



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112164792 A

(43) 申请公布日 2021.01.01

(21) 申请号 202010912808.2

(22) 申请日 2020.09.03

(71) 申请人 宁波中材科拓新材料科技有限公司

地址 315500 浙江省宁波市奉化区岳林街
道东峰路80号A幢201-7室

(72) 发明人 孙志鹏 齐方亚

(74) 专利代理机构 济南文衡创服知识产权代理
事务所(普通合伙) 37323

代理人 刘真

(51) Int.Cl.

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种MXene包覆镍钴锰三元正极材料的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种MXene包覆镍钴锰三元正极材料的制备方法,制备时首先制备出MXene分散液,MXene的制备是以MAX相为原料,利用酸刻蚀的方法制备出风琴状MXene,借助超声剥离手段将其制备成MXene单片分散液,所制备的MXene分散液基于其表面的含氧官能团,使其带负电荷。利用阳离子表面活性剂处理镍钴锰三元正极材料使三元正极表面带正电荷,利用静电吸附自组装,使MXene片层包覆在镍钴锰三元正极材料的表面。MXene包覆层的存在有效的隔绝了三元正极材料与电解液的直接接触,有效的避免了直接接触副反应的发生。本发明制备方法简单,流程短,步骤易于操作,且材料加工性能与电化学性能优异,降低了电池的阻抗,提高了材料的高倍率性能和循环稳定性。



1. 一种MXene包覆镍钴锰三元正极材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1、包覆液MXene的制备:将MAX相材料和LiF相材料分散在9M盐酸溶液中,在聚四氟乙烯容器中恒温搅拌40~48h,离心、水洗去除反应杂质,将离心沉淀物MXene分散液,超声处理1.5h~2.5h使MXene片层分离,即得到带负电荷的MXene分散液;

S2、NCM三元电极材料的阳离子包覆:将NCM三元电极材料与阳离子表面活性剂分散在极性溶剂溶液中,加热搅拌使溶液完全挥发,将干燥后的固体粉末研磨备用,即得到表面包覆正离子的NCM三元电极材料;

S3、将MXene分散液与步骤S2中得到的三元电极材料混合搅拌12h,离心水洗三次,冷冻干燥,干燥的产物即是MXene包覆三元正极材料。

2. 根据权利要求1所述的一种MXene包覆镍钴锰三元正极材料的制备方法,其特征在于,在所述步骤S1中,所述的MAX相为Ti₃AlC₂和Ti₂AlC中的一种和两种混合物。

3. 根据权利要求1所述的一种MXene包覆镍钴锰三元正极材料的制备方法,其特征在于,在所述步骤S1中,所述MAX相材料和LiF相材料的质量比为1:1~1.5。

4. 根据权利要求1所述的一种MXene包覆镍钴锰三元正极材料的制备方法,其特征在于,在所述步骤S1中,所述超声功率为550W,超声时间为1~2h。

5. 根据权利要求1所述的一种MXene包覆镍钴锰三元正极材料的制备方法,其特征在于,在所述步骤S2中,所述阳离子表面活性剂为硅烷偶联剂KH550、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)中的一种或多种混合物。

6. 根据权利要求1所述的一种MXene包覆镍钴锰三元正极材料的制备方法,其特征在于,在所述步骤S2中,所述三元电极材料与阳离子表面活性剂质量比为1:0.5~2。

7. 根据权利要求1所述的一种MXene包覆镍钴锰三元正极材料的制备方法,其特征在于,在所述步骤S2中,所述极性溶剂是去离子水和无水乙醇中的一种或两种混合物。

8. 根据权利要求1所述的一种MXene包覆镍钴锰三元正极材料的制备方法,其特征在于,在所述步骤S3中,三元镍钴锰正极材料在MXene分散液中的质量占比为5%~10%。

一种MXene包覆镍钴锰三元正极材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池镍钴锰三元正极材料技术领域,尤其设计一种MXene包覆镍钴锰三元正极材料的制备方。

背景技术

[0002] 锂离子电池具有能量密度高,工作电压高,自放电小,无记忆效应,环境友好等特点,被广泛应用于水力、火力、风力和太阳能电站等储能电源系统,以及电动工具、电动自行车、电动摩托车、电动汽车、军事装备、航空航天等多个领域。

