



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110061235 A

(43)申请公布日 2019.07.26

(21)申请号 201910249773.6

(22)申请日 2019.03.29

(71)申请人 桂林理工大学

地址 541004 广西壮族自治区桂林市建干路12号

(72)发明人 肖顺华 袁敏 刘雪萍 陈超 曾威

(51)Int.Cl.

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

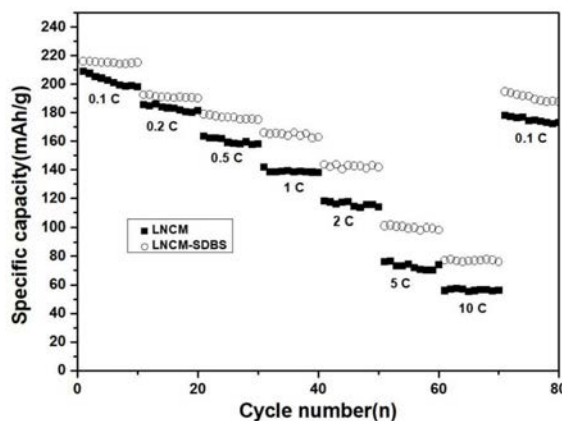
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

通过软模板的结构调控制备优良电化学性能的三元正极材料的方法

(57)摘要

本发明公开了一种通过软模板的结构调控制备优良电化学性能的三元正极材料的方法。(1)将镍钴锰源和碳酸盐、表面活性剂溶于蒸馏水中,充分溶解,两溶液混合后转移至反应釜中,并将反应釜置于烘箱中,反应得到三元前驱体。(2)按照摩尔比称取步骤(1)所得到的Ni1/3Co1/3Mn1/3CO3前驱体、称取锂源,将两者置于研钵中充分研磨,所得到的混合样品在马弗炉空气气氛下进行分步烧结,自然冷却至室温,即得到形貌结构改善的正极材料LiNi1/3Co1/3Mn1/3O2。本发明工艺简单,成本低廉,制备出了以表面活性剂软模板限制作用改善的倍率和循环性能等电化学性能良好的LiNi1/3Co1/3Mn1/3O2正极材料。



1. 通过软模板的结构调控制备优良电化学性能的三元正极材料的方法, 其特征在于具体步骤为:

(1) 按化学计量比称取0.001~0.01mol镍源、0.001~0.01mol钴源、0.001~0.01mol锰源, 三者置于同一烧杯中, 然后加入40~200mL的去离子水; 再依照化学计量比称取0.003~0.012mol碳酸盐、0.001~0.005mol表面活性剂两者置于同一烧杯中, 然后加入40~200mL的去离子水, 用DF-101S型集热式恒温磁力搅拌器在室温条件下分别将镍钴锰源和碳酸盐表面活性剂混合溶液充分搅拌1~5h, 之后将碳酸盐表面活性剂混合溶液缓慢滴加到镍钴锰源溶液中, 再在室温条件下充分搅拌1~5h, 然后将混合液转移至50~200mL的聚四氟乙烯内衬中, 再将聚四氟乙烯内衬密封到不锈钢反应釜中, 在设定的温度为80~200℃条件下, 保温8~48h, 自然冷却至室温, 过滤, 在60~120℃条件下干燥12~48h, 得到浅粉色前驱体粉末 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$;

(2) 按照摩尔比称取步骤(1)所得到的 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ 前驱体0.01~0.1mol、称取锂源0.01~0.1mol, 将两者置于研钵中充分研磨0.5~5h, 所得到的混合样品置于马弗炉内进行两段烧结, 加热升温速率为2~10℃/min, 第一段烧结温度为200~600℃, 烧结时间2~16h; 第二段烧结温度为600~900℃, 烧结时间为10~36h, 之后随炉冷却至室温, 即得到三元正极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其特征在于, 所述锂源为乙酸锂、碳酸锂和氢氧化锂中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的方法, 其特征在于, 所述锰源为乙酸锰、碳酸锰、硫酸锰和硝酸锰中的一种或多种。

