



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106910890 B

(45)授权公告日 2019.07.12

(21)申请号 201710124148.X

(22)申请日 2017.03.03

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106910890 A

(43)申请公布日 2017.06.30

(73)专利权人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

(72)发明人 韦伟峰 丁正平 张大同 冯伊铭
陈立宝

(74)专利代理机构 长沙市融智专利事务所(普通合伙) 43114

代理人 颜勇

(51)Int.Cl.

H01M 4/58(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

C01B 33/20(2006.01)

B82Y 30/00(2011.01)

B82Y 40/00(2011.01)

(56)对比文件

CN 105206814 A,2015.12.30,

CN 105895883 A,2016.08.24,

CN 103493264 A,2014.01.01,

CN 104124436 A,2014.10.29,

N. G. Hörmann · A. Groß等.Stability, composition and properties of Li₂FeSiO₄ surfaces studied by DFT.《J Solid State Electrochem》.2014,第18卷(第5期),第1401-1413页.

审查员 冯婷

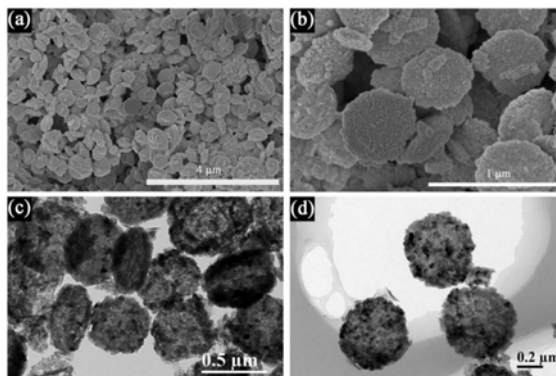
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种(001)晶面暴露的纳米硅酸盐材料及制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种(001)晶面暴露的纳米硅酸盐材料,材料粉体粒径为纳米级,正交晶系,在高分辨透射电子显微镜下显示有带轴斑点。其制备方法是将锂盐与硅源加入至有机介质溶剂1,得到溶液1;将金属M的盐加入到有机介质溶剂2, M为Fe、Mn或Co中的一种,得到溶液2;将溶液2滴加到溶液1中再将混合溶液于2-10Mpa压力,150~250℃温度下反应6-120小时,经后处理得到(001)晶面暴露的硅酸盐材料。本发明的材料由于(001)晶面暴露,材料中锂离子实现了快速迁移,使得本发明的材料在用于锂离子电池正极材料时,其电化学性能优良。另外本发明该方法可重复性高,制备工艺简单。



1. 一种制备 (001) 晶面暴露的硅酸盐材料的方法, 其特征在于: 包括以下步骤,

(I) 在 20~60℃ 温度下, 将锂盐加入至有机介质溶剂 1 中至锂盐完全溶解后, 加入碱性无机物, 使体系中的 pH 值为 10~14, 再向体系中加入一定量的可提供硅源的化合物, 至其完全溶解, 体系中锂盐与硅元素的摩尔比为 2-8:1, 得到溶液 1; 将金属 M 的二价盐加入到有机介质溶剂 2, M 为 Fe、Mn 或 Co 中的一种, 至金属 M 的二价盐完全溶解, 得到溶液 2; 所述碱性无机物为碱金属氢氧化物或氨水中的一种或两种以上的混合物;

(II) 将溶液 2 滴加到溶液 1 中, 得到的混合溶液中金属 M 与硅元素的摩尔比为 1:1, pH 值为 10~14, 随后混合溶液于 2~10Mpa 压力, 120~250℃ 温度下反应 6~120 小时, 经后处理得到 (001) 晶面暴露的硅酸盐材料。

2. 如权利要求 1 所述的一种制备 (001) 晶面暴露的硅酸盐材料的方法, 其特征在于: 所述有机介质溶剂 1 和有机介质溶剂 2 是相同溶剂。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的一种制备 (001) 晶面暴露的硅酸盐材料的方法, 其特征在于: 所述的有机介质溶剂 1 或 2 为甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇、正戊醇、正己醇、丙三醇、乙二醇、一缩二乙二醇、二缩三乙二醇、三缩四乙二醇、戊乙二醇或聚乙二醇中的一种或多种。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的一种制备 (001) 晶面暴露的硅酸盐材料的方法, 所述的提供硅源的化合物为硅酸碱金属盐、硅酸、硅酸四乙酯或硅酸异丙酯中的一种。

