



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104157831 B

(45)授权公告日 2016.08.24

(21)申请号 201410409800.9

(22)申请日 2014.08.19

(73)专利权人 哈尔滨工业大学

地址 150000 黑龙江省哈尔滨市南岗区西
大直街92号

(72)发明人 王振波 玉富达 刘宝生 张音
薛原 顾大明

(51)Int.Cl.

H01M 4/131(2010.01)

H01M 4/1391(2010.01)

审查员 韩建华

权利要求书1页 说明书7页 附图6页

(54)发明名称

一种核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂
锰基复合正极材料及其制备方法

(57)摘要

一种核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂
锰基复合正极材料及其制备方法,属于材料合成
技术领域。本发明制备的锂离子复合正极材料以
层状富锂锰基 $\text{Li}[\text{Li}_a(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)_{1-a}]\text{O}_2$ 为内核材
料,以尖晶石镍锰酸锂 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 为壳层材
料;采用共沉淀的方法获得核壳前驱体,利用核
壳前驱体与锂源进行均匀混合、煅烧,得到核壳
结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合正极
材料。本发明分别以层状富锂锰基与尖晶石镍锰
酸锂为内核与壳层材料,可在不牺牲材料克容量
的前提下,提高材料结构稳定性,改善材料循环、
倍率与安全性能,实现了内核材料与壳层材料的
功能复合与互补,解决了大容量与高安全性不可
兼得的难题。本发明工艺简单、性能提升明显可
靠。

1.核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合正极材料的制备方法,所述复合正极材料为核壳结构,以层状富锂锰基正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_a(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)_{1-a}]\text{O}_2$ 为内核材料,尖晶石镍锰酸锂正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 为壳层材料,其中 $0 < a$, $x+y+z=1$, $0 \leq x < z$, $0 \leq y < z$, $z < 1$,所述内核层状富锂锰基正极材料的粒径为 $5\sim 20\mu\text{m}$,壳层尖晶石镍锰酸锂正极材料的厚度为 $0.5\sim 2\mu\text{m}$,其特征在于所述制备方法步骤如下:

一、分别称取镍源化合物、钴源化合物、锰源化合物,并溶于去离子水中混合均匀,采用共沉淀的方法将沉淀剂氢氧化钠或碳酸钠和一定量络合剂氨水逐滴加入其中,控制金属盐与沉淀剂摩尔比为 $1:1$,同时金属盐与氨水摩尔比为 $1: 0.5\sim 0.8$,反应的pH值在 $8\sim 12$ 之间, $50\sim 60^\circ\text{C}$ 反应 $3\sim 20\text{h}$,并以速度为 $500\sim 1000$ 转/分钟不断搅拌,得到富锂锰基材料前驱体母液A;

二、按摩尔比 $0.25:0.75$ 称取镍源化合物、锰源化合物,并溶于去离子水中混合均匀,将其逐滴加入步骤一得到的富锂锰基材料前驱体母液A中,采用共沉淀的方法将沉淀剂氢氧化钠或碳酸钠和一定量络合剂氨水逐滴加入其中,控制金属盐与沉淀剂摩尔比为 $1:1$,同时金属盐与氨水摩尔比为 $1: 0.5\sim 0.8$,反应的pH值在 $8\sim 12$ 之间, $50\sim 60^\circ\text{C}$ 反应 $3\sim 20\text{h}$,并以速度为 $500\sim 1000$ 转/分钟不断搅拌,得到核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合前驱体B;

三、将锂源与步骤二得到前驱体B均匀混合,再将其放入马弗炉空气气氛中,以 $5\sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率从室温升至 $300\sim 500^\circ\text{C}$ 预烧 $3\sim 8\text{h}$,再以相同升温速率升温至 $600\sim 900^\circ\text{C}$ 煅烧 $6\sim 15\text{h}$,得到核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合正极材料。

2.根据权利要求1所述的核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合正极材料的制备方法,其特征在于所述内核层状富锂锰基材料前驱体化学式为 $(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)(\text{OH})_2$ 或 $(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{CO}_3$,其中 $x+y+z=1$, $0 \leq x < z$, $0 \leq y < z$, $z < 1$ 。

3.根据权利要求1所述的核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合正极材料的制备方法,其特征在于所述壳层尖晶石镍锰酸锂材料前驱体化学式为 $(\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})(\text{OH})_2$ 或 $(\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})\text{CO}_3$ 。

4.根据权利要求1所述的核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合正极材料的制备方法,其特征在于所述锂源为氢氧化锂、醋酸锂、硝酸锂、乙醇锂、甲酸锂、碳酸锂中的一种或多种的混合物。

5.根据权利要求1所述的核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合正极材料的制备方法,其特征在于所述镍源化合物为硫酸镍、乙酸镍、草酸镍或硝酸镍中的一种或多种的混合物。

6.根据权利要求1所述的核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合正极材料的制备方法,其特征在于所述钴源化合物为硫酸钴、乙酸钴、草酸钴或硝酸钴中的一种或多种的混合物。

7.根据权利要求1所述的核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合正极材料的制备方法,其特征在于所述锰源化合物为硫酸锰、乙酸锰、草酸锰或硝酸锰中的一种或多种的混合物。

8.根据权利要求1所述的核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合正极材料的制备方法,其特征在于所述的混合方式为液相混合或固相混合,煅烧气氛为空气。

一种核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合正极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于材料合成技术领域,涉及一种锂离子电池正极材料及其制备方法,尤其涉及一种核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合正极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池因具有无记忆效应、工作电压高、自放电率小等显著优点而成为便携式电子设备的理想电源,其在电动汽车和储能电站等领域也已展现出巨大的应用前景。同时,当前锂离子电池的迅速发展对电池材料在能量密度及安全性等方面提出了更高要求。

