



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113078316 A

(43) 申请公布日 2021.07.06

(21) 申请号 202110310504.3

H01M 4/525 (2010.01)

(22) 申请日 2021.03.23

H01M 4/131 (2010.01)

(71) 申请人 电子科技大学

H01M 10/0525 (2010.01)

地址 611731 四川省成都市成华区建设北路二段四号

C01G 39/00 (2006.01)

C01G 45/12 (2006.01)

C01G 53/00 (2006.01)

(72) 发明人 王丽平 罗春 牛晓滨

(74) 专利代理机构 北京慧诚智道知识产权代理事务所(特殊普通合伙) 11539

代理人 李楠

(51) Int. Cl.

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

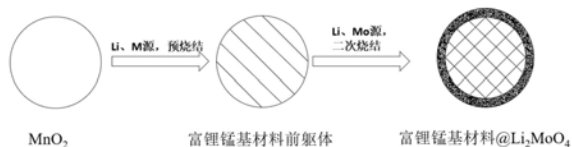
权利要求书2页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

钼酸锂包覆的富锂锰基正极材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及一种钼酸锂包覆的富锂锰基正极材料及其制备方法和应用。所述钼酸锂包覆的富锂锰基正极材料的结构包括：富锂锰基层状氧化物内核和Li2MoO4包覆层，并且所述富锂锰基层状氧化物内核和Li2MoO4包覆层之间存在Mo6+浓度梯度过渡层；所述过渡层中，Mo6+浓度由包覆层一侧向内核一侧逐渐递减，所述过渡层的厚度为0.1-10nm；所述Li2MoO4包覆富锂锰基层状氧化物正极材料的化学表达式为 xLi [Li0.33Mn0.67]O2 · (1-x) LiMO2@Li2MoO4, 0<x<1；其中，M至少包括Mn、Ni、Co、Al、Mg中的两种元素。



1. 一种 $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 包覆富锂锰基层状氧化物正极材料,其特征在于,所述 $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 包覆富锂锰基层状氧化物正极材料的结构包括:富锂锰基层状氧化物内核和 $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 包覆层,并且所述富锂锰基层状氧化物内核和 $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 包覆层之间存在 $\text{Mo}^{6+}$ 浓度梯度过渡层;所述过渡层中, $\text{Mo}^{6+}$ 浓度由包覆层一侧向内核一侧逐渐递减,所述过渡层的厚度为0.1-10nm;

所述 $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 包覆富锂锰基层状氧化物正极材料的化学表达式为 $x\text{Li}[\text{Li}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}]_2\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2 @ \text{Li}_2\text{MoO}_4$ ,  $0 < x < 1$ ;其中,M至少包括Mn、Ni、Co、Al、Mg中的两种元素。

2. 根据权利要求1所述的 $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 包覆富锂锰基层状氧化物正极材料,其特征在于,所述 $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 包覆层的厚度为2-50nm。

3. 根据权利要求1所述的 $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 包覆富锂锰基层状氧化物正极材料,其特征在于,所述 $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 包覆富锂锰基层状氧化物正极材料的形状为类球形,粒径大小为0.5-5 $\mu\text{m}$ 。

4. 根据权利要求1所述的 $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 包覆富锂锰基层状氧化物正极材料,其特征在于,所述 $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 包覆层的质量占所述 $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 包覆富锂锰基层状氧化物正极材料的质量分数为1%-10%。

5. 一种权利要求1-4任一所述的 $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 包覆富锂锰基层状氧化物正极材料的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括:

将锰盐溶于去离子水中配置锰源溶液A,再将可溶性碳酸盐溶于去离子水中配置沉淀剂溶液B,向溶液A中加入分散剂兼络合剂搅拌10-20min得到溶液C,将溶液B缓慢泵入溶液C,搅拌1-10小时,收集沉淀物并在空气中300-500 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧2-6小时,得到 $\text{MnO}_2$ 球;

将 $\text{MnO}_2$ 球与Ni源、Co源、Li源、Al源或者Mg源中的至少两种和球磨助剂一起球磨分散,然后蒸发溶剂后得到干燥粉末,将所得粉末在400-950 $^{\circ}\text{C}$ 预烧结得到富锂锰基材料前驱体;

再将富锂锰基材料前驱体与Mo源和Li源和球磨助剂一起球磨分散,再在400-950 $^{\circ}\text{C}$ 进行二次烧结,得到 $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 包覆富锂锰基层状氧化物正极材料。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所用的锰盐:可溶性碳酸盐的摩尔比为1:2-1:12;

所述锰盐为:草酸锰、硫酸锰、氯化锰、硝酸锰或乙酸锰中的一种或几种;

所述可溶性碳酸盐为:碳酸铵、碳酸氢铵、碳酸钠、碳酸氢钠或碳酸氢钾的一种或几种;

