



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107123797 A

(43)申请公布日 2017.09.01

(21)申请号 201710330439.4

(22)申请日 2017.05.11

(71)申请人 云南民族大学

地址 650500 云南省昆明市云南昆明呈贡
区月华街2929号

(72)发明人 郭俊明 邵苗苗 卢瑶 白红丽
苏长伟 刘晓芳 白玮 段开娇

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(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3页 附图2页

(54)发明名称

一种镍掺杂富锂尖晶石锰酸锂正极材料制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种镍掺杂富锂尖晶石锰酸锂正极材料制备方法。该方法包括如下步骤:按照分子式 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ 的锂、锰和镍离子摩尔比1.05:1.90:0.05,准确称取锂盐、锰盐和镍盐于烧杯中,用适量蒸馏水在50℃搅拌溶解形成均一混合溶液后,搅拌下逐滴加入氧化剂,保温5-15min。在100℃条件下恒温加热使溶液蒸发掉一定体积的水分,并转移至瓷坩埚中。将盛有溶液的瓷坩埚置于150℃的程序升温箱式电阻炉中保温加热5min,然后在400℃空气气氛下燃烧反应30-60min,最后在500℃保温1-2h,冷却后研磨。将研磨后的粉末在600-700℃焙烧并保温3-6h,再次研磨得最终产物。本发明所制备的正极材料具有较高的结晶性,规则的八面体形貌,均一的颗粒尺寸分布,优异的循环稳定性和倍率性能。

1. 一种高性能镍掺杂富锂尖晶石锰酸锂正极材料制备方法,所述镍掺杂富锂尖晶石锰酸锂正极材料的分子式为 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$,其特征在于包括以下步骤:

(1) 按照分子式为 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ 锂、锰、镍元素的化学计量比准确称取锂盐、锰盐、镍盐于烧杯中,向烧杯中加入适量蒸馏水,50℃恒温加热搅拌形成均一的混合溶液后,继续在50℃恒温搅拌条件下逐滴加入浓度为5-9mol/L的氧化剂,并保温5-15min,然后在100℃条件下恒温加热搅拌使溶液蒸发掉一定体积的水分,最后将该混合溶液转移至瓷坩埚中;

(2) 将盛有混合溶液的瓷坩埚先置于温度为150℃的程序升温箱式电阻炉中,在空气气氛下保温加热5min,然后将温度升至400℃加热发生燃烧反应30-60min,最后500℃保温1-2h,保温结束后直接取出,在空气中冷却至室温,得到外观蓬松的黑色片状粉末产物,用研钵研细得粉末;

(3) 将研磨后的粉末在600-700℃空气气氛下焙烧并保温3-6h,保温结束后直接取出在空气中冷却至室温,再次研磨得最终产物。

2. 根据权利要求1所述材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中锂盐为硝酸锂、醋酸锂中的一种或两种;所述锰盐为醋酸锰;所述镍盐为硝酸镍、醋酸镍中的一种或两种;所述氧化剂为硝酸,优选浓度为6mol/L,所述保温时间5-15min,优选为10min;所述蒸发水分的体积为总体积的五分之一。

3. 根据权利要求1所述材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中以20℃/min的速率分别升温至400℃和500℃;所述400℃加热发生燃烧反应30-60min,优选时间为30min;所述在500℃保温1-2h,优选时间为1h。

4. 根据权利要求1所述材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)中600-700℃,优选温度为700℃;所述焙烧保温3-6h,优选时间为6h。

一种镍掺杂富锂尖晶石锰酸锂正极材料制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池正极材料的制备方法,具体是一种镍掺杂富锂尖晶石锰酸锂正极材料及制备方法,属于无机非金属材料技术领域。

背景技术

[0002] 尖晶石型锰酸锂具有可供锂离子快速迁移独特的三维空间结构以及其具有低毒、低消耗、高安全性、环境友好等优点最有可能替代商业化的钴酸锂成为新一代较有前景的正极材料。但锰酸锂在循环过程中结构不稳定,循环性能不佳,尤其是在高温条件下,容量衰减很快,这制约了尖晶石型锰酸锂在锂离子电池领域的大规模商业化的使用。目前,改善这一缺点的主要的方法是对该材料进行体相掺杂和表面修饰。

[0003] 中国发明专利授权公告号CN102856543B公开了一种锰酸锂材料的制备方法,其方法是:将浓度为0.1mol/L-5mol/L锰盐的水溶液和浓度为0.1mol/L-5mol/L的碳酸盐的水溶液混合,搅拌反应1分钟-120分钟,分离、洗涤、干燥后得到球形碳酸锰;将球形碳酸锰分散于水中得到分散液,向分散液中滴加浓度为0.1mol/L-5mol/L的氧化剂,搅拌5分钟-5小时后滴加稀酸,反应5分钟-5小时,分离、洗涤、干燥后得到球形二氧化锰;将球形二氧化锰于300℃-600℃下热处理1小时-20小时;将经过热处理的球形二氧化锰与锂盐混合得到混合物,将混合物于500℃-900℃下煅烧1小时-20小时得到锰酸锂材料。

