



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102110808 B

(45) 授权公告日 2013.06.12

(21) 申请号 200910260038.1

W0 2009063613 A1, 2009.05.22, 全文.

(22) 申请日 2009.12.23

US 2004/0223906 A1, 2004.11.11, 全文.

(73) 专利权人 河南科隆集团有限公司

Yang-Kook Sun et al. Synthesis and

地址 453000 河南省新乡市开发区 18 号街坊

Characterization of Li[(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})_{0.8}(Ni_{0.5}Mn_{0.5})_{0.2}]O₂ with the Microscale Core-Shell Structure as the Positive

(72) 发明人 王明强 徐拥军 程迪 尹正中
王明彩

Electrode Material for Lithium Batteries. 《J. AM. CHEM. SOC》. 2005, 第 127 卷

(74) 专利代理机构 北京神州华茂知识产权有限公司 11358

13411-13418.

审查员 熊跃

代理人 王宏星

(51) Int. Cl.

H01M 4/1391 (2010.01)

H01M 4/485 (2010.01)

C01G 53/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1599103 A, 2005.03.23, 全文.

CN 101147282 A, 2008.03.19, 全文.

权利要求书2页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

高性能的球形锂离子二次电池阴极材料的制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种高性能的球形锂离子二次电池阴极材料的制备方法,通过共沉淀-结晶法合成Ni_aCo_bMn_{1-a-b}(OH)₂前躯体,然后再通过化学法在其表面包覆Ni_cCo_dMn_{1-c-d}(OH)₂·Ni_eCo_fMn_{1-e-f}(OH)₂的复合层,最后再与锂盐充分混合,通过分步烧结制备出一种高性能的球形锂离子二次电池阴极材料LiNi_aCo_bMn_{1-a-b}O₂(LiNi_cCo_dMn_{1-c-d}O₂·LiNi_eCo_fMn_{1-e-f}O₂)。用该方法制备的阴极材料,密度高、活性好、化学计量比准确;避免了阴极材料和电解液恶性相互作用,又避免了非电化学活性物质导致容量降低的后果,提高了材料的循环寿命;本制造方法易于控制,生产成本低,易实现规模化生产,为大容量锂离子电池的发展创造了条件。

1. 一种高性能的球形锂离子二次电池阴极材料的制备方法,其特征在于:所述制备方法包括:

1) 通过共沉淀-结晶法合成 $\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_{1-a-b}(\text{OH})_2$ 球形前驱体,其中 $0.6 \leq a \leq 1$;

2) 再通过化学法在其表面包覆 $\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{Mn}_{1-c-d}(\text{OH})_2 \cdot \text{Ni}_e\text{Co}_f\text{Mn}_{1-e-f}(\text{OH})_2$ 的复合层,其中 $0.1 \leq c \leq 0.6, 0 \leq e \leq 0.5$;

3) 最后再与锂盐充分混合,通过分步烧结制备出球形锂离子二次电池阴极材料 $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Mn}_{1-a-b}\text{O}_2 (\text{LiNi}_c\text{Co}_d\text{Mn}_{1-c-d}\text{O}_2 \cdot \text{LiNi}_e\text{Co}_f\text{Mn}_{1-e-f}\text{O}_2)$ 。

2. 根据权利要求1所述的高性能的球形锂离子二次电池阴极材料的制备方法,其特征在于:所述阴极材料球形前驱体的制备,是采用含过渡元素 Ni、Co、Mn 的可溶性盐作原料,加入去离子水,按照摩尔比 $n_{\text{Ni}} : n_{\text{Co}} : n_{\text{Mn}} = a : b : 1-a-b$ 配制成浓度为 1-3mol/L 的混合盐溶液 A,然后再加入适量的络合剂和沉淀剂进行共沉淀,过滤,洗涤,即可得到 $\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_{1-a-b}(\text{OH})_2$ 球形前驱体,其中 $0.6 \leq a \leq 1$ 。

3. 根据权利要求2所述的高性能的球形锂离子二次电池阴极材料的制备方法,其特征在于:所述的可溶性盐为硫酸盐、氯化盐、硝酸盐或其混合物。

4. 根据权利要求3所述的高性能的球形锂离子二次电池阴极材料的制备方法,其特征在于:所述的络合剂为浓度 1-15mol/L 氨水,沉淀剂为浓度 1-10mol/L 的 NaOH 或 KOH,其中可溶性混合盐溶液、络合剂、沉淀剂进入反应釜的流量分别为 0.001-20mL/min、0.001-10mL/min、0.005-15mL/min;反应温度为 10-100°C;pH 值为 7.5-13.5,反应釜转速为 40-500r/min,反应时间为 2-10h,滤布目数为 200-800 目。

