

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200510115554.7

[51] Int. Cl.

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/58 (2006.01)

H01M 4/48 (2006.01)

C01D 15/00 (2006.01)

C01G 1/02 (2006.01)

C01G 45/00 (2006.01)

[43] 公开日 2007年5月9日

[11] 公开号 CN 1960033A

[51] Int. Cl. (续)

C01G 51/00 (2006.01)

C01G 53/00 (2006.01)

[22] 申请日 2005.11.4

[21] 申请号 200510115554.7

[71] 申请人 比亚迪股份有限公司

地址 518119 广东省深圳市龙岗区葵涌镇延安路

[72] 发明人 夏文强

[74] 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司
代理人 王凤桐 徐曾美

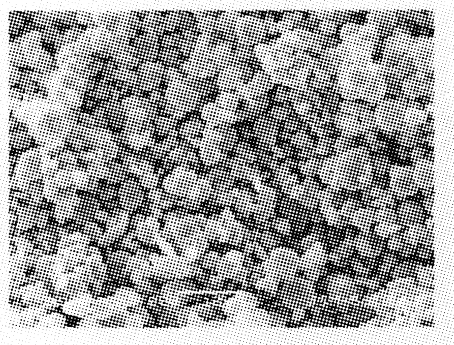
权利要求书2页 说明书12页 附图4页

[54] 发明名称

锂离子电池正极材料锂镍钴锰氧的制备方法

[57] 摘要

一种锂离子电池正极材料锂镍钴锰氧的制备方法，该方法包括将硝酸锂、硝酸镍、硝酸锰、硝酸钴和可燃性有机含氮化合物在溶剂中混合，得到含有硝酸锂、硝酸镍、硝酸锰、硝酸钴、可燃性有机含氮化合物和溶剂的混合物，然后将所得混合物进行一段烧结和二段烧结，其中，该方法还包括在一段烧结前除去混合物中的至少部分溶剂。用本发明提供的方法制得的锂镍钴锰氧正极材料具有较高的振实密度、放电比容量和循环性能。在保证产品比容量的情况下，本发明提供的方法还具有操作简单、工艺流程短和对设备要求低的优点，因而比现有技术中锂镍钴锰氧的制备方法具有更广阔的工业化前景。



1、一种锂离子电池正极材料锂镍锰钴氧的制备方法，该方法包括将硝酸锂、硝酸镍、硝酸锰、硝酸钴和可燃性有机含氮化合物在溶剂中混合，得到含有硝酸锂、硝酸镍、硝酸锰、硝酸钴、可燃性有机含氮化合物和溶剂的混合物，然后将所得混合物进行一段烧结和二段烧结，其特征在于，该方法还包括在一段烧结前除去混合物中的至少部分溶剂。

2、根据权利要求1所述的方法，其中，以进行一段烧结的混合物的总量为基准，一段烧结前除去部分溶剂后，混合物中的溶剂残留量为0-15重量%。

3、根据权利要求1所述的方法，其中，所述锂镍锰钴氧的化学式为 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ ，式中 $0.05 \leq x \leq 0.8$ ， $0.1 \leq y \leq 0.4$ ， $x+y \leq 1$ 。

4、根据权利要求3所述的方法，其中，所述硝酸镍、硝酸钴、硝酸锰的摩尔比为 $x:y:(1-x-y)$ ，其中 $0.05 \leq x \leq 0.8$ ， $0.1 \leq y \leq 0.4$ ， $x+y \leq 1$ 。

5、根据权利要求1所述的方法，其中，硝酸锂的加入量与硝酸镍、硝酸钴、硝酸锰的加入总量的摩尔比为1.0-1.2。

6、根据权利要求1所述的方法，其中，所述可燃性有机含氮化合物的沸点高于所述溶剂的沸点。

7、根据权利要求1或6所述的方法，其中，所述可燃性有机含氮化合物选自酰胺、胍类化合物中的一种或几种。

8、根据权利要求 7 所述的方法，其中，所述酰胺为尿素，尿素的加入量为硝酸根摩尔量的 0.6-1.0 倍摩尔。

9、根据权利要求 1 所述的方法，其中，所述溶剂选自水、乙醇、甲醇、丙酮中的一种或几种。

10、根据权利要求 1 所述的方法，其中，所述一段烧结的温度为 300-600 °C，烧结时间为 10-60 分钟；所述二段烧结的温度为 700-1000°C，烧结时间为 8-24 小时。

锂离子电池正极材料锂镍钴锰氧的制备方法

技术领域

本发明是关于一种锂离子电池正极材料的制备方法，尤其是关于层状球形锂镍钴锰氧的制备方法。

背景技术

锂离子电池的电化学性能主要取决于所用电极材料和电解质材料的结构和性能，尤其是电极材料的结构和性能直接决定着锂离子电池的性能和价格。因此，高性能廉价电极材料的开发一直是锂离子电池研究的重点。近几年来，碳负极性能的改善和电解质的选择都取得了很大的进展，相对而言，锂离子电池正极材料的研究较为滞后，成为制约锂离子电池整体性能进一步提高的重要因素。因此，锂离子电池正极材料的研究正受到越来越多的重视。

目前，锂离子电池商业化生产所用正极材料主要是层状结构的 LiCoO_2 、 LiNiO_2 和尖晶石结构的 LiMn_2O_4 。 LiCoO_2 的制备工艺简单、性能稳定、比容量高、循环性能好，但是价格贵、污染严重。 LiNiO_2 比能量高、循环性能好而且价格相对便宜（目前镍的价格是钴的1/20），但是镍容易形成 Ni^{2+} ，产生杂相 $\text{Li}_2\text{Ni}_8\text{O}_{10}$ ，且当镍过量时会占据锂离子的位置，这些都会影响正极材料的充放电比容量及其它性能。因此，单相的 LiNiO_2 的制备很困难，工艺要求很高，且 LiNiO_2 的安全性能还有待进一步提高。尖晶石型 LiMn_2O_4 具有三维隧道结构、原材料丰富、价格低（锰的价格是钴的1/40）、对环境无危害、耐过充性和安全性能好、对电池的安全保护装置要求低，但是制备比较难、比能量低、循环性能和高温性能还有待提高。所以， LiCoO_2 、 LiNiO_2 和 LiMn_2O_4 都不是理想的正极材料，需要一种高性能廉价的新型正极材料来取代它们。

