



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104201337 A

(43) 申请公布日 2014. 12. 10

(21) 申请号 201410472621. X

(22) 申请日 2014. 09. 17

(71) 申请人 河北工业大学

地址 300401 天津市北辰区双口镇西平道
5340 号河北工业大学

(72) 发明人 韩恩山 景其鸣 朱令之

(74) 专利代理机构 天津翰林知识产权代理事务
所(普通合伙) 12210

代理人 赵凤英

(51) Int. Cl.

H01M 4/136(2010. 01)

H01M 4/1397(2010. 01)

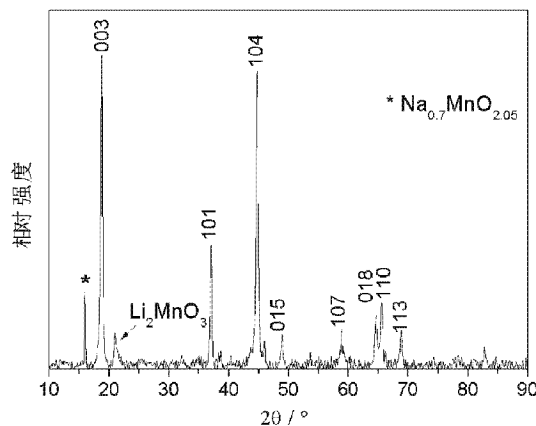
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种锂离子电池用钠掺杂富锂锰基正极材料
及其制备方法

(57) 摘要

本发明为一种锂离子电池用钠掺杂富锂锰基正极材料,该材料为钠盐掺杂的富锂锰基固溶体正极材料,所述的富锂锰基固溶体正极材料的通式为 $x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]_2\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$, 其中 $0.4 \leq x \leq 0.7$, 钠元素掺杂量为锂元素摩尔含量的 1 ~ 10%; 其中所述钠盐为 Na_2CO_3 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 NaNO_3 其中的一种。本发明所提出的锂离子电池用钠掺杂富锂锰基正极材料三元相锰摩尔含量大于 50%, 以高储量、低价格的锰代替钴和镍, 可以降低应用成本。而且与现有技术相比, 本发明提供的钠掺杂可以提高富锂锰基正极材料的放电比容量以及循环稳定性。



1. 一种锂离子电池用钠掺杂富锂锰基正极材料,其特征为该材料为钠盐掺杂的富锂锰基固溶体正极材料,所述的富锂锰基固溶体正极材料的通式为 $x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$,其中 $0.4 \leq x \leq 0.7$,钠元素掺杂量为锂元素摩尔含量的 $1 \sim 10\%$;其中所述钠盐为 Na_2CO_3 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 NaNO_3 中的一种。

2. 如权利要求 1 所述的所述的锂离子电池用钠掺杂富锂锰基正极材料的制备方法,其特征为包括以下步骤:

步骤 1:根据富锂锰基正极材料 $x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 的化学计量比称取可溶性镍盐、可溶性钴盐和可溶性锰盐,用去离子水配成过渡金属盐混合溶液,其中 $0.4 \leq x \leq 0.7$;

步骤 2:在恒温搅拌反应釜内加入步骤 1 所得过渡金属盐溶液体积 $5\sim 10\%$ 的去离子水,用络合剂溶液调节其 pH 值至 $7.0\sim 9.0$ 作为反应底液,而后以恒定滴速加入过渡金属盐混合溶液,同时加入络合剂溶液并调节其滴速使反应溶液的 pH 值保持 $7.0\sim 9.0$,过渡金属盐溶液滴加完毕即完成络合反应得到络合溶液;

步骤 3:在另一恒温搅拌反应釜内加入步骤 2 所得络合溶液体积 $3\sim 5\%$ 的去离子水,用沉淀剂溶液调节其 pH 值至 $7.0\sim 9.0$ 作为反应底液,而后以恒定滴速加入络合溶液,同时加入沉淀剂溶液并调节其滴加速度使反应溶液的 pH 值保持 $7.0\sim 9.0$,络合溶液滴加完毕即完成沉淀反应得到悬浊液;

步骤 4:将步骤 3 所得悬浊液陈化 $10\sim 15\text{h}$ 后过滤,并用去离子水洗涤滤饼,干燥后即得镍钴锰三元复合前驱体;