5. 根据权利要求1所述的高性能的球形锂离子二次电池阴极材料的制备方法,其特征在于:所述阴极材料球形前驱体的包覆:将得到的球形前驱体 $\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_{1-a-b}(\text{OH})_2$ 倒入反应釜中,然后加入其质量 1-10 倍的去离子水,制成母液 B;含过渡元素 Ni、Co、Mn 的可溶性盐作原料,加入去离子水,按照摩尔比 $n_c : n_d : n_{1-c-d} = c : d : 1-c-d$ 和 $n_e : n_f : n_{1-e-f} = e : f : 1-e-f$ 均配制成浓度为 0.1-3mol/L 的混合盐溶液 C 和 D;首先将混合盐溶液 C 按 0.001-20L/min 的流速加入到反应釜中,同时 0.5-15mol/L 的氨水为络合剂,0.5-10mol/L 的 NaOH 或 KOH 为沉淀剂,分别按照 0.001-10L/min 和 0.005-15L/min 的流速加入反应釜中,控制反应体系中的温度为 30-100°C, pH 值为 7-14,反应釜转速为 20-1000r/min,在反应釜中反应 2-10h;再将混合盐溶液 D 按 0.001-20L/min 的流速加入到反应釜中,同时 0.5-15mol/L 的氨水为络合剂,0.5-10mol/L 的 NaOH 或 KOH 为沉淀剂,分别按照 0.001-10L/min 和 0.005-15L/min 的流速加入反应釜中,控制反应体系中的温度为 40-100°C, pH 值为 7-14,反应釜转速为 20-1000r/min,在反应釜中反应 2-10h,经洗涤、过滤和干燥后得到表面包覆 $\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{Mn}_{1-c-d}(\text{OH})_2 \cdot \text{Ni}_e\text{Co}_f\text{Mn}_{1-e-f}(\text{OH})_2$ 的复合层的前驱体 $\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_{1-a-b}(\text{OH})_2$;其中滤布目数为 200-800 目,母液 B、混合盐溶液 C 和 D 中溶质物质的量的摩尔比在 (40 : 30 : 30)-(95 : 2.5 : 2.5) 之间。

6. 根据权利要求1所述的高性能的球形锂离子二次电池阴极材料的制备方法,其特征在于:所述阴极材料的合成:以表面包覆 $\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{Mn}_{1-c-d}(\text{OH})_2 \cdot \text{Ni}_e\text{Co}_f\text{Mn}_{1-e-f}(\text{OH})_2$ 的复合层的球形前驱体 $\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_{1-a-b}(\text{OH})_2$ 为原料,与锂源化合物按摩尔比 $n_{\text{Li}} : n(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn}) = (0.9-1.20) : 1$ 进行混料后,放入高温炉,在流量为 1-40L/min 的氧气条件下,在 450-1000°C 烧结 4-20h,经冷却,过筛后可得到球形锂离子二次电池阴极材料 $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Mn}_{1-a}$

$\text{O}_2 (\text{LiNi}_c\text{Co}_d\text{Mn}_{1-c-d}\text{O}_2 \cdot \text{LiNi}_e\text{Co}_f\text{Mn}_{1-e-f}\text{O}_2)$ 。

7. 根据权利要求 6 所述的高性能的球形锂离子二次电池阴极材料的制备方法,其特征
在于:所述锂源化合物为碳酸锂、氢氧化锂、草酸锂和硝酸锂中的一种或者多者混合物。

高性能的球形锂离子二次电池阴极材料的制备方法

技术领域

[0001] 本实用新型涉及锂电池生产技术,特别涉及一种高性能的球形锂离子二次电池阴极材料的制备方法。

背景技术

[0002] 能源危机与环境污染是人类面临的严峻挑战,寻找干净、可再生的二次能源是实现人类社会可持续发展的亟待解决的任务。在众多的二次电池体系当中锂离子电池具有工作电压高、能量密度大、循环寿命长、自放电率小、绿色环保等优点,成为二次电池发展的主要趋势。目前商品化的锂离子电池的阴极材料有钴酸锂 (LiCoO_2)、尖晶石结构的锰酸锂 (LiMn_2O_4)、三元材料 $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Mn}_{1-a-b}\text{O}_2$ 、橄榄石型磷酸铁锂 (LiFePO_4)。

