



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106920933 A

(43)申请公布日 2017.07.04

(21)申请号 201710160974.X

(22)申请日 2017.03.17

(71)申请人 成都新柯力化工科技有限公司

地址 610091 四川省成都市青羊区蛟龙工
业港东海路4座

(72)发明人 陈庆 王镭迪 曾军堂

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/505(2010.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54)发明名称

一种液态金属-硅酸锰锂壳核结构的锂电池
正极材料及制备方法

(57)摘要

本发明提供一种液态金属-硅酸锰锂壳核结构的锂电池正极材料及制备方法,该方法利用镓铟锡三元合金液态金属低温体积微膨胀、高温微收缩的特性,与硅酸锰锂纳米颗粒通过电镀从而使硅酸锰锂纳米颗粒由镓铟锡液态金属均匀的包裹,赋予锂离子快速迁移的通道,镓铟锡液态金属低温体积微膨胀、高温微收缩的特性将硅酸锰锂维持在稳定的结构,防止晶格塌陷,从而提高锂离子电池的安全稳定性和高倍率性能。

1. 一种液态金属-硅酸锰锂壳核结构的锂电池正极材料的制备方法,其具体包括以下步骤:

(1) 将纳米硅粉和有机溶剂以摩尔比1:2-5混合搅拌得到溶液A;将正硅酸乙酯与有机溶剂按摩尔比1:2-3分散,在磁力搅拌下加入酸作为催化剂,得到溶液B;

(2) 将溶液A与溶液B按体积比1:1-5充分混合,室温下搅拌15-20小时,生成内含纳米硅的二氧化硅微球溶胶,溶于去离子水中,并在200-250W的功率下,超声50-70min后,配置得到混合溶液I备用;

(3) 按照Li元素和Mn元素的摩尔比为2:1的比例分别称取锂盐和锰盐,将锂盐和锰盐溶解于蒸馏水中,得到溶液C;

(4) 将步骤(1)中得到的混合溶液I滴加到溶液C中,使得Mn元素和Si元素的摩尔比为1:1,然后在室温下磁力搅拌1h~5h,然后再在50~80℃下油浴加热1.5h~4h,得到混合溶液II;

(5) 混合溶液II置于80-90℃水浴中,并不断搅拌得到凝胶,将所得凝胶置于100-120℃的烤箱中烘烤8h~15h,得到干凝胶,再充分研磨后干凝胶置于400-450℃充满氮气的管式炉中烧结3-6h,以除去多余的水蒸气,冷却研磨得硅酸锰锂材料;

(6) 取一定量的液态金属氯化物制备成电镀溶液,将其置于一容器内,将步骤(5)得到的硅酸锰锂材料浸入溶液中,将所述硅酸锰锂材料与电化学工作站的工作电极相连,在高速分散条件下,采用循环伏安法在其表面上电镀上液态金属层,得到液态金属-硅酸锰锂壳核结构的锂电池正极材料;所述液态金属氯化物电镀液采用10~30g/L氯化镓、10~30g/L氯化铟、10~30g/L氯化锡、30~40g/L 硼酸混合而成。

2. 根据权利要求1所述一种液态金属-硅酸锰锂壳核结构的锂电池正极材料的制备方法,其特征在于:步骤(1)中所述酸为硝酸、冰醋酸和盐酸中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述一种液态金属-硅酸锰锂壳核结构的锂电池正极材料的制备方法,其特征在于:步骤(1)所述酸与正硅酸乙酯的质量比为(0.1~1):10。

4. 根据权利要求1所述一种液态金属-硅酸锰锂壳核结构的锂电池正极材料的制备方法,其特征在于:步骤(1)步骤(1)中所述有机溶剂为乙醇和/或异丙醇。

5. 根据权利要求1所述一种液态金属-硅酸锰锂壳核结构的锂电池正极材料的制备方法,其特征在于:步骤(3)中所述锂盐为碳酸锂、柠檬酸锂和草酸锂中的至少一种;所述锰盐为乙酸锰、硝酸锰中的至少一种。

