



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113991097 A

(43) 申请公布日 2022. 01. 28

(21) 申请号 202111179900.3

(22) 申请日 2021.09.29

(71) 申请人 太原理工大学

地址 030024 山西省太原市万柏林区迎泽
西大街79号

(72) 发明人 王孝广 李密 魏世伟 邓晓阳
马自在

(51) Int. Cl.

H01M 4/48 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

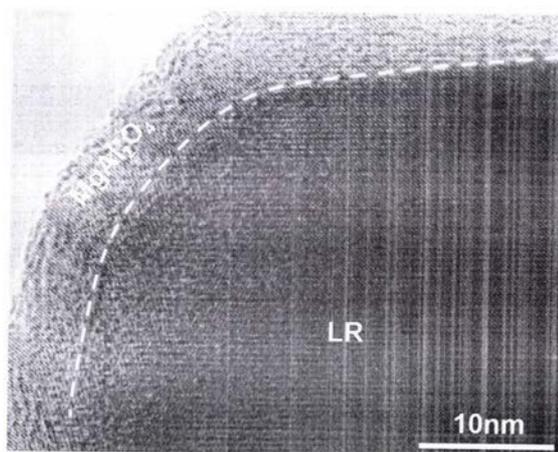
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种铝酸镁包覆富锂锰基正极材料的制备
方法与应用

(57) 摘要

本发明提供一种铝酸镁包覆的富锂锰基正极材料及其制备方法和应用,其特征在于材料内部为富锂锰基正极,外包装层为铝酸镁。所述的富锂锰基层状正极材料化学式为 $x \text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x) \text{LiMO}_2$,其中 $0 < x < 1$,M为Mn、Co、Ni中的至少一种。 MgAl_2O_4 的摩尔分数为富锂锰正极的0.5%~2%。与现有的技术相比,本发明能有效抑制富锂锰基正极与电解液之间的副反应,抑制氧的析出和晶体结构的转变,缓解其在循环过程中容量与电压衰减的问题。本发明制备工序简单、易于推广。



1. 一种铝酸镁包覆的富锂锰基正极材料,其特征在于材料内部为富锂锰基正极,外包覆层为铝酸镁。所述的富锂锰基层状正极材料化学式为 $x \text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$,其中 $0 < x < 1$,M为Mn、Co、Ni中的至少一种。 MgAl_2O_4 的摩尔分数为富锂锰正极的0.5%~2%。

2. 根据权利要求1所述的铝酸镁包覆富锂锰基正极的制备方法,其特征不在于,包括以下步骤:

- (1) 利用磁力搅拌器将富锂锰基正极材料分散在超纯水中,使其形成均匀的悬浊液A;
- (2) 将镁盐和铝盐按照摩尔比为1:2溶解在超纯水中,得到透明溶液B;
- (3) 在常温搅拌状态下将B溶液加入到A悬浊液中搅拌至混合均匀得到悬浊液C;
- (4) 在搅拌状态下向C溶液中逐滴加入一定浓度的氨水,调节至特定的pH,使 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 沉淀在富锂锰基正极的表面,随后继续搅拌至完全发生反应;
- (5) 将完全反应的悬浊液进行离心洗涤数次,随后置于干燥箱干燥;
- (6) 将干燥收集的粉末高温煅烧即可得到铝酸镁包覆的富锂锰基正极材料。

3. 根据权利要求2所述的铝酸镁包覆富锂锰基正极的制备方法,其特征不在于,步骤(2)中的铝盐包括但不限于硝酸铝、乙酸铝,镁盐包括但不限于氯化镁、硝酸镁、乙酸镁,溶液B的浓度为0.01~0.05mol/L。