[0003] LiCoO_2 是目前常用的商业化程度最高锂离子电池阴极材料,制备工艺非常成熟,性能较好。但因其资源贫乏,价格昂贵,同时用作动力电池的安全性差等限制了钴酸锂的广泛应用。目前以镍 (Ni)、钴 (Co)、锰 (Mn) 以及其它过渡元素为组分的锂过渡金属氧化物的合成已为当今锂电正极材料的发展趋势,并且已经小规模开始商品化生产。目前市场上销售的三元材料主要有两种型号:低镍型 $\text{LiNi}_c\text{Co}_d\text{Mn}_{1-c-d}\text{O}_2$ ($0 \leq c \leq 0.6$) 和高镍型 $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Mn}_{1-a-b}\text{O}_2$ ($0.6 \leq u \leq 1$)。其中 $\text{LiNi}_c\text{Co}_d\text{Mn}_{1-c-d}\text{O}_2$ ($0 \leq c \leq 0.6$) 规格容量低,安全性能好,高倍率放电性能突出,循环寿命长,适用于动力工具; $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Mn}_{1-a-b}\text{O}_2$ ($0.6 \leq a \leq 1$) 规格容量较高,适用于各种小型移动电源,作为 LiCoO_2 的替代材料有着良好的应用前景,但是其安全性能和循环寿命较差,放电平台较低,并且容易和电解液发生恶化反应,导致电池性能变差。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种改进 $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Mn}_{1-a-b}\text{O}_2$ ($0.5 \leq a \leq 1$) 安全性能和循环寿命,提高放电平台,避免和电解液发生恶化反应的高性能的球形锂离子二次电池阴极材料的制备方法。

[0005] 本发明高性能的球形锂离子二次电池阴极材料的制备方法如下:

[0006] 首先通过通过共沉淀-结晶法合成 $\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_{1-a-b}(\text{OH})_2$ ($0.6 \leq a \leq 1$) 球形前驱体,然后再通过化学法在其表面包覆 $\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{Mn}_{1-c-d}(\text{OH})_2 \cdot \text{Ni}_e\text{Co}_f\text{Mn}_{1-e-f}(\text{OH})_2$ ($0.1 \leq c \leq 0.6$, $0 \leq e \leq 0.5$) 的复合层,最后再与锂盐充分混合,通过分步烧结制备出球形锂离子二次电池阴极材料 $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Mn}_{1-a-b}\text{O}_2$ ($\text{LiNi}_c\text{Co}_d\text{Mn}_{1-c-d}\text{O}_2 \cdot \text{LiNi}_e\text{Co}_f\text{Mn}_{1-e-f}\text{O}_2$)。

[0007] 1、前驱体的制备:

[0008] 锂离子二次电池阴极材料球形前驱体 $\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_{1-a-b}(\text{OH})_2$ 的制备方法,采用含过渡元素 Ni、Co、Mn 的可溶性盐作原料,加入去离子水,按照 $n_{\text{Ni}} : n_{\text{Co}} : n_{\text{Mn}} = a : b : 1-a-b$ 配制浓度为 1-3mol/L 的混合盐溶液 A,然后加入适量的络合剂和沉淀剂进行共沉淀。过渡元素的可溶性盐包括硫酸盐和氯化盐混合水溶液。以 1-15mol/L 的氨水为络合剂,1-10mol/L 的 NaOH 或 KOH 为沉淀剂,控制其流速与过渡元素的可溶性混合盐溶液 A 混合加入反应

釜中,控制反应体系中的温度为 10-100℃, pH 值为 7.5-13.5,反应釜转速为 40-500r/min,在反应器中反应 2-10h 后,经洗涤、过滤(滤布目数为 200-800 目)、干燥后方可得到均匀的球形前驱体 $\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_{1-a-b}(\text{OH})_2$ 。其中可溶性混合盐溶液 A、络合剂、沉淀剂的流量分别为 0.001-20L/min、0.001-10L/min 和 0.005-15L/min。

[0009] 2、前驱体的包覆:

[0010] 将得到的球形前驱体 $\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_{1-a-b}(\text{OH})_2$ 倒入反应釜中,然后加入其质量 1-10 倍的去离子水,制成母液 B;含过渡元素 Ni、Co、Mn 的可溶性盐作原料,加入去离子水,按照 $n_c : n_d : n_{1-c-d} = c : d : 1-c-d$ 配制成浓度为 0.1-3mol/L 的混合盐溶液 C 和按照 $n_e : n_f : n_{1-e-f} = e : f : 1-e-f$ 配制成浓度为 0.1-3mol/L 的混合盐溶液 D。首先将混合盐溶液 C 按 0.001-20L/min 的流速加入反应釜中;同时 0.5-15mol/L 的氨水为络合剂,0.5-10mol/L 的 NaOH 或 KOH 为沉淀剂,分别按照 0.001-10L/min 和 0.005-15L/min 流速加入反应釜中,控制反应体系中的温度为 30-100℃, pH 值为 7-14,反应釜转速为 20-1000r/min,在反应器中反应 2-10h,再将混合盐溶液 D 按 0.001-20L/min 的流速加入反应釜中;同时 0.5-15mol/L 的氨水为络合剂,0.5-10mol/L 的 NaOH 或 KOH 为沉淀剂,分别按照 0.001-10L/min 和 0.005-15L/min 流速加入反应釜中,控制反应体系中的温度为 40-100℃, pH 值为 7-14,反应釜转速为 20-1000r/min,在反应器中反应 2-10h,经洗涤、过滤(滤布目数为 200-800 目)、干燥后得到表面包覆 $\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{Mn}_{1-c-d}(\text{OH})_2 \cdot \text{Ni}_e\text{Co}_f\text{Mn}_{1-e-f}(\text{OH})_2$ 的复合层的球形前驱体 $\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_{1-a-b}(\text{OH})_2$ 。其中母液 B 中溶质物质的量和混合盐溶液 C、混合盐溶液 D 中溶质物质的量的摩尔比在 45 : 30 : 25-90 : 7.5 : 2.5 之间。