结合Co、Ni、Mn三种元素的优点，研究发现，层状球形的正极材料锂

镍锰钴氧如 $\text{Li}(\text{NiCoMn})_{1/3}\text{O}_2$ 价格便宜、比容量高、循环性能好、结构稳定、安全性好，是比较理想的正极材料。在该材料中，Ni为+2价、Co为+3价、Mn为+4价；充电时， Mn^{4+} 不变价， Ni^{2+} 变为 Ni^{4+} 、 Co^{3+} 变为 Co^{4+} 。

目前人们对掺杂镍酸锂的研究还不是很多，其制备方法主要是高温固相反应法和共沉淀法。高温固相法是通过将锂源、镍源以及含掺杂元素的化合物一起研磨混合，在约 1000°C 高温下煅烧合成。该方法存在明显的缺点，一是锂、镍以及掺杂元素之间未能充分均匀混合，因而不能充分发挥各自的作用。二是合成的粉体材料为无规则颗粒，堆积密度低，流动性、分散性和可加工性差，不利于制作正极材料浆料和电极片的涂覆，因而制得的正极片质量也较差。

CN 1622371A中公开了一种制备球形镍钴锰酸锂的方法，该方法采用共沉淀法制备球形镍钴锰酸锂，包括首先将金属盐溶液与碱性溶液通过计量泵输入到反应器中进行反应，进料50小时后用离心机进行固液分离，将所得固体洗涤并在 90°C 下干燥3小时，得到球形氢氧化镍钴锰共沉淀前驱体，然后将所得共沉淀前驱体与锂盐球磨混合4小时后煅烧16小时，最后才得到 $\text{Li}(\text{NiCoMn})_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料。该法合成工艺繁琐，需要控制碱性溶液的流量以控制反应器内的pH值；耗时多，一个合成周期至少需要72小时；成本高。

现有技术中合成锂离子正极材料的方法还有燃烧法。例如杨文胜等人在《电池》30(5)，2000：201-203中公开了一种尖晶石 LiMn_2O_4 的制备方法，该方法包括将 LiNO_3 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ （50重量%水溶液）和尿素以一定的比例混合并搅拌形成均匀透明的溶液；将溶液转移到氧化铝坩锅中，然后将此坩锅放入已预先升到一定温度的焙烧炉中（预置炉温 $400-700^\circ\text{C}$ ），尿素与硝酸盐反应生成粉末；将该粉末在 $700-900^\circ\text{C}$ 下焙烧2小时即得产物。

CN 1564345A中公开了一种溶液燃烧合成锂离子电池正极材料的方法，该方法包括将硝酸锂：硝酸盐 $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ ：有机羧酸的摩尔比为1.0-1.2：1：

0.5-2.5称取相应量的硝酸盐和有机羧酸，配制硝酸盐和有机羧酸的混合溶液，并在40-95℃搅拌均匀；将溶液移入恒温300-550℃的高温炉中2-20分钟，溶液沸腾燃烧；将燃烧产物研磨、造粒后，按10-200℃/小时速率升温，并在600-1000℃下保持2-12小时。

CN 1549361A公开了一种掺杂镍酸锂的低温燃烧合成方法，该方法包括以锂、镍和掺杂元素的硝酸盐为主要原料，以尿素或胍类可燃性有机含氮化合物为辅助原料，将主要原料和辅助原料以一定比例溶于水中形成混合水溶液，然后将水溶液进行一段烧结并将一段烧结产物研磨粉碎后进行二段烧结，得到掺杂镍酸锂 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ （M为掺杂元素， $0 < x \leq 0.5$ ）。

用上述方法均能制得所需的正极材料镍酸锂或掺杂镍酸锂，但由于液体燃烧反应非常激烈，产生大量的烟气，反应物会四处飞溅，因而对反应器的要求非常严格，设备成本较高。而且在进行二段烧结前需将一段烧结产物冷却、收集研磨混合后再进行二段烧结，以使各反应物接触更均匀充分。但是由于该粉末质地非常坚硬，难以研磨成粉末，不利于工业化生产，而且需要将一段烧结产物（300-600℃）冷却至研磨操作温度（室温至50℃），研磨后再将产物从室温升温至二段烧结温度（700-1200℃）需要很长的时间，造成大量的时间和热量损耗。

发明内容

本发明的目的是为了克服现有技术中制备锂离子电池正极材料的方法在二段烧结之前需要将一段烧结产物收集研磨混合的缺点，提供一种不需要将一段烧结产物研磨混合即可直接进行二段烧结的锂离子电池正极材料锂镍锰钴氧的制备方法。

本发明提供了一种锂离子正极材料锂镍锰钴氧的制备方法，该方法包括将硝酸锂、硝酸镍、硝酸锰、硝酸钴和可燃性有机含氮化合物在溶剂中混合

得到含有硝酸锂、硝酸镍、硝酸锰、硝酸钴、可燃性有机含氮化合物和溶剂的混合物，然后将所得混合物进行一段烧结和二段烧结，其中，该方法还包括在一段烧结前除去混合物中的至少部分溶剂。