6. 根据权利要求1所述一种液态金属-硅酸锰锂壳核结构的锂电池正极材料的制备方法,其特征在于:步骤(4)中所述磁力搅拌的转速为100r/min~200r/min。

7. 根据权利要求1所述一种液态金属-硅酸锰锂壳核结构的锂电池正极材料的制备方法,其特征在于:步骤(6)中所述电镀条件为:pH为3~5,温度在30~50℃,-1.0V,Ag/AgCl,3MKCl条件下在硅酸锰锂材料表面电镀镓铟锡合金300~600s。

8. 一种液态金属-硅酸锰锂壳核结构的锂电池正极材料,其特征在于:由权力要去1-7任一项所述的方法制备得到的液态金属-硅酸锰锂壳核结构的锂电池正极材料。

一种液态金属-硅酸锰锂壳核结构的锂电池正极材料及制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池材料领域,具体涉及一种液态金属-硅酸锰锂壳核结构的锂电池正极材料及制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池作为新一代的绿色高能充电电池,自1990年问世以来,以其电压高、能量密度大、循环性能好、自放电小和环境友好等突出优点,近20年取得了迅猛发展,已被广泛用作袖珍贵重家用电器如移动电话、便携式计算机、摄像机、照相机等的电源。

[0003] 锂离子电池正极材料一般选用过渡型金属氧化物,常见的有 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_2 、 LiFePO_4 和 V_2O_5 等。其中 LiCoO_2 、 LiNiO_2 和 LiMnO_2 都是具有二维通道的层状结构,一般认为锂离子在其中的扩散系数比较小,是高倍率充放电的控制因素,而 LiMn_2O_2 是立方晶系结构,具有三维通道,有利于锂离子在其中的快速迁移,被认为是适合高倍率充放的电极材料,但稳定性较差。因此,开发新型有利于锂离子快速稳定迁移的电极材料是今后锂离子电池高倍率性能提高的关键。

[0004] 随着社会的发展,锂离子电池备受关注。目前已经商业化的锂离子电池材料主要是 LiCoO_2 ,而自然界中Co资源是相对稀少短缺的,所以价格比较高,并且Co元素是有毒性的,对环境具有一定的危害性,不具备理想锂离子电池的条件,所以不适应大型动力电池的要求; $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 作为锂离子电池材料成本虽然低,但安全性能比较差,而只有高比容量、循环性能好、资源丰富、成本低、环境友好的材料才适合锂离子电池发展的需要。 LiMP_4 系中 LiFePO_4 材料被认为是较好的锂电材料,目前也已经商业化。然而,该类材料电子导电率与振实密度很难同时提高,并且其理论容量相对不高,所以很难满足新一代大容量锂离子二次电池的需要。 Li_2MSiO_4 系材料具有较高的理论容量,约是 LiMP_4 系材料的二倍,并且该类材料自然界资源丰富,价格比较低廉,无污染,这几年也引起了一定的关注。

[0005] 2000年,在美国有专利报道了 Li_2MSiO_4 系材料作为锂离子电池正极材料的可能性,这也是首次提出的关于 Li_2MSiO_4 系材料的一篇报道;2004年FeiZhou课题组通过理论计算,计算了该类材料的体积变化和嵌锂电位,认为这类材料是很有希望成为新的正极材料;2005年瑞典Nyten博士首次合成了 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$,该材料的电化学性能是很理想的。 Li_2MSiO_4 系材料从首次被报道其有可能成为锂离子正极材料到理论计算推测,再到实验证明,说明这类材料引起了研究人员一定的关注,期望 Li_2MSiO_4 系材料成为新一代的有前途的锂离子电池正极材料。

[0006] 然而,由于 Li_2MSiO_4 系材料电导率比较低,所以通过改性才能提高其电化学性能。研究表明:通过包覆、掺杂及机械化学活化等方法有效地改善了材料的电导率,进而提高了材料的充放电循环性能。

[0007] 专利CN102646829A公开了一种锂离子电池用硅酸锰锂正极材料的制备方法,其在有机溶剂或有机溶剂和水的混合溶液中加入锰盐、锂盐和作为反应的硅源的纳米级二氧化

