



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 107706397 B

(45)授权公告日 2020.09.04

(21)申请号 201711069045.4

(22)申请日 2017.11.03

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107706397 A

(43)申请公布日 2018.02.16

(73)专利权人 河北省科学院能源研究所

地址 050081 河北省石家庄市友谊南大街
46号河北省科学院5号楼能源研究所

(72)发明人 任斌 刘振法 张利辉 何蕊

李文 魏爱佳 白薛

(74)专利代理机构 北京慕达星云知识产权代理

事务所(特殊普通合伙)
11465

代理人 李冉

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

(56)对比文件

CN 104993100 A,2015.10.21

O.S.G.P. Soares, et al.. "Highly
active N-doped carbon nanotubes prepared
by an easy ballmilling method for
advanced oxidation processes".《Applied
Catalysis B: Environmental》.2016,第192卷
第296-303页.

审查员 成慧明

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

改性碳纳米管修饰的镍钴锰三元复合电极
材料及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种基于改性纳米管修饰的镍钴锰三元复合电极材料,其由改性碳纳米管和前驱体制得;所述改性碳纳米管包括氮改性碳纳米管或硼改性碳纳米管中的一种或两种;所述改性碳纳米管占复合电极材料质量的1%-10%;所述前驱体包括碳酸锂和镍钴锰,所述碳酸锂中的锂元素与镍钴锰的摩尔比为1.0-1.05:1。本发明同时提供了上述复合电极材料的制备方法。本发明能够改善电子导电率低、倍率稳定性差、高电压循环稳定性差等问题。

1. 一种改性纳米管修饰的镍钴锰三元复合电极材料,其特征在于,其由改性碳纳米管和前驱体制得;所述改性碳纳米管占复合电极材料质量的5%;所述前驱体包括碳酸锂和镍钴锰材料前驱体,所述碳酸锂中的锂元素与镍钴锰材料前驱体的摩尔比为1.0-1.05:1;

所述改性碳纳米管为氮改性碳纳米管和硼改性碳纳米管;所述氮改性碳纳米管的氮源为三聚氰胺;所述硼改性碳纳米管的硼源为硼酸;所述三聚氰胺中的氮元素、硼酸中的硼元素和碳纳米管的质量比为:0.02-0.03:0.02-0.03:0.94-0.96;

所述的镍钴锰三元复合电极材料的制备方法,其包括如下步骤:

(1) 将碳纳米管、三聚氰胺和硼酸按质量比混合,球磨后置于氮气氛围中焙烧,焙烧温度为400℃-600℃,焙烧时间为4-8h,得到改性碳纳米管;

(2) 将碳酸锂、镍钴锰材料前驱体按比例混合,加入到无水乙醇中进行分散;

(3) 按改性碳纳米管在正极材料中所占比例,称取改性碳纳米管并置于步骤(2)中所述乙醇中,充分分散、球磨,得到悬浊液;

(4) 将步骤(3)中悬浊液放于烘箱中蒸干水分,获得干燥前驱体;

(5) 将步骤(4)中的干燥前驱体置于氮气气氛箱式炉中进行烧结,烧结温度为700℃-900℃,烧结时间12-24h,得到改性碳纳米管修饰的镍钴锰三元复合电极材料。

2. 根据权利要求1所述的镍钴锰三元复合电极材料,其特征在于,所述镍钴锰三元复合电极材料为 α -NaFeO₂层状结构。

3. 根据权利要求1所述的镍钴锰三元复合电极材料,其特征在于,所述步骤(2)中乙醇的浓度为99.5%。

4. 根据权利要求1所述的镍钴锰三元复合电极材料,其特征在于,所述步骤(3)中球磨时间为4-6小时。

5. 根据权利要求1所述的镍钴锰三元复合电极材料,其特征在于,步骤(4)中的干燥条件为温度60-80℃,时间为8-14小时。

6. 根据权利要求1所述的镍钴锰三元复合电极材料,其特征在于,所述步骤(2)中碳酸锂中的锂元素与镍钴锰材料前驱体的摩尔比大于1。

改性碳纳米管修饰的镍钴锰三元复合电极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明电池材料技术领域,具体涉及一种基于改性纳米管修饰的镍钴锰三元正极材料的制备方法。

背景技术

[0002] 三元锂离子电池正极材料是近年来开发的一类新型锂离子电池正极材料,具有成本适中、高容量、高循环稳定性等优点。三元材料,和钴酸锂材料比较,降低了生产成本,提高了安全性能,和锰酸锂材料相比具有更高的稳定性,在正极材料中的地位逐步显现,在未来电动车、动力电池领域,三元材料将会是有利的竞争者。

