



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103000903 A

(43) 申请公布日 2013. 03. 27

(21) 申请号 201210494738. 9

(22) 申请日 2012. 11. 28

(71) 申请人 哈尔滨工业大学

地址 150001 黑龙江省哈尔滨市南岗区西大直街 92 号

(72) 发明人 杜春雨 盛夏 陈猛 尹鸽平
左朋建 程新群 马玉林

(74) 专利代理机构 哈尔滨市松花江专利商标事务所 23109

代理人 高会会

(51) Int. Cl.

H01M 4/62 (2006. 01)

H01M 4/48 (2010. 01)

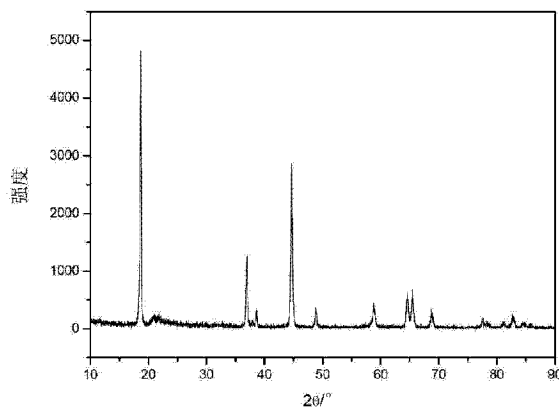
权利要求书 4 页 说明书 19 页 附图 5 页

(54) 发明名称

一种掺杂碳纳米材料的前驱体及制备方法和球形锂金属氧化物正极材料及制备方法

(57) 摘要

一种掺杂碳纳米材料的前驱体及制备方法和球形锂金属氧化物正极材料及制备方法, 它涉及一种前驱体及制备方法和锂金属氧化物正极材料及制备方法。本发明的目的是要解决现有技术无法制备出完善锂金属氧化物正极材料的前驱体, 导致现有锂金属氧化物正极材料存在首次不可逆容量损失较大、倍率性能较差和振实密度较低的问题。一种前驱体是掺杂碳纳米材料的金属氢氧化物或金属碳酸盐; 方法: 先准备金属离子原料, 再依次制备混合金属离子盐溶液、沉淀剂、络合剂和碳纳米材料悬浮液, 然后共沉淀反应, 再进行洗涤干燥处理; 一种球形锂金属氧化物正极材料由含锂化合物和掺杂碳纳米材料的前驱体制备而成; 方法: 首先对前驱体预进处理, 再混锂烧结。



1. 一种掺杂碳纳米材料的前驱体,其特征在于掺杂碳纳米材料的前驱体是均匀掺杂碳纳米材料、分子式为 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_y(OH)_2$ 的金属氢氧化物或均匀掺杂碳纳米材料、分子式为 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_yCO_3$ 的金属碳酸盐;其中所述的 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_y(OH)_2$ 中 $0 < \alpha \leq 1, 0 \leq \beta \leq 1, 0 \leq \gamma \leq 1, 0 \leq y \leq 0.5$, 且 $\alpha + \beta + \gamma + y = 1, \beta + \gamma > 0$, 所述的 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_y(OH)_2$ 中 M 为 Cr、Al、Fe、Mg、Ag、Ti、Cu、V、Y、La、Tm、Gd、Ho、Ce、Lu、Yb 和 Sc 中的一种或其中几种;其中所述的 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_yCO_3$ 中 $0 < \alpha \leq 1, 0 \leq \beta \leq 1, 0 \leq \gamma \leq 1, 0 \leq y \leq 0.5$, 且 $\alpha + \beta + \gamma + y = 1, \beta + \gamma > 0$, 所述的 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_yCO_3$ 中 M 为 Cr、Al、Fe、Mg、Ag、Ti、Cu、V、Y、La、Tm、Gd、Ho、Ce、Lu、Yb 和 Sc 中的一种或其中几种。

2. 如权利要求 1 所述的一种掺杂碳纳米材料的前驱体的制备方法,其特征在于掺杂碳纳米材料的前驱体的制备方法是按以下步骤完成的:一、准备原料:依照化学式 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_y(OH)_2$ 按 Mn 元素:Co 元素:Ni 元素:M 元素摩尔比为 $\alpha : \beta : \gamma : y$ 准备可溶性锰盐、可溶性钴盐、可溶性镍盐和可溶性 M 盐;二、制备混合金属离子盐溶液:将步骤一准备的可溶性锰盐、可溶性钴盐、可溶性镍盐和可溶性 M 盐加入到溶剂中混合,配置成混合金属离子浓度为 $0.01\text{mol/L} \sim 5\text{mol/L}$ 的混合金属离子盐溶液;三、制备沉淀剂:将可溶性氢氧化物加入溶剂中,配置成 OH^- 浓度为 $0.1\text{mol/L} \sim 10\text{mol/L}$ 沉淀剂;四、制备络合剂:将可溶性铵盐或氨水加入溶剂中,配置成 NH_4^+ 浓度为 $0.1\text{mol/L} \sim 10\text{mol/L}$ 络合剂;五、制备碳纳米材料悬浮液:碳纳米材料分散于溶剂中,配置成碳纳米材料浓度为 $0.1\text{mg/L} \sim 50\text{g/L}$ 的碳纳米材料悬浮液;六、共沉淀反应:将步骤二制备的混合金属离子浓度为 $0.01\text{mol/L} \sim 5\text{mol/L}$ 的混合金属离子盐溶液、步骤三制备的 OH^- 浓度为 $0.1\text{mol/L} \sim 10\text{mol/L}$ 沉淀剂、步骤四制备的 NH_4^+ 浓度为 $0.1\text{mol/L} \sim 10\text{mol/L}$ 络合剂和步骤五制备的碳纳米材料浓度为 $0.1\text{mg/L} \sim 50\text{g/L}$ 的碳纳米材料悬浮液同时加入装有反应初始溶液的反应器中,步骤二制备的混合金属离子浓度为 $0.01\text{mol/L} \sim 5\text{mol/L}$ 的混合金属离子盐溶液的加入速度为 $0.1\text{mL/min} \sim 1000\text{mL/min}$, 步骤三制备的 OH^- 浓度为 $0.1\text{mol/L} \sim 10\text{mol/L}$ 沉淀剂的加入速度为 $0.1\text{mL/min} \sim 1000\text{mL/min}$, 步骤四制备的 NH_4^+ 浓度为 $0.1\text{mol/L} \sim 10\text{mol/L}$ 络合剂的加入速度为 $0.1\text{mL/min} \sim 1000\text{mL/min}$, 步骤五制备的碳纳米材料浓度为 $0.1\text{mg/L} \sim 50\text{g/L}$ 的碳纳米材料悬浮液的加入速度为 $0.1\text{mL/min} \sim 500\text{mL/min}$, 并在温度为 $20^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ 、搅拌速度为 $100\text{rpm} \sim 10000\text{rpm}$ 、pH 为 $5 \sim 13$ 和惰性气体保护下进行反应,即得到球形沉淀物;七、洗涤干燥处理:首先采用去离子水清洗步骤六得到的球形沉淀物,清洗至滤液的 pH 呈中性为止,然后在温度为 $20^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 干燥至恒重,即得到均匀掺杂碳纳米材料、分子式为 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_y(OH)_2$ 的金属氢氧化物;步骤一中所指的所述的 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_y(OH)_2$ 中 $0 < \alpha \leq 1, 0 \leq \beta \leq 1, 0 \leq \gamma \leq 1, 0 \leq y \leq 0.5$, 且 $\alpha + \beta + \gamma + y = 1, \beta + \gamma > 0$, 其中所述的 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_y(OH)_2$ 中 M 为 Cr、Al、Fe、Mg、Ag、Ti、Cu、V、Y、La、Tm、Gd、Ho、Ce、Lu、Yb 和 Sc 中的一种或其中几种;步骤六中所述的反应初始溶液的体积与反应器的容积比为 $(0.001 \sim 0.8) : 1$ 。

3. 根据权利要求 2 所述的一种掺杂碳纳米材料的前驱体的制备方法,其特征在于步骤二中所指的可溶性锰盐为硫酸锰、硝酸锰、氯化锰、硫酸锰水合物、硝酸锰水合物和氯化锰水合物中的一种或其中几种的混合物;步骤二中所指的可溶性钴盐为硫酸钴、硝酸钴、氯化钴、硫酸钴水合物、硝酸钴水合物和氯化钴水合物中的一种或其中几种的混合物;步骤二中所指的可溶性镍盐为硫酸镍、硝酸镍、氯化镍、硫酸镍水合物、硝酸镍水合物和氯化镍水合物中的一种或其中几种的混合物;步骤二中所指的可溶性 M 盐为硫酸 M、硝酸 M、氯化 M、硫

酸M水合物、硝酸M水合物和氯化M水合物中的一种或其中几种的混合物；步骤二中所述的溶剂为去离子水、甲醇水溶液、乙醇水溶液、丙酮水溶液、甲醇/乙醇水溶液、甲醇/丙酮水溶液、乙醇/丙酮水溶液或甲醇乙醇/丙酮水溶液；步骤三中所述的溶剂为去离子水、甲醇水溶液、乙醇水溶液、丙酮水溶液、甲醇/乙醇水溶液、甲醇/丙酮水溶液、乙醇/丙酮水溶液或甲醇乙醇/丙酮水溶液；步骤三中所述的可溶性氢氧化物为氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂和氢氧化钡中的一种或其中几种的混合物；步骤四中所述的可溶性铵盐为碳酸氢铵、碳酸铵、硫酸铵、硫酸氢铵、氯化铵、磷酸铵、磷酸氢铵和磷酸二氢铵中的一种或其中几种的混合物；步骤四中所述的溶剂为去离子水、甲醇水溶液、乙醇水溶液、丙酮水溶液、甲醇/乙醇水溶液、甲醇/丙酮水溶液、乙醇/丙酮水溶液或甲醇乙醇/丙酮水溶液；步骤五中所述的溶剂为去离子水、甲醇水溶液、乙醇水溶液、丙酮水溶液、甲醇/乙醇水溶液、甲醇/丙酮水溶液、乙醇/丙酮水溶液或甲醇乙醇/丙酮水溶液；步骤五中所述的碳纳米材料为碳纳米管、石墨烯、氧化石墨烯、插层石墨烯、碳纳米纤维和碳纳米球中的一种或其中几种的混合物；步骤六中所述的反应初始溶液为溶剂或采用可溶性铵盐或氨水加入溶剂中配置成 NH_4^+ 浓度为 $0.01\text{mol/L}\sim 2\text{mol/L}$ 的氨溶液，其中所述的溶剂为去离子水、甲醇水溶液、乙醇水溶液、丙酮水溶液、甲醇/乙醇水溶液、甲醇/丙酮水溶液、乙醇/丙酮水溶液或甲醇乙醇/丙酮水溶液，其中所述的可溶性铵盐为碳酸氢铵、碳酸铵、硫酸铵、硫酸氢铵、氯化铵、磷酸铵、磷酸氢铵和磷酸二氢铵中的一种或其中几种的混合物；步骤六中所述的惰性气体为氩气、氮气或氩气/氮气混合气体。

4. 如权利要求1所述的一种掺杂碳纳米材料的前驱体的制备方法，其特征在于掺杂碳纳米材料的前驱体的制备方法是按以下步骤完成的：一、准备原料：依照化学式 $\text{Mn}_\alpha\text{Co}_\beta\text{Ni}_\gamma\text{M}_\delta\text{CO}_3$ 按Mn元素：Co元素：Ni元素：M元素摩尔比为 $\alpha:\beta:\gamma:y$ 准备可溶性锰盐、可溶性钴盐、可溶性镍盐和可溶性M盐；二、制备混合金属离子盐溶液：将步骤一准备的可溶性锰盐、可溶性钴盐、可溶性镍盐和可溶性M盐加入到溶剂中混合，配置成混合金属离子浓度为 $0.01\text{mol/L}\sim 5\text{mol/L}$ 的混合金属离子盐溶液；三、制备沉淀剂：将可溶性氢氧化物加入溶剂中，配置成 CO_3^{2-} 浓度为 $0.1\text{mol/L}\sim 10\text{mol/L}$ 沉淀剂；四、制备络合剂：将可溶性铵盐或氨水加入溶剂中，配置成 NH_4^+ 浓度为 $0.1\text{mol/L}\sim 10\text{mol/L}$ 络合剂；五、制备碳纳米材料悬浮液：碳纳米材料分散于溶剂中，配置成碳纳米材料浓度为 $0.1\text{mg/L}\sim 50\text{g/L}$ 的碳纳米材料悬浮液；六、共沉淀反应：将步骤二制备的混合金属离子浓度为 $0.01\text{mol/L}\sim 5\text{mol/L}$ 的混合金属离子盐溶液、步骤三制备的 CO_3^{2-} 浓度为 $0.1\text{mol/L}\sim 10\text{mol/L}$ 沉淀剂、步骤四制备的 NH_4^+ 浓度为 $0.1\text{mol/L}\sim 10\text{mol/L}$ 络合剂和步骤五制备的碳纳米材料浓度为 $0.1\text{mg/L}\sim 50\text{g/L}$ 的碳纳米材料悬浮液同时加入装有反应初始溶液的反应器中，步骤二制备的混合金属离子浓度为 $0.01\text{mol/L}\sim 5\text{mol/L}$ 的混合金属离子盐溶液的加入速度为 $0.1\text{mL/min}\sim 1000\text{mL/min}$ ，步骤三制备的 CO_3^{2-} 浓度为 $0.1\text{mol/L}\sim 10\text{mol/L}$ 沉淀剂的加入速度为 $0.1\text{mL/min}\sim 1000\text{mL/min}$ ，步骤四制备的 NH_4^+ 浓度为 $0.1\text{mol/L}\sim 10\text{mol/L}$ 络合剂的加入速度为 $0.1\text{mL/min}\sim 1000\text{mL/min}$ ，步骤五制备的碳纳米材料浓度为 $0.1\text{mg/L}\sim 50\text{g/L}$ 的碳纳米材料悬浮液的加入速度为 $0.1\text{mL/min}\sim 500\text{mL/min}$ ，并在温度为 $20^\circ\text{C}\sim 90^\circ\text{C}$ 、搅拌速度为 $100\text{rpm}\sim 10000\text{rpm}$ 、pH为 $5\sim 13$ 和惰性气体保护下进行反应，即得到球形沉淀物；七、洗涤干燥处理：首先采用去离子水清洗步骤六得到的球形沉淀物，清洗至滤液的pH呈中性为止，然后在温度为 $20^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$ 干燥至恒重，即得到均匀掺杂碳纳米材料、分子式为 $\text{Mn}_\alpha\text{Co}_\beta\text{Ni}_\gamma\text{M}_\delta\text{CO}_3$ 的金属碳酸盐；步骤一中

