



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102694165 A

(43) 申请公布日 2012. 09. 26

(21) 申请号 201210189001. 6

(22) 申请日 2012. 06. 08

(71) 申请人 天津理工大学

地址 300384 天津市西青区宾水西道 391 号
天津理工大学主校区科技处

(72) 发明人 张联齐 周恩娄 宋大卫 郭建
侯配玉

(74) 专利代理机构 天津佳盟知识产权代理有限
公司 12002

代理人 侯力

(51) Int. Cl.

H01M 4/505(2010. 01)

H01M 4/525(2010. 01)

H01M 4/1391(2010. 01)

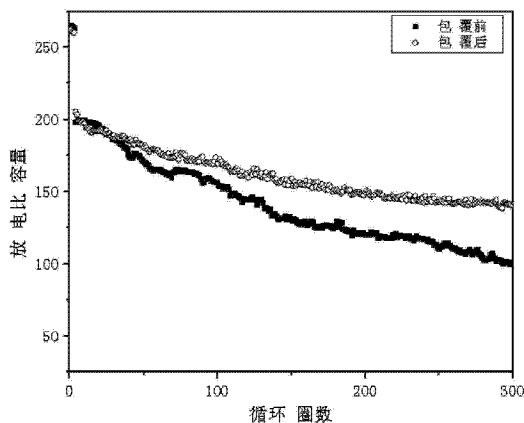
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 3 页

(54) 发明名称

一种大容量富锂层状晶体结构锂电池正极材料及其制备

(57) 摘要

一种大容量富锂层状晶体结构锂电池正极材料,其特征为:结构为在粉末状富锂层状晶体材料的颗粒表面包覆一层 LiNbO_3 ,其中粉末状富锂层状晶体材料的化学式为 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_m\text{Co}_n\text{Mn}_{1-m-n}\text{O}_2$,式中: $0.2 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq m < 1$ 、 $0 \leq n \leq 0.5$;其制备方法是:先制备富锂层状前驱体,再制备富锂层状晶体结构颗粒,最后用 LiNbO_3 包覆颗粒。本发明的优点是:1) 比容量高,最高比容量能达到 280mAh/g ;2) 经过 LiNbO_3 包覆的富锂层状结构材料与未包覆之前相比表现出更高的充放电比容量和循环寿命;3) 在高电压大电流密度下具有更加优良的电化学性能。



1. 一种高容量富锂层状晶体结构锂电池正极材料,其特征在于:结构为在粉末状富锂层状晶体材料的颗粒表面包覆一层 LiNbO_3 ,其中粉末状富锂层状晶体材料的化学式为 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_m\text{Co}_n\text{Mn}_{1-m-n}\text{O}_2$, 式中: $0.2 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq m < 1$ 、 $0 \leq n \leq 0.5$ 。

2. 根据权利要求1所述高容量富锂层状晶体结构锂电池正极材料,其特征在于:所述 LiNbO_3 的质量占材料总质量的 1-10%。

3. 根据权利要求1所述高容量富锂层状晶体结构锂电池正极材料,其特征在于:所述包覆层 LiNbO_3 的厚度小于 $1 \mu\text{m}$ 。

4. 一种如权利要求1所述高容量富锂层状晶体结构锂电池正极材料的制备方法,其特征在于步骤如下:

(一) 富锂层状 $[\text{xMn} \cdot (1-x)\text{Ni}_m\text{Co}_n\text{Mn}_{1-m-n}][\text{OH}]_2$ 前驱体的制备:

1) 以摩尔比 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=(1-x)m:(1-x)n:[(1-x)(1-m-n)+x]$ 的比例配制镍钴锰硫酸盐溶液,其中 $0.2 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq m < 1$ 、 $0 \leq n \leq 0.5$; $0 < m+n < 1$;

2) 以 1L/h 的速度向反应釜中匀速加入配制好的上述盐溶液,通过浓度为 2-10M 的氢氧化钠溶液在 pH 值为 10-12 的条件下进行共沉淀反应得到前驱体固液混合物;

3) 在所有盐溶液完全注入反应釜后停止反应,固液混合物通过离心过滤分离,用去离子水洗涤至中性后,在 80-200℃ 下烘干 4-10h,得到分子式为 $[\text{xMn} \cdot (1-x)\text{Ni}_m\text{Co}_n\text{Mn}_{1-m-n}][\text{OH}]_2$, 式中 $0.2 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq m < 1$ 、 $0 \leq n \leq 0.5$ 、 $0 < m+n < 1$ 的前驱体;

(二) 高温固相法制备富锂层状晶体结构 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_m\text{Co}_n\text{Mn}_{1-m-n}\text{O}_2$ 颗粒:

1) 将上述前驱体与碳酸锂粉末按摩尔比 1:1-2 混合均匀;

2) 将上述混合物置于马弗炉中进行多段焙烧,焙烧温度为 300-1200℃,焙烧时间 8-30h,然后经冷却、破碎、过筛得到待包覆的富锂层状晶体结构的粉体颗粒 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_m\text{Co}_n\text{Mn}_{1-m-n}\text{O}_2$, 式中 $0.2 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq m < 1$ 、 $0 \leq n \leq 0.5$ 、 $0 < m+n < 1$;