[0003] 层状Li-Ni-Co-Mn-O系列材料(简称三元材料)是目前最具有发展前景的正极材料之一,该材料具有比容量高、价格低廉、安全性好、易于合成等优点,是目前商业生最常见的正极材料。三元材料与其他正极材料相比综合性能最具有优势,比钴酸镍价格低,安全性好,比锰酸锂循环性能好,比磷酸铁锂电压高,既可以用于手机、笔记本电脑用小型锂电池,也可用于电动车用大型动力锂电池,市场潜力巨大。虽然这些材料具有很多优点,但仍有许多不足存在。三元材料的循环性能、倍率性能和安全性能方面还存在一些不足,其缺点主要在于Li、Ni混排造成的容量下降以及其在高电压下的循环稳定性下降等问题。目前常常通过离子掺杂和表面包覆的方式来改善三元电极材料的缺点。表面包覆主要利用包覆层能够隔绝三元材料与电解质的直接接触,避免在氧化还原的过程中会引起一些不利的副反应的发生,此外还能够提高材料的导电率,进一步提高材料的电化学性能。表面包覆隔绝三元正极表面与电解质直接接触是有效改善三元正极的电化学性能的有效措施。

[0004] MXene材料作为一种与石墨烯类似的新型具有二维片层状结构的金属碳化物或氮化物,在近些年引起了国内外学者的广泛关注。自从2011年被美国德雷塞尔大学的尤里·高果奇教授(Professor • Yury • Gogotsi)在实验室中成功制备出来后,由于其优异的金属导电性、亲水性,目前被广泛的用于储能电池、超级电容器、催化、降解、传感器等诸多领域。

[0005] MXene是一类材料的总称,是由原料MAX相进行选择刻蚀去除A层原子层,破坏层间的键合作用,在通过插层处理和超声剥离的技术,剥离出但片层厚度的纳米片,并且能稳定存在,即是MXene。在刻蚀过程中引入的F、OH、O等官能团,这些官能团的存在使得MXene具有良好的亲水性。MXene由于其独特的形貌、高的电子导电性和丰富的化学性质,已被证实是一种十分有前途的电极材料。与母相MAX不同,MXene具有可以极性分子或者金属离子自由插入的自由通道,使得其它在高电流密度下具有高的体积电容。此外由于其表面亲水的特性,能够保证其表面与电解质充分接触,接触电阻更小,传输电子的能力更强,因此MXene包覆三元正极能提高电极材料的导电性。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种MXene纳米片包覆镍钴锰三元正极材料的制备方法,在该方案中,首先是制备MXene分散包覆液,该MXene材料其表面含有大量的含氧官能团,使该包覆材料显负电荷性质;其次对三元正极材料进行阳离子包覆,利用阳离子表面活性剂对

三元正极材料进行表面处理,使三元电极材料带有一定的正电荷性质;最后利用正负电荷相吸附,使MXene包覆材料与三元正极材料之间进行自组装,实现MXene纳米片包覆三元正极的制备。该MXene包覆层能够有效的阻隔了三元正极表面和电解质之间的直接接触,有效的抑制两者因直接接触而产生的一些副反应的发生。

[0007] 根据本发明实施例的MXene包覆镍钴锰三元正极材料的制备方,包括如下步骤:

[0008] S1、包覆液MXene的制备:将MAX相材料和LiF相材料分散在9M盐酸溶液中,在聚四氟乙烯容器中恒温搅拌40~48h,离心、水洗去除反应杂质,将离心沉淀物MXene分散液,超声处理一定时间使MXene片层分离,即得到带负电荷的MXene分散液;

[0009] S2、NCM三元电极材料的阳离子包覆:将NCM三元电极材料与阳离子表面活性剂分散在极性溶剂溶液中,加热搅拌使溶液完全挥发,将干燥后的固体粉末研磨备用,即得到表面包覆正离子的NCM三元电极材料;