所述的所述的 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_{\gamma}CO_3$ 中 $0 < \alpha \leq 1, 0 \leq \beta \leq 1, 0 \leq \gamma \leq 1, 0 \leq y \leq 0.5$, 且 $\alpha + \beta + \gamma + y = 1, \beta + \gamma > 0$, 其中所述的 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_{\gamma}CO_3$ 中 M 为 Cr、Al、Fe、Mg、Ag、Ti、Cu、V、Y、La、Tm、Gd、Ho、Ce、Lu、Yb 和 Sc 中的一种或其中几种; 步骤六中所述的反应初始溶液的体积与反应器的容积比为 $(0.001 \sim 0.8) : 1$ 。

5. 根据权利要求 4 所述的一种掺杂碳纳米材料的前驱体的制备方法, 其特征在于步骤二中所说的可溶性锰盐为硫酸锰、硝酸锰、氯化锰、硫酸锰水合物、硝酸锰水合物和氯化锰水合物中的一种或其中几种的混合物; 步骤二中所说的可溶性钴盐为硫酸钴、硝酸钴、氯化钴、硫酸钴水合物、硝酸钴水合物和氯化钴水合物中的一种或其中几种的混合物; 步骤二中所说的可溶性镍盐为硫酸镍、硝酸镍、氯化镍、硫酸镍水合物、硝酸镍水合物和氯化镍水合物中的一种或其中几种的混合物; 步骤二中所说的可溶性 M 盐为硫酸 M、硝酸 M、氯化 M、硫酸 M 水合物、硝酸 M 水合物和氯化 M 水合物中的一种或其中几种的混合物; 步骤二中所说的溶剂为去离子水、甲醇水溶液、乙醇水溶液、丙酮水溶液、甲醇 / 乙醇水溶液、甲醇 / 丙酮水溶液、乙醇 / 丙酮水溶液或甲醇乙醇 / 丙酮水溶液; 步骤三中所说的溶剂为去离子水、甲醇水溶液、乙醇水溶液、丙酮水溶液、甲醇 / 乙醇水溶液、甲醇 / 丙酮水溶液、乙醇 / 丙酮水溶液或甲醇乙醇 / 丙酮水溶液; 步骤三中所说的可溶性碳酸盐为碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾、碳酸铵和碳酸氢铵中的一种或其中几种的混合物; 步骤四中所说的可溶性铵盐为碳酸氢铵、碳酸铵、硫酸铵、硫酸氢铵、氯化铵、磷酸铵、磷酸氢铵和磷酸二氢铵中的一种或其中几种的混合物; 步骤四中所说的溶剂为去离子水、甲醇水溶液、乙醇水溶液、丙酮水溶液、甲醇 / 乙醇水溶液、甲醇 / 丙酮水溶液、乙醇 / 丙酮水溶液或甲醇乙醇 / 丙酮水溶液; 步骤五中所说的溶剂为去离子水、甲醇水溶液、乙醇水溶液、丙酮水溶液、甲醇 / 乙醇水溶液、甲醇 / 丙酮水溶液、乙醇 / 丙酮水溶液或甲醇乙醇 / 丙酮水溶液; 步骤五中所说的碳纳米材料为碳纳米管、石墨烯、氧化石墨烯、插层石墨烯、碳纳米纤维和碳纳米球中的一种或其中几种的混合物; 步骤六中所述的反应初始溶液为溶剂或采用可溶性铵盐或氨水加入溶剂中配置成 NH_4^+ 浓度为 $0.01 \text{ mol/L} \sim 2 \text{ mol/L}$ 的氨溶液, 其中所述的溶剂为去离子水、甲醇水溶液、乙醇水溶液、丙酮水溶液、甲醇 / 乙醇水溶液、甲醇 / 丙酮水溶液、乙醇 / 丙酮水溶液或甲醇乙醇 / 丙酮水溶液, 其中所说的可溶性铵盐为碳酸氢铵、碳酸铵、硫酸铵、硫酸氢铵、氯化铵、磷酸铵、磷酸氢铵和磷酸二氢铵中的一种或其中几种的混合物; 步骤六中所述的惰性气体为氩气、氮气或氩气 / 氮气混合气体。

6. 一种球形锂金属氧化物正极材料, 其特征在于球形锂金属氧化物正极材料由含锂化合物和权利要求 1 所述的掺杂碳纳米材料的前驱体制备而成; 所述的掺杂碳纳米材料的前驱体中金属元素总物质的量与所述的含锂化合物中的 Li 元素物质的量的比为 $1 : (1 \sim 1.42)$; 所述的掺杂碳纳米材料的前驱体是均匀掺杂碳纳米材料、分子式为 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_{\gamma}(OH)_2$ 的金属氢氧化物或均匀掺杂碳纳米材料、分子式为 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_{\gamma}CO_3$ 的金属碳酸盐; 其中所述的 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_{\gamma}(OH)_2$ 中 $0 < \alpha \leq 1, 0 \leq \beta \leq 1, 0 \leq \gamma \leq 1, 0 \leq y \leq 0.5$, 且 $\alpha + \beta + \gamma + y = 1, \beta + \gamma > 0$, 所述的 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_{\gamma}(OH)_2$ 中 M 为 Cr、Al、Fe、Mg、Ag、Ti、Cu、V、Y、La、Tm、Gd、Ho、Ce、Lu、Yb 和 Sc 中的一种或其中几种; 其中所述的 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_{\gamma}CO_3$ 中 $0 < \alpha \leq 1, 0 \leq \beta \leq 1, 0 \leq \gamma \leq 1, 0 \leq y \leq 0.5$, 且 $\alpha + \beta + \gamma + y = 1, \beta + \gamma > 0$, 所述的 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_{\gamma}CO_3$ 中 M 为 Cr、Al、Fe、Mg、Ag、Ti、Cu、V、Y、La、Tm、Gd、Ho、Ce、Lu、Yb 和 Sc 中的一种或其中几种。

7. 根据权利要求 6 所述的一种球形锂金属氧化物正极材料,其特征在于所述的含锂化合物为氢氧化锂、碳酸锂、醋酸锂、草酸锂、硝酸锂和柠檬酸锂中的一种或其中几种的混合物。

8. 如权利要求 6 所述的一种球形锂金属氧化物正极材料的制备方法,其特征在于球形锂金属氧化物正极材料的制备方法是按以下步骤完成的:一、前驱体预处理:将权利要求 1 所述的掺杂碳纳米材料的前驱体在 $200^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ 预烧 $1\text{h} \sim 12\text{h}$, 得到预处理后前驱体;二、混锂烧结:将预处理后前驱体与含锂化合物进行混合,然后在温度为 $600^{\circ}\text{C} \sim 1200^{\circ}\text{C}$ 焙烧 $3\text{h} \sim 36\text{h}$, 随炉冷却至室温即得到球形锂金属氧化物正极材料;步骤一中所述的掺杂碳纳米材料的前驱体是均匀掺杂碳纳米材料、分子式为 $\text{Mn}_{\alpha}\text{Co}_{\beta}\text{Ni}_{\gamma}\text{M}_y(\text{OH})_2$ 的金属氢氧化物或均匀掺杂碳纳米材料、分子式为 $\text{Mn}_{\alpha}\text{Co}_{\beta}\text{Ni}_{\gamma}\text{M}_y\text{CO}_3$ 的金属碳酸盐;其中所述的 $\text{Mn}_{\alpha}\text{Co}_{\beta}\text{Ni}_{\gamma}\text{M}_y(\text{OH})_2$ 中 $0 < \alpha \leq 1, 0 \leq \beta \leq 1, 0 \leq \gamma \leq 1, 0 \leq y \leq 0.5$, 且 $\alpha + \beta + \gamma + y = 1, \beta + \gamma > 0$, 所述的 $\text{Mn}_{\alpha}\text{Co}_{\beta}\text{Ni}_{\gamma}\text{M}_y(\text{OH})_2$ 中 M 为 Cr、Al、Fe、Mg、Ag、Ti、Cu、V、Y、La、Tm、Gd、Ho、Ce、Lu、Yb 和 Sc 中的一种或其中几种;其中所述的 $\text{Mn}_{\alpha}\text{Co}_{\beta}\text{Ni}_{\gamma}\text{M}_y\text{CO}_3$ 中 $0 < \alpha \leq 1, 0 \leq \beta \leq 1, 0 \leq \gamma \leq 1, 0 \leq y \leq 0.5$, 且 $\alpha + \beta + \gamma + y = 1, \beta + \gamma > 0$, 所述的 $\text{Mn}_{\alpha}\text{Co}_{\beta}\text{Ni}_{\gamma}\text{M}_y\text{CO}_3$ 中 M 为 Cr、Al、Fe、Mg、Ag、Ti、Cu、V、Y、La、Tm、Gd、Ho、Ce、Lu、Yb 和 Sc 中的一种或其中几种;步骤一中所述的掺杂碳纳米材料的前驱体中金属元素总物质的量与步骤二中所述的含锂化合物中的 Li 元素物质的量的比为 $1:(1 \sim 1.42)$ 。

9. 根据权利要求 8 所述的一种球形锂金属氧化物正极材料的制备方法,其特征在于步骤二中所述的含锂化合物氢氧化锂、碳酸锂、醋酸锂、草酸锂、硝酸锂和柠檬酸锂中的一种或其中几种的混合物。

一种掺杂碳纳米材料的前驱体及制备方法和球形锂金属氧化物正极材料及制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种前驱体及制备方法和锂金属氧化物正极材料及制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池因电压平台高、能量密度大、无记忆效应、循环寿命长等优势,逐渐成为镍氢、镍镉、铅酸等电池的替代品,并被广泛应用在日常生活、工业、军事等多种领域。正极材料是决定锂离子电池能量密度、使用寿命和安全性等性能的关键因素。目前市场上已批量应用的锂离子电池正极材料主要有钴酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂等。钴酸锂的结构比较稳定,是一种非常成熟的正极材料,目前占据正极材料的主导地位,但是其资源有限、价格昂贵,存在环境污染问题,而且其使用寿命较短、安全性很差,发展受到限制。锰酸锂具有资源丰富、价格便宜、安全性好等优点,但是其循环稳定性差、与电解质相容性不好。磷酸铁锂材料具有无毒、无污染、安全性能好、原材料来源广泛、寿命长等优点,但是其振实密度较低、导电性差、锂离子扩散速度慢。而且,这几种材料的理论容量都不是非常高,其实际容量也多低于 150mAh/g,这在很大程度上限制了锂离子电池的能量密度,因而制约了锂离子电池在便携式电子设备和电动汽车等领域的应用。

[0003] 近年来具备容量高、循环稳定性好和低成本等多种优势的镍钴锰等多元过渡金属嵌锂氧化物 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_\alpha\text{Co}_\beta\text{Ni}_\gamma\text{M}_y\text{O}_2$ (其中 M 为 Cr、Al、Fe、Mg、Ag、Ti、Cu、V、Y、La、Tm、Gd、Ho、Ce、Lu、Yb、Sc 中的一种或一种以上,且 $\alpha + \beta + \gamma + y = 1, 0 < \alpha \leq 1, 0 \leq \beta \leq 1, 0 \leq \gamma \leq 1, 0 \leq x \leq 0.34, 0 \leq y \leq 0.5$, β 和 γ 不同时为零) 正吸引国内外学者与研发机构的广泛关注。镍钴锰等多元过渡金属嵌锂氧化物 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_\alpha\text{Co}_\beta\text{Ni}_\gamma\text{M}_y\text{O}_2$ 中 $x=0$ 时,为普通的三元类材料。这种材料由于过渡金属间的协同效应,电化学性能优于任一单组份氧化物。2001 年 Ohzuku 和 Makimura 首次合成了 Ni:Co:Mn=1:1:1 的三元复合材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$,同时加拿大 Dahn 等研究了组分变化对 $\text{LiMn}_\alpha\text{Co}_\beta\text{Ni}_\gamma\text{O}_2$ 三元复合材料晶体结构、容量、倍率性能及热稳定性的影响。该类材料存在明显的三元协同效应:引入 Co 元素,能够有效减少锂镍离子混排现象,稳定材料的层状结构;引入 Ni 元素,能够显著提高材料的比容量;引入 Mn 元素,不仅可以降低成本,而且还可以提高材料的安全性稳定性。此外,研究表明掺杂少量 Al、Ti 等金属可以进一步提高多元过渡金属嵌锂氧化物材料的倍率和循环寿命等性能。

[0004] 当上述镍钴锰等多元过渡金属嵌锂氧化物 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_\alpha\text{Co}_\beta\text{Ni}_\gamma\text{M}_y\text{O}_2$ 中 $x > 0$ 时,也被称为富锂材料,该分子式亦可改写为 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiM}_a\text{O}_2$,其中 LiM_aO_2 是过渡金属嵌锂氧化物 $\text{LiMn}_\alpha\text{Co}_\beta\text{Ni}_\gamma\text{O}_2$ ($0 < \alpha \leq 1, 0 \leq \beta \leq 1, 0 \leq \gamma \leq 1, \beta + \gamma \geq 0$) 或其金属掺杂材料中的一种或多种。富锂材料是美国能源部 Argonne 国家实验室的研究人员开发出的一类正极材料,这种材料表现出非常高的比容量,超过 250mAh/g,接近传统锂离子电池正极材料容量的 2 倍。而且,用锰基富锂正极材料替代价格昂贵的钴、镍可以大大降低锂离子电池的成本。此外,富锂材料还具有安全性较高且生产工艺简单等优点。因此,富锂材料是一种前景广阔的正极材料,采用富锂材料的锂离子电池将在一系列领域获得广泛应用,包

括手机、笔记本电脑等消费电子产品,无线工具和心脏起搏器、除颤器等医用仪器,以及电动汽车和混合动力汽车等。

[0005] 但是,无论是多元过渡金属嵌锂氧化物还是富锂材料都存在首次不可逆容量损失较大、倍率性能较差等问题。而且,与成熟的商业钴酸锂材料相比,这两类材料还存在振实密度较低的问题。这些问题严重阻碍了多元过渡金属嵌锂氧化物和富锂材料的实用化进程。因此,现有技术无法制备出完善多元过渡金属嵌锂氧化物和富锂材料性能的前驱体,导致现有方法制备的多元过渡金属嵌锂氧化物还是富锂材料存在首次不可逆容量损失较大、倍率性能较差和振实密度较低的问题。

发明内容

[0006] 本发明的目的是要解决现有技术无法制备出完善锂金属氧化物正极材料的前驱体,导致现有锂金属氧化物正极材料存在首次不可逆容量损失较大、倍率性能较差和振实密度较低的问题;而提供一种掺杂碳纳米材料的前驱体及制备方法和球形锂金属氧化物正极材料及制备方法。