所述Li源包括:碳酸锂、氢氧化锂、草酸锂或醋酸锂的一种或几种。

所述Mo源、Ni源、Co源、Al源、Mg源分别为:Mo、Ni、Co、Al、Mg的硝酸盐、草酸盐、醋酸盐、硫酸盐或氧化物中的一种或几种。

7. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述球磨助剂具体为乙醇、水或丙酮的一种或几种;所述球磨分散具体为在球磨机中100-300r/min下球磨2-16小时。

8. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述分散剂兼络合剂包括:乙醇、乙二醇或异丙醇中的任意两种或者三种的组合;

所述分散剂兼络合剂的加入量为溶液总体积的0.1-0.01,或者为溶液总质量的0.1-0.01;

所述 $\text{MnO}_2$ 球是由一次颗粒组成的二次颗粒微球,粒径大小为0.5-5 $\mu\text{m}$ ;

所述预烧结和二次烧结均为两段式烧结,其中,第一段为400-550 $^{\circ}\text{C}$ ,保温4-7小时,第二阶段为750-950 $^{\circ}\text{C}$ ,保温8-16小时。

9. 一种锂电池正极,其特征在于,所述锂电池正极包括上述权利要求1-4任一所述的

$\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 包覆富锂锰基层状氧化物正极材料。

10. 一种锂离子电池,其特征在于,所述锂离子电池包括上述权利要求1-4任一所述的 $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 包覆富锂锰基层状氧化物正极材料,或者,包括上述权利要求9所述的锂电池正极。

## 钼酸锂包覆的富锂锰基正极材料及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及材料技术领域,尤其涉及一种钼酸锂包覆的富锂锰基正极材料及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 相比于传统二次电池,锂离子电池具有能量密度高、循环寿命长、安全性能好、污染小等特点,正好满足社会发展的需要。而在当前传统锂离子电池体系中,正极材料的充放电容量发挥几乎接近极限( $120-200\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ),随着动力电池市场的不断发展,这不能满足人们对更高能量密度锂离子电池的需求。而层状富锂锰基氧化物正极材料因为其高的能量密度( $>1000\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ )引起了市场的关注。

[0003] 富锂锰基正极材料 $y\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-y)\text{LiMO}_2$  ( $M=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, 0<y<1$ ),由 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 和 $\text{LiMO}_2$ 两种组分组成,具有较高的比容量( $>250\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )和高工作电压( $>4.5\text{V}$ ),因此具有大于 $1000\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的能量密度,此外还具有较好的环保性和低成本等特点。而由于它的高工作电压以及循环过程中的结构转变也带来了问题,例如,首次循环中不可逆容量大导致充放电效率低,容量衰减和电压降低,倍率性能差。这些极大的限制它的工业化应用。

[0004] 而通过对富锂锰基材料进行表面包覆,可以显著改善其首次库伦效率低,电压衰减和倍率性能低的问题。表面包覆是在活性材料颗粒表面与电解液之间形成一层或者几层物理隔离层。表面保护层可以保护晶格氧免于暴露在表面,避免不可逆的氧化以及氧脱出,同时还能减少颗粒表面与电解液的副反应,减少活性锂损失,提高循环效率,显著降低电压降。

[0005] 专利CN 109509874 A公开了一种三氧化钼包覆富锂锰基正极材料的制备方法。三氧化钼包覆富锂锰基正极材料包括富锂锰基材料 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 和包覆在富锂材料表面的 $\text{MoO}_3$ 层。合成方案为:将四水合钼酸铵溶于去水中,将富锂锰基正极材料溶于钼酸铵溶液中搅拌,通过缓慢滴加氨水,调节pH,加热搅拌至水分蒸发完毕,进行干燥,煅烧,得到不同质量分数 $\text{MoO}_3$ 包覆富锂锰基正极材料样品。该方法获得的氧化物包覆层虽然能提升循环稳定性,该方法会将降低材料的克容量以及能量密度。

[0006] 因此,需要开发一种结构稳定、循环性能优异的富锂锰基正极材料,同时弥补因非体相的包覆,降低电池比容量的不足。

### 发明内容

[0007] 本发明实施例提供了一种钼酸锂包覆的富锂锰基正极材料及其制备方法和应用,该正极材料结构稳定、动力学性能好、具有低的锰溶出率,充放电平台稳定,为富锂锰基材料的商业化应用提供了一条新的路径。

[0008] 第一方面,本发明实施例提供了一种 $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 包覆富锂锰基层状氧化物正极材料,所述 $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 包覆富锂锰基层状氧化物正极材料的结构包括:富锂锰基层状氧化物内核和 $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 包覆层,并且所述富锂锰基层状氧化物内核和 $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 包覆层之间存在 $\text{Mo}^{6+}$ 浓度梯度

过渡层;所述过渡层中, $\text{Mo}^{6+}$ 浓度由包覆层一侧向内核一侧逐渐递减,所述过渡层的厚度为0.1-10nm;

[0009] 所述 $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 包覆富锂锰基层状氧化物正极材料的化学表达式为 $x\text{Li}[\text{Li}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}]\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2 @ \text{Li}_2\text{MoO}_4$ ,  $0 < x < 1$ ;其中,M至少包括Mn、Ni、Co、Al、Mg中的两种元素。