硅或正硅酸乙酯；在所得溶液中加入有机酸或有机胺作为 pH 值调节剂；将所得溶液进行溶剂热反应，所得产物进行洗涤、过滤、干燥即得到硅酸锰锂材料。该方法虽然只需在普通水热反应釜条件下即能进行，无需加压，在大幅降低了生产成本的前提下更提高了安全系数，但是其存在电子电导率低，以及在充放电过程中结构不稳定、容量偏低和循环性能差等问题，阻碍了其在锂离子电池中的实际应用。

发明内容

[0008] 针对硅酸锰锂在充放电过程中结构不稳定、容量偏低和循环性能差的问题，本发明提供一种液态金属-硅酸锰锂壳核结构的锂电池正极材料，利用镓铟锡三元合金液态金属低温体积微膨胀、高温微收缩的特性，与硅酸锰锂纳米颗粒通过电镀从而使硅酸锰锂纳米颗粒由镓铟锡液态金属均匀的包裹，赋予锂离子快速迁移的通道，镓铟锡液态金属低温体积微膨胀、高温微收缩的特性将硅酸锰锂维持在稳定的结构，防止晶格塌陷，从而提高锂离子电池的安全稳定性和高倍率性能。

[0009] 为实现上述目的，采用如下技术方案：

一种液态金属-硅酸锰锂壳核结构的锂电池正极材料的制备方法，其具体包括以下步骤：

(1) 将纳米硅粉和有机溶剂以摩尔比 1:2-5 混合搅拌得到溶液 A；将正硅酸乙酯与有机溶剂按摩尔比 1:2-3 分散，在磁力搅拌下加入酸作为催化剂，得到溶液 B；

(2) 将溶液 A 与溶液 B 按体积比 1:1-5 充分混合，室温下搅拌 15-20 小时，生成内含纳米硅的二氧化硅微球溶胶，溶于去离子水中，并在 200-250W 的功率下，超声 50-70min 后，配置得到混合溶液 I 备用；

(3) 按照 Li 元素和 Mn 元素的摩尔比为 2:1 的比例分别称取锂盐和锰盐，将锂盐和锰盐溶解于蒸馏水中，得到溶液 C；

(4) 将步骤 (1) 中得到的混合溶液 I 滴加到溶液 C 中，使得 Mn 元素和 Si 元素的摩尔比为 1:1，然后在室温下磁力搅拌 1h~5h，然后再在 50~80℃ 下油浴加热 1.5h~4h，得到混合溶液 II；

(5) 混合溶液 II 置于 80-90℃ 水浴中，并不断搅拌得到凝胶，将所得凝胶置于 100-120℃ 的烤箱中烘烤 8h~15h，得到干凝胶，再充分研磨后干凝胶置于 400-450℃ 充满氮气的管式炉中烧结 3-6h，以除去多余的水蒸气，冷却研磨得硅酸锰锂材料；

(6) 取一定量的液态金属氯化物制备成电镀溶液，将其置于一容器内，将步骤 (5) 得到的硅酸锰锂材料浸入溶液中，将所述硅酸锰锂材料与电化学工作站的工作电极相连，在高速分散条件下，采用循环伏安法在其表面上电镀上液态金属层，得到液态金属-硅酸锰锂壳核结构的锂电池正极材料；所述液态金属氯化物电镀液采用 10~30g/L 氯化镓、10~30g/L 氯化铟、10~30g/L 氯化锡、30~40g/L 硼酸混合而成。

[0010] 步骤 (1) 中所述酸为硝酸、冰醋酸和盐酸中的至少一种。优选的酸与正硅酸乙酯的质量比为 (0.1~1):10；这些酸可以起到催化剂的作用，少量的酸可以加速正硅酸乙酯的水解作用。

[0011] 步骤 (1) 中所述有机溶剂为乙醇和/或异丙醇。正硅酸乙酯在这两种有机溶剂中的溶解度较高，而且这两种有机溶剂与水混溶，便于 A 溶液和 B 溶液的均匀混合。

