



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113526552 B

(45) 授权公告日 2023. 02. 21

(21) 申请号 202110812623.9

H01M 4/04 (2006.01)

(22) 申请日 2021.07.19

H01M 4/48 (2010.01)

H01M 4/58 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113526552 A

(56) 对比文件

(43) 申请公布日 2021.10.22

CN 111082018 A, 2020.04.28

CN 105118968 A, 2015.12.02

(73) 专利权人 湖南科技大学

CN 105810906 A, 2016.07.27

地址 411201 湖南省湘潭市雨湖区石码头2号

CN 1785798 A, 2006.06.14

CN 102623708 A, 2012.08.01

(72) 发明人 梁子钦 唐安平 徐国荣 宋海申 陈核章

CN 106684384 A, 2017.05.17

CN 113072050 A, 2021.07.06

(74) 专利代理机构 湘潭市汇智专利事务所(普通合伙) 43108

李经纬.Li-V-P-O系非晶/微晶正极材料制备及电化学性能研究.《中国优秀博硕士学位论文全文数据库(硕士) 工程科技 I 辑》.2021, B020-1069.

专利代理师 冷玉萍

审查员 陈力

(51) Int. Cl.

C01G 31/02 (2006.01)

C01B 25/30 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种锂离子电池复合正极活性材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种锂离子电池复合正极活性材料及制备方法。所述复合正极活性材料由V₂O₃和Li₃PO₄复合而成, Li₃PO₄的Li⁺和PO₄³⁻离子分别作为锂源和电荷中和剂参与钒元素的氧化还原反应; 所述复合正极活性材料以V₂O₃作为氧化还原电对和PO₄³⁻受体, 通过转化反应机理实现V(III) ↔ V(IV) 或 V(III) ↔ V(IV) ↔ V(V) 的可逆转化。尽管V₂O₃和Li₃PO₄这两个组分在2-4.5V电压区间都没有明显的电化学储锂活性, 但由原位生成的V₂O₃颗粒和Li₃PO₄颗粒组成的复合正极活性材料在2-4.5V电压区间不仅表现出电化学储锂活性, 而且具有良好的比容量和优良的循环性能。

1. 一种锂离子电池复合正极活性材料,由 V_2O_3 和 Li_3PO_4 复合而成,其特征在于:

①所述复合正极活性材料以 Li_3PO_4 的 Li^+ 和 PO_4^{3-} 离子分别作为锂源和电荷中和剂参与钒元素的氧化还原反应;

②所述复合正极活性材料以 V_2O_3 作为氧化还原电对和 PO_4^{3-} 受体,通过转化反应机理实现 $V(III) \leftrightarrow V(IV)$ 或 $V(III) \leftrightarrow V(IV) \leftrightarrow V(V)$ 的可逆转化;

所述锂离子电池复合正极活性材料中, V_2O_3 与 Li_3PO_4 物质的量之比为3:2~4;

所述的锂离子电池复合正极活性材料的制备方法,包括如下步骤:

①将草酸和偏钒酸铵或五氧化二钒于蒸馏水中形成溶液;

②将乙酸锂和磷酸二氢铵溶解在步骤①得到的溶液中,配制成前驱体溶液;

③将科琴黑分散或柠檬酸溶解在步骤②得到的前驱体溶液中,经喷雾干燥制得前驱体粉末;

④将步骤③得到的前驱体粉末于惰性气氛中在400~700℃下烧结1~6h,再冷却至室温,则得到锂离子电池复合正极活性材料,即含碳量为0~20 wt%的 $V_2O_3-Li_3PO_4$ 复合正极活性材料。

2. 权利要求1所述的锂离子电池复合正极活性材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

①将草酸和偏钒酸铵或五氧化二钒于蒸馏水中形成溶液;

②将乙酸锂和磷酸二氢铵溶解在步骤①得到的溶液中,配制成前驱体溶液;

③将科琴黑分散或柠檬酸溶解在步骤②得到的前驱体溶液中,经喷雾干燥制得前驱体粉末;