[0003] 对于现有的正极材料, LiCoO_2 由于深度充电时对电解质的强氧化作用及过度脱锂对自身结构的破坏,其实际可用容量只有理论容量的一半左右。 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 等虽然降低了材料成本和毒性,明显提高了材料的安全性,但这些层状结构材料的实际比容量没有大的突破;三维隧道结构尖晶石正极材料 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 和聚阴离子正极材料虽具有较高的安全性能,但这些材料的理论比容量也远不能满足高比能锂离子电池对正极材料的性能要求。因此,正极材料成为锂离子电池性能进一步提高的瓶颈。与上述几种正极材料相比,层状富锂锰基材料的理论容量可超过 250mAh/g ,将成为下一代锂离子电池的重要候选正极材料之一。但是富锂锰基正极材料电导率偏低,大电流放电以及高倍率性能差,循环过程中容量衰减快,这些缺点已成为限制富锂锰基正极材料应用的技术瓶颈。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合正极材料及其制备方法,解决了大容量与高安全性不可兼得的难题。

[0005] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:

[0006] 一种核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合正极材料,以层状富锂锰基为内核材料,尖晶石镍锰酸锂为壳层材料,采用共沉淀的方法获得核壳前驱体,利用核壳前驱体与锂源进行均匀混合、煅烧,得到核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合正极材料。具体制备步骤如下:

[0007] 一、分别称取镍源化合物、钴源化合物、锰源化合物,并溶于去离子水中混合均匀,采用共沉淀的方法将沉淀剂氢氧化钠或碳酸钠和一定量络合剂氨水逐滴加入其中,控制金属盐与沉淀剂摩尔比为 $1:1$,同时金属盐与氨水摩尔比为 $1:0.5\sim 0.8$,反应的 pH 值在 $8\sim 12$ 之间, $50\sim 60^\circ\text{C}$ 反应 $3\sim 20\text{h}$,并以速度为 $500\sim 1000$ 转/分钟不断搅拌,得到富锂锰基材料前驱体母液 A;

[0008] 二、按摩尔比 $0.25:0.75$ 称取镍源化合物、锰源化合物,并溶于去离子水中混合均匀,将其逐滴加入步骤一得到的富锂锰基材料前驱体母液 A 中,采用共沉淀的方法将沉淀剂氢氧化钠或碳酸钠和一定量络合剂氨水逐滴加入其中,控制金属盐与沉淀剂摩尔比为 $1:1$,

同时金属盐与氨水摩尔比为1:0.5~0.8,反应的pH值在8~12之间,50~60℃反应3~20h,并以速度为500~1000转/分钟不断搅拌,得到核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合前驱体B;

[0009] 三、将锂源与步骤二得到前驱体B均匀混合,再将其放入马弗炉空气气氛中,以5~10℃/min升温速率从室温升至300~500℃预烧3~8h,再以相同升温速率升温至600~900℃煅烧6~15h,得到核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合正极材料。

[0010] 本发明中,所述内核层状富锂锰基材料前驱体化学式为 $(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)(\text{OH})_2$ 或 $(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{CO}_3$,其中 $x+y+z=1$, $x<z$, $y<z$, $0\leq x<z$, $0\leq y<z$, $z<1$ 。

[0011] 本发明中,所述壳层尖晶石镍锰酸锂材料前驱体化学式为 $(\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})(\text{OH})_2$ 或 $(\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})\text{CO}_3$ 。

[0012] 本发明中,所述内核层状富锂锰基正极材料化学式为 $\text{Li}[\text{Li}_a(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)_{1-a}]\text{O}_2$,其中 $0<a$, $x+y+z=1$, $0\leq x<z$, $0\leq y<z$, $z<1$ 。

[0013] 本发明中,所述壳层尖晶石镍锰酸锂正极材料化学式为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 。

[0014] 本发明中,所述内核层状富锂锰基正极材料的粒径为5-20 μm ,壳层尖晶石镍锰酸锂正极材料的厚度为0.5-2 μm 。

[0015] 本发明中,所述锂源为氢氧化锂、醋酸锂、硝酸锂、乙醇锂、甲酸锂、碳酸锂中的一种或多种的混合物。

[0016] 本发明中,所述镍源化合物为硫酸镍、乙酸镍、草酸镍或硝酸镍中的一种或多种的混合物。

[0017] 本发明中,所述钴源化合物为硫酸钴、乙酸钴、草酸钴或硝酸钴中的一种或多种的混合物。

[0018] 本发明中,所述锰源化合物为硫酸锰、乙酸锰、草酸锰或硝酸锰中的一种或多种的混合物。

[0019] 本发明中,所述混合方式为液相混合或固相混合。

[0020] 本发明中,所述煅烧气氛为空气。

[0021] 本发明具有如下有益效果:

[0022] (1)采用本方法制备合成的核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合正极材料分别以高比容量的层状富锂锰基与高稳定性的尖晶石镍锰酸锂为内核与壳层材料,可在不牺牲材料克容量的前提下,提高材料结构稳定性,改善材料循环、倍率与安全性能,实现了内核材料与壳层材料的功能复合与互补,解决了大容量与高安全性不可兼得的难题。

[0023] (2)本发明工艺简单、性能提升明显可靠,制备的复合正极材料具有较大的比容量与优异的倍率、循环性能。

附图说明

[0024] 图1是本发明制备的核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合正极材料的放大倍数为1000的SEM图。

[0025] 图2是本发明制备的核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合正极材料的放大倍数为10000的SEM图。

[0026] 图3是本发明制备的核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合正极材料的

放大倍数为20000的SEM图。

[0027] 图4是本发明实施例1制备的核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合正极材料的XRD图。

[0028] 图5是本发明实施例1制备的核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合正极材料扣电的循环充放电曲线。

[0029] 图6是本发明实施例1制备的核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合正极材料扣电的倍率性能曲线。

[0030] 图7是本发明实施例1制备的核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合正极材料扣电的循环性能曲线。

具体实施方式

[0031] 下面结合附图对本发明的技术方案作进一步的说明,但并不局限于此,凡是对本发明技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的精神和范围,均应涵盖在本发明的保护范围内。

[0032] 实施例1:

[0033] 按摩尔比Ni:Co:Mn=0.17:0.17:0.66称取硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰,并溶于去离子水中混合均匀,采用共沉淀的方法将沉淀剂氢氧化钠与一定量络合剂氨水逐滴加入其中,控制金属盐与氢氧化钠摩尔比为1:1,同时金属盐与氨水摩尔比为1:0.75,反应的pH值为10.5,60℃反应12h,并以速度为800转/分钟不断搅拌,得到富锂锰基材料前驱体 $(\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.66})(\text{OH})_2$ 母液;