[0007] 一种掺杂碳纳米材料的前驱体是均匀掺杂碳纳米材料、分子式为 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_y(OH)_2$ 的金属氢氧化物或均匀掺杂碳纳米材料、分子式为 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_yCO_3$ 的金属碳酸盐;其中所述的 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_y(OH)_2$ 中 $0 < \alpha \leq 1, 0 \leq \beta \leq 1, 0 \leq \gamma \leq 1, 0 \leq y \leq 0.5$, 且 $\alpha + \beta + \gamma + y = 1, \beta + \gamma > 0$, 所述的 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_y(OH)_2$ 中 M 为 Cr、Al、Fe、Mg、Ag、Ti、Cu、V、Y、La、Tm、Gd、Ho、Ce、Lu、Yb 和 Sc 中的一种或其中几种;其中所述的 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_yCO_3$ 中 $0 < \alpha \leq 1, 0 \leq \beta \leq 1, 0 \leq \gamma \leq 1, 0 \leq y \leq 0.5$, 且 $\alpha + \beta + \gamma + y = 1, \beta + \gamma > 0$, 所述的 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_yCO_3$ 中 M 为 Cr、Al、Fe、Mg、Ag、Ti、Cu、V、Y、La、Tm、Gd、Ho、Ce、Lu、Yb 和 Sc 中的一种或其中几种。

[0008] 一种掺杂碳纳米材料的前驱体的制备方法,具体是按以下步骤完成的:一、准备原料:依照化学式 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_y(OH)_2$ 按 Mn 元素:Co 元素:Ni 元素:M 元素摩尔比为 $\alpha : \beta : \gamma : y$ 准备可溶性锰盐、可溶性钴盐、可溶性镍盐和可溶性 M 盐;二、制备混合金属离子盐溶液:将步骤一准备的可溶性锰盐、可溶性钴盐、可溶性镍盐和可溶性 M 盐加入到溶剂中混合,配置成混合金属离子浓度为 $0.01\text{mol/L} \sim 5\text{mol/L}$ 的混合金属离子盐溶液;三、制备沉淀剂:将可溶性氢氧化物加入溶剂中,配置成 OH^- 浓度为 $0.1\text{mol/L} \sim 10\text{mol/L}$ 沉淀剂;四、制备络合剂:将可溶性铵盐或氨水加入溶剂中,配置成 NH_4^+ 浓度为 $0.1\text{mol/L} \sim 10\text{mol/L}$ 络合剂;五、制备碳纳米材料悬浮液:碳纳米材料分散于溶剂中,配置成碳纳米材料浓度为 $0.1\text{mg/L} \sim 50\text{g/L}$ 的碳纳米材料悬浮液;六、共沉淀反应:将步骤二制备的混合金属离子浓度为 $0.01\text{mol/L} \sim 5\text{mol/L}$ 的混合金属离子盐溶液、步骤三制备的 OH^- 浓度为 $0.1\text{mol/L} \sim 10\text{mol/L}$ 沉淀剂、步骤四制备的 NH_4^+ 浓度为 $0.1\text{mol/L} \sim 10\text{mol/L}$ 络合剂和步骤五制备的碳纳米材料浓度为 $0.1\text{mg/L} \sim 50\text{g/L}$ 的碳纳米材料悬浮液同时加入装有反应初始溶液的反应器中,步骤二制备的混合金属离子浓度为 $0.01\text{mol/L} \sim 5\text{mol/L}$ 的混合金属离子盐溶液的加入速度为 $0.1\text{mL/min} \sim 1000\text{mL/min}$,步骤三制备的 OH^- 浓度为 $0.1\text{mol/L} \sim 10\text{mol/L}$ 沉淀剂的加入速度为 $0.1\text{mL/min} \sim 1000\text{mL/min}$,步骤四制备的 NH_4^+ 浓度为 $0.1\text{mol/L} \sim 10\text{mol/L}$ 络合剂的加入速度为 $0.1\text{mL/min} \sim 1000\text{mL/min}$,步骤五制备的碳纳米材料浓度为 $0.1\text{mg/L} \sim 50\text{g/L}$ 的碳纳米材料悬浮液的加入速度为 $0.1\text{mL/min} \sim 500\text{mL/min}$,并在温度为 $20^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ 、搅

拌速度为 100rpm~10000rpm、pH 为 5~13 和惰性气体保护下进行反应,即得到球形沉淀物;七、洗涤干燥处理:首先采用去离子水清洗步骤六得到的球形沉淀物,清洗至滤液的 pH 呈中性为止,然后在温度为 20℃~150℃干燥至恒重,即得到均匀掺杂碳纳米材料、分子式为 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_y(OH)_2$ 的金属氢氧化物;步骤一中所述的所述的 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_y(OH)_2$ 中 $0 < \alpha \leq 1, 0 \leq \beta \leq 1, 0 \leq \gamma \leq 1, 0 \leq y \leq 0.5$, 且 $\alpha + \beta + \gamma + y = 1, \beta + \gamma > 0$, 其中所述的 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_y(OH)_2$ 中 M 为 Cr、Al、Fe、Mg、Ag、Ti、Cu、V、Y、La、Tm、Gd、Ho、Ce、Lu、Yb 和 Sc 中的一种或其中几种;步骤六中所述的反应初始溶液的体积与反应器的容积比为 (0.001~0.8):1。

[0009] 一种掺杂碳纳米材料的前驱体的制备方法,具体是按以下步骤完成的:一、准备原料:依照化学式 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_yCO_3$ 按 Mn 元素:Co 元素:Ni 元素:M 元素摩尔比为 $\alpha : \beta : \gamma : y$ 准备可溶性锰盐、可溶性钴盐、可溶性镍盐和可溶性 M 盐;二、制备混合金属离子盐溶液:将步骤一准备的可溶性锰盐、可溶性钴盐、可溶性镍盐和可溶性 M 盐加入到溶剂中混合,配置成混合金属离子浓度为 0.01mol/L~5mol/L 的混合金属离子盐溶液;三、制备沉淀剂:将可溶性氢氧化物加入溶剂中,配置成 CO_3^{2-} 浓度为 0.1mol/L~10mol/L 沉淀剂;四、制备络合剂:将可溶性铵盐或氨水加入溶剂中,配置成 NH_4^+ 浓度为 0.1mol/L~10mol/L 络合剂;五、制备碳纳米材料悬浮液:碳纳米材料分散于溶剂中,配置成碳纳米材料浓度为 0.1mg/L~50g/L 的碳纳米材料悬浮液;六、共沉淀反应:将步骤二制备的混合金属离子浓度为 0.01mol/L~5mol/L 的混合金属离子盐溶液、步骤三制备的 CO_3^{2-} 浓度为 0.1mol/L~10mol/L 沉淀剂、步骤四制备的 NH_4^+ 浓度为 0.1mol/L~10mol/L 络合剂和步骤五制备的碳纳米材料浓度为 0.1mg/L~50g/L 的碳纳米材料悬浮液同时加入装有反应初始溶液的反应器中,步骤二制备的混合金属离子浓度为 0.01mol/L~5mol/L 的混合金属离子盐溶液的加入速度为 0.1mL/min~1000mL/min,步骤三制备的 CO_3^{2-} 浓度为 0.1mol/L~10mol/L 沉淀剂的加入速度为 0.1mL/min~1000mL/min,步骤四制备的 NH_4^+ 浓度为 0.1mol/L~10mol/L 络合剂的加入速度为 0.1mL/min~1000mL/min,步骤五制备的碳纳米材料浓度为 0.1mg/L~50g/L 的碳纳米材料悬浮液的加入速度为 0.1mL/min~500mL/min,并在温度为 20℃~90℃、搅拌速度为 100rpm~10000rpm、pH 为 5~13 和惰性气体保护下进行反应,即得到球形沉淀物;七、洗涤干燥处理:首先采用去离子水清洗步骤六得到的球形沉淀物,清洗至滤液的 pH 呈中性为止,然后在温度为 20℃~150℃干燥至恒重,即得到均匀掺杂碳纳米材料、分子式为 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_yCO_3$ 的金属碳酸盐;步骤一中所述的所述的 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_yCO_3$ 中 $0 < \alpha \leq 1, 0 \leq \beta \leq 1, 0 \leq \gamma \leq 1, 0 \leq y \leq 0.5$, 且 $\alpha + \beta + \gamma + y = 1, \beta + \gamma > 0$, 其中所述的 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_yCO_3$ 中 M 为 Cr、Al、Fe、Mg、Ag、Ti、Cu、V、Y、La、Tm、Gd、Ho、Ce、Lu、Yb 和 Sc 中的一种或其中几种;步骤六中所述的反应初始溶液的体积与反应器的容积比为 (0.001~0.8):1。

[0010] 一种球形锂金属氧化物正极材料由含锂化合物和上述掺杂碳纳米材料的前驱体制备而成;所述的掺杂碳纳米材料的前驱体中金属元素总物质的量与所述的含锂化合物中的 Li 元素物质的量的比为 1:(1~1.42);所述的掺杂碳纳米材料的前驱体是均匀掺杂碳纳米材料、分子式为 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_y(OH)_2$ 的金属氢氧化物或均匀掺杂碳纳米材料、分子式为 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_yCO_3$ 的金属碳酸盐;其中所述的 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_y(OH)_2$ 中 $0 < \alpha \leq 1, 0 \leq \beta \leq 1, 0 \leq \gamma \leq 1, 0 \leq y \leq 0.5$, 且 $\alpha + \beta + \gamma + y = 1, \beta + \gamma > 0$, 所述的 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_y(OH)_2$ 中 M 为 Cr、Al、Fe、Mg、Ag、Ti、Cu、V、Y、La、Tm、Gd、Ho、Ce、Lu、Yb 和 Sc 中的一种或其中几种;其中所述

的 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_{\delta}CO_3$ 中 $0 < \alpha \leq 1, 0 \leq \beta \leq 1, 0 \leq \gamma \leq 1, 0 \leq \delta \leq 0.5$, 且 $\alpha + \beta + \gamma + \delta = 1$, $\beta + \delta > 0$, 所述的 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_{\delta}CO_3$ 中 M 为 Cr、Al、Fe、Mg、Ag、Ti、Cu、V、Y、La、Tm、Gd、Ho、Ce、Lu、Yb 和 Sc 中的一种或其中几种。

[0011] 一种球形锂金属氧化物正极材料的制备方法, 具体是按以下步骤完成的: 一、前驱体预处理: 将权利要求 1 所述的掺杂碳纳米材料的前驱体在 $200^{\circ}C \sim 800^{\circ}C$ 预烧 $1h \sim 12h$, 得到预处理后前驱体; 二、混锂烧结: 将预处理后前驱体与含锂化合物进行混合, 然后在温度为 $600^{\circ}C \sim 1200^{\circ}C$ 焙烧 $3h \sim 36h$, 随炉冷却至室温即得到球形锂金属氧化物正极材料; 步骤一中所述的掺杂碳纳米材料的前驱体是均匀掺杂碳纳米材料、分子式为 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_{\delta}(OH)_2$ 的金属氢氧化物或均匀掺杂碳纳米材料、分子式为 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_{\delta}CO_3$ 的金属碳酸盐; 其中所述的 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_{\delta}(OH)_2$ 中 $0 < \alpha \leq 1, 0 \leq \beta \leq 1, 0 \leq \gamma \leq 1, 0 \leq \delta \leq 0.5$, δ 为: $0 \leq \delta \leq 0.5$, 且 $\alpha + \beta + \gamma + \delta = 1$, $\beta + \delta > 0$, 所述的 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_{\delta}(OH)_2$ 中 M 为 Cr、Al、Fe、Mg、Ag、Ti、Cu、V、Y、La、Tm、Gd、Ho、Ce、Lu、Yb 和 Sc 中的一种或其中几种; 其中所述的 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_{\delta}CO_3$ 中 $0 < \alpha \leq 1, 0 \leq \beta \leq 1, 0 \leq \gamma \leq 1, 0 \leq \delta \leq 0.5$, δ 为: $0 \leq \delta \leq 0.5$, 且 $\alpha + \beta + \gamma + \delta = 1$, $\beta + \delta > 0$, 所述的 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_{\delta}CO_3$ 中 M 为 Cr、Al、Fe、Mg、Ag、Ti、Cu、V、Y、La、Tm、Gd、Ho、Ce、Lu、Yb 和 Sc 中的一种或其中几种; 步骤一中所述的掺杂碳纳米材料的前驱体中金属元素总物质的量与步骤二中所述的含锂化合物中的 Li 元素物质的量的比为 $1: (1 \sim 1.42)$ 。

[0012] 本发明的优点: 一、本发明制备的掺杂碳纳米材料的前驱体能够促进烧结过程中的高温反应的均匀性, 从而在一定程度上抑制体相晶格中氧脱出空位被过渡金属离子占据的现象, 提升本发明制备的球形锂金属氧化物正极材料首次充放电效率, 克服了现有方法制备的多元过渡金属嵌锂氧化物和富锂材料存在首次不可逆容量损失较大的缺陷; 二、本发明制备的掺杂碳纳米材料的前驱体可促使料内部形成 3D 孔道结构, 因此本发明制备的球形锂金属氧化物正极材料内部存在 3D 孔道结构, 促进了锂离子在材料内部的扩散, 提高了材料的倍率性能; 三、本发明制备的掺杂碳纳米材料的前驱体能够通过碳纳米材料的添加调控前驱体的成核和生长过程, 进而结合合成条件的优化, 可控制前驱体形貌为粒度均一的球形颗粒, 由此能够制备出高振实密度的球形锂金属氧化物正极材料; 四、本发明制备球形锂金属氧化物正极材料的方法和制备掺杂碳纳米材料的前驱体的方法工艺简单, 制备成本低, 且生产周期短, 且最终得到的球形锂金属氧化物正极材料 ($Li_{1-x}Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_{\delta}O_2$) 质量稳定、高容量、长循环寿命且振实密度高。

附图说明

[0013] 图 1 是试验一制备的掺杂碳纳米材料的前驱体的 XRD 图谱; 图 2 是试验一制备的掺杂碳纳米材料的前驱体的 SEM 图; 图 3 是试验二制备的球形锂金属氧化物正极材料的充放电曲线图, 图中 A 表示试验二制备的球形锂金属氧化物正极材料充电曲线图, 图中 B 表示试验二制备的球形锂金属氧化物正极材料放电曲线图; 图 4 是倍率性能图, 图中 A 表示试验二制备的球形锂金属氧化物正极材料的倍率性能图, 图中 B 表示试验二制备的现有多元过渡金属嵌锂氧化物的倍率性能图; 图 5 是试验三制备的掺杂碳纳米材料的前驱体的 XRD 图谱; 图 6 是试验三制备的掺杂碳纳米材料的前驱体的 SEM 图; 图 7 是试验五制备的掺杂碳纳米材料的前驱体的 SEM 图; 图 8 是试验四制备的球形锂金属氧化物正极材料 XRD 图; 图 9 是试验四制备的球形锂金属氧化物正极材料放大 5000 倍的 SEM 图; 图 10 是试验五制备的

掺杂碳纳米材料的前驱体放大 5000 倍的 SEM 图。

具体实施方式

[0014] 具体实施方式一：本实施方式是一种掺杂碳纳米材料的前驱体，掺杂碳纳米材料的前驱体是均匀掺杂碳纳米材料、分子式为 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_{\delta}(OH)_2$ 的金属氢氧化物或均匀掺杂碳纳米材料、分子式为 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_{\delta}CO_3$ 的金属碳酸盐。

