



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112242515 A

(43) 申请公布日 2021.01.19

(21) 申请号 202011042139.4

(22) 申请日 2020.09.28

(71) 申请人 乳源东阳光磁性材料有限公司

地址 512721 广东省韶关市乳源县开发区

申请人 韶关东阳光科技研发有限公司

(72) 发明人 吕根品 向伟 张军 程正

温益凡

(74) 专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限公司

公司 44102

代理人 陈嘉毅

(51) Int. Cl.

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 4/36 (2006.01)

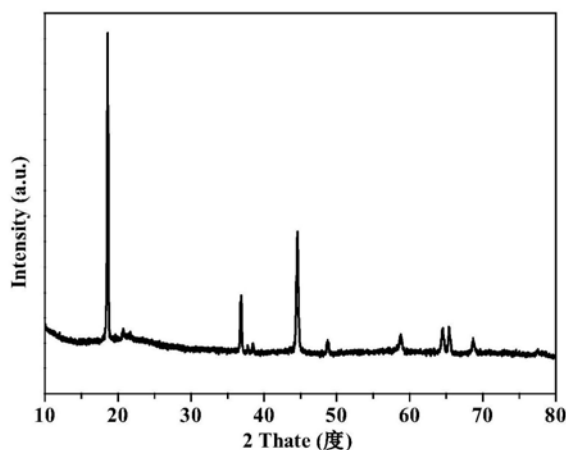
权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(54) 发明名称

一种改性富锂锰基层状氧化物正极材料的制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种改性富锂锰基层状氧化物正极材料的制备方法和应用。该方法包括如下步骤：S1. 将锰源、镍源和钴源充分溶解于去离子水中，得到混合金属盐溶液；S2. 加入无机强碱和氨水溶液调节步骤S1所得混合金属盐溶液的pH为7.5~8.5，连续搅拌，充分反应，过滤，洗涤，真空干燥，得到含锰镍钴的富锂锰基层状氧化物前驱体；S3. 将步骤S2所得前驱体和强氧化剂充分溶解于去离子水中，连续搅拌，洗涤离心，真空干燥；S4. 将步骤S3所得前驱体和锂源充分研磨混合，将所得混合物480℃~520℃煅烧5.5~6.5h后800℃~900℃煅烧11.5~12.5h，充分研磨，即得。该正极材料放首圈充放电效率、放电比容量、倍率性能和循环性能优异，具有较低的电压衰减，能够广泛应用于制备锂离子电池。



1. 一种改性富锂锰基层状氧化物正极材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:
  - S1. 将锰源、镍源和钴源充分溶解于去离子水中,得到混合金属盐溶液;
  - S2. 加入无机强碱和氨水溶液调节步骤S1所得混合金属盐溶液的pH为7.5~8.5,连续搅拌,充分反应,过滤,洗涤,真空干燥,得到含锰镍钴的富锂锰基层状氧化物前驱体;
  - S3. 将步骤S2所得前驱体和强氧化剂充分溶解于去离子水中,连续搅拌,洗涤离心,真空干燥;
  - S4. 将步骤S3所得前驱体和锂源充分研磨混合,将所得混合物480℃~520℃煅烧5.5~6.5h后800℃~900℃煅烧11.5~12.5h,充分研磨,即得改性富锂锰基层状氧化物正极材料。
2. 根据权利要求1所述方法,其特征在于,步骤S1所述锰源、镍源和钴源的摩尔比为53~55:12~14:12~14。
3. 根据权利要求1所述方法,其特征在于,步骤S1所述锰源为乙酸锰、硝酸锰或硫酸锰中的任意一种或几种;所述镍源为乙酸镍、硝酸镍或硫酸镍中的任意一种或几种;所述钴源为乙酸钴、硝酸钴或硫酸钴中的任意一种或几种。
4. 根据权利要求1所述方法,其特征在于,步骤S2所述混合金属盐溶液中的金属和氨水的摩尔比为10:1~3。
5. 根据权利要求1所述方法,其特征在于,步骤S2所述氨水溶液的浓度为1.0~1.4mol/L。
6. 根据权利要求1所述方法,其特征在于,步骤S3所述前驱体中的金属和强氧化剂的质量比为20~100:1。
7. 根据权利要求1所述方法,其特征在于,步骤S3所述强氧化剂为高铁酸钾。
8. 根据权利要求1所述方法,其特征在于,步骤S4所述前驱体中的金属和锂源的摩尔比为1:1.4~1.42。
9. 根据权利要求1所述方法,其特征在于,步骤S4所述锂源为碳酸锂、碳酸氢锂、氢氧化锂或硝酸锂中的任意一种或几种。
10. 权利要求1~9任一所述方法制备得到的改性富锂锰基层状氧化物正极材料在制备锂离子电池中的应用。