4. 根据权利要求2所述的铝酸镁包覆富锂锰基正极的制备方法,其特征不在于,步骤(4)中氨水的浓度为0.15~0.60mol/L,溶液的pH调节为7.5~9。

5. 根据权利要求2所述的铝酸镁包覆富锂锰基正极的制备方法,其特征不在于,步骤(5)中干燥温度为50~100℃,时间为12~24h。

6. 根据权利要求2所述的铝酸镁包覆富锂锰基正极的制备方法,其特征不在于,步骤(6)中的烧结温度为600~800℃,烧结时间为1~5h。

7. 根据权利要求1所述的铝酸镁包覆富锂锰基正极的应用,其特征不在于将铝酸镁包覆的富锂锰基正极作为电极材料应用在锂离子电池中。

一种铝酸镁包覆富锂锰基正极材料的制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明属于高能量密度锂离子电池正极材料领域,具体涉及一种铝酸镁包覆富锂锰基正极材料的制备方法与应用。

背景技术

[0002] 鉴于全球化石燃料的日渐枯竭及其燃烧引发的一系列环境问题,开发新型绿色能源成为了全世界关注的热点。相比于其他二次电池,锂离子电池具有能量密度高、循环性能好、工作电压高、自放电率小等优点,被誉为“绿色电源”。现已广泛应用于便携式电子工具、交通工具、航空航天、国防等多个领域。从2015年开始,全球锂离子电池产业规模迅速增加,其中电动汽车动力型电池在锂离子电池产业结构中的占比接近50%。根据全球电动汽车累计销量的预测,2060年电动汽车的市场份额将达到85%左右,而中国又是一个电动汽车销售大国,因此发展高性能的锂离子电池十分重要,而高能量密度正极作为锂离子电池的关键组成部分,受到了研究人员的广泛关注。

[0003] 富锂锰基正极材料在充放电过程中同时存在过渡金属阳离子和氧阴离子的氧化还原反应,因而具有较高的理论比容量($\sim 250\text{mAh g}^{-1}$),并且由于其减少了钴和镍的用量,其成本也相对低廉,对环境更加友好,是下一代锂离子电池最有潜力的高能量密度正极之一。然而,其在循环过程中表面存在不可逆的氧析出反应($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2$),导致其首次库仑效率较低,并且能够引起层状相向尖晶石相的不可逆转变,从而造成电压和容量的衰减。此外,由于 Ni^{4+} 在高电压下具有较高活性,会引起电极与电解液界面的副反应发生,生成惰性物质,从而影响富锂锰基正极的电子离子迁移,导致其倍率性能较差。

[0004] 为了解决上述问题,科研工作者们进行了大量的改性研究。常用的改性方法有表面包覆、体相掺杂、形貌调控、表面预处理等。表面包覆作为一种有效的改性策略,它可以避免正极材料直接与电解液接触从而减少副反应。另一方面,部分特殊的包覆层可以抑制正极表面的氧析出,从而抑制其电压和容量衰减。李华等人采用内包覆层为 Li_3PO_4 ,外包覆层为PEDOT:PSS[李华,一种双包覆富锂锰基材料及其制备改性方法和应用,专利申请号:CN202011209551.0]的双层包覆方法来改性富锂锰基正极材料,该方法改善了该材料在0.1C的循环稳定性并提高了其倍率性能,但其改性方法工序较多,不利于大规模制备。胡彦杰等[胡彦杰,一种富锂锰基/石墨烯复合正极材料、制备方法及其应用,专利申请号:CN201910454623.9]利用石墨烯作为导电包覆层,制备了富锂锰基/石墨烯复合材料,其容量保持率和倍率性能有所提高,但石墨烯成本较高不利于大规模商业化。

发明内容

[0005] 针对富锂锰基正极存在的上述问题,本发明的目的之一是提供一种铝酸镁包覆富锂锰基的一种正极材料,利用铝、镁元素与氧较高的键合强度来稳定富锂锰基表面氧的稳定性,同时可以抑制电解液与富锂锰基正极的副反应,从而改善现有富锂锰基正极在循环过程中存在的容量和电压的严重衰减问题。

[0006] 为了实现上述目的,本发明的技术方案为:

[0007] 一种铝酸镁包覆的富锂锰基正极材料,其特征在于材料内部为富锂锰基正极材料,外部为铝酸镁包覆层($MgAl_2O_4$)。上述的富锂锰基正极材料化学式为 $x Li_2MnO_3 \cdot (1-x) LiMO_2$,其中 $0 < x < 1$,M为Mn、Co、Ni中的至少一种。 $MgAl_2O_4$ 的摩尔分数为富锂锰正极的0.5%~2%。