步骤 5:将步骤 4 所得镍钴锰三元复合前驱体、化学计量比的钠盐及化学计量比为 $101 \sim 103\%$ 的锂盐球磨混合 $4 \sim 6\text{h}$ 后干燥, $400 \sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧 $4 \sim 6\text{ h}$,冷却至室温后研磨 $30 \sim 60\text{ min}$,然后 $800 \sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 $15 \sim 20\text{ h}$,最后得到所述锂离子电池用钠掺杂富锂锰基正极材料。

3. 如权利要求 1 所述的所述的锂离子电池用钠掺杂富锂锰基正极材料的制备方法,其特征为所述步骤 1 中所述可溶过渡金属盐溶液浓度为 $0.5 \sim 2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

4. 如权利要求 1 所述的所述的锂离子电池用钠掺杂富锂锰基正极材料的制备方法,其特征为所述步骤 2 中所述络合剂为氨水,浓度为 $0.5 \sim 2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

5. 如权利要求 1 所述的所述的锂离子电池用钠掺杂富锂锰基正极材料的制备方法,其特征为所述步骤 3 中所述沉淀剂为 Na_2CO_3 ,浓度为 $0.5 \sim 2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

6. 如权利要求 1 所述的所述的锂离子电池用钠掺杂富锂锰基正极材料的制备方法,其特征为所述的可溶性镍盐具体为硫酸镍;所述的可溶性钴盐具体为硫酸钴;所述的可溶性锰盐具体为硫酸锰。

一种锂离子电池用钠掺杂富锂锰基正极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于化学电源锂离子电池正极材料技术领域,涉及一种锂离子电池用钠掺杂富锂锰基正极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池因具有能量密度高、循环寿命长以及环境友好等众多优点,被广泛应用于便携式电子设备,并且在大规模动力电池领域具有较好的应用前景。正极材料作为锂离子电池的核心而受到研究人员的广泛关注。近年来,富锂锰基固溶体材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}, \text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}, \text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}$ 等) 因其高于 $250\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量而成为研究热点。

[0003] 与传统的 LiCoO_2 及 LiFePO_4 材料相比,三元复合材料具有诸多缺陷,比如本身结构所带来的首次不可逆容量高,电导率低所带来的倍率性能不佳,以及高电压充放电带来的循环稳定性差。富锂的目的是稳定材料的结构,避免充放电过程中层状结构向尖晶石结构的转变。此外,提高富锂正极材料中锰含量也有助于稳定材料的结构。而且以高储量、低成本锰元素取代镍和钴元素,也有助于降低材料的成本。

发明内容

[0004] 本发明目的是提供一种钠掺杂的高锰含量富锂锰基正极材料及其制备方法,该材料通过掺杂钠盐的加入以及合适的掺杂比例,以解决现有富锂锰基正极材料循环稳定性差,成本高的问题。

[0005] 本发明的技术方案为:

[0006] 一种锂离子电池用钠掺杂富锂锰基正极材料,该材料为钠盐掺杂的富锂锰基固溶体正极材料,所述的富锂锰基固溶体正极材料的通式为 $x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]_2\text{O}_7 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$, 其中 $0.4 \leq x \leq 0.7$, 钠元素掺杂量为锂元素摩尔含量的 $1 \sim 10\%$;

[0007] 其中所述钠盐为 Na_2CO_3 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 NaNO_3 其中的一种。

[0008] 所述的锂离子电池用钠掺杂富锂锰基正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0009] 步骤 1:根据富锂锰基正极材料 $x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]_2\text{O}_7 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 的化学计量比称取可溶性镍盐、可溶性钴盐和可溶性锰盐,用去离子水配成过渡金属盐混合溶液,其中 $0.4 \leq x \leq 0.7$;

[0010] 步骤 2:在恒温搅拌反应釜内加入步骤 1 所得过渡金属盐溶液体积 $5 \sim 10\%$ 的去离子水,用络合剂溶液调节其 pH 值至 $7.0 \sim 9.0$ 作为反应底液,而后以恒定滴速加入过渡金属盐混合溶液,同时加入络合剂溶液并调节其滴速使反应溶液的 pH 值保持 $7.0 \sim 9.0$,过渡金属盐溶液滴加完毕即完成络合反应得到络合溶液;