## 一种改性富锂锰基层状氧化物正极材料的制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于电池正极材料技术领域。更具体地,涉及一种改性富锂锰基层状氧化物正极材料的制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 随着不可再生化石能源的不断消耗,环境污染以及温室效应等问题的不断出现,对现代社会可持续发展造成了严峻的挑战。发展清洁可再生能源是未来社会发展的必由之路。太阳能、势能、潮汐能、风能、地热能等新型清洁能源不断的受到人们的广泛关注。新能源的发展必然带动储能领域的不断进步。但是新能源存储困难,且储存成本较高,由此清洁可再生能源的储备装置成为制约该类能源应用的关键因素。由于优异的能量转换效率、较长的循环寿命和低成本等优点,锂离子电池脱颖而出。然而,决定储能装置的性能的关键部件就是锂离子电池正极材料。

[0003] 目前,已经出面了一系列锂离子正极材料,比如:层状结构过渡金属氧化物、尖晶石结构过渡金属氧化物和橄榄石结构聚阴离子化合物。其中,富锂锰基层状氧化物正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$  ( $0 < x < 1$ ,  $M = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$ ) 具有较高的比容量 ( $> 250\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ )、高电压 ( $> 4.5\text{V}$ ) 和低成本等优点,引起了国内外专家学者的广泛研究,被认为是下一代最具有潜力的锂离子正极材料之一(张一笛,层状富锂锰基锂离子电池正极材料的制备及其电化学性能,浙江大学,2016)。但是,这类材料具有较低的首圈库伦效率、较差的循环稳定性和倍率性能,这些问题严重的阻碍了富锂锰基层状氧化物正极材料的工业化及实际应用,急需解决。

[0004] 因此,开发一种具有较高能量转化、较好的循环稳定性和倍率性能以及较小的电压衰减的改性富锂锰基层状氧化物正极材料,具有重要的研究意义和应用价值。

### 发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题是克服现有富锂锰基层状氧化物正极材料的首圈库伦效率低、循环稳定性差、电压急剧衰减、倍率性能低的缺陷和不足,提供一种改性富锂锰基层状氧化物正极材料的制备方法和应用。

[0006] 本发明的目的是提供一种改性富锂锰基层状氧化物正极材料的制备方法。

[0007] 本发明的另一目的是提供所述方法制备得到的改性富锂锰基层状氧化物正极材料在制备锂离子电池中的应用。

[0008] 本发明上述目的通过以下技术方案实现:

[0009] 本发明提供了一种改性富锂锰基层状氧化物正极材料的制备方法,包括如下步骤:

[0010] S1. 将锰源、镍源和钴源充分溶解于去离子水中,得到混合金属盐溶液;

[0011] S2. 加入无机强碱和氨水溶液调节步骤S1所得混合金属盐溶液的pH为7.5~8.5,连续搅拌,充分反应,过滤,洗涤,真空干燥,得到含锰镍钴的富锂锰基层状氧化物前驱体;

[0012] S3. 将步骤S2所得前驱体和强氧化剂充分溶解于去离子水中,连续搅拌,洗涤离心,真空干燥;

[0013] S4. 将步骤S3所得前驱体和锂源充分研磨混合,将所得混合物480℃~520℃煅烧5.5~6.5h后800℃~900℃煅烧11.5~12.5h,充分研磨,即得改性富锂锰基层状氧化物正极材料。

[0014] 本发明人创造性的利用强氧化剂(高铁酸钾)在去离子水中能迅速水解成胶体,在连续的搅拌中,由于胶体颗粒的大小在纳米级别,生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 颗粒能充分在前驱体颗粒表面附着,形成均匀的包覆层。然后用去离子水洗2~3次、无水乙醇水洗2~3次,充分洗掉K离子。最后在嵌锂阶段,在长时间高温的煅烧下,部分Fe原子会扩散到材料的晶格内部和一次颗粒间距间,对材料界面和内部晶格进行双重调控。