[0003] 与钴酸锂相比,三元材料也存在一些急需解决的问题,主要包括电子导电率低、倍率稳定性差、高电压循环稳定性差等,要想实现其规模化生产,必须解决这些问题。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种合成改性碳纳米管修饰的镍钴锰三元复合电极材料及其制备方法,该修饰材料可以能够改善电子导电率低、倍率稳定性差、高电压循环稳定性差等问题。

[0005] 本发明采用如下技术方案:

[0006] 一种改性纳米管修饰的镍钴锰三元复合电极材料,其由改性碳纳米管和前驱体制得;所述改性碳纳米管包括氮改性碳纳米管和硼改性碳纳米管中的一种或两种;所述改性碳纳米管占复合电极材料质量的1%-10%;所述前驱体包括碳酸锂和镍钴锰,所述碳酸锂中的锂元素与镍钴锰的摩尔比为1.0-1.05:1。

[0007] 进一步的,所述改性碳纳米管占复合电极材料质量的1%-5%。

[0008] 更优的,所述改性碳纳米管占复合电极材料质量的5%。

[0009] 进一步的,所述镍钴锰三元复合电极材料为 α -NaFeO₂层状结构。

[0010] 进一步的,所述改性碳纳米管为氮改性碳纳米管;所述氮改性碳纳米管的氮源为三聚氰胺;所述三聚氰胺中的氮元素和碳纳米管的质量比为:0.04-0.06:0.94-0.96。

[0011] 进一步的,所述改性碳纳米管为硼改性碳纳米管;所述硼改性碳纳米管的硼源为硼酸;所述硼酸中的硼元素和碳纳米管的质量比为:0.04-0.06:0.94-0.96。

[0012] 进一步的,所述改性碳纳米管为氮改性碳纳米管和硼改性碳纳米管;所述氮改性碳纳米管的氮源为三聚氰胺;所述硼改性碳纳米管的硼源为硼酸;所述三聚氰胺中的氮元素、硼酸中的硼元素和碳纳米管的质量比为:0.02-0.03:0.02-0.03:0.94-0.96。

[0013] 一种上述镍钴锰三元复合电极材料的制备方法,其包括如下步骤:

[0014] (1)将碳纳米管、三聚氰胺和/或硼酸按质量比混合,球磨,得到改性碳纳米管前驱体,将改性碳纳米管前驱体置于氮气氛围中焙烧,焙烧温度为400℃-600℃,焙烧时间为4-8 h,得到改性碳纳米管;

[0015] (2)将碳酸锂、镍钴锰材料前驱体按比例混合,加入到无水乙醇中进行分散;优选

的,所述碳酸锂中的锂元素与镍钴锰的摩尔比为1.02:1;

[0016] (3)按改性碳纳米管在正极材料中所占比例,称取改性碳纳米管并置于步骤(2)中所述乙醇中,充分分散、球磨,得到悬浊液;

[0017] (4)将步骤(3)中悬浊液放于烘箱中蒸干水分,获得干燥前驱体;

[0018] (5)将步骤(4)中的干燥前驱体置于氮气气氛箱式炉中进行烧结,烧结温度为700℃-900℃,烧结时间12-24h,得到改性碳纳米管修饰的镍钴锰三元复合电极材料。

[0019] 制备方法中,所述步骤(2)中乙醇的浓度为99.5%。

[0020] 制备方法中,所述步骤(3)中球磨时间为4-6小时。

[0021] 优选的,所述步骤(3)中球磨时间为4小时。

[0022] 制备方法中,步骤(4)中的干燥条件为温度60-80℃,时间为8-14小时。

[0023] 优选的,步骤(4)中的干燥条件为温度70℃,时间为12小时。

[0024] 优选的,步骤(5)中,于氮气气氛箱式炉中进行烧结,烧结温度为800℃,烧结时间12h,升温速率为3~8℃/分钟,优选升温速率为5℃/分钟。

[0025] 制备方法中,所述步骤(2)中碳酸锂中的锂元素与镍钴锰的摩尔比大于1;优选为1.01-1.05:1。

[0026] 制备方法中,所述步骤(3)中氮、硼在复合电极材料中的含量由改性碳纳米管在其中的质量百分含量决定。

[0027] 本发明的有益效果在于:

[0028] (1)与现有的改性碳纳米管合成方法过程中或多或少存在着合成过程繁琐,反应时间长甚至涉及到强酸的使用,因此在实际应用中受到了较大的限制。本专利合成的改性碳纳米管以三聚氰胺、硼酸、碳纳米管为原料,采用球磨,焙烧的方法,具有合成工艺简单,大大提高了合成效率,并且原料无毒无害,合成方法绿色环保,易于实现产业化。

[0029] (2)电极材料合成采用球磨混合和高温烧成的工艺相结合的制备方法,工艺简便,成本低,适合规模化生产。

[0030] (3)利用改性碳纳米管修饰的电极材料可以显著提高电极材料的导电性,改善电极材料的倍率性能以及循环稳定性。

[0031] (4)对于本领域技术人员而言,提高改性碳纳米管的量虽然可以提高材料的导电性,提高电子在电极材料中的传递速率,但发明人在研究过程中发现,太多的改性碳纳米管修饰也会在一定程度上削弱其电化学性能,因此,本发明改性碳纳米管(氮、硼)在复合电极材料中所占质量比为1%-10%,优选1%-5%,更优选为5%。

[0032] (5)改性碳纳米管为一种或两种元素组合,主要考虑到掺杂非金属元素可以增加碳纳米管的表面缺陷,进而可以提高电极材料的导电性,从而达到提高材料的稳定性和循环性能的目的。

具体实施方式

[0033] 下面通过实施例对本发明进行具体描述和说明。

[0034] 对比例1

[0035] 称取9.22g 镍钴锰前驱体,3.8g碳酸锂放于球磨罐内,加入50 ml无水乙醇充分分散、球磨4小时得到分散均匀的溶液,将上述溶液置于70℃烘箱中干燥,得到干燥的镍钴锰

复合电极材料前驱体。将此前驱体置于箱式炉中,800℃下煅烧12个小时,升温速率为5℃/分钟,制备得到未修饰的镍钴锰电极材料,在1C放电倍率下,首次放电比容量达到为120 mAh/g,循环100次后容量保持率为70%。

[0036] 对比例2

[0037] 称取9.22g 镍钴锰前驱体,3.8g碳酸锂放于球磨罐内,加入50 ml无水乙醇,然后在上述悬浮液中加入0.651g碳纳米管。将上述溶液充分分散、球磨4小时得到分散均匀的溶液,将上述溶液置于70℃烘箱中干燥,得到干燥的碳纳米管修饰的镍钴锰复合电极材料前驱体。将此前驱体置于箱式炉中,氮气氛围下800℃下煅烧12个小时,升温速率为5℃/分钟,制备得到碳纳米管质量百分含量为5%的修饰镍钴锰复合电极材料。将此复合电极材料组装成扣式电池进行充放电测试,在1C放电倍率下,首次放电比容量达到131mAh/g,循环100次后,容量保持率为78%。

[0038] 实施例1

[0039] 称取1 g碳纳米管,0.075g三聚氰胺,放入球磨罐内,球磨4小时,然后将上述混合物置于氮气氛围保护的箱式炉中,500℃焙烧6小时,得到氮改性碳纳米管。然后称取9.22g 镍钴锰前驱体,3.8g碳酸锂放于球磨罐内,加入50 ml无水乙醇,然后在上述悬浮液中加入氮改性碳纳米管0.651g。将上述溶液充分分散、球磨4小时得到分散均匀的溶液,将上述溶液置于70℃烘箱中干燥12小时,得到干燥的氮改性碳纳米管修饰的镍钴锰复合电极材料前驱体。将此前驱体置于箱式炉中,氮气氛围下800℃下煅烧12个小时,升温速率为5℃/分钟,制备得到氮改性碳纳米管质量百分含量为5%的修饰镍钴锰复合电极材料。将此复合电极材料组装成扣式电池进行充放电测试,在1C放电倍率下,首次放电比容量达到140mAh/g,循环100次后,容量保持率为83%。

[0040] 实施例2

[0041] 称取1 g碳纳米管,0.06g三聚氰胺,放入球磨罐内,球磨4小时,然后将上述混合物置于氮气氛围保护的箱式炉中,400℃焙烧4小时,得到氮改性碳纳米管。然后称取9.22g 镍钴锰前驱体,3.88g碳酸锂放于球磨罐内,加入50 ml无水乙醇,然后在上述悬浮液中加入氮改性碳纳米管0.131g。将上述溶液充分分散、球磨5小时得到分散均匀的溶液,将上述溶液置于60℃烘箱中干燥14小时,得到干燥的氮改性碳纳米管修饰的镍钴锰复合电极材料前驱体。将此前驱体置于箱式炉中,氮气氛围下700℃下煅烧24个小时,升温速率为4℃/分钟,制备得到氮改性碳纳米管质量百分含量为1%的修饰镍钴锰复合电极材料。将此复合电极材料组装成扣式电池进行充放电测试,在1C放电倍率下,首次放电比容量达到139mAh/g,循环100次后,容量保持率为82%。

