



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106935832 A

(43)申请公布日 2017.07.07

(21)申请号 201710209532.X

H01M 10/0525(2010.01)

(22)申请日 2017.03.31

B82Y 30/00(2011.01)

(71)申请人 四川浩普瑞新能源材料股份有限公司

地址 623000 四川省阿坝藏族羌族自治州
汶川县漩口镇新型工业园区

(72)发明人 贺天江 王飞 石迪辉 周宏祥
唐世国 周少江

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 赵青朵

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/58(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

磷酸锰锂复合材料、其制备方法与锂离子电池

(57)摘要

本发明提供了一种磷酸锰锂复合材料,包括:LiMnPO₄核心,包覆于LiMnPO₄核心表面的LiNbO₃层,包覆于LiNbO₃层表面的C层。本申请还提供了磷酸锰锂复合材料的制备方法,包括以下步骤:将锂源、铌源、含碳络合剂与溶剂混合,得到铌盐溶液;将磷酸锰锂纳米颗粒与所述铌盐溶液混合,反应后干燥,得到络合凝胶复合物;将所述络合凝胶复合物一次烧结后研磨,再进行二次烧结,得到磷酸锰锂复合材料。本申请磷酸锰锂复合材料的制备工艺简单,易于控制,改性的复合材料具有放电比容量高、倍率性能好以及循环寿命长的优点。

1. 一种磷酸锰锂复合材料,包括:LiMnPO₄核心,包覆于LiMnPO₄核心表面的LiNbO₃层,包覆于LiNbO₃层表面的C层。

2. 根据权利要求1所述的磷酸锰锂复合材料,其特征在于,以磷酸锰锂复合材料的总质量计,所述LiNbO₃层的含量为1wt%~5wt%,所述C层的含量为1.2wt%~2.5wt%。

3. 一种磷酸锰锂复合材料的制备方法,包括以下步骤:

将锂源、铌源、含碳络合剂与溶剂混合,得到铌盐溶液;

将磷酸锰锂纳米颗粒与所述铌盐溶液混合,反应后干燥,得到络合凝胶复合物;

将所述络合凝胶复合物一次烧结后研磨,再进行二次烧结,得到磷酸锰锂复合材料。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述锂盐为碳酸锂、氢氧化锂和醋酸锂中的一种或多种;所述铌源为草酸铌铵、硝酸铌酰和五氯化铌中的一种或多种;所述溶剂为乙醇、乙二醇、去离子水和聚丙醇中的一种或多种;所述含碳络合剂为柠檬酸、乙二胺四乙酸和聚乙烯吡咯烷酮中的一种或多种。

5. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,在制备铌盐溶液的步骤中,所述混合的温度为60~95℃,时间为0.5~3h,所述铌盐溶液的固含量为10%~50%;在制备络合凝胶复合物的步骤中,所述反应的温度为40~80℃,时间为2~6h。

6. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,在得到磷酸锰锂复合材料的步骤中,所述一次烧结的温度为250~450℃,时间为1~4h;所述二次烧结的温度为650~850℃,时间为4~10h;所述一次烧结与二次烧结均在惰性气氛下进行。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述惰性气氛为氩气和氢气的混合气体、氮气或氦气。

8. 一种锂离子电池,包括正极材料与负极材料,其特征在于,所述正极材料为权利要求1~2任一项所述的或权利要求3~7任一项所述的制备方法所制备的磷酸锰锂复合材料。

磷酸锰锂复合材料、其制备方法与锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池技术领域,尤其涉及磷酸锰锂复合材料、其制备方法与锂离子电池。

背景技术

[0002] 能源是发展国民经济和提高人民生活水平的重要物质基础,也是直接影响经济发展的一个重要因素。进入21世纪以来,传统的能源利用方式所带来的资源短缺、环境污染、温室效应等问题日益突出,改善能源结构,开发高效、清洁的新型能源已成为全球共识。