[0034] 按摩尔比Ni:Mn=0.25:0.75称取硫酸镍、硫酸锰,并溶于去离子水中混合均匀,采用共沉淀的方法将沉淀剂氢氧化钠与一定量络合剂氨水逐滴加入富锂锰基材料前驱体 $(\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.66})(\text{OH})_2$ 母液中,控制与氢氧化钠摩尔比为1:1,同时金属盐金属盐与氨水摩尔比为1:0.75,反应的pH值为10.5,60℃反应5h,并以速度为800转/分钟不断搅拌,反应结束后抽滤,反复洗涤,除去杂质,干燥后得到核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合前驱体 $\{(\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.66})(\text{OH})_2\}@ \{(\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})(\text{OH})_2\}$;

[0035] 将碳酸锂与核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合前驱体 $\{(\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.66})(\text{OH})_2\}@ \{(\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})(\text{OH})_2\}$ 均匀混合,将其放入马弗炉空气气氛中,以5℃/min升温速率从室温升至500℃预烧6h,再以相同升温速率升温至800℃煅烧12h,得到核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合正极材料 $\{\text{Li}[\text{Li}_{0.2}(\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.66})_{0.8}]\text{O}_2\}@ \{\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4\}$ 。

[0036] 如图1~3所示,本实施例制备的核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合正极材料具有均一的球状形貌,具体表现为富锂锰基内核材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}(\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.66})_{0.8}]\text{O}_2$ 的粒径为5 μm ,尖晶石镍锰酸锂壳层材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的厚度为0.3 μm 。如图4所示,本实施例制备的复合正极材料的XRD曲线出现超晶格特征峰,说明合成材料为含有富锂相结构,同时还可观察到立方Fd-3m相,说明复合正极材料中同时存在尖晶石相。将得到的核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合正极材料装配模拟锂离子电池,在2~4.8V区间内进行电化学性能测试,以0.05C活化进行,如图5所示,首次放电比容量可达248.8mAh/g;对本实施例制备的复合正极材料装配模拟锂离子电池进行倍率性能测

试,如图6所示,其在0.2、1、2、5C下放电比容量分别约为243、197、171、134mAh/g;如图7所示,在2C下进行200次循环后放电比容量可达157.3mAh/g,容量保持率为92.0%。

[0037] 实施例2:

[0038] 按摩尔比Ni:Co:Mn=0.17:0.17:0.66称取硫酸镍与草酸镍摩尔比为1:1混合物、硫酸钴与草酸钴摩尔比为1:1混合物、硫酸锰与草酸锰摩尔比为1:1混合物,并溶于去离子水中混合均匀,采用共沉淀的方法将沉淀剂碳酸钠与一定量络合剂氨水逐滴加入其中,控制金属盐与碳酸钠摩尔比为1:1,同时金属盐与氨水摩尔比为1:0.5,反应的pH值为7.5,60℃反应10h,并以速度为700转/分钟不断搅拌,得到富锂锰基材料前驱体(Ni_{0.17}Co_{0.17}Mn_{0.66})CO₃母液;

[0039] 按摩尔比Ni:Mn=0.25:0.75称取硫酸镍与草酸镍摩尔比为1:1混合物、硫酸锰与草酸锰摩尔比为1:1混合物,并溶于去离子水中混合均匀,采用共沉淀的方法将沉淀剂碳酸钠与一定量络合剂氨水逐滴入富锂锰基材料前驱体(Ni_{0.17}Co_{0.17}Mn_{0.66})CO₃母液中,控制金属盐与碳酸钠摩尔比为1:1,同时金属盐与氨水摩尔比为1:0.5,反应的pH值为7.5,60℃反应3h,并以速度为700转/分钟不断搅拌,反应结束后抽滤,反复洗涤,除去杂质,干燥后得到核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合前驱体{(Ni_{0.17}Co_{0.17}Mn_{0.66})CO₃}@{(Ni_{0.25}Mn_{0.75})CO₃};

[0040] 将碳酸锂与核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合前驱体{(Ni_{0.17}Co_{0.17}Mn_{0.66})CO₃}@{(Ni_{0.25}Mn_{0.75})CO₃}均匀混合,将其放入马弗炉空气气氛中,以5℃/min升温速率从室温升至500℃预烧5h,再以相同升温速率升温至850℃煅烧10h,得到核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合正极材料{Li[Li_{0.2}(Ni_{0.17}Co_{0.17}Mn_{0.66})_{0.8}]O₂}@{LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄}。

[0041] 本实施例制备的核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合正极材料具有均一的球状形貌,具体表现为富锂锰基内核材料Li[Li_{0.2}(Ni_{0.17}Co_{0.17}Mn_{0.66})_{0.8}]O₂的粒径为10μm,尖晶石镍锰酸锂壳层材料LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄的厚度为1μm。本实施例制备的复合正极材料的XRD曲线出现超晶格特征峰,说明合成材料为含有富锂相结构,同时还可观察到立方Fd-3m相,说明复合正极材料中同时存在尖晶石相。将得到的核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合正极材料装配模拟锂离子电池,在2~4.8V区间内进行电化学性能测试,以0.05C活化进行,首次放电比容量可达251.2mAh/g;对本实施例制备的复合正极材料装配模拟锂离子电池进行倍率性能测试,其在0.2、1、2、5C下放电比容量分别约为246、199、174、142mAh/g;在2C下进行200次循环后放电比容量可达158.2mAh/g,容量保持率为90.9%。

[0042] 实施例3:

[0043] 按摩尔比Ni:Mn=0.25:0.75称取草酸镍、草酸锰,并溶于去离子水中混合均匀,采用共沉淀的方法将沉淀剂氢氧化钠与一定量络合剂氨水逐滴加入其中,控制与氢氧化钠摩尔比为1:1,同时金属盐金属盐与氨水摩尔比为1:0.75,反应的pH值为10.5,60℃反应12h,并以速度为800转/分钟不断搅拌,得到富锂锰基材料前驱体core-(Ni_{0.25}Mn_{0.75})(OH)₂母液;