[0010] 优选的,所述 $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 包覆层的厚度为2-50nm。

[0011] 优选的,所述 $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 包覆富锂锰基层状氧化物正极材料的形状为类球型,粒径大小为0.5-5 $\mu\text{m}$ 。

[0012] 优选的,所述 $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 包覆层的质量占所述 $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 包覆富锂锰基层状氧化物正极材料的质量分数为1%-10%。

[0013] 第二方面,本发明实施例提供了一种第一方面所述的 $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 包覆富锂锰基层状氧化物正极材料的制备方法,所述制备方法包括:

[0014] 将锰盐溶于去离子水中配置锰源溶液A,再将可溶性碳酸盐溶于去离子水中配置沉淀剂溶液B,向溶液A中加入分散剂兼络合剂搅拌10-20min得到溶液C,将溶液B缓慢泵入溶液C,搅拌1-10小时,收集沉淀物并在空气中300-500 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧2-6小时,得到 $\text{MnO}_2$ 球;

[0015] 将 $\text{MnO}_2$ 球与Ni源、Co源、Li源、Al源或者Mg源中的至少两种和球磨助剂一起球磨分散,然后蒸发溶剂后得到干燥粉末,将所得粉末在400-950 $^{\circ}\text{C}$ 预烧结得到富锂锰基材料前驱体;

[0016] 再将富锂锰基材料前驱体与Mo源和Li源和球磨助剂一起球磨分散,再在400-950 $^{\circ}\text{C}$ 进行二次烧结,得到 $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 包覆富锂锰基层状氧化物正极材料。

[0017] 优选的,所用的锰盐:可溶性碳酸盐的摩尔比为1:2-1:12;

[0018] 所述锰盐为:草酸锰、硫酸锰、氯化锰、硝酸锰或乙酸锰中的一种或几种;

[0019] 所述可溶性碳酸盐为:碳酸铵、碳酸氢铵、碳酸钠、碳酸氢钠或碳酸氢钾的一种或几种;

[0020] 所述Li源包括:碳酸锂、氢氧化锂、草酸锂或醋酸锂的一种或几种。

[0021] 所述Mo源、Ni源、Co源、Al源、Mg源分别为:Mo、Ni、Co、Al、Mg的硝酸盐、草酸盐、醋酸盐、硫酸盐或氧化物中的一种或几种。

[0022] 优选的,所述球磨助剂具体为乙醇、水或丙酮的一种或几种;所述球磨分散具体为在球磨机中100-300r/min下球磨2-16小时。

[0023] 优选的,所述分散剂兼络合剂包括:乙醇、乙二醇或异丙醇中的任意两种或者三种的组合;

[0024] 所述分散剂兼络合剂的加入量为溶液总体积的0.1-0.01,或者为溶液总质量的0.1-0.01;

[0025] 所述 $\text{MnO}_2$ 球是由一次颗粒组成的二次颗粒微球,粒径大小为0.5-5 $\mu\text{m}$ ;

[0026] 所述预烧结和二次烧结均为两段式烧结,其中,第一段为400-550 $^{\circ}\text{C}$ ,保温4-7小时,第二阶段为750-950 $^{\circ}\text{C}$ ,保温8-16小时。

[0027] 第三方面,本发明实施例提供了一种锂电池正极,所述锂电池正极包括上述第一方面所述的 $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 包覆富锂锰基层状氧化物正极材料。

[0028] 第四方面,本发明实施例提供了一种锂电池,所述锂电池正极包括上述第一方面所述的 $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 包覆富锂锰基层状氧化物正极材料,或者,包括上述第三方面所述的锂电池

正极。

[0029] 本发明实施例提供的 $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 包覆富锂锰基层状氧化物正极材料,通过二次煅烧的方式在富锂锰基材料颗粒表面形成均匀的钼酸锂包覆层,物理阻隔了富锰材料与电解液的接触,减少活性材料与电解液的副反应和活化过程中的氧析出,进而抑制了 $\text{Mn}^{3+}$ 的溶解和电压降。同时,钼酸锂具有电化学活性,避免了因形成包覆层而带来容量损失,并且由于 $\text{Mo}^{6+}$ 过渡层的存在,还能抑制富锂锰基层状材料的阳离子混排,在提升循环性能的同时提升倍率性能。采用与现有技术相比,本发明的正极材料采用溶液辅助的低速球磨混料方式制备,增加原料的均匀度且易于工业化大面积生产。

### 附图说明

[0030] 下面通过附图和实施例,对本发明实施例的技术方案做进一步详细描述。

[0031] 图1为本发明实施例提供的一种 $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 包覆富锂锰基层状氧化物正极材料的制备方法流程图;

[0032] 图2为本发明实施例提供的 $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 包覆富锂锰基层状氧化物正极材料的制备过程中材料结构示意图;

[0033] 图3为本发明实施例提供的 $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 包覆富锂锰基层状氧化物正极材料电池比容量循环对比图;