[0003] 在众多的二次电池体系中,锂离子电池因具有工作电压高、能量密度大、循环寿命长以及绿色环保等优点,在目前的二次电池市场上倍受青睐。

[0004] 橄榄石结构的聚阴离子型 LiMnPO_4 正极材料以高电压、安全性好和Mn资源丰富等优点,被寄予厚望应用于动力电池上。与目前广泛应用于动力电池的同构异质体 LiFePO_4 相比,虽然理论容量相同(170mAh/g),但 LiMnPO_4 具有更高的电压平台(4.1V vs Li^+/Li),使得电池能量密度提高了约20%。因此,开展 LiMnPO_4 正极材料的相关应用研究,对于开发兼具长寿命和高安全特性的新一代高能锂离子电池具有重要意义。

[0005] 然而, LiMnPO_4 材料的电子导电性较差,同时其内部结构决定只能为锂离子提供有限的一维通道,使得室温下锂离子在其中的迁移速率很小。材料固有的晶体特性导致其可逆性差,倍率性能不好,且在大电流充放电条件下,在电极活性材料表面形成很高的电场梯度和浓度梯度,导致活性材料表面结构易于被破坏,高倍率下循环性能不佳,应用受限。

[0006] 目前主要通过形貌控制和降低颗粒尺寸、表面包覆导电相和离子掺杂等手段来改善其电化学性能。尽管,颗粒纳米化结合碳包覆能有效缩短电子传输和锂离子扩散路径,且提高活性颗粒间、活性材料和集流体间的电子传导性,避免颗粒表面杂质相的生成,从而有利于材料电化学活性的提高。然而,纳米颗粒易团聚、难涂覆,不利于电极极片的制作;且颗粒纳米化会降低材料的振实密度,而且在充放电过程中,会加剧与电解液的反应,会削弱材料在能量密度和循环稳定性上的优势。因此,亟待提供一种通过其他方法对磷酸锰锂材料进行改性,以使其作为正极材料具有较好的综合性能。

发明内容

[0007] 本发明解决的技术问题在于提供一种磷酸锰锂复合材料,本申请提供的磷酸锰锂复合材料作为锂离子电池的正极材料具有较好的循环性能和倍率性能。

[0008] 有鉴于此,本申请提供了一种磷酸锰锂复合材料,包括: LiMnPO_4 核心,包覆于 LiMnPO_4 核心表面的 LiNbO_3 层,包覆于 LiNbO_3 层表面的C层。

[0009] 优选的,以磷酸锰锂复合材料的总质量计,所述 LiNbO_3 层的含量为1wt%~5wt%,所述C层的含量为1.2wt%~2.5wt%。

[0010] 本申请还提供了一种磷酸锰锂复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0011] 将锂源、铌源、含碳络合剂与溶剂混合,得到铌盐溶液;

- [0012] 将磷酸锰锂纳米颗粒与所述铌盐溶液混合,反应后干燥,得到络合凝胶复合物;
- [0013] 将所述络合凝胶复合物一次烧结后研磨,再进行二次烧结,得到磷酸锰锂复合材料。
- [0014] 优选的,所述锂盐为碳酸锂、氢氧化锂和醋酸锂中的一种或多种;所述铌源为草酸铌铵、硝酸铌酰和五氯化铌中的一种或多种;所述溶剂为乙醇、乙二醇、去离子水和聚丙醇中的一种或多种;所述含碳络合剂为柠檬酸、乙二胺四乙酸和聚乙烯吡咯烷酮中的一种或多种。
- [0015] 优选的,在制备铌盐溶液的步骤中,所述混合的温度为60~95℃,时间为0.5~3h,所述铌盐溶液的固含量为10%~50%;在制备络合凝胶复合物的步骤中,所述反应的温度为40~80℃,时间为2~6h。
- [0016] 优选的,在得到磷酸锰锂复合材料的步骤中,所述一次烧结的温度为250~450℃,时间为1~4h;所述二次烧结的温度为650~850℃,时间为4~10h;所述一次烧结与二次烧结均在惰性气氛下进行。
- [0017] 优选的,所述惰性气氛为氩气和氢气的混合气体、氮气或氩气。
- [0018] 本申请还提供了一种锂离子电池,包括正极材料与负极材料,所述正极材料为上述方案所述的或上述方案所述的制备方法所制备的磷酸锰锂复合材料。
- [0019] 本申请提供了一种磷酸锰锂复合材料,其包括:LiMnPO₄核心,包覆于LiMnPO₄表面的LiNbO₃层,包覆于LiNbO₃层表面的C层。本申请采用优良的锂离子电导率材料LiNbO₃修饰于LiMnPO₄纳米粒子的表面,以促进锂离子在LiMnPO₄颗粒和电解液的接触界面的有效迁移,同时提高LiMnPO₄纳米粒子在大电流充放电条件下的表面稳定性,防止电解液对LiMnPO₄纳米粒子的腐蚀与分解,从而提高了磷酸锰锂复合材料作为正极材料的循环寿命;进一步的, LiNbO₃修饰层与碳层在LiMnPO₄颗粒表面形成混合导电网络,改善了LiMnPO₄颗粒的电子导电性和离子导电性,提高了磷酸锰锂复合材料作为正极材料的倍率性能和循环性能。