通过X射线粉末衍射表征图（XRD图）和电镜分析图（SEM图）可知，用本发明提供的方法制备的锂镍锰钴氧具有 α - NaFeO_2 层状结构，属六方晶系，晶体结构完整，晶粒呈球形，表面光滑。而且用本发明提供的方法制得的锂镍锰钴氧的振实密度高达2.4克/立方厘米，采用该锂镍锰钴氧作为正极材料时，电池的首次放电比容量和第20次放电比容量分别高达199mAh/g和194mAh/g。由于本发明提供的方法在一段烧结前先将溶剂蒸发掉，从而使反应物之间接触得更加紧密，反应更加充分，也使燃烧反应过程中不发生液体飞溅现象，产物不会四处分散而是紧密结合成块，因而在一段烧结之后无需将一段烧结产物冷却研磨混合再进行二段烧结，可以在一段烧结之后直接升温进行二段烧结，这样既避开了一段烧结产物坚硬不易研磨的困难，还节省了由研磨所带来的时间消耗和热量损耗，从而大大节约了生产成本、简化了生产工艺。

附图说明

图1为根据实施例1方法制备的样品的XRD图；

图2为根据实施例1方法制备的样品的SEM图；

图3为根据实施例2方法制备的样品的XRD图；

图4为根据实施例2方法制备的样品的SEM图；

图5为根据实施例3方法制备的样品的XRD图；

图6为根据实施例3方法制备的样品的SEM图；

图7为根据实施例4方法制备的样品的XRD图；

图8为根据实施例4方法制备的样品的SEM图。

具体实施方式

本发明提供的锂离子正极材料掺杂镍酸锂的制备方法包括将硝酸锂、硝酸镍、掺杂元素的硝酸盐和可燃性有机含氮化合物在溶剂中混合得到含有硝酸锂、硝酸镍、掺杂元素的硝酸盐、可燃性有机含氮化合物和溶剂的混合物，然后将所得混合物进行一段烧结和二段烧结，其中，该方法还包括在一段烧结前除去混合物中的至少部分溶剂。

本发明所述锂镍锰钴氧可用化学式 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ 表示，式中 $0.05 \leq x \leq 0.8$ ， $0.1 \leq y \leq 0.4$ ， $x+y \leq 1$ 。

所述硝酸锂、硝酸镍、硝酸钴和硝酸锰的加料比不同，所得锂镍锰钴氧的组成也不同。硝酸锂、硝酸镍、硝酸钴和硝酸锰的加料摩尔比满足 $1-1.2: x: y: (1-x-y)$ ，其中 $0.05 \leq x \leq 0.8$ ， $0.1 \leq y \leq 0.4$ ， $x+y \leq 1$ 。例如当硝酸锂、硝酸镍、硝酸钴和硝酸锰的加料摩尔比为 $3-3.6: 1: 1: 1$ 时，获得化学式为 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 的正极材料锂镍锰钴氧；当硝酸锂、硝酸镍、硝酸钴和硝酸锰的加料摩尔比为 $5-6: 2: 2: 1$ 时，获得化学式为 $\text{LiNi}_{2/5}\text{Mn}_{2/5}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$ 的正极材料锂镍锰钴氧。

本发明中，为了使硝酸锂、硝酸镍、硝酸钴和硝酸锰与可燃性有机含氮化合物之间的燃烧反应比较均匀充分，所述可燃性有机含氮化合物优选为能与硝酸锂、硝酸镍、硝酸钴和硝酸锰同时溶于一种溶剂中形成均一溶液的可燃性有机含氮化合物，而且，由于本发明提供的制备方法中包括在一段烧结前对混合物进行蒸发除去溶剂的步骤，因此本发明所述可燃性有机含氮化合物的沸点应当高于所述溶剂的沸点。本发明具体实施方式中优选能溶于水且沸点高于 100°C （常压）的有机酰胺、胍类等含氮有机化合物，更优选为尿素。其中可燃性有机含氮化合物与硝酸盐（包括硝酸锂、硝酸镍、硝酸钴和硝酸锰）的摩尔比优选为可燃性有机含氮化合物：硝酸根为 $0.5-1.5$ ，更优选为 $0.6-1.0$ 。

本发明所述溶剂可以是有机溶剂和/或无机溶剂，只要能将硝酸锂、硝酸锰、硝酸镍和硝酸钴有效溶解形成均一溶液即可，更优选能同时将硝酸锂、硝酸锰、硝酸镍、硝酸钴、可燃性有机含氮化合物有效溶解形成均一溶液的溶剂。所述有机溶剂可以是丙酮、N,N-二甲基甲酰胺、乙醇、甲醇、石油醚、甲苯、吡啶、二甲亚砜中的一种或几种。所述无机溶剂优选去离子水。考虑到上述无机盐和可燃性有机含氮化合物的溶解性以及溶剂的挥发性问题，本发明优选使用去离子水或去离子水与乙醇、甲醇或丙酮中的一种或几种的混合溶剂作为溶解硝酸锂、硝酸锰、硝酸镍、硝酸钴和可燃性有机含氮化合物的溶剂。溶剂的用量只要能使硝酸锂、硝酸锰、硝酸镍、硝酸钴和可燃性有机含氮化合物形成均一的溶液即可，通常为溶质（包括硝酸锂、硝酸锰、硝酸镍、硝酸钴和可燃性有机含氮化合物，下同）重量的 0.5-2.0 倍即可将溶质完全溶解。如果溶剂的量太少，溶质不能完全溶解，制得的产品就不均一；所加溶剂过量的话，则溶剂的除去较费时，且对产品的性能并无益处。

