



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101447566 B

(45) 授权公告日 2010.08.11

(21) 申请号 200810241909.0

(22) 申请日 2008.12.29

(73) 专利权人 清华大学深圳研究生院

地址 518055 广东省深圳市南山区西丽大学
城清华大学深圳研究生院

(72) 发明人 赵世玺 冯玉川 南策文 刘华丽

(74) 专利代理机构 深圳市汇力通专利商标代理
有限公司 44257

代理人 王锁林

(51) Int. Cl.

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/48 (2006.01)

H01M 4/58 (2006.01)

审查员 刘永欣

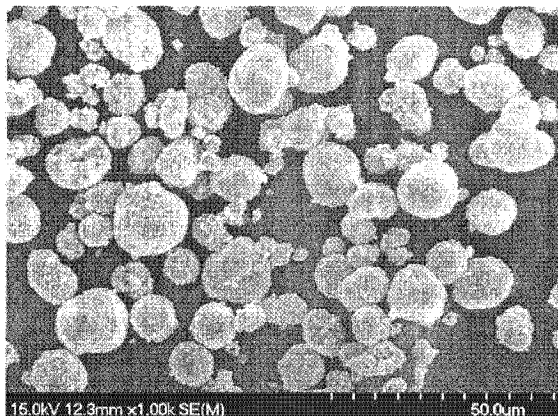
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 4 页

(54) 发明名称

层状-尖晶石共生结构锂离子电池正极材料及制备方法

(57) 摘要

一种层状-尖晶石共生结构锂离子电池正极材料的制备方法,包括步骤:a、用化学共沉淀法合成尖晶石结构锰酸锂的前驱体 $Mn(OH)_2$ 颗粒;b、以步骤 a 形成的 $Mn(OH)_2$ 颗粒为成核剂,用化学共沉淀法合成 $(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})(OH)_2$ 颗粒,在该过程中,步骤 a 形成的 $Mn(OH)_2$ 颗粒逐步被所述 $(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})(OH)_2$ 颗粒包裹;c、洗去沉淀物中的碱金属离子和酸根离子,干燥;d、将步骤 c 制得的镍钴锰混合氢氧化物颗粒与锂化合物混合均匀,经煅烧,冷却制得。本方法可以大幅度提高所制镍钴锰三元体系正极材料中锰的含量,并保持所得到的正极材料具有较高的容量和循环性能,能有效降低成本。



1. 一种层状 - 尖晶石共生结构锂离子电池正极材料的制备方法,其特征是包括以下步骤:

a、用化学沉淀法合成尖晶石结构锰酸锂的前驱体 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 颗粒;

b、以步骤 a 形成的 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 颗粒为成核剂,用化学共沉淀法合成镍钴锰三元材料前驱体 $(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})(\text{OH})_2$ 颗粒,在三元材料前驱体沉淀过程中,步骤 a 形成的 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 颗粒逐步被所述 $(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})(\text{OH})_2$ 颗粒包裹;

c、将反应溶液泻出,陈化,洗涤去除沉淀物中的杂质,干燥,得到具有壳核结构特征的镍钴锰混合氢氧化物球形颗粒;

d、将步骤 c 制得的镍钴锰混合氢氧化物颗粒与锂化合物混合均匀,经 850-900℃ 煅烧 10-14 小时,冷却,破碎分级即得到具有层状 - 尖晶石共生结构的锂离子电池正极材料。

2. 一种层状 - 尖晶石共生结构锂离子电池正极材料的制备方法,其特征是包括以下步骤:

a、在 N_2 气氛下同时向反应釜中滴加锰盐溶液、沉淀剂和络合剂,同时以 800-1000 转 / 分钟搅拌,保持反应温度 45-60℃,调节加料速度保持反应体系的 pH 值在 10 以上,沉淀反应完成后,继续搅拌 5-10 小时,制得 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 颗粒;

b、然后在 N_2 气氛下同时向所述反应釜中滴加含有镍、钴、锰的三元混合溶液、沉淀剂和络合剂,同时以 800-1000 转 / 分钟搅拌,保持反应温度 45-60℃,调节加料速度保持反应体系的 pH 值在 10-11 之间,沉淀反应形成的 $(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})(\text{OH})_2$ 颗粒附着在步骤 a 形成的 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 颗粒表面,反应完成以后,继续搅拌 8-10 小时,促使二次共沉淀镍钴锰氢氧化物的生长,最终形成具有壳核结构的氢氧化物前驱体;

c、将反应溶液泻出,陈化,洗涤去除沉淀物中的杂质,干燥,得到具有壳核结构特征的镍钴锰混合氢氧化物球形颗粒;

d、将步骤 c 制得的镍钴锰混合氢氧化物颗粒与锂化合物混合均匀,经 850-900℃ 煅烧 10-12 小时,冷却,破碎分级即得到具有层状 - 尖晶石共生结构的锂离子电池正极材料。

3. 如权利要求 2 所述的制备方法,其特征是:步骤 a 中,在加入反应物前先在反应釜中加入去离子水作为反应底液,并使反应底液的 pH 值在 10 以上。

4. 如权利要求 2 或 3 所述的制备方法,其特征是:所述锰盐溶液是浓度为 2mol/L 的 MnSO_4 溶液或 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,沉淀剂是浓度为 2mol/L 的 NaOH 溶液或 KOH 溶液,络合剂是浓度为 0.36-0.48mol/L 的氨水,所述三元混合溶液中镍、钴、锰的总含量为 2mol/L,所述锂化合物为碳酸锂、氢氧化锂或硝酸锂。