[0008] 本发明的目的之二是提供一种铝酸镁包覆富锂锰基材料的制备方法,该方法原料成本低,操作步骤简单,易于大规模制备。具体步骤如下:

[0009] (1) 利用磁力搅拌器将富锂锰基正极材料分散在超纯水中,搅拌~0.5h,使其形成均匀的悬浊液A;

[0010] (2) 将镁盐和铝盐按照摩尔比为1:2溶解在超纯水中,搅拌~0.5h得到透明溶液B;

[0011] (3) 在常温搅拌状态下,将B溶液加入到A悬浊液中搅拌至混合均匀得到悬浊液C;

[0012] (4) 在搅拌状态下,向C悬浊液中逐滴加入一定浓度的氨水,调节至特定的pH,使 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 沉淀在富锂锰基正极的表面,随后继续搅拌至其完全发生反应;

[0013] (5) 将完全反应的悬浊液进行离心洗涤数次,随后置于干燥箱干燥;

[0014] (6) 将干燥收集的粉末在空气中高温煅烧即可得到铝酸镁包覆的富锂锰基正极材料。

[0015] 作为一个优选的方案,步骤(2)中的铝盐包括但不限于硝酸铝、乙酸铝,镁盐包括但不限于氯化镁、硝酸镁、乙酸镁,溶液B的浓度为0.01~0.05mol/L。

[0016] 作为一个优选的方案,步骤(4)中氨水的浓度为0.15~0.60mol/L,溶液的pH调节为7.5~9。

[0017] 作为一个优选的方案,步骤(5)中干燥温度为50~100℃,时间为12~24h。

[0018] 作为一个优选的方案,步骤(6)中的烧结温度为600~800℃,时间为1~5h。

[0019] 本发明的目的之三是提供一种铝酸镁包覆富锂锰正极材料的应用,将该包覆材料作为电池正极材料应用在锂离子电池中。

[0020] 相比于现有的技术,本发明的优点如下:

[0021] (1) 本发明提供的铝酸镁表面包覆改性富锂锰正极技术,铝酸镁包覆在富锂锰基正极的表面。一方面,包覆层可以起到物理屏蔽作用来阻碍内部富锂锰基材料与电解液的直接作用,从而抑制电极/电解液界面的副反应。另一方面,相对于Ni/Co/Mn与O的键和能力, $Al-O$ 键的键能更大,同时 $Mg-O$ 也具有比 $Li-O$ 更高的键能。因此进行铝酸镁包覆后,富锂锰正极表面氧阴离子更加稳定,从而抑制了循环过程中氧的不可逆析出和层状相向尖晶石相的转变,达到了抑制富锂锰正极循环过程中容量衰减与电压降的目的。

[0022] (2) 本发明提供的铝酸镁包覆富锂锰基正极具有双重改性优势,将铝酸镁包覆的富锂锰基正极进行锂离子电池电化学测试,结果表明在2~4.8V,1C的电流密度下(1C=250mA g^{-1})循环200次后,其放电比容量为129.6mAh g^{-1} ,而未包覆的富锂锰基正极仅有106.9mAh g^{-1} ,容量保持率提高了13.9%。相应地,1C电流密度下200圈后,铝酸镁包覆样品电压下降了0.51V,而未改性样品电压下降了0.66V。说明本发明可以改善富锂锰基正极在循环过程中的容量衰减和电压衰减。

[0023] (3) 本发明提供的铝酸镁包覆富锂锰正极材料制备工序简单、易于推广,是一种可以有效改善富锂锰基正极循环过程中容量衰减与电压衰减的方法。

附图说明

- [0024] 图1为实施例1合成样品的透射电子显微镜图。
- [0025] 图2为实施例2合成样品与未改性样品的X射线衍射图谱。
- [0026] 图3为实施例3合成样品与未改性样品在1C电流密度下循环200次的质量比容量曲线。
- [0027] 图4为实施例3合成样品与未改性样品在1C电流密度下循环200次的平均放电电压曲线。

