



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107123793 A

(43)申请公布日 2017.09.01

(21)申请号 201710282479.6

(22)申请日 2017.04.26

(71)申请人 江苏大学

地址 212013 江苏省镇江市京口区学府路
301号(72)发明人 栗欢欢 刘成洋 陈彪 王亚平
陈龙 江浩斌

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

B82Y 30/00(2011.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图3页

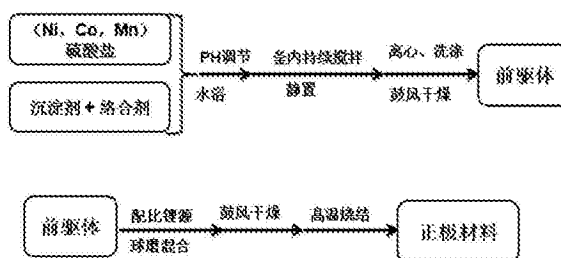
(54)发明名称

一种层状富锂锰基材料

 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 的制备方法

(57)摘要

本发明公开一种富锂锰基锂离子正极材料制备方法,属于锂离子电池电极材料领域。该制备方法是公斤级的工程链法,一个反应釜一次可以制备出公斤级的富锂锰正极材料前驱体。该方法包括:利用廉价的弱酸钠盐作为沉淀剂,工业级碱性氢氧化物调节pH,过渡金属盐溶液提供Ni,Co,Mn嵌锂基体,通过共沉淀法制备的前驱体 $[\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{CO}_2$ 与锂源按物质的量比为M:Li=1:1.2~1.5其中M为Ni、Co、Mn的物质的量总和,其中Li原子过量3~8%,行星球磨混合后,进行750~950℃高温12~18h固相反应制备高容量长寿命的层状富锂锰基锂离子正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$,该方法制备的 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 材料可以解决现有层状富锂材料循环性能差的问题。



1. $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 层状富锂锰基材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 共沉淀制备碳酸镍钴锰前驱体 $[\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{CO}_2$:

将镍盐、钴盐、锰盐按照所制备材料的金属离子比例 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=1:1:4$ 配制成均匀料液,称取足量弱酸钠盐配制成均质溶液作为沉淀剂,同时向弱酸钠盐溶液中加入碱性盐溶液配成碱性络合剂;反应釜内加入镍钴锰金属离子比例为 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=1:1:4$ 底液,利用碱性络合剂调制待釜内底液PH、温度、搅拌转速达到设定值时,将料液以一定的速度持续加入到反应釜中,连续反应15~20h;反应结束后,将釜内前驱体静置2~4小时,将反应釜内的前驱体取出洗涤、离心过滤,用鼓风干燥箱将前驱体充分干燥;

(2) 配锂混料:

前驱体 $[\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{CO}_2$ 与锂源按物质的量比为 $\text{M}:\text{Li}=1:1.2\sim 1.5$ 充分混合,其中M为Ni、Co、Mn的物质的量总和,其中Li原子物质的量过量3~8%;

(3) 固相合成:

将步骤(2)所得的混合物充分干燥,在空气环境中采用马弗炉烧结,首先从室温升至400~500℃,线性升温时间为1~3h;然后保温4~6h;再升温至750~950℃,线性升温时间3~4h;然后保温12~18h;梯度煅烧完成之后自然冷却至室温,制备出 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 层状富锂锰基材料。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述镍盐为硝酸镍、硫酸镍、醋酸镍、草酸镍中一种。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述钴盐为硝酸钴、硫酸钴、醋酸钴、草酸钴中一种。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述锰盐为硝酸锰、硫酸锰、醋酸锰、草酸锰中一种。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述弱酸钠盐为碳酸钠、醋酸钠、碳酸氢钠、草酸钠中一种。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述碱性盐溶液为氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化锂、氨水中一种或多种。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中采用行星球磨机湿磨或研钵干磨将前驱体 $[\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{CO}_2$ 与锂源混合均匀。

8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述锂源为碳酸锂、醋酸锂、氢氧化锂、草酸锂、氟化锂中一种。

9. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤(1)采用全自动反应釜,能够持续搅拌、水浴恒温加热、蠕动泵定速进料、pH计控制沉淀剂的补给;反应后的前驱体采用滤布过滤并多次洗涤,去除前驱体中可溶性的盐溶液,反应及洗涤过程中的水都是蒸馏水,所述滤布的目数为1000~5000目,加料方式采用正加一并流、正加法、反加法、并流法中一种。

10. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤(2)采用行星球磨湿法球磨,采用玛瑙球磨罐及磨球,物料与磨球重量比为1:(2~8),乙醇与物料混合比为1:(1.5~2.5)mL/g,行星球磨机自转转速为400~500rpm,球磨时间1~2h;或者研钵干式研磨,采用玛瑙研钵研磨至完全看不到锂盐。

一种层状富锂锰基材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池技术领域,特别涉及一种具有高电压高比容量长寿命的富锂锰基正极材料的制备方法。

背景技术

[0002] 自从跨入二十一世纪以来,能源问题一直困扰着世界各国。随着智能技术与工业科技突飞猛进的发展消耗了大量不可再生资源,现在国家与国家之间的竞争不仅仅是经济实力的较量,越来越多的体现在资源(煤炭,石油,天然气)、能源(太阳能、水能、风能、地热能等)的竞争。在我国以传统石油化工为主体的能源结构已经不能满足社会的需求,并且由此产生的环境污染、生态失衡等问题日趋严重,危害着人类的生存,影响人类可持续发展的进程。因此,建立一种新型高效清洁能源体系(储能、产能、节能)已经迫在眉睫。工信部提出弯道超车口号,电池产业恰好迎合了科技发展的步伐。目前的化学电源,如传统的铅酸电池、镍氢电池、镍镉电池等,由于能量密度低,记忆效应,污染环境等问题已不能迎合如今市场的需求。同时已经商用的正极材料 LiCoO_2 价格昂贵,毒性较大,制约着锂电池的发展,寻求价格低廉、安全稳定、高比能量的正极材料成为电极材料发展的趋势。

[0003] 富锂锰基层状材料因为锰是材料的主体,锰元素具有无毒、无污染、储量大、价格低廉等特点,且该正极材料的实际放电比容量超过 250mAh/g 。通过合成条件的优化、结构的稳定和功能的调控可使其放电比容量达到 300mAh/g 。富锂层状氧化物成为近年来备受关注且具有广泛应用前景的新型高容量正极材料。

发明内容

[0004] 本发明提供了一种层状富锂锰基 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 材料的公斤级制备方法,有助于提升富锂层状材料比容量、循环寿命和倍率性能。

[0005] 层状富锂锰基材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0006] (1) 共沉淀制备碳酸镍钴锰前驱体 $[\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{CO}_2$:

[0007] 将镍盐、钴盐、锰盐按照所制备材料的金属离子比例 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=1:1:4$ 配制均匀料液,称取足量弱酸钠盐配制均质溶液作为沉淀剂,同时向弱酸钠盐溶液中加入碱性盐溶液配成碱性络合剂;反应釜内加入镍钴锰金属离子比例为 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=1:1:4$ 底液,利用碱性络合剂调制待釜内底液 pH 、温度、搅拌转速达到设定值时,将料液以一定的速度持续加入到反应釜中,连续反应 $15\sim 20\text{h}$;反应结束后,将釜内前驱体静置 $2\sim 4$ 小时,将反应釜内的前驱体取出洗涤、离心过滤,用鼓风干燥箱将前驱体充分干燥;

[0008] (2) 配锂混料:

[0009] 前驱体 $[\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{CO}_2$ 与锂源按物质的量比为 $\text{M}:\text{Li}=1:1.2\sim 1.5$ 充分混合,其中 M 为 Ni 、 Co 、 Mn 的物质的量总和,其中 Li 原子物质的量过量 $3\sim 8\%$;

[0010] (3) 固相合成:

[0011] 将步骤(2)所得的混合物充分干燥,在空气环境中采用马弗炉烧结,首先从室温升至400~500℃,线性升温时间为1~3h;然后保温4~6h;再升温至750~950℃,线性升温时间3~4h;然后保温12~18h;梯度煅烧完成之后自然冷却至室温,制备出 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 层状富锂锰基材料。

[0012] 优选地,所述镍盐为硝酸镍、硫酸镍、醋酸镍、草酸镍中一种。

[0013] 优选地,所述钴盐为硝酸钴、硫酸钴、醋酸钴、草酸钴中一种。

[0014] 优选地,所述锰盐为硝酸锰、硫酸锰、醋酸锰、草酸锰中一种。

[0015] 优选地,所述弱酸钠盐为碳酸钠、醋酸钠、碳酸氢钠、草酸钠中一种。

[0016] 优选地,所述碱性盐溶液为氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化锂、氨水中一种或多种。