5. 如权利要求 2 或 3 所述的制备方法,其特征是:在步骤 d 中,镍钴锰混合氢氧化物与锂化合物的摩尔数之比按公式 $n_{\text{Li}} : n_{\text{M}(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})} = (0.65 \sim 0.8 + \delta) : 1$ 确定,其中, δ 为 0.05 ~ 0.1。

6. 如权利要求 4 所述的制备方法,其特征是:在步骤 d 中,镍钴锰混合氢氧化物与锂化合物的摩尔数之比按公式 $n_{\text{Li}} : n_{\text{M}(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})} = (0.65 \sim 0.8 + \delta) : 1$ 确定,其中, δ 为 0.05 ~ 0.1。

7. 一种镍钴锰混合氢氧化物的制备方法,其特征是包括以下步骤:

a、在 N_2 气氛下同时向反应釜中滴加锰盐溶液、沉淀剂和络合剂,同时以 800-1000 转 / 分钟搅拌,保持反应温度 45-60℃,调节加料速度保持反应体系的 pH 值在 10 以上,沉淀反应

完成后,继续搅拌 5-10 小时,制得 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 颗粒;

b、在 N_2 气氛下同时向所述反应釜中滴加含有镍、钴、锰的三元混合溶液、沉淀剂和络合剂,同时以 800-1000 转 / 分钟搅拌,保持反应温度 45-60 $^\circ\text{C}$,调节加料速度保持反应体系的 pH 值在 10 ~ 11 之间,沉淀反应形成的 $(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})(\text{OH})_2$ 颗粒附着在步骤 a 形成的 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 颗粒表面,反应完成以后,继续搅拌 8-10 小时;

c、将反应溶液泻出,陈化,洗涤去除沉淀物中的杂质,干燥,得到具有壳核结构特征的镍钴锰混合氢氧化物颗粒。

8. 如权利要求 7 所述的制备方法,其特征是:步骤 a 中,在加入反应物前先在反应釜中加入去离子水作为反应底液,并使反应底液的 pH 值在 10 以上。

9. 如权利要求 7 或 8 所述的制备方法,其特征是:所述锰盐溶液是浓度为 2mol/L 的 MnSO_4 溶液或 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,沉淀剂是浓度为 2mol/L 的 NaOH 溶液或 KOH 溶液,络合剂是浓度为 0.36-0.48mol/L 的氨水,所述三元混合溶液中镍、钴、锰的总含量为 2mol/L。

10. 一种锂离子电池正极材料,其特征是:该材料为锂镍钴锰多元金属氧化物,其化学式为 $(1-x)[\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2]-x[\text{LiMn}_2\text{O}_4]$,其中 x 为 0.2 ~ 0.6,其微观结构为层状和尖晶石共生结构,尖晶石结构的锰酸锂颗粒被具有层状结构的镍钴锰三元正极材料颗粒包裹。

层状 - 尖晶石共生结构锂离子电池正极材料及制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种新型锂离子电池正极材料,特别是锂镍钴锰氧化物材料,属于储能材料领域。

背景技术

[0002] 钴酸锂材料作为第一代商品化的锂离子电池正极材料,具有制备工艺简单,材料的结构稳定、能量密度高,循环性能好,电压平台较高且比较稳定等诸多优点,是目前最成熟的正极材料,在短时间内,特别是在通讯电池领域还无法完全被其它体系材料取代。但是钴资源紧缺、材料价格昂贵、安全性差等缺陷使得必须开发相应的替代材料。

[0003] 现在取代钴酸锂材料有两个方向,一是在动力电池领域,锰酸锂和磷酸铁锂是最有希望的材料,二是在通讯电池领域,镍钴锂和镍钴锰锂三元材料是最有希望代替钴酸锂的正极材料。

[0004] 锰酸锂材料是除钴酸锂外最早研究的正极材料,通过多年的研究,材料的性能得到较大的改善。其较高的安全性,低廉的价格,使其在动力电池领域有广阔的应用前景;但是其较低的比容量,较差的循环性能,特别是高温循环性能使得其应用受到了较大的限制,虽然通过最近几年的研究,循环性能得到一定的改善,但是高温循环性能还没有得到很好的解决,推迟了其大规模商业化的步伐。层状结构的锂锰氧化物由于结构的不稳定性制备十分困难,而且即使采用复杂的手段制备出层状结构的锂锰氧化物,在电化学循环过程中仍然会发生层状结构向尖晶石结构的转化。

[0005] 目前同样具有层状结构的镍钴锰三元材料在结构稳定性和容量即循环性能方面具有和钴酸锂相当的特性,但锰含量一般在 30%左右,这对进一步降低钴、镍含量,大幅度降低成本和解决钴资源匮乏的目标还有很大的差距。而且随着锂离子电池用量快速增加,用于电池产业的钴的需求量也随之迅猛增加,导致原材料价格的成倍增长。

[0006] 锰酸锂和磷酸铁锂原材料来源丰富,但容量较低,在小型电池领域仍然无法取代含钴正极材料。目前只发现将层状结构正极材料与一定比例的锂锰尖晶石结构正极材料通过机械混合的方法用于锂离子电池的研究。尚未发现直接合成出具有层状 - 尖晶石共生结构锂离子电池正极材料的论文或专利。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种层状 - 尖晶石共生结构锂离子电池正极材料的制备方法,制造出循环性能和容量与目前的 LiCoO_2 相当,而 Co 和 Ni 含量较低的锂离子电池正极材料,以降低锂离子电池正极材料的成本,解决钴资源匮乏、材料价格昂贵的问题。为此,本发明还提供了一种采用两次化学共沉淀法制备具有壳核结构的镍钴锰混合氢氧化物的方法。