(三) 用 LiNbO_3 包覆 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_m\text{Co}_n\text{Mn}_{1-m-n}\text{O}_2$ 颗粒:

1) 将上述焙烧得到的富锂层状晶体结构的粉体颗粒和乙醇按质量比为 1:5-20 放入搅拌器中以每分钟 50-500 转的搅拌速度使粉体颗粒悬浮;

2) 称取一定量的乙醇铌倒入搅拌器中,乙醇铌的用量是以最后 LiNbO_3 所占产物总质量所需要的比例来计算确定,乙醇铌在旋转的乙醇中均匀水解于富锂层状晶体结构的粉体颗粒表面;

3) 称取与乙醇铌相同化学计量比的碳酸锂加入搅拌器中,使其分散均匀;

4) 在搅拌的过程中加热至 80℃,搅拌至乙醇完全挥发后将其置于烘箱中 100℃ 干燥 5 个小时,得到块状物;

5) 将上述块状物置于马弗炉中在 500-800℃ 温度下焙烧 10 小时即可得到 LiNbO_3 包覆的 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_m\text{Co}_n\text{Mn}_{1-m-n}\text{O}_2$ 颗粒的高容量富锂层状晶体结构锂电池正极材料。

一种高容量富锂层状晶体结构锂电池正极材料及其制备

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池正极材料技术领域,特别是一种高容量富锂层状晶体结构锂电池正极材料及其制备。

背景技术

[0002] 锂电池自 1991 年 sony 公司首次商品化以来,在手机、数码相机、笔记本电脑等 3C 产品中受到广泛应用,在人们的日常生活中发挥着重要的作用。由于具有高功率密度、高能量密度、高循环性能等优点,锂电池也已经成为目前比较公认的电动汽车的首选电池。随着国际不可再生能源储量的不断减少和环境污染的日益加深,电动汽车用电池尤其是锂电池的研究备受关注。就目前情况来看,锂电池正极材料的研究与负极相比相对滞后,无论是理论上还是在实际应用中,所采用的正极材料的容量都低于负极材料,而电动汽车所需的动力电池既需要功率密度,也需要能量密度,因此研究开发出高性能的锂电池正极材料已经成为动力电池发展的关键所在。其中,最早商品化的钴酸锂生产工艺最成熟,循环寿命好,但是其充电后形成的 4 价钴强氧化性,存在安全隐患,而且钴酸锂的实际容量只有 148mA/g,相对于动力电池的需求偏低。并且钴资源匮乏,价格昂贵且具有毒性。近年来以 Ni、Co、Mn 为基础的三元材料和以 LiMn_2O_4 为代表的尖晶石形材料得到了广泛的研究,但由于其各自存在缺陷,制约了他们的发展。最近,主要由 Li_2MnO_3 与层状材料 LiMO_2 (M=Mn, Ni, Co 等其中的一种或几种) 形成的固溶体作为锂电池富锂层状正极材料具有理论容量高、工作电压高、成本低、安全性能好等优点,有望成为新一代的高能量密度的锂电池正极材料。但是已经报道的富锂材料循环性能差,倍率性能不理想,限制了其竞争优势和广泛应用。

发明内容

[0003] 本发明的目的是针对上述存在问题,提供一种能量密度大、倍率性能佳、成本低、安全性好且使用寿命长的高容量富锂层状晶体结构锂电池正极材料及其制备。

[0004] 本发明的技术方案:

[0005] 一种高容量富锂层状晶体结构锂电池正极材料,结构为在粉末状富锂层状晶体材料的颗粒表面包覆一层 LiNbO_3 ,其中粉末状富锂层状晶体材料的化学式为 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_m\text{Co}_n\text{Mn}_{1-m-n}\text{O}_2$, 式中: $0.2 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq m < 1$ 、 $0 \leq n \leq 0.5$ 。

[0006] 所述 LiNbO_3 的质量占材料总质量的 1-10%。

[0007] 所述包覆层 LiNbO_3 的厚度小于 $1 \mu\text{m}$ 。

[0008] 一种所述高容量富锂层状晶体结构锂电池正极材料的制备方法,步骤如下:

[0009] (一) 富锂层状 $[x\text{Mn} \cdot (1-x)\text{Ni}_m\text{Co}_n\text{Mn}_{1-m-n}][\text{OH}]_2$ 前驱体的制备:

[0010] 1) 以摩尔比 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=(1-x)m:(1-x)n:[(1-x)(1-m-n)+x]$ 的比例配制镍钴锰硫酸盐溶液,其中 $0.2 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq m < 1$ 、 $0 \leq n \leq 0.5$; $0 < m+n < 1$;

[0011] 2) 以 1L/h 的速度向反应釜中匀速加入配制好的上述盐溶液,通过浓度为 2-10M 的

氢氧化钠溶液在 pH 值为 10-12 的条件下进行共沉淀反应得到前驱体固液混合物；

[0012] 3) 在所有盐溶液完全注入反应釜后停止反应, 固液混合物通过离心过滤分离, 用去离子水洗涤至中性后, 在 80-200℃ 下烘干 4-10h, 得到分子式为 $[x\text{Mn} \cdot (1-x)\text{Ni}_m\text{Co}_n\text{Mn}_{1-m-n}] [\text{OH}]_2$, 式中 $0.2 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq m < 1$ 、 $0 \leq n \leq 0.5$ 、 $0 < m+n < 1$ 的前驱体；