附图说明

- [0020] 图1是实施例1制备的LiMnPO₄/LiNbO₃/C复合材料的SEM图;
- [0021] 图2是实施例1制备的LiMnPO₄/LiNbO₃/C复合材料的TEM图;
- [0022] 图3是实施例2制备的LiMnPO₄/LiNbO₃/C复合材料的XRD图;
- [0023] 图4是实施例3制备的LiMnPO₄/LiNbO₃/C复合材料在2C和5C倍率下的循环图;
- [0024] 图5是实施例4制备的LiMnPO₄/LiNbO₃/C复合材料在不同倍率下的充放电曲线图。

具体实施方式

[0025] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明权利要求的限制。

[0026] 本发明实施例公开了一种磷酸锰锂复合材料,包括:LiMnPO₄核心,包覆于LiMnPO₄表面的LiNbO₃层,包覆于LiNbO₃层表面的C层。

[0027] 本申请提供了一种磷酸锰锂复合材料,其由核心材料与包覆层构成,其中核心材料为LiMnPO₄,包覆于LiMnPO₄表面的为LiNbO₃层,包覆于LiNbO₃层表面的为C层,可以表示为

LiMnPO₄/LiNbO₃/C复合材料。

[0028] 在磷酸锰锂复合材料中,核心材料为磷酸锰锂纳米颗粒,以磷酸锰锂复合材料的总质量计,所述磷酸锰锂纳米颗粒表面的包覆层LiNbO₃层的含量为1~5wt%,在某些实施例中,所述LiNbO₃层的含量为2~4wt%;LiNbO₃层表面的包覆层C层的含量为1.2~2.5%,在某些实施例中,所述C层的含量为1.5~2wt%。

[0029] 本申请还提供了一种磷酸锰锂复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0030] 将锂源、铌源、含碳络合剂与溶剂混合,得到铌盐溶液;

[0031] 将磷酸锰锂纳米颗粒与所述铌盐溶液混合,反应后干燥,得到络合凝胶复合物;

[0032] 将所述络合凝胶复合物一次烧结后研磨,再进行二次烧结,得到磷酸锰锂复合材料。

[0033] 在上述过程中,本申请首先通过络合凝胶法制备了溶解完全的铌盐溶液,再向铌盐溶液中加入磷酸锰锂纳米颗粒,随着反应的进行,溶液中的铌盐和锂盐逐步通过含碳络合剂作用吸附于磷酸锰锂纳米颗粒表面,反应一段时间后溶液变为凝胶状,将凝胶烘干后得到磷酸锰锂与铌盐的络合凝胶复合物,而含碳络合剂在高温热解下可形成碳包覆层,因此最后通过烧结合成具有包覆层的磷酸锰锂复合材料。

