



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102244259 A

(43) 申请公布日 2011. 11. 16

(21) 申请号 201110163408. 7

(22) 申请日 2011. 06. 17

(71) 申请人 中国科学院化学研究所

地址 100080 北京市海淀区中关村北一街 2 号

(72) 发明人 郭玉国 苏婧 吴兴隆 万立骏

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245

代理人 关畅

(51) Int. Cl.

H01M 4/505 (2010. 01)

H01M 4/525 (2010. 01)

H01M 4/1391 (2010. 01)

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 3 页

(54) 发明名称

一种复合富锂正极材料及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明公开了一种锂电池富锂复合正极材料及其制备方法与应用。本发明所提供的表面改性富锂材料包括包覆层金属盐 ( $M' = Mo, Zn, Ti, V, W$ ) 和主相  $Li[Li_{1-x-y-z}Mn_xCo_yNi_z]O_2$  ( $0.1 \leq y = z < x \leq 2/3$ ), 两者质量比为 0-50%, 该制备方法如下: 将得到的  $Li[Li_{1-x-y-z}Mn_xCo_yNi_z]O_2$  ( $0.1 \leq y = z < x \leq 2/3$ ) 富锂材料溶解在 0.02-10g/L 的过渡金属盐溶液中, 混匀后在 50-150°C 下烘干溶液, 然后再在 200-800°C 煅烧 2-12h, 即得表面改性的  $Li[Li_{1-x-y-z}Mn_xCo_yNi_z]O_2$  ( $0.1 \leq y = z < x \leq 2/3$ ) 锂离子电池正极材料。本发明降低了富锂材料的首次不可逆容量损失, 极大改善了倍率性能和循环性能, 能满足高功率锂离子电池要求。

1.  $\text{Li}[\text{Li}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z]\text{O}_2$  所示含锂材料;所述  $\text{Li}[\text{Li}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z]\text{O}_2$  中,  $0.1 \leq y = z < x \leq 2/3$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的材料,其特征在于:所述  $\text{Li}[\text{Li}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z]\text{O}_2$  所示含锂材料的粒径为  $10\text{nm}-2\mu\text{m}$ , 优选  $100\text{nm}-2\mu\text{m}$ 。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的材料,其特征在于:所述  $\text{Li}[\text{Li}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z]\text{O}_2$  所示含锂材料是按照权利要求 4-5 任一所述方法制备而得。

4. 一种制备权利要求 1 或 2 所述材料的方法,包括如下步骤:

1) 将锰盐、钴盐和镍盐按照其中  $\text{Mn} : \text{Co} : \text{Ni}$  的摩尔比为  $x : y : z$  的比例于溶剂中混匀,得到混合液;

2) 在 pH 值为 9-12 的条件下,将所述步骤 1) 所得混合液与氢氧化物溶液混匀进行回流反应,反应完毕后干燥,得到  $[\text{Mn}_{x/(x+y+z)}\text{Co}_{y/(x+y+z)}\text{Ni}_{z/(x+y+z)}](\text{OH})_2$ ;

3) 将步骤 2) 所得  $[\text{Mn}_{x/(x+y+z)}\text{Co}_{y/(x+y+z)}\text{Ni}_{z/(x+y+z)}](\text{OH})_2$  与锂盐按照  $\text{Li}[\text{Li}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z]\text{O}_2$  中所示  $\text{Li} : \text{Mn} : \text{Co} : \text{Ni}$  的摩尔比为  $2-x-y-z : x : y : z$  混匀,依次进行预烧结和煅烧,得到所述  $\text{Li}[\text{Li}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z]\text{O}_2$  所示含锂材料。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,其特征在于:所述步骤 1) 中,所述锰盐选自醋酸锰、硝酸锰、硫酸锰、碳酸锰和氯化锰中的至少一种,所述钴盐选自醋酸钴、硝酸钴、硫酸钴、碳酸钴和氯化钴中的至少一种,所述镍盐选自醋酸镍、硝酸镍、硫酸镍、碳酸镍和氯化镍中的至少一种;所述溶剂选自水、乙醇、乙二醇和丙酮中的至少一种,优选水;所述混合液中,  $\text{Mn}$ 、 $\text{Co}$  和  $\text{Ni}$  的总离子浓度为  $0.05-0.5\text{mol/L}$ ;

所述步骤 2) 中,所述氢氧化物溶液选自  $\text{LiOH}$  水溶液、 $\text{NaOH}$  水溶液和  $\text{KOH}$  的水溶液中的至少一种;所述氢氧化物溶液的浓度为  $0.01-100\text{mol/L}$ , 优选  $0.1-10\text{mol/L}$ ;所述反应步骤中,温度为  $40-100^\circ\text{C}$ , 时间为  $1-48\text{h}$ , 优选  $5-36\text{h}$ ;所述干燥步骤中,温度为  $60-120^\circ\text{C}$ , 时间为  $8-16\text{h}$ , 优选  $12\text{h}$ , 真空度为  $-70 \sim -100\text{KPa}$ , 优选  $-85 \sim -95\text{KPa}$ ;

所述步骤 3) 中,所述锂盐选自氢氧化锂、碳酸锂、醋酸锂和硝酸锂中任意一种;所述预烧结步骤中,气氛为空气气氛,温度为  $200-600^\circ\text{C}$ , 优选  $300-500^\circ\text{C}$ , 时间为  $3-10\text{h}$ , 优选  $4-8\text{h}$ ;所述煅烧步骤中,温度为  $700-1200^\circ\text{C}$ , 优选  $800-1100^\circ\text{C}$ , 时间为  $6-18\text{h}$ , 优选  $8-16\text{h}$ 。

6. 一种复合富锂材料,由权利要求 1-3 任一所述  $\text{Li}[\text{Li}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z]\text{O}_2$  所示含锂材料和包覆在所述  $\text{Li}[\text{Li}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z]\text{O}_2$  所示含锂材料之外的  $\text{M}'_m\text{O}_n$  组成;所述  $\text{Li}[\text{Li}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z]\text{O}_2$  中,  $0.1 \leq y = z < x \leq 2/3$ ;所述  $\text{M}'_m\text{O}_n$  中,  $m$  为 1-3 的整数,  $n$  为 1-5 的整数,  $\text{M}'$  选自  $\text{Mo}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{V}$  和  $\text{W}$  中的至少一种;所述  $\text{M}'_m\text{O}_n$  占所述复合富锂材料质量的 0-50%, 所述  $\text{M}'_m\text{O}_n$  的质量百分比不为 0。

7. 根据权利要求 6 所述的材料,其特征在于:所述  $\text{M}'_m\text{O}_n$  中,  $m$  为 1 或 2,  $n$  为 1、2、3 或 5;所述  $\text{M}'_m\text{O}_n$  占所述复合富锂材料质量的 0.5-15%;

所述复合富锂材料的粒径为  $10\text{nm}-2\mu\text{m}$ , 优选  $100\text{nm}-2\mu\text{m}$ 。

8. 根据权利要求 6 或 7 所述的材料,其特征在于:所述复合富锂材料是按照权利要求 9 或 10 任一所述方法制备而得。

9. 一种制备权利要求 6 或 7 所述复合富锂材料的方法,包括如下步骤:将权利要求 1-3 任一所述  $\text{Li}[\text{Li}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z]\text{O}_2$  所示含锂材料与过渡金属盐的溶液混匀,烘干、煅烧后,得到所述复合富锂材料。