[0008] 为达上述目的,我们结合层状结构 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 和尖晶石结构 LiMn_2O_4 的结构和性能特点,采用两次沉淀工艺,发明了具有层状 - 尖晶石结构共生的高锰体系锂离子

电池正极材料。该发明能够将镍钴锰三元体系正极材料中的锰含量提高到 60% 以上,而且实际容量与钴酸锂相当,对于降低锂离子电池正极材料的成本具有独特的优势。其具体技术方案如下:

[0009] 一种层状-尖晶石共生结构锂离子电池正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0010] a、用化学共沉淀法合成尖晶石结构锰酸锂的前驱体 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 颗粒;

[0011] b、以步骤 a 形成的 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 颗粒为成核剂,用化学共沉淀法合成镍钴锰三元材料前驱体 $(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})(\text{OH})_2$ 颗粒,在三元材料前驱体沉淀过程中,步骤 a 形成的 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 颗粒逐步被所述 $(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})(\text{OH})_2$ 颗粒包裹;

[0012] c、将反应溶液泻出,陈化,洗涤去除沉淀物中的杂质(包括碱金属离子和酸根离子),干燥,得到具有壳核结构特征的镍钴锰混合氢氧化物颗粒;

[0013] d、将步骤 c 制得的镍钴锰混合氢氧化物颗粒与锂化合物混合均匀,经 850-900°C 煅烧 10-14 小时,冷却,破碎分级即得到具有层状-尖晶石共生结构的锂离子电池正极材料。

[0014] 一种层状-尖晶石共生结构锂离子电池正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0015] a、在 N_2 气氛下同时向反应釜中滴加锰盐溶液、沉淀剂和络合剂,同时以 800-1000 转/分钟搅拌,保持反应温度 45-60°C,调节加料速度保持反应体系的 PH 值在 10 以上,沉淀反应完成后,继续搅拌 5-10 小时,制得 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 颗粒;

[0016] b、在 N_2 气氛下同时向所述反应釜中滴加含有镍、钴、锰的三元混合溶液、沉淀剂和络合剂,同时以 800-1000 转/分钟搅拌,保持反应温度 45-60°C,调节加料速度保持反应体系的 PH 值在 10~11 之间,沉淀反应形成的 $(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})(\text{OH})_2$ 颗粒附着在步骤 a 形成的 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 颗粒表面,反应完成以后,继续搅拌 8-10 小时;

[0017] c、将反应溶液泻出,陈化,洗涤去除沉淀物中的杂质(包括碱金属离子和酸根离子),干燥,得到具有壳核结构特征的镍钴锰混合氢氧化物颗粒;

[0018] d、将步骤 c 制得的镍钴锰混合氢氧化物颗粒与锂化合物混合均匀,经 850-900°C 煅烧 10-12 小时,冷却,破碎分级即得到具有层状-尖晶石共生结构的锂离子电池正极材料。

[0019] 步骤 a 中,在加入反应物前先在反应釜中加入反应底液,并使反应底液的 PH 值在 10 以上。

[0020] 所述锰盐溶液优选浓度为 2mol/L 的 MnSO_4 溶液或 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,沉淀剂优选浓度为 2mol/L 的 NaOH 溶液或 KOH 溶液,络合剂优选浓度为 0.36-0.48mol/L 的氨水,所述三元混合溶液中金属的含量为 2mol/L,所述锂化合物为碳酸锂、氢氧化锂或硝酸锂。

[0021] 在步骤 d 中,镍钴锰混合氢氧化物与锂化合物的摩尔数之比按公式 $n_{\text{Li}} : n_{\text{M}(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})} = (0.65 \sim 0.8 + \delta) : 1$ 确定,其中, δ 表示过量的 Li,用于补充高温煅烧过程 Li 的挥发损失, δ 为 0.05~0.1。

[0022] 一种镍钴锰混合氢氧化物的制备方法,包括以下步骤:

[0023] a、在 N_2 气氛下同时向反应釜中滴加锰盐溶液、沉淀剂和络合剂,同时以 800-1000 转/分钟搅拌,保持反应温度 45-60°C,调节加料速度保持反应体系的 PH 值在 10 以上,沉淀反应完成后,继续搅拌 8-10 小时,制得 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 颗粒;

[0024] b、在 N_2 气氛下同时向所述反应釜中滴加含有镍、钴、锰的三元混合溶液、沉淀剂和

络合剂,同时以 800-1000 转 / 分钟搅拌,保持反应温度 45-60℃,调节加料速度保持反应体系的 PH 值在 10 ~ 11 之间,沉淀反应形成的 $(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}) (\text{OH})_2$ 颗粒附着在步骤 a 形成的 $\text{Mn} (\text{OH})_2$ 颗粒表面,反应完成以后,继续搅拌 8-10 小时;

[0025] c、将反应溶液泻出,陈化,洗涤去除沉淀物中的杂质(包括碱金属离子和酸根离子),干燥,得到具有壳核结构特征的镍钴锰混合氢氧化物颗粒。

[0026] 步骤 a 中,在加入反应物前先在反应釜中加入反应底液,并使反应底液的 PH 值在 10 以上。

[0027] 所述锰盐溶液是浓度为 2mol/L 的 MnSO_4 溶液或 $\text{Mn} (\text{NO}_3)_2$ 溶液,沉淀剂是浓度为 2mol/L 的 NaOH 溶液或 KOH 溶液,络合剂是浓度为 0.36-0.48mol/L 的氨水,所述三元混合溶液中金属的含量为 2mol/L。