一种(001)晶面暴露的纳米硅酸盐材料及制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种硅酸盐材料及制备方法,特别涉及一种(001)晶面暴露的硅酸盐材料及制备方法。

背景技术

[0002] 硅酸盐系正极材料 Li_2MSiO_4 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$) 作为一种新型的聚阴离子材料,具有原料来源广泛、结构稳定、环境友好的优点,然而这种聚阴离子材料存在电子电导率低和离子扩散率低两个缺点,严重制约了其电化学性能,普遍难以达到一个锂离子的可逆脱嵌。可通过减小颗粒尺寸、离子掺杂改性以及碳包覆进行改性。目前普遍采用减小颗粒尺寸和碳包覆的方法来提高电化学性能。 Li_2MSiO_4 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$) 的制备方法有高温固相法、溶胶-凝胶法和水热法等。

[0003] 在文献Electrochem. Commun., 7 (2005) 156-160中首次公开了高温固相合成的方法,采用 Li_2SiO_3 和 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作为原料,先在丙酮中分散混合,加入10%碳凝胶,蒸干后在 CO/CO_2 还原性气氛下,经750℃煅烧24h后得到 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 复合材料,0.1C倍率下放电比容量保持在 140mAhg^{-1} 。高温固相合成法制备工艺简单,但是需要高温处理,并且颗粒不均匀且较大,得到材料的电化学性能较差。相比于传统的高温固相法,溶胶凝胶法合成的颗粒均匀,粒径较小。文献Journal of Materials Chemistry, 20 (2010) 7340采用类似溶胶凝胶法原位合成了 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 复合物,放电比容量达到 180mAhg^{-1} ,实现了常温下超过一个锂离子的脱嵌反应,并且具有良好的倍率性能。水热法可以控制样品的晶型和粒径,具有物相均一、条件温和的优点。文献Chem. Mater. 25 (2013) 1024-1031公开了采用水热法,以介孔二氧化硅、氢氧化锂、氯化钴为原料,以水为溶剂,合成了小球状 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$,经电化学测试,0.033C下可逆放电比容量为 33mAhg^{-1} 。采用上述方法制备的硅酸盐系材料用于锂离子电池正极材料具有很大的优越性,但是也存在电子电导率低和离子扩散率低两个缺点,即使在小电流下进行充放电,锂离子在固相中的扩散速度也非常慢,这使得这种材料的电化学性能表现较差,严重阻碍了该材料的产业化进程。

发明内容

[0004] 本发明旨在提供一种电化学性能优良的(001)晶面暴露的纳米硅酸盐系材料,并且提供一种制备该材料的新的制备方法。本发明采用以下方案:

[0005] 一种(001)晶面暴露的纳米硅酸盐材料,化学通式为 Li_2MSiO_4 ,M为金属元素Fe、Mn或Co的一种,正交晶系,材料在高分辨透射电子显微镜下显示有[001]带轴斑点,本专利中的这种[001]带轴斑点是指材料在透射电子显微镜下得到的高分辨电镜图片进行傅里叶转换后,再对经傅里叶转换后的图片中的衍射点标定,标定结果为[001]带轴, (J AM CHEM SOC, 130 (2008) 13212-13213)。材料粉体粒径为纳米级,自几十纳米至几百纳米。

[0006] 一种制备上述(001)晶面暴露的硅酸盐材料的方法,包括以下步骤:

[0007] (I) 在20~60℃温度下,将锂盐加入至有机介质溶剂1中至锂盐完全溶解后,加入

碱性无机物,使体系中的pH值为10~14,再向体系中加入一定量的可提供硅源的化合物,至其完全溶解,体系中锂盐与硅元素的摩尔比为2~8:1,得到溶液1;将金属M的盐加入到有机介质溶剂2,M为Fe、Mn或Co中的一种,至金属M的盐完全溶解,得到溶液2;所述碱性无机物为碱金属氢氧化物或氨水中的一种或两种以上的混合物;

[0008] (II)将溶液2滴加到溶液1中,得到的混合溶液中金属M与硅元素的摩尔比为1:1,pH值为10~14,随后混合溶液于2-10Mpa压力,150~250℃温度下反应6-120小时,经后处理得到(001)晶面暴露的硅酸盐材料。所述的后处理一般指离心分离——洗涤——干燥,洗涤通常是用去离子水将产物洗涤至pH=7,干燥通常是将水洗后产物在60-120℃烘干。