[0013] (二) 高温固相法制备富锂层状晶体结构 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_m\text{Co}_n\text{Mn}_{1-m-n}\text{O}_2$ 颗粒；

[0014] 1) 将上述前驱体与碳酸锂粉末按摩尔比 1:1-2 混合均匀；

[0015] 2) 将上述混合物置于马弗炉中进行多段焙烧, 焙烧温度为 300-1200℃, 焙烧时间 8-30h, 然后经冷却、破碎、过筛得到待包覆的富锂层状晶体结构的粉体颗粒 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_m\text{Co}_n\text{Mn}_{1-m-n}\text{O}_2$, 式中 $0.2 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq m < 1$ 、 $0 \leq n \leq 0.5$ 、 $0 < m+n < 1$ ；

[0016] (三) 用 LiNbO_3 包覆 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_m\text{Co}_n\text{Mn}_{1-m-n}\text{O}_2$ 颗粒；

[0017] 1) 将上述焙烧得到的富锂层状晶体结构的粉体颗粒和乙醇按质量比为 1:5-20 放入搅拌器中以每分钟 50-500 转的搅拌速度使粉体颗粒悬浮；

[0018] 2) 称取一定量的乙醇铌倒入搅拌器中, 乙醇铌的用量是以最后 LiNbO_3 所占产物总质量所需要的比例来计算确定, 乙醇铌在旋转的乙醇中均匀水解于富锂层状晶体结构的粉体颗粒表面；

[0019] 3) 称取与乙醇铌相同化学计量比的碳酸锂加入搅拌器中, 使其分散均匀；

[0020] 4) 在搅拌的过程中加热至 80℃, 搅拌至乙醇完全挥发后将其置于烘箱中 100℃ 干燥 5 个小时, 得到块状物；

[0021] 5) 将上述块状物置于马弗炉中在 500-800℃ 温度下焙烧 10 小时即可得到 LiNbO_3 包覆的 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_m\text{Co}_n\text{Mn}_{1-m-n}\text{O}_2$ 颗粒的高容量富锂层状晶体结构锂电池正极材料。

[0022] 本发明的优点是：该锂电池正极材料与传统的锂电池正极材料相比有以下优点：1) 比容量高, 最高比容量能达到 280mAh/g；2) 经过 LiNbO_3 包覆的富锂层状结构材料与未包覆之前相比表现出更高的充放电比容量和循环寿命；3) 在高电压大电流密度下具有更加优良的电化学性能。

附图说明

[0023] 图 1 为实施例 1 富锂层状晶体颗粒包覆前后的 XRD 图。

[0024] 图 2 为实施例 1 富锂层状晶体颗粒包覆前后的扫描电镜照片。

[0025] 图 3 为实施例 1 富锂层状晶体颗粒包覆前后的 300 次 1C 循环曲线图。

[0026] 图 4 为实施例 1 富锂层状晶体颗粒包覆前后的首次充放电曲线图。

[0027] 图 5 为实施例 5 富锂层状晶体颗粒包覆前后在大电流充放电条件下的首次充放电曲线图。

[0028] 图 6 为实施例 6 富锂层状晶体颗粒包覆前后的 20 次 0.1C 循环曲线图。

具体实施方式

[0029] 实施例 1：

[0030] 一种高容量富锂层状晶体结构锂电池正极材料的制备方法：

[0031] 1) 未包覆 LiNbO_3 的 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_m\text{Co}_n\text{Mn}_{1-m-n}\text{O}_2$ 颗粒的制备：

[0032] 用 2767g 硫酸镍、2924g 硫酸钴、7044g 硫酸锰配制浓度为 2.5M 的盐溶液 25L。将

配制好的溶液以 1L/h 的速度注入转速为 200rps 的反应釜中,同时注入 10M 的 NaOH 溶液,注意调节碱溶液流速,保持 pH 值在 10-11 之间,至盐溶液完全注入反应釜中,前驱体制备反应完成。将反应完成后的固液混合物通过离心分离,洗涤至中性后在 120℃ 下烘干 6h。将烘干后的前驱体与碳酸锂按摩尔比 1:1.5 混合均匀后在马弗炉中 950℃ 焙烧 16h,焙烧后的材料经过破碎过筛得到均一的富锂层状晶体结构的粉体颗粒材料 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 。

[0033] 2) 包覆 LiNbO_3 的 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_m\text{Co}_n\text{Mn}_{1-m-n}\text{O}_2$ 颗粒的制备:

[0034] 将上述制得的球形富锂层状晶体结构的粉体颗粒材料取出 9.6 克与适量乙醇置于搅拌器中快速搅拌中使其悬浮。称取 0.8609 克乙醇铌倒入搅拌器中,乙醇铌在高速旋转的乙醇中均匀降解于球形富锂层状晶体结构的粉体颗粒表面。再称取 0.1 克碳酸锂加入搅拌器中,使其分散均匀。在搅拌的过程中对整个体系加热至 80℃,搅拌至乙醇完全挥发后将其置于烘箱中 100℃ 干燥 5 个小时,得到块状物体。将上面的混合块状物置于马弗炉中 700℃ 焙烧 10 小时即可得到 LiNbO_3 包覆来增加 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 颗粒产物。最终 LiNbO_3 的质量占总产物的 4%,包覆层 LiNbO_3 的厚度为 20-100nm。

[0035] 将包覆前后两种材料分别制成 2032 扣式电池,在 2.0-4.8V 0.1C 首次放电比容量分别为 265mAh/g 和 261mAh/g,如图 3 所示,2.0-4.8V 1C 300 次循环后容量保持率分别为 37.7% 和 53.6%,如见图 4 所示;在 55℃ 高温下 2.0-4.8V 1C 循环 50 次后容量保持率分别为 79% 和 88%。

[0036] 实施例 2:

[0037] 一种高容量富锂层状晶体结构锂电池正极材料的制备方法:

[0038] 1) 未包覆 LiNbO_3 的 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_m\text{Co}_n\text{Mn}_{1-m-n}\text{O}_2$ 颗粒的制备:

[0039] 用 2767g 硫酸镍、2924g 硫酸钴、7044g 硫酸锰配制浓度为 2.5M 的盐溶液 25L。将配制好的溶液以 1L/h 的速度注入转速为 200rps 的反应釜中,同时注入 10M 的 NaOH 溶液,注意调节碱溶液流速,保持 pH 值在 10-11 之间,至盐溶液完全注入反应釜中,前驱体制备反应完成。将反应完成后的固液混合物通过离心分离,洗涤至中性后在 120℃ 下烘干 6h。将烘干后的前驱体与碳酸锂按摩尔比 1:1.5 混合均匀后在马弗炉中 950℃ 焙烧 16h,焙烧后的材料经过破碎过筛得到均一的富锂层状晶体结构的粉体颗粒材料 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 。

[0040] 2) 包覆 LiNbO_3 的 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_m\text{Co}_n\text{Mn}_{1-m-n}\text{O}_2$ 颗粒的制备:

[0041] 将上述制得的球形富锂层状晶体结构的粉体颗粒材料取出 9.2 克与适量乙醇置于搅拌器中快速搅拌中使其悬浮。称取 1.7219 克乙醇铌倒入搅拌器中,乙醇铌在高速旋转的乙醇中均匀降解于球形富锂层状晶体结构的粉体颗粒表面。再称取 0.2 克碳酸锂加入搅拌器中,使其分散均匀。在搅拌的过程中对整个体系加热至 80℃,搅拌至乙醇完全挥发后将其置于烘箱中 100℃ 干燥 5 个小时,得到块状物体。将上面的混合块状物置于马弗炉中 700℃ 焙烧 10 小时即可得到 LiNbO_3 包覆来增加 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 颗粒产物。最终 LiNbO_3 的质量占总产物的 8%,包覆层 LiNbO_3 的厚度为 30-150nm。

[0042] 将包覆前后两种材料分别制成 2032 扣式电池,在 2.0-4.8V 0.1C 首次放电比容量分别为 262.3mAh/g 和 243.2mAh/g;2.0-4.8V 1C 100 次循环后容量保持率分别为 77% 和 89%;在 55℃ 高温下 2.0-4.8V 1C 循环 50 次后容量保持率分别为 79% 和 90%。

[0043] 实施例 3：

[0044] 一种高容量富锂层状晶体结构锂电池正极材料的制备方法：

[0045] 1) 未包覆 LiNbO_3 的 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_m\text{Co}_n\text{Mn}_{1-m-n}\text{O}_2$ 颗粒的制备：

[0046] 用 2767g 硫酸镍、2924g 硫酸钴、7044g 硫酸锰配制浓度为 2.5M 的盐溶液 25L。将配制好的溶液以 1L/h 的速度注入转速为 200rps 的反应釜中，同时注入 10M 的 NaOH 溶液，注意调节碱溶液流速，保持 pH 值在 10-11 之间，至盐溶液完全注入反应釜中，前驱体制备反应完成。将反应完成后的固液混合物通过离心分离，洗涤至中性后在 120℃ 下烘干 6h。将烘干后的前驱体与碳酸锂按摩尔比 1:1.5 混合均匀后在马弗炉中 950℃ 焙烧 16h，焙烧后的材料经过破碎过筛得到均一的富锂层状晶体结构的粉体颗粒材料 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 。

[0047] 2) 包覆 LiNbO_3 的 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_m\text{Co}_n\text{Mn}_{1-m-n}\text{O}_2$ 颗粒的制备：