[0028] 一种锂离子电池正极材料,该材料为锂镍钴锰多元金属氧化物,其化学式为 $(1-x) [\text{Li} (\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}) \text{O}_2] - x [\text{LiMn}_2\text{O}_4]$,其中 x 为 0.2 ~ 0.6,其微观结构为层状和尖晶石共生结构,尖晶石结构锰酸锂颗粒被具有层状结构的镍钴锰三元正极材料颗粒包裹。

[0029] 该正极材料中钴含量在 20% 以下,锰含量在 60% 以上。该正极材料的容量根据层状结构 $\text{Li} (\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}) \text{O}_2$ 和尖晶石结构 LiMn_2O_4 的比例可以调控,层状结构 $\text{Li} (\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}) \text{O}_2$ 越多,正极材料的容量越大。该正极材料独特的共生结构能有效减少锂锰尖晶石与电解液的接触,从而减少 Mn 的溶解问题,同时尖晶石结构的存在可以延长镍钴锰三元正极材料的放电平台。该正极材料的循环性能和容量与目前的 LiCoO_2 相当,而其 Co 和 Ni 含量的降低,大大降低了正极材料的成本。

[0030] 本发明具有以下优点与积极效果:

[0031] 本发明设计并合成出了具有层状-尖晶石共生结构的新型锂离子电池正极材料。该发明通过创新性的设计和制备工艺集成了三元体系正极材料和尖晶石结构锰酸锂正极材料的优点,有效地提高了正极材料中 Mn 的含量。按传统的制备工艺,镍钴锰三元体系正极材料中当锰含量超过镍钴锰总含量的 60% 时,无法形成单一的层状结构,只能得到类尖晶石结构,而尖晶石结构正极材料的容量和循环性能要低于层状结构。而本发明提供的制备方法可以大幅度提高所制镍钴锰三元体系正极材料中锰的含量,锰含量可以达到镍钴锰总含量的 80%,钴含量在 20% 以下,并可低至 10%,同时保持所得到的正极材料具有较高的容量和循环性能,直接效果就是可以有效降低正极材料的成本,解决钴资源匮乏的问题。

[0032] 本发明所制得的共生结构正极材料可以在较宽的电势范围内可逆充放电,并具有较高的比容量,具有可以与现有 LiCoO_2 相媲美的电化学性能和能量密度。表 1 是采用本发明正极材料与传统锂离子电池正极材料电化学性能的对比如。

[0033] 表 1

正极材料	理论容量 (mAh/g)	实际比容 量(mAh/g)
[0034] LiCoO₂	274	140
Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂	278	160
LiMn₂O₄	148	90-120
本发明	-	154

附图说明

- [0035] 图 1 是含 60mol% Mn 层状 - 尖晶石共生结构正极材料的 XRD 分析图；
- [0036] 图 2 是含 60mol% Mn 层状 - 尖晶石共生结构正极材料的 SEM 照片；
- [0037] 图 3 是含 60mol% Mn 层状 - 尖晶石共生结构正极材料充放电容量曲线及循环效率；
- [0038] 图 4 是含 80mol% Mn 层状 - 尖晶石共生结构正极材料的 XRD 分析图；
- [0039] 图 5 是含 80mol% Mn 层状 - 尖晶石共生结构正极材料的 SEM 照片；
- [0040] 图 6 是含 80mol% Mn 层状 - 尖晶石共生结构正极材料充放电容量曲线及循环效率。

具体实施方式

[0041] 本发明提供了一种层状 - 尖晶石共生结构锂离子电池正极材料的制备方法。其中首次发明了采用两次化学共沉淀法制备该层状 - 尖晶石共生结构锂离子电池正极材料的前驱体（具体是一种具有壳核结构的镍钴锰混合氢氧化物）的方法，即先在反应釜中通过沉淀法制备出具有一定粒径的 Mn(OH)₂ 颗粒，在此基础上再通过二次共沉淀在 Mn(OH)₂ 颗粒外层形成一层 (Co_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3})(OH)₂。本发明方法制得的层状 - 尖晶石共生结构锂离子电池正极材料不同于一般将层状结构正极材料与尖晶石结构正极材料按比例机械混合的混合正极材料，其尖晶石结构锰酸锂颗粒处于二次颗粒团聚体的中心，外层被具有层状结构的镍钴锰三元正极材料颗粒所包裹，这种共生结构的正极材料中的两种结构（即层状结构和尖晶石结构）是在合成过程中一次形成的，而且两种结构的比例可以预先设计，具有很强的可调控性。其具体制备过程如下：

[0042] 先按镍钴锰三种过渡金属氢氧化物设计产物组成 (Ni_xCo_xMn_{1-2x})(OH)₂，将氢氧化物分成两组，第一组设计成 3x(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})(OH)₂，第二组设计成 (1-3x)Mn(OH)₂；

[0043] 镍、钴、锰原料选用分析纯等级的硫酸盐或硝酸盐（下面以硫酸盐为例说明制备过程），先称量 (1-3x)mol 的 MnSO₄·H₂O 配制成 2mol/L 的 MnSO₄ 溶液；再称量 x mol 的 CoSO₄·7H₂O、x mol 的 NiSO₄·6H₂O、x mol 的 MnSO₄·H₂O 配成含过渡金属 M（即 Co、Ni、Mn）为 2mol/L 的三元混合溶液。根据沉淀金属离子的量，称量 2 倍的 NaOH 配置成 2mol/L 的 NaOH 溶液，作为沉淀剂。以一定量浓度为 0.36-0.48mol/L 的氨水为络合剂。