[0017] 优选地,所述步骤(2)中采用行星球磨机湿磨或研钵干磨将前驱体 $[\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{CO}_2$ 与锂源混合均匀。

[0018] 优选地,所述锂源为碳酸锂、醋酸锂、氢氧化锂、草酸锂、氟化锂中一种。

[0019] 优选地,步骤(1)采用全自动反应釜,能够持续搅拌、水浴恒温加热、蠕动泵定速进料、pH计控制沉淀剂的补给;反应后的前驱体采用滤布过滤并多次洗涤,去除前驱体中可溶性的盐溶液,反应及洗涤过程中的水都是蒸馏水。

[0020] 优选地,所述滤布的目数为1000~5000目。

[0021] 优选地,步骤(2)采用行星球磨湿法球磨,采用玛瑙球磨罐及磨球,物料与磨球重量比为1:(2~8),乙醇与物料混合比为1:(1.5~2.5)mL/g,行星球磨机自转转速为400~500rpm,球磨时间1~2h;或者研钵干式研磨,采用玛瑙研钵研磨至完全看不到锂盐。

[0022] 优选地,加料方式采用正加一并流、正加法、反加法、并流法中一种。

[0023] 本发明的有益效果:

[0024] 1、本实验为连续反应的公斤级制备方法,有良好的实际生产前景。

[0025] 2、本实验制备的材料为多级组装结构,兼具纳米级粒子快速的锂离子传导能力和微米级材料的稳定性,因此所得材料具备高的比容量、良好的循环寿命和倍率性能。

[0026] 3、本实验精确控制反应参数,所得材料的一致性较好。

附图说明

[0027] 图1为前驱体与正极材料制备流程图。

[0028] 图2为实施例1制备的富锂锰基正极材料0.1C倍率放电循环性能及前三周充放电曲线。

[0029] 图3为实施例1富锂锰基正极材料1C放电循环性能曲线。

[0030] 图4中(a)、(b)、(c)为前驱体 $[\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{CO}_2$ 的SEM图;(d)、(e)、(f)为正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 的SEM图。

[0031] 图5为实施例2富锂锰基正极材料1C放电循环性能及前三周充放电曲线。

[0032] 图6为实施例3富锂锰基正极材料1C放电循环性能及前三周充放电曲线。

[0033] 图7为实施例4富锂锰基正极材料1C放电循环性能及前三周充放电曲线。

具体实施方式

[0034] 本发明主要是解决目前富锂层状材料循环寿命不长、大倍率下材料比容量不高的

问题,下面结合附图和实施例对 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 材料的制备方法作详细说明。

[0035] 实施例1

[0036] (1) 共沉淀制备碳酸镍钴锰前驱体步骤:

[0037] 如图1,将硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰按照所制备材料的金属离子比例 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=1:1:4$ 配制成 1mol/L 的均匀溶液,称取足量碳酸钠配制成 2mol/L 的溶液作为沉淀剂,同时向碳酸钠溶液中加入饱和氨水配成 0.3mol/L 的氨水络合剂。反应釜内的底液浓度为 0.167mol/L ,镍钴锰金属离子比例与料液相同,待反应釜内的底液环境达到 $\text{PH}=8.0$ 、釜内温度 50°C 时、搅拌转速 500rpm ,将盐溶液以 2mL/min 的速度持续加入到反应釜中,连续反应 18h 。如图4(a), (b), (c) 为前驱体的SEM形貌。反应结束后,将釜内前驱体静置2小时,然后将反应釜内的前驱体取出洗涤、离心过滤;采用3000目的滤布过滤并多次洗涤,去除前驱体中可溶性的盐溶液和氨水,反应及洗涤过程中的水都是蒸馏水。再在 120°C 的鼓风干燥箱内干燥12小时,最后装袋密封。

[0038] (2) 配锂混料步骤:

[0039] 前驱体 $[\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{CO}_2$ 与锂源 Li_2CO_3 按物质的量比为 $\text{M}:\text{Li}=1:1.4$,其中M为Ni、Co、Mn的物质的量总和,其中Li原子物质的量过量5%,采用行星球磨机湿磨或研钵干磨,将二者充分混合。其中,湿磨采用玛瑙球磨罐及磨球,物料与磨球重量比为 $1:3$,乙醇与物料混合比为 $1:2\text{mL/g}$,行星球磨机自转转速为 400rpm ,球磨时间 1h ;干式研磨采用玛瑙研钵,研磨至完全看不到白色碳酸锂。