[0048] 将上述制得的球形富锂层状晶体结构的粉体颗粒材料取出 9.6 克与适量乙醇置于搅拌器中快速搅拌中使其悬浮。称取 0.4305 克乙醇铈倒入搅拌器中，乙醇铈在高速旋转的乙醇中均匀降解于球形富锂层状晶体结构的粉体颗粒表面。再称取 0.05 克碳酸锂加入搅拌器中，使其分散均匀。在搅拌的过程中对整个体系加热至 80℃，搅拌至乙醇完全挥发后将其置于烘箱中 100℃ 干燥 5 个小时，得到块状物体。将上面的混合块状物置于马弗炉中 700℃ 焙烧 10 小时即可得到 LiNbO_3 包覆来增加 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 颗粒产物。最终 LiNbO_3 的质量占总产物的 2%，包覆层 LiNbO_3 的厚度为 150-80nm。

[0049] 将包覆前后两种材料分别制成 2032 扣式电池，在 2.0-4.8V 0.1C 首次放电比容量分别为 262.3mAh/g 和 257.6mAh/g；2.0-4.8V 1C 100 次循环后容量保持率分别为 77% 和 83%；在 55℃ 高温下 2.0-4.8V 1C 循环 50 次后容量保持率分别为 79% 和 85%。

[0050] 实施例 4：

[0051] 一种高容量富锂层状晶体结构锂电池正极材料的制备方法：

[0052] 1) 未包覆 LiNbO_3 的 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_m\text{Co}_n\text{Mn}_{1-m-n}\text{O}_2$ 颗粒的制备：

[0053] 用 3873g 硫酸镍、4192g 硫酸钴、5635g 硫酸锰配制浓度为 2.5M 的盐溶液 25L。将配制好的溶液以 1L/h 的速度注入转速为 200rps 的反应釜中，同时注入 10M 的 NaOH 溶液，注意调节碱溶液流速，保持 pH 值在 10-11 之间，至盐溶液完全注入反应釜中，前驱体制备反应完成。将反应完成后的固液混合物通过离心分离，洗涤至中性后在 120℃ 下烘干 6h。将烘干后的前驱体与碳酸锂按摩尔比 1:1.3 混合均匀后在马弗炉中 950℃ 焙烧 16h，焙烧后的材料经过破碎过筛得到均一的富锂层状晶体结构的粉体颗粒材料 $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 。

[0054] 2) 包覆 LiNbO_3 的 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_m\text{Co}_n\text{Mn}_{1-m-n}\text{O}_2$ 颗粒的制备：

[0055] 将上述制得的球形富锂层状晶体结构的粉体颗粒材料取出 9.6 克与适量乙醇置于搅拌器中快速搅拌中使其悬浮。称取 0.8609 克乙醇铈倒入搅拌器中，乙醇铈在高速旋转的乙醇中均匀降解于球形富锂层状晶体结构的粉体颗粒表面。再称取 0.1 克碳酸锂加入搅拌器中，使其分散均匀。在搅拌的过程中对整个体系加热至 80℃，搅拌至乙醇完全挥发后将其置于烘箱中 100℃ 干燥 5 个小时，得到块状物体。将上面的混合块状物置于马弗炉中 700℃ 焙烧 10 小时即可得到 LiNbO_3 包覆来增加 $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 颗粒产物。最终 LiNbO_3 的质量占总产物的 4%，包覆层 LiNbO_3 的厚度为 20-100nm。

[0056] 将包覆前后两种材料分别制成 2032 扣式电池,在 2.0-4.8V 0.1C 首次放电比容量分别为 285.7mAh/g 和 271.9mAh/g ;2.0-4.8V 1C 100 次循环后容量保持率分别为 73% 和 86% ;在 55℃ 高温下 2.0-4.8V 1C 循环 50 次后容量保持率分别为 75% 和 84%。

[0057] 实施例 5 :

[0058] 一种高容量富锂层状晶体结构锂电池正极材料的制备方法 :

[0059] 1) 未包覆 LiNbO_3 的 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_m\text{Co}_n\text{Mn}_{1-m-n}\text{O}_2$ 颗粒的制备 :

[0060] 用 1660g 硫酸镍、1797g 硫酸钴、8452g 硫酸锰配制浓度为 2.5M 的盐溶液 25L。将配制好的溶液以 1L/h 的速度注入转速为 200rps 的反应釜中,同时注入 10M 的 NaOH 溶液,注意调节碱溶液流速,保持 pH 值在 10-11 之间,至盐溶液完全注入反应釜中,前驱体制备反应完成。将反应完成后的固液混合物通过离心分离,洗涤至中性后在 120℃ 下烘干 6h。将烘干后的前驱体与碳酸锂按摩尔比 1:1.7 混合均匀后在马弗炉中 950℃ 焙烧 16h,焙烧后的材料经过破碎过筛得到均一的富锂层状晶体结构的粉体颗粒材料 $0.7\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.3\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 。

[0061] 2) 包覆 LiNbO_3 的 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_m\text{Co}_n\text{Mn}_{1-m-n}\text{O}_2$ 颗粒的制备 :