10. 根据权利要求 9 所述的方法,其特征在于:所述过渡金属盐的溶液中,溶质选自钼盐、钛盐、锌盐、钒盐和钨盐中的至少一种,优选钼酸铵、醋酸钼、钼酸锂、钛酸四丁酯、醋酸锌、偏钒酸铵和钨酸铵中的至少一种,溶剂选自水、乙醇和丙酮中的至少一种,优选水;所述  $\text{Li}[\text{Li}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z]\text{O}_2$  与过渡金属盐的溶液的用量比为 0.2-5g : 10-250mL,优选 1g : 50mL;所述过渡金属盐的溶液的浓度为 0.02-10g/L,优选 0.1-5g/L;所述烘干步骤中,温度为 50-150℃,优选 100℃,时间为 2-48h,优选 4-24h;所述煅烧步骤中,温度为 200-800℃,优选 300-700℃,时间为 2-12h,优选 4-8h。

11. 权利要求 6-8 任一所述复合富锂材料作为电池电极材料的应用。

12. 根据权利要求 11 所述的应用,其特征在于:所述电池电极材料为锂离子电池正极材料。

13. 权利要求 6-8 任一所述复合富锂材料在制备能量存储元件或便携式电子设备中的应用。

## 一种复合富锂正极材料及其制备方法与应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池正极材料和电化学领域,涉及一种复合富锂正极材料及其制备方法与应用。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池作为二次绿色电池已在便携式电子设备等许多领域得到了广泛应用,并开始拓展电动汽车等大容量电池市场。就目前情况来看,锂离子电池正极材料的研究与负极材料相比相对滞后,无论是在理论上还是在实际应用中,所采用的正极材料的理论容量都低于负极材料,这给电子产品和电动汽车的市场化带来一定的困难。因此,对正极材料的广泛深入研究已经成为开发高性能锂离子电池材料的关键所在。其中,商品化层状氧化物  $\text{LiCoO}_2$  的容量较高、循环寿命长,但是钴资源匮乏、价格昂贵且具有毒性,因此寻求价格低廉、性能可靠、环境友好的正极材料成为锂离子电池的重要研究方向。 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$  等层状氧化物和以  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  为代表的尖晶石型材料在过去 10 年中得到了广泛的研究,但由于其各自存在的缺陷,制约了它们的发展前景。近年来,主要由  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  与层状材料  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$  等) 形成的固溶体作为锂离子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、安全性好等优点,有望作为新一代的高能量密度锂离子电池正极材料应用于大型储能器件中。但是已报道的富锂材料稳定性低、循环性差,限制了其竞争优势和广泛的应用。

### 发明内容

[0003] 本发明的目的是提供一种复合富锂正极材料及其制备方法与应用。

[0004] 本发明提供的作为复合富锂材料主相的含锂材料,其分子式如  $\text{Li}[\text{Li}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z]\text{O}_2$  所示。

[0005] 所述  $\text{Li}[\text{Li}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z]\text{O}_2$  所示含锂材料的粒径为  $10\text{nm}-2\mu\text{m}$ , 优选  $100\text{nm}-2\mu\text{m}$ 。

[0006] 本发明提供的制备上述  $\text{Li}[\text{Li}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z]\text{O}_2$  所示含锂材料的方法,包括如下步骤:

[0007] 1) 将锰盐、钴盐和镍盐按照其中  $\text{Mn} : \text{Co} : \text{Ni}$  的摩尔比为  $x : y : z$  的比例于溶剂中混匀,得到混合液;

[0008] 2) 在 pH 值为 9-12 的条件下,将所述步骤 1) 所得混合液与氢氧化物溶液混匀进行回流反应,反应完毕后干燥,得到  $[\text{Mn}_{x/(x+y+z)}\text{Co}_{y/(x+y+z)}\text{Ni}_{z/(x+y+z)}](\text{OH})_2$ ;

[0009] 3) 将步骤 2) 所得  $[\text{Mn}_{x/(x+y+z)}\text{Co}_{y/(x+y+z)}\text{Ni}_{z/(x+y+z)}](\text{OH})_2$  与锂盐按照  $\text{Li}[\text{Li}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z]\text{O}_2$  中所示  $\text{Li} : \text{Mn} : \text{Co} : \text{Ni}$  的摩尔比为  $2-x-y-z : x : y : z$  混匀,依次进行预烧结和煅烧,得到所述  $\text{Li}[\text{Li}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z]\text{O}_2$  含锂材料。

[0010] 所述步骤 1) 中,所述锰盐选自醋酸锰、硝酸锰、硫酸锰、碳酸锰和氯化锰中的至少一种,所述钴盐选自醋酸钴、硝酸钴、硫酸钴、碳酸钴和氯化钴中的至少一种,所述镍盐选自醋酸镍、硝酸镍、硫酸镍、碳酸镍和氯化镍中的至少一种;所述溶剂选自水、乙醇、乙二醇

和丙酮中的至少一种,优选水;所述混合液中, Mn、Co 和 Ni 的总离子浓度为 0.05-0.5mol/L, 具体可为 0.1-0.5mol/L、0.1-0.3mol/L、0.2-0.5mol/L、0.2-0.3mol/L、0.1-0.2mol/L、0.05-0.3mol/L 或 0.05-0.2mol/L;

[0011] 所述步骤 2) 中, 所述 pH 指具体可为 10.5-11、10-11 或 10-10.5, 所述氢氧化物溶液选自 LiOH 水溶液、NaOH 水溶液和 KOH 的水溶液中的至少一种;所述氢氧化物溶液的浓度为 0.01-100mol/L, 具体可为 0.5-8mol/L、0.7-5mol/L 或 1-4mol/L, 优选 0.1-10mol/L;所述反应步骤中, 温度为 40-100℃, 具体为 50-80℃ 或 60-75℃, 时间为 1-48h, 具体可为 3-30h、6-20h、8-12h 或 10-36h, 优选 5-36h;所述干燥步骤中, 温度为 60-120℃, 具体可为 70-100℃ 或 80-90℃, 时间为 8-16h, 具体为 9-14h 或 10-13h, 优选 12h, 真空度为 -70KPa ~ -100KPa, 具体可为 -75KPa ~ -90Kpa 或 -80KPa ~ -90Kpa, 优选 -85KPa ~ -95KPa;

[0012] 所述步骤 3) 中, 所述锂盐选自氢氧化锂、碳酸锂、醋酸锂和硝酸锂中的任意一种;所述预烧结步骤中, 气氛为空气气氛, 温度为 200-600℃, 具体可为 350-450℃、350-400℃ 或 400-450℃, 优选 300-500℃, 时间为 3-10h, 具体可为 5-7h 或 6-8h, 优选 4-8h;所述煅烧步骤中, 温度为 700-1200℃, 具体可为 850-1000℃ 或 900-950℃, 优选 800-1100℃, 时间为 6-18h, 具体可为 10-14h 或 11-12h, 优选 8-16h。

[0013] 本发明提供的复合富锂材料, 由上述本发明提供的  $\text{Li}[\text{Li}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z]\text{O}_2$  和包覆在所述  $\text{Li}[\text{Li}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z]\text{O}_2$  之外的  $\text{M}'_m\text{O}_n$  组成;所述  $\text{Li}[\text{Li}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z]\text{O}_2$  中,  $0.1 \leq y = z < x \leq 2/3$ ;所述  $\text{M}'_m\text{O}_n$  中, m 为 1-3 的整数, n 为 1-5 的整数,  $\text{M}'$  选自 Mo、Zn、Ti、V 和 W 中的至少一种;所述  $\text{M}'_m\text{O}_n$  占所述复合富锂材料质量的 0-50%, 所述  $\text{M}'_m\text{O}_n$  的质量百分比不为 0。