[0034] 按照本发明,在制备磷酸锰锂的过程中,本申请首先制备了溶解完全的铌盐溶液,即将锂源、铌源、含碳络合物与溶剂混合,得到铌盐溶液。在此过程中,锂源、铌源、含碳络合剂与溶剂均为本领域技术人员熟知的物质,对此本申请没有特别的限制,示例的,所述锂源选自碳酸锂、氢氧化锂和醋酸锂中的一种或多种;所述铌源选自草酸铌铵、硝酸铌酰和五氯化铌中的一种或多种,在实施例中,所述铌源选自草酸铌铵或五氯化铌;所述含碳络合剂选自柠檬酸、乙二胺四乙酸和聚乙烯吡咯烷酮中的一种或多种;所述溶剂选自乙醇、乙二醇、去离子水和聚丙醇中的一种或多种,在实施例中,所述溶剂选自去离子水、乙醇或乙二醇。所述混合的温度为60~90℃,在实施例中,所述混合的温度为65~85℃;所述混合的时间为0.5~3h,在实施例中,所述混合的时间为1~2h。所述铌盐溶液的固含量为10%~50%。所述锂源与所述铌源按照其中的Li离子与Nb离子计,其摩尔比为1:1,所述碳络合剂与铌源的质量比是1:1~3:1。

[0035] 在制备了铌盐溶液后,则制备磷酸锰锂与锂盐的络合凝胶复合物,即将磷酸锰锂纳米颗粒与铌盐溶液混合,反应后干燥,得到磷酸锰锂与锂盐的络合凝胶复合物。上述反应发生的是化学络合反应,其中的铌盐与锂盐通过络合剂的作用吸附于磷酸锰锂纳米颗粒表面,即所述反应后溶液变为凝胶状。所述反应的温度为40~80℃,在实施例中,所述反应的温度为50~60℃,所述反应的时间为2~6h,在实施例中,所述反应的时间为3~5h。

[0036] 本申请最后进行了磷酸锰锂复合材料的制备,即将上述得到的络合凝胶复合物一次烧结后研磨,再进行二次烧结,得到磷酸锰锂复合材料。上述过程中,上述制备得到的吸附在磷酸锰锂表面的锂盐与铌盐在高温下反应形成铌酸锂,同时作为络合剂的有机物高温热解形成碳包覆层,最终得到磷酸锰锂复合材料。所述一次烧结的温度为250~450℃,在实施例中,所述一次烧结的温度为300~400℃,时间为1~4h,在实施例中,所述烧结的时间为2~3h。所述二次烧结的温度为650~850℃,在实施例中,所述二次烧结的温度为700~800℃,所述烧结的时间为4~10h,在实施例中,所述烧结的时间为6~8h。所述一次烧结与二次烧结均在惰性气氛下进行,所述惰性气氛优选在氮气、氩气或氮气与氢气的混合气体,在实

施例中,所述惰性气氛为氩气气氛。上述第一次烧结可将含碳络合剂与铌源分解,同时脱出凝胶吸附的水分;再经过研磨均匀后进行二次烧结,可完成铌酸锂的结晶。

[0037] 本申请还提供了一种锂离子电池,其包括正极材料与负极材料,其中的正极材料为上述方案所述的或上述方案所述的制备方法所制备的磷酸锰锂复合材料。

[0038] 本发明选用具有优良的锂离子电导率的材料 LiNbO_3 来修饰正极材料 LiMnPO_4 纳米粒子的表面,以促进锂离子在 LiMnPO_4 颗粒和电解液的接触界面的有效迁移,同时提高 LiMnPO_4 纳米粒子在大电流充放电条件下的表面稳定性,防止电解液对 LiMnPO_4 纳米粒子的腐蚀与分解,从而提高了正极材料的循环寿命。另一方面, LiNbO_3 修饰层与碳层在 LiMnPO_4 颗粒的表面形成混合导电网络,改善了 LiMnPO_4 颗粒的电子导电性和离子导电性,提高了材料的倍率性能和循环性能。

[0039] 按照本发明,在制备得到磷酸锰锂复合材料之后,进行了复合材料微观形貌的分析,通过实施例中对 $\text{LiMnPO}_4/\text{LiNbO}_3/\text{C}$ 复合材料的结构分析进一步发现,在 LiNbO_3 层和 LiMnPO_4 颗粒两相的接触界面形成了一个过渡区域,在该过渡区域内有少量锰原子进入到 LiNbO_3 晶相中,同时少量的铌原子也会进入到 LiMnPO_4 晶相中,从而形成一种互掺杂的结构,这种特殊的结构以及过渡区域的形成为两相界面构建了一个通道,减小了两相接触界面的应力,大大提高了复合材料的电导率,改善了两相正极材料的电化学反应动力学,增强了锂离子从体相到表面的扩散以及电荷转移的能力。