[0044] 沉淀反应分两步进行。第一步先进行 Mn(OH)₂ 的沉淀反应。首先在反应釜中加入适量的去离子水作为反应底液，将底液 PH 值调到 10 以上，在 N₂ 气氛下同时滴加 MnSO₄ 溶液、

NaOH 溶液与氨水,边滴加边搅拌,搅拌速度控制在 800-1000 转 / 分钟,反应过程在 45-60℃ 条件下进行。通过滴加 NaOH 溶液与氨水控制反应体系的 pH 值始终保持在 10 以上。沉淀反应完成以后,继续在 45-60℃ 条件下搅拌 5-10 小时,确保 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 颗粒的生长发育和二次团聚,形成具有一定粒径的 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 颗粒。

[0045] 在第一步 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀完全并达到形成一定颗粒以后,开始第二步共沉淀反应。第二步的沉淀过程与第一步类似,只是过渡金属溶液是含有等量 Ni、Co、Mn 的混合溶液,为了能够实现三种金属离子的共沉淀,要控制氨水的浓度、PH 值控制在 10 ~ 11 之间。第二步共沉淀反应同样要在氮气气氛下进行,搅拌速度控制在 800-1000 转 / 分钟,反应温度控制 45-60℃。第二步沉淀反应形成的 $(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})(\text{OH})_2$ 附着在第一步形成的 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 颗粒表面。反应完成以后,继续搅拌 8-10 小时,促进沉淀物的生长发育和球形化,使之形成有一次颗粒团聚的球形二次颗粒。

[0046] 将反应溶液泻出,陈化 12 小时,用去离子水过滤洗涤去除其中的 Na^+ 离子和 SO_4^{2-} 离子。

[0047] 沉淀产物在 110℃ 干燥 2 小时,得到本发明层状-尖晶石共生结构锂离子电池正极材料的前驱体,具体是一种具有壳核结构的镍钴锰混合氢氧化物。

[0048] 将干燥后的镍钴锰氢氧化物前驱体与锂化合物按 $n_{\text{Li}} : n_{\text{M}(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})} = (0.65 \sim 0.8 + \delta) : 1$ 混合均匀,其中 $\delta = 0.05 \sim 0.1$,经 850-900℃ 煅烧,即得到具有层状-尖晶石共生结构的锂离子电池正极材料。锂化合物可选用碳酸锂或硝酸锂或氢氧化锂。

[0049] 实施例 1 :

[0050] 以 Co、Ni、Mn 的摩尔数之比 = 0.2 : 0.2 : 0.6 来设计产物组成。

[0051] 备料:(本实施例中 x 是公共系数。)先将 0.4x mol 的 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 配制成 2mol/L 的 MnSO_4 溶液,再称量 0.8x mol 的 NaOH 配制成 2mol/L 的 NaOH 溶液,为第一次沉淀所用。再称量 0.2x mol 的 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、0.2x mol 的 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.2x mol 的 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 配制成 2mol/L (Co+Ni+Mn) 的混合溶液;称量 1.2x mol 的 NaOH 配制成 2mol/L 的 NaOH 溶液,为第二次共沉淀所用。络合剂采用浓度为 0.36mol/L 的氨水。

[0052] 制备过程:

[0053] 首先在反应釜中加入适量去离子水作为沉淀反应的底液,滴入适量氨水和 NaOH 混合溶液将底液的 PH 值调整到 10 ± 0.05 ,通入 N_2 气作为保护气体,待反应釜体系温度在 55℃ 稳定后,将为第一次沉淀准备的 MnSO_4 溶液与 NaOH 溶液以 50mL/min 并行缓慢加入反应釜中,调节 MnSO_4 溶液和 NaOH 溶液与氨水的加入速度,控制 PH 值为 10 ± 0.05 ;通过氨水的络合作用调节沉淀反应的速率,反应在快速搅拌下进行(搅拌速率控制在 800-1000 转 / 分钟)。沉淀反应完成后继续在 55℃ 搅拌 5 小时,促使 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 颗粒生长发育。

[0054] 然后开始第二步的共沉淀反应,反应釜体系温度保持在 45-60℃,将为第二次沉淀准备的含有镍、钴、锰的三元混合溶液和 NaOH 溶液、氨水以 50mL/min 并行缓慢加入反应釜中,调节加料速度,将 PH 值控制在 10-11 之间,同样通入氮气作为保护气体,搅拌速度仍然控制在 800-1000 转 / 分钟。第二步沉淀形成的 $(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})(\text{OH})_2$ 附着在第一步沉淀的 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 颗粒上,随着共沉淀反应的不断进行,在强力搅拌作用下,沉淀的小颗粒不断向大颗粒聚集。在沉淀反应完成后继续搅拌 8-10 小时,使得第二步沉淀的三元氢氧化物颗粒在第一步沉淀的氢氧化锰颗粒外形成一个包裹层。

[0055] 用去离子水洗涤去除沉淀物中的钠离子和硫酸根离子,在 110℃干燥,得到具有壳核结构特征的前躯体颗粒。然后将该前躯体氢氧化物与硝酸锂或氢氧化锂按 $n_{\text{Li}} : n_{\text{M}(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})} = (0.8 + \delta) : 1$ 混合均匀,其中 δ 为 0.05,喷雾干燥后,在 850-900℃煅烧 12 小时,冷却、破碎分级即得到具有层状-尖晶石共生结构的锂离子电池正极材料。