④将步骤③得到的前驱体粉末于惰性气氛中在400~700℃下烧结1~6h,再冷却至室温,则得到锂离子电池复合正极活性材料,即含碳量为0~20 wt%的 $V_2O_3-Li_3PO_4$ 复合正极活性材料。

一种锂离子电池复合正极活性材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及化学电源领域,尤其涉及一种锂离子电池复合正极活性材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 近年来,人们发现晶体结构中不含 Li^+ 传导通道的无锂过渡金属氧化物,如 FeO 、 MnO 、 NiO 、 CoO 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 NiMn_2O_4 等,用纳米 LiF 对金属氧化物表面进行初始修饰后,就可以转化为高容量的正极材料。与传统的锂嵌入机理相比,人们把这类不同寻常的电化学性质归因于表面转化反应机理。这一发现因为它不仅不依赖于特定的晶体结构,而且可以突破嵌入化合物 LiMO_2 已达到的 $\sim 250\text{mAh/g}$ 的容量壁垒,因而值得进一步研究。尤其是 MnO-LiF 体系,引起了人们的关注。在 MnO-LiF 体系中, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ (氧化还原电位 $\sim 2.5\text{V}$)和 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ (氧化还原电位 $\sim 3.75\text{V}$)电对均参与了电化学反应,其中, $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 电对主要参与高电压区间的氧化还原反应, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 电对参与了整个电压区间的氧化还原反应(S-K Jung, et al, Lithium-Free Transition Metal Monoxides for Positive Electrodes in Lithium-Ion Batteries. Nat. Energy 2017, 2, 16208)。因此 MnO-LiF 体系的表面转化反应可以利用过渡金属的高价态氧化还原反应,从而获得更高的放电容量和能量密度。

[0003] 而在2016年, Tomita课题组发现,经过高能球磨后的 NiO 样品或 LiF 样品均无明显的放电容量,而 NiO 和 LiF 的混合物经过高能球磨144h后,在2-5V区间、0.05C倍率下,其首次放电容量高达 216mAh/g (Y Tomita, et al, Synthesis and charge-discharge properties of LiF-NiO composite as a cathode material for Li-ion batteries. J. Power Sources, 2016, 329, 406)。因此,只有实现了金属氧化物,如 MnO 或 NiO ,与 LiF 两相亚微米级,甚至纳米级均匀分散、紧密接触时,表面转化反应才能发生。如何实现 LiF 与 MnO 、 NiO 等金属氧化物纳米级的均匀分散和紧密接触,建立适合的转化反应进行的纳米活性微区,则是一个非常关键的问题。目前多通过高能球磨法制备金属氧化物/ LiF 复合物。同时,由于 LiF 是一个稳定的离子化合物,导致充电过程中分裂 Li-F 键需要克服很高的活化能,且其电子导电性和离子导电性均很差。

[0004] 与 LiF 相比, Li_3PO_4 是一类锂快离子导体,25 $^{\circ}\text{C}$ 时具有可接受的离子电导率($10^{-8}\sim 10^{-7}\text{Scm}^{-1}$),而且磷酸根离子比氟离子大,更容易发生电化学分裂。与 Mn 元素类似,金属 V 也是价态丰富的过渡金属元素。在 $\text{VOPO}_4\leftrightarrow\text{LiVOPO}_4\leftrightarrow\text{Li}_2\text{VOPO}_4$ 体系中,在电解液的安全电压窗口内嵌入两个锂离子,获得高达 318mAh/g 的理论比量容,因而是很有前景的高能量密度正极材料。但是,用 VOPO_4 作为电池的初始态正极活性物质,必须以金属锂作为负极,这一缺陷影响了其商业化应用。 LiVOPO_4 作为初始态正极活性物质时也只能提供一个 Li^+ 的来源。而 Li_2VOPO_4 在形式上可以允许两个 Li^+ 的交换,但是,关于以 Li_2VOPO_4 作为初始态正极活性物质的研究还未见有文献报道。

发明内容

[0005] 鉴于背景技术中存在的问题,本发明的目的在于提供一种锂离子电池复合正极活性材料及其制备方法,所述的锂离子电池复合正极活性材料具有良好的比容量和优良的循环性能。