[0011] 3、阴极材料的合成:

[0012] 以表面包覆 $\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{Mn}_{1-c-d}(\text{OH})_2 \cdot \text{Ni}_e\text{Co}_f\text{Mn}_{1-e-f}(\text{OH})_2$ 的复合层的球形前驱体 $\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_{1-a-b}(\text{OH})_2$ 为原料,与锂源化合物按摩尔比 $n_{\text{Li}} : (n_{\text{Ni}} : n_{\text{Co}} : n_{\text{Mn}}) = 0.9-1.20 : 1$ 进行混料后,放入高温炉,在流量为 1-40L/min 的氧气条件下,在 450-1000℃ 烧结 4-20h,经冷却,过筛后球形锂离子二次电池阴极材料 $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Mn}_{1-a-b}\text{O}_2 (\text{LiNi}_c\text{Co}_d\text{Mn}_{1-c-d}\text{O}_2 \cdot \text{LiNi}_e\text{Co}_f\text{Mn}_{1-e-f}\text{O}_2)$ 。其中锂源化合物碳酸锂、氢氧化锂、草酸锂、硝酸锂中的一种或者多者混合物。

[0013] 本发明的优点是:

[0014] 1、采用本发明制得的高密度型球形氢氧化物,具有密度高、活性好且可以获得准确的化学计量比。

[0015] 2、通过在前驱体表面包覆不同镍含量的复合层,即改进材料的安全性能和循环寿命,提高放电平台,避免阴极产品和电解液恶性相互作用,又减少了材料表面包覆层中的 Co 含量,降低了材料的成本。

[0016] 3、通过在氧气气氛中的反应,可以避免夹杂过渡金属的低价态离子,减少了材料在充放电过程中不可逆相结构的转变,使其化学组成更均一。

[0017] 4、本发明提出的制造方法易于控制,生产成本低,易实现规模化生产,为大容量锂离子电池的发展创造了条件。

附图说明

[0018] 图 1 是本发明高性能的球形锂离子二次电池阴极材料的制备方法实施例 1 制备的前驱体的 SEM 图;

[0019] 图 2 是本发明高性能的球形锂离子二次电池阴极材料的制备方法实施例 1 制备的阴极材料 XRD 谱图；

[0020] 图 3 是本发明高性能的球形锂离子二次电池阴极材料的制备方法实施例 1 指标的阴极材料 SEM 图；

[0021] 图 4 是本发明高性能的球形锂离子二次电池阴极材料的制备方法实施例 1 制备的阴极材料首次充放电曲线。

具体实施方式

[0022] 为进一步阐述本发明高性能的球形锂离子二次电池阴极材料的制备方法，下面结合实施例作更详尽的说明。

[0023] 实施例 1：

[0024] 以合成化学式 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2 (\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2 \cdot \text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2)$ 为例，按 Ni : Co : Mn = 0.6 : 0.2 : 0.2 的摩尔比配制 2mol/L 的过渡元素镍、钴和锰硫酸盐混合溶液，以及 6mol/L 氨溶液和 4mol/L 的 NaOH 溶液，分别按照 1L/min、0.5L/min、1.25L/min 的流速注入 25L 的反应釜中，保持反应温度在 65℃，pH 值为 10.0，以 400r/min. 转速在反应器中反应 6h 后，经洗涤、过滤、干燥后方可得到均匀的球形 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 前驱体。然后再将其加入 50L 的反应釜中，加入 4 倍质量的去离子水中；按 Ni : Co : Mn = 0.5 : 0.25 : 0.25 的摩尔比配制 0.5mol/L 的过渡元素镍、钴和锰的硫酸盐混合溶液，硫酸盐溶液溶质总物质的量为 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 的 40%，以 1L/min 的流速加入反应釜中，同时将 6mol/L 氨溶液和 4mol/L 的 NaOH 溶液，分别按照 1L/min、1.25L/min 的流速注入反应釜中，保持反应温度在 85℃，pH 值为 11.0，以 350r/min. 转速在反应器中反应 4h 后；再按 Ni : Co : Mn = 0.4 : 0.3 : 0.3 的摩尔比配制 0.5mol/L 的过渡元素镍、钴和锰的硫酸盐混合溶液，硫酸盐溶液溶质总物质的量为 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 的 25%，以 1L/min 的流速加入反应釜中，同时将 5mol/L 氨溶液和 4.5mol/L 的 NaOH 溶液，分别按照 1L/min、1.25L/min 的流速注入反应釜中，保持反应温度在 95℃，pH 值为 11.5，以 450r/min. 转速在反应器中反应 4h 后，经过滤、洗涤、干燥后方可得到表面包覆 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}(\text{OH})_2 \cdot \text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 的复合层的球形前驱体 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 。其 SEM 图见图 1。