[0004] 中国发明专利授权公告号CN103887490B公开了一种镍锰酸锂粉体的制备方法,其方法是:先将单体丙烯酰胺和双官能团单体N, N'-亚甲基双丙烯酰胺溶于去离子水得到混合溶液,然后与可溶性锂盐、镍盐、锰盐的溶液混合,向混合溶液中过硫酸铵做为引发剂搅拌均匀。将泡沫陶瓷置于混合溶液中,浸润,中火加热蒸发水分,形成凝胶后发生燃烧,获得高活性粉体。最后将粉体在500℃下保温2-5h,然后在750-900℃下保温3-10h。

[0005] 中国发明专利授权公告号CN103715415B公开了一种锰酸锂正极材料的制备方法,其方法是:将锰盐溶液、钴盐溶液以及铬盐溶液混合,搅拌1h得到混合盐溶液。配制沉淀剂溶液,并将混合盐溶液和沉淀剂溶液通过蠕动泵加入至反应釜中,控制pH=7-13。将按比例称好的二氧化锰也加入到上述的混合液中,搅拌陈化,将固液分离,用去离子水将所得前躯体洗涤至弱碱性。将前躯体与锂源球磨混合烘干,得到前躯体材料。将前躯体材料进行二次焙烧,一次焙烧500-850℃下保温6-18h,二次焙烧400-600℃下保温4-8h。

[0006] Modification of the Solution Flameless Combustion Synthesis of Spinel LiMn_2O_4 by Nitric Acid. Yan Xia等,Asian Journal of Chemistry,第25卷第4期,第1917-1920页公开了一种锰酸锂正极材料的制备方法,其方法是:将硝酸锂和醋酸锰溶解在去离子水中,然后加入硝酸溶液作为辅助氧化剂,将上述溶液放入马弗炉中600℃加热3h,随后在空气中冷却至室温。

[0007] 镍掺杂富锂尖晶石型锰酸锂制备的主要文献有:

(1) Myung S T, Lee K S, Kim D W, et al. Spherical core-shell $\text{Li}[(\text{Li}_{0.05}\text{Mn}_{0.95})_{0.8}(\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})_{0.2}]_2\text{O}_4$ spinels as high performance cathodes for

lithium batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(3):935-939.

(2) Liu J, Sun Z, Xie J, et al. Study of electrochemical performances of multi-doped spinel $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.85}\text{Co}_{0.075}\text{Ni}_{0.075}\text{O}_4$, at 4.3 and 5 V[J]. Ionics, 2013, 19(12):1867-1874.

(3) Stroukoff K R, Manthiram A. Thermal stability of spinel $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9-y}\text{MyO}_{4-z}\text{F}_z$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Al}$, and Li , $0 \leq y \leq 0.3$, and $0 \leq z \leq 0.2$) cathodes for lithium ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(27):10165-10170.

(4) Amarilla J M, Petrov K, Picó F, et al. Sucrose-aided combustion synthesis of nanosized $\text{LiMn}_{1.99-y}\text{Li}_y\text{M}_{0.01}\text{O}_4$, ($\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Co}^{3+}$, $y = 0.01$ and 0.06) spinels : Characterization and electrochemical behavior at 25 and at 55 °C in rechargeable lithium cells[J]. Journal of Power Sources, 2009, 191(2):591-600.

上述方法工艺步骤复杂,且烧结温度过于苛刻,保温时间过长,制约了锰酸锂的规模化生产。或者,方法虽然工艺步骤简单,但产物的比容量、倍率性能和循环稳定性等方面不能满足动力电池的需求。

[0008] 本发明采用的在空气气氛中制备镍掺杂富锂尖晶石型锰酸锂正极材料的方法,通过控制反应物原料与氧化剂的浓度来控制反应物原料与氧化剂之间的反应速率。通过控制燃烧反应、焙烧的温度和保温时间以及加热方式,快速的获得了镍掺杂富锂尖晶石型锰酸锂正极材料。本方法合成得到的产物具有较高的结晶性,均一的颗粒尺寸分布,优异的循环稳定性和倍率性能。