[0042] 实施例3

[0043] 称取1 g碳纳米管,0.2862g硼酸,放入球磨罐内,球磨4小时,然后将上述混合物置于氮气氛围保护的箱式炉中,500℃焙烧6小时,得到硼改性碳纳米管。然后称取9.22g 镍钴锰前驱体,3.8g碳酸锂放于球磨罐内,加入50 ml无水乙醇,然后在上述悬浮液中加入硼改性碳纳米管0.651g。将上述溶液充分分散、球磨4小时得到分散均匀的溶液,将上述溶液置于70℃烘箱中干燥,得到干燥的硼改性碳纳米管修饰的镍钴锰复合电极材料前驱体。将此前驱体置于箱式炉中,氮气氛围下800℃下煅烧12个小时,升温速率为5℃/分钟,制备得到硼改性碳纳米管质量百分含量为5%的修饰镍钴锰复合电极材料。将此复合电极材料组装成

扣式电池进行充放电测试,在1C放电倍率下,首次放电比容量达到144mAh/g,循环100次后,容量保持率为85%。

[0044] 实施例4

[0045] 称取1 g碳纳米管,0.3429g硼酸,放入球磨罐内,球磨4小时,然后将上述混合物置于氮气氛围保护的箱式炉中,600℃焙烧8小时,得到硼改性碳纳米管。然后称取9.22g 镍钴锰前驱体,3.73g碳酸锂放于球磨罐内,加入50 ml无水乙醇,然后在上述悬浮液中加入硼改性碳纳米管1.295g。将上述溶液充分分散、球磨6小时得到分散均匀的溶液,将上述溶液置于80℃烘箱中干燥8小时,得到干燥的硼改性碳纳米管修饰的镍钴锰复合电极材料前驱体。将此前驱体置于箱式炉中,氮气氛围下900℃下煅烧18个小时,升温速率为6℃/分钟,制备得到硼改性碳纳米管质量百分含量为10%的修饰镍钴锰复合电极材料。将此复合电极材料组装成扣式电池进行充放电测试,在1C放电倍率下,首次放电比容量达到153mAh/g,循环100次后,容量保持率为86%。

[0046] 实施例5

[0047] 称取1 g碳纳米管,0.1431g硼酸以及0.0375g三聚氰胺,放入球磨罐内,球磨4小时,然后将上述混合物置于氮气氛围保护的箱式炉中,500℃焙烧6小时,得到硼氮改性碳纳米管。然后称取9.22g 镍钴锰前驱体,3.8g碳酸锂放于球磨罐内,加入50 ml无水乙醇,然后在上述悬浮液中加入硼氮改性碳纳米管0.3906g。将上述溶液充分分散、球磨4小时得到分散均匀的溶液,将上述溶液置于70℃烘箱中干燥,得到干燥的硼氮改性碳纳米管修饰的镍钴锰复合电极材料前驱体。将此前驱体置于箱式炉中,氮气氛围下800℃下煅烧12个小时,升温速率为5℃/分钟,制备得到硼氮改性碳纳米管质量百分含量为3%的修饰镍钴锰复合电极材料。将此复合电极材料组装成扣式电池进行充放电测试,在1C放电倍率下,首次放电比容量达到151mAh/g,循环100次后,容量保持率为89%。

[0048] 实施例6

[0049] 称取1 g碳纳米管,0.1431g硼酸以及0.0375g三聚氰胺,放入球磨罐内,球磨4小时,然后将上述混合物置于氮气氛围保护的箱式炉中,500℃焙烧6小时,得到硼氮改性碳纳米管。然后称取9.22g 镍钴锰前驱体,3.8g碳酸锂放于球磨罐内,加入50 ml无水乙醇,然后在上述悬浮液中加入硼氮改性碳纳米管0.651g。将上述溶液充分分散、球磨4小时得到分散均匀的溶液,将上述溶液置于70℃烘箱中干燥,得到干燥的硼氮改性碳纳米管修饰的镍钴锰复合电极材料前驱体。将此前驱体置于箱式炉中,氮气氛围下800℃下煅烧12个小时,升温速率为5℃/分钟,制备得到硼氮改性碳纳米管质量百分含量为5%的修饰镍钴锰复合电极材料。将此复合电极材料组装成扣式电池进行充放电测试,在1C放电倍率下,首次放电比容量达到165mAh/g,循环100次后,容量保持率为94%。