4. 根据权利要求1所述的方法, 其特征在于, 所述镍源为乙酸镍、碳酸镍、硫酸镍和硝酸镍中的一种或多种。

5. 根据权利要求1所述的方法, 其特征在于, 所述钴源为乙酸钴、碳酸钴、硫酸钴和硝酸钴中的一种或多种。

6. 根据权利要求1所述的方法, 其特征在于, 所述碳酸盐为碳酸钠、碳酸钾中的一种或多种。

7. 根据权利要求1所述的方法, 其特征在于, 所述表面活性剂为十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、十六烷基溴化铵(CTAB)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)中的一种或多种。

通过软模板的结构调控制备优良电化学性能的三元正极材料的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池正极材料领域,具体是一种通过软模板的结构调控制备优良电化学性能的三元正极材料的方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池的主要部件有正极、负极、电解液、隔膜等。锂离子电池能量的存储和释放是以电极材料的氧化还原反应形式实现的,正极活性物质是锂离子电池最为关键的核心材料。当前,受新能源汽车行业对高能量密度材料需求急剧增大的驱动,三元正极材料已经成为锂电行业的研究热点和主流品种。

[0003] 三元正极材料为微米级的颗粒物质,初级小颗粒容易团聚,形成密实形貌的次级颗粒。研究表明,粒径小的材料比表面积较大,使材料与电解液的接触面积增大,疏松多孔的形貌有利于电解液的浸润,同时锂离子电池扩散路径变短,有利于大电流密度下锂离子在材料表面的嵌脱。因此,小粒径、疏松多孔材料的倍率性能较好,而要得到此类形貌的三元正极材料,需要用具有相似形貌的前驱体煅烧。前驱体对三元材料的生产至关重要,前驱体的品质(形貌、粒径、粒径分布、比表面积、杂质含量、振实密度等)直接决定了最后烧结产物的理化指标。

[0004] 表面活性剂可以改变晶体颗粒初级和次级(二级)的晶体结构生长方向和微观结构。水热和晶化过程中,表面活性剂被有效吸附在材料颗粒表面,表面活性剂的反应基团与前驱体颗粒表面基团形成新的化学键作用,实现了对颗粒表面的改性和修饰,发挥了软模板的限制作用,阻止了材料颗粒的进一步长大和团聚,提高了粒子生长的均匀性。纳米尺寸且分布均匀的形貌有利于 Li^+ 在材料中的传输,提高材料的电化学性能。

[0005] 本发明通过表面活性剂软模板的限制作用,在水热合成条件下制备出了 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ 前驱体材料。在此基础上,结合高温固相烧结法,成功制备得 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料,并对其电化学性能进行了研究。

发明内容

[0006] 本发明的目的是,利用表面活性剂软模板的限制作用,改善镍钴锰酸锂材料的形貌和结构,提高材料的振实密度和能量密度,增加电解液的浸润,减少锂离子扩散路径,加快锂离子的扩散速率,从而制备出良好循环性能和倍率性能的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 三元正极材料。

[0007] 具体步骤为:

[0008] (1) 按化学计量比称取 $0.001\sim 0.01\text{mol}$ 镍源、 $0.001\sim 0.01\text{mol}$ 钴源、 $0.001\sim 0.01\text{mol}$ 锰源,三者置于同一烧杯中,然后加入 $40\sim 200\text{mL}$ 的去离子水;再依照化学计量比称取 $0.003\sim 0.012\text{mol}$ 碳酸盐、 $0.001\sim 0.005\text{mol}$ 表面活性剂两者置于同一烧杯中,然后加入 $40\sim 200\text{mL}$ 的去离子水。用DF-101S型集热式恒温磁力搅拌器在室温条件下分别将镍钴锰源

和碳酸盐表面活性剂混合溶液充分搅拌1~5h,之后将碳酸盐表面活性剂混合溶液缓慢滴加到镍钴锰源溶液中,再在室温条件下充分搅拌1~5h。然后将混合液转移至50~200mL的聚四氟乙烯内衬中,再将聚四氟乙烯内衬密封到不锈钢反应釜中,在设定的温度为80~200℃条件下,保温8~48h,自然冷却至室温,过滤。在60~120℃条件下干燥12~48h,得到浅粉色前驱体粉末 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ 。

