



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112158893 B

(45) 授权公告日 2023. 09. 26

(21) 申请号 202010875412.5

H01M 4/52 (2010.01)

(22) 申请日 2020.08.27

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112158893 A

KR 20180104837 A, 2018.09.27

JP 2017154916 A, 2017.09.07

WO 2019076122 A1, 2019.04.25

(43) 申请公布日 2021.01.01

WO 2016155313 A1, 2016.10.06

CN 111540898 A, 2020.08.14

(73) 专利权人 荆门市格林美新材料有限公司
地址 448000 湖北省荆门市高新技术产业
开发区迎春大道3号

WO 2019113870 A1, 2019.06.20

US 2015118563 A1, 2015.04.30

(72) 发明人 薛晓斐 张坤 许开华 李聪
陈康 黎俊 孙海波 范亮姣

CN 104157831 A, 2014.11.19

CN 104409685 A, 2015.03.11

CN 108091843 A, 2018.05.29

(74) 专利代理机构 中国有色金属工业专利中心
11028

CN 110668507 A, 2020.01.10

CN 109390574 A, 2019.02.26

专利代理师 范威

CN 107834041 A, 2018.03.23

(51) Int. Cl.

CN 107086298 A, 2017.08.22

C01G 53/00 (2006.01)

CN 103682310 A, 2014.03.26

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/505 (2010.01)

审查员 孔维

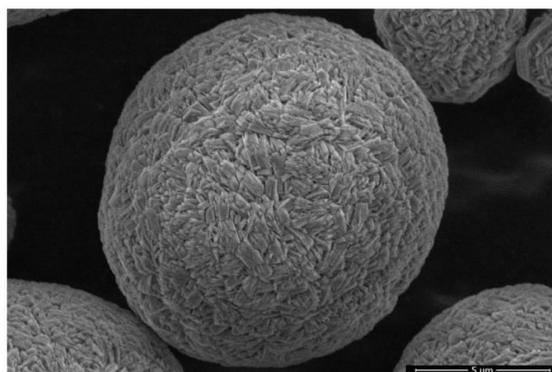
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种富锂锰基正极材料前驱体的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种富锂锰基正极材料前驱体的制备方法,包括:配置镍锰的混合盐溶液A,镍钴锰的混合盐溶液B,向含有底液的反应釜中通入惰性气体,将混合盐溶液A、氨水和碱性溶液分别加入到反应釜中并进行搅拌,加入混合盐溶液B、氨水和碱性溶液,反应过程控制pH、氨碱浓度、反应温度、时间以及搅拌速度等,得到粒径在 $13\mu\text{m}$ - $18\mu\text{m}$ 之间的前驱体。本发明在解决富锂锰基材料“电压衰减”、循环性能差的同时,还可以通过均匀孔隙提高材料的倍率性能。



1. 一种富锂锰基正极材料前驱体的制备方法,其特征在于,所述方法步骤包括:

(1) 将硫酸镍与硫酸锰按照摩尔比为 $x_1:1-x_1$ 混合,配置金属离子浓度为2.5-4.5 mol/L的混合盐溶液A,其中, $0.10 \leq x_1 \leq 0.20$;将硫酸锰、硫酸镍和硫酸钴按照摩尔比为 $x_2:y_2:z_2$ 配置金属离子浓度为2.5-4.5 mol/L的混合盐溶液B,其中, $0.10 \leq x_2 \leq 0.20$, $0.20 \leq y_2 \leq 0.30$, $0.50 \leq z_2 \leq 0.70$, $x_2+y_2+z_2=1$;

(2) 向含有底液的反应釜中通入惰性气体,所述底液的pH 9.0-10.5、氨浓度为8-10g/L,将混合盐溶液A、氨水和碱性溶液分别加入到反应釜中并进行搅拌,控制反应体系的pH维持在9.0-11.0之间,氨浓度控制在8-11g/L范围内,在45°C-70°C反应40 h -60 h,得到粒径为5.0 μ m-7.0 μ m、化学式为 $Ni_{x_1}Mn_{1-x_1}(OH)_2$ 的前驱体内核颗粒;