[0015] 本实施方式所述的 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_{\delta}(OH)_2$ 中 $0 < \alpha \leq 1, 0 \leq \beta \leq 1, 0 \leq \gamma \leq 1, 0 \leq \delta \leq 0.5$, 且 $\alpha + \beta + \gamma + \delta = 1, \beta + \gamma > 0$, 所述的 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_{\delta}(OH)_2$ 中 M 为 Cr、Al、Fe、Mg、Ag、Ti、Cu、V、Y、La、Tm、Gd、Ho、Ce、Lu、Yb 和 Sc 中的一种或其中几种。

[0016] 本实施方式所述的 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_{\delta}CO_3$ 中 $0 < \alpha \leq 1, 0 \leq \beta \leq 1, 0 \leq \gamma \leq 1, 0 \leq \delta \leq 0.5$, 且 $\alpha + \beta + \gamma + \delta = 1, \beta + \gamma > 0$, 所述的 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_{\delta}CO_3$ 中 M 为 Cr、Al、Fe、Mg、Ag、Ti、Cu、V、Y、La、Tm、Gd、Ho、Ce、Lu、Yb 和 Sc 中的一种或其中几种。

[0017] 具体实施方式二：本实施方式是一种掺杂碳纳米材料的前驱体的制备方法，具体是按以下步骤完成的：一、准备原料：依照化学式 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_{\delta}(OH)_2$ 按 Mn 元素 : Co 元素 : Ni 元素 : M 元素摩尔比为 $\alpha : \beta : \gamma : \delta$ 准备可溶性锰盐、可溶性钴盐、可溶性镍盐和可溶性 M 盐；二、制备混合金属离子盐溶液：将步骤一准备的可溶性锰盐、可溶性钴盐、可溶性镍盐和可溶性 M 盐加入到溶剂中混合，配置成混合金属离子浓度为 $0.01\text{mol/L} \sim 5\text{mol/L}$ 的混合金属离子盐溶液；三、制备沉淀剂：将可溶性氢氧化物加入溶剂中，配置成 OH^- 浓度为 $0.1\text{mol/L} \sim 10\text{mol/L}$ 沉淀剂；四、制备络合剂：将可溶性铵盐或氨水加入溶剂中，配置成 NH_4^+ 浓度为 $0.1\text{mol/L} \sim 10\text{mol/L}$ 络合剂；五、制备碳纳米材料悬浮液：碳纳米材料分散于溶剂中，配置成碳纳米材料浓度为 $0.1\text{mg/L} \sim 50\text{g/L}$ 的碳纳米材料悬浮液；六、共沉淀反应：将步骤二制备的混合金属离子浓度为 $0.01\text{mol/L} \sim 5\text{mol/L}$ 的混合金属离子盐溶液、步骤三制备的 OH^- 浓度为 $0.1\text{mol/L} \sim 10\text{mol/L}$ 沉淀剂、步骤四制备的 NH_4^+ 浓度为 $0.1\text{mol/L} \sim 10\text{mol/L}$ 络合剂和步骤五制备的碳纳米材料浓度为 $0.1\text{mg/L} \sim 50\text{g/L}$ 的碳纳米材料悬浮液同时加入装有反应初始溶液的反应器中，步骤二制备的混合金属离子浓度为 $0.01\text{mol/L} \sim 5\text{mol/L}$ 的混合金属离子盐溶液的加入速度为 $0.1\text{mL/min} \sim 1000\text{mL/min}$ ，步骤三制备的 OH^- 浓度为 $0.1\text{mol/L} \sim 10\text{mol/L}$ 沉淀剂的加入速度为 $0.1\text{mL/min} \sim 1000\text{mL/min}$ ，步骤四制备的 NH_4^+ 浓度为 $0.1\text{mol/L} \sim 10\text{mol/L}$ 络合剂的加入速度为 $0.1\text{mL/min} \sim 1000\text{mL/min}$ ，步骤五制备的碳纳米材料浓度为 $0.1\text{mg/L} \sim 50\text{g/L}$ 的碳纳米材料悬浮液的加入速度为 $0.1\text{mL/min} \sim 500\text{mL/min}$ ，并在温度为 $20^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ 、搅拌速度为 $100\text{rpm} \sim 10000\text{rpm}$ 、pH 为 $5 \sim 13$ 和惰性气体保护下进行反应，即得到球形沉淀物；七、洗涤干燥处理：首先采用去离子水清洗步骤六得到的球形沉淀物，清洗至滤液的 pH 呈中性为止，然后在温度为 $20^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 干燥至恒重，即得到均匀掺杂碳纳米材料、分子式为 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_{\delta}(OH)_2$ 的金属氢氧化物。

[0018] 本实施方式步骤一中所述的所述的 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_{\delta}(OH)_2$ 中 $0 < \alpha \leq 1, 0 \leq \beta \leq 1, 0 \leq \gamma \leq 1, 0 \leq \delta \leq 0.5$, 且 $\alpha + \beta + \gamma + \delta = 1, \beta + \gamma > 0$, 其中所述的 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_{\delta}(OH)_2$ 中 M 为 Cr、Al、Fe、Mg、Ag、Ti、Cu、V、Y、La、Tm、Gd、Ho、Ce、Lu、Yb 和 Sc 中的一种或其中几种。

[0019] 本实施方式步骤六中所述的反应初始溶液的体积与反应器的容积比为 $(0.001 \sim 0.8) : 1$ 。

[0020] 本实施方式所述的 M 为混合元素时，各元素之间按任意比混合。

[0021] 本实施方式步骤四得到的络合剂除直接加入装有反应初始溶液的反应器中外,也可以提前与步骤二制备的混合金属离子盐溶液或步骤三制备的沉淀剂进行混合,再进行步骤六的操作,以速度为 0.1mL/min~1000mL/min 加入装有反应初始溶液的反应器中。即将不发生化学反应的两种物质可以提前混合,再进行步骤六的操作,以速度为 0.1mL/min~1000mL/min 加入装有反应初始溶液的反应器中。

[0022] 除本实施方式步骤五中所述的碳纳米材料分散于溶剂中,配置成碳纳米材料浓度为 0.1mg/L~50g/L 的碳纳米材料悬浮液外,还可以将碳纳米材料分散于步骤二制备的混合金属离子盐溶液、步骤三制备的沉淀剂和步骤四制备的络合剂中的一种或其中几种,分散后得到的悬浮液中碳纳米材料浓度为 0.1mg/L~50g/L,即提前碳纳米材料与步骤二制备的混合金属离子盐溶液、步骤三制备的沉淀剂和步骤四制备的络合剂中的一种或其中几种进行混合,然后再进行步骤六的操作,以速度为 0.1mL/min~1000mL/min 加入装有反应初始溶液的反应器中;还可以先将碳纳米材料分散于反应器内的反应初始溶液中,分散后得到的碳纳米材料 / 反应初始溶液悬浮液中碳纳米材料浓度为 0.1mg/L~50g/L,然后再进行步骤六的操作,以速度为 0.1mL/min~1000mL/min 加入装有碳纳米材料 / 反应初始溶液悬浮液的反应器中;即将不发生化学反应的两种或者两种以上物质可以提前混合,再进行步骤六的操作,以速度为 0.1mL/min~1000mL/min 加入装有反应初始溶液的反应器中。

[0023] 具体实施方式三:本实施方式与具体实施方式二的不同点是:步骤二中所说的可溶性锰盐为硫酸锰、硝酸锰、氯化锰、硫酸锰水合物、硝酸锰水合物和氯化锰水合物中的一种或其中几种的混合物。其他与具体实施方式二相同。

[0024] 本实施方式所说的可溶性锰盐为混合物时,各组分之间按任意比混合。

[0025] 具体实施方式四:本实施方式与具体实施方式二或三之一不同点是:步骤二中所说的可溶性钴盐为硫酸钴、硝酸钴、氯化钴、硫酸钴水合物、硝酸钴水合物和氯化钴水合物中的一种或其中几种的混合物。其他与具体实施方式二或三相同。

[0026] 本实施方式所说的可溶性钴盐为混合物时,各组分之间按任意比混合。

[0027] 具体实施方式五:本实施方式与具体实施方式二至四之一不同点是:步骤二中所说的可溶性镍盐为硫酸镍、硝酸镍、氯化镍、硫酸镍水合物、硝酸镍水合物和氯化镍水合物中的一种或其中几种的混合物。其他与具体实施方式二至四相同。

[0028] 本实施方式所说的可溶性镍盐为混合物时,各组分之间按任意比混合。

[0029] 具体实施方式六:本实施方式与具体实施方式二至五之一不同点是:步骤二中所说的可溶性 M 盐为硫酸 M、硝酸 M、氯化 M、硫酸 M 水合物、硝酸 M 水合物和氯化 M 水合物中的一种或其中几种的混合物。其他与具体实施方式二至五相同。

[0030] 本实施方式所说的可溶性 M 盐为混合物时,各组分之间按任意比混合。

[0031] 具体实施方式七:本实施方式与具体实施方式二至六之一不同点是:步骤二中所说的溶剂为去离子水、甲醇水溶液、乙醇水溶液、丙酮水溶液、甲醇 / 乙醇水溶液、甲醇 / 丙酮水溶液、乙醇 / 丙酮水溶液或甲醇 / 乙醇 / 丙酮水溶液。其他与具体实施方式二至六相同。

[0032] 本实施方式所述的甲醇水溶液由甲醇和去离子水按任意比混合而成。

[0033] 本实施方式所述的乙醇水溶液由乙醇和去离子水按任意比混合而成。

[0034] 本实施方式所述的丙酮水溶液由丙酮和去离子水按任意比混合而成。

- [0035] 本实施方式所述的甲醇 / 乙醇水溶液由甲醇、乙醇和去离子水按任意比混合而成。
- [0036] 本实施方式所述的甲醇 / 丙酮水溶液由甲醇、丙酮和去离子水按任意比混合而成。
- [0037] 本实施方式所述的乙醇 / 丙酮水溶液由乙醇、丙酮和去离子水按任意比混合而成。
- [0038] 本实施方式所述的甲醇 / 乙醇 / 丙酮水溶液由甲醇、乙醇、丙酮和去离子水按任意比混合而成。
- [0039] 具体实施方式八：本实施方式与具体实施方式二至七之一不同点是：步骤三中所指的溶剂为去离子水、甲醇水溶液、乙醇水溶液、丙酮水溶液、甲醇 / 乙醇水溶液、甲醇 / 丙酮水溶液、乙醇 / 丙酮水溶液或甲醇乙醇 / 丙酮水溶液。其他与具体实施方式二至七相同。
- [0040] 本实施方式所述的甲醇水溶液由甲醇和去离子水按任意比混合而成。
- [0041] 本实施方式所述的乙醇水溶液由乙醇和去离子水按任意比混合而成。
- [0042] 本实施方式所述的丙酮水溶液由丙酮和去离子水按任意比混合而成。
- [0043] 本实施方式所述的甲醇 / 乙醇水溶液由甲醇、乙醇和去离子水按任意比混合而成。
- [0044] 本实施方式所述的甲醇 / 丙酮水溶液由甲醇、丙酮和去离子水按任意比混合而成。
- [0045] 本实施方式所述的乙醇 / 丙酮水溶液由乙醇、丙酮和去离子水按任意比混合而成。
- [0046] 本实施方式所述的甲醇 / 乙醇 / 丙酮水溶液由甲醇、乙醇、丙酮和去离子水按任意比混合而成。
- [0047] 具体实施方式九：本实施方式与具体实施方式二至八之一不同点是：步骤三中所指的可溶性氢氧化物为氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂和氢氧化钡中的一种或其中几种的混合物。其他与具体实施方式二至八相同。
- [0048] 本实施方式所述的可溶性氢氧化物为混合物时，各组分之间按任意比混合。
- [0049] 具体实施方式十：本实施方式与具体实施方式二至九之一不同点是：步骤四中所指的可溶性铵盐为碳酸氢铵、碳酸铵、硫酸铵、硫酸氢铵、氯化铵、磷酸铵、磷酸氢铵和磷酸二氢铵中的一种或其中几种的混合物。其他与具体实施方式二至九相同。
- [0050] 本实施方式所述的可溶性铵盐为混合物时，各组分之间按任意比混合。
- [0051] 具体实施方式十一：本实施方式与具体实施方式二至十之一不同点是：步骤四中所指的溶剂为去离子水、甲醇水溶液、乙醇水溶液、丙酮水溶液、甲醇 / 乙醇水溶液、甲醇 / 丙酮水溶液、乙醇 / 丙酮水溶液或甲醇乙醇 / 丙酮水溶液。其他与具体实施方式二至十相同。
- [0052] 本实施方式所述的甲醇水溶液由甲醇和去离子水按任意比混合而成。
- [0053] 本实施方式所述的乙醇水溶液由乙醇和去离子水按任意比混合而成。
- [0054] 本实施方式所述的丙酮水溶液由丙酮和去离子水按任意比混合而成。
- [0055] 本实施方式所述的甲醇 / 乙醇水溶液由甲醇、乙醇和去离子水按任意比混合而成。

[0056] 本实施方式所述的甲醇 / 丙酮水溶液由甲醇、丙酮和去离子水按任意比混合而成。

[0057] 本实施方式所述的乙醇 / 丙酮水溶液由乙醇、丙酮和去离子水按任意比混合而成。

[0058] 本实施方式所述的甲醇 / 乙醇 / 丙酮水溶液由甲醇、乙醇、丙酮和去离子水按任意比混合而成。

[0059] 具体实施方式十二：本实施方式与具体实施方式二至十一之一不同点是：步骤五中所述的溶剂为去离子水、甲醇水溶液、乙醇水溶液、丙酮水溶液、甲醇 / 乙醇水溶液、甲醇 / 丙酮水溶液、乙醇 / 丙酮水溶液或甲醇乙醇 / 丙酮水溶液。其他与具体实施方式二至十一相同。

[0060] 本实施方式所述的甲醇水溶液由甲醇和去离子水按任意比混合而成。

[0061] 本实施方式所述的乙醇水溶液由乙醇和去离子水按任意比混合而成。

[0062] 本实施方式所述的丙酮水溶液由丙酮和去离子水按任意比混合而成。

[0063] 本实施方式所述的甲醇 / 乙醇水溶液由甲醇、乙醇和去离子水按任意比混合而成。

[0064] 本实施方式所述的甲醇 / 丙酮水溶液由甲醇、丙酮和去离子水按任意比混合而成。

[0065] 本实施方式所述的乙醇 / 丙酮水溶液由乙醇、丙酮和去离子水按任意比混合而成。

[0066] 本实施方式所述的甲醇 / 乙醇 / 丙酮水溶液由甲醇、乙醇、丙酮和去离子水按任意比混合而成。

[0067] 具体实施方式十三：本实施方式与具体实施方式二至十二之一不同点是：步骤五中所述的碳纳米材料为碳纳米管、石墨烯、氧化石墨烯、插层石墨烯、碳纳米纤维和碳纳米球中的一种或其中几种的混合物。其他与具体实施方式二至十二相同。