[0009] 有机介质溶剂1或2为甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇、正戊醇、正己醇、丙三醇、乙二醇、一缩二乙二醇、二缩三乙二醇、三缩四乙二醇、戊乙二醇或聚乙二醇中的一种或多种,并且当有机介质溶剂1和有机介质溶剂2是相同溶剂时,方法更佳。

[0010] 提供硅源的化合物为硅酸碱金属盐、硅酸、硅酸四乙酯或硅酸异丙酯中的一种为宜。

[0011] 制备方法中锂盐为氢氧化锂、醋酸锂、硝酸锂或硫酸锂中的一种;二价锰盐选自硝酸锰、硫酸锰、氯化锰或醋酸锰中的一种;二价铁盐选自硝酸亚铁、硫酸亚铁、氯化亚铁或醋酸亚铁中的一种;二价钴盐选自硝酸钴、硫酸铁、氯化钴、醋酸钴或草酸钴中的一种。

[0012] 与现有技术相比,采用本发明制备得到的这种(001)晶面暴露的 Li_2MSiO_4 (M为Fe、Mn或Co的一种或多种),是空心纳米球/纳米颗粒结构,形貌均一,结晶度好。理论计算研究表明,硅酸盐系材料中,锂离子主要在(001)晶面进行快速迁移,如能制备得到(001)晶面暴露的硅酸盐材料,使得锂离子在此晶面快速迁移,大大提高材料的电化学性能;此外,纳米级的材料也能缩短锂离子的扩散距离,增加电解质和电极之间的接触面积进而增加反应活性区域,从而提高材料的倍率性能。采用本发明制备得到的材料为纳米晶粒,同时暴露了(001)活性晶面,材料中锂离子实现了快速迁移,使得本发明的材料在用于锂离子电池正极材料时,其电化学性能优良。另外本发明该方法可重复性高,制备工艺简单。

附图说明

[0013] 图1实施例1材料的扫描电镜图

[0014] 图2实施例1材料的射线衍射图谱

[0015] 图3实施例1材料的高分辨透射电镜图

[0016] 图4实施例1材料的高分辨透射电镜图中三个区域经FFT转换后的衍射图

具体实施方式

[0017] 实施例1

[0018] (I)室温条件下,称取40mmol的LiOH溶解于40mL乙二醇中,向其中加入5mmol NaOH,使pH值为10,随后再加入10mmol硅酸四乙酯,搅拌30分钟,至硅酸四乙酯完全溶解得到溶液1,其中Li与Si的摩尔比为4:1;将10mmol $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解于20mL乙二醇中,得到溶液2;

[0019] (II)将第一步制备的溶液2滴加到溶液1中,保持体系的pH值为10,随后混合溶液于4Mpa压力,200℃温度下反应24小时,随后自然冷却至室温;之后经离心分离,再将产物用

水离心洗涤多次至洗涤后的溶剂呈中性,再将固体产物于120℃烘干,得到 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 锂离子正极材料。

[0020] 实施例2

[0021] 将实施例1所制得的材料进行扫描电镜、X射线衍射检测、和高分辨透射电镜测试。从扫描电镜图(图1)中可看到,材料形貌和尺寸均一,为400–600nm的空心纳米扁球,主要由多个纳米小晶粒组装形成。从X射线衍射图谱(图2)中可知材料为正交晶系,属于 $\text{Pmn}2_1$ 结构。图3为材料的高分辨透射电镜图,从图中可以看到三个晶粒,对这三个区域进行傅里叶转换(FFT)得到图4所示的三张衍射图片a、b、c,对图片中的衍射点进行标定,可以发现这些晶粒,标定结果为[001]带轴,呈现出(001)晶面暴露的特征。

[0022] 实施例3

[0023] 采用实施例1所制备的(001)晶面暴露的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料作正极,按现有方法组装成锂离子电池进行测试,在0.2C($1\text{C}=160\text{mAhg}^{-1}$)的电流密度下,首次放电比容量高达 302mAhg^{-1} ,实现了接近两个锂离子的脱嵌,5圈循环后,容量仍能保持为 300mAhg^{-1} ;在0.2C、0.5C、1C、2C、4C、6C、8C倍率下($1\text{C}=160\text{mAhg}^{-1}$),放电比容量分别为:302、281.6、262.1、231.5、188.2、157.5、135.5 mAhg^{-1} ,经多个不同倍率循环35圈后,回到0.2C,其放电比容量仍能保持为 301.5mAhg^{-1} 。