[0062] 将上述制得的球形富锂层状晶体结构的粉体颗粒材料取出 9.6 克与适量乙醇置于搅拌器中快速搅拌中使其悬浮。称取 0.8609 克乙醇铈倒入搅拌器中,乙醇铈在高速旋转的乙醇中均匀降解于球形富锂层状晶体结构的粉体颗粒表面。再称取 0.1 克碳酸锂加入搅拌器中,使其分散均匀。在搅拌的过程中对整个体系加热至 80℃,搅拌至乙醇完全挥发后将其置于烘箱中 100℃ 干燥 5 个小时,得到块状物体。将上面的混合块状物置于马弗炉中 700℃ 焙烧 10 小时即可得到 LiNbO_3 包覆来增加 $0.7\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.3\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 颗粒产物。最终 LiNbO_3 的质量占总产物的 4%,包覆层 LiNbO_3 的厚度为 20-100nm。

[0063] 将包覆前后两种材料分别制成 2032 扣式电池后 2.0-4.8V 0.1C 首次放电比容量分别为 252.3mAh/g 和 247.6mAh/g ;2.0-4.8V 1C 100 次循环后容量保持率分别为 81% 和 87% ;2.0-4.8V 3C 首次放电比容量分别为 159.3mAh/g 和 178.6mAh/g,如见图 5 所示,倍率性能明显提高 ;在 55℃ 高温下 3.0-4.3V 1C 循环 50 次后容量保持率分别为 83% 和 90%。

[0064] 实施例 6 :

[0065] 一种高容量富锂层状晶体结构锂电池正极材料的制备方法 :

[0066] 1) 未包覆 LiNbO_3 的 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_m\text{Co}_n\text{Mn}_{1-m-n}\text{O}_2$ 颗粒的制备 :

[0067] 用 5809g 硫酸镍、6868g 硫酸锰配制浓度为 2.5M 的盐溶液 25L。将配制好的溶液以 1L/h 的速度注入转速为 200rps 的反应釜中,同时注入 10M 的 NaOH 溶液,注意调节碱溶液流速,保持 pH 值在 10-11 之间,至盐溶液完全注入反应釜中,前驱体制备反应完成。将反应完成后的固液混合物通过离心分离,洗涤至中性后在 120℃ 下烘干 6h。将烘干后的前驱体与碳酸锂按摩尔比 1:1.3 混合均匀后在马弗炉中 950℃ 焙烧 16h,焙烧后的材料经过破碎过筛得到均一的富锂层状晶体结构的粉体颗粒材料 $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 。

[0068] 2) 包覆 LiNbO_3 的 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_m\text{Co}_n\text{Mn}_{1-m-n}\text{O}_2$ 颗粒的制备 :

[0069] 将上述制得的球形富锂层状晶体结构的粉体颗粒材料取出 9.6 克与适量乙醇置于搅拌器中快速搅拌中使其悬浮。称取 0.8609 克乙醇铈倒入搅拌器中,乙醇铈在高速旋转的乙醇中均匀降解于球形富锂层状晶体结构的粉体颗粒表面。再称取 0.1 克碳酸锂加入搅拌器中,使其分散均匀。在搅拌的过程中对整个体系加热至 80℃,搅拌至乙醇完全挥发后

将其置于烘箱中 100℃干燥 5 个小时,得到块状物体。将上面的混合块状物置于马弗炉中 700℃焙烧 10 小时即可得到 LiNbO_3 包覆来增加 $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 颗粒产物。最终 LiNbO_3 的质量占总产物的 4%,包覆层 LiNbO_3 的厚度为 20-100nm。

[0070] 将包覆前后两种材料分别制成 2032 扣式电池,在 2.0-4.8V 0.1C 首次放电比容量分别为 244.5mAh/g 和 239.6mAh/g ;2.0-4.8V 0.1C 20 次循环后容量保持率分别为 88.1% 和 94.5%,如图 6 所示,循环性能明显提高 ;在 55℃高温下 3.0-4.3V 1C 循环 20 次后容量保持率分别为 83% 和 90%。

[0071] 综上所述, LiNbO_3 包覆材料与相比,循环稳定性、高温循环性能及热稳定性方面中的多个方面有较为明显的性能改善。

[0072] 尽管上面结合图对本发明进行了描述,但是本发明并不局限于上述的具体实施方式,上述的具体实施方式仅仅是示意性的,而不是限制性的,本领域的普通技术人员在本发明的启示下,在不脱离本发明宗旨的情况下,还可以作出很多变形,这些均属于本发明的保护之内。