[0009] (2) 按照摩尔比称取步骤(1)所得到的 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ 前驱体0.01~0.1mol、称取锂源0.01~0.1mol,将两者置于研钵中充分研磨0.5~5h,所得到的混合样品置于马弗炉内进行两段烧结,加热升温速率为2~10℃/min,第一段烧结温度为200~600℃,烧结时间2~16h;第二段烧结温度为600~900℃,烧结时间为10~36h。之后随炉冷却至室温,即得到三元正极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 。

[0010] 所述锂源为乙酸锂、碳酸锂和氢氧化锂中的一种或多种。

[0011] 所述锰源为乙酸锰、碳酸锰、硫酸锰和硝酸锰中的一种或多种。

[0012] 所述镍源为乙酸镍、碳酸镍、硫酸镍和硝酸镍中的一种或多种。

[0013] 所述钴源为乙酸钴、碳酸钴、硫酸钴和硝酸钴中的一种或多种。

[0014] 所述碳酸盐为碳酸钠、碳酸钾中的一种或多种。

[0015] 所述表面活性剂为十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、十六烷基溴化铵(CTAB)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)中的一种或多种。

[0016] 本发明涉及基于表面活性剂软模板作用,水热法合成三元前驱体,结合高温固相烧结法制备出电化学性能优良的三元正极材料。通过表面活性剂对材料形貌结构的改善,明显提高了材料的电化学性能,使其容量衰减一定程度得到抑制并且高倍率下仍具有较高的放电比容量。结果表明:

[0017] 电压范围为2.5~4.6V时, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料在0.5C倍率下首次放电比容量可达184mAh/g,循环100圈后,放电比容量保持率为89.3%,具有优良的循环稳定性。在倍率性能测试中,10C倍率时,材料的放电比容量可达到82mAh/g。本发明成本低廉、环境污染小,制备的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料具有优良的电化学性能,尤其在倍率和循环性能方面有比较明显的提高。因此,表面活性剂辅助合成的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料在动力电池领域具有广阔的应用前景。

附图说明

[0018] 图1是实施例1中空白 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、加SDBS得到的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料的XRD图。

[0019] 图2是实施例1得到的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料的热重曲线图(图a:空白条件下的LNCM热重曲线图;图b:加SDBS得到的LNCM-SDBS热重曲线图)。

[0020] 图3是实施例1得到的空白 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、加SDBS得到的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料分别在50.0K放大倍数下的SEM图(图a:空白条件下合成的LNCM SEM图;图b:加SDBS合成得到的LNCM-SDBS SEM图)。

[0021] 图4是实施例1中添加SDBS合成得到的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料不同放大倍数下的SEM图(a:1.50K倍 b:10.0K倍 c:30.0K倍 d:40.0K倍 e:60.0K倍)。

[0022] 图5是实施例1中空白 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、加SDBS合成得到的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正

极材料在0.5C倍率条件下的循环性能对比图。

[0023] 图6是实施例1中空白 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、加SDBS合成得到的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料在0.1C~10C条件下的倍率性能图。

具体实施方式

[0024] 实施例1

[0025] (1) 按化学计量比称取0.003mol镍源、0.003mol钴源、0.003mol锰源,三者置于同一烧杯中,然后加入40mL的去离子水;再依照化学计量比称取0.009mol无水碳酸钠、0.001mol十二烷基苯磺酸钠两者置于同一烧杯中,然后加入40mL的去离子水。用DF-101S型集热式恒温磁力搅拌器在室温条件下分别将镍钴锰源和碳酸盐表面活性剂混合溶液充分搅拌1h,之后将碳酸盐表面活性剂混合溶液缓慢滴加到镍钴锰源溶液中,再在室温条件下充分搅拌2h。然后将混合液转移至200mL的聚四氟乙烯内衬中,再将聚四氟乙烯内衬密封到不锈钢反应釜中,在设定的温度为170℃条件下,保温12h,自然冷却至室温,过滤,在80℃条件下干燥12h,得到浅粉色前驱体粉末 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ 。