(3) 将混合盐溶液B、氨水和碱性溶液加入反应釜中,反应过程中维持反应体系的pH在9-12之间,氨浓度控制在8-11g/L范围内,反应时间为100 h -120h,搅拌速度为100-250 r/min,同时反应过程中通过浓密与溢流结合的方式控制反应釜中的固含量,维持D50生长速度恒定,得到粒径在13 μ m-18 μ m之间、化学式为 $Ni_{x_3}Co_{y_3}Mn_{(1-x_3-y_3)}(OH)_2$ 的前驱体,其中, $0.15 \leq x_3 \leq 0.20$, $0.10 \leq y_3 \leq 0.20$ 。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述步骤(2)、步骤(3)中的氨水浓度为7-14 g/L,碱性溶液浓度为3 mol/L,碱性溶液为氢氧化钠溶液或者碳酸钠溶液。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述步骤(2)底液通过氨水、氢氧化钠、纯水配置,或者通过氨水、碳酸钠、纯水配置。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述步骤(2)混合盐溶液A的流量为30-60 kg/h,氨水的流量为3-8kg/h,碱性溶液的流量为10-20 kg/h,搅拌速度为200-300 r/min。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述步骤(3)混合盐溶液B的流量为30-60kg/L,氨水的流量为4-8kg/L,碱性溶液的流量为10-20 kg/h。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述步骤(2)向含有底液的反应釜中先通入惰性气体1h-5h后,再将混合盐溶液A、氨水和碱性溶液分别加入到反应釜中。

一种富锂锰基正极材料前驱体的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及无机材料领域,具体涉及一种富锂锰基正极材料前驱体的制备方法。

背景技术

[0002] 富锂锰基正极材料由于具有超高比容量($>250\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)、低成本等优势,受到行业内科学工作者的关注,该正极材料可被看做是一种特殊的镍钴锰酸锂三元材料,通式可表示为 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Ni},\text{Co},\text{Mn}$)。尽管富锂锰基正极材料具有巨大的潜力,但是富锂锰基正极材料的晶体结构不稳定会使其在循环过程中造成材料从层状相转化为尖晶石相结构,导致材料在电化学循环过程中发生严重的电压衰减,能量密度明显下降。因此这种材料面临着循环性能差和倍率性能低等问题,使其在新能源行业广泛应用受到限制。

[0003] 目前关于提高富锂锰基材料结构稳定性的方法有很多种,包括包覆、掺杂和纳米化等一系列方法。其中表面包覆作为富锂锰基正极材料最为成熟的表面改性手段,在抑制电极/电解液界面副反应,阻止过渡金属流失、电解液分解和提高材料的离子、电子电导率等方面发挥了重要的作用,但是在抑制材料的相转变问题上作用往往有限。如申请号为CN 111082029 A的中国专利公开了一种复合富锂正极材料及其制备方法与应用,其在富锂锰基正极材料表面包覆一层金属盐,同时掺杂了金属氧化物。该方法得到的富锂锰基正极材料在一定程度上提高了材料的倍率性能和循环性能,但是该方法经过多层包覆,制备工艺复杂,成本较高,不利于产业化生产。因此从本质上解决富锂锰基正极材料的电化学性能需要抑制富锂锰基材料在循环过程中的相变问题。本专利通过控制反应过程中金属的固含量来使反应中粒径的生长速度维持恒定,从而形成一次颗粒均匀堆积,内部孔隙均匀的球形颗粒。同时通过梯度进料,使颗粒内部形成一种高锰的镍锰内核,外部形成一种低锰的镍钴锰外壳,从而使富锂锰基正极材料在循环过程中不易发生物相变化,提高其循环过程中的容量保持率。