[0044] 按摩尔比Ni:Mn=0.25:0.75称取草酸镍、草酸锰,并溶于去离子水中混合均匀,采用共沉淀的方法将沉淀剂氢氧化钠与一定量络合剂氨水逐滴入富锂锰基材料前驱体(Ni_{0.25}Mn_{0.75})(OH)₂母液中,控制金属盐与氢氧化钠摩尔比为1:1,同时金属盐与氨水摩尔比为1:0.75,反应的pH值为10.5,60℃反应5h,并以速度为800转/分钟不断搅拌,反应结束后

抽滤,反复洗涤,除去杂质,干燥后得到核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合前驱体 $\{\text{core}-(\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})(\text{OH})_2\}@\{\text{shell}-(\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})(\text{OH})_2\}$;

[0045] 将氢氧化锂与核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合前驱体 $\{\text{core}-(\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})(\text{OH})_2\}@\{\text{shell}-(\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})(\text{OH})_2\}$ 均匀混合,将其放入马弗炉空气气氛中,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率从室温升至 500°C 预烧6h,再以相同升温速率升温至 800°C 煅烧12h,得到核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合正极材料 $\{\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2\}@\{\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4\}$ 。

[0046] 本实施例制备的核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合正极材料具有均一的球状形貌,具体表现为富锂锰基内核材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 的粒径为 $15\mu\text{m}$,尖晶石镍锰酸锂壳层材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的厚度为 $2\mu\text{m}$ 。本实施例制备的复合正极材料的XRD曲线出现超晶格特征峰,说明合成材料为含有富锂相结构,同时还可观察到立方Fd-3m相,说明复合正极材料中同时存在尖晶石相。将得到的核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合正极材料装配模拟锂离子电池,在 $2\sim 4.8\text{V}$ 区间内进行电化学性能测试,以 0.05C 活化进行,首次放电比容量可达 $255.8\text{mAh}/\text{g}$;对本实施例制备的复合正极材料装配模拟锂离子电池进行倍率性能测试,其在 0.2 、 1 、 2 、 5C 下放电比容量分别约为 252 、 206 、 181 、 $145\text{mAh}/\text{g}$;在 2C 下进行200次循环后放电比容量可达 $162.8\text{mAh}/\text{g}$,容量保持率为 90.0% 。

[0047] 实施例4:

[0048] 按摩尔比 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=0.17:0.17:0.66$ 称取乙酸镍、乙酸钴、乙酸锰,并溶于去离子水中混合均匀,采用共沉淀的方法将沉淀剂碳酸钠与一定量络合剂氨水逐滴加入其中,控制金属盐与碳酸钠摩尔比为 $1:1$,同时金属盐与氨水摩尔比为 $1:0.5$,反应的pH值为 7.5 , 60°C 反应 15h ,并以速度为 600 转/分钟不断搅拌,得到富锂锰基材料前驱体 $(\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.66})\text{CO}_3$ 母液;

[0049] 按摩尔比 $\text{Ni}:\text{Mn}=0.25:0.75$ 称取乙酸镍、乙酸锰,并溶于去离子水中混合均匀,采用共沉淀的方法将沉淀剂碳酸钠与一定量络合剂氨水逐滴入富锂锰基材料前驱体 $(\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.66})\text{CO}_3$ 母液中,控制与碳酸钠摩尔比为 $1:1$,同时金属盐金属盐与氨水摩尔比为 $1:0.5$,反应的pH值为 7.5 , 60°C 反应 6h ,并以速度为 700 转/分钟不断搅拌,反应结束后抽滤,反复洗涤,除去杂质,干燥后得到核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合前驱体 $\{(\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.66})\text{CO}_3\}@\{(\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})\text{CO}_3\}$;

[0050] 将碳酸锂与核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合前驱体 $\{(\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.66})\text{CO}_3\}@\{(\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})\text{CO}_3\}$ 均匀混合,将其放入马弗炉空气气氛中,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率从室温升至 500°C 预烧 5h ,再以相同升温速率升温至 850°C 煅烧 10h ,得到核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合正极材料 $\{\text{Li}[\text{Li}_{0.2}(\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.66})_{0.8}]\text{O}_2\}@\{\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4\}$ 。

[0051] 本实施例制备的核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合正极材料具有均一的球状形貌,具体表现为富锂锰基内核材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}(\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.66})_{0.8}]\text{O}_2$ 的粒径为 $15\mu\text{m}$,尖晶石镍锰酸锂壳层材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的厚度为 $5\mu\text{m}$ 。本实施例制备的复合正极材料的XRD曲线出现超晶格特征峰,说明合成材料为含有富锂相结构,同时还可观察到立方Fd-3m相,说明复合正极材料中同时存在尖晶石相。将得到的核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合正极材料装配模拟锂离子电池,在 $2\sim 4.8\text{V}$ 区间内进行电化学性能测试,以

0.05C活化进行,首次放电比容量可达238.9mAh/g;对本实施例制备的复合正极材料装配模拟锂离子电池进行倍率性能测试,其在0.2、1、2、5C下放电比容量分别约为232、195、163、146mAh/g;在2C下进行200次循环后放电比容量可达153.5mAh/g,容量保持率为94.2%。

[0052] 实施例5:

[0053] 按摩尔比Co:Mn=0.25:0.75称取硫酸钴、硫酸锰,并溶于去离子水中混合均匀,采用共沉淀的方法将沉淀剂氢氧化钠与一定量络合剂氨水逐滴加入其中,控制金属盐与氢氧化钠摩尔比为1:1,同时金属盐与氨水摩尔比为1:0.75,反应的pH值为10.5,60℃反应15h,并以速度为700转/分钟不断搅拌,得到富锂锰基材料前驱体 $(\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})(\text{OH})_2$ 母液;

[0054] 按摩尔比Ni:Mn=0.25:0.75称取硫酸镍、硫酸锰,并溶于去离子水中混合均匀,采用共沉淀的方法将沉淀剂氢氧化钠与一定量络合剂氨水逐滴入富锂锰基材料前驱体 $(\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})(\text{OH})_2$ 母液中,控制金属盐与氢氧化钠摩尔比为1:1,同时金属盐与氨水摩尔比为1:0.75,反应的pH值为10.5,60℃反应5h,并以速度为700转/分钟不断搅拌,反应结束后抽滤,反复洗涤,除去杂质,干燥后得到核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合前驱体 $\{(\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})(\text{OH})_2\}@(\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})(\text{OH})_2$;