[0012] 步骤(3)中所述锂盐为碳酸锂、柠檬酸锂和草酸锂中的至少一种;所述锰盐为乙酸锰、硝酸锰中的至少一种。这些锂盐和锰盐均可以溶解在蒸馏水中,以形成均匀的溶胶凝胶。

[0013] 步骤(4)中所述磁力搅拌的转速为100r/min~200r/min。

[0014] 步骤(6)中所述电镀条件为:pH为3~5,温度在30~50℃,-1.0V,Ag/AgCl,3MKCl条件下在硅酸锰锂材料表面电镀镓钢锡合金300~600s。

[0015] 本发明的另一个方面,提供了一种液态金属-硅酸锰锂壳核结构的锂电池正极材料,由上述方法制备得到的液态金属-硅酸锰锂壳核结构的锂电池正极材料。

[0016] 本发明提供的一种液态金属-硅酸锰锂壳核结构的锂电池正极材料制备方法,利用镓钢锡三元合金液态金属低温体积微膨胀、高温微收缩的特性,与硅酸锰锂纳米颗粒通过电镀从而使硅酸锰锂纳米颗粒由镓钢锡液态金属均匀的包裹,得到一种新型锂离子二次电池正极材料。

[0017] 与现有技术相比,本发明提供的一种液态金属-硅酸锰锂壳核结构的锂电池正极材料制备方法具有以下优点:

(1)本发明提供的液态金属-硅酸锰锂壳核结构的锂电池正极材料及制备方法,利用镓钢锡三元合金液态金属低温体积微膨胀、高温微收缩的特性,与硅酸锰锂纳米颗粒通过电镀从而使硅酸锰锂纳米颗粒由镓钢锡液态金属均匀的包裹,赋予锂离子快速迁移的通道,镓钢锡液态金属低温体积微膨胀、高温微收缩的特性将硅酸锰锂维持在稳定的结构,防止晶格塌陷,从而提高锂离子二次电池的安全稳定性和高倍率性能。

[0018] (2)本发明提供的液态金属-硅酸锰锂壳核结构的锂电池正极材料及制备方法,其提供了一种新型锂离子电池正极体,所述正极体能够保证锂离子电池具有较高的能量密度,锂离子迁移性能大幅提升,从而使得由其制备的锂离子二次电池具有较好的导电性能和良好的循环稳定性,使得锂离子电池具有较高的比容量以及较长的使用寿命。

[0019] (3)本发明提供的液态金属-硅酸锰锂壳核结构的锂电池正极材料及制备方法,其合成工艺简单易行,设备要求低,原材料资源充足且廉价,无污染,有良好的工业应用前景。

具体实施方式

[0020] 通过具体实施方式对本发明作进一步的详细说明,但不应将此理解为本发明的范围仅限于以下的实例。在不脱离本发明上述方法思想的情况下,根据本领域普通技术知识和惯用手段做出的各种替换或变更,均应包含在本发明的范围内。

[0021] 实施例1

一种液态金属-硅酸锰锂壳核结构的锂电池正极材料的制备方法,其具体包括以下步骤:

(1)将纳米硅粉和乙醇按照摩尔比1:2混合搅拌得到溶液A;将正硅酸乙酯按摩尔比1:2分散在乙醇中,在磁力搅拌下加入冰醋酸作为催化剂,得到溶液B,其中,酸与正硅酸乙酯的质量比为0.1:10;

(2)将溶液A与溶液B按体积比1:5充分混合,恒温下搅拌15小时,生成内含纳米硅的二氧化硅微球溶胶,溶于去离子水中,并在200W的功率下,超声50min后,配置得到混合溶液I备用;

(3) 按照Li元素和Mn元素的摩尔比为2:1的比例分别称取乙酸锂,乙酸锰,将上述锂盐和锰盐溶解于蒸馏水中,得到溶液C;

(4) 将步骤(1)中得到的混合溶液I滴加到溶液C中,使得Mn元素和Si元素的摩尔比为1:1,然后在室温下磁力搅拌1h,然后再在50℃下油浴加热2h,得到混合溶液II;