[0040] 综上所述,本发明磷酸锰锂复合材料的制备过程易于控制、工艺简单,且表面修饰后的复合材料颗粒表面稳定,作为锂离子电池的正极材料倍率性能好、循环寿命长。

[0041] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明提供的磷酸锰锂复合材料及其制备方法进行详细说明,本发明的保护范围不受以下实施例的限制。

[0042] 实施例1

[0043] 称取0.342g五氯化铌和0.055g氢氧化锂加入到100mL乙二醇中,并加入0.65g的聚乙烯吡咯烷酮,控制温度在 70°C ,采用电磁搅拌反应1小时得到溶解完全的铌盐溶液;

[0044] 随后将溶液降温至 50°C 并加入4g磷酸锰锂纳米颗粒,充分搅拌,使固体颗粒分散完全,反应3小时后,溶液变为凝胶状,将凝胶取出并放置于真空干燥箱,在 80°C 温度条件下进行烘干,得到 LiMnPO_4 /含铌络合凝胶复合物;

[0045] 将得到的 LiMnPO_4 /含铌络合凝胶复合物置于氩气气氛中在 450°C 条件下进行烧结1小时,将得到的粉料进行研磨,并再次置于氮气气氛中在 850°C 条件下进行二次烧结4小时,获得具有表面改性的磷酸锰锂复合纳米正极材料,分子式为 $\text{LiMnPO}_4/\text{LiNbO}_3/\text{C}$,核心为 LiMnPO_4 ,包覆核心 LiMnPO_4 的为 LiNbO_3 层,包覆 LiNbO_3 层的为碳层; LiNbO_3 层的含量为5wt%,碳层的含量为2.5%wt。本实施例制备的 $\text{LiMnPO}_4/\text{LiNbO}_3/\text{C}$ 的SEM图如图1所示,由图1可知,复合材料的颗粒细小,分布均匀且没有明显的团聚现象;TEM图如图2所示,由图2所示, LiNbO_3 和无定形碳依次覆盖于 LiMnPO_4 的表面。

[0046] 实施例2

[0047] 称取0.157g草酸铌铵和0.011g氢氧化锂加入到100mL去离子水中,并加入0.32g聚乙烯吡咯烷酮,控制温度在 85°C ,采用电磁搅拌反应2小时,得到溶解完全的铌盐溶液;

[0048] 随后将铌盐溶液降温至 40°C 并加入4g磷酸锰锂纳米颗粒,充分搅拌,使固体颗粒分散完全,反应6小时后,溶液变为凝胶状,将凝胶取出并放置于真空干燥箱,在 80°C 温度条

件下进行烘干,得到LiMnPO₄/含铌络合凝胶复合物;

[0049] 将得到的LiMnPO₄/含铌络合凝胶复合物置于氩气气氛中在300℃条件下烧结3小时,将得到的粉料进行研磨,并再次置于氩气气氛中在650℃条件下二次烧结10小时,获得具有表面改性的磷酸锰锂复合纳米正极材料,分子式为LiMnPO₄/LiNbO₃/C,核心为LiMnPO₄,包覆核心LiMnPO₄的为LiNbO₃层,包覆LiNbO₃层的为碳层;LiNbO₃层的含量为1wt%,碳层的含量为1.6wt%。本实施例制备的磷酸锰锂复合材料的XRD检测如图3所示,图3中包括两组衍射峰,上部的衍射峰为本实施例制备的磷酸锰锂复合材料的衍射峰,下部的衍射峰为磷酸锰锂的标准峰;由图3可知,LiNbO₃的加入没有改变LiMnPO₄的晶体结构,且复合材料结晶性能良好。

[0050] 实施例3

[0051] 称取0.137g五氯化铌和0.033g醋酸锂加入到100mL乙醇中,并加入0.411g的柠檬酸,控制温度在60℃,采用电磁搅拌反应3小时得到溶解完全的铌盐溶液;