[0024] 对比材料1是采用如文献Rsc. Adv., 2 (2012) 6994中所公开的,使用 Li_2CO_3 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 SiO_2 为原料,加入葡萄糖为碳源,采用高温固相合成法合成了 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 复合材料。将该材料如实施例1材料相同条件下作为正极,组装成锂离子电池进行测试,在0.1C的电流密度下,放电比容量仅 141mAhg^{-1} ,0.5C倍率下循环50圈,放电比容量仅能保持在 100mAhg^{-1} 左右。对比材料2是,采用如文献J. Alloy. Comp., 511 (2012) 101–106中所公开的,采用溶胶凝胶法合成 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 复合材料,该材料如实施例1材料相同条件下作为正极,组装成锂离子电池进行测试,在0.1C倍率下,放电比容量为 125mAhg^{-1} ;1C倍率下,放电比容量为 80mAhg^{-1} 。

[0025] 相比于文献中合成方法得到的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 复合材料,采用实施例1合成得到的(001)晶面暴露的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 锂离子正极材料具有更优异的电化学性能。

[0026] 实施例4

[0027] (I) 称取45mmol的 LiOH ,于40℃条件下溶解于60mL乙二醇中,向其中加入5mmol KOH ,使pH值为12,随后再加入10mmol硅酸四乙酯,搅拌30分钟,至硅酸四乙酯完全溶解得到溶液1,其中Li与Si的摩尔比为4.5:1;将10mmol $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解于30mL乙二醇中,得到溶液2;

[0028] (II) 将第一步制备的溶液2滴加到溶液1中,保持体系的pH值为12,随后混合溶液于5Mpa压力,220℃温度下反应24小时,随后自然冷却至室温;之后经离心分离,再将产物用水离心洗涤多次至洗涤后的溶剂呈中性,再将固体产物于100℃烘干,得到 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 锂离子正极材料。

[0029] 上述方法制备的材料经XRD分析,所得的 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 材料为正交晶系,属于 $\text{Pmn}2_1$ 结构。从其扫描电镜可以发现,材料形貌和尺寸均一,为20–40nm的长方形纳米片结构。在其高分辨透射电子显微图,选择一个区域进行傅里叶转换(FFT),对图片中的衍射点进行标定,标定结果为[001]带轴,呈现出(001)晶面暴露的特征。

[0030] 采用上述方法制得的 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 材料作正极,按现有方法将组装成锂离子电池进行测试,结果显示,在0.1C的电流密度下,放电比容量高达 256mAhg^{-1} ,实现了1.6个锂离子的嵌入脱出反应。1C倍率下,首次放电比容量为 180mAhg^{-1} ,循环40次后仍然具有 150mAhg^{-1} 。而作为对比材料3,如文献Journal of Physics D:Applied Physics,44 (2011) 152001.中所公开的采用水热法-高温处理合成 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 复合材料,其在较低电流密度(0.05C)下,其放电比容量仍然只有 100mAhg^{-1} ;而作为对比材料4,如Ceram.Int.,40 (2014) 9413-9418文献中所公开的用溶胶凝胶法合成了 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 复合材料,0.05C低倍率下,放电比容量为 113mAhg^{-1} 。从对比结果可以发现,相比于其他方法,采用上述方法制备得到的 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 锂离子正极材料,在高倍率(1C)下就能达到 180mAhg^{-1} ,具有良好的电化学性能。

[0031] 实施例5

[0032] (I) 称取22.5mmol的 LiOH 于40℃条件下溶解于80mL乙二醇中,向其中加入7.5mmol KOH ,使pH值为14,随后再加入7.5mmol硅酸四乙酯,搅拌30分钟,至硅酸四乙酯完全溶解得到溶液1,其中Li与Si的摩尔比为3:1;将7.5mmol $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于40mL乙二醇中,得到溶液2;

[0033] (II) 将第一步制备的溶液2滴加到溶液1中,保持体系的pH值为14,随后混合溶液于3.5Mpa压力,190℃温度下反应48小时,随后自然冷却至室温;之后经离心分离,再将产物用水离心洗涤多次至洗涤后的溶剂呈中性,再将固体产物于60℃烘干,得到 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 锂离子正极材料。