(5) 混合溶液II置于90℃水浴中,并不断搅拌得到凝胶,将所得凝胶置于100℃的烤箱中烘烤8h,得到干凝胶,再充分研磨后干凝胶置于400℃充满氢气的管式炉中烧结3h,以除去多余的水蒸气,冷却研磨得硅酸锰锂材料;

(6) 采用10g/L氯化镓、10g/L氯化铟、10g/L氯化锡、30g/L 硼酸混合而成制备成电镀溶液,将其置于一容器内,将步骤(5)得到的硅酸锰锂材料浸入溶液中,将所述硅酸锰锂材料与电化学工作站的工作电极相连,采用循环伏安法在其表面上电镀上液态金属层,得到液态金属-硅酸锰锂壳核结构的锂电池正极材料。

[0022] 所述电镀条件为:pH为3,温度在30℃, -1.0V, Ag/AgCl, 3MKCl 条件下在硅酸锰锂材料表面电镀镓铟锡合金300s。

[0023] 将实施例1得到的液态金属-硅酸锰锂壳核结构的锂电池正极材料制备成电极片并组装电池测试,如表1,在1C条件下充放电,首次放电比容量约为230mAh/g,经50次循环后放电比容量为222mAh/g,经200次循环后放电比容量为215mAh/g。具有良好的循环稳定性和较长的使用寿命。

[0024] 实施例2

一种液态金属-硅酸锰锂壳核结构的锂电池正极材料的制备方法,其具体包括以下步骤:

(1) 将纳米硅粉和异丙醇按照摩尔比1:3混合搅拌得到溶液A;将正硅酸乙酯按摩尔比1:3分散在异丙醇中,在磁力搅拌下加入硝酸作为催化剂,得到溶液B,其中,酸与正硅酸乙酯的质量比为1:10;

(2) 将溶液A与溶液B按体积比1:3充分混合,恒温下搅拌20小时,生成内含纳米硅的二氧化硅微球溶胶,溶于去离子水中,并在250W的功率下,超声70min后,配置得到混合溶液I备用;

(3) 按照Li元素和Mn元素的摩尔比为2:1的比例分别称取乙酸锂、碳酸锂和乙酸锰,将上述锂盐和锰盐溶解于蒸馏水中,得到溶液C;

(4) 将步骤(1)中得到的混合溶液I滴加到溶液C中,使得Mn元素和Si元素的摩尔比为1:1,然后在室温下磁力搅拌5h,使正硅酸乙酯充分的水解,然后再在80℃下油浴加热4h,得到混合溶液II;

(5) 混合溶液II置于90℃水浴中,并不断搅拌得到凝胶,将所得凝胶置于120℃的烤箱中烘烤15h,得到干凝胶,再充分研磨后干凝胶置于400℃充满氢气的管式炉中烧结6h,以除去多余的水蒸气,冷却研磨得硅酸锰锂材料;

(6) 采用30g/L氯化镓、30g/L氯化铟、30g/L氯化锡、40g/L硼酸混合而成制备成电镀溶液,将其置于一容器内,将步骤(5)得到的硅酸锰锂材料浸入溶液中,将所述硅酸锰锂材料与电化学工作站的工作电极相连,采用循环伏安法在其表面上电镀上液态金属层,得到液态金属-硅酸锰锂壳核结构的锂电池正极材料。

[0025] 所述电镀条件为:pH为5,温度在50℃, -1.0V, Ag/AgCl, 3MKCl 条件下在硅酸锰锂

材料表面电镀镓铟锡合金600s。

[0026] 将实施例2得到的液态金属-硅酸锰锂壳核结构的锂电池正极材料制备成电极片并组装电池测试,如表1,在1C条件下充放电,首次放电比容量约为238mAh/g,经50次循环后放电比容量为227mAh/g,经200次循环后放电比容量为219mAh/g。具有良好的循环稳定性和较长的使用寿命。

[0027] 实施例3

一种液态金属-硅酸锰锂壳核结构的锂电池正极材料的制备方法,其具体包括以下步骤:

