



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107069029 B

(45)授权公告日 2019.11.01

(21)申请号 201710235200.9

H01M 4/525(2010.01)

(22)申请日 2017.04.12

H01M 4/36(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

H01M 10/0525(2010.01)

申请公布号 CN 107069029 A

审查员 林娟

(43)申请公布日 2017.08.18

(73)专利权人 四川国创成电池材料有限公司
地址 620000 四川省眉山市甘眉工业园区
管委会办公室

(72)发明人 王珂 陶诗涌

(74)专利代理机构 荆门市首创专利事务所
42107

代理人 王锋

(51)Int.Cl.

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/58(2010.01)

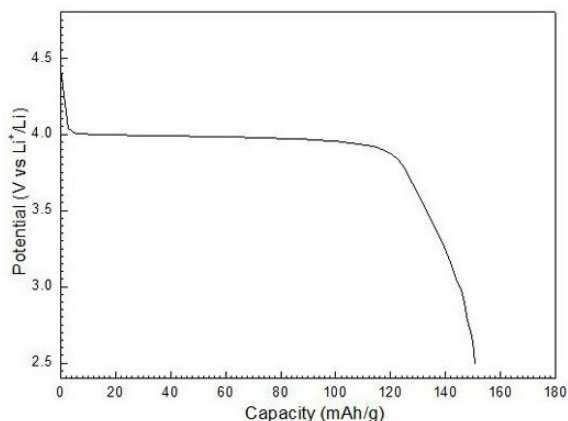
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种锂电池用高电压正极材料及其制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种锂电池用高电压正极材料及其制备方法。其特征在于：该锂电池用高电压正极材料为三相复合材料，主体相为 LiMPO_4 ，其中M为Ni、Co、Mn中的一种或多种，第二相为 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ，第三相为导电碳材料。具体制备工艺为：首先水热制备纳米级别的 $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 盐和 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 盐，其次将纳米 $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ，锂源，碳源按比例称量配比溶于去离子水中球磨混合后喷雾干燥，将干燥后的粉末在 $500^\circ\text{C}\sim 850^\circ\text{C}$ 的惰性气氛中焙烧即可得到纳米级别的磷酸锰锂材料。该制备方法简单，成本低廉，所得的高电压正极材料纯度高，晶体结构完整，颗粒细小均匀，导电性能好，电化学性能优异。



1. 一种锂电池用高电压正极材料的制备方法,其特征在于:该锂电池用高电压正极材料为三相复合材料,主体相为 LiMP_2O_7 ,其中M为Ni、Co、Mn中的一种或多种元素,第二相为 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$,第三相为导电碳材料;该方法包括以下步骤:

a) 将含M的无机盐、含磷酸根的无机盐原料和表面活性剂按M、磷、表面活性剂的化学计量比1:1-1.2:(0.05-0.5)称量配比溶解在去离子水溶液中,同时通过氨水调节溶液的pH值在1~5,在水热反应釜中于 $160^\circ\text{C}\sim 180^\circ\text{C}$ 温度下搅拌反应4-10h后得到纳米级别的 $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 盐;

b) 将含Li化合物,含磷酸根的无机盐原料和表面活性剂按Li、磷、表面活性剂的化学计量比2:1:(0.05-0.5)称量配比溶解在去离子水溶液中,同时通过氨水调节溶液的pH值在1~6,在水热反应釜中于 $160^\circ\text{C}\sim 180^\circ\text{C}$ 温度下搅拌反应4-10h后得到纳米级别的 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 盐;

将步骤a)和b)中所得的 $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、锂源、碳源,按化学计量比1:(0.01-0.05):(1-1.02):(0.01-0.4)的比例称量溶于去离子水中球磨混合均匀后,进行喷雾干燥;

将得到的粉体材料置于惰性气氛保护炉中,在 $500^\circ\text{C}\sim 850^\circ\text{C}$ 温度下焙烧4~8小时,自然冷却得到灰黑色的材料。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于所述的含M的无机盐为硫酸锰、硝酸锰、醋酸锰、草酸锰、硫酸钴、硝酸钴、醋酸钴、草酸钴、硫酸镍、硝酸镍、醋酸镍、草酸镍中的任一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于所述的含磷酸根的无机盐为磷酸、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵或磷酸铵中的任一种。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于所述的表面活性剂为吐温80、吐温60、吐温40、十二烷基硫酸钠、十六烷基硫酸钠、十八烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠中的一种或多种。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于所述的含Li化合物为氢氧化锂、草酸锂、醋酸锂、硝酸锂或碳酸锂中的任一种。

6. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于其碳源为碳氢氧化合物或碳氢化合物,包括聚山梨酯类、可溶性淀粉、酒石酸、聚丙烯、聚乙烯醇中的一种或多种。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于所述 LiMP_2O_7 的一次颗粒尺寸为20-60nm。

一种锂电池用高电压正极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂电池用高电压正极材料及其制备方法,特别涉及一种纳米级别的 LiMPO_4 的合成方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池自上世纪九十年代问世以来发展相当迅速。与常用的铅酸电池、镍镉电池、镍氢电池等电池相比,锂离子电池具有开路电压高、能量密度大、自放电率低、使用寿命长、无污染等独特的优势,应用范围越来越广泛。随着科技的进步,三C电子产品的发展,人们对锂离子电池的性能要求越来越高。开发新一代的高能量密度的锂离子电池也越发迫切。研究人员分别从两个方面着手,开发高电压的正极材料和高容量的负极材料。

[0003] 聚阴离子的 LiMPO_4 (M 为Ni、Co、Mn)材料有着接近170 mAh/g理论比容量,高的充放电电压平台,其中 LiMnPO_4 的对锂电压平台为4.1V。其中 LiCoPO_4 的对锂电压平台为4.8V,其中 LiNiPO_4 的对锂电压平台为5.1V。同时该系列的材料具有材料结构稳定,循环稳定性突出等优点,因此被认为是具有较大前途的锂离子电池的正极材料。

[0004] 但是该系列的材料低的电子电导率(几乎为绝缘体)和低的锂离子扩散系数导致其倍率性能差,从而大大限制它进一步的应用。目前,国内外对提高 LiMPO_4 的倍率性能进行广泛的研究,主要从以下两个方面解决问题:1)采用不同位置的离子掺杂和表面包覆导电相提高 LiMPO_4 的电导率。2)优化制备工艺,采用不同的合成方法如水热法、溶胶凝胶法和微波法等制备颗粒细小的 LiMPO_4 材料,通过减小颗粒尺寸以缩短电子和锂离子的迁移距离,从而提高材料的电导率。

[0005] 通过掺杂、表面包覆导电相及小尺寸化等对 LiMPO_4 进行电化学改性是提高该材料电子电导率和锂离子的迁移率的重要方法,是近年来人们研究的重点。

发明内容

[0006] 本发明的目的是一种锂电池用高电压正极材料及其制备方法,有效地控制 LiMPO_4 材料的粒径和相成分,提高其均匀性和导电性能,改善其电化学性能。该方法制备工艺简单,产物纯度高,电化学性能良好,易于工业化生产。

[0007] 一种锂电池用高电压正极材料及其制备方法,其特征在于该锂电池用高电压正极材料为三相复合材料,主体相为 LiMPO_4 , (其中 M 为Ni、Co、Mn中的一种或多种元素),第二相为 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$,第三相为导电碳材料。其制备包括以下步骤:

[0008] a) 将含 M 的无机盐、含磷酸根的无机盐原料和表面活性剂按 M 、磷、表面活性剂的化学计量比1:1-1.2:(0.05-0.5)称量配比溶解在去离子水溶液中,同时通过氨水调节溶液的pH值在1~5,在水热反应釜中于160℃~180℃温度下搅拌反应4-10h后得到纳米级别的 $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 盐;

[0009] b) 将含Li化合物,含磷酸根的无机盐原料和表面活性剂按Li、磷、表面活性剂的化学计量比2:1:(0.05-0.5)称量配比溶解在去离子水溶液中,同时通过氨水调节溶液的pH值