[0034] 上述方法制备的材料经XRD分析,所得的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料为正交晶系,属于 $\text{Pmn}2_1$ 结构。在其高分辨透射电子显微图,选择一个区域进行傅里叶转换(FFT),对图片中的衍射点进行标定,标定结果为[001]带轴,呈现出(001)晶面暴露的特征。

[0035] 实施例6

[0036] (I) 称取60mmol的醋酸锂于60℃条件下溶解于100mL正丙醇中,向其中加入10mmol NaOH ,使pH值为13,随后再加入15mmol硅酸异丙酯,搅拌30分钟,至硅酸异丙酯完全溶解得到溶液1,其中Li与Si的摩尔比为4:1;将15mmol $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解于50mL正丙醇中,得到溶液2;

[0037] (II) 将第一步制备的溶液2滴加到溶液1中,保持体系的pH值为13,随后混合溶液于6Mpa压力,220℃温度下反应24小时,随后自然冷却至室温;之后经离心分离,再将产物用水离心洗涤多次至洗涤后的溶剂呈中性,再将固体产物于100℃烘干,得到 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 锂离子正极材料。

[0038] 上述方法制备的材料经XRD分析,所得的 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 材料为正交晶系,属于 $\text{Pmn}2_1$ 结构。在其高分辨透射电子显微图,选择一个区域进行傅里叶转换(FFT),对图片中的衍射点进行标定,标定结果为[001]带轴,呈现出(001)晶面暴露的特征。

[0039] 实施例7

[0040] (I) 称取20mmol的硝酸锂于30℃条件下溶解于50mL二缩三乙二醇中,向其中加入20mmol NaOH ,使pH值为12,随后再加入10mmol硅酸钠,搅拌30分钟,至硅酸钠完全溶解得到溶液1,其中Li与Si的摩尔比为2:1;将10mmol $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解于25mL二缩三乙二醇中,得到溶液2;

[0041] (II) 将第一步制备的溶液2滴加到溶液1中,保持体系的pH值为10,随后混合溶液

于8Mpa压力,150℃温度下反应100小时,随后自然冷却至室温;之后经离心分离,再将产物用水离心洗涤多次至洗涤后的溶剂呈中性,再将固体产物于120℃烘干,得到 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 锂离子正极材料。

[0042] 上述方法制备的材料经XRD分析,所得的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料为正交晶系,属于 $\text{Pmn}2_1$ 结构。在其高分辨透射电子显微图,选择一个区域进行傅里叶转换(FFT),对图片中的衍射点进行标定,标定结果为[001]带轴,呈现出(001)晶面暴露的特征。

[0043] 实施例8

[0044] (I) 室温条件下,称取30mmol的 LiOH 溶解于50mL聚乙二醇中,向其中加入10mmol KOH ,使pH值为13,随后再加入10mmol硅酸四乙酯,搅拌30分钟,至硅酸四乙酯完全溶解得到溶液1,其中Li与Si的摩尔比为3:1;将10mmol $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于25mL乙二醇中,得到溶液2;

[0045] (II) 将第一步制备的溶液2滴加到溶液1中,保持体系的pH值为13,随后混合溶液于9.5Mpa压力,250℃温度下反应6小时,随后自然冷却至室温;之后经离心分离,再将产物用水离心洗涤多次至洗涤后的溶剂呈中性,再将固体产物于60℃烘干,得到 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 锂离子正极材料。

[0046] 上述方法制备的材料经XRD分析,所得的 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 材料为正交晶系,属于 $\text{Pmn}2_1$ 结构。在其高分辨透射电子显微图,选择一个区域进行傅里叶转换(FFT),对图片中的衍射点进行标定,标定结果为[001]带轴,呈现出(001)晶面暴露的特征。