[0026] (2) 按照摩尔比(前驱体:锂源=1:1.05)称取步骤(1)所得到的 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ 前驱体1.25g、称取锂源0.568g,将两者置于研钵中充分研磨1h,所得到的混合样品置于马弗炉内进行两段烧结,加热升温速率为2~10℃/min,第一段烧结温度为550℃,烧结时间为5h;第二段烧结温度为850℃,烧结时间为18h。之后自然冷却至室温,即得到三元正极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 。

[0027] 把所合成的样品制作成圆形极片,组装成纽扣电池。

[0028] 具体操作如下:按照质量比为8:1:1比例分别称取活性物质材料、PVDF和乙炔黑,充分混合研磨,加入适量NMP,制成电极料浆,用涂布器将料浆均匀地涂布在铝箔上,于120℃真空干燥箱中干燥15h后,将其冲成多个质量为1.7mg的圆形极片。所用电解液为1 mol/L的 $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{EMC}+\text{DMC}$ (体积比为1:1:1),Celgard2400微孔聚丙烯膜为隔膜,以金属锂片为负极,在充满氩气、相对湿度低于5%,且氧压低于10pp的手套箱中按一定顺序组装成CR2016型纽扣电池,静置12h后,可以进行交流阻抗测试、充放电测试和循环伏安测试。测试材料循环性能时充放电电压范围为2.5~4.6V,充放电倍率为0.1C、0.2C、0.5C、1C、2C、5C、10C。0.5C测试条件下,样品的首次放电比容量达到176.6mAh/g,循环100次后,放电比容量为156mAh/g,容量保持率为88.3%。

[0029] 实施例2

[0030] (1) 按化学计量比称取0.006mol镍源、0.006mol钴源、0.006mol锰源,三者置于同一烧杯中,然后加入80mL的去离子水;再依照化学计量比称取0.018mol无水碳酸钠、0.002mol十六烷基三甲基溴化铵两者置于同一烧杯中,然后加入80mL的去离子水。用DF-101S型集热式恒温磁力搅拌器在室温条件下分别将镍钴锰源和碳酸盐表面活性剂混合溶液充分搅拌1h,之后将碳酸盐表面活性剂混合溶液缓慢滴加到镍钴锰源溶液中,再在室温条件下充分搅拌2h。然后将混合液转移至200mL的聚四氟乙烯内衬中,再将聚四氟乙烯内衬密封到不锈钢反应釜中,在设定的温度为170℃条件下,保温12h,自然冷却至室温,过滤,在80℃条件下干燥12h,得到浅粉色前驱体粉末 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ 。

[0031] (2) 按照摩尔比(前驱体:锂源=1:1.05)称取步骤(1)所得到的 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$

前驱体2.5g、称取锂源1.136g,将两者置于研钵中充分研磨40min,所得到的混合样品置于马弗炉内进行两段烧结,加热升温速率为2~10°C/min,第一段烧结温度为550°C,烧结时间为5h;第二段烧结温度为850°C,烧结时间为18h。之后自然冷却至室温,即得到三元正极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 。

[0032] 把所合成的样品制作成圆形极片,组装成纽扣电池。

[0033] 具体操作如下:按照质量比为8:1:1比例分别称取活性物质材料、PVDF和乙炔黑,充分混合研磨,加入适量NMP,制成电极料浆,用涂布器将料浆均匀地涂布在铝箔上,于120°C真空干燥箱中干燥15h后,将其冲成多个质量为1.7mg的圆形极片。所用电解液为1 mol/L的 $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{EMC}+\text{DMC}$ (体积比为1:1:1),Celgard2400微孔聚丙烯膜为隔膜,以金属锂片为负极,在充满氩气、相对湿度低于5%,且氧压低于10pp的手套箱中按一定顺序组装成CR2016型纽扣电池,静置12h后,可以进行交流阻抗测试、充放电测试和循环伏安测试。测试材料循环性能时充放电电压范围为2.5~4.6V,充放电倍率为0.1C、0.2C、0.5C、1C、2C、5C、10C。0.5C测试条件下,样品的首次放电比容量达到174mAh/g,循环100次后,放电比容量为147.8mAh/g,容量保持率为84.9%。