[0014] 所述复合富锂材料中, 所述  $\text{M}'_m\text{O}_n$  中, m 优选为 1 或 2, n 优选 1、2、3 或 5;所述  $\text{M}'_m\text{O}_n$  优选占所述复合富锂材料质量的 0.5-15%。所述复合富锂材料的粒径为 10nm-2 $\mu\text{m}$ , 优选 100nm-2 $\mu\text{m}$ 。

[0015] 本发明提供的制备上述复合富锂材料的方法, 包括如下步骤: 将前述本发明提供的  $\text{Li}[\text{Li}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z]\text{O}_2$  与过渡金属盐的溶液混匀, 烘干、煅烧后, 得到所述复合富锂材料。

[0016] 所述过渡金属盐的溶液中, 溶质选自钼盐、钛盐、锌盐、钒盐和钨盐中的至少一种, 优选钼酸铵、醋酸钼、钼酸钾、钛酸四丁酯、醋酸锌、偏钒酸铵和钨酸铵中的至少一种, 溶剂选自水、乙醇和丙酮中的至少一种, 优选水;所述  $\text{Li}[\text{Li}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z]\text{O}_2$  与过渡金属盐的溶液的用量比为 0.2-5g : 10-250mL, 优选 1g : 50mL;所述过渡金属盐的溶液的浓度为 0.02-10g/L, 具体可为 0.2-6g/L、0.6-4g/L 或 2-3g/L, 优选 0.1-5g/L;所述烘干步骤中, 温度为 50-150℃, 具体可为 60-130℃、70-120℃ 或 80-90℃, 优选 100℃, 时间为 2-48h, 具体可为 5-36h、6-30h 或 10-16h, 优选 4-24h;所述煅烧步骤中, 温度为 200-800℃, 具体可为 350-600℃、400-500℃ 或 450-700℃, 优选 300-700℃, 时间为 2-12h, 具体可为 3-6h 或 6-8h, 优选 4-8h。

[0017] 上述本发明提供的复合富锂材料作为电池电极材料的应用, 尤其是作为锂离子电池正极材料的应用, 也属于本发明的保护范围。另外, 上述本发明提供的复合富锂材料在制备能量存储元件或便携式电子设备中的应用, 同样属于本发明的保护范围。

[0018] 本发明提供的复合富锂材料,包括包覆层金属盐 ( $M' = \text{Mo}, \text{Zn}, \text{Ti}, \text{V}, \text{W}$ ) 和主相  $\text{Li}[\text{Li}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z]\text{O}_2$  ( $0.1 \leq y = z < x \leq 2/3$ ), 包覆质量分数为 0-50%。该制备方法如下:将得到的  $\text{Li}[\text{Li}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z]\text{O}_2$  ( $0.1 \leq y = z < x \leq 2/3$ ) 富锂材料溶解在 0.02-10g/L 的过渡金属盐溶液中,混匀后在 50-100°C 下烘干溶液,然后再在 200-800°C 煅烧 2-12h,即得表面改性的  $\text{Li}[\text{Li}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z]\text{O}_2$  ( $0.1 \leq y = z < x \leq 2/3$ ) 锂离子电池正极材料(也即复合富锂材料)。本发明降低了富锂材料的首次不可逆容量损失,极大改善了倍率性能和循环性能,能满足高功率锂离子电池要求。该方法工艺简单,原料易得,适宜大规模生产,实用化程度高,且得到的富锂材料为纳米材料,可直接作为电池的电极材料使用,具有重要的应用价值。

### 附图说明

[0019] 图 1 为实施例 1 和实施例 2 制备的富锂材料包覆前后的 X 射线衍射 (XRD) 图。

[0020] 图 2 为实施例 2 制备的富锂材料包覆后的扫描电子显微镜照片。

[0021] 图 3 为实施例 1 和实施例 2 中制备的富锂材料包覆前后作为锂离子电池正极材料时在 0.05C 和 0.1C 的电化学倍率性能图。

[0022] 图 4 为实施例 1 和实施例 2 中制备的富锂材料包覆前后作为锂离子电池正极材料时在 0.1C 的电化学循环性能图。

[0023] 图 5 为实施例 1 和实施例 7 中制备的富锂材料包覆前后作为锂离子电池正极材料时在 0.05C 和 0.1C 的电化学倍率性能图。

### 具体实施方式

[0024] 下面结合具体实施例对本发明作进一步阐述,但本发明并不限于以下实施例。下述实施例中所述实验方法,如无特殊说明,均为常规方法;所述试剂和材料,均可从商业途径获得。

[0025] 下述实施例制备所得含锂材料和复合富锂材料的电化学性能均按照下述方法进行测试:将制备得到的含锂材料或复合富锂材料、碳黑和聚偏二氟乙烯粘结剂以质量比 70 : 20 : 10 混合配成浆料,均匀地涂敷到铝箔集流体上得到工作电极,以锂金属薄片作为对电极,玻璃纤维膜(购自英国 Whatman 公司)作为隔膜,1mol/L  $\text{LiPF}_6$  (溶剂为体积比 1 : 1 的碳酸乙烯酯和碳酸二甲酯混合液)作为电解液,在手套箱中装配得到 Swagelok 型电池。将上述装配的电池在 LAND 充放电测试仪上进行充放电测试,测试的充放电区间为 4.8-2.0V。

[0026] 实施例 1、制备  $\text{Li}[\text{Li}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z]\text{O}_2$  所示含锂材料 ( $x = 0.5, y = z = 0.2$ )

[0027] 1) 按分子式  $\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}]\text{O}_2$  中过渡金属的比例配制  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  的混合水溶液,阳离子浓度为 0.2mol/L;

[0028] 2) 将混合溶液和 10mol/L  $\text{LiOH}$  溶液共同滴加到反应容器中,控制体系 pH 值在 10.5 左右,水浴加热至 60°C。反应完毕后,过滤、洗涤,在 100°C、真空度为 -85KPa 的真空干燥箱内干燥 8h 后得到所述富锂材料需要的前驱体  $[\text{Mn}_{0.56}\text{Co}_{0.22}\text{Ni}_{0.22}](\text{OH})_2$ ;

[0029] 3) 将该前驱体与  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  按分子式  $\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}]\text{O}_2$  中的比例混合均匀后,在空气气氛下 450°C 进行预烧结 6h,之后在 900°C 进行煅烧 12h,得到本发明提供的

Li<sub>0.1</sub>[Li<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>]O<sub>2</sub> 所示含锂材料。

[0030] 用粉末 X 射线衍射仪 (Rigaku DmaxrB, CuK 射线) 分析确证产物的晶体结构。结果如图 1 所示, 由 X 射线衍射谱图可以看出, 产物为纯相富锂材料 Li<sub>0.1</sub>[Li<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>]O<sub>2</sub>, 不存在杂质峰。用扫描电镜 (SEM, 日本电子扫描电镜 JEOL-6701F) 分析产物的粒径为 10nm-2 μm。