[0034] 图4为本发明实施例1与对比例1提供的 $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 包覆富锂锰基层状氧化物正极材料的X射线衍射(XRD)图。

### 具体实施方式

[0035] 下面通过附图和具体的实施例,对本发明进行进一步的说明,但应当理解为这些实施例仅仅是用于更详细说明之用,而不应理解为用以任何形式限制本发明,即并不意在限制本发明的保护范围。

[0036] 本发明的提供了一种 $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 包覆富锂锰基层状氧化物正极材料, $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 包覆富锂锰基层状氧化物正极材料的结构包括:富锂锰基层状氧化物内核和钼酸锂( $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ )包覆层,并且富锂锰基层状氧化物内核和 $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 包覆层之间存在 $\text{Mo}^{6+}$ 浓度梯度过渡层;过渡层中, $\text{Mo}^{6+}$ 浓度由包覆层一侧向内核一侧逐渐递减,过渡层的厚度为0.1-10nm; $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 包覆层的厚度为2-50nm。

[0037]  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 包覆富锂锰基层状氧化物正极材料的化学表达式为 $x\text{Li}[\text{Li}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}]_2\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2 @ \text{Li}_2\text{MoO}_4$ ,  $0 < x < 1$ ;其中,M至少包括Mn、Ni、Co、Al、Mg中的两种元素。

[0038]  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 包覆层的质量占所述 $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 包覆富锂锰基层状氧化物正极材料的质量分数为1%-10%。

[0039]  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 包覆富锂锰基层状氧化物正极材料的形状为类球型,粒径大小为0.5-5 $\mu\text{m}$ 。

[0040] 本发明的 $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 包覆富锂锰基层状氧化物正极材料可以通过如下方法制备得到,具体步骤如图1所示,包括:

[0041] 步骤110,将锰盐溶于去离子水中配置锰源溶液A,再将可溶性碳酸盐溶于去离子水中配置沉淀剂溶液B,向溶液A中加入分散剂兼络合剂搅拌10-20min得到溶液C,将溶液B缓慢泵入溶液C,搅拌1-10小时,收集沉淀物并在空气中300-500 $^\circ\text{C}$ 煅烧2-6小时,得到 $\text{MnO}_2$

球。

[0042] 具体的,所用的锰盐:可溶性碳酸盐的摩尔比为1:2-1:12;

[0043] 锰盐为:草酸锰、硫酸锰、氯化锰、硝酸锰或乙酸锰中的一种或几种;

[0044] 可溶性碳酸盐为:碳酸铵、碳酸氢铵、碳酸钠、碳酸氢钠或碳酸氢钾的一种或几种。

[0045] 分散剂兼络合剂包括:乙醇、乙二醇或异丙醇中的任意两种或者三种的组合;分散剂兼络合剂的加入量为溶液总体积的0.1-0.01,或者为溶液总质量的0.1-0.01。

[0046]  $MnO_2$ 球是由一次颗粒组成的二次颗粒微球,粒径大小为0.5-5 $\mu m$ 。

[0047] 步骤120,将 $MnO_2$ 球与Ni源、Co源、Li源、Al源或者Mg源中的至少两种和球磨助剂一起球磨分散,然后蒸发溶剂后得到干燥粉末,将所得粉末在400-950 $^{\circ}C$ 预烧结得到富锂锰基材料前驱体;

[0048] 具体的,Li源包括:碳酸锂、氢氧化锂、草酸锂或醋酸锂的一种或几种。

[0049] Ni源、Co源、Al源、Mg源分别为:Mo、Ni、Co、Al、Mg的硝酸盐、草酸盐、醋酸盐、硫酸盐或氧化物中的一种或几种。

[0050] 球磨助剂具体为乙醇、水或丙酮的一种或几种;球磨分散具体为在球磨机中100-300r/min下球磨2-16小时。

[0051] 预烧结为两段式烧结,其中,第一段为400-550 $^{\circ}C$ ,保温4-7小时,第二阶段为750-950 $^{\circ}C$ ,保温8-16小时。

[0052] 步骤130,再将富锂锰基材料前驱体与Mo源和Li源和球磨助剂一起球磨分散,再在400-950 $^{\circ}C$ 进行二次烧结,得到 $Li_2MoO_4$ 包覆富锂锰基层状氧化物正极材料。

[0053] 具体的,Mo源包括:Mo的硝酸盐、草酸盐、醋酸盐、硫酸盐或氧化物中的一种或几种。

[0054] 二次烧结为两段式烧结,第一段为400-550 $^{\circ}C$ ,保温4-7小时,第二阶段为750-950 $^{\circ}C$ ,保温8-16小时。

[0055] 图2为本发明实施例提供的 $Li_2MoO_4$ 包覆富锂锰基层状氧化物正极材料的制备过程中材料结构示意图,所示材料结构分别对应上述步骤110、120和130完成后的状态。