[0050] 实施例7

[0051] 称取1 g碳纳米管,0.1143g硼酸以及0.0300g三聚氰胺,放入球磨罐内,球磨4小时,然后将上述混合物置于氮气氛围保护的箱式炉中,500℃焙烧6小时,得到硼氮改性碳纳米管。然后称取9.22g 镍钴锰前驱体,3.8g碳酸锂放于球磨罐内,加入50 ml无水乙醇,然后在上述悬浮液中加入硼氮改性碳纳米管0.651g。将上述溶液充分分散、球磨4小时得到分散均匀的溶液,将上述溶液置于70℃烘箱中干燥,得到干燥的硼氮改性碳纳米管修饰的镍钴锰复合电极材料前驱体。将此前驱体置于箱式炉中,氮气氛围下800℃下煅烧12个小时,升

温速率为5℃/分钟,制备得到硼氮改性碳纳米管质量百分含量为5%的修饰镍钴锰复合电极材料。将此复合电极材料组装成扣式电池进行充放电测试,在1C放电倍率下,首次放电比容量达到160mAh/g,循环100次后,容量保持率为94%。

[0052] 实施例8

[0053] 称取1 g碳纳米管,0.1431g硼酸以及0.0375g三聚氰胺,放入球磨罐内,球磨4小时,然后将上述混合物置于氮气氛围保护的箱式炉中,500℃焙烧6小时,得到硼氮改性碳纳米管。然后称取9.22g 镍钴锰前驱体,3.8g碳酸锂放于球磨罐内,加入50 ml无水乙醇,然后在上述悬浮液中加入硼氮改性碳纳米管1.0416g。将上述溶液充分分散、球磨4小时得到分散均匀的溶液,将上述溶液置于70℃烘箱中干燥,得到干燥的硼氮改性碳纳米管修饰的镍钴锰复合电极材料前驱体。将此前驱体置于箱式炉中,氮气氛围下800℃下煅烧12个小时,升温速率为5℃/分钟,制备得到硼氮改性碳纳米管质量百分含量为8%的修饰镍钴锰复合电极材料。将此复合电极材料组装成扣式电池进行充放电测试,在1C放电倍率下,首次放电比容量达到156mAh/g,循环100次后,容量保持率为91%。

[0054] 实施例9

[0055] 称取1 g碳纳米管,0.1714g硼酸以及0.0450g三聚氰胺,放入球磨罐内,球磨4小时,然后将上述混合物置于氮气氛围保护的箱式炉中,500℃焙烧6小时,得到硼氮改性碳纳米管。然后称取9.22g 镍钴锰前驱体,3.8g碳酸锂放于球磨罐内,加入50 ml无水乙醇,然后在上述悬浮液中加入硼氮改性碳纳米管0.651g。将上述溶液充分分散、球磨4小时得到分散均匀的溶液,将上述溶液置于70℃烘箱中干燥,得到干燥的硼氮改性碳纳米管修饰的镍钴锰复合电极材料前驱体。将此前驱体置于箱式炉中,氮气氛围下800℃下煅烧12个小时,升温速率为5℃/分钟,制备得到硼氮改性碳纳米管质量百分含量为5%的修饰镍钴锰复合电极材料。将此复合电极材料组装成扣式电池进行充放电测试,在1C放电倍率下,首次放电比容量达到158mAh/g,循环100次后,容量保持率为93%。

[0056] 由以上实验数据可知,通过表面修饰与高温烧结相结合的工艺,以硼氮改性碳纳米管作为表面修饰材料,制备得到的复合电极材料具有优良的电化学性能;1C放电倍率下,首次放电比容量可高达到165mAh/g,循环100次后,复合电极材料的容量保持率为94%,明显优于无修饰电极材料(对比例1)和未改性碳纳米管修饰(对比例2)的电极材料。

[0057] 以上所述的实施例仅仅是对本发明的优选实施方式进行描述,但并不限于此,本领域的技术人员很容易根据上述实施例领会本发明的精神,并作出不同的引申和变化,但只要不脱离本发明的精神,都在本发明的保护范围之内。