[0056] 用 X 射线衍射仪 (XRD) 对制得的锂离子电池正极材料进行 X 射线衍射,衍射图谱如图 1 所示,XRD 测试结果显示该材料的结构既不同于层状结构,又不同于尖晶石结构,而是具有层状结构与尖晶石结构共生的结构特征,见附图 1XRD 图谱中圆圈标注部分。图 2 是制得的锂离子电池正极材料的 SEM 照片,可以清楚地看到该正极材料的颗粒形貌是由一次颗粒团聚而成的球形颗粒,也是锂离子电池正极材料所需要的理想颗粒形貌。

[0057] 将实施例 1 制得的具有层状-尖晶石共生结构的锂离子电池正极材料与导电剂炭黑、粘结剂 PVDF (聚偏氟乙烯) 按 90 : 5 : 5 比例混合,加入适量 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 溶剂配置成均匀的浆料,涂覆在铝箔集流体上,烘干,压片,制得正极片。将上述正极片与金属锂片组装成扣式电池,以 0.2C 充放电,测得该共生结构正极材料的比容量为 154mAh/g,如图 3。从图 3 的测试结果可以看出,该共生结构正极材料有 3.6V 和 2.85V 两个放电平台,放电特性再次显示了层状-尖晶石共生结构的特征。从图 3 可以看出,该共生结构正极材料不仅具有较高的充放电容量,而且循环性能良好。

[0058] 实施例 1 制得的具有层状-尖晶石共生结构的锂离子电池正极材料的理论化学式为 $0.75[\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2] - 0.25[\text{LiMn}_2\text{O}_4]$,其中 Mn、Ni、Co 三种过渡金属总量中,Mn 的含量为 60mol%,Ni 的含量为 20mol%,Co 的含量为 20mol%。

[0059] 实施例 2 :

[0060] 以 Co、Ni、Mn 的摩尔数之比 = 0.1 : 0.1 : 0.8 来设计产物组成。

[0061] 备料:(本实施例中 x 是公共系数。)先将 0.7x mol 的 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 配置成 2mol/L 的 MnSO_4 溶液;再称量 0.14x mol 的 NaOH 配置成 2mol/L 的 NaOH 溶液,为第一次沉淀所用。再称量 0.1x mol 的 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、0.1x mol 的 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.1x mol 的 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 配制成 2mol/L (Co+Ni+Mn) 的混合溶液;称量 0.6x mol 的 NaOH 配制成 2mol/L 的 NaOH 溶液,为第二步共沉淀所用。络合剂氨水的浓度为 0.48mol/L。

[0062] 制备过程:

[0063] 首先在反应釜中加入适量去离子水作为沉淀反应的底液,滴入适量氨水和 NaOH 溶液将底液的 pH 值调整到 10 ± 0.05 ,通入 N_2 作为保护气体,待反应釜体系温度在 55℃ 稳定后,将为第一次沉淀准备的 MnSO_4 溶液与 NaOH 溶液以 50mL/min 并行缓慢加入反应釜中,调节 MnSO_4 溶液和 NaOH 溶液与氨水的加入速度,控制 PH 值为 10 ± 0.05 ;通过氨水的络合作用调节沉淀反应的速率,反应在快速搅拌下进行(搅拌速率控制在 800-1000 转/分钟)。沉淀反应完成后继续在 55℃ 搅拌 5 小时,促使 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 颗粒生长发育。

[0064] 然后开始第二步的共沉淀反应,反应釜体系温度保持在 45-60℃,将为第二次沉淀准备的含有镍、钴、锰的三元混合溶液和 NaOH 溶液、氨水以 50mL/min 并行缓慢加入反应釜中,调节加料速度,PH 值控制在 11 ± 0.05 ,同样通入氮气作为保护气体,搅拌速度仍然控制在 800-1000 转/分钟。第二步沉淀形成的 $(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})(\text{OH})_2$ 附着在第一步沉淀的 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 颗粒上,随着共沉淀反应的不进行,在强力搅拌作用下,沉淀的小颗粒不断向大颗粒聚集。在沉淀反应完成后继续搅拌 8-10 小时,使得第二步沉淀的三元氢氧化物颗粒在

第一步沉淀的氢氧化锰颗粒外形成一个包裹层。

[0065] 用去离子水洗涤去除沉淀物中的钠离子和硫酸根离子,在 110℃干燥,得到具有壳核结构特征的前躯体颗粒。然后将该前躯体氢氧化物与硝酸锂或氢氧化锂按 $n_{Li} : n_{M(Ni+Co+Mn)} = (0.65 + \delta) : 1$ 混合均匀,其中 δ 为 0.05 ~ 0.1,在 850-900℃煅烧 12 小时,冷却、破碎分级即得到具有层状-尖晶石共生结构的锂离子电池正极材料。

[0066] 实施例 2 制得的共生结构正极材料中尖晶石结构的含量高于实施例 1 制得的共生结构正极材料。实施例 2 制得的共生结构正极材料的 XRD 图见附图 4,颗粒形貌见附图 5。将图 4 与图 1 对比可以看出,当 Mn 含量达到 80% 时所得的共生结构正极材料中尖晶石相含量高于层状结构的量。

[0067] 将实施例 2 制得的活性物质(即:具有层状-尖晶石共生结构的锂离子电池正极材料)与导电剂炭黑、粘结剂 PVDF(聚偏氟乙烯)按 90 : 5 : 5 比例混合,加入适量 N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂配置成均匀的浆料,涂覆在铝箔集流体上,烘干,压片,制得正极片,将该正极片与金属锂片组装成扣式电池,以 0.2C 充放电,测得该共生结构正极材料的比容量为 123mAh/g,循环性能良好,充放电容量曲线及循环效率见图 6。实际容量数据与根据结构推测的容量基本一致。