[0056] 本发明通过上述方法获得的 $Li_2MoO_4$ 包覆富锂锰基层状氧化物正极材料,可以用于锂电池正极,以及作为正极材料用于锂离子电池中。

[0057] 本发明所采用的 $Li_2MoO_4$ 包覆富锂锰基层状氧化物正极材料的制备方法,采用溶液辅助的低速球磨混料方式制备,增加原料的均匀度且易于工业化大面积生产。通过二次煅烧的方式在富锂锰基材料颗粒表面形成均匀的钼酸锂包覆层,物理阻隔了富锰材料与电解液的接触,减少活性材料与电解液的副反应和活化过程中的氧析出,进而抑制了 $Mn^{3+}$ 的溶解和电压降。同时,钼酸锂具有电化学活性,避免了因形成包覆层而带来容量损失,并且由于 $Mo^{6+}$ 过渡层的存在,还能抑制富锂锰基层状材料的阳离子混排,在提升循环性能的同时提升倍率性能。

[0058] 为更好的理解本发明提供的技术方案,下述以多个具体实例分别说明应用本发明上述实施例提供的几种方法制备 $Li_2MoO_4$ 包覆富锂锰基层状氧化物正极材料的具体过程,及其特性。

[0059] 实施例1

[0060] 步骤1,将0.012mol的 $MnSO_4$ 溶于840ml水中得到A液,将0.12mol的 $NH_4HCO_3$ 溶于

840ml水中得到B液;将168ml乙醇加入到A液中,搅拌20min,得到C溶液;将B液缓慢泵入C液中搅拌2小时后,收集灰黑色沉淀,并在空气中300℃煅烧2小时,得到 $MnO_2$ 球。

[0061] 步骤2,按照摩尔比0.54:0.13:0.13:1.2将 $MnO_2$ 、硝酸镍、硝酸钴、氢氧化锂加入到乙醇和水(v:v=1:1)的混合液中,以转速250r/min进行球磨混料12小时,然后蒸干溶剂后进行预烧,预烧为先在450℃下保温6小时,再升温至750℃保温10小时。预烧后得到黑色富锂锰基前躯体粉末。

[0062] 步骤3,按照理论钼酸锂质量占比富锂锰基材料基体的1%的比例配置钼酸铵、氢氧化锂、富锂锰基前躯体粉末,然后加入到乙醇中,在转速300r/min进行球磨混料16小时,蒸干溶剂后进行二次烧结,二次烧结为先在550℃保温4小时,再升温至850℃保温12小时,冷却后即得黑色钼酸锂包覆的高性能富锂锰基正极材料 $Li_{1.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54}O_2@Li_2MoO_4$ ,相组成为 $0.6Li[Li_{0.33}Mn_{0.66}]O_2 \cdot 0.4LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2@Li_2MoO_4$ 。

[0063] 步骤4,将双导电层包覆的富锂锰基正极材料、Super P碳黑和聚偏氟乙烯(PVDF)以质量比8:1:1的比例分散在N甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂中,混合均匀研磨成浆料,将浆料涂布在铝箔上,再转移到80℃真空干燥箱真空干燥12小时,用裁片机裁成所需极片大小,用作正极,用金属锂作负极,以1MLiPF<sub>6</sub>与碳酸乙烯酯(EC)/碳酸二甲酯(DMC)(v:v=1:1)混合配成电解液,用聚丙烯(PP)隔膜在水和氧含量均低于1ppm的Ar气氛手套箱中,组装成锂离子电池。测试电流30mA/g,电池充放电窗口2-4.8V。电化学循环如图1所示。

[0064] 为更好的说明本发明的效果,以 $Li_{1.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54}O_2$ 作为正极材料,按照步骤4相同的方法组装成对比所用的锂离子电池,作为对比例1,并按照同样方法进行测试,用于与各实施例进行对比。

[0065] 图3为本发明实施例提供的 $Li_2MoO_4$ 包覆富锂锰基层状氧化物正极材料电池比容量循环对比图;通过对比可知,通过 $Li_2MoO_4$ 包覆将首次放电比容量提升了6%,达到了263mAh/g,循环保持率从65%提升到了85%。

[0066] 实施例2

[0067] 步骤1,将0.006mol的 $MnSO_4$ 溶于420ml水中得到A液,将0.06mol的 $NH_4HCO_3$ 溶于420ml水中得到B液;将84ml乙醇加入到A液中,搅拌40min,得到C溶液。将B液缓慢泵入C液中搅拌4小时后,收集沉淀物并在空气中400℃煅烧3小时,得到 $MnO_2$ 球。

[0068] 步骤2,按照摩尔比0.52:0.2:0.08:1.2将 $MnO_2$ 、草酸镍、醋酸钴、氢氧化锂加入到乙醇和水(v:v=2:1)混合液中,在转速270r/min进行球磨混料14小时,然后蒸干溶剂进行预烧,预烧为先在450℃下保温4小时,再升温至750℃保温8小时,预烧后得到黑色富锂锰基前躯体粉末。

