磨2h,将得到的混合物放在烘箱中于103℃烘干,然后在500℃预烧5h,接着在800℃下烧结7h,得到纯相镍锰酸锂正极材料。

[0034] (2)配制浓度为3 wt.%的海藻酸钠溶液5g,取5g步骤(1)得到的纯相镍锰酸锂正极材料加入到海藻酸钠溶液中,再加入5mL水稀释,放在磁力搅拌器上搅拌均匀。随后配制浓度为1%的硝酸镧溶液40 mL,把镍锰酸锂与海藻酸钠的混合溶液放在进样器上以0.1mL/min的滴加速度,逐滴加入到六水合硝酸镧溶液,滴加完毕后,静置10h,抽滤,用去离子水洗去多余的硝酸镧溶液和置换出的钠离子,105℃干燥4h,在惰性气体下,600℃煅烧6h,得到碳和氧化镧共包覆改性的镍锰酸锂正极材料。

[0035] 经电化学测试,所得到的碳和氧化镧共包覆改性的镍锰酸锂正极材料在0.2C倍率下,首次放电比容量为132.0mAh/g,在1C倍率下循环200次后,比容量为120 mAh/g,容量保持率为90.5%,该材料在高温55℃下,1C倍率循环200次后,容量保持率为88%。

[0036] 实施例4

碳和氧化镧共包覆改性镍锰酸锂正极材料的制备方法包括以下步骤:

(1)称取化学计量比的碳酸锂1.94g、二氧化锰7.25g和氧化镍1.89g,放入80mL球磨罐中,以30mL无水乙醇为溶剂,800转/min转速球磨2h,将得到的混合物放在烘箱中于105℃烘干,然后在500℃预烧3h,接着在800℃下烧结9h,得到纯相镍锰酸锂正极材料。

[0037] (2)配制浓度为1 wt.%的海藻酸钠溶液5g,取5g步骤(1)得到的纯相镍锰酸锂正极材料加入到海藻酸钠溶液中,再加入5mL水稀释,放在磁力搅拌器上搅拌均匀。随后配制浓度为1 wt.%的氯化镧溶液7 mL,把镍锰酸锂与海藻酸钠的混合溶液放在进样器上以0.1mL/min的滴加速度,逐滴加入到氯化镧溶液中,滴加完毕后,静置10h,抽滤,用去离子水洗去多余的氯化镧溶液,105℃干燥4h,在惰性气体下,400℃煅烧6h,得到碳和氧化镧共包覆改性的镍锰酸锂正极材料。

[0038] 经电化学测试,所得到的碳和氧化镧共包覆改性的镍锰酸锂正极材料在0.2C倍率下,首次放电比容量为135.3mAh/g,在1C倍率下循环200次后,比容量为122.0 mAh/g,容量保持率为92.8%,该样品在高温55℃下,1C倍率循环200次后,容量保持率为89%。

[0039] 实施例5

碳和氧化镧共包覆改性镍锰酸锂正极材料的制备方法包括以下步骤:

(1)称取化学计量比的碳酸锂1.94g、二氧化锰7.25g和氧化镍1.89g,放入80mL球磨罐中,以30mL无水乙醇为溶剂,800转/min转速球磨2h,将得到的混合物放在烘箱中于105℃烘干,然后在500℃预烧3h,接着在800℃下烧结9h,得到纯相镍锰酸锂正极材料。

[0040] (2)配制浓度为2 wt.%的海藻酸钠溶液5g,取5g步骤(1)得到的纯相镍锰酸锂正极

材料加入到海藻酸钠溶液中,再加入5mL水稀释,放在磁力搅拌器上搅拌均匀。随后配制浓度为1 wt.%的醋酸镧溶液18 mL,把镍锰酸锂与海藻酸钠的混合溶液放在进样器上以0.1mL/min的滴加速度,滴加到醋酸镧溶液中,滴加完毕后,静置10h,抽滤,用去离子水洗去多余的醋酸镧溶液和置换出的钠离子,105℃干燥4h,在惰性气体下,500℃煅烧6h,得到碳和氧化镧共包覆改性的镍锰酸锂正极材料。

[0041] 经电化学测试,所得到的碳和氧化镧共包覆改性的镍锰酸锂正极材料在0.2C倍率下,首次放电比容量为134.9mAh/g,在1C倍率下循环200次后,比容量为121.6 mAh/g,容量保持率为92.1%,该样品在高温55℃下,1C倍率循环200次后,容量保持率为90.5%。