[0040] (3) 固相合成步骤:

[0041] 将步骤(2)所得的球磨混合物充分干燥,在空气环境中采用马弗炉烧结,首先从室温升温至 480°C ,线性升温时间为 2h ;然后保温 4h ;再升温至 900°C ,线性升温时间 3.5h ;然后保温 15h ;梯度煅烧完成之后自然冷却至室温,制备出 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 层状富锂锰基材料。

[0042] 如图2、图3是制备的 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 层状富锂锰基材料电化学性能曲线。图2是富锂锰基正极材料在 0.1C 倍率下放电循环比容量曲线,经过130周的充放电循环,电池容量保持率超过100%,说明材料具有优秀的小倍率下高容量的性能;图3是富锂锰基正极材料在 1C 倍率下放电循环比容量与梯度放电比容量曲线,经过600周的充放电循环后电池比容量高于 180mAh/g ,说明该材料具有良好的大倍率放电性能。

[0043] 实施例2

[0044] 将搅拌转速调整为 600rpm ,其余反应条件及实验方法与实施例1完全相同。本实施例制备的 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 层状富锂锰基材料电化学性能曲线,如图5所示。图5为实施例2富锂锰基正极材料 1C 放电循环性能及前三周充放电曲线,从图中可以看出该材料在550周充放电循环之后容量与初始放电容量相比基本不变,说明材料具有良好的大倍率循环稳定性,但是比容量一直在 160mAh/g 左右,不是很高。

[0045] 实施例3

[0046] 将反应溶液 pH 调整为 8.5 ,其余反应条件及实验方法与实施例1完全相同。本实施例制备的 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 层状富锂锰基材料电化学性能曲线,如图6所示。图6为实施例3富锂锰基正极材料 1C 放电循环性能及前三周充放电曲线,该实例下制备的材料经过200周充放电循环之后,材料得到了充分的活化,电池容量持续上升至 200mAh/g 以上,但是

再经过200充放电循环之后,电池容量下降至160mAh/g,说明该材料的循环稳定性不是很好,材料的均一性难于控制。

[0047] 实施例4

[0048] 将反应料液浓度为2mol/L,其余反应条件及实验方法与实施例1完全相同。本实施例制备的 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 层状富锂锰基材料电化学性能曲线,如图7所示。图7为实施例4富锂锰基正极材料1C放电循环性能及前三周充放电曲线,该实例下制备的正极材料具有良好的循环稳定性,但是容量性能不佳。