[0069] 步骤3,按照理论钼酸锂质量占比富锂锰基材料基体的2%的比例配置钼酸铵、氢氧化锂、富锂锰基前躯体粉末,然后加入到乙醇中,在转速280r/min进行球磨混料20小时,蒸干溶剂后进行二次烧结,二次烧结为先在550℃保温6小时,再升温至850℃保温16小时,冷却后即得黑色钼酸锂包覆的高性能富锂锰基正极材料 $Li_{1.2}Ni_{0.2}Co_{0.08}Mn_{0.52}O_2@Li_2MoO_4$ ,相组成为 $0.6Li[Li_{0.33}Mn_{0.66}]O_2 \cdot 0.4LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2@Li_2MoO_4$ 。

[0070] 实施例3

[0071] 步骤1,将0.012mol的 $MnSO_4$ 溶于420ml水中得到A液,将0.06mol的 $NaHCO_3$ 溶于420ml水中得到B液,将84ml乙醇加入到A液中,搅拌60min,得到C溶液。将B液缓慢泵入C液中搅拌6



小时后,收集沉淀物并在空气中450℃煅烧6小时得到 $MnO_2$ 球。

[0072] 步骤2,按照摩尔比0.6:0.2:1.2将 $MnO_2$ 、醋酸镍、氢氧化锂加入到乙醇和水(v:v=1:2)混合液中,在转速240r/min进行球磨混料16小时,然后蒸干溶剂进行预烧,预烧为先在450℃保温3小时,再升温至750℃保温6小时,预烧后得到黑色富锂锰基前躯体粉末。

[0073] 步骤3,按照理论钼酸锂质量占比富锂锰基材料基体的3%配置三氧化钼、氢氧化锂、富锂锰基前躯体粉末,然后加入到乙醇中,在转速260r/min进行球磨混料24小时,蒸干溶剂后进行二次烧结,二次烧结为先在500℃保温6小时,再升温至900℃保温8小时,冷却后即得黑色钼酸锂包覆的高性能富锂锰基正极材料 $Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2@Li_2MoO_4$ ,相组成为 $0.6Li[Li_{0.33}Mn_{0.66}]O_2 \cdot 0.4LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2@Li_2MoO_4$ 。

[0074] 对实施例3和对比例1进行XRD测试,并与标准进行对比。XRD样品制作为:将少许制备所得正极材料置于石英样品台上,用玻璃片压平,在布鲁克台式X射线衍射仪 $D_2$ 上测试,测试角度范围10-80°。本实施例3的钼酸锂包覆的富锂锰基正极材料及对比例1的所制备的富锂锰基正极材料的XRD曲线图如图4所示。

[0075] 实施例3以及对比例1样品的XRD显示均为基于R3m和C2/m空群的层状相,实施例没有因为 $LiMoO_4$ 包覆引入其他杂相,而经包覆后 $Li_2MnO_3$ 的峰形更尖锐,表明包覆有助于富锂相结晶度的提升。

[0076] 实施例4

[0077] 步骤1,将0.024mol的 $MnCl_2$ 溶于840ml水中得到A液,将0.12mol的 $NaHCO_3$ 溶于840ml水中得到B液;将168ml乙醇加入到A液中,搅拌60min,得到C溶液。将B液缓慢泵入C液中搅拌6小时后,收集沉淀物并在空气中350℃煅烧4小时得到 $MnO_2$ 球。

[0078] 步骤2,按照摩尔比0.58:0.085:0.85:1.25将 $MnO_2$ 、醋酸镍、硝酸钴、氢氧化锂加入到乙醇和水(v:v=4:1)混合液中,在转速280r/min进行球磨混料10小时,然后蒸干溶剂后进行预烧,预烧为先在450℃下保温6小时,再升温至750℃保温10小时。预烧后得到黑色富锂锰基前躯体粉末。

[0079] 步骤3,按照理论钼酸锂质量占比富锂锰基材料基体的4%的比例配置三氧化钼、氢氧化锂、富锂锰基前躯体粉末,然后加入到乙醇中,在转速280r/min进行球磨混料24小时,然后蒸干溶剂后进行二次烧结,二次烧结为先在500℃保温8小时,900℃保温20小时,冷却后即得黑色钼酸锂包覆的高性能富锂锰基正极材料 $Li_{1.25}Ni_{0.085}Co_{0.085}Mn_{0.58}O_2@Li_2MoO_4$ ,相组成为 $0.75Li[Li_{0.33}Mn_{0.66}]O_2 \cdot 0.25LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2@Li_2MoO_4$ 。

[0080] 以上所述的具体实施方式,对本发明的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明,所应理解的是,以上所述仅为本发明的具体实施方式而已,并不用于限定本发明的保护范围,凡在本发明的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