[0031] 将该实施例制备所得 Li<sub>0.1</sub>[Li<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>]O<sub>2</sub> 所示含锂材料进行电化学性能表征, 结果如图 3 和图 4 及表 1 所示, 该含锂材料具有很好的放电容量。可见, 该实施例制备所得 Li<sub>0.1</sub>[Li<sub>1-x-y-z</sub>Mn<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Ni<sub>z</sub>]O<sub>2</sub> 所示含锂材料 (x = 0.5、y = z = 0.2) 用作锂离子电池正极材料时, 具有电化学性能。

[0032] 实施例 2、制备 Li<sub>0.1</sub>[Li<sub>1-x-y-z</sub>Mn<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Ni<sub>z</sub>]O<sub>2</sub> 所示含锂材料 (x = 0.5、y = z = 0.2) 和相应的复合富锂正极材料

[0033] 1) 按分子式 Li<sub>0.1</sub>[Li<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>]O<sub>2</sub> 中过渡金属的比例配制 Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>、Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>、Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 的混合水溶液, 阳离子浓度为 0.2mol/L;

[0034] 2) 将混合溶液和 10mol/L LiOH 水溶液共同滴加到反应容器中, 控制体系 pH 值在 10.5 左右, 水浴加热至 60℃。反应 12h 后, 过滤、洗涤, 在 100℃、真空度为 -85KPa 的真空干燥箱内干燥 8h 后得到所述富锂材料需要的前驱体 [Mn<sub>0.56</sub>Co<sub>0.22</sub>Ni<sub>0.22</sub>](OH)<sub>2</sub>;

[0035] 3) 将该前驱体与 LiOH·H<sub>2</sub>O 按分子式 Li<sub>0.1</sub>[Li<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>]O<sub>2</sub> 中的比例混合均匀后, 在空气气氛下 450℃ 进行预烧结 6h, 之后在 900℃ 进行煅烧 12h, 得到本发明提供的含锂材料 (也即锂离子电池正极材料) Li<sub>0.1</sub>[Li<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>]O<sub>2</sub>;

[0036] 4) 将上述步骤 3) 所得含锂材料 1g 溶解在 50mL 0.6g/L 的醋酸钼水溶液中, 超声分散 1h 后强烈搅拌 48h, 在 100℃ 下烘干溶液 4h 后, 在 350℃ 煅烧 4h, 即得本发明提供的复合富锂材料。

[0037] 该复合富锂材料由 Li<sub>0.1</sub>[Li<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>]O<sub>2</sub> 和 MoO<sub>3</sub> 组成, 其中, MoO<sub>3</sub> 的包覆质量分数 (也即 MoO<sub>3</sub> 占所得复合富锂材料总重的百分比, 下述实施例中包覆质量分数含义相同, 不再赘述) 为 3wt%。

[0038] 用粉末 X 射线衍射仪 (Rigaku DmaxrB, CuK<sub>α</sub> 射线) 分析确证结构。结果如图 1 所示, 分析表明产物主相为 Li<sub>0.1</sub>[Li<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>]O<sub>2</sub>, 包覆后其结构并没有遭到破坏。

[0039] 用扫描电子显微镜 (JEOL-6701F) 表征了富锂材料的形貌, 如图 2 所示, 该材料包覆后颗粒的粒径范围仍为 100nm-1 μm。

[0040] 该富锂复合正极材料的电化学性能测试结果如图 3 和图 4 及表 1 所示, 本发明合成的富锂复合正极材料用作锂离子电池正极材料时, 具有电化学性能, 放电比容量在 0.05C 倍率下可达 287mAh/g, 20 次循环后仍然保持较高的容量; 放电比容量在 0.1C 倍率下可达 167mAh/g, 10 次循环后仍然保持 153mAh/g 的容量, 50 次循环后仍然保持 124mAh/g 的容量, 说明表面改性后的材料能够降低首次充放电过程中的不可逆容量损失, 同时提高材料的倍率性能与循环性能, 这是因为表面包覆层能抑制正极表面和电解液之间的副反应。

[0041] 实施例 3、制备 Li<sub>0.1</sub>[Li<sub>1-x-y-z</sub>Mn<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Ni<sub>z</sub>]O<sub>2</sub> 所示含锂材料 (x = 0.6、y = z = 0.1) 和相应的复合富锂正极材料

[0042] 1) 按分子式 Li<sub>0.1</sub>[Li<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.6</sub>Co<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.1</sub>]O<sub>2</sub> 中过渡金属的比例配制 Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 的混合乙醇溶液, 阳离子浓度为 0.5mol/L;

[0043] 2) 将混合溶液和 5mol/L KOH 水溶液共同滴加到反应容器中,控制体系 pH 值在 12 左右,水浴加热至 70℃。反应 5h 后,过滤、洗涤,在 90℃、真空度为 -95KPa 的真空干燥箱内干燥 10h 后得到所述富锂材料需要的前驱体  $[\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.125}\text{Ni}_{0.125}](\text{OH})_2$ ;

[0044] 3) 将该前驱体与  $\text{CH}_3\text{COOLi}$  按分子式  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}]\text{O}_2$  中的比例混合均匀后,在空气气氛下 400℃进行预烧结 8h,之后在 1000℃进行煅烧 10h,得到本发明提供的含锂材料(也即锂离子电池正极材料) $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}]\text{O}_2$ ;

[0045] 4) 将上述步骤 3) 所得含锂材料 1g 溶解在 50mL 0.02g/L 的醋酸铝丙酮溶液中,超声分散 1h 后强烈搅拌 48h,在 70℃下烘干溶液 24h 后,在 450℃煅烧 6h,即得本发明提供的复合富锂材料。

[0046] 该复合富锂材料由  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}]\text{O}_2$  和  $\text{MoO}_3$  组成,其中, $\text{MoO}_3$  的包覆质量分数为 0.1wt%。

[0047] X 射线衍射 (XRD) 分析表明产物主相为  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}]\text{O}_2$ ,包覆后其结构并没有遭到破坏,粒径仍为 100nm-1 μm。

[0048] 电化学测试结果如表 1 所示,表明在 0.05C 时首次放电比容量为 248mAh/g,20 次循环后仍然保持较高的容量。

[0049] 实施例 4、制备  $\text{Li}[\text{Li}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z]\text{O}_2$  所示含锂材料 ( $x = 0.5, y = z = 0.15$ ) 和相应的复合富锂正极材料

[0050] 1) 按分子式  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}]\text{O}_2$  中过渡金属的比例配制  $\text{MnSO}_4$ 、 $\text{CoSO}_4$ 、 $\text{NiSO}_4$  的混合乙二醇溶液,阳离子浓度为 0.2mol/L;

[0051] 2) 将混合溶液和 0.1mol/L NaOH 水溶液共同滴加到反应容器中,控制体系 pH 值在 11 左右,水浴加热至 80℃。反应 20h 后,过滤、洗涤,在 80℃、真空度为 -100KPa 的真空干燥箱内干燥 12h 后得到所述富锂材料需要的前驱体  $[\text{Mn}_{0.625}\text{Co}_{0.01875}\text{Ni}_{0.01875}](\text{OH})_2$ ;

[0052] 3) 将该前驱体与  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  按分子式  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}]\text{O}_2$  中的比例混合均匀后,在空气气氛下 500℃进行预烧结 8h,之后在 950℃进行煅烧 10h,得到本发明提供的含锂材料(也即锂离子电池正极材料) $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}]\text{O}_2$ ;