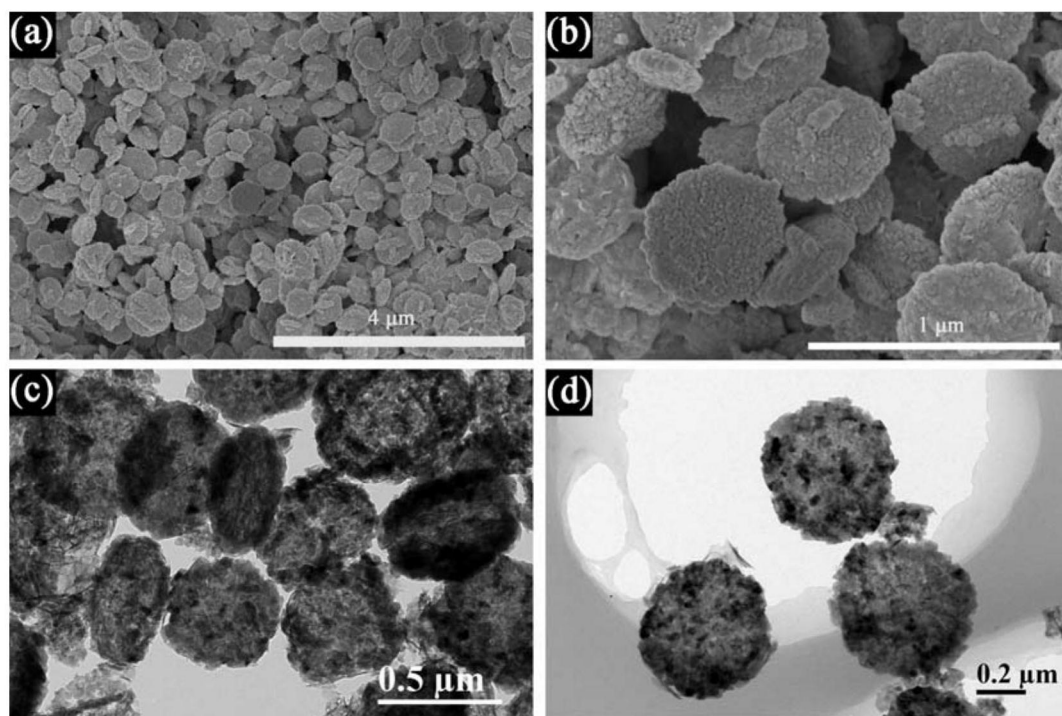


图1

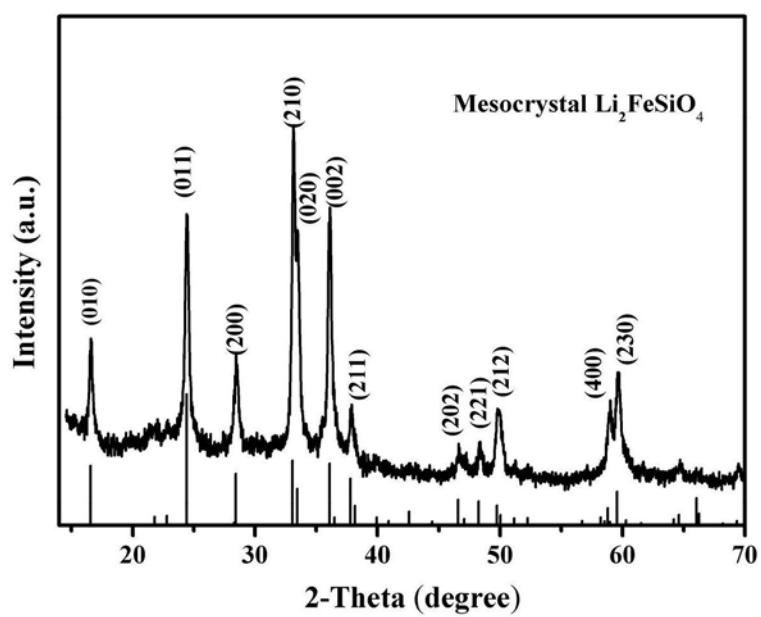


图2