本发明所述溶剂的去除可以在常温下自然挥发，也可以加热和/或减压除去。不同的溶剂，去除方法也略有不同。例如，如果是丙酮（沸点 36℃）作为溶剂，则常温下自然挥发即可迅速除去；如果是乙醇作为溶剂，则可以在常温下自然挥发，也可以稍微加热除去，还可以在减压条件下加热或不加热除去；如果是水，则通常加热除去，加热的温度为 50-100℃，加热的时间随溶剂的量以及蒸发面积的不同而不同，通常为 1-4 小时。为了保证各反应物间混合均匀且不使溶液局部受热，除去溶剂优选在搅拌条件下进行。溶剂的去除程度为使含有硝酸锂、硝酸锰、硝酸钴、硝酸镍和可燃性有机含氮化合物的混合物在一段烧结时不发生液体飞溅现象即可。根据本发明人的多次实验研究发现，以含有硝酸锂、硝酸锰、硝酸钴、硝酸镍和可燃性有机含氮化合物的混合物的总重量为基准，溶剂的含量小于 15 重量%即可有效消除液体飞溅现象。当所述可燃性有机含氮化合物为尿素时，也可根据实验现象

进行定性判断：使含有硝酸锂、硝酸锰、硝酸钴、硝酸镍和尿素的混合物由溶液形式变成粘稠的混合物形式即可。

所述一段烧结通常在300-600℃下进行，烧结时间为10-60分钟即可。一段烧结后无需研磨即可直接以1-10℃/分钟的速度升温至700-1000℃进行二段烧结，并在该温度下保持8-24小时。所得产物随炉冷却即得层状球形的正极材料锂镍锰钴氧。所述一段烧结和二段烧结在常规马福炉中进行即可。

下面的描述将对本发明作进一步的描述。

实施例 1

本实施例用于说明本发明提供的层状球形正极材料锂镍锰钴氧的制备方法。

分别称取0.10摩尔的硝酸钴、0.10摩尔的硝酸镍、0.10摩尔的硝酸锰及0.32摩尔的硝酸锂和0.74摩尔的尿素加入到含有100毫升乙醇和100毫升去离子水的500毫升烧杯中，搅拌混合均匀，得到含有硝酸钴、硝酸锂、硝酸锰、硝酸镍和尿素的溶液，然后将溶液放在500毫升加热套中边搅拌边加热，95分钟后得到130.4克粘稠混合物（溶剂残留量为5重量%）。将该粘稠混合物倒进坩埚中置于马福炉内进行合成，通过程序控温，先使体系在400℃下进行燃烧反应30分钟，然后以5℃/分钟的升温速度升至800℃，保温20小时，再随炉冷却至温度低于200℃即得27.24克固体颗粒S1，收率97.0%。燃烧完毕后观察马福炉，未见溅出物。

对上述固体颗粒S1用IRIS Advantan克e 1000ICP-AES型等离子体发射光谱仪进行分析，测得Li、Ni、Mn、Co含量分别为7.0094%（理论为7.1954%）、20.0510%（理论为20.2799%）、18.6944%（理论为18.9839%）、20.1144%（理论为20.3629%）。将上述层状球形材料研磨后，用MASTERSIZER激光粒度分析仪进行粒度分析，测得中值粒径 D_{50} =5微米。用日本理学公司生产

的D/MAX 2200PC型XRD衍射仪测定材料的XRD图，XRD图如图1所示。用JEOL公司生产的JSM-5600型扫描电子显微镜进行电镜扫描分析，得到SEM图，SEM图如图2所示。从上述分析可知，本实施例制得了层状球形 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料。

实施例 2

本实施例用于说明本发明提供的层状球形正极材料锂镍锰钴氧的制备方法。

分别称取 0.20 摩尔硝酸镍、0.20 摩尔硝酸锰、0.10 摩尔硝酸钴及 0.53 摩尔硝酸锂和 1.24 摩尔尿素，加入到含有 350 毫升去离子水的 500 毫升烧杯中，搅拌混合均匀，得到含有硝酸镍、硝酸锰、硝酸钴、硝酸锂和尿素的混合溶液，然后将所得溶液放入 500 毫升加热套中边搅拌边加热，150 分钟后得到 241.8 克粘稠混合物（溶剂残留量为 10 重量%）。将该粘稠混合物倒进坩埚中置于放入马福炉内，通过程序控温，使体系在 600℃ 下进行燃烧反应 30 分钟，然后以 10℃/分钟的升温速度升至 850℃，保温 12 小时，再随炉冷却至温度低于 200℃ 即得 46.41 克固体颗粒 S2，收率 96.5%。燃烧完毕后观察马福炉，未见有溅出物。

对上述固体颗粒 S2 用 IRIS Advantan 克 e 1000 ICP-AES 型等离子体发射光谱仪进行分析，测得 Li、Ni、Mn、Co 含量分别为 7.1413%（理论为 7.2158%）、24.4871%（理论为 24.4089%）、22.3726%（理论为 22.8493%）、11.9874%（理论为 12.2544%）。将上述层状球形材料研磨后，用 MASTERSIZER 激光粒度分析仪进行粒度分析，测得中值粒径 $D_{50}=6$ 微米。用日本理学公司生产的 D/MAX 2200PC 型 XRD 衍射仪测定材料的 XRD 图，XRD 图如图 3 所示。用 JEOL 公司生产的 JSM-5600 型扫描电子显微镜进行电镜扫描分析，得到 SEM 图，SEM 图如图 4 所示。从上述分析可知，本实施例制得了层状

球形 $\text{LiNi}_{2/5}\text{Mn}_{2/5}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$ 正极材料。