[0055] 将氢氧化锂与核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合前驱体 $\{(\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})(\text{OH})_2\}@(\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})(\text{OH})_2$ 均匀混合,将其放入马弗炉空气气氛中,以5℃/min升温速率从室温升至500℃预烧6h,再以相同升温速率升温至800℃煅烧12h,得到核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合正极材料 $\{\text{Li}(\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.6})\text{O}_2\}@(\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4)$ 。

[0056] 本实施例制备的核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合正极材料具有均一的球状形貌,具体表现为富锂锰基内核材料 $\text{Li}(\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.6})\text{O}_2$ 的粒径为20μm,尖晶石镍锰酸锂壳层材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的厚度为3μm。本实施例制备的复合正极材料的XRD曲线出现超晶格特征峰,说明合成材料为含有富锂相结构,同时还可观察到立方Fd-3m相,说明复合正极材料中同时存在尖晶石相。将得到的核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合正极材料装配模拟锂离子电池,在2~4.8V区间内进行电化学性能测试,以0.05C活化进行,首次放电比容量可达247.9mAh/g;对本实施例制备的复合正极材料装配模拟锂离子电池进行倍率性能测试,其在0.2、1、2、5C下放电比容量分别约为243、202、179、154mAh/g;在2C下进行200次循环后放电比容量可达167.3mAh/g,容量保持率为93.4%。

[0057] 实施例6:

[0058] 按摩尔比Ni:Co:Mn=0.17:0.17:0.66称取乙酸镍、乙酸钴、乙酸锰,并溶于去离子水中混合均匀,采用共沉淀的方法将沉淀剂碳酸钠与一定量络合剂氨水逐滴加入其中,控制金属盐与碳酸钠摩尔比为1:1,同时金属盐与氨水摩尔比为1:0.5,反应的pH值为7.5,60℃反应12h,并以速度为800转/分钟不断搅拌,得到富锂锰基材料前驱体 $(\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.66})\text{CO}_3$ 母液;

[0059] 按摩尔比Ni:Mn=0.25:0.75称取草酸镍、草酸锰,并溶于去离子水中混合均匀,采用共沉淀的方法将沉淀剂碳酸钠与一定量络合剂氨水逐滴入富锂锰基材料前驱体 $(\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.66})\text{CO}_3$ 母液中,控制与碳酸钠摩尔比为1:1,同时金属盐金属盐与氨水摩尔比为1:0.5,反应的pH值为7.5,60℃反应6h,并以速度为700转/分钟不断搅拌,反应结束后抽滤,反复洗涤,除去杂质,干燥后得到核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合前

驱体 $\{(Ni_{0.17}Co_{0.17}Mn_{0.66})CO_3\}@{(Ni_{0.25}Mn_{0.75})CO_3}$;

[0060] 将碳酸锂与核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合前驱体 $\{(Ni_{0.17}Co_{0.17}Mn_{0.66})CO_3\}@{(Ni_{0.25}Mn_{0.75})CO_3}$ 均匀混合,将其放入马弗炉空气气氛中,以5℃/min升温速率从室温升至500℃预烧5h,再以相同升温速率升温至800℃煅烧12h,得到核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合正极材料 $\{Li[Li_{0.2}(Ni_{0.17}Co_{0.17}Mn_{0.66})_{0.8}]O_2\}@{LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4}$ 。

[0061] 本实施例制备的核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合正极材料具有均一的球状形貌,具体表现为富锂锰基内核材料 $Li[Li_{0.2}(Ni_{0.17}Co_{0.17}Mn_{0.66})_{0.8}]O_2$ 的粒径为12μm,尖晶石镍锰酸锂壳层材料 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 的厚度为2μm。本实施例制备的复合正极材料的XRD曲线出现超晶格特征峰,说明合成材料为含有富锂相结构,同时还可观察到立方Fd-3m相,说明复合正极材料中同时存在尖晶石相。将得到的核壳结构的尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基复合正极材料装配模拟锂离子电池,在2~4.8V区间内进行电化学性能测试,以0.05C活化进行,首次放电比容量可达255.3mAh/g;对本实施例制备的复合正极材料装配模拟锂离子电池进行倍率性能测试,其在0.2、1、2、5C下放电比容量分别约为252、203、173、149mAh/g;在2C下进行200次循环后放电比容量可达158.8mAh/g,容量保持率为91.8%。