[0053] 4) 将上述步骤 3) 所得含锂材料 0.5g 溶解在 25mL 2g/L 的钼酸铵乙醇溶液中,超声分散 1h 后强烈搅拌 48h,在 150℃下烘干溶液 2h 后在 700℃煅烧 6h,即得本发明提供的复合富锂材料。

[0054] 该复合富锂材料由  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}]\text{O}_2$  和  $\text{MoO}_3$  组成, $\text{MoO}_3$  的包覆质量分数为 10wt%。

[0055] X 射线衍射 (XRD) 分析表明产物主相为  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}]\text{O}_2$ ,包覆后其结构并没有遭到破坏,粒径仍为 200nm-1 μm。

[0056] 电化学测试结果如表 1 所示,表明在 0.05C 时首次放电比容量为 243mAh/g,20 次循环后仍然保持较高的容量。

[0057] 实施例 5、制备  $\text{Li}[\text{Li}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z]\text{O}_2$  所示含锂材料 ( $x = 0.4, y = z = 0.2$ ) 和相应的复合富锂正极材料

[0058] 1) 按分子式  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}]\text{O}_2$  中过渡金属的比例配制  $\text{MnCl}_2$ 、 $\text{CoCl}_2$ 、 $\text{NiCl}_2$  的混合丙酮溶液,阳离子浓度为 0.05mol/L;

[0059] 2) 将混合溶液和 0.5mol/L LiOH 水溶液共同滴加到反应容器中,控制体系 pH 值



在 11 左右,水浴加热至 100℃。反应 36h 后,过滤、洗涤,在 60℃、真空度为 -70KPa 的真空干燥箱内干燥 16h 后得到所述富锂材料需要的前驱体  $[\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}](\text{OH})_2$ ;

[0060] 3) 将该前驱体与  $\text{LiNO}_3$  按分子式  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}]\text{O}_2$  中的比例混合均匀后,在空气气氛下 300℃进行预烧结 5h,之后在 800℃进行煅烧 16h,得到本发明提供的含锂材料(也即锂离子电池正极材料) $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}]\text{O}_2$ ;

[0061] 4) 将上述步骤 3) 所得含锂材料 0.2g 溶解在 10mL 10g/L 的钼酸铵丙酮溶液中,超声分散 1h 后强烈搅拌 48h,在 50℃下烘干溶液 48h 后在 300℃煅烧 8h,即得本发明提供的复合富锂材料。

[0062] 该复合富锂材料由  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}]\text{O}_2$  和  $\text{MoO}_3$  组成, $\text{MoO}_3$  的包覆质量分数为 50wt%。

[0063] X 射线衍射 (XRD) 分析表明产物主相为  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}]\text{O}_2$ , 包覆后其结构并没有遭到破坏,粒径仍为 50nm-1.5 μm。但是,大量钼酸铵在 370℃时分解得到的产物与富锂材料中的 Li 进行反应,生成锂钼氧化物。

[0064] 实施例 6、制备  $\text{Li}[\text{Li}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z]\text{O}_2$  所示含锂材料 ( $x = 0.6, y = z = 0.1$ ) 和相应的复合富锂正极材料

[0065] 1) 按分子式  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}]\text{O}_2$  中过渡金属的比例配制  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  的混合水溶液,阳离子浓度为 0.3mol/L;

[0066] 2) 将混合溶液和 1mol/L NaOH 水溶液共同滴加到反应容器中,控制体系 pH 值在 12 左右,水浴加热至 80℃。反应 48h 后,过滤、洗涤,在 100℃、真空度为 -90KPa 的真空干燥箱内干燥 14h 后得到所述富锂材料需要的前驱体  $[\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.125}\text{Ni}_{0.125}](\text{OH})_2$ ;

[0067] 3) 将该前驱体与  $\text{LiNO}_3$  按分子式  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}]\text{O}_2$  中的比例混合均匀后,在空气气氛下 600℃进行预烧结 6h,之后在 1000℃进行煅烧 14h,得到本发明提供的含锂材料(也即锂离子电池正极材料) $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}]\text{O}_2$ ;

[0068] 4) 将上述步骤 3) 所得含锂材料 0.4g 溶解在 20mL 4g/L 的钼酸锂水溶液中,超声分散 1h 后强烈搅拌 48h,在 60℃下烘干溶液 36h 后在 200℃煅烧 2h,即得本发明提供的复合富锂材料。

[0069] 该复合富锂材料由  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}]\text{O}_2$  和  $\text{MoO}_3$  组成, $\text{MoO}_3$  的包覆质量分数为 20wt%。

[0070] X 射线衍射 (XRD) 分析表明产物主相为  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}]\text{O}_2$ , 包覆后其结构并没有遭到破坏,同时产物中有钼酸锂存在,粒径仍为 200-500nm。

[0071] 电化学测试结果如表 1 所示,表明在 0.05C 时首次放电比容量为 239mAh/g,20 次循环后仍然保持较高的容量。

[0072] 实施例 7、制备  $\text{Li}[\text{Li}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z]\text{O}_2$  所示含锂材料 ( $x = 0.4, y = z = 0.2$ ) 和相应的复合富锂正极材料

[0073] 1) 按分子式  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}]\text{O}_2$  中过渡金属的比例配制  $\text{MnCl}_2$ 、 $\text{CoCl}_2$ 、 $\text{NiCl}_2$  的混合丙酮溶液,阳离子浓度为 0.5mol/L;

[0074] 2) 将混合溶液和 0.7mol/L KOH 水溶液共同滴加到反应容器中,控制体系 pH 值在 10 左右,水浴加热至 80℃。反应 30h 后,过滤、洗涤,在 70℃、真空度为 -90KPa 的真空干燥箱内干燥 12h 后得到所述富锂材料需要的前驱体  $[\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}](\text{OH})_2$ ;

[0075] 3) 将该前驱体与  $\text{LiNO}_3$  按分子式  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}]\text{O}_2$  中的比例混合均匀后, 在空气气氛下  $350^\circ\text{C}$  进行预烧结 7h, 之后在  $850^\circ\text{C}$  进行煅烧 18h, 得到本发明提供的含锂材料 (也即锂离子电池正极材料)  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}]\text{O}_2$ ;

[0076] 4) 将上述步骤 3) 所得含锂材料 0.8g 溶解在 40mL3g/L 的偏钒酸铵溶液中, 超声分散 1h 后强烈搅拌 48h, 在  $120^\circ\text{C}$  下烘干溶液 6h 后在  $500^\circ\text{C}$  煅烧 6h, 即得本发明提供的复合富锂材料。

[0077] 该复合富锂材料由  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}]\text{O}_2$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$  组成, 其中,  $\text{V}_2\text{O}_5$  的包覆质量分数为 15wt%。

[0078] X 射线衍射 (XRD) 分析表明产物主相为  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}]\text{O}_2$ , 包覆后其结构并没有遭到破坏, 粒径仍为 100–500nm。

[0079] 富锂复合正极材料的电化学性能测试结果如图 5 和表 1 所示, 本发明合成的富锂复合正极材料用作锂离子电池正极材料时, 具有电化学性能, 放电比容量在 0.05C 倍率下可达 272mAh/g, 20 次循环后仍然保持较高的容量; 放电比容量在 0.1C 倍率下可达 154mAh/g, 10 次循环后仍然保持 139mAh/g 的容量, 50 次循环后仍然保持 120mAh/g 的容量, 说明表面改性后的材料能够降低首次充放电过程中的不可逆容量损失, 同时提高材料的倍率性能与循环性能, 这是因为表面包覆层能抑制正极表面和电解液之间的副反应。