[0006] 为了实现上述目的,在本发明的第一个方面,本发明提供了一种锂离子电池复合正极活性材料,由 V_2O_3 和 Li_3PO_4 复合而成。所述复合正极活性材料以 Li_3PO_4 的 Li^+ 和 PO_4^{3-} 离子分别作为锂源和电荷中和剂(在过渡金属离子发生氧化和还原反应时为电荷补偿提供负离子源)参与钒元素的氧化还原反应;所述复合正极活性材料以 V_2O_3 作为氧化还原电对和 PO_4^{3-} 受体,通过转化反应机理实现 $V(III) \leftrightarrow V(IV)$ 或 $V(III) \leftrightarrow V(IV) \leftrightarrow V(V)$ 的可逆转化。

[0007] 在本发明的第二个方面,本发明提供了一种锂离子电池复合正极活性材料的制备方法,用于制备根据本发明第一方面所述的锂离子电池复合正极活性材料,其包括以下步骤:①将草酸和偏钒酸铵或五氧化二钒于蒸馏水中形成溶液;②将乙酸锂和磷酸二氢铵溶解在步骤①得到的溶液中,配制成前驱体溶液;③将科琴黑分散或柠檬酸溶解在步骤②得到的前驱体溶液中,经喷雾干燥制得前驱体粉末;④将步骤③得到的前驱体粉末于惰性气氛中在 $400 \sim 700^\circ C$ 下烧结 $1 \sim 6h$,再冷却至室温,则得到锂离子电池复合正极活性材料,即含碳量为 $0 \sim 20wt\%$ 的 $V_2O_3-Li_3PO_4$ 复合正极活性材料。

[0008] 本发明的有益效果如下:

[0009] 1. 本发明的锂离子电池复合正极活性材料不仅可以解决

$VOPO_4 \leftrightarrow LiVOPO_4 \leftrightarrow Li_2VOPO_4$ 多电子反应体系以及金属氧化物/ LiF 复合物目前存在的基本问题,开启了以 Li_3PO_4 的 Li^+ 和 PO_4^{3-} 离子分别作为载流子和电荷中和剂的转化反应研究,为实现 $V(III) \leftrightarrow V(IV)$ 或 $V(III) \leftrightarrow V(IV) \leftrightarrow V(V)$ 的电子反应提供了一个可行的途径,而且对于发展转化反应正极活性材料体系展示了不同的研究角度。

[0010] 2. 本发明的锂离子电池复合正极活性材料的制备方法有利于锂离子电池复合正极活性材料中各组分之间的好接触和均匀分散、建立合适的活性反应微区环境,从而改善 $V_2O_3-Li_3PO_4$ 复合正极活性材料的转化反应动力学性能。此外,复合正极活性材料中的碳组分将避免材料颗粒的团聚以及放电过程中 Li_3PO_4 的偏析,明显改善材料颗粒大小和分布的均匀性,因而提高了活性组分的利用率、改善了活性组分的放电比容量和循环性能。

附图说明

[0011] 图1是本发明实施例1、实施例2、实施例3、实施例4、实施例5样品的X射线衍射谱图。

[0012] 图2是本发明实施例3样品和相同条件下制备的不含 Li_3PO_4 的 V_2O_3 样品的充放电曲线。

[0013] 图3是本发明实施例3的循环性能曲线。

[0014] 图4是本发明实施例3在 $1.0mV/s$ 扫描速率下的循环伏安曲线。

具体实施方式

[0015] 为了更好地理解本发明,下面结合实施例和附图对本发明作进一步说明,但本发

明要求保护的并不局限于实施例表示的范围。

[0016] 实施例1

[0017] ①将3.7821g草酸和2.3396g偏钒酸铵(NH_4VO_3)分散在200ml蒸馏水中,75°C下搅拌至形成溶液。

[0018] ②将3.0606g二水合乙酸锂($\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、1.1503g磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)和12.0984g一水合柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)溶于步骤①得到的溶液中形成前驱体溶液。

[0019] ③将前驱体溶液进行喷雾干燥,得到前驱体粉末。

[0020] ④将步骤③得到的前驱体粉末于氩气气氛下700°C烧结1h,再自然冷却至室温,得到含碳量为10wt%、 V_2O_3 与 Li_3PO_4 摩尔比为1:1的 V_2O_3 - Li_3PO_4 复合物。