[0015] 优选地,步骤S1所述混合金属盐溶液中的金属的浓度为1.8~2.2mol/L。

[0016] 更优选地,步骤S1所述混合金属盐溶液中的金属的浓度为2mol/L。

[0017] 优选地,步骤S2所述混合金属盐溶液的pH为8。

[0018] 优选地,步骤S2和S3所述真空干燥的温度为115℃~125℃。

[0019] 更优选地,步骤S2和S3所述真空干燥的温度为120℃。

[0020] 优选地,步骤S2所述洗涤所用的洗涤剂为去离子水和无水乙醇。

[0021] 优选地,步骤S4所述煅烧的条件为:500℃煅烧6h后850℃煅烧12h。

[0022] 优选地,步骤S1所述锰源、镍源和钴源的摩尔比为53~55:12~14:12~14。

[0023] 更优选地,步骤S1所述锰源、镍源和钴源的摩尔比为54:13:13。该特定配比的锰源、镍源和钴源得到的正极材料具有更为优异的首圈库伦效率、循环稳定性和倍率性能,同时电压衰减得到了有效的抑制。

[0024] 本领域常规的锰源、镍源和钴源均可用于本发明中。优选地,步骤S1所述锰源为乙酸锰、硝酸锰或硫酸锰中的任意一种或几种;所述镍源为乙酸镍、硝酸镍或硫酸镍中的任意一种或几种;所述钴源为乙酸钴、硝酸钴或硫酸钴中的任意一种或几种。

[0025] 更优选地,步骤S1所述锰源为乙酸锰;所述镍源为乙酸镍;所述钴源为乙酸钴。

[0026] 优选地,步骤S2所述混合金属盐溶液中的金属和氨水的摩尔比为10:1~3。

[0027] 更优选地,步骤S2所述混合金属盐溶液中的金属和氨水的摩尔比为5:1。

[0028] 优选地,步骤S2所述氨水溶液的浓度为1.0~1.4mol/L。

[0029] 更优选地,步骤S2所述氨水溶液的浓度为1.2mol/L。

[0030] 优选地,步骤S3所述前驱体中的金属和强氧化剂的质量比为20~100:1。

[0031] 更优选地,步骤S3所述前驱体中的金属和强氧化剂的质量比为60:1。

[0032] 优选地,步骤S3所述强氧化剂为高铁酸钾。

[0033] 优选地,步骤S4所述前驱体中的金属和锂源的摩尔比为1:1.4~1.42。

[0034] 更优选地,步骤S4所述前驱体中的金属和锂源的摩尔比为1:1.41。

[0035] 优选地,步骤S4所述锂源为碳酸锂、碳酸氢锂、氢氧化锂或硝酸锂中的任意一种或几种。

[0036] 更优选地,步骤S4所述锂源为碳酸锂。

[0037] 优选地,步骤S2所述无机强碱的浓度为1.8~2.2mol/L。

[0038] 更优选地,步骤S2所述无机强碱的浓度为2mol/L。

[0039] 优选地,步骤S2所述无机强碱为 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 。

[0040] 所述方法制备得到的改性富锂锰基层状氧化物正极材料在制备锂离子电池中的应用,也应在本发明的保护范围之内。

[0041] 本发明具有以下有益效果:

[0042] 本发明提供了一种改性富锂锰基层状氧化物正极材料的制备方法和应用。该制备方法工艺简单、易于操作,制备得到的改性富锂锰基层状氧化物正极材料的0.1C首圈充放电比容量为 $291\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,首圈库伦效率为82.84%,5C倍率下的充放电比容量为 $125.93\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,1C循环100圈的容量保持率为88.2%,首圈库伦效率、倍率性能和循环性能均有明显的提升,同时电压衰减得到了有效抑制;因此,本发明制备得到的改性富锂锰基层状氧化物正极材料在制备锂离子电池中具有广泛的应用前景。