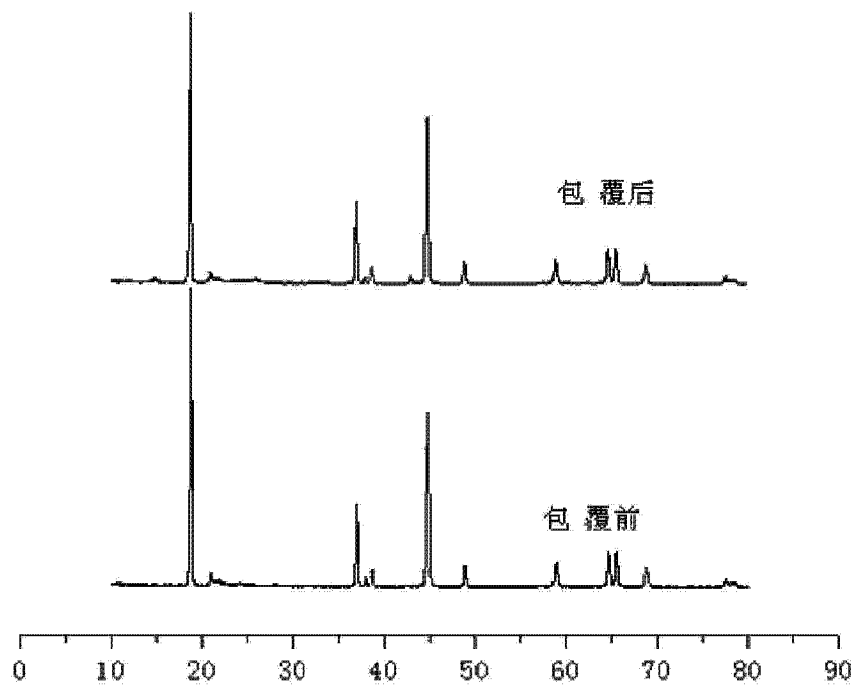


图 1

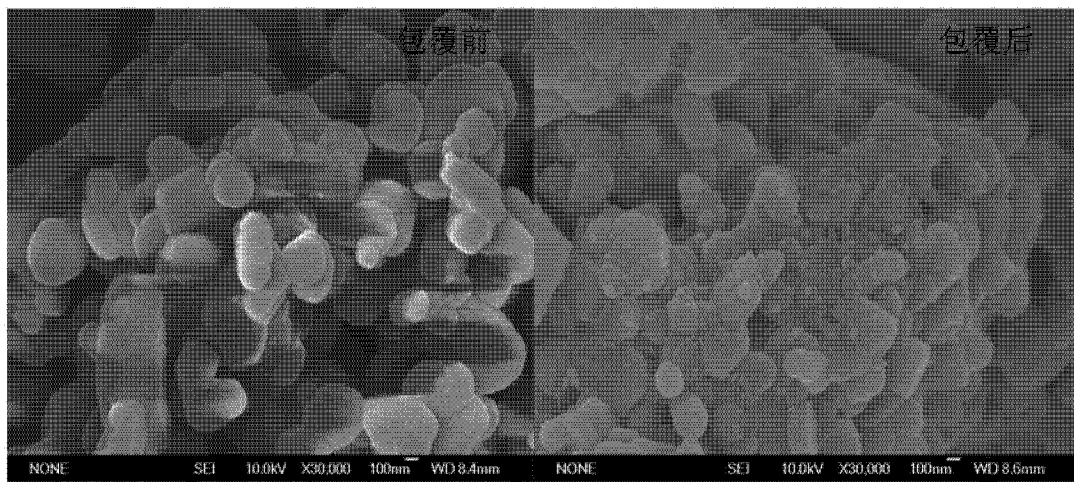


图 2

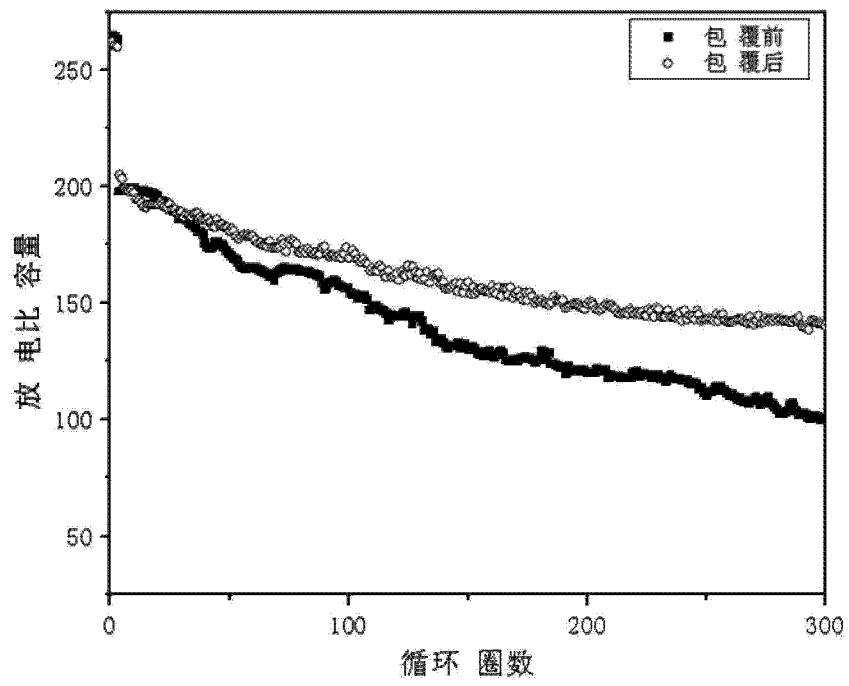


图 3