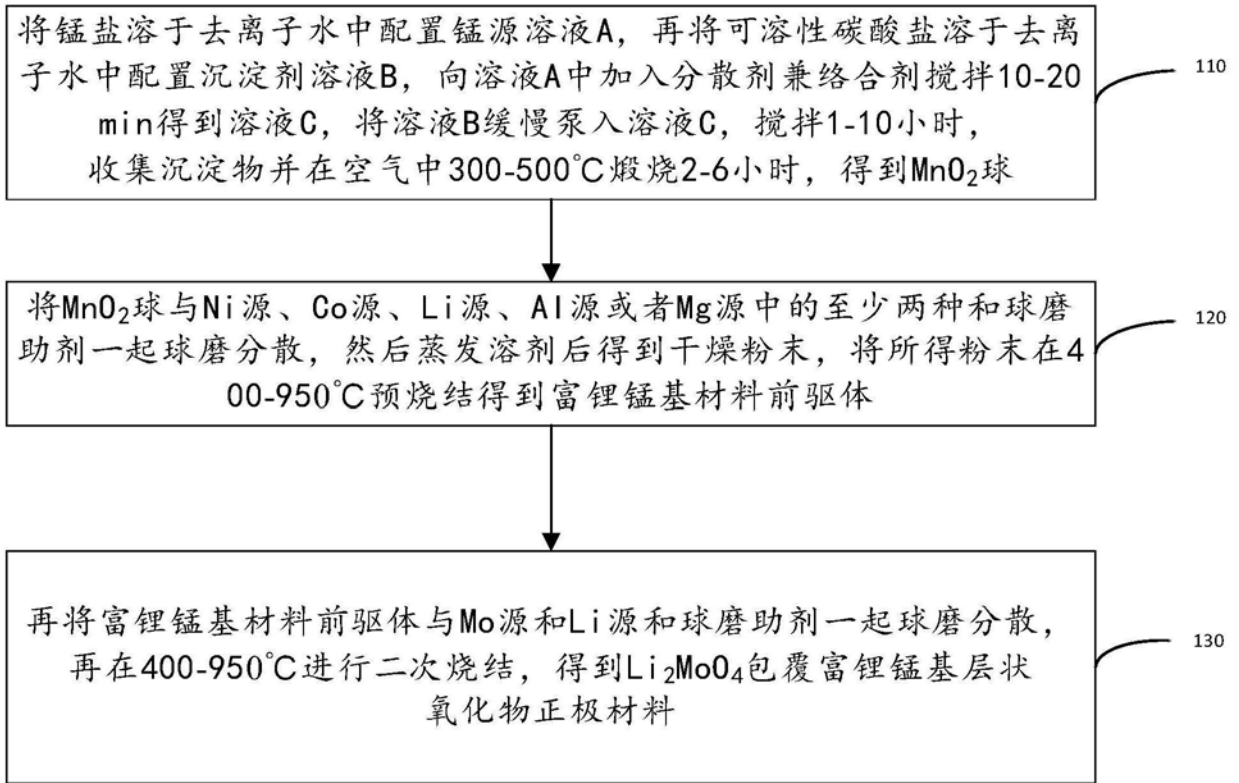


图1

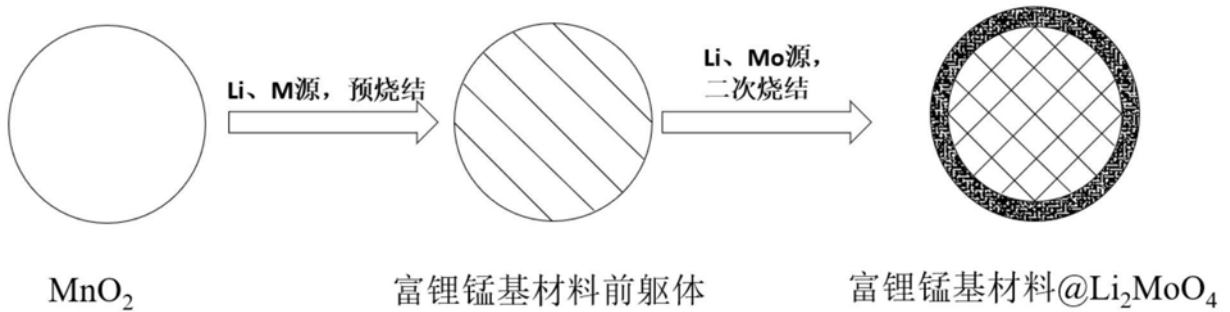


图2