## 附图说明

[0043] 图1是本发明制备得到的改性富锂锰基层状氧化物正极材料的XRD图。

[0044] 图2是未改性的富锂锰基层状氧化物正极材料的SEM图。

[0045] 图3是本发明制备得到的改性富锂锰基层状氧化物正极材料的SEM图。

[0046] 图4是本发明制备得到的改性富锂锰基层状氧化物正极材料在测试温度为25℃、测试电压为2.0~4.8V时0.1C的充放电曲线图。

[0047] 图5是本发明制备得到的改性富锂锰基层状氧化物正极材料在测试温度为25℃、测试电压为2.0~4.8V时0.1C的循环性能图。

[0048] 图6是本发明制备得到的改性富锂锰基层状氧化物正极材料在测试温度为25℃、测试电压为2.0~4.8V时0.1C、0.5C、1C、3C、5C的倍率性能图。

[0049] 图7是本发明制备得到的改性富锂锰基层状氧化物正极材料在测试温度为25℃、测试电压为2.0~4.8V时不同充放电圈数的电性能图。

## 具体实施方式

[0050] 以下结合具体实施例来进一步说明本发明,但实施例并不对本发明做任何形式的限定。除非特别说明,本发明采用的试剂、方法和设备为本技术领域常规试剂、方法和设备。

[0051] 除非特别说明,以下实施例所用试剂和材料均为市购。

[0052] 实施例1改性富锂锰基层状氧化物正极材料的制备

[0053] 一种改性富锂锰基层状氧化物正极材料的制备方法,包括如下步骤:

[0054] S1.将乙酸锰、乙酸镍和乙酸钴(摩尔比为54:13:13)充分溶解于去离子水中,得到混合金属盐溶液(混合金属盐溶液中的金属的浓度为 $2\text{mol/L}$ ),蠕动泵匀速加入5L的反应釜;

[0055] S2.向反应釜中匀速加入 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (浓度为 $2\text{mol/L}$ )和氨水溶液(浓度为 $1.2\text{mol/L}$ )调节步骤S1所得混合金属盐溶液的pH为8,连续搅拌,50℃充分反应10h后,过滤,洗涤,120℃真空干燥12h,得到含锰镍钴的富锂锰基层状氧化物前驱体;

[0056] 其中,混合金属盐溶液中的金属和氨水的摩尔比为5:1;

[0057] S3.将步骤S2所得前驱体和高铁酸钾(前驱体中的金属和强氧化剂的质量比为60:1)充分溶解于去离子水中,连续搅拌,用去离子水洗涤2次后用无水乙醇洗涤2次,离心,120

℃真空干燥12h;

[0058] S4.将步骤S3所得前驱体和碳酸锂(前驱体中的金属和锂源的摩尔比为1:1.41)置于研钵中充分研磨混合,将所得混合物500℃煅烧6h后850℃煅烧12h,自然降温至室温,置于研钵中充分研磨,即得改性富锂锰基层状氧化物正极材料。

[0059] 实施例2改性富锂锰基层状氧化物正极材料的制备

[0060] 一种改性富锂锰基层状氧化物正极材料的制备方法,包括如下步骤:

[0061] S1.将硝酸锰、硝酸镍和硝酸钴(摩尔比为53:12:12)充分溶解于去离子水中,得到混合金属盐溶液(混合金属盐溶液中的金属的浓度为1.8mol/L),蠕动泵匀速加入5L的反应釜;

[0062] S2.向反应釜中匀速加入 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (浓度为2.2mol/L)和氨水溶液(浓度为1.0mol/L)调节步骤S1所得混合金属盐溶液的pH为8.5,连续搅拌,50℃充分反应10h后,过滤,洗涤,115℃真空干燥12h,得到含锰镍钴的富锂锰基层状氧化物前驱体;

[0063] 其中,混合金属盐溶液中的金属和氨水的摩尔比为10:3;

[0064] S3.将步骤S2所得前驱体和高铁酸钾(前驱体中的金属和强氧化剂的质量比为20:1)充分溶解于去离子水中,连续搅拌,用去离子水洗涤3次后用无水乙醇洗涤3次,离心,125℃真空干燥12h;

[0065] S4.将步骤S3所得前驱体和碳酸氢锂(前驱体中的金属和锂源的摩尔比为1:1.42)置于研钵中充分研磨混合,将所得混合物480℃煅烧6.5h后800℃煅烧12.5h,自然降温至室温,置于研钵中充分研磨,即得改性富锂锰基层状氧化物正极材料。