[0052] 随后将溶液降温至60℃并加入4g磷酸锰锂纳米颗粒,充分搅拌,使固体颗粒分散完全,反应2小时后,溶液变为凝胶状,将凝胶取出并放置于真空干燥箱,在80℃温度条件下进行烘干,得到LiMnPO₄/含铌络合凝胶复合物;

[0053] 将得到的LiMnPO₄/含铌络合凝胶复合物置于氩气气氛中在250℃条件下进行烧结4小时,将得到的粉料进行研磨,并再次置于氮气气氛中在700℃条件下进行二次烧结6小时,获得具有表面改性的磷酸锰锂复合纳米正极材料,分子式为LiMnPO₄/LiNbO₃/C,核心为LiMnPO₄,包覆核心LiMnPO₄的为LiNbO₃层,包覆LiNbO₃层的为碳层;LiNbO₃层的含量为2wt%,碳层的含量为2wt%。本实施例制备的LiMnPO₄/LiNbO₃/C在2C和5C倍率下的循环图如图4所示,结果表明,复合材料在2C和5C倍率下循环300圈后的容量保持率分别为98.1%和95.3%。

[0054] 实施例4

[0055] 称取0.471g草酸铌铵和0.028g碳酸锂加入到100mL去离子水中,并加入0.471g的乙二胺四乙酸,控制温度在95℃,采用电磁搅拌反应0.5小时得到溶解完全的铌盐溶液;

[0056] 随后将溶液降温至40℃并加入4g磷酸锰锂纳米颗粒,充分搅拌,使固体颗粒分散完全,反应5小时后,溶液变为凝胶状,将凝胶取出并放置于真空干燥箱,在80℃温度条件下进行烘干,得到LiMnPO₄/含铌络合凝胶复合物;

[0057] 将得到的LiMnPO₄/含铌络合凝胶复合物置于氩气气氛中在300℃条件下进行烧结3小时,将得到的粉料进行研磨,并再次置于氩气气氛中在650℃条件下进行二次烧结8小时,获得具有表面改性的磷酸锰锂复合纳米正极材料,分子式为LiMnPO₄/LiNbO₃/C,核心为LiMnPO₄,包覆核心LiMnPO₄的为LiNbO₃层,包覆LiNbO₃层的为碳层;LiNbO₃层的含量为3wt%,碳层的含量为2.1wt%。本实施例制备的LiMnPO₄/LiNbO₃/C在不同倍率下的充放电曲线如图5所示,图示表明,复合材料在0.1C、1C、2C、5C下的容量分别为151.6mAh/g、123.4mAh/g、119.0mAh/g和106.2mAh/g。