[0068] 实施例 2 制得的具有层状-尖晶石共生结构的锂离子电池正极材料的理论化学式为 $(6/13)[Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2] - (7/13)[LiMn_2O_4]$,其中 Mn、Ni、Co 三种过度金属总量中,Mn 含量为 80mol%,Ni 的含量为 10mol%,Co 的含量为 10mol%。

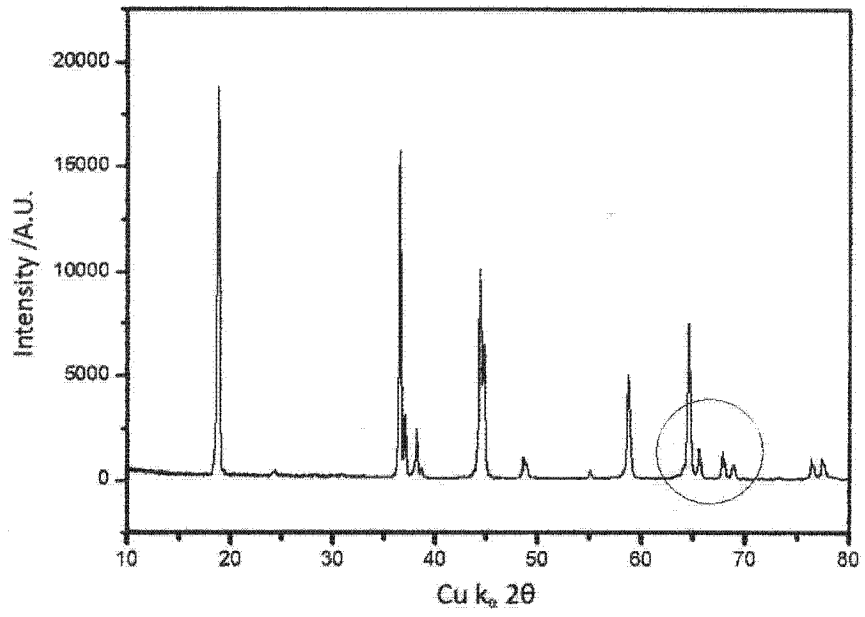


图 1

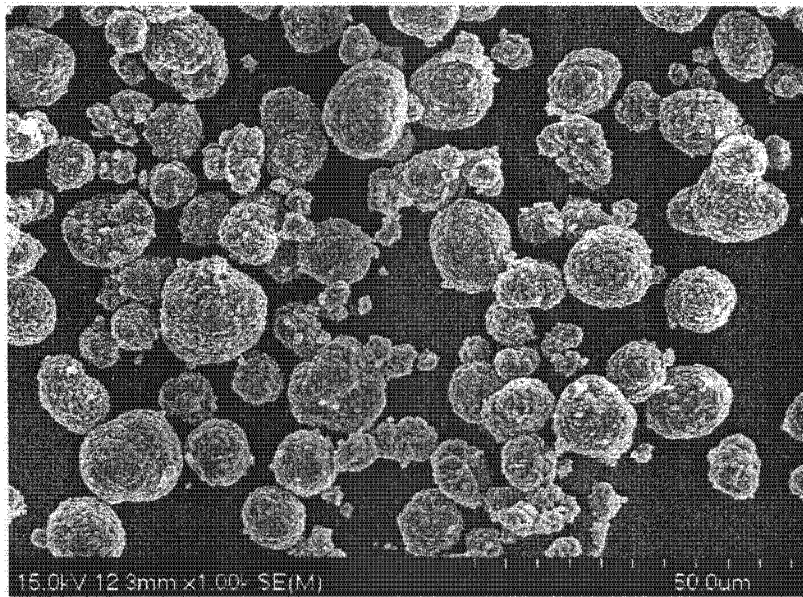
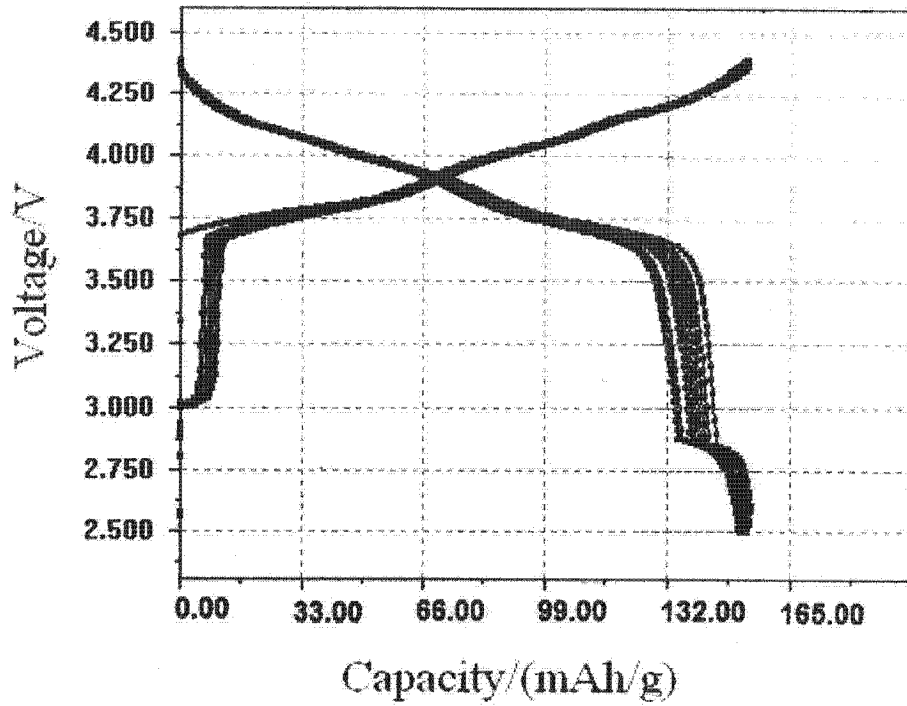