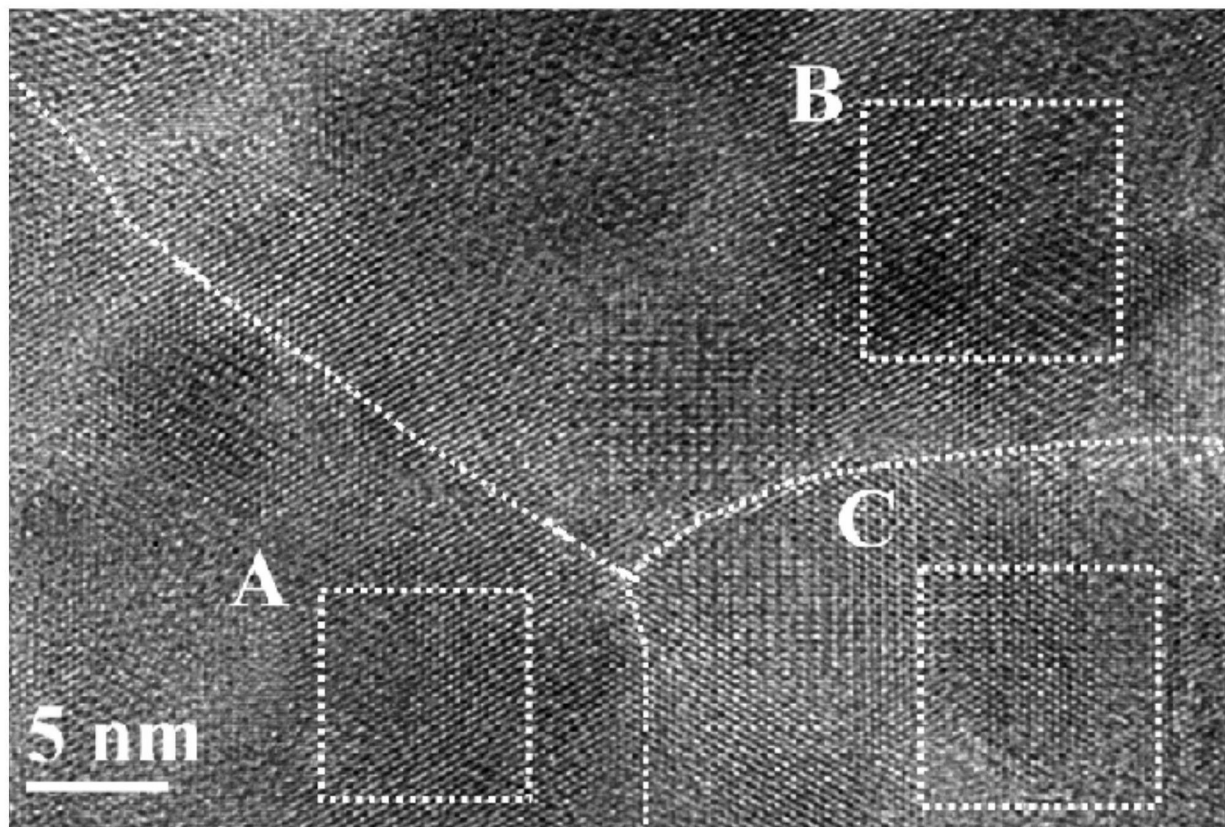


图3

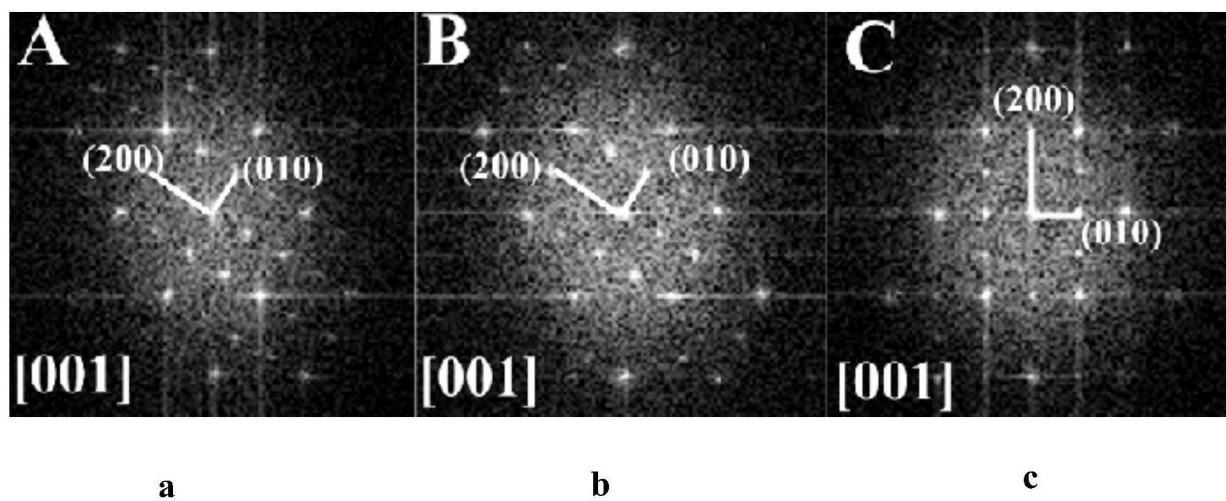


图4