[0004] 富锂锰基正极材料由于具有高比容量和高安全性而备受关注,但是由于这种材料存在 Li_2MnO_3 和 LiTMO_2 ($\text{TM}=\text{Ni},\text{Co},\text{Mn}$) (NCM)两种材料,属于一种复合材料,在电化学循环过程中容易发生阳离子混排,从而发生物相变化,其中一部分是可逆的,一部分是不可逆的,因此在循环时容易发生“电压衰减”,容量保持率下降,这些缺陷严重阻碍了富锂锰基正极材料在车载动力电池中的广泛应用。富锂锰基材料的这种复杂的结构,是目前改善富锂锰基材料的电化学性能面临的一个较大的挑战。在富锂锰基前驱体的制备过程中,由于Mn含量较高,反应过程中极易发生氧化,从而影响前驱体的形貌及生长速度,同时高锰的前驱体粒径不易长大,使得制备大粒径的前驱体面临较大的困难。

发明内容

[0005] 针对上述已有技术存在的不足,本发明提供一种富锂锰基正极材料前驱体的制备方法。

[0006] 本发明是通过以下技术方案实现的。

[0007] 一种富锂锰基正极材料前驱体的制备方法,其特征在于,所述方法步骤包括:

[0008] (1) 将硫酸镍与硫酸锰按照摩尔比为 $x_1:1-x_1$ 混合,配置金属离子浓度为2.5-4.5mol/L的混合盐溶液A,其中, $0.10 \leq x_1 \leq 0.20$;将硫酸锰、硫酸镍和硫酸钴按照摩尔比为 $x_2:y_2:z_2$ 配置金属离子浓度为2.5-4.5mol/L的混合盐溶液B,其中, $0.10 \leq x_2 \leq 0.20$, $0.20 \leq y_2 \leq 0.30$, $0.50 \leq z_2 \leq 0.70$, $x_2+y_2+z_2=1$;

[0009] (2) 向含有底液的反应釜中通入惰性气体,将混合盐溶液A、氨水和碱性溶液分别加入到反应釜中并进行搅拌,控制反应体系的pH维持在9.0-11.0之间,氨浓度控制在8-11g/L范围内,在45°C-70°C反应40h-60h,得到粒径为5.0 μm -7.0 μm 、化学式为 $\text{Ni}_{x_1}\text{Mn}_{1-x_1}(\text{OH})_2$ 的前驱体内核颗粒;

[0010] (3) 将混合盐溶液B、氨水和碱性溶液加入反应釜中,反应过程中维持反应体系的pH在9-12之间,氨浓度控制在8-11g/L范围内,反应时间为100h-120h,搅拌速度为100-250r/min,得到粒径在13 μm -18 μm 之间、化学式为 $\text{Ni}_{x_3}\text{Co}_{y_3}\text{Mn}_{(1-x_3-y_3)}(\text{OH})_2$ 的前驱体,其中, $0.15 \leq x_3 \leq 0.20$, $0.10 \leq y_3 \leq 0.20$ 。

[0011] 进一步地,所述步骤(2)、步骤(3)中的氨水浓度为7-14g/L,碱性溶液浓度为3mol/L,碱性溶液为氢氧化钠溶液或者碳酸钠溶液。

[0012] 进一步地,所述步骤(2)底液通过氨水、氢氧化钠、纯水配置,或者通过氨水、碳酸钠、纯水配置,所述底液的pH 9.0-10.5、氨浓度为8-10g/L。

[0013] 进一步地,所述步骤(2)混合盐溶液A的流量为30-60kg/h,氨水的流量为3-8kg/h,碱性溶液的流量为10-20kg/h,搅拌速度为200-300r/min。

[0014] 进一步地,所述步骤(3)混合盐溶液B的流量为30-60kg/L,氨水的流量为4-8kg/L,碱性溶液的流量为10-20kg/h。

[0015] 进一步地,所述步骤(2)向含有底液的反应釜中先通入惰性气体1h-5h后,再将混合盐溶液A、氨水和碱性溶液分别加入到反应釜中。

[0016] 本发明的有益技术效果:通过本发明合成了一种孔隙均匀的核壳富锂锰基正极材料前驱体,在解决富锂锰基材料“电压衰减”、循环性能差的同时,还可以通过均匀孔隙提高材料的倍率性能,具体如下:

[0017] 1、本发明在反应过程中控制反应的固含量,使得反应时粒径维持一定的生长速度,前驱体一次颗粒均匀堆积,最后形成颗粒内部孔隙均匀的前驱体结构。这种孔隙均匀的前驱体在与Li进行烧结过程中更容易使Li的进入,降低烧结温度。同时正极材料可以继承前驱体的结构特性,内部呈现出孔隙均匀的结构。在电化学循环过程加快Li⁺的脱嵌,从而提高电池材料的倍率性能。

[0018] 2、本发明合成的核壳材料由于内部为高锰的镍锰材料、外部为低锰为镍钴锰三元材料,从而减少了在充放电循环过程中的Li/Ni混排,减少了第一次循环时由于结构复杂引起的不可逆相变,解决了富锂锰基循环性能差的问题。

[0019] 3、本发明合成的是一种含有微量Co元素的富锂锰基前驱体,Co在三元前驱体中可以阻碍Li/Ni混排及多相转变的发生,从而提高材料的稳定性,但由于Co资源匮乏且集中,导致Co价格昂贵,波动受市场影响较大。因此利用微量的Co元素,从源头上降低材料的开发成本。

附图说明

[0020] 图1是本发明实施例1所得到的一种孔隙均匀的核壳富锂锰基正极材料前驱体的SEM图；

[0021] 图2是本发明实施例1所得到孔隙均匀结构的核壳富锂锰基正极材料前驱体的剖面SEM图；

[0022] 图3是本发明实施例2所得到具有孔隙均匀结构的核壳富锂锰基正极材料前驱体的SEM图；

[0023] 图4是本发明实施例2所得到具有孔隙均匀结构的核壳富锂锰基正极材料前驱体的剖面SEM图；

[0024] 图5是本发明实施例3所得到具有孔隙均匀结构的核壳富锂锰基正极材料前驱体的SEM图；

[0025] 图6是本发明实施例3所得到具有孔隙均匀结构的核壳富锂锰基正极材料前驱体的剖面SEM图。

具体实施方式

[0026] 下面结合附图和具体实施方式对本发明进行详细说明。

[0027] 一种富锂锰基正极材料前驱体的制备方法，步骤包括：

[0028] (1) 将硫酸镍、硫酸锰按照摩尔比为 $x_1:1-x_1$ 混合，配置金属离子浓度为2.5-4.5mol/L的混合盐溶液A，其中， $0.10 \leq x_1 \leq 0.20$ ；将硫酸锰、硫酸镍和硫酸钴按照摩尔比为 $x_2:y_2:z_2$ 配置金属离子浓度为2.5-4.5mol/L的混合盐溶液B，其中， $0.10 \leq x_2 \leq 0.20$ ， $0.20 \leq y_2 \leq 0.30$ ， $0.50 \leq z_2 \leq 0.70$ ， $x_2+y_2+z_2=1$ ；

[0029] (2) 向含有底液的反应釜中先通入惰性气体1h-5h作为保护气以防止反应过程中Mn的氧化，当底液的pH 9.0-10.5、氨浓度为8-10g/L时，将混合盐溶液A、浓度为7-14g/L的氨水和3mol/L碱性溶液分别加入到反应釜中并进行搅拌，控制反应体系的pH维持在9.0-11.0之间，氨浓度控制在8-11g/L范围内，在45°C-70°C反应40h-80h，得到粒径为5.0 μ m-7.0 μ m、化学式为 $Ni_{x_1}Mn_{1-x_1}(OH)_2$ （此处的 x_1 与步骤1的 x_1 是一样的， $0.10 \leq x_1 \leq 0.20$ ）的前驱体内核颗粒；其中，混合盐溶液A的流量为30-60kg/h，氨水的流量为3-8kg/h，碱性溶液的流量为10-20kg/h，搅拌速度为200-300r/min；