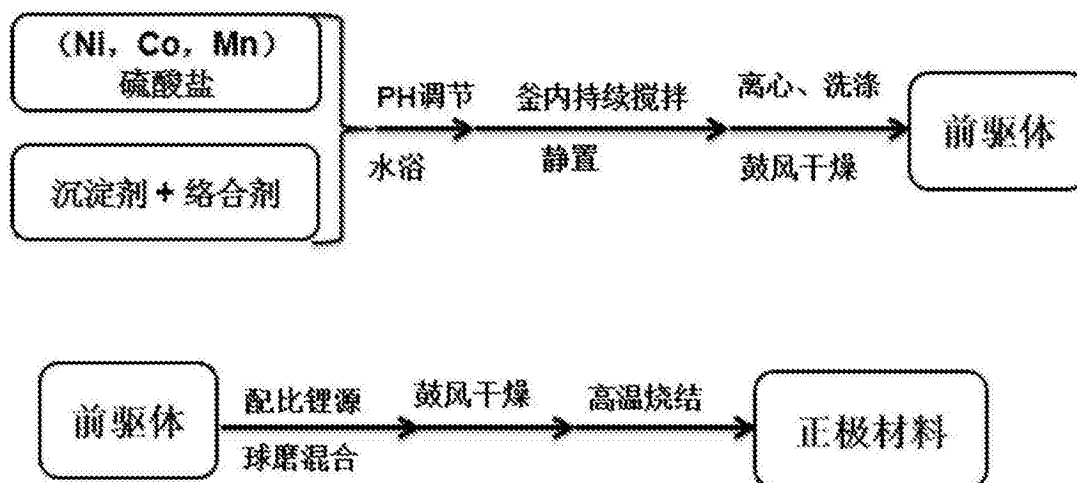


图1

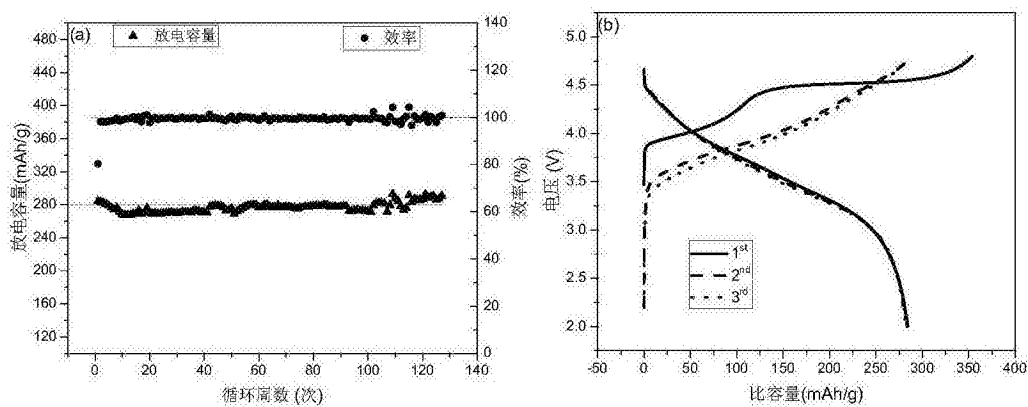


图2

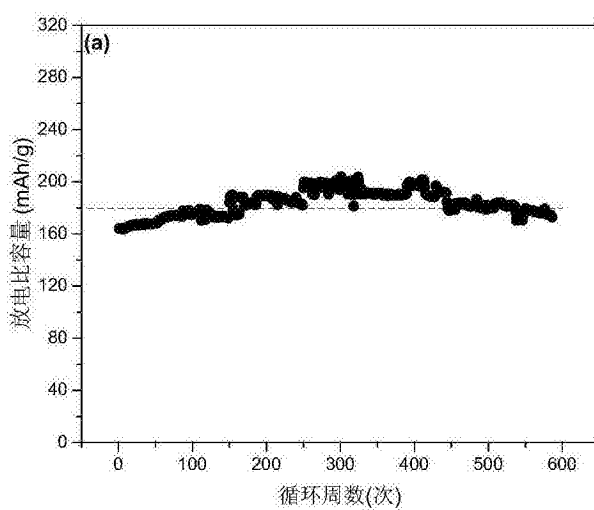


图3

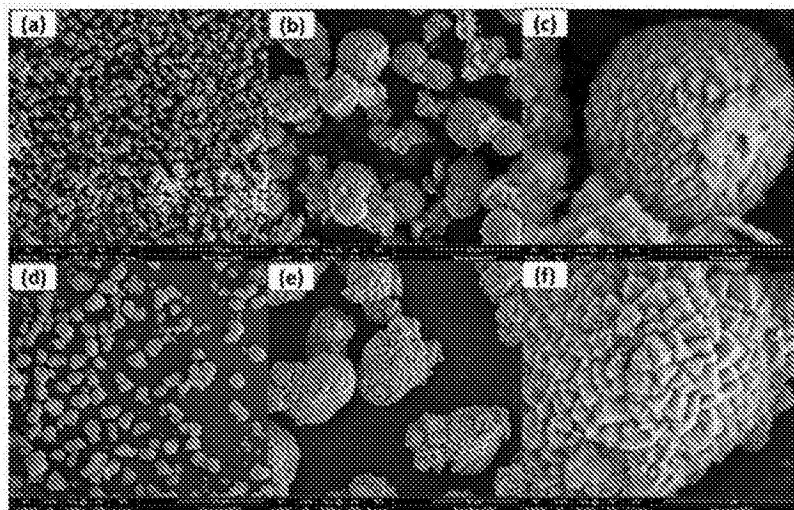