- 在1~6,在水热反应釜中于160℃~180℃温度下搅拌反应4~10h后得到纳米级别的 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 盐;
- [0010] c) 将步骤a)和b)中所得的 $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、锂源、碳源,按化学计量比1:(0.01-0.05):(1-1.02):(0.01-0.4)的比例称量溶于去离子水中球磨混合均匀后,进行喷雾干燥;
- [0011] d) 将步骤c)得到的粉体材料置于惰性气氛保护炉中,在500℃~850℃温度下焙烧4~8小时,自然冷却得到灰黑色的材料;
- [0012] 其中,M的含义与上述一致。
- [0013] 所述的含M的无机盐为硫酸锰、硝酸锰、醋酸锰、草酸锰、硫酸钴、硝酸钴、醋酸钴、草酸钴、硫酸镍、硝酸镍、醋酸镍、草酸镍中的任一种或多种。
- [0014] 所述的所述的含磷酸根的无机盐为磷酸、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵或磷酸铵中的任一种。
- [0015] 所述的所述的表面活性剂为吐温80、吐温60、吐温40、十二烷基硫酸钠、十六烷基硫酸钠、十八烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠中的一种或多种。
- [0016] 所述的含Li化合物为氢氧化锂、草酸锂、醋酸锂、硝酸锂或碳酸锂中的任一种。
- [0017] 所述的碳源为碳氢氧化合物或碳氢化合物,包括聚山梨酯类、可溶性淀粉、酒石酸、聚丙烯、聚乙烯醇中的一种或多种。
- [0018] 作为优选方案,所述 LiMPO_4 的一次颗粒尺寸为20~60nm。
- [0019] 本发明的优点是:所制备的 LiMPO_4 材料颗粒细小粒径分布均匀,形貌规则,结构稳定,电子电导和离子电导率高,脱嵌锂可逆性良好,倍率性能优异。同时该制备工艺简单,操作容易控制,原料来源广泛,易实现产业化。

附图说明

- [0020] 图1是实施例1的 $\text{LiMnPO}_4/\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ 材料在0.05C倍率下(1C=170mAh/g)的放电曲线,电压范围2.5~4.5V,电解液为1mol/L LiPF_6 的等体积比碳酸乙烯酯(EC)、二甲基碳酸酯(DMC)溶液,测试温度为25℃±0.5℃。

具体实施方式

- [0021] 实施例1
- [0022] 分别以 MnSO_4 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为锰源、磷源,以十二烷基硫酸钠为表面活性剂。按Mn、磷、表面活性剂的化学计量比1:1:0.4称量配比溶解在去离子水溶液中,同时通过氨水调节溶液的pH值为4,在水热反应釜中于160℃温度下搅拌反应6h后得到纳米级别的 $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 盐。
- [0023] 分别以碳酸锂、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为锂源、磷源,以十二烷基硫酸钠为表面活性剂。按Li、磷、表面活性剂的化学计量比2:1:0.5称量配比溶解在去离子水溶液中,同时通过氨水调节溶液的pH值在4,在水热反应釜中于160℃温度下搅拌反应10h后得到纳米级别的 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 盐。
- [0024] 将所得的 $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、锂源碳酸锂、碳源吐温80,按化学计量比1:0.02:1:0.1的比例称量溶于去离子水中球磨混合均匀后,进行喷雾干燥。将喷雾干燥得到的粉体材料置于惰性气氛保护炉中,在650℃温度下焙烧6小时,自然冷却得到灰黑色的 $\text{LiMnPO}_4/\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ 材料。其一次颗粒尺寸为25nm左右。
- [0025] 用实例1所得的 $\text{LiMnPO}_4/\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ 材料按下述方法制成电极。
- [0026] 以有机溶剂1-甲基-2吡咯烷酮(NMP)为溶剂,将制备好的电极材料、导电剂(乙炔

黑)和粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)按质量比70:18:12混合搅拌均匀后,均匀涂在于直径为12mm的铝箔集流体上,在干燥箱中85℃烘干,然后使用压片机压制均匀,制得待测电极片。采用钮扣型模拟电池对所制备的电极片进行电池组装。其中对电极为金属锂片,隔膜为Celgard2325复合膜,电解液为1mol/L的LiPF₆的等体积比碳酸乙烯酯(EC)、二甲基碳酸酯(DMC)溶液,电池组装在充满氩气的手套箱中完成。对所装的电池在2.5~4.5V电压范围间做恒电流充放电测试。其0.05 C倍率下(1C=170 mAh/g)的放电曲线如图1所示。

[0027] 实施例2

[0028] 分别以CoSO₄、NH₄H₂PO₄为钴源、磷源,以十二烷基硫酸钠为表面活性剂。按Co、磷、表面活性剂的化学计量比1:1.02:0.4称量配比溶解在去离子水溶液中,同时通过氨水调节溶液的pH值为5,在水热反应釜中于160℃温度下搅拌反应6h后得到纳米级别的Mn₂P₂O₇盐。