[0080] 实施例 8、制备  $\text{Li}[\text{Li}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z]\text{O}_2$  所示含锂材料 ( $x = 0.5$ ,  $y = z = 0.1$ ) 和相应的复合富锂正极材料

[0081] 1) 按分子式  $\text{Li}[\text{Li}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}]\text{O}_2$  中过渡金属的比例配制  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  的混合乙醇溶液, 阳离子浓度为 0.1mol/L;

[0082] 2) 将混合溶液和 0.5mol/L NaOH 水溶液共同滴加到反应容器中, 控制体系 pH 值在 11 左右, 水浴加热至  $90^\circ\text{C}$ 。反应 20h 后, 过滤、洗涤, 在  $60^\circ\text{C}$ 、真空度为 -85KPa 的真空干燥箱内干燥 14h 后得到所述富锂材料需要的前驱体  $[\text{Mn}_{0.72}\text{Co}_{0.14}\text{Ni}_{0.14}](\text{OH})_2$ ;

[0083] 3) 将该前驱体与 LiOH 按分子式  $\text{Li}[\text{Li}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}]\text{O}_2$  中的比例混合均匀后, 在空气气氛下  $400^\circ\text{C}$  进行预烧结 8h, 之后在  $900^\circ\text{C}$  进行煅烧 10h, 得到本发明提供的含锂材料 (也即锂离子电池正极材料)  $\text{Li}[\text{Li}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}]\text{O}_2$ ;

[0084] 4) 将上述步骤 3) 所得含锂材料 1.2g 溶解在 40mL6g/L 的偏钒酸铵溶液中, 超声分散 1h 后强烈搅拌 48h, 在  $80^\circ\text{C}$  下烘干溶液 10h 后在  $700^\circ\text{C}$  煅烧 2h, 即得本发明提供的复合富锂材料。

[0085] 该复合富锂材料由  $\text{Li}[\text{Li}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}]\text{O}_2$  和  $\text{VO}_3$  组成, 其中,  $\text{VO}_3$  的包覆质量分数为 5wt%。

[0086] X 射线衍射 (XRD) 分析表明产物主相为  $\text{Li}[\text{Li}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}]\text{O}_2$ , 包覆后其结构并没有遭到破坏, 粒径仍为 300–800nm。

[0087] 电化学测试结果如表 1 所示, 表明在 0.05C 时首次放电比容量为 241mAh/g, 20 次循环后仍然保持较高的容量。

[0088] 实施例 9、制备  $\text{Li}[\text{Li}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z]\text{O}_2$  所示含锂材料 ( $x = 0.54$ ,  $y = z = 0.13$ ) 和相应的复合富锂正极材料

[0089] 1) 按分子式  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}]\text{O}_2$  中过渡金属的比例配制  $\text{MnSO}_4$ 、 $\text{CoSO}_4$ 、 $\text{NiSO}_4$  的混合丙酮溶液, 阳离子浓度为 0.2mol/L;

[0090] 2) 将混合溶液和 4mol/L LiOH 水溶液共同滴加到反应容器中,控制体系 pH 值在 10 左右,水浴加热至 70°C。反应 3h 后,过滤、洗涤,在 100°C、真空度为 -100KPa 的真空干燥箱内干燥 9h 后得到所述富锂材料需要的前驱体  $[\text{Mn}_{0.675}\text{Co}_{0.1625}\text{Ni}_{0.1625}](\text{OH})_2$ ;

[0091] 3) 将该前驱体与  $\text{CH}_3\text{COOLi}$  按分子式  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}]\text{O}_2$  中的比例混合均匀后,在空气气氛下 500°C 进行预烧结 5h,之后在 800°C 进行煅烧 10h,得到本发明提供的含锂材料(也即锂离子电池正极材料)  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}]\text{O}_2$ ;

[0092] 4) 将上述步骤 3) 所得含锂材料 3g 溶解在 150mL5g/L 的醋酸锌乙醇溶液中,超声分散 1h 后强烈搅拌 48h,在 90°C 下烘干溶液 10h 后在 600°C 煅烧 8h,即得本发明提供的复合富锂材料。

[0093] 该复合富锂材料由  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}]\text{O}_2$  和 ZnO 组成,ZnO 的包覆质量分数为 25wt%。

[0094] X 射线衍射 (XRD) 分析表明产物主相为  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}]\text{O}_2$ ,包覆后其结构并没有遭到破坏,粒径仍为 500nm-2 $\mu\text{m}$ 。

[0095] 电化学测试结果如表 1 所示,表明在 0.05C 时首次放电比容量为 213mAh/g,20 次循环后仍然保持较高的容量。

[0096] 实施例 10、制备  $\text{Li}[\text{Li}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z]\text{O}_2$  所示含锂材料 ( $x = 0.6$ 、 $y = z = 0.15$ ) 和相应的复合富锂正极材料

[0097] 1) 按分子式  $\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}]\text{O}_2$  中过渡金属的比例配制  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  的混合乙醇溶液,阳离子浓度为 0.3mol/L;

[0098] 2) 将混合溶液和 2mol/L LiOH 水溶液共同滴加到反应容器中,控制体系 pH 值在 9 左右,水浴加热至 80°C。反应 6h 后,过滤、洗涤,在 90°C、真空度为 -90KPa 的真空干燥箱内干燥 13h 后得到所述富锂材料需要的前驱体  $[\text{Mn}_{0.66}\text{Co}_{0.17}\text{Ni}_{0.17}](\text{OH})_2$ ;

[0099] 3) 将该前驱体与  $\text{CH}_3\text{COOLi}$  按分子式  $\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}]\text{O}_2$  中的比例混合均匀后,在空气气氛下 500°C 进行预烧结 5h,之后在 800°C 进行煅烧 10h,得到本发明提供的含锂材料(也即锂离子电池正极材料)  $\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}]\text{O}_2$ ;

[0100] 4) 将上述步骤 3) 所得含锂材料 5g 溶解在 250mL 0.2g/L 的醋酸锌丙酮溶液中,超声分散 1h 后强烈搅拌 48h,在 130°C 下烘干溶液 5h 后在 700°C 煅烧 6h,即得本发明提供的复合富锂材料。

[0101] 该复合富锂材料由  $\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}]\text{O}_2$  和 ZnO 组成,ZnO 的包覆质量分数为 1wt%。

[0102] X 射线衍射 (XRD) 分析表明产物主相为  $\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}]\text{O}_2$ ,包覆后其结构并没有遭到破坏,粒径仍为 300-600nm。

[0103] 电化学测试结果如表 1 所示,表明在 0.05C 时首次放电比容量为 234mAh/g,20 次循环后仍然保持较高的容量。

[0104] 实施例 11、制备  $\text{Li}[\text{Li}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z]\text{O}_2$  所示含锂材料 ( $x = 0.6$ 、 $y = z = 0.15$ ) 和相应的复合富锂正极材料

[0105] 1) 按分子式  $\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}]\text{O}_2$  中过渡金属的比例配制  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  的混合乙醇溶液,阳离子浓度为 0.2mol/L;

[0106] 2) 将混合溶液和 8mol/L LiOH 水溶液共同滴加到反应容器中,控制体系 pH 值在

11 左右,水浴加热至 80℃。反应 10h 后,过滤、洗涤,在 80℃、真空度为 -90KPa 的真空干燥箱内干燥 8h 后得到所述富锂材料需要的前驱体  $[\text{Mn}_{0.66}\text{Co}_{0.17}\text{Ni}_{0.17}](\text{OH})_2$ ;