[0011] 步骤 3:在另一恒温搅拌反应釜内加入步骤 2 所得络合溶液体积 $3 \sim 5\%$ 的去离子水,用沉淀剂溶液调节其 pH 值至 $7.0 \sim 9.0$ 作为反应底液,而后以恒定滴速加入络合溶液,同时加入沉淀剂溶液并调节其滴加速度使反应溶液的 pH 值保持 $7.0 \sim 9.0$,络合溶液滴加完毕

即完成沉淀反应得到悬浊液；

[0012] 步骤4:将步骤3所得悬浊液陈化10-15h后过滤,并用去离子水洗涤滤饼,干燥后即得镍钴锰三元复合前驱体；

[0013] 步骤5:将步骤4所得镍钴锰三元复合前驱体、化学计量比的钠盐及化学计量比为101~103%的锂盐球磨混合4~6h后干燥,400~500℃预烧4~6h,冷却至室温后研磨30~60min,然后800~900℃保温15~20h,最后得到所述锂离子电池用钠掺杂富锂锰基正极材料。

[0014] 其中所述步骤1中所述可溶过渡金属盐溶液浓度为 $0.5 \sim 2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

[0015] 其中所述步骤2中所述络合剂为氨水,浓度为 $0.5 \sim 2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

[0016] 其中所述步骤3中所述沉淀剂为 Na_2CO_3 ,浓度为 $0.5 \sim 2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

[0017] 所述的可溶性镍盐具体为硫酸镍；

[0018] 所述的可溶性钴盐具体为硫酸钴；

[0019] 所述的可溶性锰盐具体为硫酸锰。

[0020] 本发明具有的优点和积极效果是：

[0021] 本发明所提出的三元相锰摩尔含量大于50%的高锰含量材料,以高储量、低价格的锰代替钴和镍,可以降低应用成本。而且与现有技术相比,本发明提供的钠掺杂可以提高富锂锰基正极材料的放电比容量以及循环稳定性。

[0022] 实施例结果显示,利用本发明所制作的正极材料组装的电池在2.0-4.8V范围内,0.1C首次放电容量高于 $250\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,0.1C循环50次后容量保留率高于95%,达到了现有富锂锰基正极材料电性能水平。

附图说明

[0023] 图1为实施例1制备的钠掺杂富锂锰基正极材料的X-射线衍射(XRD)图；

[0024] 图2为实施例1制备的钠掺杂富锂锰基正极材料的首次充放电曲线(2.0-4.8V, 0.1C)；

[0025] 图3为实施例1制备的钠掺杂富锂锰基正极材料的循环性能图(2.0-4.8V, 0.1C)。

[0026] 以下通过实施例详细阐述本发明内容,提供实施例旨在进一步说明本发明,而不是用于限定本发明的实施范围。

具体实施方式

[0027] 实施例1：

[0028] 本实例制备的钠掺杂富锂锰基正极材料为 $0.5\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot 0.5\text{Li}_{0.84}\text{Na}_{0.16}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ (即 $\text{Li}_{1.09}\text{Na}_{0.08}\text{Ni}_{0.10}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$),具体操作如下：

[0029] 称量0.0150mol硫酸镍、0.0150mol硫酸钴和0.0945mol硫酸锰,用去离子水配制成镍钴锰总浓度为 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液124.50mL。称量0.1370mol碳酸钠,用去离子水配制成 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的沉淀剂溶液。量取含0.7470mol $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的浓氨水用去离子水稀释成 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的络合剂溶液。在60℃恒温的搅拌反应釜中加入10.00mL去离子水,用氨水调节其pH值为8.0作为反应底液。然后以 $0.6\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率滴加过渡金属盐溶液,同时滴加氨水并