[0066] 实施例3改性富锂锰基层状氧化物正极材料的制备

[0067] 一种改性富锂锰基层状氧化物正极材料的制备方法,包括如下步骤:

[0068] S1.将硫酸锰、硫酸镍和硫酸钴(摩尔比为55:14:14)充分溶解于去离子水中,得到混合金属盐溶液(混合金属盐溶液中的金属的浓度为2.2mol/L),蠕动泵匀速加入5L的反应釜;

[0069] S2.向反应釜中匀速加入 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (浓度为1.8mol/L)和氨水溶液(氨水溶液的浓度为1.4mol/L)调节步骤S1所得混合金属盐溶液的pH为7.5,连续搅拌,50℃充分反应10h后,过滤,洗涤,125℃真空干燥12h,得到含锰镍钴的富锂锰基层状氧化物前驱体;

[0070] 其中,混合金属盐溶液中的金属和氨水的摩尔比为10:1;

[0071] S3.将步骤S2所得前驱体和高铁酸钾(前驱体中的金属和强氧化剂的质量比为100:1)充分溶解于去离子水中,连续搅拌,用去离子水洗涤2次后用无水乙醇洗涤3次,离心,115℃真空干燥12h;

[0072] S4.将步骤S3所得前驱体和氢氧化锂(前驱体中的金属和锂源的摩尔比为1:1.42)置于研钵中充分研磨混合,将所得混合物520℃煅烧5.5h后900℃煅烧11.5h,自然降温至室温,置于研钵中充分研磨,即得改性富锂锰基层状氧化物正极材料。

[0073] 实施例4改性富锂锰基层状氧化物正极材料的制备

[0074] 一种改性富锂锰基层状氧化物正极材料的制备方法,包括如下步骤:

[0075] S1.将乙酸锰、硝酸镍和硫酸钴(摩尔比为53:14:14)充分溶解于去离子水中,得到混合金属盐溶液(混合金属盐溶液中的金属的浓度为2.1mol/L),蠕动泵匀速加入5L的反应釜;

[0076] S2.向反应釜中匀速加入 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (浓度为 $1.9\text{mol/L}$ ) 和氨水溶液 (氨水溶液的浓度为 $1.1\text{mol/L}$ ) 调节步骤S1所得混合金属盐溶液的pH为7.8,连续搅拌, $50^\circ\text{C}$ 充分反应10h后,过滤,洗涤, $123^\circ\text{C}$ 真空干燥12h,得到含锰镍钴的富锂锰基层状氧化物前驱体;

[0077] 其中,混合金属盐溶液中的金属和氨水的摩尔比为4:1;

[0078] S3.将步骤S2所得前驱体和高铁酸钾 (前驱体中的金属和强氧化剂的质量比为50:1) 充分溶解于去离子水中,连续搅拌,用去离子水洗涤3次后用无水乙醇洗涤2次,离心, $123^\circ\text{C}$ 真空干燥12h;

[0079] S4.将步骤S3所得前驱体和硝酸锂 (前驱体中的金属和锂源的摩尔比为1:1.41) 置于研钵中充分研磨混合,将所得混合物 $510^\circ\text{C}$ 煅烧5.8h后 $870^\circ\text{C}$ 煅烧12.3h,自然降温至室温,置于研钵中充分研磨,即得改性富锂锰基层状氧化物正极材料。

[0080] 应用例1改性富锂锰基层状氧化物正极材料的性能测试

[0081] 1、实验方法

[0082] 以实施例1为例,将实施例1制备得到的改性富锂锰基层状氧化物正极材料与乙炔黑、PVDF混合涂覆于铝箔上,真空干燥,切片后作为正极电极,金属锂片作为负极电极,微孔聚丙烯膜作为隔膜, $1\text{mol/L}$ 的 $\text{LiPF}_6$  (溶剂为 $\text{VEC}:\text{VDEC}=1:1$ 的混合液) 作为电解液,按正极壳体、正极电极、隔膜、负极电极、负极壳体的顺序组装成锂离子半电池 (CR2025扣式电池),测试实施例1~4制备得到的改性富锂锰基层状氧化物正极材料的电化学性能。

[0083] 将实施例1制备得到的改性富锂锰基层状氧化物正极材料进行X射线衍射分析、扫描电镜分析,在测试温度为 $25^\circ\text{C}$ 、测试电压为 $2.0\sim 4.8\text{V}$ 进行电性能测试。