[0029] 分别以碳酸锂、NH₄H₂PO₄为锂源、磷源,以十二烷基硫酸钠为表面活性剂。按Li、磷、表面活性剂的化学计量比2:1:0.5称量配比溶解在去离子水溶液中,同时通过氨水调节溶液的pH值在6,在水热反应釜中于180℃温度下搅拌反应4h后得到纳米级别的Li₄P₂O₇盐。

[0030] 将所得的Co₂P₂O₇、Li₄P₂O₇、锂源碳酸锂、碳源吐温80,按化学计量比1:0.02:1.02:0.1的比例称量溶于去离子水中球磨混合均匀后,进行喷雾干燥。将喷雾干燥得到的粉体材料置于惰性气氛保护炉中,在650℃温度下焙烧6小时,自然冷却得到灰黑色的LiCoPO₄/Li₄P₂O₇/C材料。其一次颗粒尺寸为30nm左右。

[0031] 实施例3

[0032] 分别以NiSO₄、(NH₄)₂HPO₄为镍源、磷源,以十二烷基硫酸钠为表面活性剂。按镍、磷、表面活性剂的化学计量比1:1.02:0.4称量配比溶解在去离子水溶液中,同时通过氨水调节溶液的pH值为5,在水热反应釜中于170℃温度下搅拌反应6h后得到纳米级别的Ni₂P₂O₇盐。

[0033] 分别以碳酸锂、(NH₄)₂HPO₄为锂源、磷源,以十二烷基硫酸钠为表面活性剂。按Li、磷、表面活性剂的化学计量比2:1:0.5称量配比溶解在去离子水溶液中,同时通过氨水调节溶液的pH值在6,在水热反应釜中于180℃温度下搅拌反应4h后得到纳米级别的Li₄P₂O₇盐。

[0034] 将所得的Ni₂P₂O₇、Li₄P₂O₇、锂源氢氧化锂、碳源吐温80,按化学计量比1:0.02:1.01:0.1的比例称量溶于去离子水中球磨混合均匀后,进行喷雾干燥。将喷雾干燥得到的粉体材料置于惰性气氛保护炉中,在650℃温度下焙烧6小时,自然冷却得到灰黑色的LiNiPO₄/Li₄P₂O₇/C材料。其一次颗粒尺寸为40nm左右。

[0035] 实施例4

[0036] 分别以MnSO₄、H₃PO₄为锰源、磷源,以十二烷基硫酸钠为表面活性剂。按Mn、磷、表面活性剂的化学计量比1:1.02:0.4称量配比溶解在去离子水溶液中,同时通过氨水调节溶液的pH值为5,在水热反应釜中于160℃温度下搅拌反应6h后得到纳米级别的Mn₂P₂O₇盐。

[0037] 分别以碳酸锂、NH₄H₂PO₄为锂源、磷源,以十二烷基硫酸钠为表面活性剂。按Li、磷、表面活性剂的化学计量比2:1:0.5称量配比溶解在去离子水溶液中,同时通过氨水调节溶液的pH值在6,在水热反应釜中于180℃温度下搅拌反应4h后得到纳米级别的Li₄P₂O₇盐。

[0038] 将所得的Mn₂P₂O₇、Li₄P₂O₇、锂源碳酸锂、碳源吐温80,按化学计量比1:0.01:1:0.4的比例称量溶于去离子水中球磨混合均匀后,进行喷雾干燥。将喷雾干燥得到的粉体材料置于惰性气氛保护炉中,在650℃温度下焙烧6小时,自然冷却得到灰黑色的LiMnPO₄/

Li₄P₂O₇/C材料。其一次颗粒尺寸为30nm左右。

[0039] 实施例5

[0040] 分别以CoSO₄、NH₄H₂PO₄为钴源、磷源,以十二烷基硫酸钠为表面活性剂。按Co、磷、表面活性剂的化学计量比1:1:0.1称量配比溶解在去离子水溶液中,同时通过氨水调节溶液的pH值为4,在水热反应釜中于180℃温度下搅拌反应6h后得到纳米级别的Co₂P₂O₇盐。

[0041] 分别以碳酸锂、NH₄H₂PO₄为锂源、磷源,以十二烷基硫酸钠为表面活性剂。按Li、磷、表面活性剂的化学计量比2:1:0.05称量配比溶解在去离子水溶液中,同时通过氨水调节溶液的pH值在4,在水热反应釜中于180℃温度下搅拌反应10h后得到纳米级别的Li₄P₂O₇盐。