调节其加入速率使反应溶液 pH 值保持 8.0, 过渡金属盐溶液滴完得到络合溶液 245.60mL。而后在另一个 60℃ 恒温的搅拌反应釜中加入 10.00mL 去离子水, 用碳酸钠溶液调节其 pH 值为 8.0, 然后以 $0.6\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率滴加络合溶液, 同时滴加碳酸钠溶液并调节其加入速率使反应溶液 pH 值保持 8.0, 络合溶液滴完得到悬浊液。反应结束后陈化 12h, 而后将沉淀物过滤, 并用去离子水洗涤 3 遍, 滤饼在 120℃ 下干燥 24h, 即得球形碳酸盐前驱体, 其理论组成为 $\text{Ni}_{0.10}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.63}(\text{CO}_3)_{0.83}$, 摩尔质量为 96.18g/mol。对干燥的前驱体称重, 得其质量为 12.2630g, 物质的量为 0.1275mol。准确称取 0.0709mol 碳酸锂和 0.0051mol 碳酸钠, 与前驱体一起放入双行星式球磨机内以 $200\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速球磨混合 5h。其中, 碳酸锂过量 2% 以弥补高温煅烧导致的锂损失。球磨分散剂为无水乙醇, 体积为粉料体积 2 倍。球磨得到的浆料在 120℃ 下干燥 12h 得到干燥的粉末。将干燥的粉末在马弗炉中 450℃ 预烧 5h, 冷却至室温后研磨 30min, 再于 800℃ 下保温 20h, 即得到钠掺杂的富锂锰基正极材料。该材料具有典型的层状 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构 (空间群 R-3m), 掺杂的钠元素形成具有 $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_{2.05}$ 结构的新相 $\text{Na}_{0.70}\text{Ni}_{0.120}\text{Co}_{0.120}\text{Mn}_{0.760}\text{O}_{2.05}$ (图 1)。其扣式电池在 0.1C ($1\text{C} = 250\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$) 放电容量为 $280.7\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (图 2)。0.1C 循环 50 次容量保留率为 95.9% (图 3)。

[0030] 实施例 2:

[0031] 本实例制备的钠掺杂富锂锰基正极材料为 $0.4\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]_2\text{O}_7 \cdot 0.6\text{Li}_{0.90}\text{Na}_{0.10}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ (即 $\text{Li}_{1.07}\text{Na}_{0.06}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$), 具体操作如下:

[0032] 准确称量 0.0180mol 硫酸镍、0.0180mol 硫酸钴和 0.0945mol 硫酸锰, 用去离子水配制成镍钴锰总浓度为 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液 65.25mL。准确称量 0.1436mol 碳酸钠, 用去离子水配制成 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的沉淀剂溶液。量取含 0.7830mol $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的浓氨水用去离子水稀释成 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的络合剂溶液。在 60℃ 恒温的搅拌反应釜中加入 10.00mL 去离子水, 用氨水调节其 pH 值为 7.0 作为反应底液。然后以 $0.6\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率滴加过渡金属盐溶液, 同时滴加氨水并调节其加入速率使反应溶液 pH 值保持 7.0, 过渡金属盐溶液滴完得到络合溶液 200.40mL。而后在另一个 60℃ 恒温的搅拌反应釜中加入 10.00mL 去离子水, 用碳酸钠溶液调节其 pH 值为 7.0, 然后以 $0.6\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率滴加络合溶液, 同时滴加碳酸钠溶液并调节其加入速率使反应溶液 pH 值保持 7.0, 络合溶液滴完得到悬浊液。反应结束后陈化 12h, 而后将沉淀物过滤, 并用去离子水洗涤 3 遍, 滤饼在 120℃ 下干燥 24h, 即得球形碳酸盐前驱体, 其理论组成为 $\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.63}(\text{CO}_3)_{0.87}$, 摩尔质量为 100.94g/mol。对干燥的前驱体称重, 得其质量为 12.1128g, 物质的量为 0.1200mol。准确称取 0.0655mol 碳酸锂和 0.0036mol 碳酸钠, 与前驱体一起放入双行星式球磨机内以 $200\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速球磨混合 5h。碳酸锂过量 2% 以弥补高温煅烧导致的锂损失。球磨分散剂为无水乙醇, 体积为粉料体积 2 倍。球磨得到的浆料在 120℃ 下干燥 12h 得到干燥的粉末。将干燥的粉末在马弗炉中 400℃ 预烧 6h, 冷却至室温后研磨 45min, 再于 900℃ 下保温 15h, 即得到钠掺杂的富锂锰基正极材料。其扣式电池 0.1C 放电容量为 $275.0\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。0.1C 循环 50 次容量保留率为 96.3%。

[0033] 实施例 3:

[0034] 本实例制备的钠掺杂富锂锰基正极材料为 $0.7\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]_2\text{O}_7 \cdot 0.3\text{Li}_{0.87}\text{Na}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ (即 $\text{Li}_{1.19}\text{Na}_{0.04}\text{Ni}_{0.06}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$), 具体操作如下:

[0035] 准确称量 0.0090mol 硫酸镍、0.0090mol 硫酸钴和 0.0975mol 硫酸锰, 用去离子水配制成镍钴锰总浓度为 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液 231.00mL。准确称量 0.1238mol 碳酸钠, 用去离

子水配制成 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的沉淀剂溶液。量取含 $0.6750\text{mol} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的浓氨水用去离子水稀释成 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的络合剂溶液。在 60°C 恒温的搅拌反应釜中加入 15.00mL 去离子水，用氨水调节其 pH 值为 9.0 作为反应底液。然后以 $0.6\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率滴加过渡金属盐溶液，同时滴加氨水并调节其加入速率使反应溶液 pH 值保持 9.0，过渡金属盐溶液滴完得到络合溶液 350.00mL 。而后在另一个 60°C 恒温的搅拌反应釜中加入 15.00mL 去离子水，用碳酸钠溶液调节其 pH 值为 9.0，然后以 $0.6\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率滴加络合溶液，同时滴加碳酸钠溶液并调节其加入速率使反应溶液 pH 值保持 9.0，络合溶液滴完得到悬浊液。反应结束后陈化 12h，而后将沉淀物过滤，并用去离子水洗涤 3 遍，滤饼在 120°C 下干燥 24h，即得球形碳酸盐前驱体，其理论组成为 $\text{Ni}_{0.06}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.65}(\text{CO}_3)_{0.77}$ ，摩尔质量为 $88.98\text{g}/\text{mol}$ 。对干燥的前驱体称重，得其质量为 11.0780g ，物质的量为 0.1245mol 。准确称取 0.0756mol 碳酸锂和 0.0025mol 碳酸钠，与前驱体一起放入双行星式球磨机内以 $200\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速球磨混合 5h。碳酸锂过量 2% 以弥补高温煅烧导致的锂损失。球磨分散剂为无水乙醇，体积为粉料体积 2 倍。球磨得到的浆料在 120°C 下干燥 12h 得到干燥的粉末。将干燥的粉末在马弗炉中 500°C 预烧 4h，冷却至室温后研磨 60min，再于 850°C 下保温 18h，即得到钠掺杂的富锂锰基正极材料。其扣式电池 0.1C 放电容量为 $270.8\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。 0.1C 循环 50 次容量保留率为 95.4%。