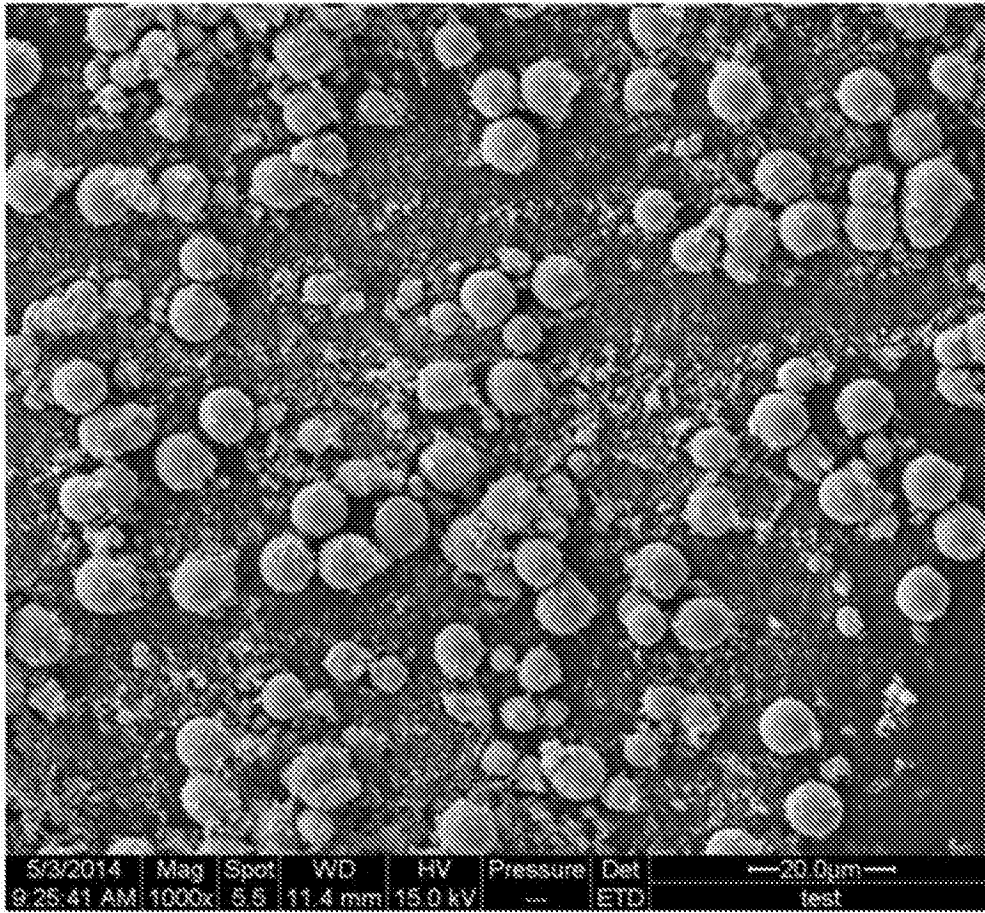


图1

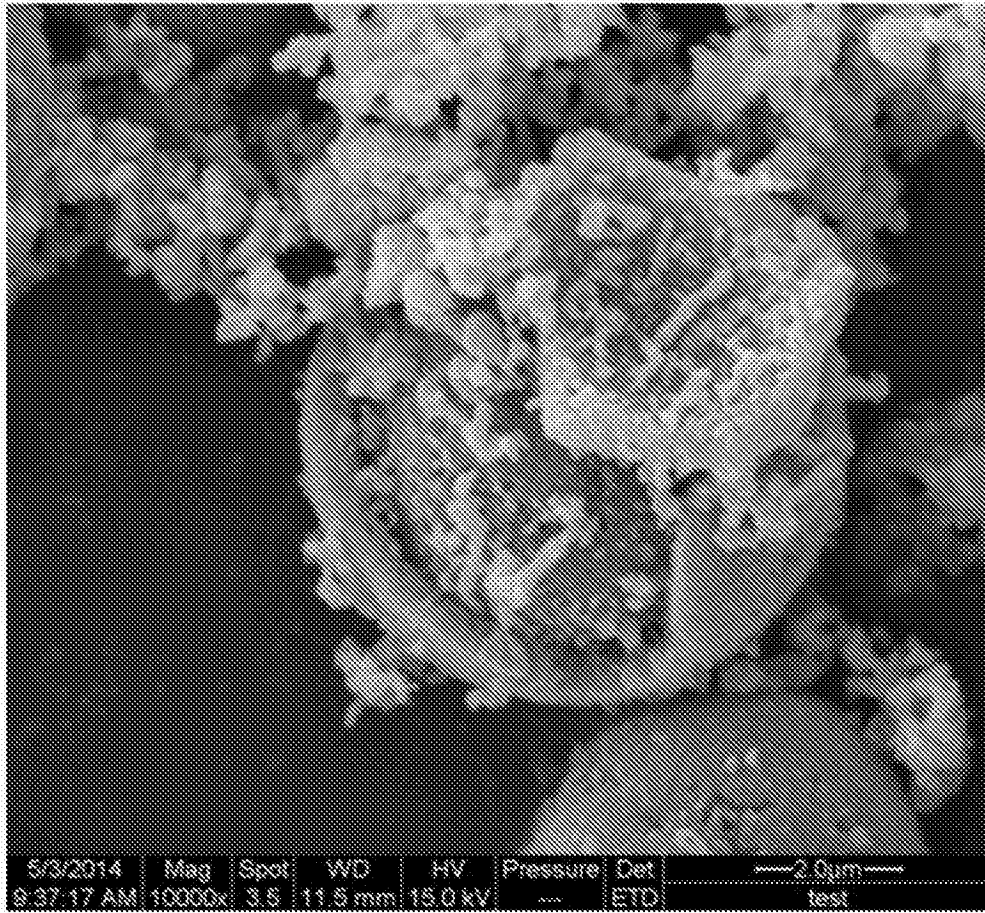


图2