[0084] 2、实验结果

[0085] 本发明制备得到的改性富锂锰基层状氧化物正极材料的XRD图如图1所示,可以看出, $\text{K}_2\text{FeO}_4$ 对富锂锰基层状氧化物的主体结构没有造成破坏。

[0086] 未改性的富锂锰基层状氧化物正极材料的SEM图如图2所示,本发明制备得到的改性富锂锰基层状氧化物正极材料的SEM图如图3所示,可以看出,与未改性相比,改性后的富锂层状氧化物正极材料表面更加致密。

[0087] 本发明制备得到的改性富锂锰基层状氧化物正极材料在测试温度为 $25^\circ\text{C}$ 、测试电压为 $2.0\sim 4.8\text{V}$ 时 $0.1\text{C}$ 的充放电曲线图如图4所示,可以看出, $0.1\text{C}$ 首圈充放电比容量为 $291\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

[0088] 本发明制备得到的改性富锂锰基层状氧化物正极材料在测试温度为 $25^\circ\text{C}$ 、测试电压为 $2.0\sim 4.8\text{V}$ 时 $0.1\text{C}$ 的充放电曲线图如图4所示,可以看出,首圈库伦效率为 $82.84\%$ , $1\text{C}$ 循环100圈的容量保持率为 $88.2\%$ 。

[0089] 本发明制备得到的改性富锂锰基层状氧化物正极材料在测试温度为 $25^\circ\text{C}$ 、测试电压为 $2.0\sim 4.8\text{V}$ 时 $0.1\text{C}$ 、 $0.5\text{C}$ 、 $1\text{C}$ 、 $3\text{C}$ 、 $5\text{C}$ 的倍率性能图如图6所示,可以看出, $5\text{C}$ 倍率下的充放电比容量为 $125.93\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

[0090] 本发明制备得到的改性富锂锰基层状氧化物正极材料在测试温度为 $25^\circ\text{C}$ 、测试电压为 $2.0\sim 4.8\text{V}$ 时不同充放电圈数的电性能图如图7所示,可以看出,电压的衰减得到了有效抑制。

[0091] 以上结果表明:本发明制备得到的改性富锂锰基层状氧化物正极材料不仅放首圈充放电效率、放电比容量、倍率性能和循环性能均较为优异,同时电压的衰减得到有效抑