[0030] (3) 向反应釜中加入混合盐溶液B、浓度为7-14g/L氨水和3mol/L碱性溶液，反应釜中 $Ni_{x_1}Mn_{1-x_1}(OH)_2$ 内核颗粒继续参与反应，反应过程中通过调节搅拌速度、pH和氨碱浓度控制前驱体的生长速度，同时反应过程中通过浓密与溢流结合的方式控制反应釜中的固含量，维持D50生长速度恒定，最终形成内部孔隙均匀的球形颗粒，反应过程中维持反应体系的pH在9-12之间，氨浓度控制在8-11g/L范围内，反应时间为100h-120h，增加反应时间有利于改善二次颗粒的球形度，搅拌速度为100-250r/min，混合盐溶液B的流量为30-60kg/L，氨水的流量为4-8kg/L，液碱流量为10-20kg/h，最终得到一种内核为高镍低锰，外壳为低镍高锰的核壳富锂锰基前驱体，该前驱体的内部表现为孔隙均匀的形貌，前驱体的粒径在13 μ m-18 μ m之间、化学式为 $Ni_{x_3}Co_{y_3}Mn_{(1-x_3-y_3)}(OH)_2$ ，其中， $0.15 \leq x_3 \leq 0.20$ ， $0.10 \leq y_3 \leq 0.20$ 。

[0031] 步骤(4) 将得到的前驱体与LiOH·H₂O按摩尔比1:1.5在研钵中混合均匀后，在400°C-600°C的马弗炉中预烧3h-6h，将其混合物在700°C-800°C条件下继续煅烧10h-20h，

得到一种孔隙均匀的核壳富锂锰基正极材料。

[0032] 优选,步骤(2)、步骤(3)中碱性溶液为氢氧化钠溶液、碳酸钠溶液中的一种。

[0033] 优选,步骤(2)底液通过氨水(作为络合剂)、氢氧化钠、纯水配置,或者通过氨水(作为络合剂)、碳酸钠、纯水配置。

[0034] 实施例1

[0035] 步骤1、将硫酸镍与硫酸锰按金属摩尔比为15:85的配置镍锰金属混合盐溶液A,将硫酸锰、硫酸镍和硫酸钴按摩尔比为10:20:70配置镍钴锰混合盐溶液B,金属离子浓度均为2.5mol/L,向1立方的反应釜中加入500L的纯水,1kg的碳酸钠和40kg的氨水作为底液,pH为9.5,氨浓度为8g/L,反应前3h向反应釜中通入1m³/h的惰性保护气体,然后用计量泵以30kg/h的流量向反应釜中稳定地加入镍锰金属混合盐溶液A,同时向反应釜中加入浓度为12g/L的氨水和3mol/L的碳酸钠溶液,流量分别为5kg/h和10kg/h,反应过程中通过控制氨水和碳酸钠溶液的流量,调整体系的pH维持在9.5-10.5之间,氨浓度控制在8-9g/L,反应温度为45℃,反应时间40h,反应中搅拌速率维持在280-300rpm/min,根据粒径生长速度调整搅拌转速。每隔小时测试反应的pH、氨碱浓度及样品的颗粒粒径,使颗粒保持一定的生长速度。当粒径生长至5μm时停止进料,获得前驱体内核Ni_{0.15}Mn_{0.85}(OH)₂。

[0036] 步骤2、向反应釜中继续加入30kg/h的金属混合盐溶液B,同时调整氨水和碳酸钠溶液的流量分别为5.0kg/h和10.0kg/h,反应过程中维持反应体系的pH在9.5-10.5之间,氨浓度控制在8-9g/L范围内,根据颗粒的生长粒径调整反应的转速在180-240rpm/min之间进行调整,通过控制反应过程中的固含量维持颗粒的生长速度不变。反应时间约为100h,反应釜中样品的粒径达到13μm时,停止反应,将得到的样品进行洗涤、干燥、筛分除铁等工序后,得到一种孔隙均匀的核壳富锂锰基前驱体Ni_{0.15}Co_{0.15}Mn_{0.70}(OH)₂。