[0068] 本实施方式所述的碳纳米材料为混合物时，各组分之间按任意比混合。

[0069] 具体实施方式十四：本实施方式与具体实施方式二至十三之一不同点是：步骤六中所述的反应初始溶液为溶剂或采用可溶性铵盐或氨水加入溶剂中配置成 NH_4^+ 浓度为 $0.01\text{mol/L} \sim 2\text{mol/L}$ 的氨溶液，其中所述的溶剂为去离子水、甲醇水溶液、乙醇水溶液、丙酮水溶液、甲醇 / 乙醇水溶液、甲醇 / 丙酮水溶液、乙醇 / 丙酮水溶液或甲醇乙醇 / 丙酮水溶液；其中所述的可溶性铵盐为碳酸氢铵、碳酸铵、硫酸铵、硫酸氢铵、氯化铵、磷酸铵、磷酸氢铵和磷酸二氢铵中的一种或其中几种的混合物。其他与具体实施方式二至十三相同。

[0070] 本实施方式所述的甲醇水溶液由甲醇和去离子水按任意比混合而成。

[0071] 本实施方式所述的乙醇水溶液由乙醇和去离子水按任意比混合而成。

[0072] 本实施方式所述的丙酮水溶液由丙酮和去离子水按任意比混合而成。

[0073] 本实施方式所述的甲醇 / 乙醇水溶液由甲醇、乙醇和去离子水按任意比混合而成。

[0074] 本实施方式所述的甲醇 / 丙酮水溶液由甲醇、丙酮和去离子水按任意比混合而成。

[0075] 本实施方式所述的乙醇 / 丙酮水溶液由乙醇、丙酮和去离子水按任意比混合而成。

成。

[0076] 本实施方式所述的甲醇 / 乙醇 / 丙酮水溶液由甲醇、乙醇、丙酮和去离子水按任意比混合而成。

[0077] 本实施方式所述的可溶性铵盐为混合物时, 各组分之间按任意比混合。

[0078] 具体实施方式十五: 本实施方式与具体实施方式二至十四之一不同点是: 步骤六中所述的惰性气体为氩气、氮气或氩气 / 氮气混合气体。其他与具体实施方式二至十四相同。

[0079] 本实施方式所述的氩气 / 氮气混合气体由氩气与氮气按任意体积比混合而成。

[0080] 具体实施方式十六: 本实施方式是一种掺杂碳纳米材料的前驱体的制备方法, 具体是按以下步骤完成的: 一、准备原料: 依照化学式 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_{\delta}CO_3$ 按 Mn 元素: Co 元素: Ni 元素: M 元素摩尔比为 $\alpha: \beta: \gamma: \delta$ 准备可溶性锰盐、可溶性钴盐、可溶性镍盐和可溶性 M 盐; 二、制备混合金属离子盐溶液: 将步骤一准备的可溶性锰盐、可溶性钴盐、可溶性镍盐和可溶性 M 盐加入到溶剂中混合, 配置成混合金属离子浓度为 $0.01\text{mol/L} \sim 5\text{mol/L}$ 的混合金属离子盐溶液; 三、制备沉淀剂: 将可溶性氢氧化物加入溶剂中, 配置成 CO_3^{2-} 浓度为 $0.1\text{mol/L} \sim 10\text{mol/L}$ 沉淀剂; 四、制备络合剂: 将可溶性铵盐或氨水加入溶剂中, 配置成 NH_4^+ 浓度为 $0.1\text{mol/L} \sim 10\text{mol/L}$ 络合剂; 五、制备碳纳米材料悬浮液: 碳纳米材料分散于溶剂中, 配置成碳纳米材料浓度为 $0.1\text{mg/L} \sim 50\text{g/L}$ 的碳纳米材料悬浮液; 六、共沉淀反应: 将步骤二制备的混合金属离子浓度为 $0.01\text{mol/L} \sim 5\text{mol/L}$ 的混合金属离子盐溶液、步骤三制备的 CO_3^{2-} 浓度为 $0.1\text{mol/L} \sim 10\text{mol/L}$ 沉淀剂、步骤四制备的 NH_4^+ 浓度为 $0.1\text{mol/L} \sim 10\text{mol/L}$ 络合剂和步骤五制备的碳纳米材料浓度为 $0.1\text{mg/L} \sim 50\text{g/L}$ 的碳纳米材料悬浮液同时加入装有反应初始溶液的反应器中, 步骤二制备的混合金属离子浓度为 $0.01\text{mol/L} \sim 5\text{mol/L}$ 的混合金属离子盐溶液的加入速度为 $0.1\text{mL/min} \sim 1000\text{mL/min}$, 步骤三制备的 CO_3^{2-} 浓度为 $0.1\text{mol/L} \sim 10\text{mol/L}$ 沉淀剂的加入速度为 $0.1\text{mL/min} \sim 1000\text{mL/min}$, 步骤四制备的 NH_4^+ 浓度为 $0.1\text{mol/L} \sim 10\text{mol/L}$ 络合剂的加入速度为 $0.1\text{mL/min} \sim 1000\text{mL/min}$, 步骤五制备的碳纳米材料浓度为 $0.1\text{mg/L} \sim 50\text{g/L}$ 的碳纳米材料悬浮液的加入速度为 $0.1\text{mL/min} \sim 500\text{mL/min}$, 并在温度为 $20^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ 、搅拌速度为 $100\text{rpm} \sim 10000\text{rpm}$ 、pH 为 $5 \sim 13$ 和惰性气体保护下进行反应, 即得到球形沉淀物; 七、洗涤干燥处理: 首先采用去离子水清洗步骤六得到的球形沉淀物, 清洗至滤液的 pH 呈中性为止, 然后在温度为 $20^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 干燥至恒重, 即得到均匀掺杂碳纳米材料、分子式为 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_{\delta}CO_3$ 的金属碳酸盐。

[0081] 本实施方式步骤一中所述的所述的 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_{\delta}CO_3$ 中 $0 < \alpha \leq 1, 0 \leq \beta \leq 1, 0 \leq \gamma \leq 1, 0 \leq \delta \leq 0.5$, 且 $\alpha + \beta + \gamma + \delta = 1, \beta + \delta > 0$, 其中所述的 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_{\delta}CO_3$ 中 M 为 Cr、Al、Fe、Mg、Ag、Ti、Cu、V、Y、La、Tm、Gd、Ho、Ce、Lu、Yb 和 Sc 中的一种或其中几种。

[0082] 本实施方式步骤六中所述的反应初始溶液的体积与反应器的容积比为 $(0.001 \sim 0.8): 1$ 。

[0083] 本实施方式所述的 M 为混合元素时, 各元素之间按任意比混合。

[0084] 本实施方式步骤四得到的络合剂除直接加入装有反应初始溶液的反应器中外, 也可以提前与步骤二制备的混合金属离子盐溶液或步骤三制备的沉淀剂进行混合, 再进行步骤六的操作, 以速度为 $0.1\text{mL/min} \sim 1000\text{mL/min}$ 加入装有反应初始溶液的反应器中。即将不发生化学反应的两种物质可以提前混合, 再进行步骤六的操作, 以速度为 0.1mL/

min~1000mL/min 加入装有反应初始溶液的反应器中。

[0085] 除本实施方式步骤五中所述的碳纳米材料分散于溶剂中,配置成碳纳米材料浓度为 0.1mg/L~50g/L 的碳纳米材料悬浮液外,还可以将碳纳米材料分散于步骤二制备的混合金属离子盐溶液、步骤三制备的沉淀剂和步骤四制备的络合剂中的一种或其中几种,分散后得到的悬浮液中碳纳米材料浓度为 0.1mg/L~50g/L,即提前碳纳米材料与步骤二制备的混合金属离子盐溶液、步骤三制备的沉淀剂和步骤四制备的络合剂中的一种或其中几种进行混合,然后再进行步骤六的操作,以速度为 0.1mL/min~1000mL/min 加入装有反应初始溶液的反应器中;还可以先将碳纳米材料分散于反应器内的反应初始溶液中,分散后得到的碳纳米材料 / 反应初始溶液悬浮液中碳纳米材料浓度为 0.1mg/L~50g/L,然后再进行步骤六的操作,以速度为 0.1mL/min~1000mL/min 加入装有碳纳米材料 / 反应初始溶液悬浮液的反应器中;即可以将不发生化学反应的两种或者两种以上物质可以提前混合,再进行步骤六的操作,以速度为 0.1mL/min~1000mL/min 加入装有反应初始溶液的反应器中。

[0086] 具体实施方式十七:本实施方式与具体实施方式十六的不同点是:步骤二中所述的可溶性锰盐为硫酸锰、硝酸锰、氯化锰、硫酸锰水合物、硝酸锰水合物和氯化锰水合物中的一种或其中几种的混合物。其他与具体实施方式十六相同。

[0087] 本实施方式所述的可溶性锰盐为混合物时,各组分之间按任意比混合。

[0088] 具体实施方式十八:本实施方式与具体实施方式十六或十七之一不同点是:步骤二中所述的可溶性钴盐为硫酸钴、硝酸钴、氯化钴、硫酸钴水合物、硝酸钴水合物和氯化钴水合物中的一种或其中几种的混合物。其他与具体实施方式十六或十七相同。

[0089] 本实施方式所述的可溶性钴盐为混合物时,各组分之间按任意比混合。

[0090] 具体实施方式十九:本实施方式与具体实施方式十六至十八之一不同点是:步骤二中所述的可溶性镍盐为硫酸镍、硝酸镍、氯化镍、硫酸镍水合物、硝酸镍水合物和氯化镍水合物中的一种或其中几种的混合物。其他与具体实施方式十六至十八相同。

[0091] 本实施方式所述的可溶性镍盐为混合物时,各组分之间按任意比混合。

[0092] 具体实施方式二十:本实施方式与具体实施方式十六至十九之一不同点是:步骤二中所述的可溶性 M 盐为硫酸 M、硝酸 M、氯化 M、硫酸 M 水合物、硝酸 M 水合物和氯化 M 水合物中的一种或其中几种的混合物。其他与具体实施方式十六至十九相同。

[0093] 本实施方式所述的可溶性 M 盐为混合物时,各组分之间按任意比混合。

[0094] 具体实施方式二十一:本实施方式与具体实施方式十六至二十之一不同点是:步骤二中所述的溶剂为去离子水、甲醇水溶液、乙醇水溶液、丙酮水溶液、甲醇 / 乙醇水溶液、甲醇 / 丙酮水溶液、乙醇 / 丙酮水溶液或甲醇 / 乙醇 / 丙酮水溶液。其他与具体实施方式十六至二十相同。

[0095] 本实施方式所述的甲醇水溶液由甲醇和去离子水按任意比混合而成。

[0096] 本实施方式所述的乙醇水溶液由乙醇和去离子水按任意比混合而成。

[0097] 本实施方式所述的丙酮水溶液由丙酮和去离子水按任意比混合而成。

[0098] 本实施方式所述的甲醇 / 乙醇水溶液由甲醇、乙醇和去离子水按任意比混合而成。

[0099] 本实施方式所述的甲醇 / 丙酮水溶液由甲醇、丙酮和去离子水按任意比混合而成。

[0100] 本实施方式所述的乙醇 / 丙酮水溶液由乙醇、丙酮和去离子水按任意比混合而成。

[0101] 本实施方式所述的甲醇 / 乙醇 / 丙酮水溶液由甲醇、乙醇、丙酮和去离子水按任意比混合而成。

[0102] 具体实施方式二十二：本实施方式与具体实施方式十六至二十一之一不同点是：步骤三中所述的溶剂为去离子水、甲醇水溶液、乙醇水溶液、丙酮水溶液、甲醇 / 乙醇水溶液、甲醇 / 丙酮水溶液、乙醇 / 丙酮水溶液或甲醇乙醇 / 丙酮水溶液。其他与具体实施方式十六至二十一相同。

[0103] 本实施方式所述的甲醇水溶液由甲醇和去离子水按任意比混合而成。

[0104] 本实施方式所述的乙醇水溶液由乙醇和去离子水按任意比混合而成。

[0105] 本实施方式所述的丙酮水溶液由丙酮和去离子水按任意比混合而成。

[0106] 本实施方式所述的甲醇 / 乙醇水溶液由甲醇、乙醇和去离子水按任意比混合而成。

[0107] 本实施方式所述的甲醇 / 丙酮水溶液由甲醇、丙酮和去离子水按任意比混合而成。

[0108] 本实施方式所述的乙醇 / 丙酮水溶液由乙醇、丙酮和去离子水按任意比混合而成。

[0109] 本实施方式所述的甲醇 / 乙醇 / 丙酮水溶液由甲醇、乙醇、丙酮和去离子水按任意比混合而成。

[0110] 具体实施方式二十三：本实施方式与具体实施方式十六至二十二之一不同点是：步骤三中所述的可溶性碳酸盐为碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾、碳酸铵和碳酸氢铵中的一种或其中几种的混合物。其他与具体实施方式十六至二十二相同。

[0111] 本实施方式所述的可溶性碳酸盐为混合物时，各组分之间按任意比混合。

[0112] 具体实施方式二十四：本实施方式与具体实施方式十六至二十三之一不同点是：步骤四中所述的可溶性铵盐为碳酸氢铵、碳酸铵、硫酸铵、硫酸氢铵、氯化铵、磷酸铵、磷酸氢铵和磷酸二氢铵中的一种或其中几种的混合物。其他与具体实施方式十六至二十三相同。

[0113] 本实施方式所述的可溶性铵盐为混合物时，各组分之间按任意比混合。

[0114] 具体实施方式二十五：本实施方式与具体实施方式十六至二十四之一不同点是：步骤四中所述的溶剂为去离子水、甲醇水溶液、乙醇水溶液、丙酮水溶液、甲醇 / 乙醇水溶液、甲醇 / 丙酮水溶液、乙醇 / 丙酮水溶液或甲醇乙醇 / 丙酮水溶液。其他与具体实施方式十六至二十四相同。

[0115] 本实施方式所述的甲醇水溶液由甲醇和去离子水按任意比混合而成。

[0116] 本实施方式所述的乙醇水溶液由乙醇和去离子水按任意比混合而成。

[0117] 本实施方式所述的丙酮水溶液由丙酮和去离子水按任意比混合而成。

[0118] 本实施方式所述的甲醇 / 乙醇水溶液由甲醇、乙醇和去离子水按任意比混合而成。

[0119] 本实施方式所述的甲醇 / 丙酮水溶液由甲醇、丙酮和去离子水按任意比混合而成。

[0120] 本实施方式所述的乙醇 / 丙酮水溶液由乙醇、丙酮和去离子水按任意比混合而成。

[0121] 本实施方式所述的甲醇 / 乙醇 / 丙酮水溶液由甲醇、乙醇、丙酮和去离子水按任意比混合而成。

[0122] 具体实施方式二十六 : 本实施方式与具体实施方式十六至二十五之一不同点是 : 步骤五中所述的溶剂为去离子水、甲醇水溶液、乙醇水溶液、丙酮水溶液、甲醇 / 乙醇水溶液、甲醇 / 丙酮水溶液、乙醇 / 丙酮水溶液或甲醇乙醇 / 丙酮水溶液。其他与具体实施方式十六至二十五相同。