实施例3

本实施例用于说明本发明提供的层状球形正极材料锂镍锰钴氧的制备方法。

分别称取 0.10 摩尔硝酸钴、0.10 摩尔硝酸镍、0.10 摩尔硝酸锰、0.33 摩尔硝酸锂和 0.56 摩尔偏二甲基胍加入到含有 300 毫升去离子水/丙酮混合溶剂（各 150 毫升）的 500 毫升烧杯中，搅拌混合均匀，得到含有硝酸镍、硝酸锰、硝酸钴、硝酸锂和尿素的混合溶液，然后将所得溶液放入 500 毫升加热套中边搅拌边加热，100 分钟后得到 116.4 克粘稠混合物（溶剂残留量为 5 重量%）。将该粘稠混合物倒进坩埚中置于马福炉内，通过程序控温，使体系在 350℃ 下进行燃烧反应 50 分钟，然后以 8℃/分钟的升温速度升至 900℃，保温 8 小时，再随炉冷却至温度低于 200℃ 即得 27.98 克固体颗粒 S3，收率 96.7%。燃烧完毕后观察马福炉，未见有溅出物。

对上述固体颗粒 S3 用 IRIS Advantan 克 e 1000ICP-AES 型等离子体发射光谱仪进行分析，测得 Li、Mn、Ni、Co 含量分别为 6.9517%、18.3492%、19.5680%、19.6188%。将上述层状球形材料研磨并过 300 目筛后，用 MASTERSIZER 激光粒度分析仪进行粒度分析，测得中值粒径 $D_{50}=3$ 微米。用日本理学公司生产的 D/MAX 2200PC 型 XRD 衍射仪测定材料的 XRD 图，XRD 图如图 5 所示。用 JEOL 公司生产的 JSM-5600 型扫描电子显微镜进行电镜扫描分析，得到 SEM 图，SEM 图如图 6 所示。从上述分析可知，本实施例制得了层状球形 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料。

实施例 4

本实施例用于说明本发明提供的层状球形正极材料锂镍锰钴氧的制备

方法。

分别称取 0.20 摩尔醋酸镍、0.20 摩尔硝酸锰、0.10 摩尔硝酸钴及 0.53 摩尔硝酸锂和 1.53 摩尔乙酰胺,加入到含有 400 毫升去离子水的 500 毫升烧杯中,搅拌混合均匀,得到含有硝酸镍、硝酸锰、硝酸钴、硝酸锂和尿素的混合溶液,然后将所得溶液放入 500 毫升加热套中边搅拌边加热,150 分钟后得到 257.7 克粘稠混合物(溶剂残留量为 13 重量%)。将该粘稠混合物倒进坩埚中置于放入马福炉内,通过程序控温,使体系在 600℃ 下进行燃烧反应 30 分钟,然后以 10℃/分钟的升温速度升至 850℃,保温 12 小时,再随炉冷却至温度低于 200℃ 即得 45.92 克固体颗粒 S4,收率 95.5%。燃烧完毕后观察马福炉,未见有溅出物。

对上述固体颗粒 S4 用 IRIS Advantan 克 e 1000ICP-AES 型等离子体发射光谱仪进行分析,测得 Li、Ni、Mn、Co 含量分别为 7.1413%、24.4871%、22.3726%、11.9874%。将上述层状球形材料研磨并过 300 目筛后,用 MASTERSIZER 激光粒度分析仪进行粒度分析,测得中值粒径 $D_{50}=6$ 微米。用日本理学公司生产的 D/MAX 2200PC 型 XRD 衍射仪测定材料的 XRD 图,XRD 图如图 7 所示。用 JEOL 公司生产的 JSM-5600 型扫描电子显微镜进行电镜扫描分析,得到 SEM 图,SEM 图如图 8 所示。从上述分析可知,本实施例制得了层状球形 $\text{LiNi}_{2/5}\text{Mn}_{2/5}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$ 正极材料。

实施例 5

本实施例用于说明本发明提供的层状球形正极材料锂镍锰钴氧的制备方法。

重复实施例 1 的步骤制备层状球形正极材料锂镍锰钴氧 S5,不同的是在一段烧结后先将烧结产物降温至 50℃ (约需 1 小时),然后将一段烧结产物取出用球磨机研磨 4 小时,使烧结产物进一步混合均匀,然后将研磨后所

得粉末重新放回马福炉中进行二段烧结。用 IRIS Advantan 克 e 1000ICP-AES 型等离子体发射光谱仪测得二段烧结产物中 Li、Ni、Mn、Co 的含量分别为 7.0114%、20.0518%、18.6949%、20.1344%。

实施例 6

重复实施例 1 的步骤制备层状球形正极材料锂镍锰钴氧 S6，不同的是将混合物中的溶剂全部除干净后再进行一段烧结和二段烧结。用 IRIS Advantan 克 e 1000ICP-AES 型等离子体发射光谱仪测得二段烧结产物中 Li、Ni、Mn、Co 的含量分别为 7.0104%、20.0438%、18.6949%、20.1244%。

对比例 1

重复实施例 1 所示方法制备正极材料锂镍锰钴氧，不同的是直接将含有硝酸钴、硝酸锂、硝酸锰、硝酸镍和尿素的混合溶液进行一段烧结，得到 18.46 克固体颗粒 C1，收率仅为 63.8%。观察马福炉，发现炉壁四周都有飞溅出来的固体物质。用 IRIS Advantan 克 e 1000ICP-AES 型等离子体发射光谱仪测得固体颗粒 C1 中 Li、Ni、Mn、Co 的含量分别为 6.0114%、22.0518%、19.6949%、21.1344%。

性能测试

采用 BT-1000 型粉体综合特性测试仪测定上述实施例 1-6 和对比例 1 制得的锂镍锰钴氧正极材料的振实密度测试，测试结果如表 1 所示。

充放电测试：分别以上述实施例 1-6 及对比例 1 制得的正极材料锂镍锰钴氧 S1-6 和 C1 为正极，金属锂片为负极组装扣式电池，在 3.0-4.3 伏电位区间内进行 0.5C 倍率充放电测试，测定各材料的电化学性能，其中首次放电比容量和第 20 次循环放电比容量结果如下表 1 所示。