制。

[0092] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。



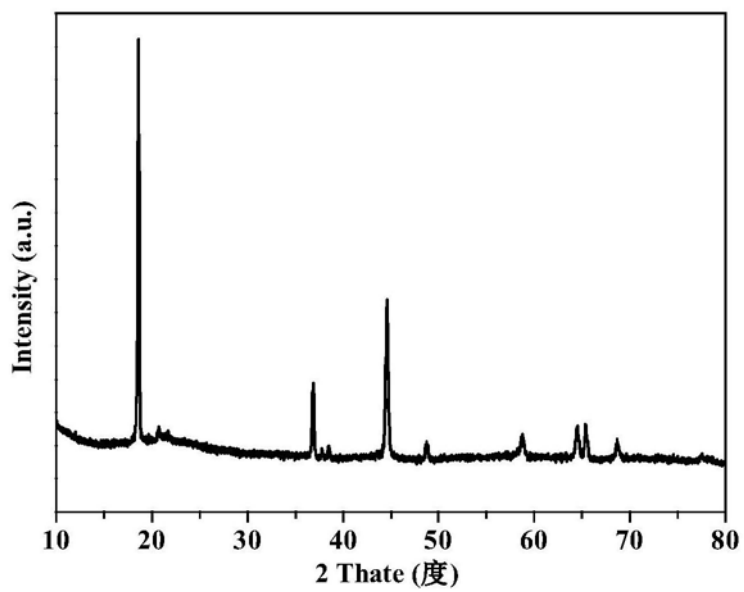


图1

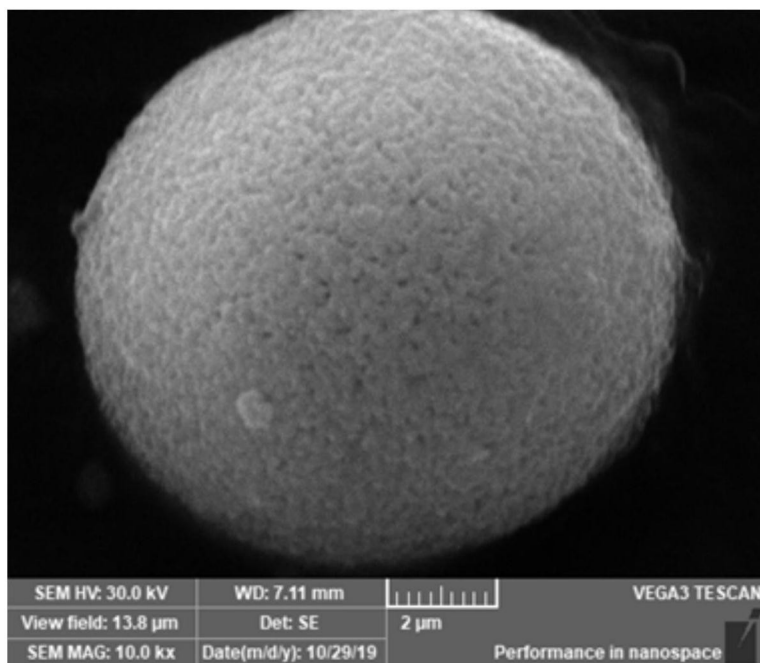


图2

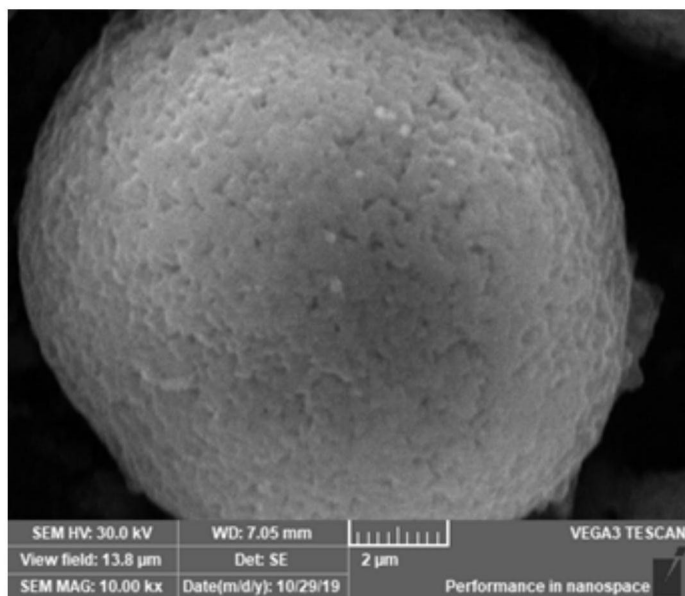