图4

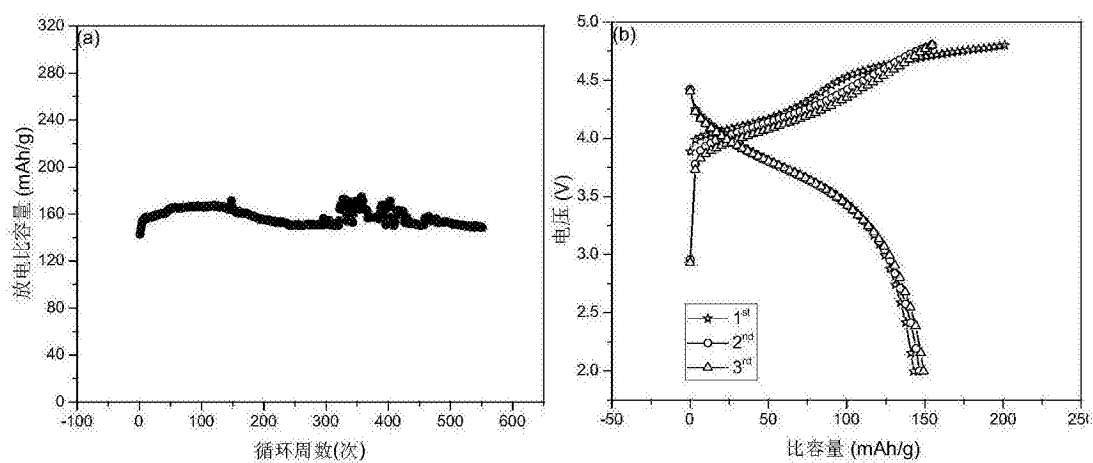


图5

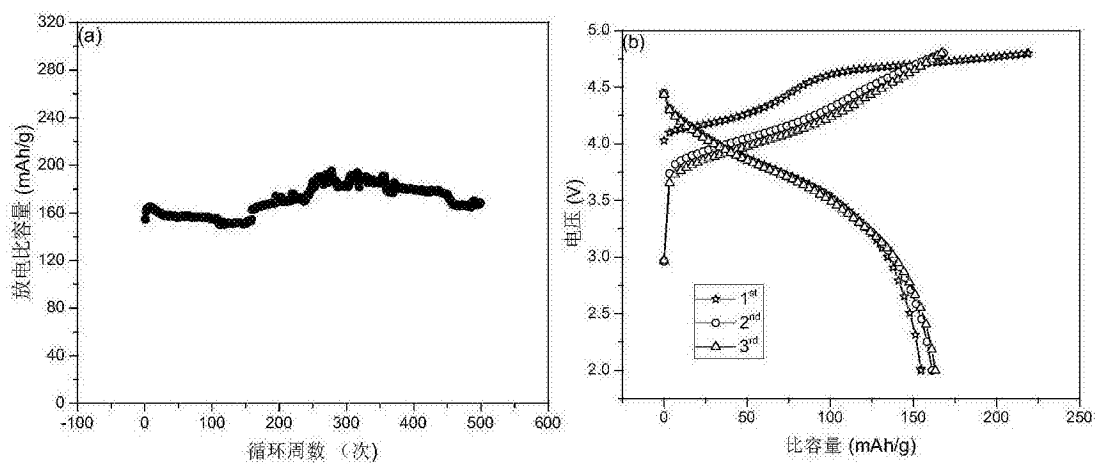


图6

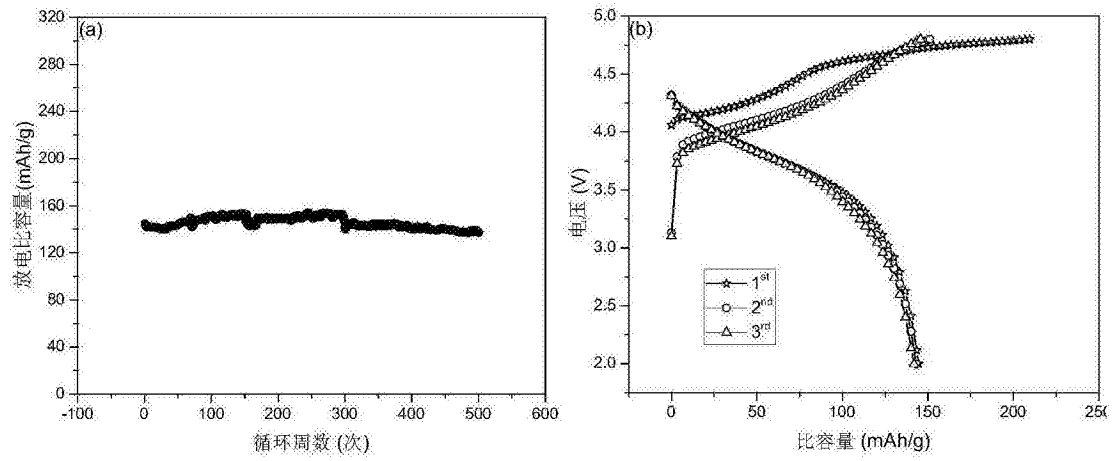


图7