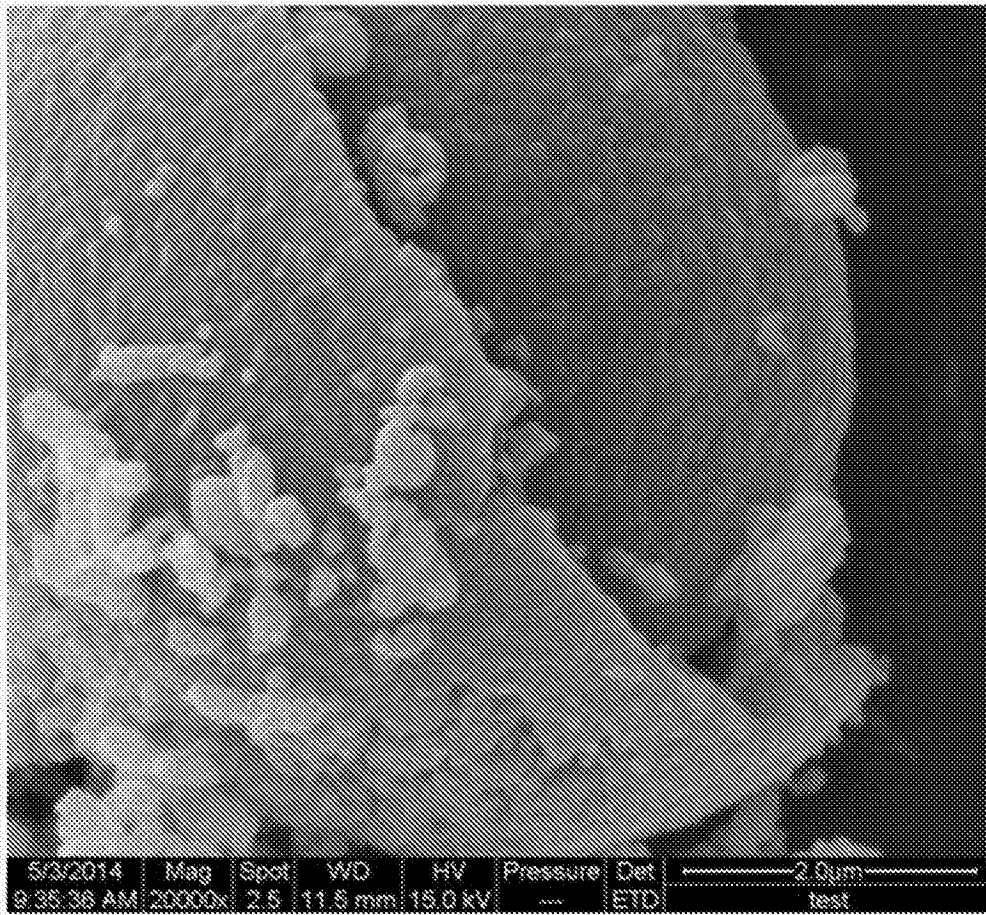


图3

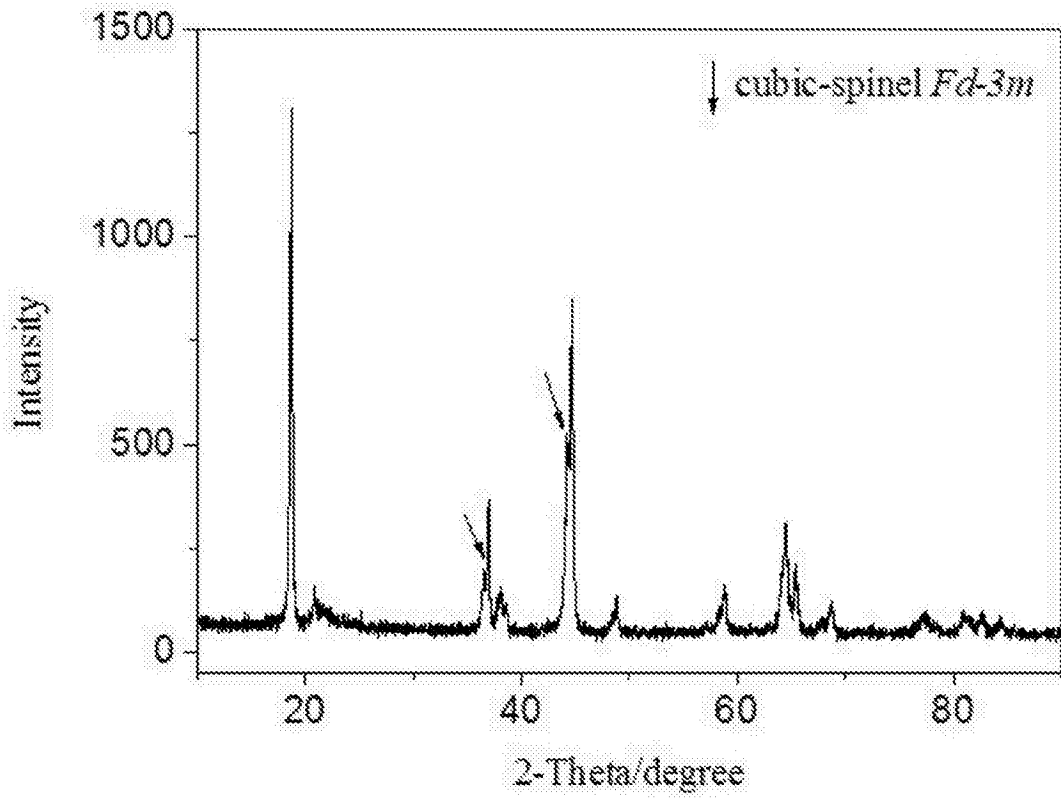


图4

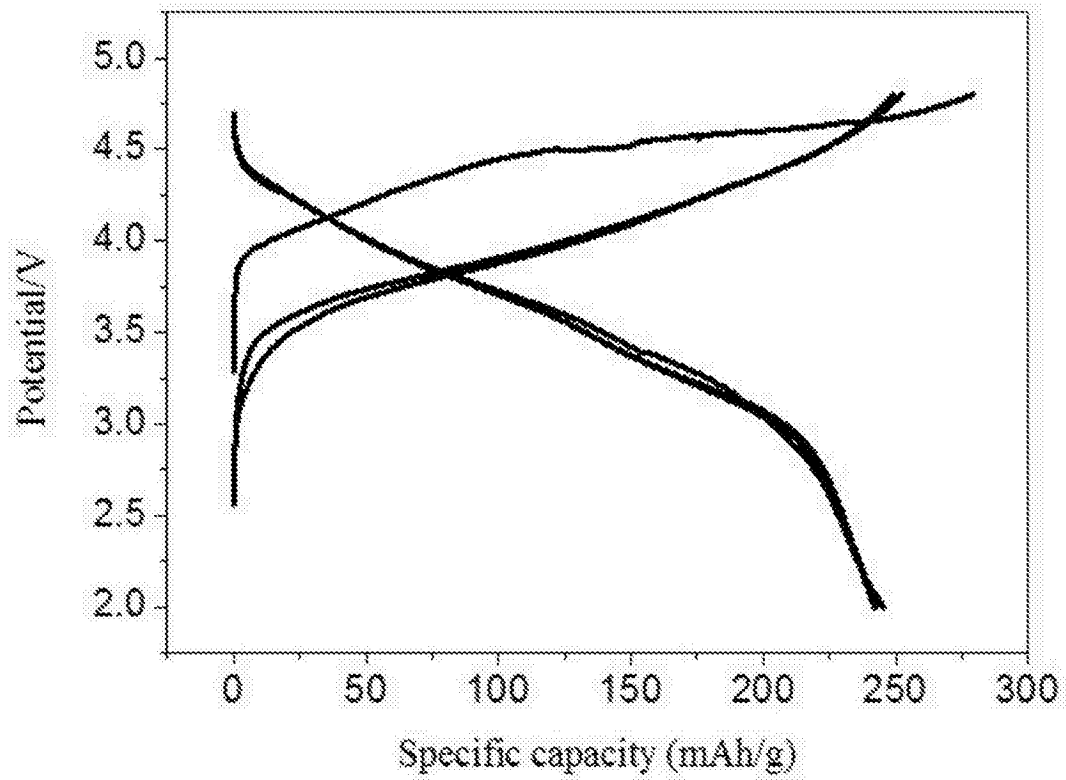