图3

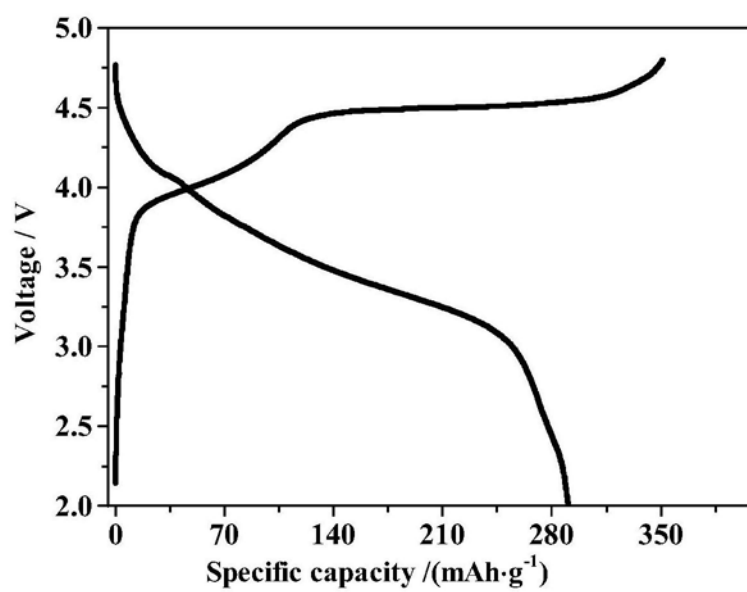


图4

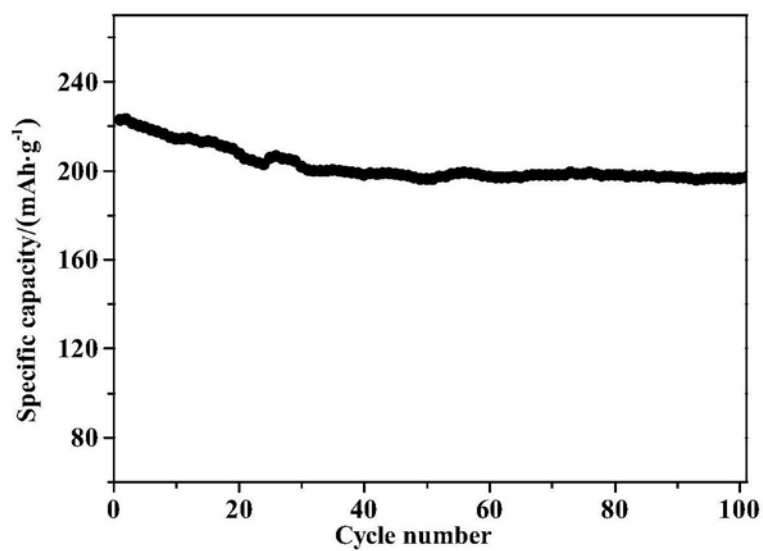


图5

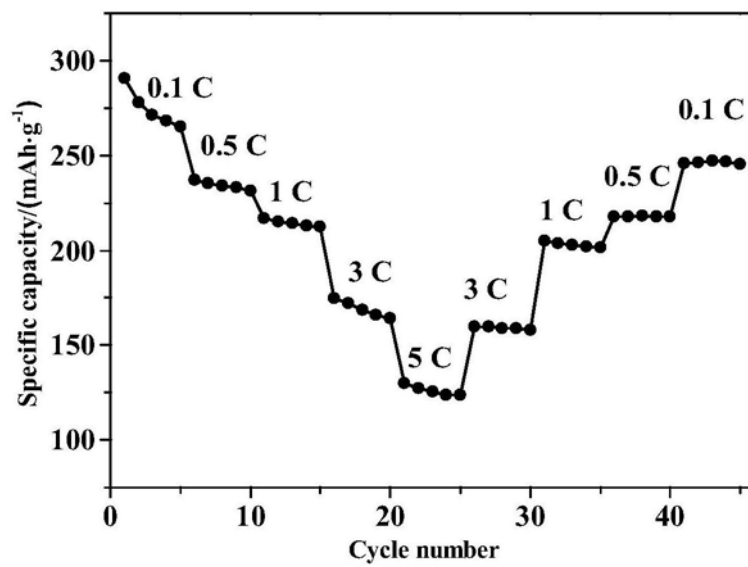


图6

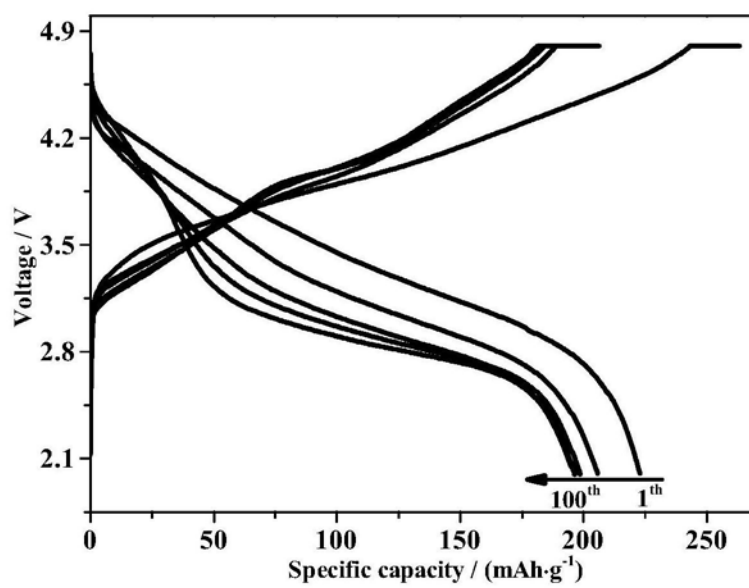


图7