表1

样品	振实密度(克/立方厘米)	首次放电比容量(mAh/g)	第20次循环放电比容量(mAh/g)
S1	2.4	199	194
S2	2.3	195	189
S3	2.2	192	187
S4	2.2	191	184
S5	2.3	187	178
S6	2.3	197	190
C1	1.8	170	161

从上表1结果可以看出,用本发明提供的方法制得的锂镍锰钴氧正极材料具有较高的振实密度、首次放电比容量和循环性能,比一段烧结后研磨制得的锂镍锰钴氧正极材料的比容量有了明显的提高,而且简化了合成工序,降低了合成时间和成本。由于燃烧过程中不发生液体飞溅现象,因此产品的收率高、对设备的要求也降低了。因而本发明提供的方法比现有技术中锂镍锰钴氧的制备方法具有更广阔的工业化前景。

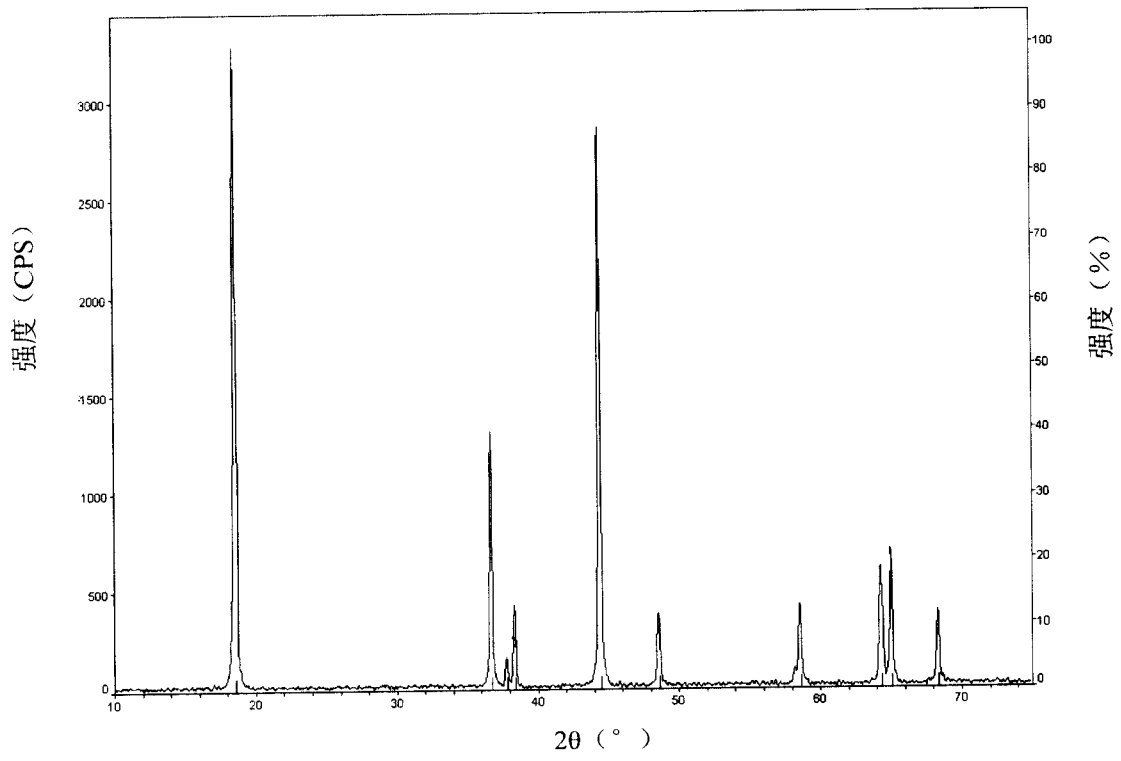


图 1

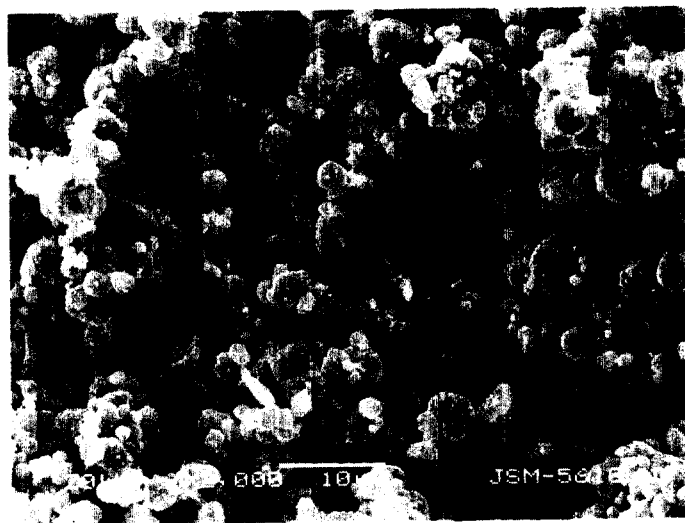


图 2

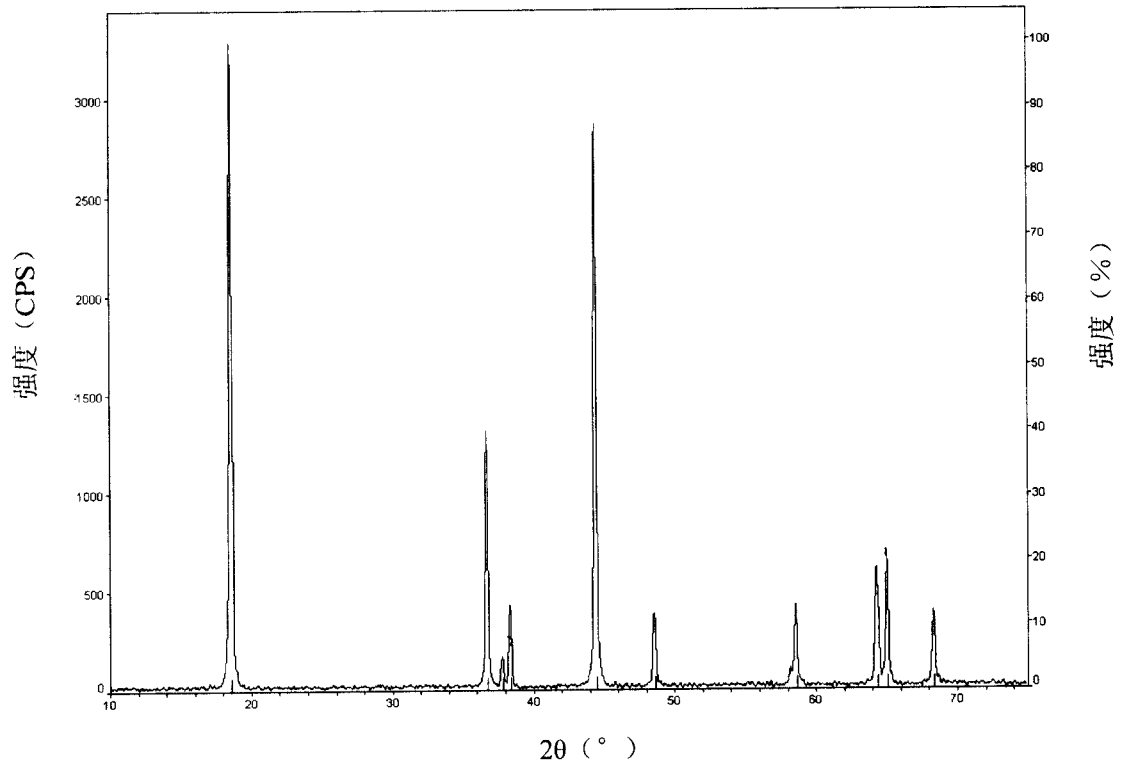