[0058] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

[0059] 对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。

对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。

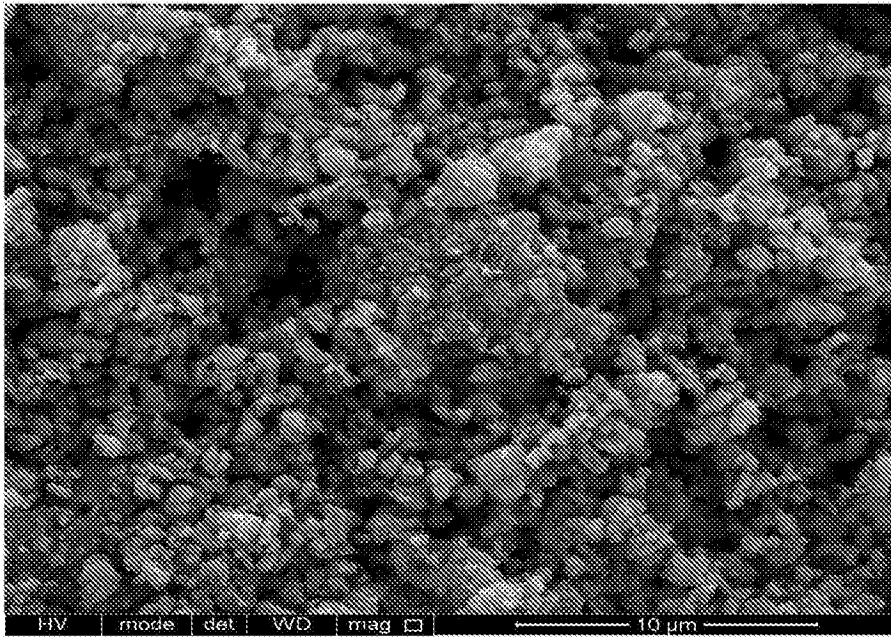