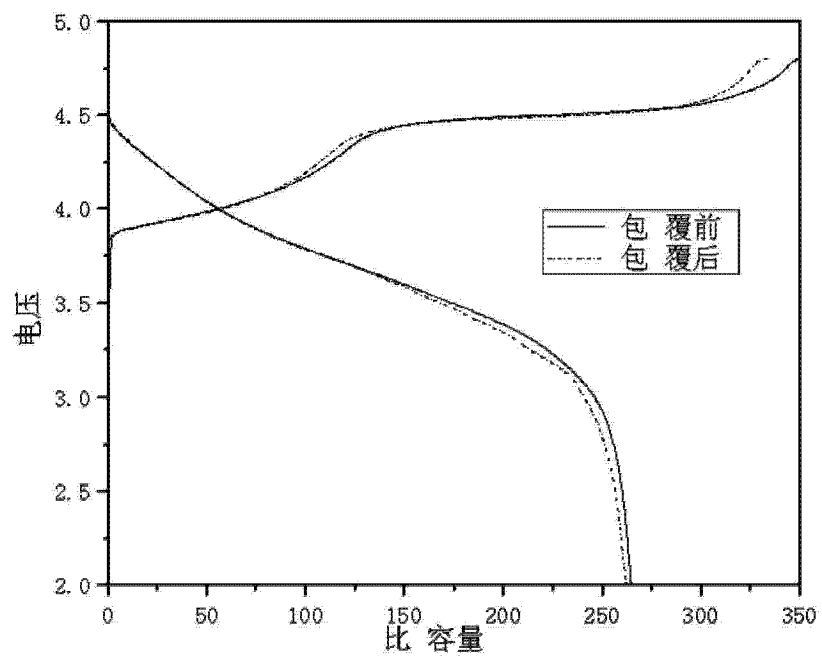


图 4

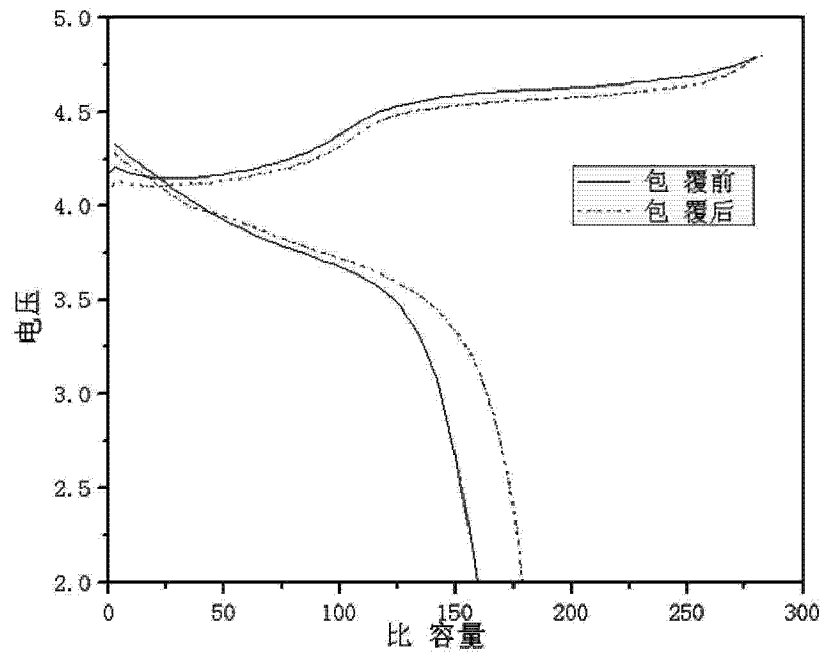


图 5

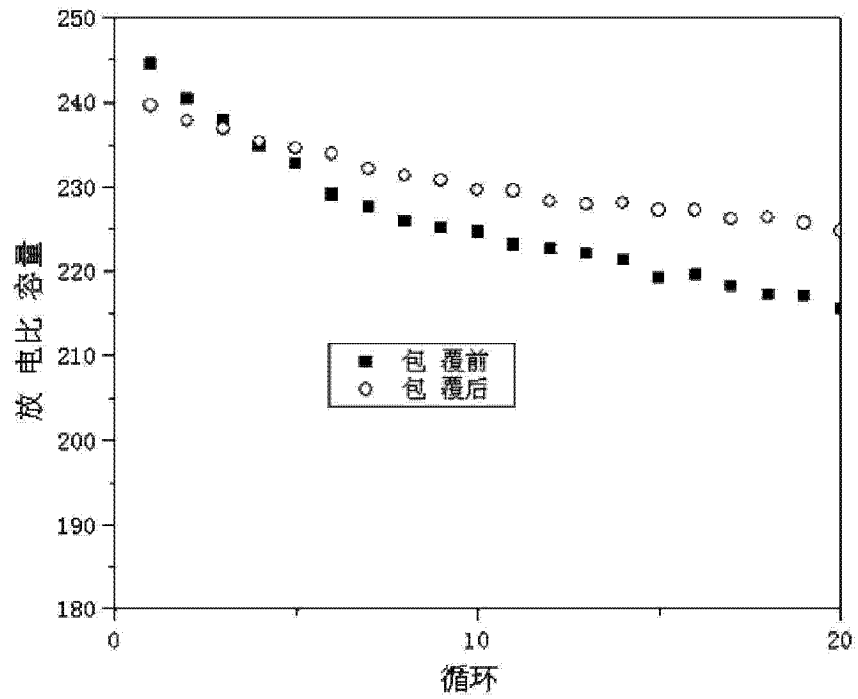


图 6