[0025] 按照 $n_{\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}} : n(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn}) = 1.15 : 1$ 的比例，称取相应的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和表面包覆 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}(\text{OH})_2 \cdot \text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 的复合层的球形前驱体 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ ，混合均匀。将混合后的样品在 600-900℃ 烧结 10-15h，通入氧气（流速 1L/min），经冷却，过筛后可得到锂离子二次电池阴极材料 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2 (\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2 \cdot \text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2)$ 。其 XRD 谱图见图 2。

[0026] 该正极材料颗粒为球形颗粒（其 SEM 图见图 3）。然后将其作为锂离子电池阴极材料，乙炔黑为导电剂，聚四氟乙烯为粘接剂，正极材料、导电剂和粘接剂重量比为 85 : 10 : 5，混合均匀后以铝箔为集流体涂片，以金属锂片为参比电极，以 1.0mol/LiPF₆/EC+DEC(1 : 1Vol.) 为电解质，在充满氩气的不锈钢手套箱中装配成模拟扣式电池。然后在 LAND CT-2001A 电池性能检测仪上测试该正极材料 0.1C 容量和 0.5C 循环寿命，电压范围 4.25V-2.75V。其首次放电容量为 187mAh/g，0.5C 下 300 次循环容量保持率大于 85%，其放电曲线见图 4。

[0027] 实施例 2

[0028] 以合成化学式 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2(\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2 \cdot \text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2)$ 为例,按 $\text{Ni} : \text{Co} : \text{Mn} = 0.6 : 0.2 : 0.2$ 的摩尔比配制 1.5mol/L 的过渡元素镍、钴和锰硫酸盐混合溶液,以及 5mol/L 氨溶液和 4mol/L 的 NaOH 溶液,分别按照 1L/min、0.5L/min、1.25L/min 的流速注入 25L 的反应釜中,保持反应温度在 65℃,pH 值为 10.0,以 400r/min. 转速在反应器中反应 6h 后,经洗涤、过滤、干燥后方可得到均匀的球形 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 前驱体。然后再将其加入 50L 的反应釜中,加入 4 倍质量的去离子水中;按 $\text{Ni} : \text{Co} : \text{Mn} = 0.4 : 0.3 : 0.3$ 的摩尔比配制 0.75mol/L 的过渡元素镍、钴和锰的硫酸盐混合溶液,硫酸盐溶液溶质总物质的量为 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 的 40%,以 1L/min 的流速加入反应釜中,同时将 5mol/L 氨溶液和 4mol/L 的 NaOH 溶液,分别按照 1L/min、1.25L/min 的流速注入反应釜中,保持反应温度在 80℃,pH 值为 11.5,以 450r/min. 转速在反应器中反应 4h 后;再按 $\text{Ni} : \text{Co} : \text{Mn} = 0.33 : 0.33 : 0.33$ 的摩尔比配制 0.5mol/L 的过渡元素镍、钴和锰的硫酸盐混合溶液,硫酸盐溶液溶质总物质的量为 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 的 25%,以 0.75L/min 的流速加入反应釜中,同时将 5mol/L 氨溶液和 4.5mol/L 的 NaOH 溶液,分别按照 1L/min、1.25L/min 的流速注入反应釜中,保持反应温度在 90℃,pH 值为 11.7,以 400r/min. 转速在反应器中反应 4h 后,经过滤、洗涤、干燥后方可得到表面包覆 $\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2 \cdot \text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}(\text{OH})_2$ 的复合层的球形前驱体 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 。