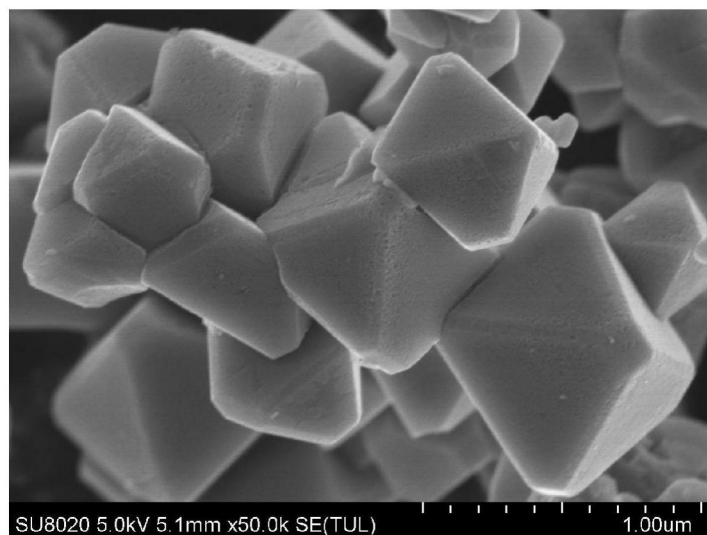


图1

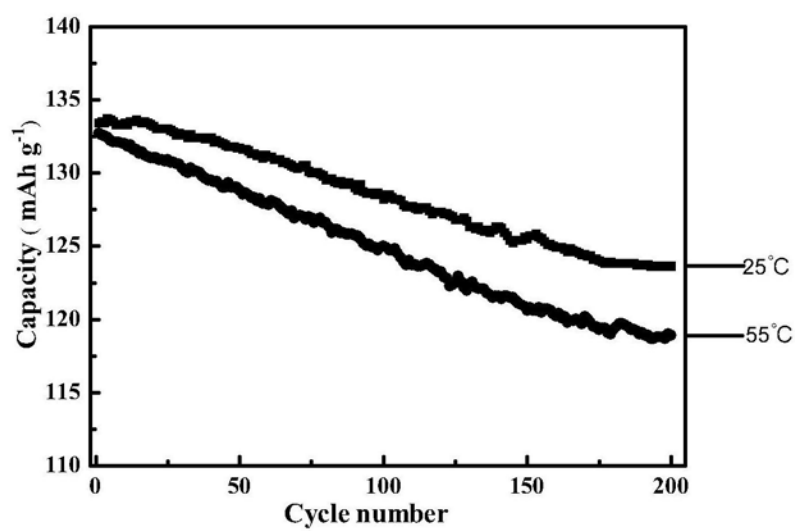


图2

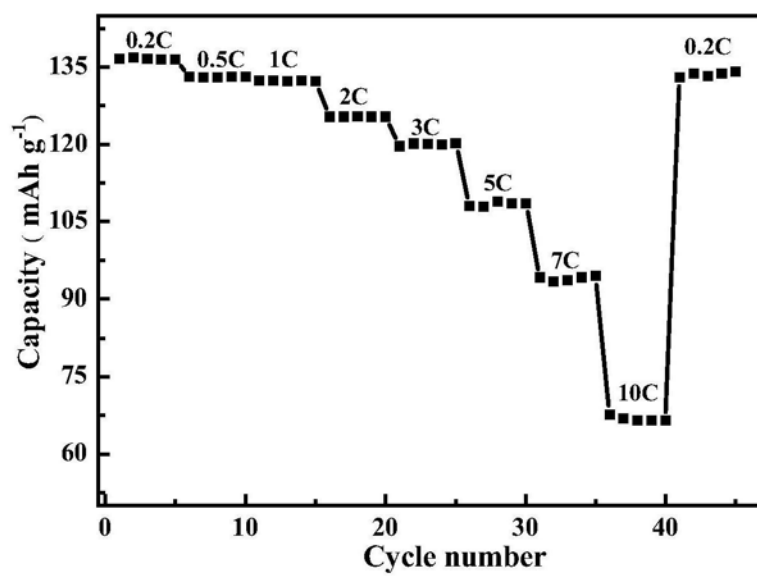


图3