具体实施方式

[0028] 下面结合实例进一步描述本发明,但本发明的实施方式不局限于此。本领域技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得其它实例,均属于本发明保护的范围。

[0029] 无特殊说明,本试验所使用的试剂原料、仪器设备均可在市场上购买得到。

[0030] 实施例1:

[0031] 本实例中所使用的富锂锰基正极化学式为 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$,以铝酸镁包覆的富锂锰基正极的制备步骤如下:

[0032] (1) 在磁力搅拌器的作用下将1g富锂锰基正极粉末分散在15mL超纯水中,搅拌0.5h使其形成均匀的悬浊液A;

[0033] (2) 取0.0126g乙酸镁和0.0239g乙酸铝溶解在15mL超纯水中,搅拌0.5h得到透明溶液B;

[0034] (3) 在常温搅拌状态下,将B溶液缓慢倒入A悬浊液中搅拌0.5h至混合均匀得到悬浊液C;

[0035] (4) 在搅拌状态下,将浓度为0.60mol/L的氨水逐滴加入到悬浊液C中,调节至pH=8,随后搅拌1h使其完全反应;

[0036] (5) 将反应完全的悬浊液用超纯水离心洗涤3次,随后60℃干燥12h;

[0037] (6) 将干燥收集的粉末在空气氛围下800℃烧结3h,升温速率为3℃/min,待自然冷却后即可得到0.5%铝酸镁包覆的富锂锰基正极材料,记作LR@0.5%MAO-800。

[0038] 实施例2:

[0039] 本实例中所使用的富锂锰基正极化学式为 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$,以铝酸镁包覆的富锂锰基正极的制备步骤如下:

[0040] (1) 在磁力搅拌器的作用下将1g富锂锰基正极粉末分散在15mL超纯水中,搅拌0.5h使其形成均匀的悬浊液A;

[0041] (2) 取0.0251g乙酸镁和0.0479g乙酸铝溶解在15mL超纯水中,搅拌0.5h得到透明溶液B;

[0042] (3) 在常温搅拌状态下,将B溶液缓慢倒入A悬浊液中搅拌0.5h至混合均匀得到悬浊液C;

[0043] (4) 在搅拌状态下,将浓度为0.60mol/L的氨水逐滴加入到悬浊液C中,调节至pH=8,随后搅拌1h使其完全反应;

[0044] (5) 将反应完全的悬浊液用超纯水离心洗涤3次,随后60℃干燥12h;

[0045] (6) 将干燥收集的粉末在空气氛围下800℃烧结3h,升温速率为3℃/min,待自然冷

后即可得到1%铝酸镁包覆的富锂锰基正极材料,记作LR@1%MAO-800。

[0046] 实施例3:

[0047] 本实例中所使用的富锂锰基正极化学式为 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$,以铝酸镁包覆的富锂锰基正极的制备步骤如下:

[0048] (1) 在磁力搅拌器的作用下将1g富锂锰基正极粉末分散在15mL超纯水中,搅拌0.5h使其形成均匀的悬浊液A;

[0049] (2) 取0.0377g乙酸镁和0.0719g乙酸铝溶解在15mL超纯水中,搅拌0.5h得到透明溶液B;

[0050] (3) 在常温搅拌状态下,将B溶液缓慢倒入A悬浊液中搅拌0.5h至混合均匀得到悬浊液C;

[0051] (4) 在搅拌状态下,将浓度为0.60mol/L的氨水逐滴加入到悬浊液C中,调节至pH=8,随后搅拌1h使其完全反应;

[0052] (5) 将反应完全的悬浊液用超纯水离心洗涤3次,随后60℃干燥12h;

[0053] (6) 将干燥收集的粉末在空气氛围下800℃烧结3h,升温速率为3℃/min,待自然冷却后即可得到1.5%铝酸镁包覆的富锂锰基正极材料,记作LR@1.5%MAO-800。

[0054] 实施例4:

[0055] 本实例中所使用的富锂锰基正极化学式为 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$,以铝酸镁包覆的富锂锰基正极的制备步骤如下:

[0056] (1) 在磁力搅拌器的作用下将1g富锂锰基正极粉末分散在15mL超纯水中,搅拌0.5h使其形成均匀的悬浊液A;

[0057] (2) 取0.0503g乙酸镁和0.0957g乙酸铝溶解在15mL超纯水中,搅拌0.5h得到透明溶液B;

[0058] (3) 在常温搅拌状态下,将B溶液缓慢倒入A悬浊液中搅拌0.5h至混合均匀得到悬浊液C;

[0059] (4) 在搅拌状态下,将浓度为0.60mol/L的氨水逐滴加入到悬浊液C中,调节至pH=8,随后搅拌1h使其完全反应;

[0060] (5) 将反应完全的悬浊液用超纯水离心洗涤3次,随后60℃干燥12h;

[0061] (6) 将干燥收集的粉末在空气氛围下800℃烧结3h,升温速率为3℃/min,待自然冷却后即可得到2%铝酸镁包覆的富锂锰基正极材料,记作LR@2%MAO-800。

[0062] 实施例5:

[0063] 本实例中所使用的富锂锰基正极化学式为 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$,以铝酸镁包覆的富锂锰基正极的制备步骤如下:

[0064] (1) 在磁力搅拌器的作用下将1g富锂锰基正极粉末分散在15mL超纯水中,搅拌0.5h使其形成均匀的悬浊液A;

[0065] (2) 取0.0377g乙酸镁和0.0719g乙酸铝溶解在15mL超纯水中,搅拌0.5h得到透明溶液B;

[0066] (3) 在常温搅拌状态下,将B溶液缓慢倒入A悬浊液中搅拌0.5h至混合均匀得到悬浊液C;

[0067] (4) 在搅拌状态下,将浓度为0.60mol/L的氨水逐滴加入到悬浊液C中,调节至pH=

8,随后搅拌1h使其完全反应;

[0068] (5) 将反应完全的悬浊液用超纯水离心洗涤3次,随后60℃干燥12h;

[0069] (6) 将干燥收集的粉末在空气氛围下700℃烧结3h,升温速率为3℃/min,待自然冷却后即可得到1%铝酸镁包覆的富锂锰基正极材料,记作LR@1.5%MAO-700。

[0070] 实施例6:

[0071] 本实例中所使用的富锂锰基正极化学式为 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$,以铝酸镁包覆的富锂锰基正极的制备步骤如下:

[0072] (1) 在磁力搅拌器的作用下将1g富锂锰基正极粉末分散在15mL超纯水中,搅拌0.5h使其形成均匀的悬浊液A;

[0073] (2) 取0.0377g乙酸镁和0.0719g乙酸铝溶解在15mL超纯水中,搅拌0.5h得到透明溶液B;

[0074] (3) 在常温搅拌状态下,将B溶液缓慢倒入A悬浊液中搅拌0.5h至混合均匀得到悬浊液C;

[0075] (4) 在搅拌状态下,将浓度为0.60mol/L的氨水逐滴加入到悬浊液C中,调节至pH=8,随后搅拌1h使其完全反应;

[0076] (5) 将反应完全的悬浊液用超纯水离心洗涤3次,随后60℃干燥12h;

[0077] (6) 将干燥收集的粉末在空气氛围下600℃烧结3h,升温速率为3℃/min,待自然冷却后即可得到1%铝酸镁包覆的富锂锰基正极材料,记作LR@1.5%MAO-600。

[0078] 将上述实例所获得的材料用作锂离子电池正极。具体方式为:取活性材料与乙炔黑、聚偏氟乙烯(PVDF)按照8:1:1的质量比混合,N-甲基吡咯烷酮(NMP)作为溶剂,搅拌4h形成浆料,随后将浆料均匀的涂布在铝箔上,110℃真空干燥12h后切片,以锂片作为对电极,1.0M $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}:\text{DEC}=1:1:1$ 作为电解液,在充满氩气的手套箱里组装为CR2032的扣式电池,使用LAND测试系统来进行充放电测试,所有测试电压范围为2~4.8V,循环性能采用1C的电流密度充放电200次,其中1C=250mAh g^{-1} 。