(1)将纳米硅粉和乙醇、异丙醇按照摩尔比1:1:3混合搅拌得到溶液A;将正硅酸乙酯按摩尔比1:2.5分散在乙醇和异丙醇中,在磁力搅拌下加入冰醋酸和盐酸作为催化剂,得到溶液B,其中,酸与正硅酸乙酯的质量比为0.2:10;

(2)将溶液A与溶液B按体积比1:5充分混合,恒温下搅拌18小时,生成内含纳米硅的二氧化硅微球溶胶,溶于去离子水中,并在200W的功率下,超声60min后,配置得到混合溶液I备用;

(3)按照Li元素和Mn元素的摩尔比为2:1的比例分别称取乙酸锂、碳酸锂、柠檬酸锂、乙酸锰、硝酸锰,将上述锂盐和锰盐溶解于蒸馏水中,得到溶液C;

(4)将步骤(1)中得到的混合溶液I滴加到溶液C中,使得Mn元素和Si元素的摩尔比为1:1,然后在室温下磁力搅拌3h,使正硅酸乙酯充分的水解,然后再在60℃下油浴加热3h,得到混合溶液II;

(5)混合溶液II置于80℃水浴中,并不断搅拌得到凝胶,将所得凝胶置于110℃的烤箱中烘烤8h,得到干凝胶,再充分研磨后干凝胶置于400℃充满氮气的管式炉中烧结3h,以除去多余的水蒸气,冷却研磨得硅酸锰锂材料;

(6)采用20g/L氯化镓、20g/L氯化铟、20g/L氯化锡、20g/L 硼酸混合而成制备成电镀溶液,将其置于一容器内,将步骤(5)得到的硅酸锰锂材料浸入溶液中,将所述硅酸锰锂材料与电化学工作站的工作电极相连,采用循环伏安法在其表面上电镀上液态金属层,得到液态金属-硅酸锰锂壳核结构的锂电池正极材料。

[0028] 所述电镀条件为:pH为4,温度在40℃,-1.0V,Ag/AgCl,3MKCl 条件下在硅酸锰锂材料表面电镀镓铟锡合金500s。

[0029] 将实施例3得到的液态金属-硅酸锰锂壳核结构的锂电池正极材料制备成电极片并组装电池测试,如表1,在1C条件下充放电,首次放电比容量约为231mAh/g,经50次循环后放电比容量为220mAh/g,经200次循环后放电比容量为215mAh/g。具有良好的循环稳定性和较长的使用寿命。

[0030] 实施例4

一种液态金属-硅酸锰锂壳核结构的锂电池正极材料的制备方法,其具体包括以下步骤:

(1)将纳米硅粉和乙醇按照摩尔比1:4混合搅拌得到溶液A;将正硅酸乙酯按摩尔比1:2分散在乙醇中,在磁力搅拌下加入盐酸作为催化剂,得到溶液B,其中,酸与正硅酸乙酯的质量比为0.3:10;

(2)将溶液A与溶液B按体积比1:5充分混合,恒温下搅拌20小时,生成内含纳米硅的二

氧化硅微球溶胶,溶于去离子水中,并在250W的功率下,超声70min后,配置得到混合溶液I备用;

(3)按照Li元素和Mn元素的摩尔比为2:1的比例分别称取乙酸锂、碳酸锂和乙酸锰,将上述锂盐和锰盐溶解于蒸馏水中,得到溶液C;

(4)将步骤(1)中得到的混合溶液I滴加到溶液C中,使得Mn元素和Si元素的摩尔比为1:1,然后在室温下磁力搅拌3h,使正硅酸乙酯充分的水解,然后再在80℃下油浴加热1.5h,得到混合溶液II;

(5)混合溶液II置于80℃水浴中,并不断搅拌得到凝胶,将所得凝胶置于100℃的烤箱中烘烤10,得到干凝胶,再充分研磨后干凝胶置于450℃充满氢气的管式炉中烧结6h,以除去多余的水蒸气,冷却研磨得硅酸锰锂材料;