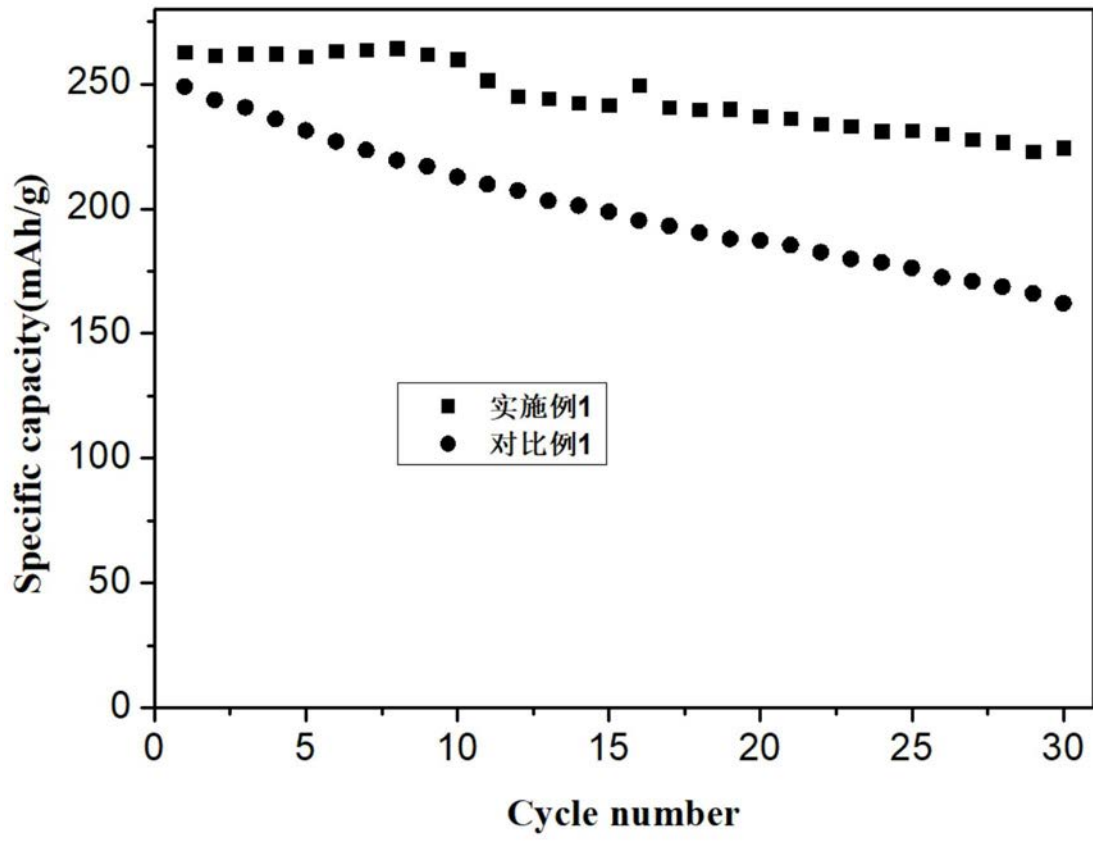


图3

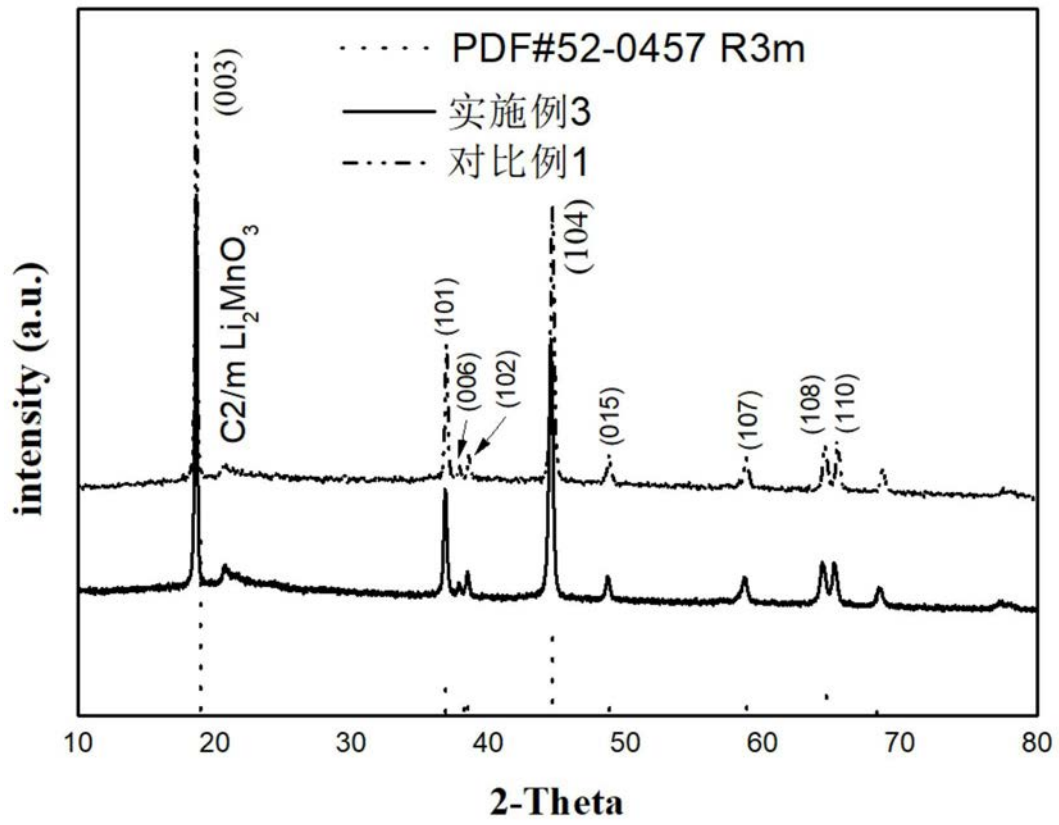


图4