[0021] 实施例1样品采用Brucker D8 Advance型X射线衍射仪测定。其XRD谱图如图1所示。由图1可知,实施例1样品的X射线粉末衍射数据与 V_2O_3 的JCPDS标准卡片(卡号:34-0187)以及 Li_3PO_4 的JCPDS标准卡片(卡号:15-0760)符合得很好,谱图中不存在 V_2O_5 、 VO_2 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 等杂质峰,说明样品纯度高。

[0022] 实施例2

[0023] ①将3.7821g草酸和1.8188g五氧化二钒分散在200ml蒸馏水中,75°C下搅拌至形成溶液。

[0024] ②将4.0808g二水合乙酸锂和1.5337g磷酸二氢铵溶于步骤①得到的溶液中形成前驱体溶液。

[0025] ③将前驱体溶液进行喷雾干燥,得到前驱体粉末。

[0026] ④将步骤③得到的前驱体粉末于氩气气氛下500°C烧结2h,再自然冷却至室温,得到不含碳的、 V_2O_3 与 Li_3PO_4 摩尔比为3:4的 V_2O_3 - Li_3PO_4 复合物。

[0027] 实施例2样品采用Brucker D8 Advance型X射线衍射仪测定。其XRD谱图如图1所示。由图1可知,实施例2样品的X射线粉末衍射数据与 V_2O_3 的JCPDS标准卡片(卡号:34-0187)以及 Li_3PO_4 的JCPDS标准卡片(卡号:15-0760)符合得很好,谱图中不存在 V_2O_5 、 VO_2 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 等杂质峰,说明样品纯度高。

[0028] 实施例3

[0029] ①将3.7821g草酸和2.3396g偏钒酸铵分散在200ml蒸馏水中,75°C下搅拌至形成溶液。

[0030] ②将3.0606g二水合乙酸锂和1.1503g磷酸二氢铵溶于步骤①得到的溶液中形成前驱体溶液。

[0031] ③将0.4688g科琴黑分散在步骤②得到的前驱体溶液中,经喷雾干燥制得前驱体粉末。

[0032] ④将步骤③得到的前驱体粉末于氩气气氛下500°C烧结4h,再自然冷却至室温,得到含碳量为15wt%、 V_2O_3 与 Li_3PO_4 摩尔比为1:1的 V_2O_3 - Li_3PO_4 复合物。

[0033] 实施例3样品采用Brucker D8 Advance型X射线衍射仪测定。其XRD谱图如图1所示。由图1可知,实施例3样品的X射线粉末衍射数据与 V_2O_3 的JCPDS标准卡片(卡号:34-0187)以及 Li_3PO_4 的JCPDS标准卡片(卡号:15-0760)符合得很好,谱图中不存在 V_2O_5 、 VO_2 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 等杂质峰,说明样品纯度高。

[0034] 实施例3样品按照样品:乙炔黑:PVDF=7:2:1的质量比制作成正极片,并组装成组

扣电池在2-4.5V的电压区间以0.05C的倍率进行充放电测试。样品首次充放电曲线如图2所示、循环性能曲线如图3所示。从图2和图3可以看出,在设定的充放电制度下,样品首次放电比容量为181.1mAh/g,循环50周后的放电比容量保持在152.9mAh/g,容量保持率为84.4%。而在相同的充放电制度下,在相同工艺条件下制备的不含 Li_3PO_4 的 V_2O_3 样品几乎没有电化学活性。从如图4所示的循环伏安曲线中可以看出在2.4、2.8和3.5V附近依次出现了三个还原峰,而对应的氧化峰依次出现在2.8、3.2和3.8V附近。

[0035] 实施例4

[0036] ①将3.7821g草酸和2.3396g偏钒酸铵溶于200ml蒸馏水中,75°C下搅拌至形成溶液。

[0037] ②将2.0404g二水合乙酸锂和0.7669g磷酸二氢铵溶于步骤①得到的溶液中形成前驱体。

[0038] ③将0.5677g科琴黑分散在步骤②得到的前驱体溶液中,经喷雾干燥制得前驱体粉末。

[0039] ④将步骤③得到的前驱体粉末于氩气气氛下500°C烧结4h,再自然冷却至室温,得到含碳量为20wt%、 V_2O_3 与 Li_3PO_4 摩尔比为3:2的 $\text{V}_2\text{O}_3\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 复合物。