[0037] 将5Kg的Ni_{0.15}Co_{0.15}Mn_{0.70}(OH)₂核壳前驱体与LiOH·H₂O按摩尔比为1:1.5在亨舍尔搅拌机中均匀混合,充分研磨后将其混合物进行干燥,先在400℃下预烧3h,然后在马弗炉中700℃、氧气气氛下煅烧15h,对煅烧后的物料进行筛分,最终得到具有孔隙均匀的核壳结构富锂锰基Li_{1.2}Ni_{0.12}Co_{0.12}Mn_{0.56}O₂正极材料。

[0038] 将正极材料组装成CR2025扣电电池,对其进行电化学性能检测,结果显示:在0.1C的电流密度,2.5~4.3V电压范围内,充电容量为278.6mAh/g,放电容量为234.58mAh/g,相应的库伦效率为84.20%。经过50次循环后,容量保持稳定,库伦效率维持在98%以上。

[0039] 实施例2

[0040] 步骤1、将硫酸镍与硫酸锰按金属摩尔比为20:80的配置镍锰混合盐溶液A,将硫酸锰、硫酸镍和硫酸钴按照摩尔比为20:20:60配置混合盐溶液B,金属离子浓度均为3.0mol/L,向1立方的反应釜中加入300L的纯水,3kg的氢氧化钠和50kg的氨水作为底液,pH为10.0,氨浓度为9g/L,向反应釜中通入5h 1m³/h的惰性气体,防止反应过程中Mn的氧化,然后用计量泵以40kg/h的流量向反应釜中稳定地加入镍锰金属混合盐溶液A,同时向反应釜中加入浓度为14g/L的氨水和3mol/L的氢氧化钠溶液,流量分别为7kg/h和15kg/h,反应过程中通过控制氨水和氢氧化钠溶液的流量调整体系的pH维持在10-10.5之间,体系氨浓度维持在9-10g/L,搅拌桨的搅拌速率为220-260rpm/min,体系的反应温度维持在60℃,反应时间50h。每隔一小时测试反应的pH、氨碱浓度及样品的颗粒粒径,使颗粒保持一定的生长速度。当粒径增长至6μm时停止进料,获得前驱体内核Ni_{0.2}Mn_{0.8}(OH)₂,抽出反应釜中的一部分物

料,将剩余的物料留做晶种备用。

[0041] 步骤2、向反应釜中继续加入40kg/h的金属混合盐溶液B,同时调整氨水和液碱的流量分别为7kg/h和15kg/h,反应过程中维持反应体系的pH在10-11之间,氨浓度控制在9-10g/L,范围内根据颗粒的生长粒径调整反应的转速在150-200rpm/min之间,通过控制反应过程中的固含量维持颗粒的生长速度不变。反应时间110h,反应釜中样品的粒径达到15 μ m时,停止反应,将得到的样品进行洗涤、干燥、筛分除铁等工序后,得到一种孔隙均匀的核壳富锂锰基前驱体 $Ni_{0.19}Co_{0.12}Mn_{0.69}(OH)_2$ 。

[0042] 将5Kg的 $Ni_{0.19}Co_{0.12}Mn_{0.69}(OH)_2$ 核壳前驱体与 $LiOH \cdot H_2O$ 按摩尔比为1:1.5在亨舍尔搅拌机中均匀混合,充分研磨后将其混合物进行干燥,现在500 $^{\circ}C$ 下预烧4h后,再在马弗炉中750 $^{\circ}C$ 、氧气气氛下煅烧15h,对煅烧后的物料进行筛分,最终得到具有孔隙均匀的核壳结构富锂锰基 $Li_{1.2}Ni_{0.15}Co_{0.1}Mn_{0.55}O_2$ 正极材料。

[0043] 将正极材料组装成CR2025扣电电池,对其进行电化学性能检测,结果显示:在0.1C的电流密度,2.5~4.3V电压范围内,充电容量为272.4mAh/g,放电容量为230.51mAh/g,相应的库伦效率为84.62%。经过50次循环后,容量保持稳定,库伦效率维持在98%以上。