[0029] 按照 $n_{\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}} : n(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn}) = 1.18 : 1$ 的比例,称取相应的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和表面包覆 $\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2 \cdot \text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}(\text{OH})_2$ 的复合层的球形前驱体 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$,混合均匀。将混合后的样品在 600-900℃ 烧结 8-15h,通入氧气(流速 1L/min),经冷却,过筛后可得到锂离子二次电池阴极材料 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2(\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2 \cdot \text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2)$ 。

[0030] 采取实例 1 所述方法测试该正极材料的 0.1C 容量和 0.5C 循环寿命,其放电容量为 180mAh/g 和 0.5C 下 400 次循环容量保持率大于 85%。

[0031] 实施例 3

[0032] 以合成化学式 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2(\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2 \cdot \text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2)$ 为例,按 $\text{Ni} : \text{Co} : \text{Mn} = 0.7 : 0.15 : 0.15$ 的摩尔比配制 2.5mol/L 的过渡元素镍、钴和锰硫酸盐混合溶液,以及 7mol/L 氨溶液和 5mol/L 的 NaOH 溶液,分别按照 1L/min、0.5L/min、1.25L/min 的流速注入 50L 的反应釜中,保持反应温度在 70℃,pH 值为 10.5,以 350r/min. 转速在反应器中反应 6h 后,经洗涤、过滤、干燥后方可得到均匀的球形 $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}(\text{OH})_2$ 前驱体。然后再将其加入 100L 的反应釜中,加入 6 倍质量的去离子水中;按 $\text{Ni} : \text{Co} : \text{Mn} = 0.5 : 0.25 : 0.25$ 的摩尔比配制 1mol/L 的过渡元素镍、钴和锰的硫酸盐混合溶液,硫酸盐溶液溶质总物质的量为 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 的 40%,以 1L/min 的流速加入反应釜中,同时将 6mol/L 氨溶液和 4.5mol/L 的 NaOH 溶液,分别按照 1L/min、1.25L/min 的流速注入反应釜中,保持反应温度在 75℃,pH 值为 11.2,以 400r/min. 转速在反应器中反应 4h 后;再按 $\text{Ni} : \text{Co} : \text{Mn} = 0.4 : 0.3 : 0.3$ 的摩尔比配制 0.75mol/L 的过渡元素镍、钴和锰的硫酸盐混合溶液,硫酸盐溶液溶质总物质的量为 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 的 25%,以 0.75L/min 的流速加入反应釜中,同时将 5.5mol/L 氨溶液和 4mol/L 的 NaOH 溶液,分别按照 1L/min、1.25L/min 的流速注入反应釜中,保持反应温度在 110℃,pH 值为 11.5,以 450r/min. 转速在反应

器中反应 4h 后,经过滤、洗涤、干燥后方可得到表面包覆 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}(\text{OH})_2 \cdot \text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}(\text{OH})_2$ 的复合层的球形前驱体 $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}(\text{OH})_2$ 。

[0033] 按照 $n_{\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}} : n(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn}) = 1.20 : 1$ 的比例,称取相应的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和表面包覆 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}(\text{OH})_2 \cdot \text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 的复合层的球形前驱体 $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}(\text{OH})_2$,混合均匀。将混合后的样品在 600–900°C 烧结 8–15h,通入氧气(流速 1.5L/min),经冷却,过筛后可得到锂离子二次电池阴极材料 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2(\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2 \cdot \text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2)$

[0034] 采取实例 1 所述方法测试该正极材料的 0.1C 容量和 0.5C 循环寿命,其放电容量为 193mAh/g 和 0.5C 下 250 次循环容量保持率大于 85%。