[0010] S3、将MXene分散液与步骤S2中得到的三元电极材料混合搅拌12h,离心水洗三次,冷冻干燥,干燥的产物即是MXene包覆三元正极材料。

[0011] 根据本发明的一些具体实施例,在所述步骤S1中,所述的MAX相为Ti₃AlC₂和Ti₂AlC中的一种和两种混合物。

[0012] 根据本发明的一些具体实施例,在所述步骤S1中,所述MAX相材料和LiF相材料的质量比为1:1~1.5。

[0013] 根据本发明的一些具体实施例,在所述步骤S1中,所述超声功率为550W,超声时间为1~2h。

[0014] 根据本发明的一些具体实施例,在所述步骤S2中,所述阳离子表面活性剂为硅烷偶联剂KH550、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)中的一种或多种混合物。

[0015] 根据本发明的一些具体实施例,在所述步骤S2中,所述三元电极材料与阳离子表面活性剂质量比为1:0.5~2。

[0016] 根据本发明的一些具体实施例,在所述步骤S2中,所述极性溶剂是去离子水和无水乙醇中的一种或两种混合物。

[0017] 根据本发明的一些具体实施例,在所述步骤S3中,三元镍钴锰正极材料在MXene分散液中的质量占比为5%~10%。

附图说明

[0018] 为了更清楚地说明本发明实施例的技术方案,下面将对实施例中所需要的使用附图作简单说明,应当理解,以下附图仅示出了本发明的某些实施例,因此不应该被看作是对范围的限定,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动成果的前提下,还可以根据这些附图获得其他相关的附图。

[0019] 图1:NCM523吸附MXene沉降现象图;

[0020] 图2:MXene和NCM523颗粒全貌SEM图;

[0021] 图3:MXene和NCM523样品颗粒表面SEM图;

[0022] 图4:MXene和NCM523样品EDS-mapping图;

[0023] 图5:MXene和NCM523充放电倍率图;

[0024] 图6:MXene和NCM523样品0.2C充放电循环寿命图。

具体实施方式

[0025] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0026] 实施案例1

[0027] S1、包覆液MXene的制备:将Ti₃AlC₂ (2g) 和LiF (3g) 分散在40mL的9M盐酸溶液中,在聚四氟乙烯容器中恒温搅拌48h,离心、水洗至pH中性,将离心沉淀物分散在500mL溶液中分,超声处理2h,即得到带负电荷的MXene分散液。

[0028] S2、NCM三元电极材料的阳离子包覆:将NCM523三元电极材料1g与PDDA (聚二甲基二烯丙基氯化铵) 0.5g分散在200ml无水乙醇溶液中,加热搅拌使溶液完全挥发,将干燥后的固体粉末研磨备用,即得到PDDA包覆NCM523三元电极材料。

[0029] S3、将MXene固含量与b得到的PDDA包覆NCM523三元电极材料质量比为5%共混搅拌12h,离心水洗三次,冷冻干燥,干燥的产物即是MXene包覆三元正极材料。

[0030] 在S3过程中MXene与包覆阳离子的NCM523材料在正负电荷的吸附作用下产生沉降效果,现象如图1所示。

[0031] 实施案例2

[0032] S1、包覆液MXene的制备的制备同实施案例1中相同。

[0033] S2、NCM三元电极材料的阳离子包覆:将NCM523三元电极材料1g与CTAB (十六烷基三甲基溴化铵) 0.5g分散在200ml无水乙醇溶液中,加热搅拌使溶液完全挥发,将干燥后的固体粉末研磨备用,即得到CTAB包覆NCM523三元电极材料。

[0034] S3、将MXene固含量与b得到的CTAB包覆NCM523三元电极材料质量比为5%共混搅拌12h,离心水洗三次,冷冻干燥,干燥的产物即是MXene包覆三元正极材料。

[0035] 通过静电吸附的作用,在NCM523三元电极材料表面包覆了一层致密的MXene纳米片结构,能实现三元电极材料表面与电解质溶液直接接触,其SEM图如图2和图3所示。

[0036] 实施案例3

[0037] S1、包覆液MXene的制备的制备同实施案例1中相同。

[0038] S2、NCM三元电极材料的阳离子包覆:将NCM523三元电极材料1g与硅烷偶联剂KH550 0.5g分散在200ml无水乙醇溶液中,加热搅拌使溶液完全挥发,将干燥后的固体粉末研磨备用,即得到硅烷包覆NCM523三元电极材料。