[0042] 将所得的Co₂P₂O₇、Li₄P₂O₇、锂源醋酸锂、碳源淀粉,按化学计量比1:0.05:1:0.01的比例称量溶于去离子水中球磨混合均匀后,进行喷雾干燥。将喷雾干燥得到的粉体材料置于惰性气氛保护炉中,在650℃温度下焙烧6小时,自然冷却得到灰黑色的LiCoPO₄/Li₄P₂O₇/C材料。其一次颗粒尺寸为60nm左右。

[0043] 实施例6

[0044] 分别以MnSO₄、H₃PO₄为锰源、磷源,以十二烷基硫酸钠为表面活性剂。按Mn、磷、表面活性剂的化学计量比1:1.02:0.4称量配比溶解在去离子水溶液中,同时通过氨水调节溶液的pH值为1,在水热反应釜中于160℃温度下搅拌反应6h后得到纳米级别的Mn₂P₂O₇盐。

[0045] 分别以碳酸锂、NH₄H₂PO₄为锂源、磷源,以十二烷基硫酸钠为表面活性剂。按Li、磷、表面活性剂的化学计量比2:1:0.5称量配比溶解在去离子水溶液中,同时通过氨水调节溶液的pH值在1,在水热反应釜中于180℃温度下搅拌反应4h后得到纳米级别的Li₄P₂O₇盐。

[0046] 将所得的Mn₂P₂O₇、Li₄P₂O₇、锂源碳酸锂、碳源吐温80,按化学计量比1:0.01:1:0.4的比例称量溶于去离子水中球磨混合均匀后,进行喷雾干燥。将喷雾干燥得到的粉体材料置于惰性气氛保护炉中,在650℃温度下焙烧6小时,自然冷却得到灰黑色的LiMnPO₄/Li₄P₂O₇/C材料。其一次颗粒尺寸为30nm左右。

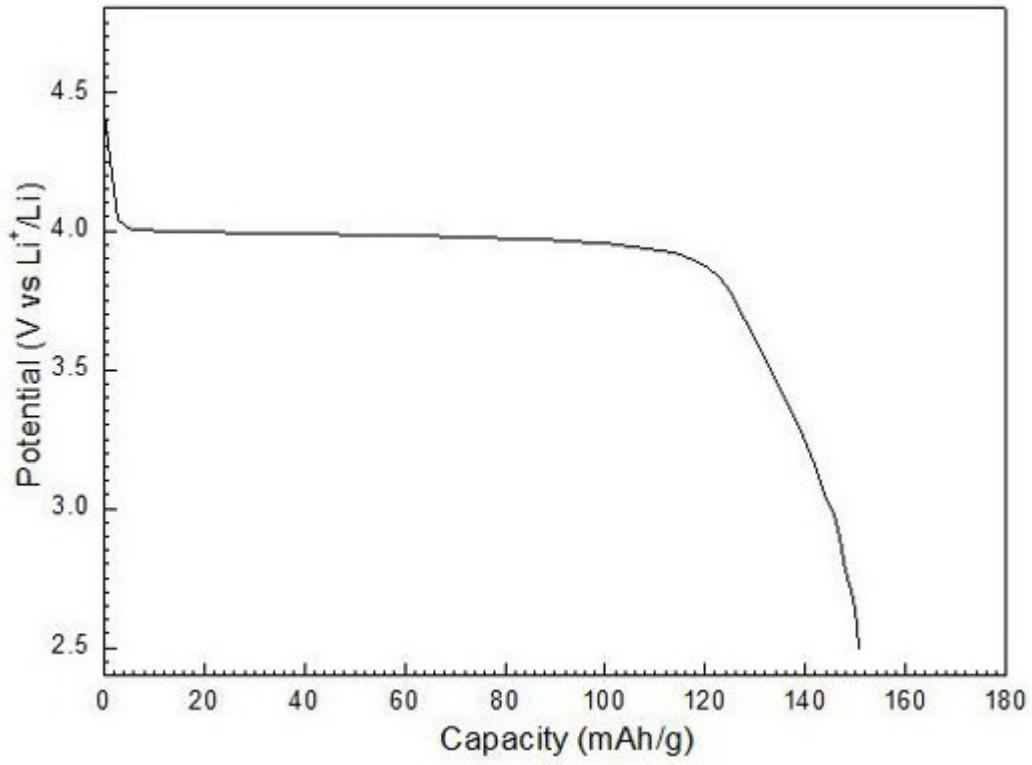


图1