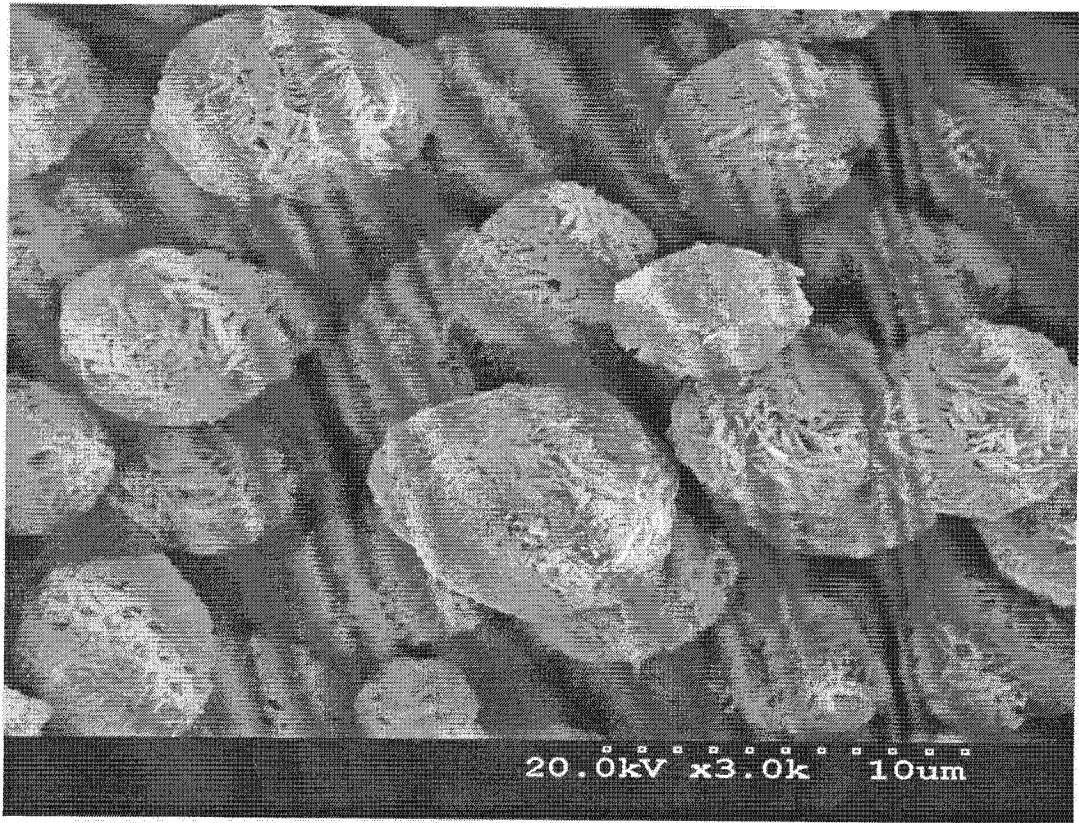


图 1

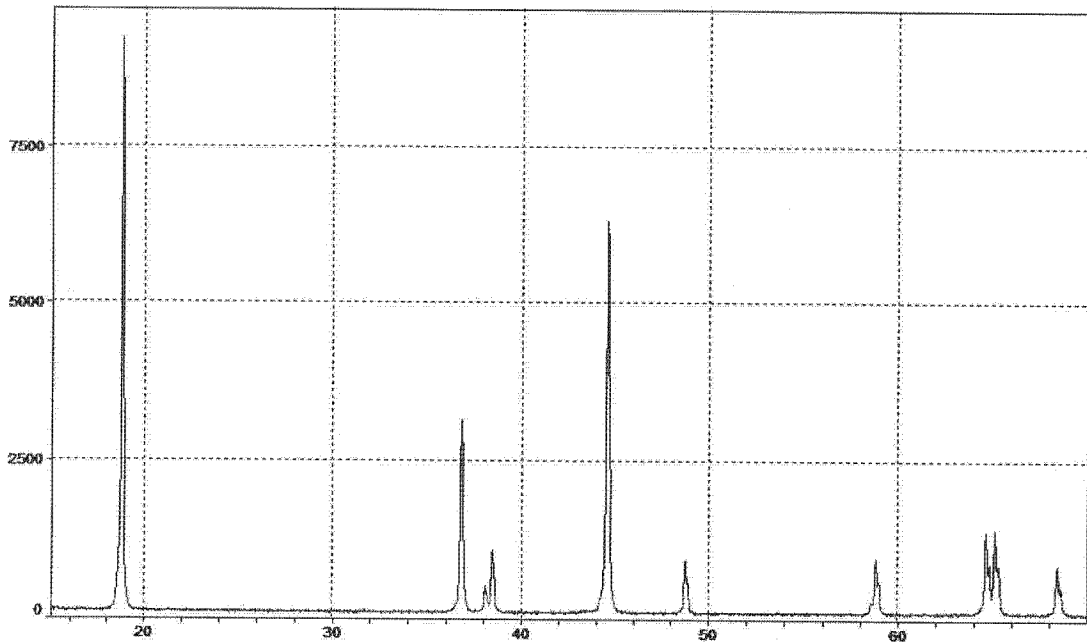


图 2