[0044] 实施例3

[0045] 步骤1、将硫酸镍与硫酸锰按金属摩尔比为10:90的配置镍锰混合盐溶液A,将硫酸锰、硫酸镍和硫酸钴按照摩尔比为20:30:50配置混合盐溶液B,金属离子浓度均为4.5mol/L,向1立方的反应釜中加入300L的纯水,3kg的氢氧化钠和60kg的氨水作为底液,pH为10.5,氨浓度为10g/L,向反应釜中通入1h 1m³/h的惰性气体,防止反应过程中Mn的氧化,用计量泵以60kg/h的流量向反应釜中稳定地加入镍锰金属盐溶液A,同时向反应釜中加入8g/L的氨水和3mol/L的氢氧化钠溶液,流量分别为8kg/h和20kg/h,反应过程中通过控制氨水和氢氧化钠溶液的流量调整体系的pH维持在10.5-11之间,氨浓度维持在10-11g/L,搅拌桨的搅拌速率为200-240rpm/min,体系的反应温度维持在70 $^{\circ}C$,反应时间60h。每隔一小时测试反应的pH、氨碱浓度及样品的颗粒粒径,使颗粒保持一定的生长速度。当粒径增长至7 μ m时停止进料,获得前驱体内核 $Ni_{0.1}Mn_{0.9}(OH)_2$,抽出反应釜中的一部分物料,将剩余的物料留做晶种备用。

[0046] 步骤2、向反应釜中继续加入60kg/h的金属混合盐溶液B,同时调整氨水和氢氧化钠的流量分别为8kg/h和20kg/h,反应过程中维持反应体系的pH在11-12之间,氨浓度控制在10-11g/L范围内,根据颗粒的生长粒径调整反应的转速在100-150rpm/min之间,通过控制反应过程中的固含量维持颗粒的生长速度不变。反应时间120h,反应釜中样品的粒径达到18 μ m时,停止反应,将得到的样品进行洗涤、干燥、筛分除铁等工序后,得到一种孔隙均匀的核壳富锂锰基前驱体 $Ni_{0.17}Co_{0.17}Mn_{0.66}(OH)_2$ 。

[0047] 将5Kg的 $Ni_{0.17}Co_{0.17}Mn_{0.66}(OH)_2$ 核壳前驱体与 $LiOH \cdot H_2O$ 按摩尔比为1:1.5的在亨舍尔搅拌机中均匀混合,充分研磨后将其混合物进行干燥,现在600 $^{\circ}C$ 下预烧6h后,并在马弗炉中800 $^{\circ}C$ 、氧气气氛下煅烧20h,对煅烧后的物料进行筛分,最终得到具有孔隙均匀的核壳结构富锂锰基正极材料 $Li_{1.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54}O_2$ 。将正极材料组装成CR2025扣电电池,对其进行电化学性能检测,结果显示:在0.1C的电流密度,2.5~4.3V电压范围内,充电容量为269.23mAh/g,放电容量为228.56mAh/g,相应的库伦效率为84.90%。经过50次循环后,容量保持稳定,库伦效率维持在98%以上。

[0048] 以上所述的仅是本发明的较佳实施例,并不局限发明。应当指出对于本领域的普通技术人员来说,在本发明所提供的技术启示下,还可以做出其它等同改进,均可以实现本发明的目的,都应视为本发明的保护范围。