[0123] 本实施方式所述的甲醇水溶液由甲醇和去离子水按任意比混合而成。

[0124] 本实施方式所述的乙醇水溶液由乙醇和去离子水按任意比混合而成。

[0125] 本实施方式所述的丙酮水溶液由丙酮和去离子水按任意比混合而成。

[0126] 本实施方式所述的甲醇 / 乙醇水溶液由甲醇、乙醇和去离子水按任意比混合而成。

[0127] 本实施方式所述的甲醇 / 丙酮水溶液由甲醇、丙酮和去离子水按任意比混合而成。

[0128] 本实施方式所述的乙醇 / 丙酮水溶液由乙醇、丙酮和去离子水按任意比混合而成。

[0129] 本实施方式所述的甲醇 / 乙醇 / 丙酮水溶液由甲醇、乙醇、丙酮和去离子水按任意比混合而成。

[0130] 具体实施方式二十七 : 本实施方式与具体实施方式十六至二十六之一不同点是 : 步骤五中所述的碳纳米材料为碳纳米管、石墨烯、氧化石墨烯、插层石墨烯、碳纳米纤维和碳纳米球中的一种或其中几种的混合物。其他与具体实施方式十六至二十六相同。

[0131] 本实施方式所述的碳纳米材料为混合物时, 各组分之间按任意比混合。

[0132] 具体实施方式二十八 : 本实施方式与具体实施方式十六至二十七之一不同点是 : 步骤六中所述的反应初始溶液为溶剂或采用可溶性铵盐或氨水加入溶剂中配置成 NH_4^+ 浓度为 $0.01\text{mol/L} \sim 2\text{mol/L}$ 的氨溶液, 其中所述的溶剂为去离子水、甲醇水溶液、乙醇水溶液、丙酮水溶液、甲醇 / 乙醇水溶液、甲醇 / 丙酮水溶液、乙醇 / 丙酮水溶液或甲醇乙醇 / 丙酮水溶液 ; 其中所述的可溶性铵盐为碳酸氢铵、碳酸铵、硫酸铵、硫酸氢铵、氯化铵、磷酸铵、磷酸氢铵和磷酸二氢铵中的一种或其中几种的混合物。其他与具体实施方式十六至二十七相同。

[0133] 本实施方式所述的甲醇水溶液由甲醇和去离子水按任意比混合而成。

[0134] 本实施方式所述的乙醇水溶液由乙醇和去离子水按任意比混合而成。

[0135] 本实施方式所述的丙酮水溶液由丙酮和去离子水按任意比混合而成。

[0136] 本实施方式所述的甲醇 / 乙醇水溶液由甲醇、乙醇和去离子水按任意比混合而成。

[0137] 本实施方式所述的甲醇 / 丙酮水溶液由甲醇、丙酮和去离子水按任意比混合而成。

[0138] 本实施方式所述的乙醇 / 丙酮水溶液由乙醇、丙酮和去离子水按任意比混合而成。

[0139] 本实施方式所述的甲醇 / 乙醇 / 丙酮水溶液由甲醇、乙醇、丙酮和去离子水按任意比混合而成。

[0140] 本实施方式所述的可溶性铵盐为混合物时,各组分之间按任意比混合。

[0141] 具体实施方式二十九:本实施方式与具体实施方式十六至二十八之一不同点是:步骤六中所述的情性气体为氩气、氮气或氩气 / 氮气混合气体。其他与具体实施方式十六至二十八相同。

[0142] 本实施方式所述的氩气 / 氮气混合气体由氩气与氮气按任意体积比混合而成。

[0143] 具体实施方式三十:本实施方式是一种球形锂金属氧化物正极材料,球形锂金属氧化物正极材料由含锂化合物和具体实施方式一所述的掺杂碳纳米材料的前驱体制备而成。

[0144] 本实施方式所述的掺杂碳纳米材料的前驱体中金属元素总物质的量与本实施方式所述的含锂化合物中的 Li 元素物质的量的比为 1:(1~1.42)

[0145] 本实施方式所述的掺杂碳纳米材料的前驱体是均匀掺杂碳纳米材料、分子式为 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_{\delta}(OH)_2$ 的金属氢氧化物或均匀掺杂碳纳米材料、分子式为 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_{\delta}CO_3$ 的金属碳酸盐;其中所述的 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_{\delta}(OH)_2$ 中 $0 < \alpha \leq 1, 0 \leq \beta \leq 1, 0 \leq \gamma \leq 1, 0 \leq \delta \leq 0.5$, 且 $\alpha + \beta + \gamma + \delta = 1, \beta + \gamma > 0$, 所述的 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_{\delta}(OH)_2$ 中 M 为 Cr、Al、Fe、Mg、Ag、Ti、Cu、V、Y、La、Tm、Gd、Ho、Ce、Lu、Yb 和 Sc 中的一种或其中几种;其中所述的 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_{\delta}CO_3$ 中 $0 < \alpha \leq 1, 0 \leq \beta \leq 1, 0 \leq \gamma \leq 1, 0 \leq \delta \leq 0.5$, 且 $\alpha + \beta + \gamma + \delta = 1, \beta + \gamma > 0$, 所述的 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_{\delta}CO_3$ 中 M 为 Cr、Al、Fe、Mg、Ag、Ti、Cu、V、Y、La、Tm、Gd、Ho、Ce、Lu、Yb 和 Sc 中的一种或其中几种。

[0146] 具体实施方式三十一:具体实施方式与具体实施方式三十的不同点是:所述的含锂化合物为氢氧化锂、碳酸锂、醋酸锂、草酸锂、硝酸锂和柠檬酸锂中的一种或其中几种的混合物。其他与具体实施方式三十相同。

[0147] 本实施方式所述的含锂化合物为混合物时,各组分之间按任意比混合。

[0148] 具体实施方式三十二:本实施方式是一种球形锂金属氧化物正极材料的制备方法,具体是按以下步骤完成的:一、前驱体预处理:将具体实施方式一所述的掺杂碳纳米材料的前驱体在 $200^{\circ}C \sim 800^{\circ}C$ 预烧 $1h \sim 12h$, 得到预处理后前驱体;二、混锂烧结:将预处理后前驱体与含锂化合物进行混合,然后在温度为 $600^{\circ}C \sim 1200^{\circ}C$ 焙烧 $3h \sim 36h$, 随炉冷却至室温即得到球形锂金属氧化物正极材料。

[0149] 本实施方式步骤一所述的掺杂碳纳米材料的前驱体是均匀掺杂碳纳米材料、分子式为 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_{\delta}(OH)_2$ 的金属氢氧化物或均匀掺杂碳纳米材料、分子式为 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_{\delta}CO_3$ 的金属碳酸盐;其中所述的 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_{\delta}(OH)_2$ 中 $0 < \alpha \leq 1, 0 \leq \beta \leq 1, 0 \leq \gamma \leq 1, 0 \leq \delta \leq 0.5$, 且 $\alpha + \beta + \gamma + \delta = 1, \beta + \gamma > 0$, 所述的 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_{\delta}(OH)_2$ 中 M 为 Cr、Al、Fe、Mg、Ag、Ti、Cu、V、Y、La、Tm、Gd、Ho、Ce、Lu、Yb 和 Sc 中的一种或其中几种;其中所述的 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_{\delta}CO_3$ 中 $0 < \alpha \leq 1, 0 \leq \beta \leq 1, 0 \leq \gamma \leq 1, 0 \leq \delta \leq 0.5$, 且 $\alpha + \beta + \gamma + \delta = 1, \beta + \gamma > 0$, 所述的 $Mn_{\alpha}Co_{\beta}Ni_{\gamma}M_{\delta}CO_3$ 中 M 为 Cr、Al、Fe、Mg、Ag、Ti、Cu、V、Y、La、Tm、Gd、Ho、Ce、Lu、Yb 和 Sc 中的一种或其中几种。

[0150] 本实施方式步骤一所述的掺杂碳纳米材料的前驱体中金属元素总物质的量与步骤二中所述的含锂化合物中的 Li 元素物质的量的比为 1:(1~1.42)。

[0151] 可以忽略本实施方式所述的前驱体预处理,直接采用具体实施方式一所述的掺杂碳纳米材料的前驱体与含锂化合物进行混合,然后在温度为 $600^{\circ}\text{C} \sim 1200^{\circ}\text{C}$ 焙烧 $3\text{h} \sim 36\text{h}$,随炉冷却至室温即得到球形锂金属氧化物正极材料。当具体实施方式一所述的掺杂碳纳米材料的前驱体为金属氢氧化物时,一般可以忽略本实施方式所述的前驱体预处理直接混锂烧结;当具体实施方式一所述的掺杂碳纳米材料的前驱体为金属碳酸盐时,需要经过本实施方式所述的前驱体预处理,再混锂烧结。

[0152] 具体实施方式三十三:本实施方式与具体实施方式三十二的不同点是:步骤二中所述的含锂化合物氢氧化锂、碳酸锂、醋酸锂、草酸锂、硝酸锂和柠檬酸锂中的一种或其中几种的混合物。其他与具体实施方式三十二相同。

[0153] 采用下述试验验证本发明效果:

[0154] 试验一:一种掺杂碳纳米材料的前驱体的制备方法,具体是按以下步骤完成的:
一、准备原料:依照化学式 $\text{Mn}_{2/3}\text{Co}_{1/6}\text{Ni}_{1/6}\text{CO}_3$ 按 Mn 元素:Co 元素:Ni 元素:M 元素摩尔比为 4:1:1 准备硫酸锰、硫酸钴和硫酸镍;二、制备混合金属离子盐溶液:将步骤一准备的硫酸锰、硫酸钴和硫酸镍加入到去离子水中混合,配置成混合金属离子浓度为 1mol/L 的混合金属离子盐溶液;三、制备沉淀剂:将碳酸钠加入去离子水中,配置成 CO_3^{2-} 浓度为 1mol/L 沉淀剂;四、制备络合剂:将氨水加入去离子水中,配置成 NH_4^+ 浓度为 0.1mol/L 络合剂;五、制备碳纳米材料悬浮液:碳纳米材料分散于去离子水中,配置成碳纳米材料浓度为 1g/L 的碳纳米材料悬浮液;六、共沉淀反应:将步骤二制备的混合金属离子浓度为 1mol/L 的混合金属离子盐溶液、步骤三制备的 CO_3^{2-} 浓度为 1mol/L 沉淀剂、步骤四制备的 NH_4^+ 浓度为 0.1mol/L 络合剂和步骤五制备的碳纳米材料浓度为 1g/L 的碳纳米材料悬浮液同时加入装有反应初始溶液的反应器中,步骤二制备的混合金属离子浓度为 1mol/L 的混合金属离子盐溶液的加入速度为 500mL/min ,步骤三制备的 CO_3^{2-} 浓度为 1mol/L 沉淀剂的加入速度为 500mL/min ,步骤四制备的 NH_4^+ 浓度为 0.1mol/L 络合剂的加入速度为 500mL/min ,步骤五制备的碳纳米材料浓度为 1g/L 的碳纳米材料悬浮液的加入速度为 250mL/min ,并在温度为 60°C 、搅拌速度为 1500rpm 、pH 为 7.5 和氮气保护下进行反应,即得到球形沉淀物;七、洗涤干燥处理:首先采用去离子水清洗步骤六得到的球形沉淀物,清洗至滤液的 pH 呈中性为止,然后在温度为 120°C 干燥至恒重,即得到均匀掺杂碳纳米材料、分子式为 $\text{Mn}_{2/3}\text{Co}_{1/6}\text{Ni}_{1/6}\text{CO}_3$ 的金属碳酸盐。

[0155] 试验一步骤六中所述的反应初始溶液为氨水加入去离子水中配置成 NH_4^+ 浓度为 0.05mol/L 的氨溶液。

[0156] 试验一步骤六中所述的反应初始溶液的体积与反应器的容积比为 0.2:1。

[0157] 试验一对比试验:一、准备原料:依照化学式 $\text{Mn}_{2/3}\text{Co}_{1/6}\text{Ni}_{1/6}\text{CO}_3$ 按 Mn 元素:Co 元素:Ni 元素:M 元素摩尔比为 4:1:1 准备硫酸锰、硫酸钴和硫酸镍;二、制备混合金属离子盐溶液:将步骤一准备的硫酸锰、硫酸钴和硫酸镍加入到去离子水中混合,配置成混合金属离子浓度为 1mol/L 的混合金属离子盐溶液;三、制备沉淀剂:将碳酸钠加入去离子水中,配置成 CO_3^{2-} 浓度为 1mol/L 沉淀剂;四、制备络合剂:将氨水加入去离子水中,配置成 NH_4^+ 浓度为 0.1mol/L 络合剂;五、共沉淀反应:将步骤二制备的混合金属离子浓度为 1mol/L 的混合金属离子盐溶液、步骤三制备的 CO_3^{2-} 浓度为 1mol/L 沉淀剂和步骤四制备的 NH_4^+ 浓度为 0.1mol/L 络合剂同时加入装有反应初始溶液的反应器中,步骤二制备的混合金属离子

浓度为 1mol/L 的混合金属离子盐溶液的加入速度为 500mL/min, 步骤三制备的 CO_3^{2-} 浓度为 1mol/L 沉淀剂的加入速度为 500mL/min, 步骤四制备的 NH_4^+ 浓度为 0.1mol/L 络合剂的加入速度为 500mL/min, 并在温度为 60℃、搅拌速度为 1500rpm、pH 为 7.5 和氮气保护下进行反应, 即得到球形沉淀物; 六、洗涤干燥处理: 首先采用去离子水清洗步骤五得到的球形沉淀物, 清洗至滤液的 pH 呈中性为止, 然后在温度为 120℃ 干燥至恒重, 即得到分子式为 $\text{Mn}_{2/3}\text{Co}_{1/6}\text{Ni}_{1/6}\text{CO}_3$ 的金属碳酸盐。

[0158] 试验一对比试验步骤五中所述的反应初始溶液的体积与反应器的容积比为 0.2:1。

[0159] 采用 X 射线衍射仪检测试验一制备的掺杂碳纳米材料的前驱体(均匀掺杂碳纳米材料、分子式为 $\text{Mn}_{2/3}\text{Co}_{1/6}\text{Ni}_{1/6}\text{CO}_3$ 的金属碳酸盐), 检测结果如图 1 所示, 图 1 是试验一制备的球形锂金属氧化物正极材料 XRD 图, 通过图 1 可以看出所合成的材料晶型结构完整, 无其他杂质。