图1

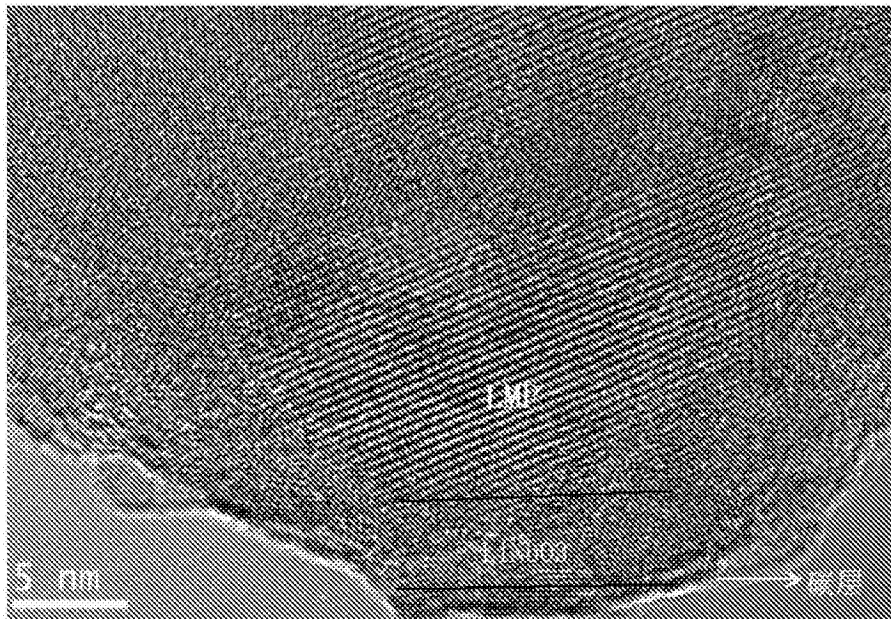


图2

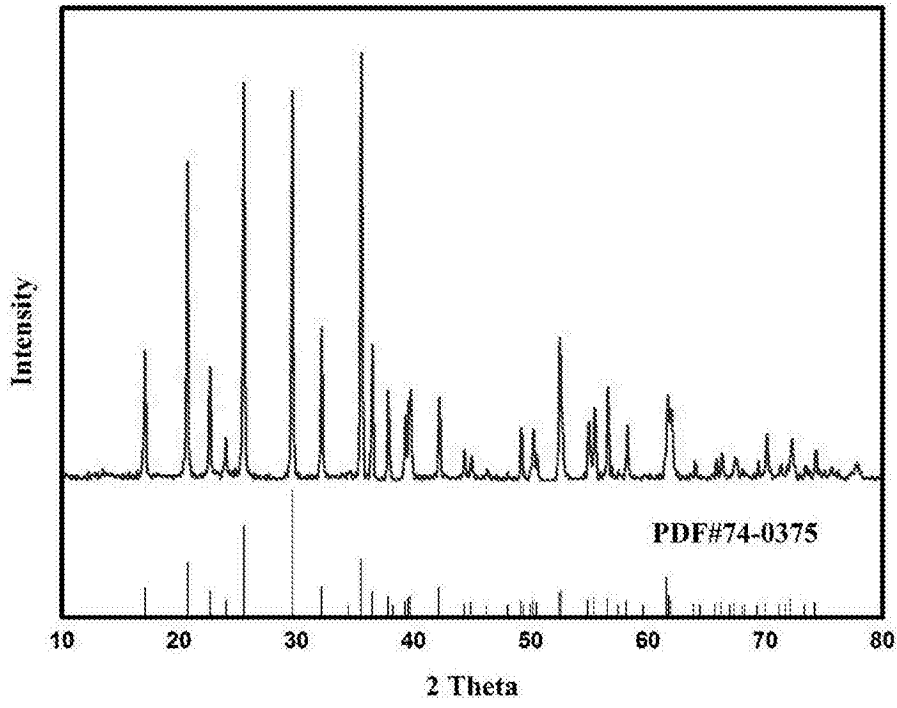


图3

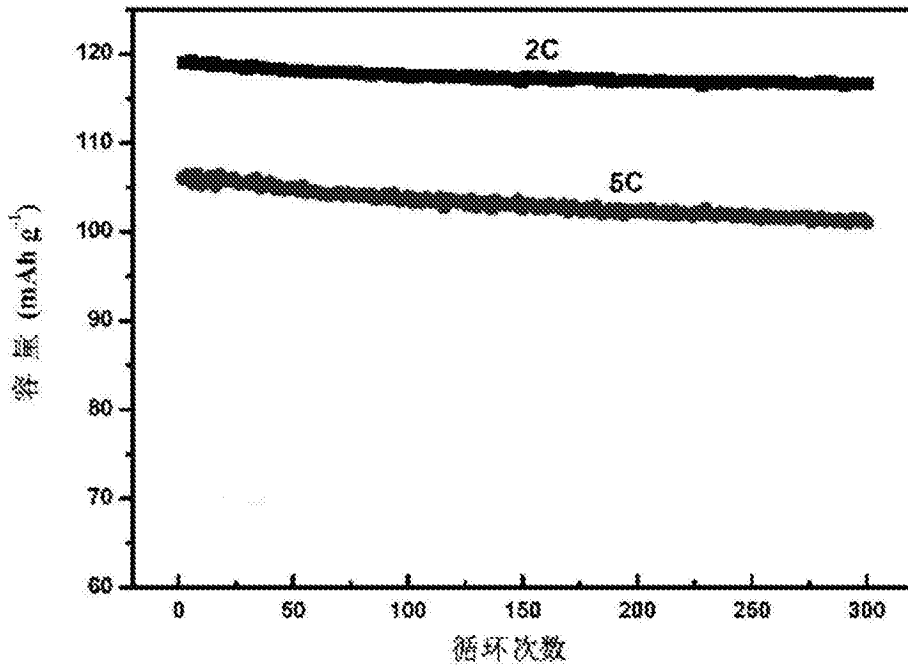


图4

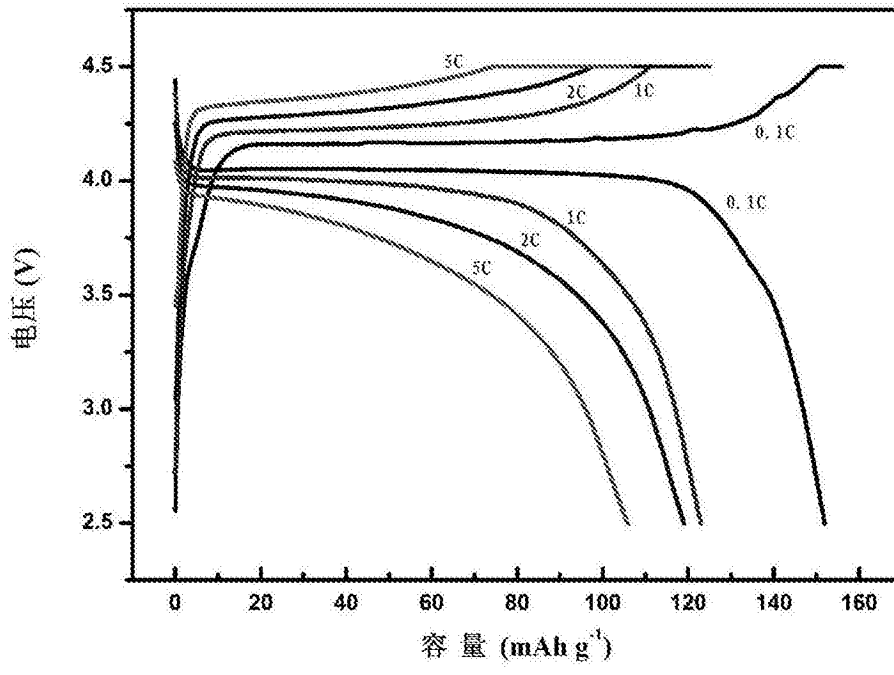


图5