[0036] 本发明未尽事宜为公知技术。

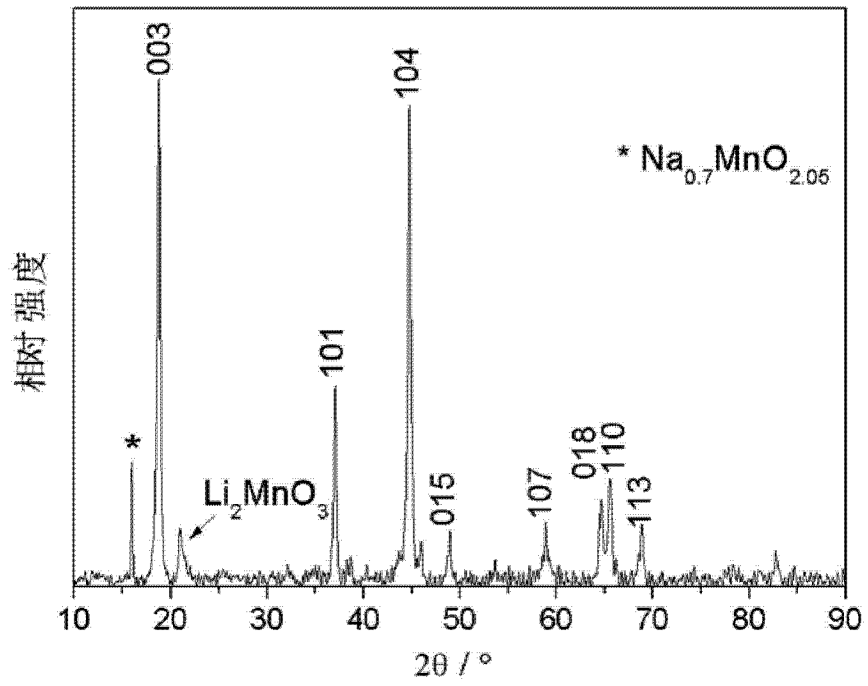


图 1

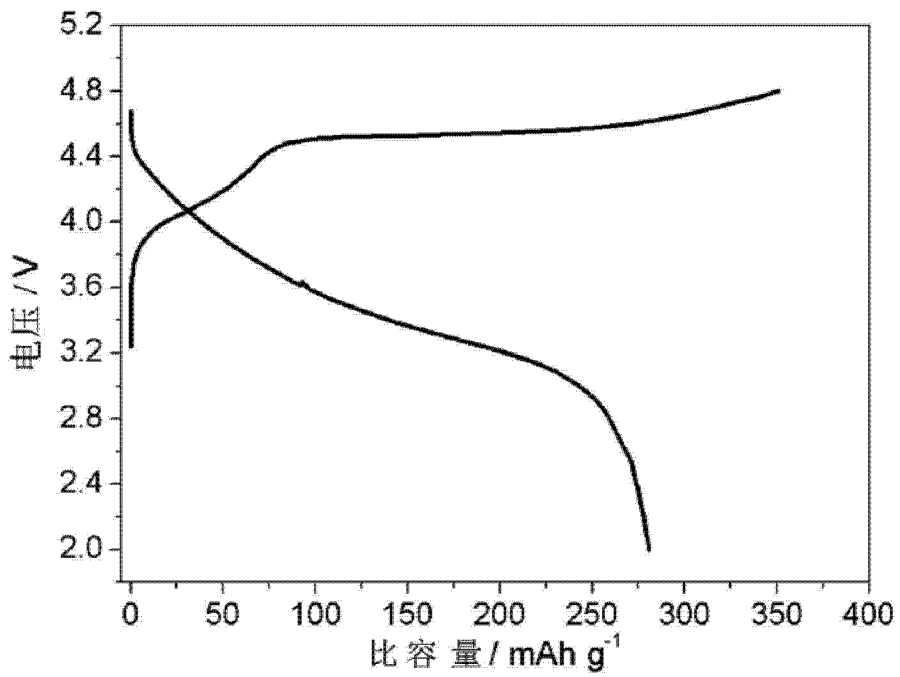


图 2

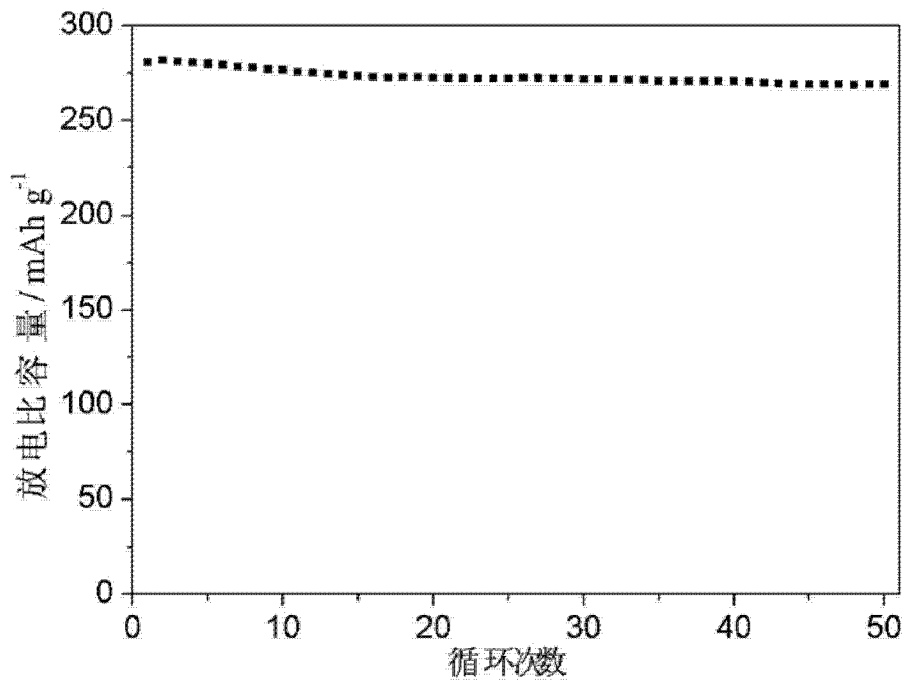


图 3