图5

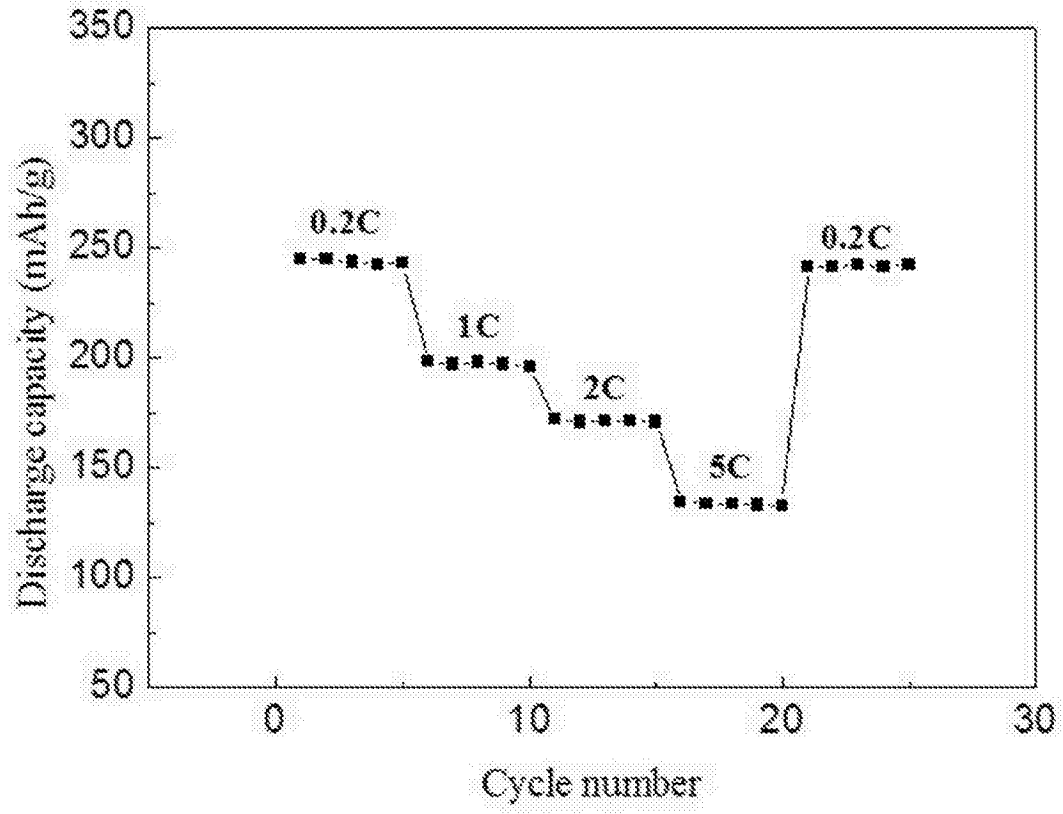


图6

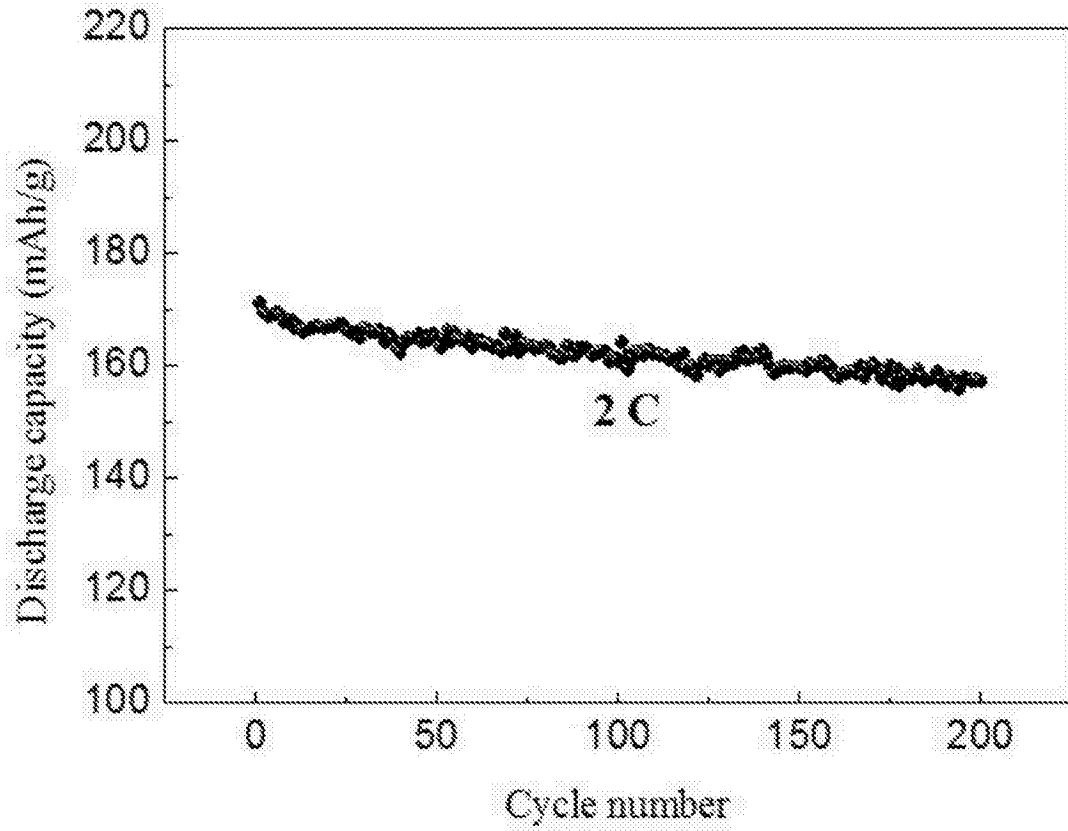


图7