[0160] 采用扫描电子显微镜试验一制备的掺杂碳纳米材料的前驱体(均匀掺杂碳纳米材料、分子式为 $\text{Mn}_{2/3}\text{Co}_{1/6}\text{Ni}_{1/6}\text{CO}_3$ 的金属碳酸盐), 检测结果如图 2 所示, 图 2 是试验一制备的掺杂碳纳米材料的前驱体(放大 10000 倍的 SEM 图, 通过图 2 可以观察到试验一制备的掺杂碳纳米材料的前驱体球形度较高。

[0161] 试验二: 一种球形锂金属氧化物正极材料的制备方法, 具体是按以下步骤完成的: 一、前驱体预处理: 将试验一得到的掺杂碳纳米材料的前驱体在 500℃ 预烧 12h, 得到预处理后前驱体; 二、混锂烧结: 将步骤一得到的预处理后前驱体与氢氧化锂进行混合, 然后在温度为 900℃ 焙烧 30h, 随炉冷却至室温即得到球形锂金属氧化物正极材料。

[0162] 试验二步骤一中所述试验一得到的掺杂碳纳米材料的前驱体中金属元素总物质的量与步骤二中所述的氢氧化锂中的 Li 元素物质的量的比为 1:1.25。

[0163] 试验二对比试验: 一、前驱体预处理: 将试验一对比试验得到的分子式为 $\text{Mn}_{2/3}\text{Co}_{1/6}\text{Ni}_{1/6}\text{CO}_3$ 的金属碳酸盐在 500℃ 预烧 12h, 得到预处理后前驱体; 二、混锂烧结: 将步骤一得到的预处理后前驱体与氢氧化锂进行混合, 然后在温度为 900℃ 焙烧 30h, 随炉冷却至室温即得到球形锂金属氧化物正极材料。

[0164] 采用 X 射线衍射仪检测试验二制备的球形锂金属氧化物正极材料, 检测结果如图 3 所示, 图 3 是试验二制备的球形锂金属氧化物正极材料 XRD 图, 通过图 3 中 XRD 数据可以看出试验二制备的球形锂金属氧化物正极材料晶型结构完整, 且在 20~25 度范围区间可以明显地观察到富锂材料特有的超晶格有序结构指纹峰从而证明了采用该方法合成了晶型结构完整、不含杂质的富锂材料。

[0165] 采用扫描电子显微镜试验二制备的球形锂金属氧化物正极材料, 检测结果如图 4 所示, 图 4 是试验二制备的球形锂金属氧化物正极材料放大 5000 倍的 SEM 图, 从图 4 中可以观察到通过试验二制备的球形锂金属氧化物正极材料球形度较高。

[0166] 采用新威高精度电池性能测试系测试试验二制备的球形锂金属氧化物正极材料和试验二对比试验制备的球形锂金属氧化物正极材料, 测试时使用的是型号为 CR2025 扣式电池, 采用金属锂片为负极, 电解液为含有 1mol/L-1LiPF₆ 的体积比为 1:1:1 的 EC+DEC+DMC 混合体系, 使用微孔聚丙烯膜作为隔膜。将制备好的电极极片在氩气气氛下水分含量与氧含量低于 5ppm 的手套箱中, 组装成 Li/ 活性物质半电池, 电池以 0.1C 倍率进行

充放电测试,充放电区间为 2.0~4.6V。检测结果如图 5 所示,图 5 是充放电曲线图,图中 A 表示试验二制备的球形锂金属氧化物正极材料充电曲线图,图中 B 表示试验二制备的球形锂金属氧化物正极材料放电曲线图,图中 C 表示试验二对比试验制备的球形锂金属氧化物正极材料充电曲线图,图中 D 表示试验二对比试验制备的球形锂金属氧化物正极材料放电曲线图,通过图 5 可以观察到试验二对比试验制备的球形锂金属氧化物正极材料首次充电比容量为 324mAh/g,放电比容量为 255mAh/g,首次库伦效率为 78%;试验二制备的球形锂金属氧化物正极材料首次充电比容量为 335mAh/g,放电比容量为 303mAh/g,首次库伦效率为 90%,因此可知试验二制备的球形锂金属氧化物正极材料与试验二对比试验制备的球形锂金属氧化物正极材料相比首次库伦效率有了较大幅度的提升。

[0167] 采用新威高精度电池性能测试系测试试验二制备的球形锂金属氧化物正极材料和试验二对比试验制备的球形锂金属氧化物正极材料,测试时使用的是型号为 CR2025 扣式电池,采用金属锂片为负极,电解液为含有 1mol/L-1LiPF₆ 的体积比为 1:1:1 的 EC+DEC+DMC 混合体系,使用微孔聚丙烯膜作为隔膜。将制备好的电极极片在氩气氛下水分含量与氧含量低于 5ppm 的手套箱中,组装成 Li/ 活性物质半电池,电池以 1C 倍率进行充放电测试,充放电区间为 2.0~4.6V。检测结果如图 6 所示,图 6 是倍率性能曲线图,图中 A 表示试验二制备的球形锂金属氧化物正极材料的倍率性能曲线图,图中 B 表示试验二对比试验制备的球形锂金属氧化物正极材料的倍率性能曲线图,通过图 6 可以观察到试验二对比试验制备的球形锂金属氧化物正极材料 1C 放电容量为 185mAh/g;试验二制备的球形锂金属氧化物正极材料 1C 放电容量为 218mAh/g,因此可知试验二制备的球形锂金属氧化物正极材料与试验二对比试验制备的球形锂金属氧化物正极材料相比倍率性能提升 18%。

[0168] 采用精新 JZ-7 型振实密度仪根据国标 GB/T 5162-2006/ISO3953:1993 的要求来对样品粉末的振实密度进行测定试验二制备的球形锂金属氧化物正极材料、商业化钴酸锂和商业化三元材料,检测结果如表 1 所示,通过表 1 的数据对比可知,从表 1 中可以看出试验二制备的球形锂金属氧化物正极材料振实密度优于商业化三元材料,基本达到了商业化钴酸锂的振实密度水平。

[0169] 表 1

[0170]

样品	振实密度 (g/cm ³)
商业化钴酸锂	2.3~2.6
商业化三元材料	2~2.2
试验二制备的球形锂金属氧化物正极材料	2.35

[0171] 试验三:一种掺杂碳纳米材料的前驱体的制备方法,具体是按以下步骤完成的:
一、准备原料:依照化学式 $Mn_{0.795}Co_{0.1}Ni_{0.1}M_{0.005}(OH)_2$ 按 Mn 元素:Co 元素:Ni 元素:M 元素摩尔比为 7.95:1:1:0.05 准备硝酸镍、硝酸钴、硝酸锰和硝酸铝;二、制备混合金属离子盐溶液:将步骤一准备的硝酸镍、硝酸钴、硝酸锰和硝酸铝加入到去离子水中混合,配置成混合金属离子浓度为 2mol/L 的混合金属离子盐溶液;三、制备沉淀剂:将氢氧化钠加入去离子水中,配置成 OH⁻ 浓度为 2mol/L 沉淀剂;四、制备络合剂:将可溶性铵盐或氨水加入去离子水中,配置成 NH₄⁺ 浓度为 0.15mol/L 络合剂;五、制备碳纳米材料悬浮液:碳纳米材料分散于去离子水中,配置成碳纳米材料浓度为 1.5g/L 的碳纳米材料悬浮液;六、共沉淀反应:将步骤二制备的混合金属离子浓度为 2mol/L 的混合金属离子盐溶液、步骤三制备的 OH⁻ 浓

度为 2mol/L 沉淀剂、步骤四制备的 NH_4^+ 浓度为 0.15mol/L 络合剂和步骤五制备的碳纳米材料浓度为 1.5g/L 的碳纳米材料悬浮液同时加入装有反应初始溶液的反应器中,步骤二制备的混合金属离子浓度为 2mol/L 的混合金属离子盐溶液的加入速度为 500mL/min,步骤三制备的 OH⁻ 浓度为 2mol/L 沉淀剂的加入速度为 500mL/min,步骤四制备的 NH_4^+ 浓度为 0.15mol/L 络合剂的加入速度为 500mL/min,步骤五制备的碳纳米材料浓度为 1.5g/L 的碳纳米材料悬浮液的加入速度为 250mL/min,并在温度为 60℃、搅拌速度为 1200rpm、pH 为 10.5 和惰性气体保护下进行反应,即得到球形沉淀物;七、洗涤干燥处理:首先采用去离子水清洗步骤六得到的球形沉淀物,清洗至滤液的 pH 呈中性为止,然后在温度为 120℃ 干燥至恒重,即得到均匀掺杂碳纳米材料、分子式为 $\text{Mn}_{0.795}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{M}_{0.005}(\text{OH})_2$ 的金属氢氧化物。

[0172] 试验三步骤六中所述的反应初始溶液为氨水加入去离子水中配置成 NH_4^+ 浓度为 0.1mol/L 的氨溶液。

[0173] 试验三步骤六中所述的反应初始溶液的体积与反应器的容积比为 0.75:1。

[0174] 采用扫描电子显微镜试验三制备的掺杂碳纳米材料的前驱体(均匀掺杂纳米碳材料、分子式为 $\text{Mn}_{0.795}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{M}_{0.005}(\text{OH})_2$ 的金属氢氧化物),检测结果如图 7 所示,图 7 是掺杂碳纳米材料的前驱体放大 10000 倍的 SEM 图,通过图 7 可以观察到通过试验三采用掺杂碳纳米管前驱体球形度较高。

[0175] 试验四:一种球形锂金属氧化物正极材料的制备方法,具体是按以下步骤完成的:将试验三得到的掺杂碳纳米材料的前驱体与氢氧化锂进行混合,然后在温度为 800℃ 焙烧 30h,随炉冷却至室温即得到球形锂金属氧化物正极材料。

[0176] 本试验步骤一中所述试验三得到的掺杂碳纳米材料的前驱体中金属元素总物质的量与氢氧化锂中的 Li 元素物质的量的比为 1:1.05。

[0177] 采用 X 射线衍射仪检测本试验制备的球形锂金属氧化物正极材料,检测结果如图 8 所示,图 8 是试验四制备的球形锂金属氧化物正极材料 XRD 图,通过图 8 中 XRD 数据可以看出所合成的材料晶型结构完整,无其他杂质。

[0178] 采用扫描电子显微镜试验四制备的球形锂金属氧化物正极材料,检测结果如图 9 所示,图 9 是试验四制备的球形锂金属氧化物正极材料放大 5000 倍的 SEM 图,从图 9 中可以观察到通过试验四制备的球形锂金属氧化物正极材料球形度较高。

[0179] 采用精新 JZ-7 型振实密度仪根据国标 GB/T 5162-2006/ISO3953:1993 的要求来对样品粉末的振实密度进行测定试验四制备的球形锂金属氧化物正极材料、商业化钴酸锂和商业化三元材料,检测结果如表 2 所示,通过表 2 的数据对比可知从表 2 中可以看出试验四制备的球形锂金属氧化物正极材料振实密度优于商业化三元材料,基本达到了商业化钴酸锂的振实密度水平。

[0180] 表 2

[0181]

样品	振实密度 (g/cm^3)
商业化钴酸锂	2.3~2.6
商业化三元材料	2~2.2
试验四制备的球形锂金属氧化物正极材料	2.4

[0182] 试验五:一种掺杂碳纳米材料的前驱体的制备方法,具体是按以下步骤完成的:
一、准备原料:依照化学式 $\text{Mn}_{2/3}\text{Co}_{1/6}\text{Ni}_{1/6}\text{CO}_3$ 按 Mn 元素:Co 元素:Ni 元素:M 元素摩尔比为

4:1:1 准备硫酸锰、硫酸钴和硫酸镍；二、制备混合金属离子盐溶液：将步骤一准备的硫酸锰、硫酸钴和硫酸镍加入到去离子水中混合，配置成混合金属离子浓度为 1mol/L 的混合金属离子盐溶液；三、制备沉淀剂：将碳酸钠加入去离子水中，配置成 CO_3^{2-} 浓度为 1mol/L 沉淀剂；四、制备络合剂：将氨水加入去离子水中，配置成 NH_4^+ 浓度为 0.1mol/L 络合剂；五、制备碳纳米材料悬浮液：碳纳米材料分散于去离子水中，配置成碳纳米材料浓度为 1g/L 的碳纳米材料悬浮液；六、共沉淀反应：将步骤二制备的混合金属离子浓度为 1mol/L 的混合金属离子盐溶液、步骤三制备的 CO_3^{2-} 浓度为 1mol/L 沉淀剂、步骤四制备的 NH_4^+ 浓度为 0.1mol/L 络合剂和步骤五制备的碳纳米材料浓度为 1g/L 的碳纳米材料悬浮液同时加入装有反应初始溶液的反应器中，步骤二制备的混合金属离子浓度为 1mol/L 的混合金属离子盐溶液的加入速度为 500mL/min，步骤三制备的 CO_3^{2-} 浓度为 1mol/L 沉淀剂的加入速度为 500mL/min，步骤四制备的 NH_4^+ 浓度为 0.1mol/L 络合剂的加入速度为 500mL/min，步骤五制备的碳纳米材料浓度为 1g/L 的碳纳米材料悬浮液的加入速度为 250mL/min，并在温度为 60℃、搅拌速度为 1500rpm、pH 为 7.5 和氮气保护下进行反应，即得到球形沉淀物；七、洗涤干燥处理：首先采用去离子水清洗步骤六得到的球形沉淀物，清洗至滤液的 pH 呈中性为止，然后在温度为 120℃ 干燥至恒重，即得到均匀掺杂碳纳米材料、分子式为 $\text{Mn}_{2/3}\text{Co}_{1/6}\text{Ni}_{1/6}\text{CO}_3$ 的金属碳酸盐。

[0183] 试验五步骤六中所述的反应初始溶液为去离子水。

[0184] 试验五步骤六中所述的反应初始溶液的体积与反应器的容积比为 0.5:1。。

[0185] 采用扫描电子显微镜试验五制备的掺杂碳纳米材料的前驱体，检测结果如图 10 所示，图 10 是试验五制备的掺杂碳纳米材料的前驱体放大 5000 倍的 SEM 图，通过图 10 可知，虽然采用溶剂水作为反应初始溶液制备的前驱体也为球形度较高的颗粒，但球形颗粒周围可观察到不成球颗粒较多，不利于振实密度的提高。

[0186] 试验六、一种球形锂金属氧化物正极材料的制备方法，具体是按以下步骤完成的：一、前驱体预处理：将试验五得到的掺杂碳纳米材料的前驱体在 500℃ 预烧 12h，得到预处理后前驱体；二、混锂烧结：将步骤二得到的预处理后前驱体与氢氧化锂进行混合，然后在温度为 850℃ 焙烧 30h，随炉冷却至室温即得到球形锂金属氧化物正极材料。