[0034] 其中,实施例1合成的空白 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料标记为:LNCM;添加SDBS合成的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料标记为:LNCM-SDBS;SDBS:十二烷基苯磺酸钠;CTAB:十六烷基三甲基溴化铵PVDF:聚偏氟乙烯;NMP:N-甲基-2-吡咯烷酮;EC:碳酸乙烯酯;EMC:碳酸甲乙酯;DMC:碳酸二甲酯。

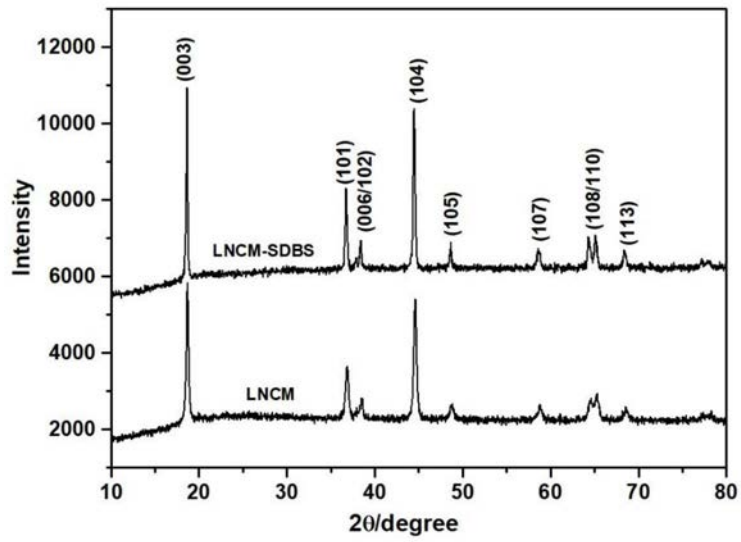


图1

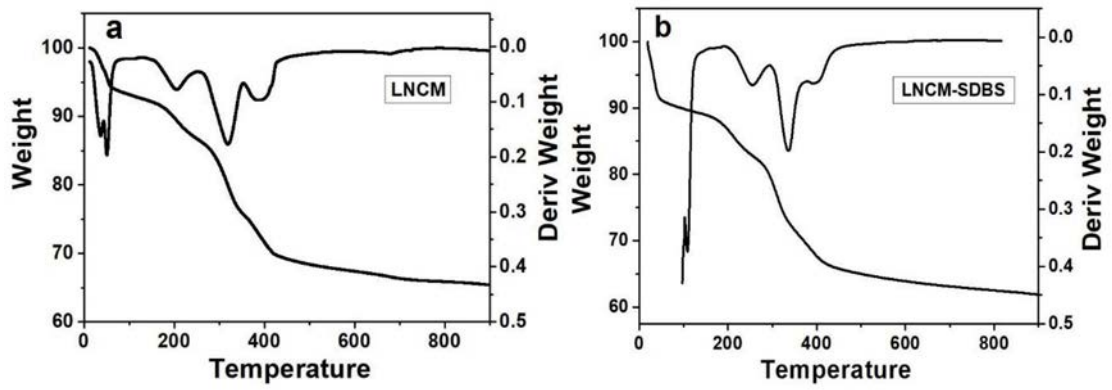


图2