发明内容

[0009] 本发明的目的在于针对上述尖晶石锰酸锂在循环的过程中的缺陷,提供一种镍掺杂富锂尖晶石型锰酸锂正极材料及其制备方法,该制备的方法工艺简单,反应速率可控,成本低,颗粒的尺寸大小分布均一,结晶性较好,并且制备的镍掺杂富锂尖晶石型锰酸锂正极材料具有优异的倍率和循环性能。本发明包括如下步骤:

按照分子式为 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ 的锂、锰、镍离子摩尔比为1.05:1.90:0.05准确称取锂盐、锰盐、铝盐于烧杯中,向烧杯中加入适量蒸馏水,50℃恒温加热搅拌形成均一的混合溶液后,继续在50℃恒温搅拌条件下逐滴加入浓度为5-9mol/L的氧化剂,并保温5-15min,然后在100℃条件下恒温加热搅拌使溶液蒸发掉一定体积的水分,最后将该混合溶液转移至瓷坩埚中。将盛有混合溶液的瓷坩埚先置于温度为150℃的程序升温箱式电阻炉中,在空气气氛下保温加热5min,然后将温度升至400℃加热燃烧反应30-60min,最后500℃保温1-2h,保温结束后取出冷却至室温,得到外观蓬松的黑色片状粉末产物,用研钵研细得粉末。将研磨后的粉末在600-700℃空气气氛下焙烧并保温3-6h,保温结束后取出冷却至室温,再次研磨得最终产物。

[0010] 所述锂盐为硝酸锂、醋酸锂中的一种或两种;所述锰盐为醋酸锰;所述镍盐为硝酸镍、醋酸镍中的一种或两种;所述氧化剂为硝酸,优选浓度为6mol/L,所述保温5-15min优选为10min;所述蒸发水分的体积为总体积的五分之一。

[0011] 所述程序升温以20℃/min的速率分别升温至400℃和500℃;所述400℃加热发生燃烧反应30-60min,优选时间为30min;所述在500℃保温1-2h,优选时间为1h。

[0012] 所述焙烧600-700℃,优选温度为700℃;所述焙烧保温3-6h,优选时间为6h。

附图说明

[0013] 图1是本发明在实施例1中制备的镍掺杂富锂尖晶石型锰酸锂的X射线衍射分析。

[0014] 图2是本发明在实施例1中制备的镍掺杂富锂尖晶石型锰酸锂的首次充放电后的循环伏安曲线(1C倍率)。

[0015] 图3是本发明在实施例1中制备的镍掺杂富锂尖晶石型锰酸锂的循环性能曲线(1C倍率)。

[0016] 图4是本发明在实施例1中制备的镍掺杂富锂尖晶石型锰酸锂的倍率性能曲线。

具体实施方式

[0017] 实施例1

按照锂、锰、镍离子摩尔比为1.05:1.90:0.05,以目标产物为3g准确称取硝酸锂1.2163 g、醋酸锰7.8233 g和醋酸镍0.2090 g于烧杯中,向烧杯中加入10mL蒸馏水,在50℃条件下恒温加热搅拌形成均一的混合溶液,在此恒温搅拌下逐滴加入6mol/L的硝酸溶液5mL,形成浅红色的混合溶液,保温10min。在100℃恒温加热搅拌使溶液蒸发掉溶液总体积五分之一体积的水分,然后将混合溶液转移至瓷坩埚中。将瓷坩埚移至150℃的程序升温箱式电阻炉中,在空气气氛下保温加热5min,再以20℃/min的速率升温至400℃在空气气氛下加热燃烧反应30min,最后以20℃/min的速率升温至500℃保温1h,保温结束后取出冷却至室温,并将产物研磨成粉末。将研磨后的粉末在700℃空气气氛下焙烧并保温6h,再次研磨得最终产物。