[0040] 实施例4样品采用Brucker D8 Advance型X射线衍射仪测定。其XRD谱图如图1所示。由图1可知,实施例4样品的X射线粉末衍射数据与 V_2O_3 的JCPDS标准卡片(卡号:34-0187)以及 Li_3PO_4 的JCPDS标准卡片(卡号:15-0760)符合得很好,谱图中不存在 V_2O_5 、 VO_2 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 等杂质峰,说明样品纯度高。

[0041] 实施例5

[0042] ①将3.7821g草酸和2.3396g偏钒酸铵溶于200ml蒸馏水中,75°C下搅拌至形成溶液。

[0043] ②将4.0808g二水合乙酸锂和1.5337g磷酸二氢铵溶于①得到的溶液中形成前驱体溶液。

[0044] ③将0.1603g科琴黑分散在步骤②得到的前驱体溶液中,经喷雾干燥制得前驱体粉末。

[0045] ④将步骤③得到的前驱体粉末于氩气气氛下400°C烧结6h,再自然冷却至室温,得到含碳量为5wt%、 V_2O_3 与 Li_3PO_4 摩尔比为3:4的 $\text{V}_2\text{O}_3\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 复合物。

[0046] 实施例5样品采用Brucker D8 Advance型X射线衍射仪测定。其XRD谱图如图1所示。由图1可知,实施例5样品的X射线粉末衍射数据与 V_2O_3 的JCPDS标准卡片(卡号:34-0187)以及 Li_3PO_4 的JCPDS标准卡片(卡号:15-0760)基本吻合,不过谱图没有出现尖锐的特征衍射峰,说明样品中的 V_2O_3 与 Li_3PO_4 结晶差或处于非晶态。

[0047] 以上仅仅是本发明的较佳实施例,根据本发明的上述构思,本领域的熟练人员还可以对此作出各种修改和变换,例如,在本发明给出的配比和工艺条件范围内,对配比和工艺条件进行组合、变换,类似的这些变换和修改均属于本发明的实质。