[0039] S3、将MXene固含量与b得到的硅烷包覆NCM523三元电极材料质量比为5%共混搅拌12h,离心水洗三次,冷冻干燥,干燥的产物即是MXene包覆三元正极材料。

[0040] 该实施案例包覆的MXene,在NCM523表面分布均匀,无明显团聚现象,其元素分布图如图4所示,MXene材料的代表性的Ti均匀分布在NCM523球的表面。

[0041] 实施案例4

[0042] S1、包覆液MXene的制备的制备同实施案例1中相同。

[0043] S2、NCM三元电极材料的阳离子包覆:将NCM523三元电极材料1g与硅烷偶联剂

KH550 1g分散在200ml无水乙醇溶液中,加热搅拌使溶液完全挥发,将干燥后的固体粉末研磨备用,即得到硅烷包覆NCM523三元电极材料。

[0044] S3、将MXene固含量与b得到的硅烷包覆NCM523三元电极材料质量比为10%共混搅拌12h,离心水洗三次,冷冻干燥,干燥的产物即是MXene包覆三元正极材料。

[0045] 该实施案例中的MXene包覆三元正极材料进行扣式半电池组装并进行电化学性能测试,以 $1C=200\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 进行测试,其电压区间为 $2.5\text{V}\sim 4.5\text{V}$,对其 $0.1C$ 、 $0.2C$ 、 $0.5C$ 、 $1C$ 、 $2C$ 、 $5C$ 电流条件下测试其充电比容量分别为 $178\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $171\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $151\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $130\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $107\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $47\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 结果如图5所示。其充点电寿命是通过 $0.1C$ 电流下活化两圈后,进行 $0.2C$ 电流下100圈的充放电进行测试的,通过100圈的充放电后,其比容量可以维持在90%,其结果如图6所示。

[0046] 对于本领域技术人员而言,显然本发明不限于上述示范性实施例的细节,而且在不背离本发明的精神或基本特征的情况下,能够以其他的具体形式实现本发明。因此,无论从哪一点来看,均应将实施例看作是示范性的,而且是非限制性的,本发明的范围由所附权利要求要求而不是上述说明限定,因此旨在将落在权利要求的等同要件的含义和范围内的所有变化囊括在本发明内。不应将权利要求中的任何附图标记视为限制所涉及的权利要求。

[0047] 此外,应当理解,虽然本说明书按照实施方式加以描述,但并非每个实施方式仅包含一个独立的技术方案,说明书的这种叙述方式仅仅是为清楚起见,本领域技术人员应当将说明书作为一个整体,各实施例中的技术方案也可以经适当组合,形成本领域技术人员可以理解的其他实施方式。