[0107] 3) 将该前驱体与  $\text{CH}_3\text{COOLi}$  按分子式  $\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}]\text{O}_2$  中的比例混合均匀后,在空气气氛下 400℃进行预烧结 8h,之后在 1000℃进行煅烧 10h,得到本发明提供的含锂材料(也即锂离子电池正极材料) $\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}]\text{O}_2$ ;

[0108] 4) 将上述步骤 3) 所得含锂材料 0.5g 溶解在 25mL 0.2g/L 的钨酸铵乙醇溶液中,超声分散 1h 后强烈搅拌 48h,在 100℃下烘干溶液 6h 后在 400℃煅烧 6h,即得本发明提供的复合富锂材料。

[0109] 该复合富锂材料由  $\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}]\text{O}_2$  和  $\text{WO}_3$  组成, $\text{WO}_3$  的包覆质量分数为 1wt%。

[0110] X 射线衍射 (XRD) 分析表明产物主相为  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}]\text{O}_2$ ,包覆后其结构并没有遭到破坏,粒径仍为 300-700nm。

[0111] 电化学测试结果如表 1 所示,表明在 0.05C 时首次放电比容量为 242mAh/g,20 次循环后仍然保持较高的容量。

[0112] 实施例 12、制备  $\text{Li}[\text{Li}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z]\text{O}_2$  所示含锂材料 ( $x = 0.54, y = z = 0.13$ ) 和相应的复合富锂正极材料

[0113] 1) 按分子式  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}]\text{O}_2$  中过渡金属的比例配制  $\text{MnSO}_4$ 、 $\text{CoSO}_4$ 、 $\text{NiSO}_4$  的混合丙酮溶液,阳离子浓度为 0.5mol/L;

[0114] 2) 将混合溶液和 5mol/L  $\text{LiOH}$  水溶液共同滴加到反应容器中,控制体系 pH 值在 10 左右,水浴加热至 75℃。反应 8h 后,过滤、洗涤,在 90℃、真空度为 -75KPa 的真空干燥箱内干燥 10h 后得到所述富锂材料需要的前驱体  $[\text{Mn}_{0.675}\text{Co}_{0.1625}\text{Ni}_{0.1625}](\text{OH})_2$ ;

[0115] 3) 将该前驱体与  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  按分子式  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}]\text{O}_2$  中的比例混合均匀后,在空气气氛下 500℃进行预烧结 7h,之后在 950℃进行煅烧 11h,得到本发明提供的含锂材料(也即锂离子电池正极材料) $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}]\text{O}_2$ ;

[0116] 4) 将上述步骤 3) 所得含锂材料 1g 溶解在 50mL 2g/L 的钨酸铵水溶液中,超声分散 1h 后强烈搅拌 48h,在 70℃下烘干溶液 16h 后在 600℃煅烧 3h,即得本发明提供的复合富锂材料。

[0117] 该复合富锂材料由  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}]\text{O}_2$  和  $\text{WO}_3$  组成,其中  $\text{WO}_3$  的包覆质量分数为 10wt%。

[0118] X 射线衍射 (XRD) 分析表明产物主相为  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}]\text{O}_2$ ,包覆后其结构并没有遭到破坏,粒径仍为 200-800nm。

[0119] 电化学测试结果如表 1 所示,表明在 0.05C 时首次放电比容量为 246mAh/g,20 次循环后仍然保持较高的容量。

[0120] 实施例 13、制备  $\text{Li}[\text{Li}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z]\text{O}_2$  所示含锂材料 ( $x = 0.5, y = z = 0.1$ ) 和相应的复合富锂正极材料

[0121] 1) 按分子式  $\text{Li}[\text{Li}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}]\text{O}_2$  中过渡金属的比例配制  $\text{MnCl}_2$ 、 $\text{CoCl}_2$ 、 $\text{NiCl}_2$  的混合乙醇溶液,阳离子浓度为 0.1mol/L;

[0122] 2) 将混合溶液和 2mol/L  $\text{KOH}$  水溶液共同滴加到反应容器中,控制体系 pH 值在 9 左右,水浴加热至 50℃。反应 1h 后,过滤、洗涤,在 120℃、真空度为 -80KPa 的真空干燥箱

内干燥 13h 后得到所述富锂材料需要的前驱体  $[\text{Mn}_{0.72}\text{Co}_{0.14}\text{Ni}_{0.14}](\text{OH})_2$ ;

[0123] 3) 将该前驱体与  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  按分子式  $\text{Li}[\text{Li}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}]\text{O}_2$  中的比例混合均匀后, 在空气气氛下  $450^\circ\text{C}$  进行预烧结 4h, 之后在  $700^\circ\text{C}$  进行煅烧 8h, 得到本发明提供的含锂材料 (也即锂离子电池正极材料)  $\text{Li}[\text{Li}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}]\text{O}_2$ ;

[0124] 4) 将上述步骤 3) 所得含锂材料 1g 溶解在 50mL 6g/L 的钛酸四丁酯丙酮溶液中, 超声分散 1h 后强烈搅拌 48h, 在  $80^\circ\text{C}$  下烘干溶液 30h 后在  $500^\circ\text{C}$  煅烧 8h, 即得本发明提供的复合富锂材料。

[0125] 该复合富锂材料由  $\text{Li}[\text{Li}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}]\text{O}_2$  和  $\text{TiO}_2$  组成,  $\text{TiO}_2$  的包覆质量分数为 30wt%。

[0126] X 射线衍射 (XRD) 分析表明产物主相为  $\text{Li}[\text{Li}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}]\text{O}_2$ , 包覆后其结构并没有遭到破坏, 粒径仍为 100nm-1  $\mu\text{m}$ 。

[0127] 电化学测试结果如表 1 所示, 表明在 0.05C 时首次放电比容量为 201mAh/g, 20 次循环后仍然保持较高的容量。

[0128] 表 1、复合富锂正极材料的电池测试结果

[0129]

实施例	富锂材料	包覆物质	包覆质量分数 (wt%)	0.05 C 下首次放电比容量 (mA h/g)	
				首圈	20 次循环后
1	$\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}]\text{O}_2$	\	0	228	78
2	$\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}]\text{O}_2$	$\text{MoO}_3$	3	287	205
3	$\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}]\text{O}_2$	$\text{MoO}_3$	0.1	248	199
4	$\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}]\text{O}_2$	$\text{MoO}_3$	10	243	190
5	$\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}]\text{O}_2$	$\text{MoO}_3$	50	\	\
6	$\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}]\text{O}_2$	$\text{MoO}_3$	20	239	186
7	$\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}]\text{O}_2$	$\text{V}_2\text{O}_5$	15	272	182
8	$\text{Li}[\text{Li}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}]\text{O}_2$	$\text{VO}_3$	5	241	179
9	$\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}]\text{O}_2$	$\text{ZnO}$	25	213	167
10	$\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}]\text{O}_2$	$\text{ZnO}$	1	234	173
11	$\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}]\text{O}_2$	$\text{WO}_3$	1	242	177
12	$\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}]\text{O}_2$	$\text{WO}_3$	10	246	170
13	$\text{Li}[\text{Li}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}]\text{O}_2$	$\text{TiO}_2$	30	201	163

[0130]