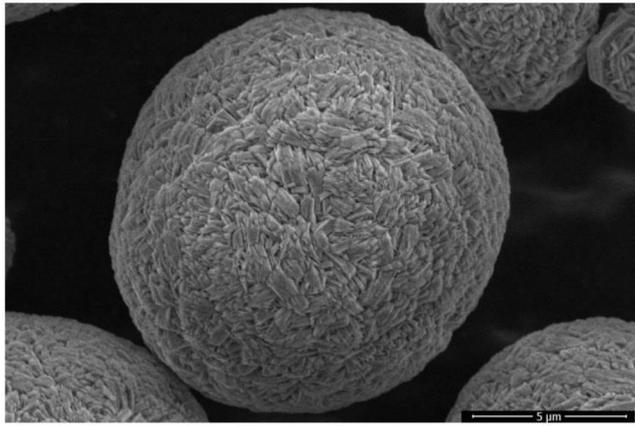


图1

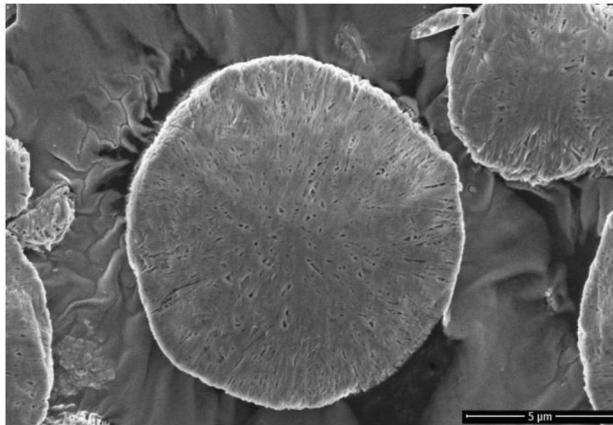


图2



图3

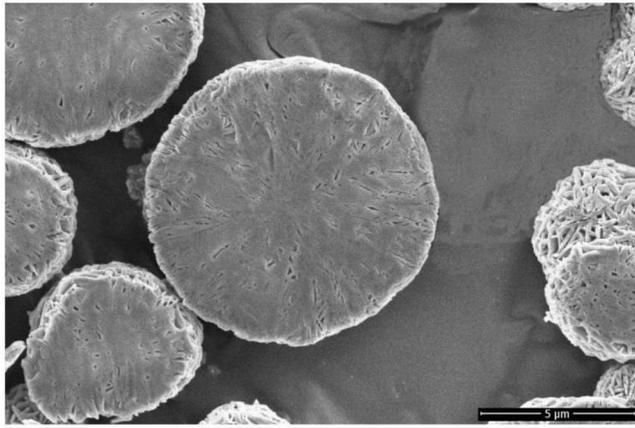


图4

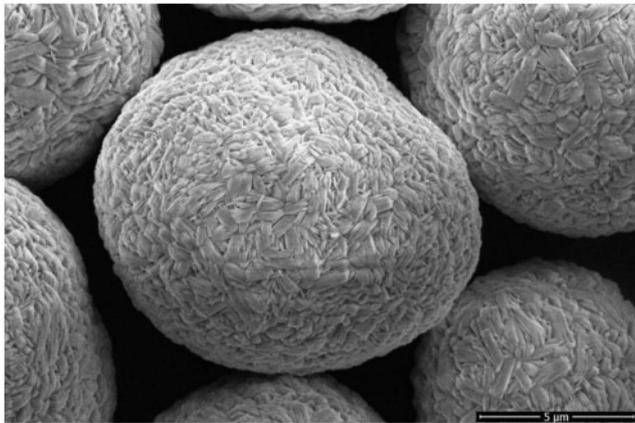


图5

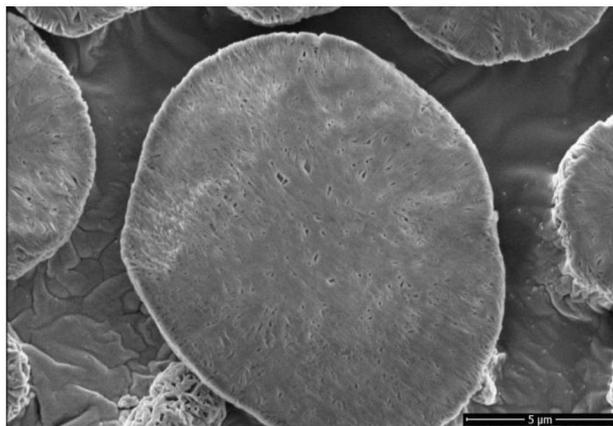


图6