图1



图2

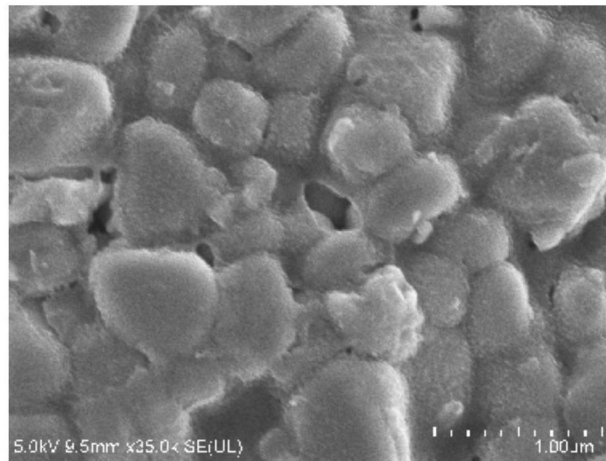


图3

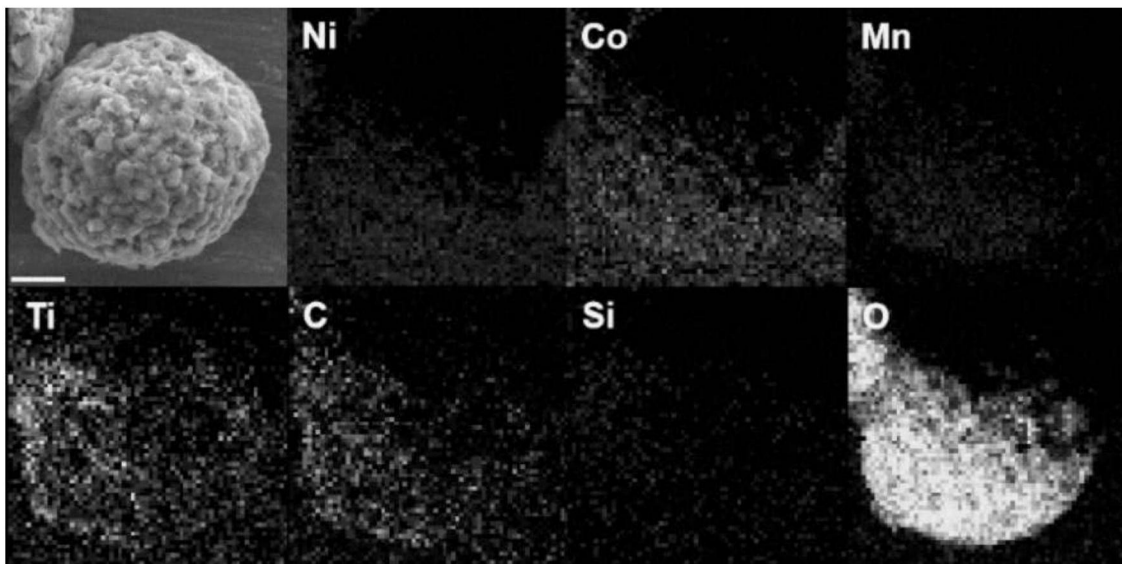


图4

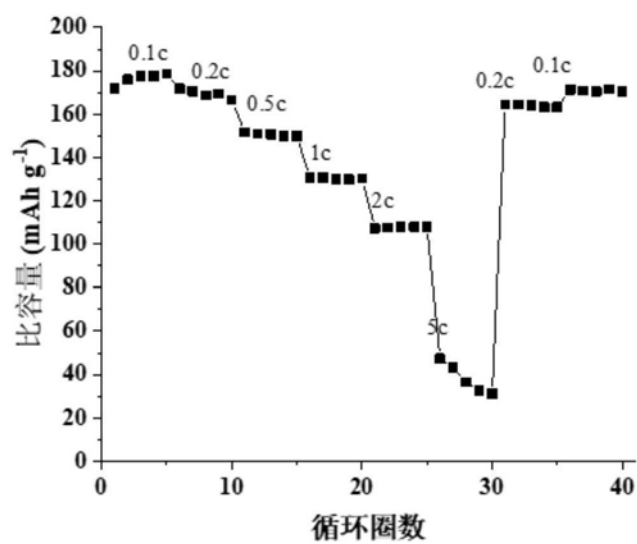


图5

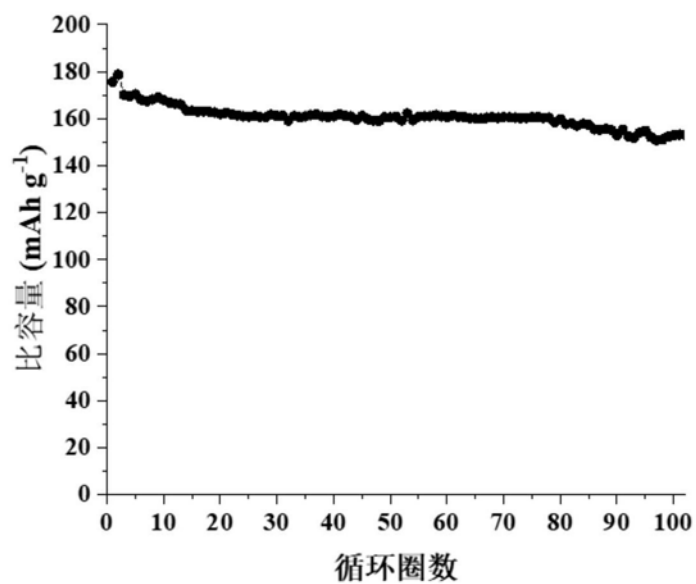


图6