[0079] 图1为实施例1所合成样品的透射电子显微镜图像,可以观察到 MgAl_2O_4 成功地包覆在富锂锰基正极表面。

[0080] 图2为实施例2所合成样品的X射线衍射图谱,通过对比铝酸镁包覆富锂锰正极和未包覆富锂锰正极可以发现,经过高温烧结后,铝酸镁包覆的富锂锰正极出现了明显的 MgAl_2O_4 的特征峰,这表明铝酸镁已经包覆在富锂锰基正极的表面。

[0081] 图3为实施例3合成样品与未改性样品在1C电流密度下循环200次的质量比容量曲线。经过测试在2~4.8V,1C的电流密度下(1C=250mAh g^{-1})循环200次后,铝酸镁包覆改性的富锂锰基正极其放电比容量为129.6mAh g^{-1} ,而未包覆的富锂锰基正极仅有106.9mAh g^{-1} ,经过铝酸镁改性其容量保持率提高了13.9%。相应地,图4为实施例3合成样品与未改性样品在1C电流密度下循环200次的平均放电电压曲线,在1C电流密度下循环200圈后,铝酸镁包覆样品平均放电电压下降了0.51V,而未改性样品电压下降了0.66V。这表明铝酸镁包覆策略可以明显抑制富锂锰正极在循环过程中容量衰减以及电压衰减问题,有效提高该材料的循环性能。

[0082] 上述所述实例仅为本发明的几种具体实施方式,但并不局限于此。应当指出,对于本领域的技术人员,在不脱离本发明技术原理构思的前提下,还可对本发明做出若干改进