图 3

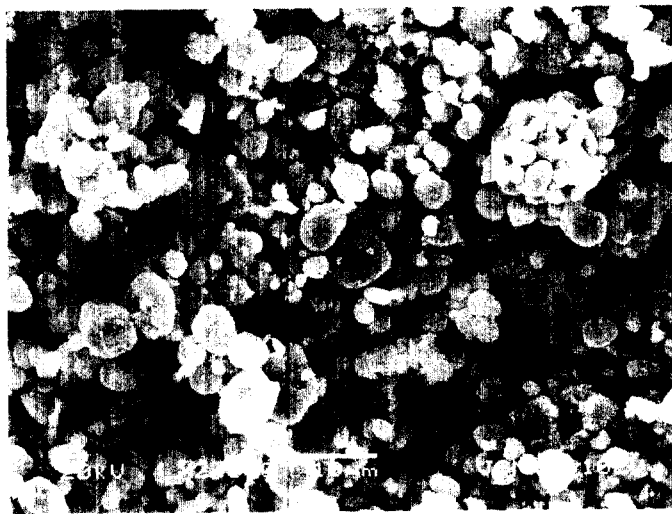


图 4

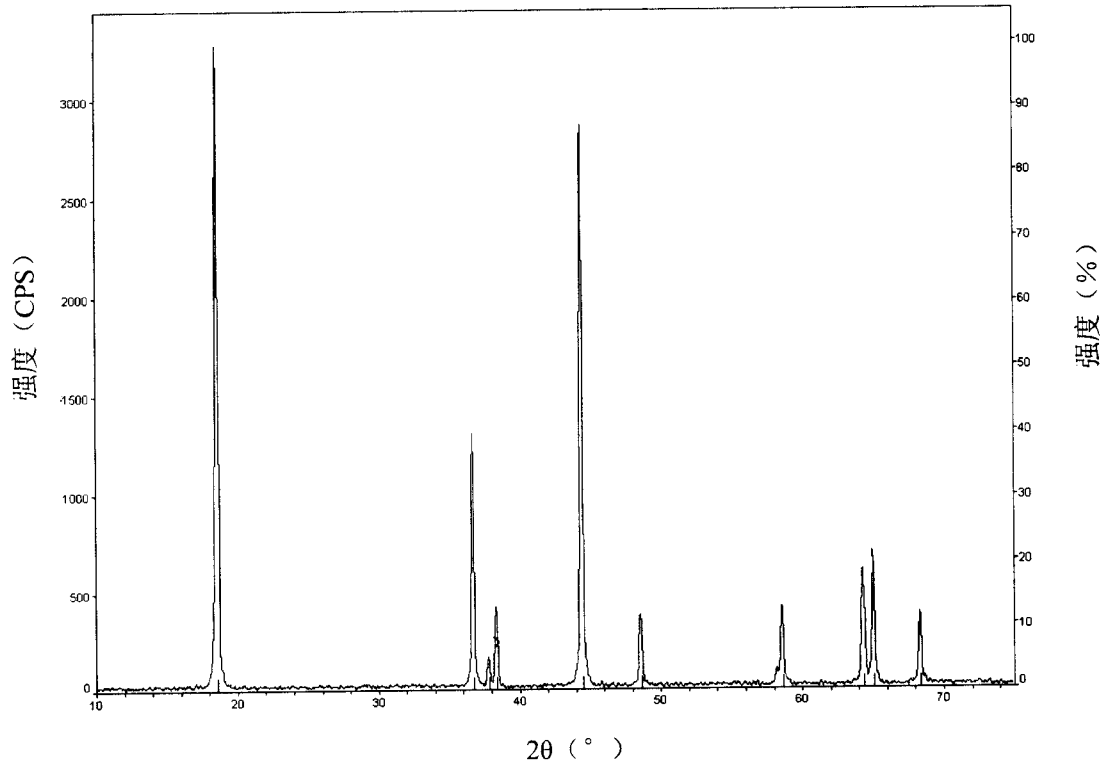


图 5

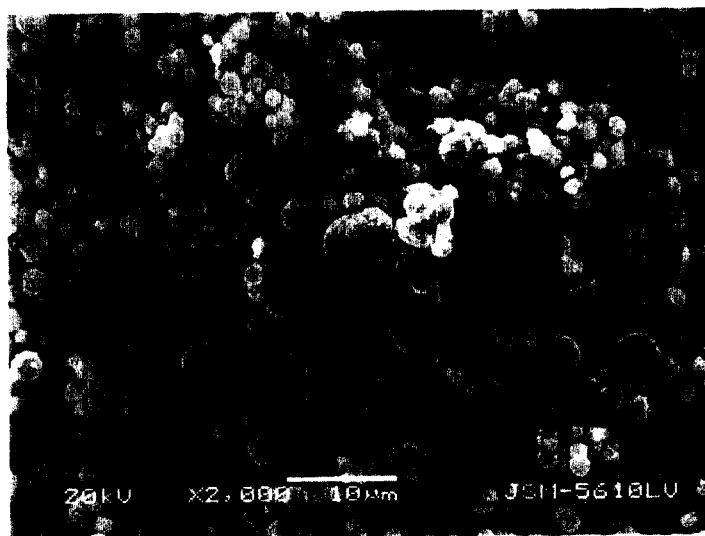


图 6

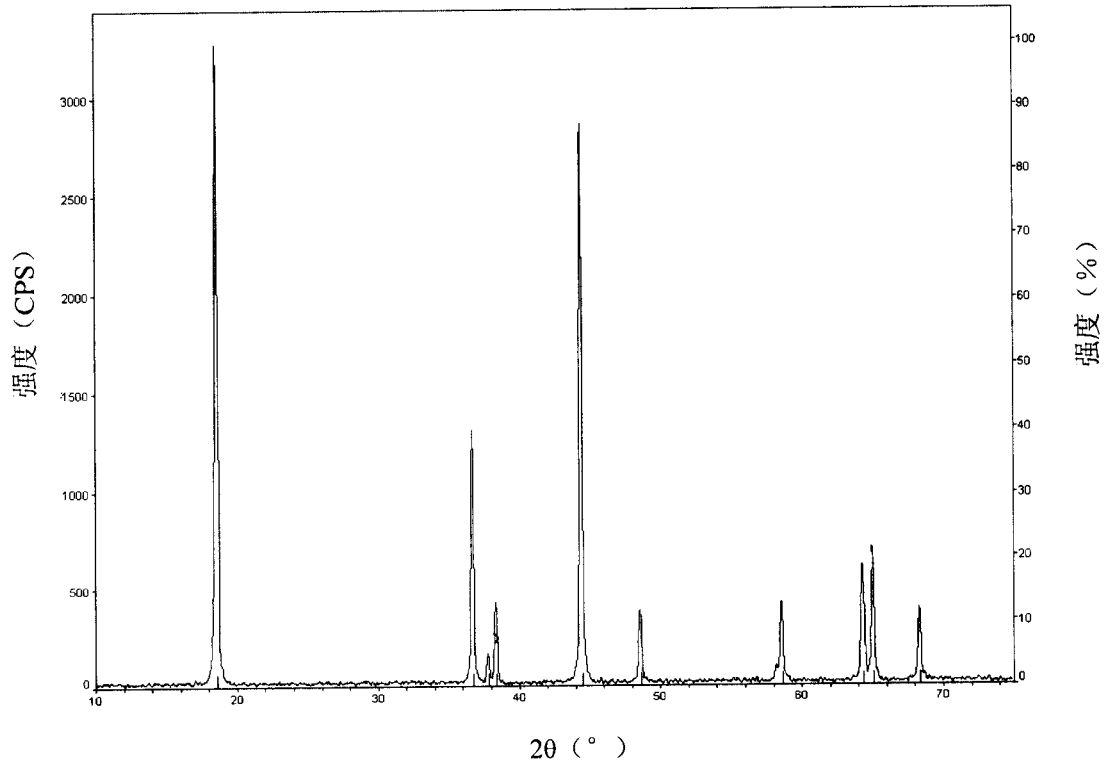


图 7

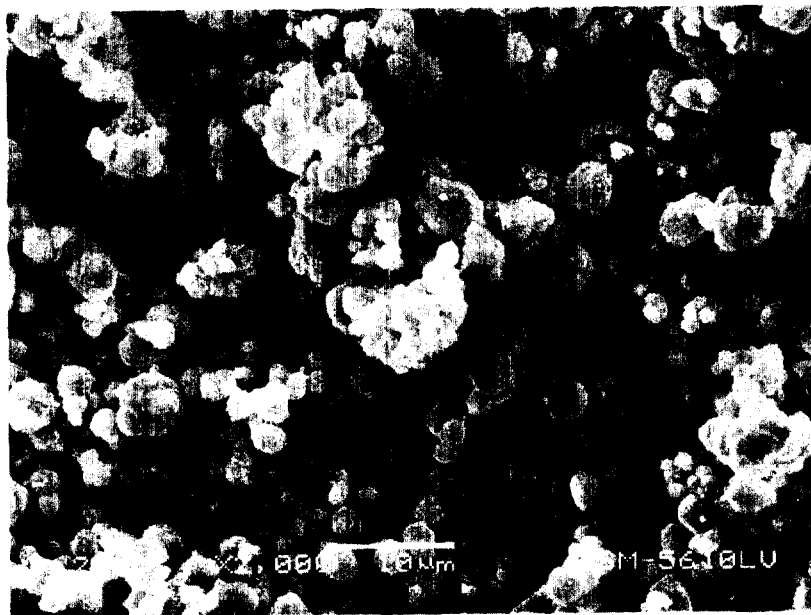


图 8