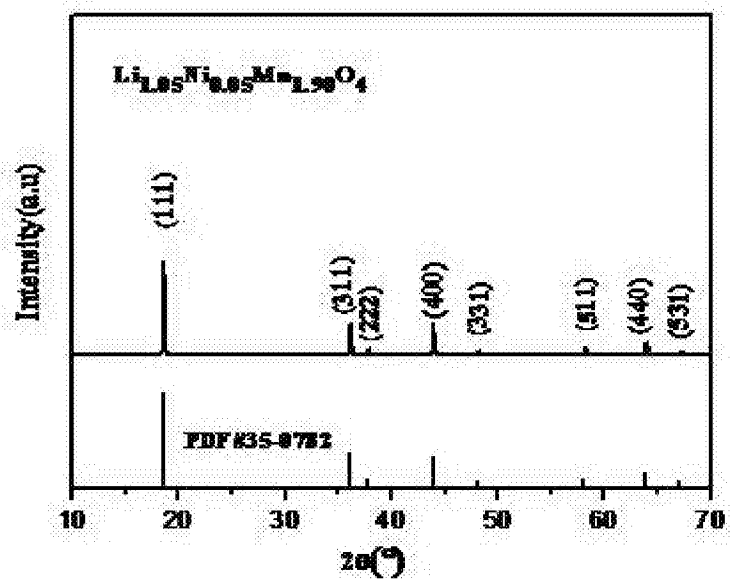


图1

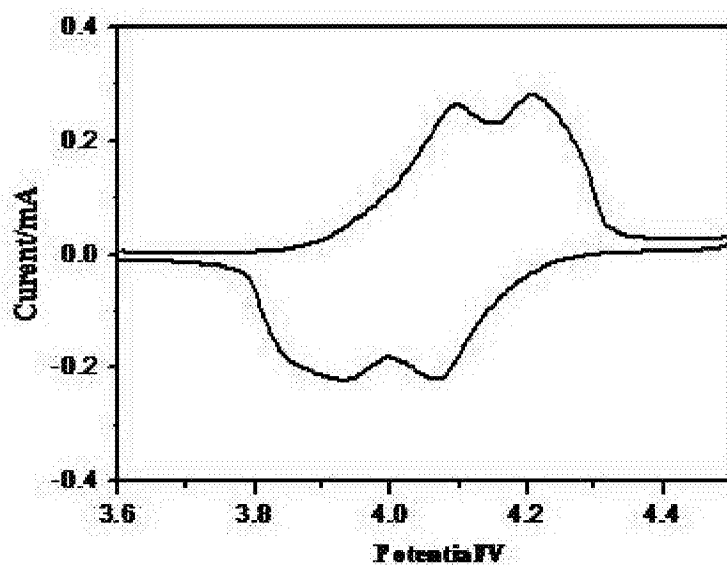


图2

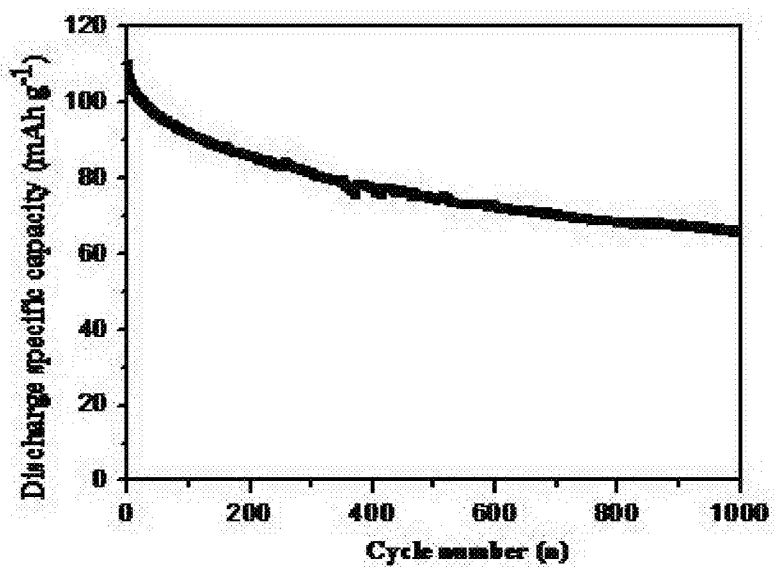


图3

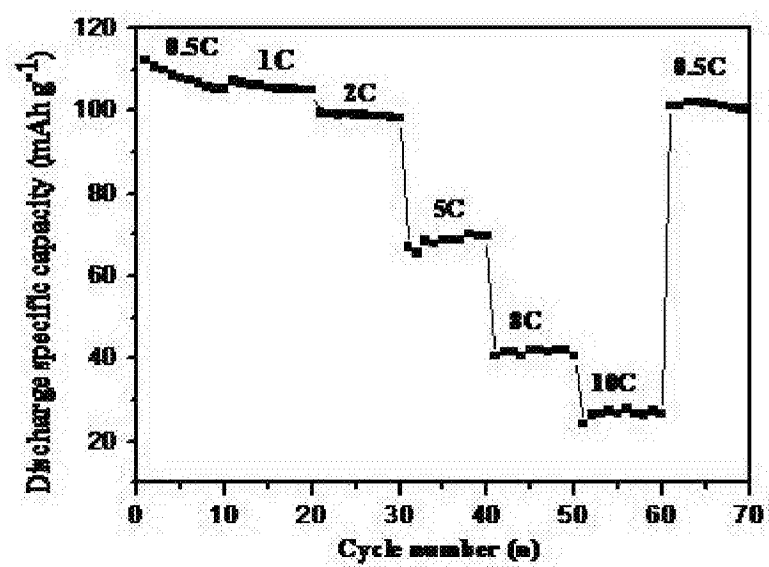


图4