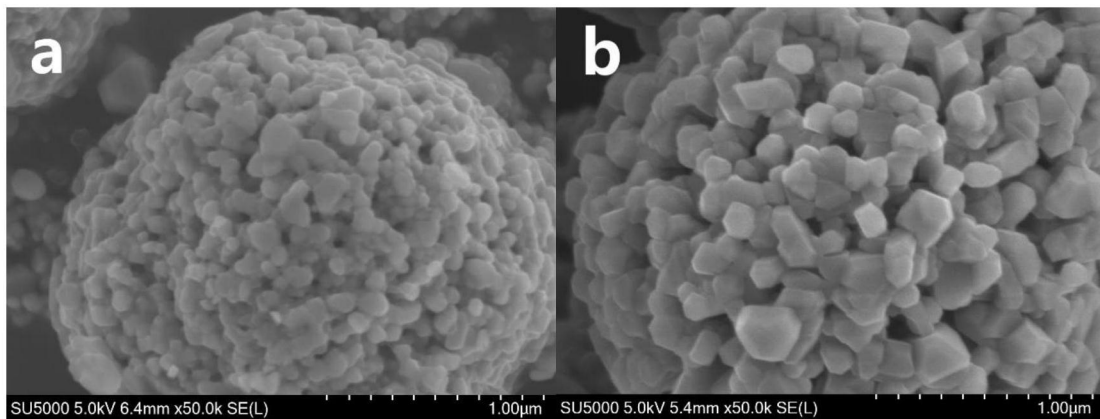


图3

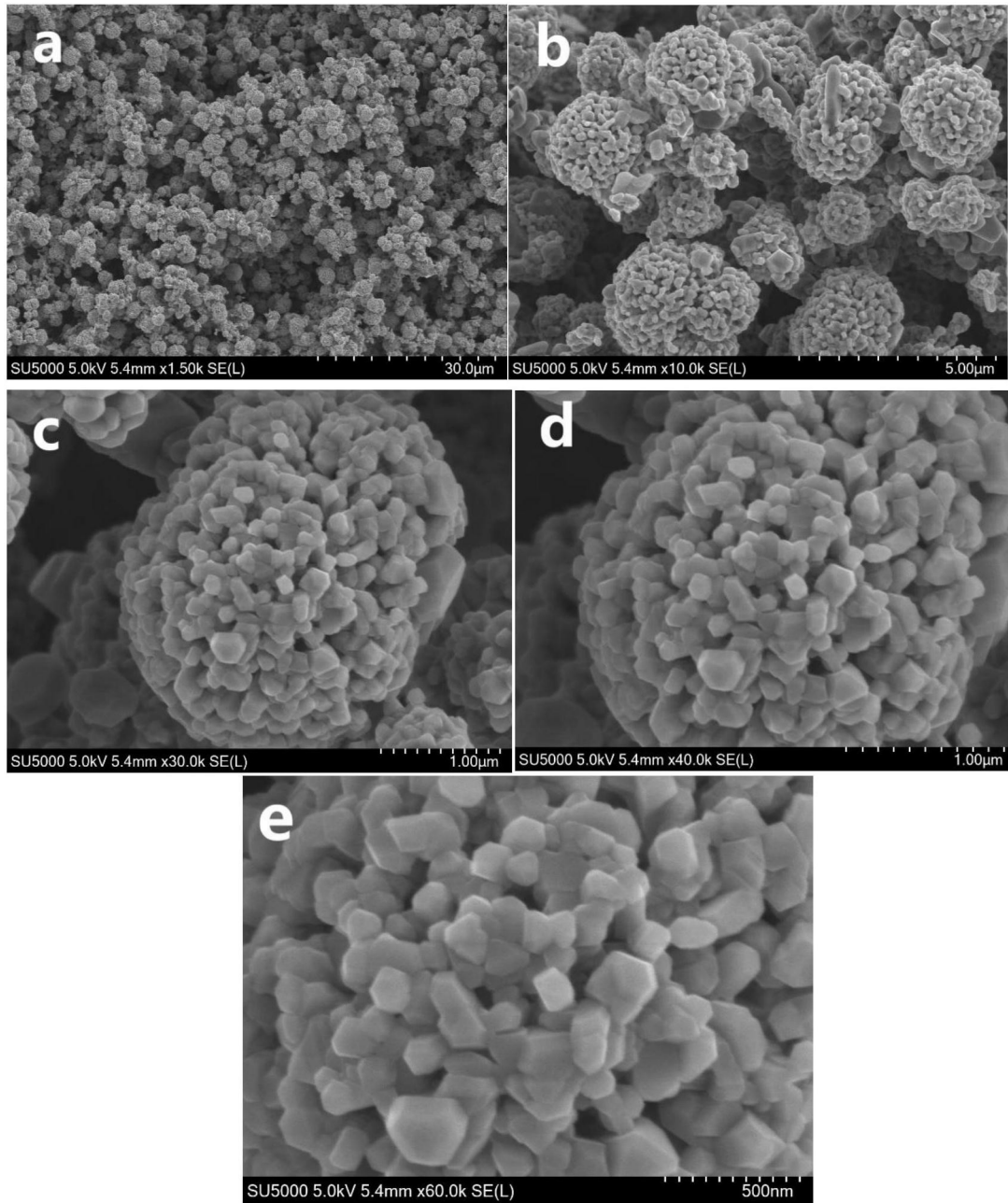


图4

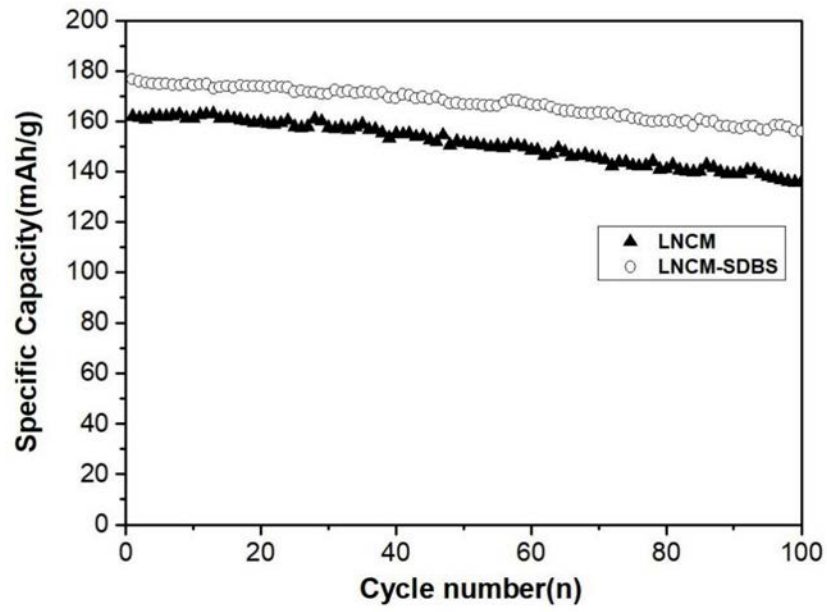


图5

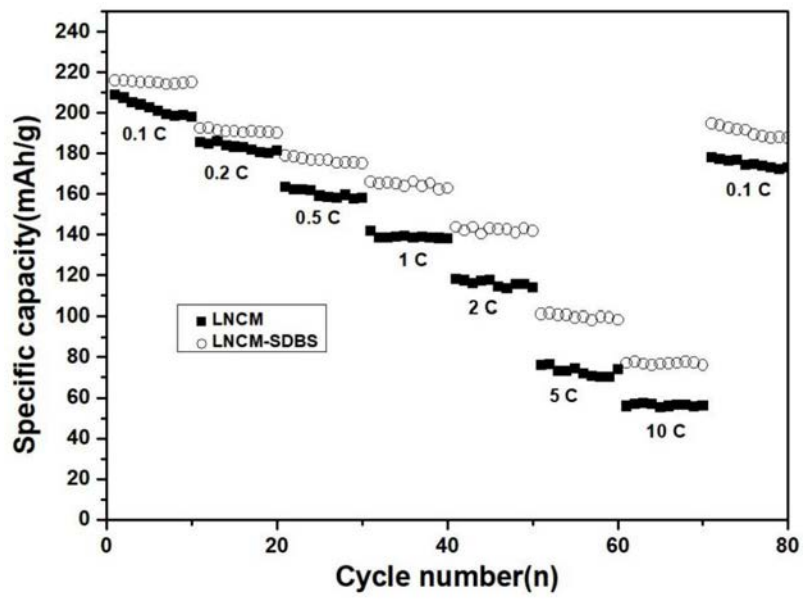


图6