[0187] 试验六步骤一中所述试验五得到的掺杂碳纳米材料的前驱体中金属元素总物质的量与步骤二所述的氢氧化锂中的 Li 元素物质的量的比为 1:1.27。

[0188] 采用精新 JZ-7 型振实密度仪根据国标 GB/T 5162-2006/ISO3953:1993 的要求来对样品粉末的振实密度进行测定试验六制备的球形锂金属氧化物正极材料、商业化钴酸锂和商业化三元材料，检测结果如表 3 所示，通过表 3 的数据对比可知试验六制备的球形锂金属氧化物正极材料振实密度优于商业化三元材料，基本达到了商业化钴酸锂的振实密度水平，但由于材料中不成球颗粒略多，其振实密度略低于试验二制备的球形锂金属氧化物正极材料。

[0189] 表 3

[0190]

样品	振实密度 (g/cm^3)
商业化钴酸锂	2.3~2.6
商业化三元材料	2~2.2
试验六制备的球形锂金属氧化物正极材	2.3

[0191] 试验七：一种掺杂碳纳米材料的前驱体的制备方法，具体是按以下步骤完成的：
一、准备原料：依照化学式 $Mn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}CO_3$ 按 Mn 元素 : Co 元素 : Ni 元素 : M 元素摩尔比为 1:1:1 准备硫酸锰、硫酸钴和硫酸镍；二、制备混合金属离子盐溶液：将步骤一准备的硫酸锰、硫酸钴和硫酸镍加入到去离子水中混合，配置成混合金属离子浓度为 1mol/L 的混合金属离子盐溶液；三、制备沉淀剂：将碳酸钠加入去离子水中，配置成 CO_3^{2-} 浓度为 1mol/L 沉淀剂；四、制备络合剂：将氨水加入去离子水中，配置成 NH_4^+ 浓度为 0.1mol/L 络合剂；五、制备碳纳米材料悬浮液：碳纳米材料分散于去离子水中，配置成碳纳米材料浓度为 1g/L 的碳纳米材料悬浮液；六、共沉淀反应：将步骤二制备的混合金属离子浓度为 1mol/L 的混合金属离子盐溶液、步骤三制备的 CO_3^{2-} 浓度为 1mol/L 沉淀剂、步骤四制备的 NH_4^+ 浓度为 0.1mol/L 络合剂和步骤五制备的碳纳米材料浓度为 1g/L 的碳纳米材料悬浮液同时加入装有反应初始溶液的反应器中，步骤二制备的混合金属离子浓度为 1mol/L 的混合金属离子盐溶液的加入速度为 500mL/min，步骤三制备的 CO_3^{2-} 浓度为 1mol/L 沉淀剂的加入速度为 500mL/min，步骤四制备的 NH_4^+ 浓度为 0.1mol/L 络合剂的加入速度为 500mL/min，步骤五制备的碳纳米材料浓度为 1g/L 的碳纳米材料悬浮液的加入速度为 250mL/min，并在温度为 60℃、搅拌速度为 1500rpm、pH 为 7.5 和氮气保护下进行反应，即得到球形沉淀物；七、洗涤干燥处理：首先采用去离子水清洗步骤六得到的球形沉淀物，清洗至滤液的 pH 呈中性为止，然后在温度为 120℃ 干燥至恒重，即得到均匀掺杂碳纳米材料、分子式为 $Mn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}CO_3$ 的金属碳酸盐。

[0192] 试验七步骤六中所述的反应初始溶液为去离子水。

[0193] 试验七步骤六中所述的反应初始溶液的体积与反应器的容积比为 0.02:1。

[0194] 试验八：一种球形锂金属氧化物正极材料的制备方法，具体是按以下步骤完成的：
一、前驱体预处理：将试验七得到的掺杂碳纳米材料的前驱体在 500℃ 预烧 12h，得到预处理后前驱体；二、混锂烧结：将步骤二得到的预处理后前驱体与氢氧化锂进行混合，然后在温度为 800℃ 焙烧 30h，随炉冷却至室温即得到球形锂金属氧化物正极材料。

[0195] 试验八步骤一中所述试验七得到的掺杂碳纳米材料的前驱体中金属元素总物质的量与步骤二中所述的氢氧化锂中的 Li 元素物质的量的比为 1:1。

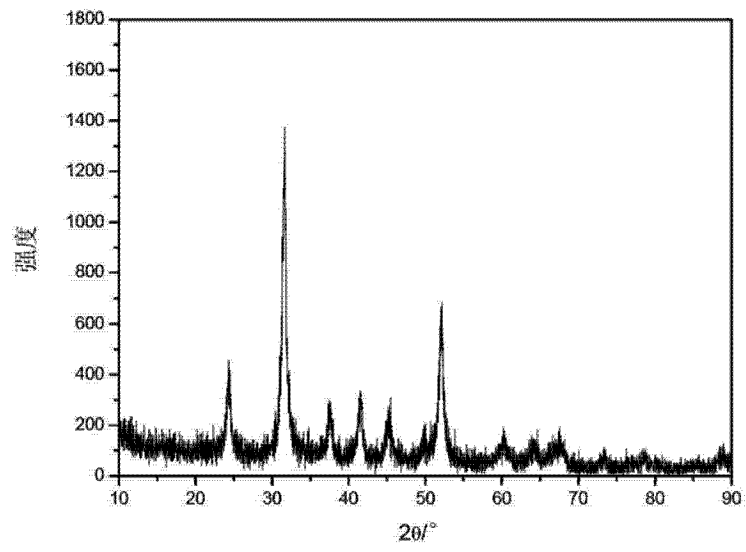


图 1

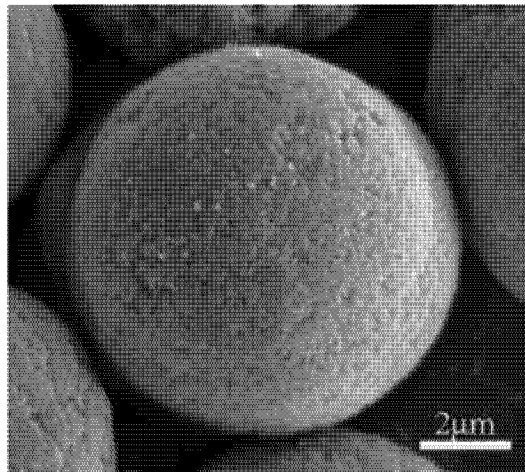


图 2

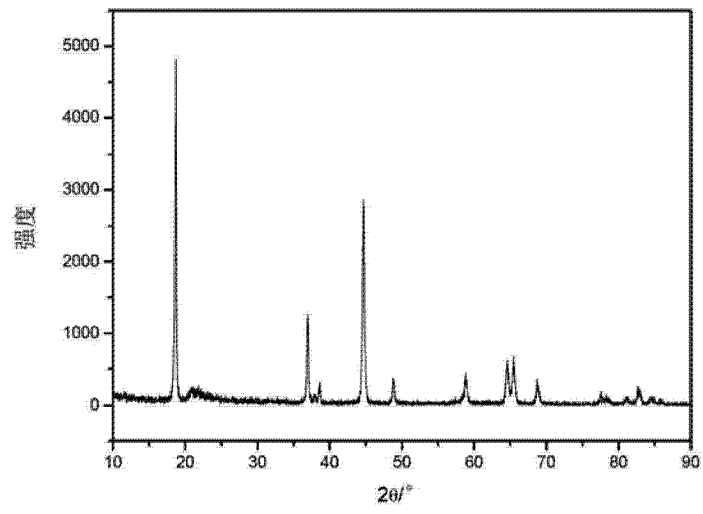


图 3

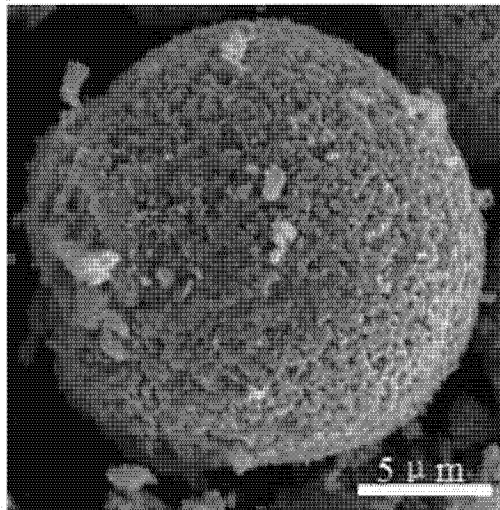


图 4

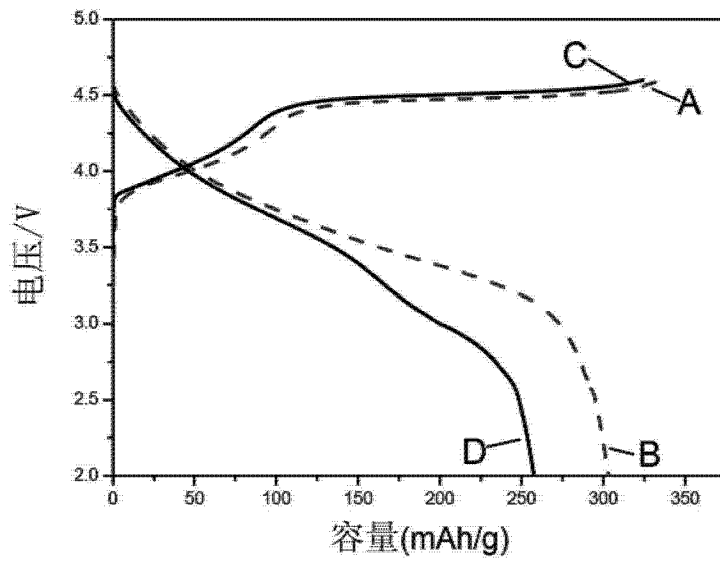


图 5

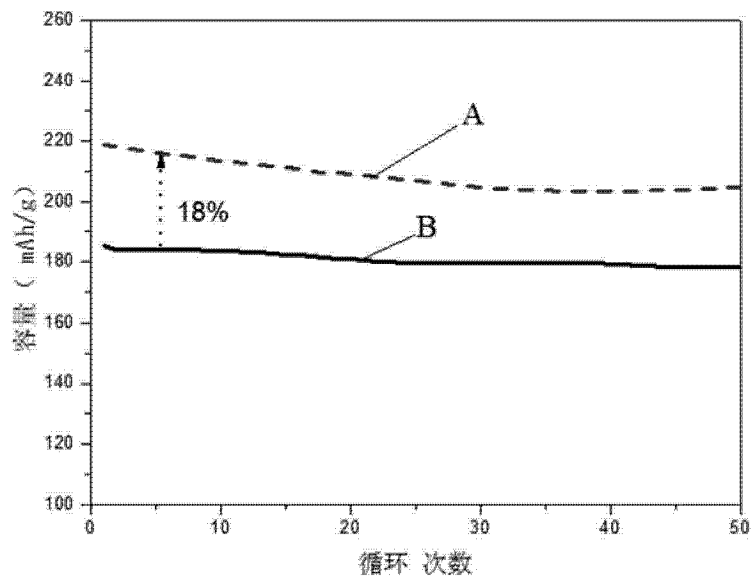


图 6

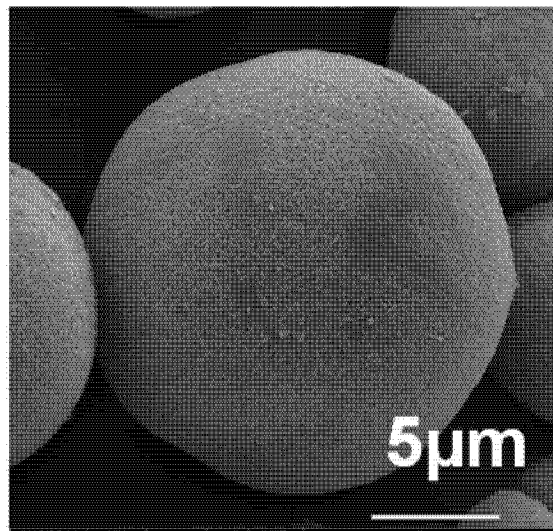


图 7

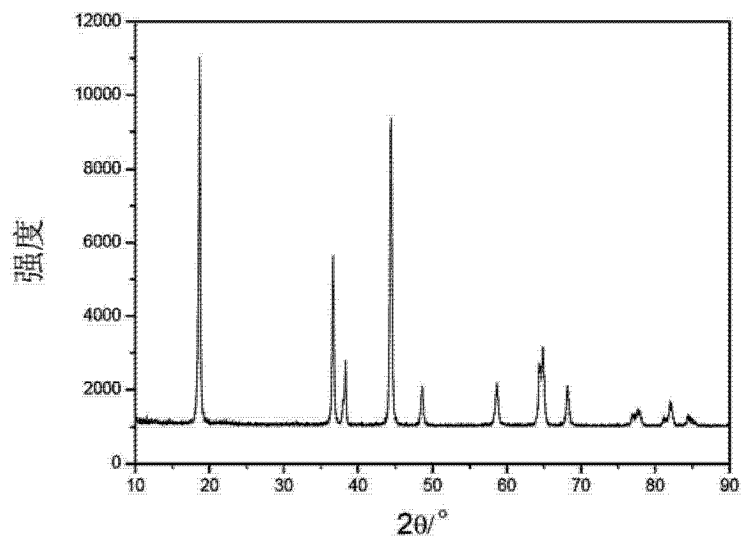


图 8

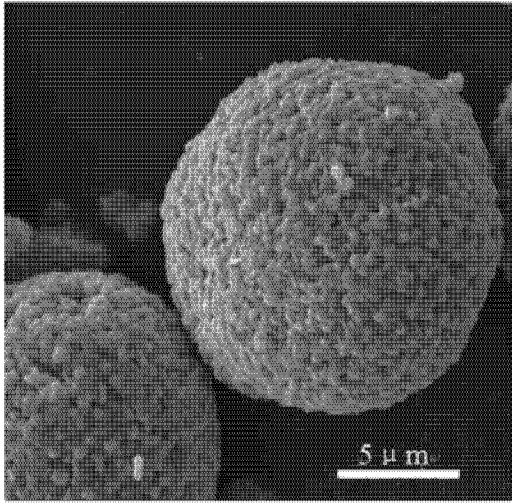


图 9

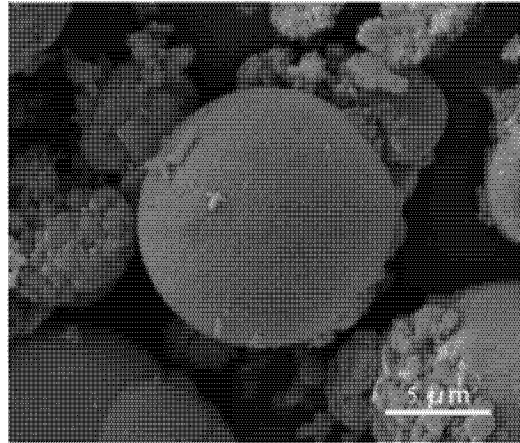


图 10