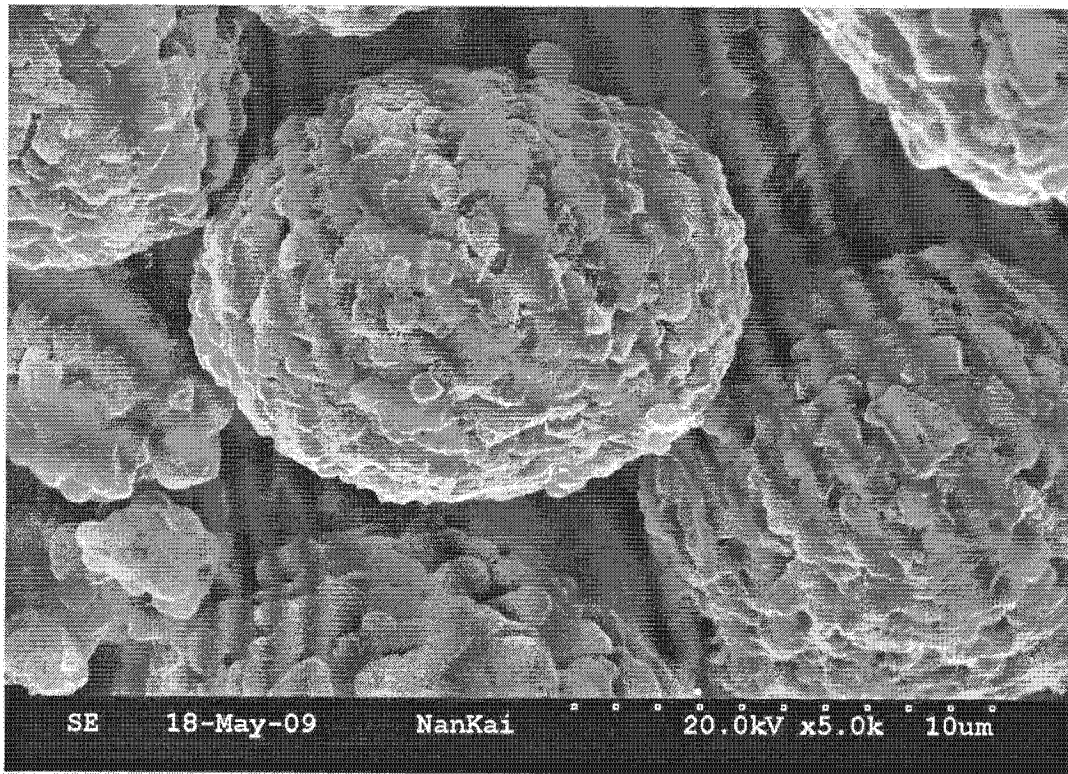


图 3

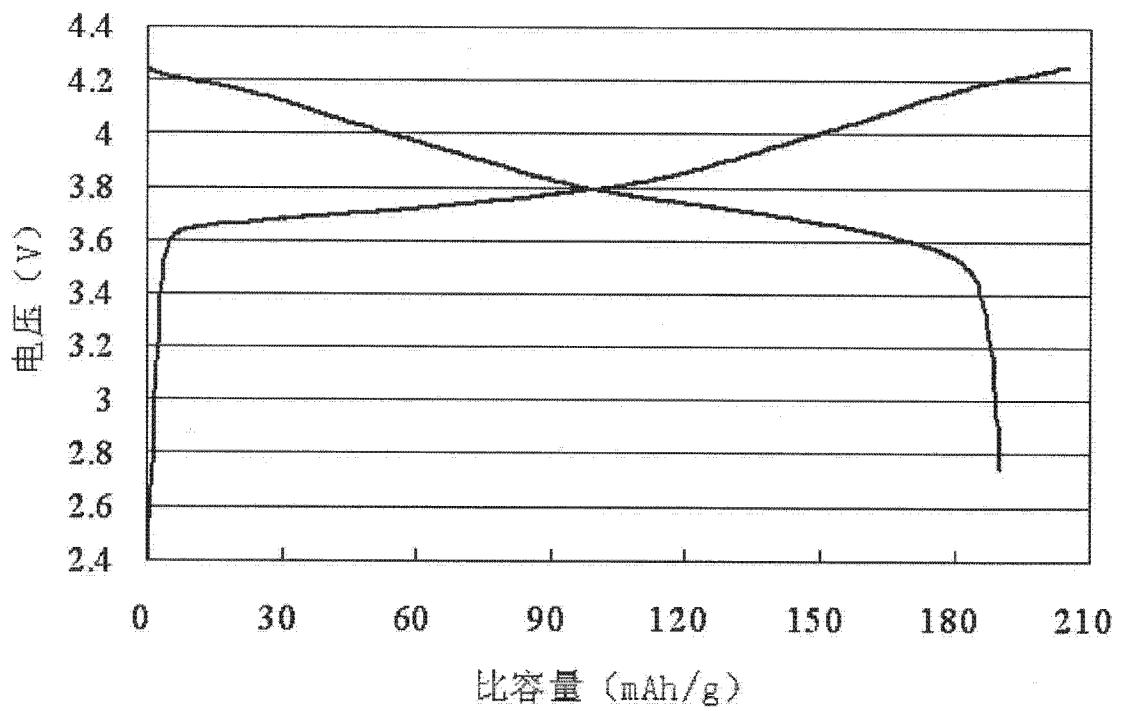


图 4