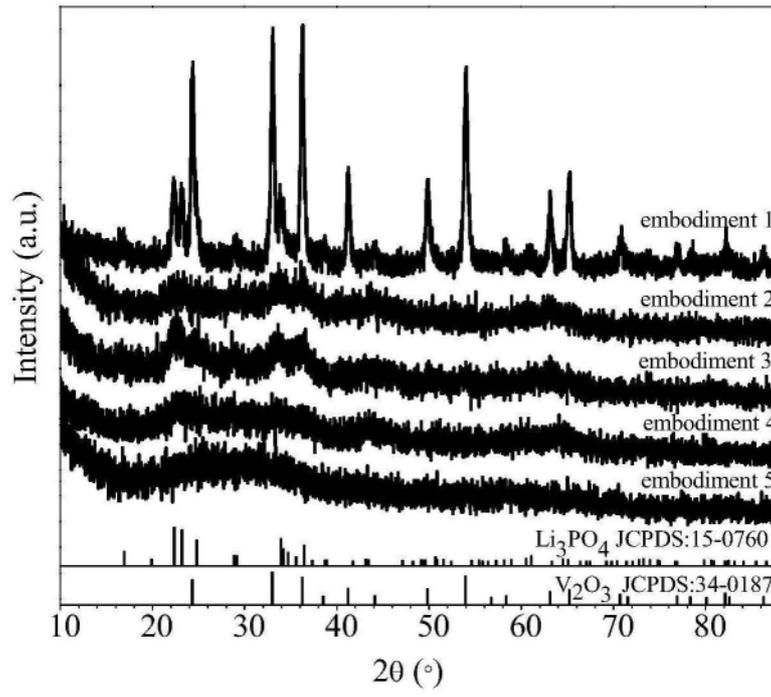


图1

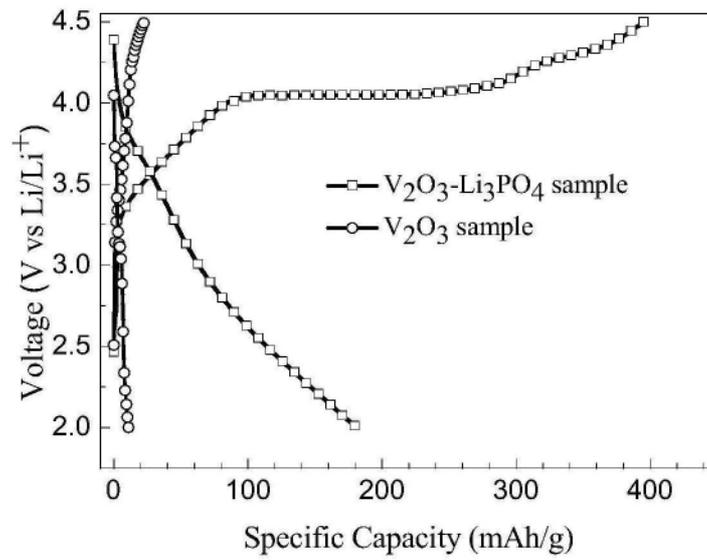


图2

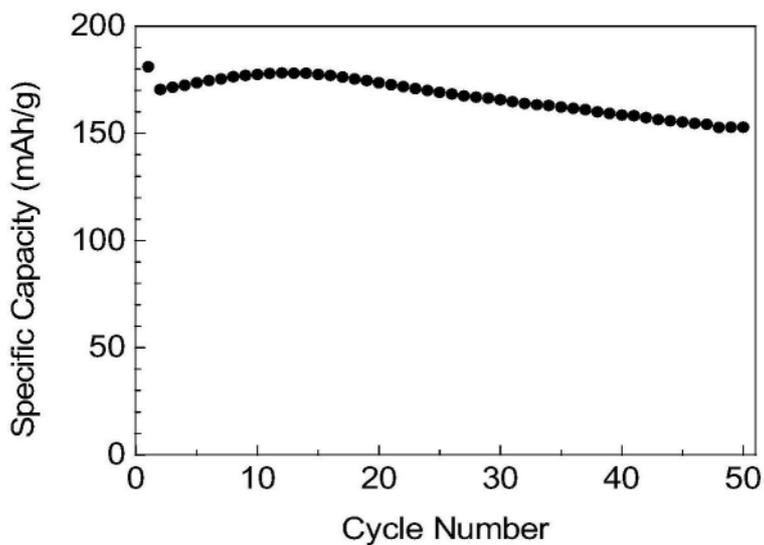


图3

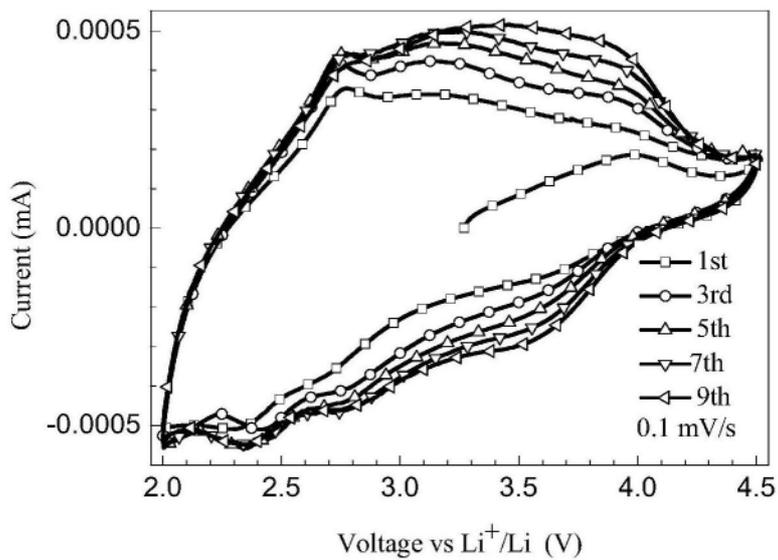


图4