(6)采用30g/L氯化镓、30g/L氯化铟、30g/L氯化锡、30g/L 硼酸混合而成制备成电镀溶液,将其置于一容器内,将步骤(5)得到的硅酸锰锂材料浸入溶液中,将所述硅酸锰锂材料与电化学工作站的工作电极相连,采用循环伏安法在其表面上电镀上液态金属层,得到液态金属-硅酸锰锂壳核结构的锂电池正极材料。

[0031] 所述电镀条件为:pH为5,温度在50℃,-1.0V,Ag/AgCl,3MKCl 条件下在硅酸锰锂材料表面电镀镓铟锡合金400s。

[0032] 将实施例4得到的液态金属-硅酸锰锂壳核结构的锂电池正极材料制备成电极片并组装电池测试,如表1,在1C条件下充放电,首次放电比容量约为233mAh/g,经50次循环后放电比容量为226mAh/g,经200次循环后放电比容量为214mAh/g。具有良好的循环稳定性和较长的使用寿命。

[0033] 实施例5

一种液态金属-硅酸锰锂壳核结构的锂电池正极材料的制备方法,其具体包括以下步骤:

(1)将纳米硅粉和异丙醇按照摩尔比1:5混合搅拌得到溶液A;将正硅酸乙酯按摩尔比1:3分散在异丙醇中,在磁力搅拌下加入冰醋酸和盐酸作为催化剂,得到溶液B,其中,酸与正硅酸乙酯的质量比为0.1:10;

(2)将溶液A与溶液B按体积比1:2充分混合,恒温下搅拌15小时,生成内含纳米硅的二氧化硅微球溶胶,溶于去离子水中,并在250W的功率下,超声70min后,配置得到混合溶液I备用;

(3)按照Li元素和Mn元素的摩尔比为2:1的比例分别称取碳酸锂、柠檬酸锂、草酸锂和乙酸锰,将上述锂盐和锰盐溶解于蒸馏水中,得到溶液C;

(4)将步骤(1)中得到的混合溶液I滴加到溶液C中,使得Mn元素和Si元素的摩尔比为1:1,然后在室温下磁力搅拌3h,使正硅酸乙酯充分的水解,然后再在80℃下油浴加热3h,得到混合溶液II;

(5)混合溶液II置于90℃水浴中,并不断搅拌得到凝胶,将所得凝胶置于100℃的烤箱中烘烤15h,得到干凝胶,再充分研磨后干凝胶置于450℃充满氢气的管式炉中烧结6h,以除去多余的水蒸气,冷却研磨得硅酸锰锂材料;

(6)采用10g/L氯化镓、10g/L氯化铟、10g/L氯化锡、30g/L 硼酸混合而成制备成电镀溶液,将其置于一容器内,将步骤(5)得到的硅酸锰锂材料浸入溶液中,将所述硅酸锰锂材料

与电化学工作站的工作电极相连,采用循环伏安法在其表面上电镀上液态金属层,得到液态金属-硅酸锰锂壳核结构的锂电池正极材料。

[0034] 所述电镀条件为:pH为5,温度在30℃,-1.0V,Ag/AgCl,3MKCl 条件下在硅酸锰锂材料表面电镀镓锡合金300s。

[0035] 将实施例5得到的液态金属-硅酸锰锂壳核结构的锂电池正极材料制备成电极片并组装电池测试,如表1,在1C条件下充放电,首次放电比容量约为235mAh/g,经50次循环后放电比容量为229mAh/g,经200次循环后放电比容量为216mAh/g。具有良好的循环稳定性和较长的使用寿命。

[0036] 表1:

测试指标	首次放电比容量	循环50 次后容量保持率	循环200 次后容量保持率	倍率
实施例1	230mAh/g	96.5%	93.4%	1C
实施例2	238mAh/g	95.3%	92.0%	1C
实施例3	231mAh/g	95.2%	93.0%	1C
实施例4	233mAh/g	96.9%	91.8%	1C
实施例5	235mAh/g	97.4%	92.0%	1C