和变形,这些都属于本发明的保护范围。因此,本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。

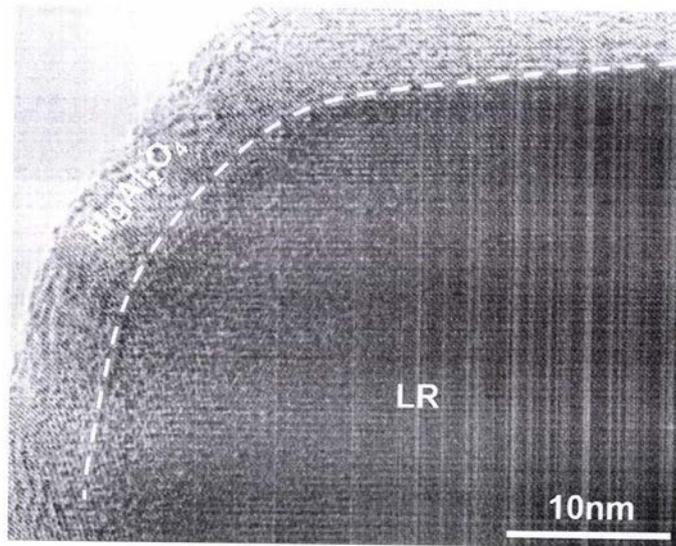


图1

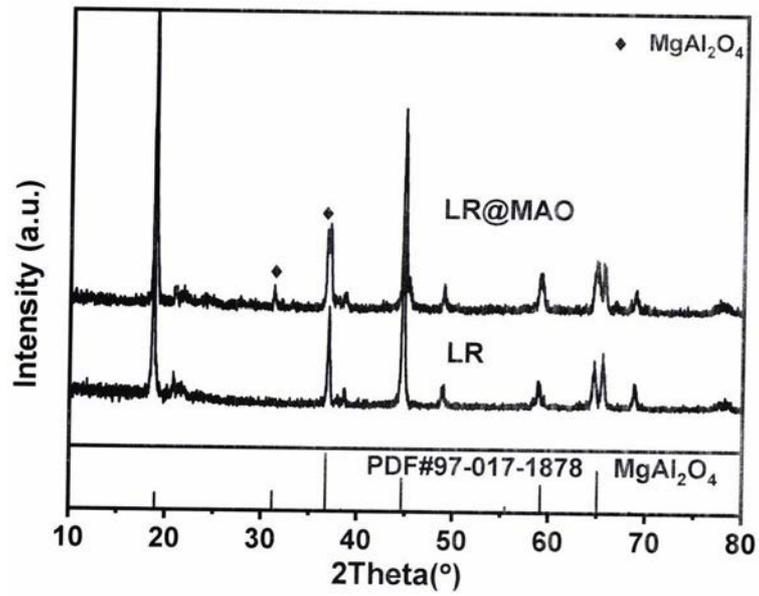


图2

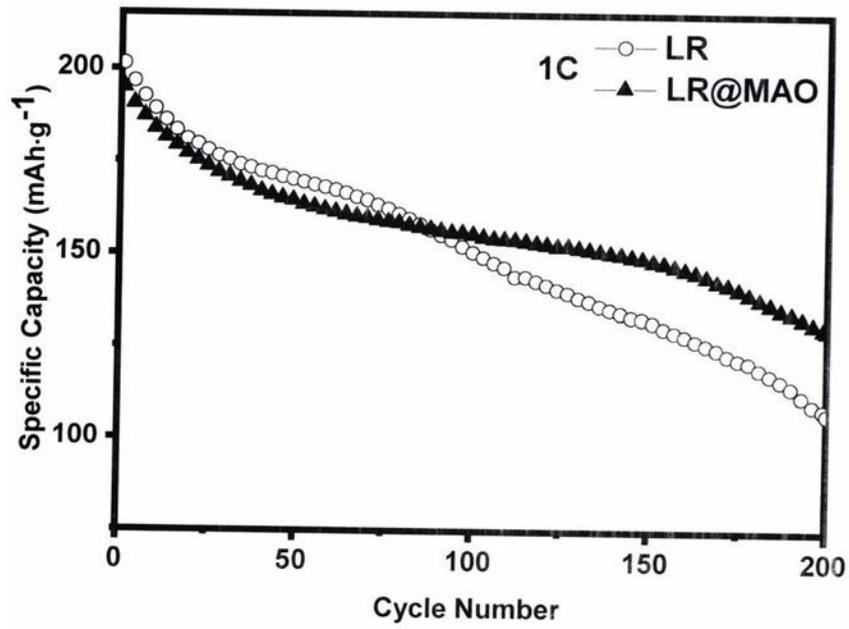


图3

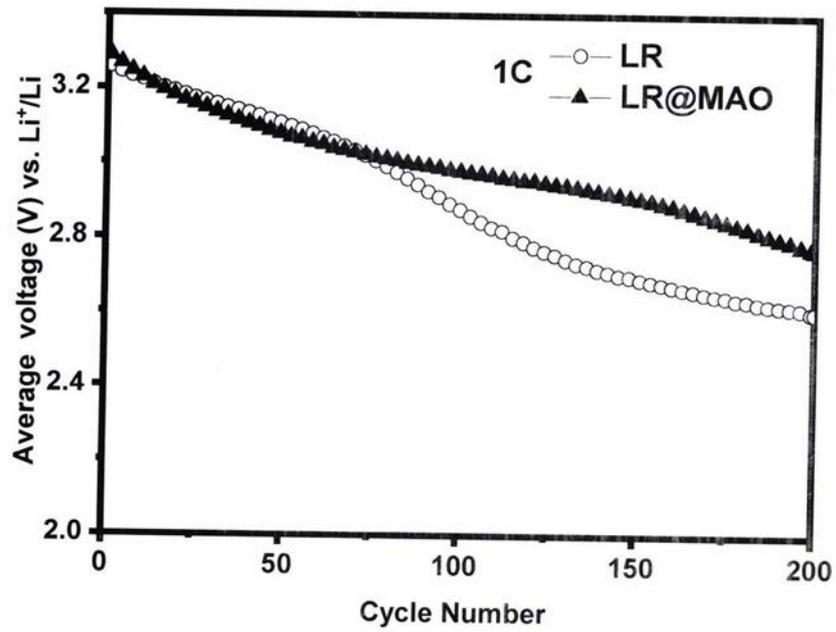


图4