[0131] 根据表 1 的结果可以看出, 本发明通过包覆层金属盐 ( $\text{M}' = \text{Mo}, \text{Zn}, \text{Ti}, \text{V}, \text{W}$ ) 和主相  $\text{Li}[\text{Li}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z]\text{O}_2$  ( $0.1 \leq y = z < x \leq 2/3$ ), 制得表面改性的锂离子电池正极材料 (也即复合富锂材料)。利用本发明方法可以降低富锂材料的首次不可逆容量损失, 极大改善倍率性能和循环性能。

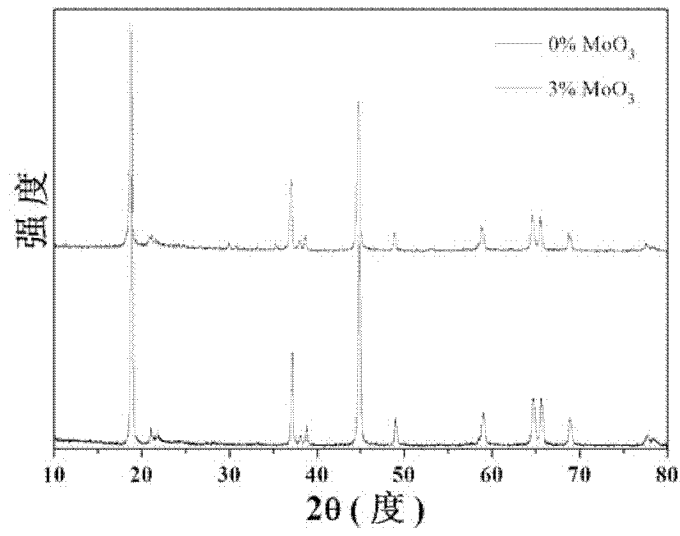


图 1

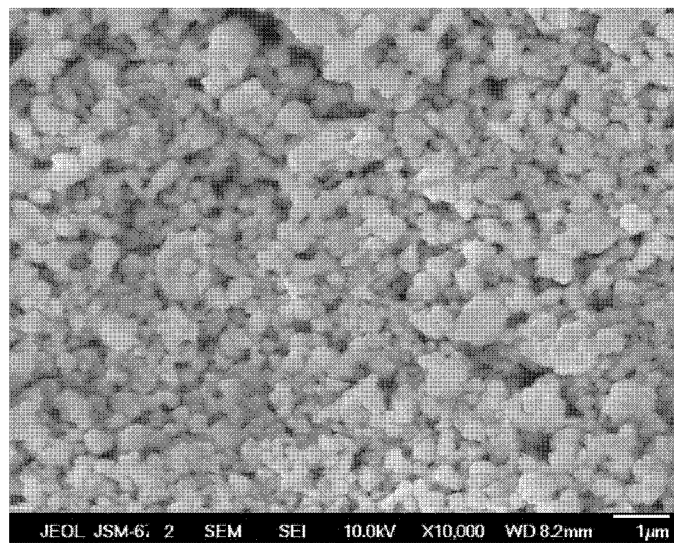


图 2

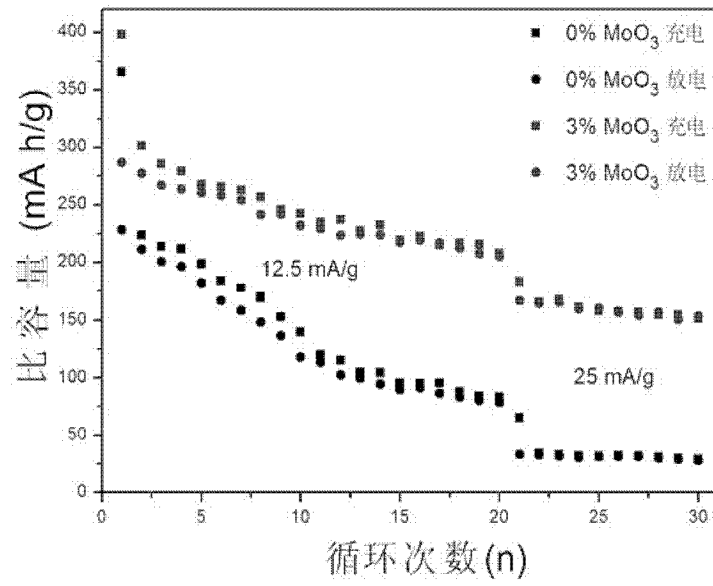


图 3

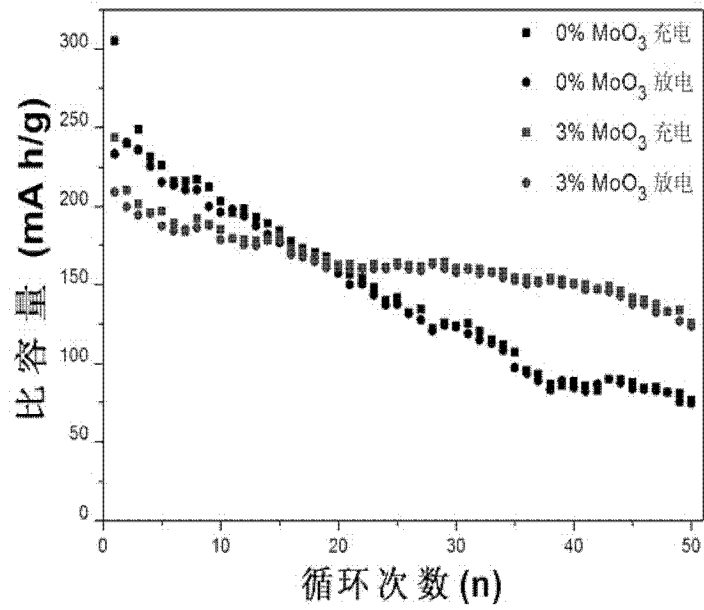


图 4

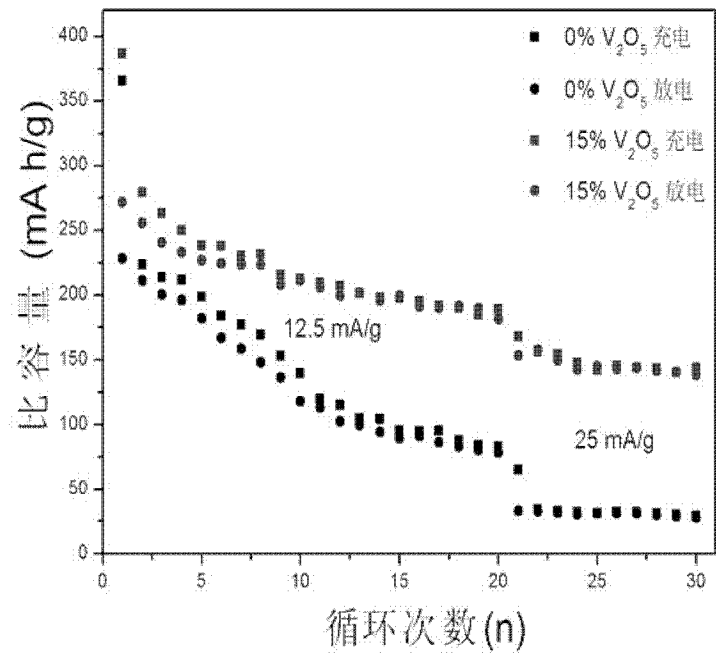


图 5