图 2



Cycle	Charge (mAh/g)	Discharge (mAh/g)	Efficiency
1	154.735	155.148	100.27%
2	156.618	154.027	98.35%
3	154.996	153.891	99.29%
4	155.319	153.672	98.94%
5	155.111	153.314	98.84%
6	154.146	153.067	99.30%
7	154.024	153.143	99.43%
8	154.107	150.956	97.96%
9	153.078	151.989	99.29%
10	153.068	151.565	99.02%

图 3

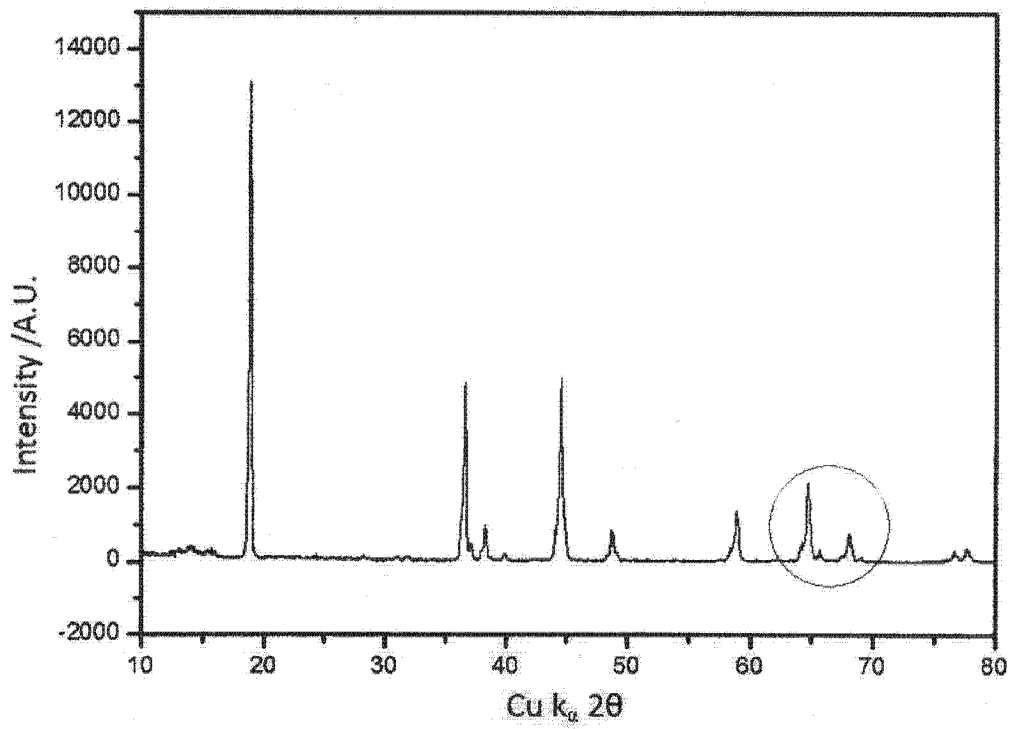


图 4

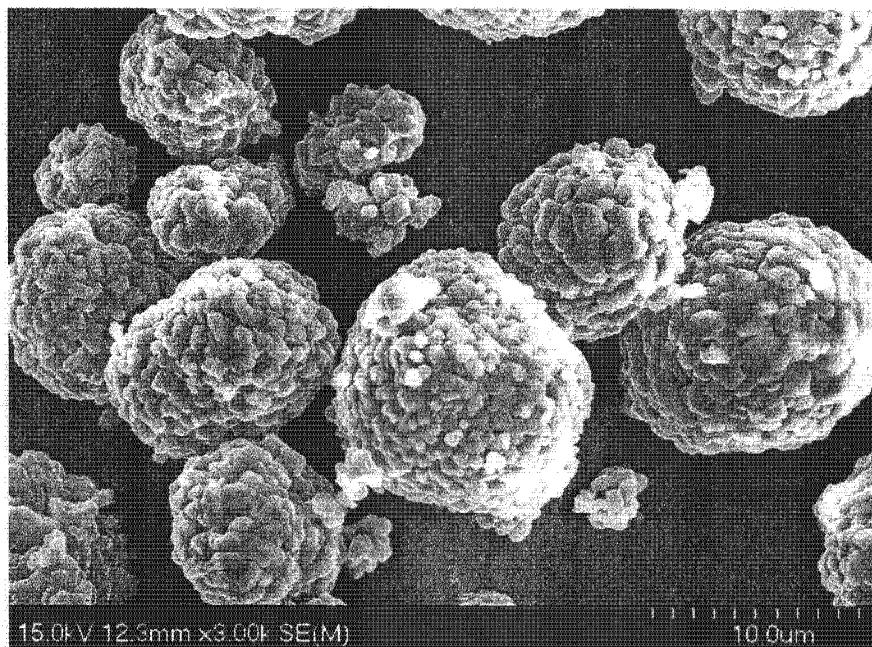
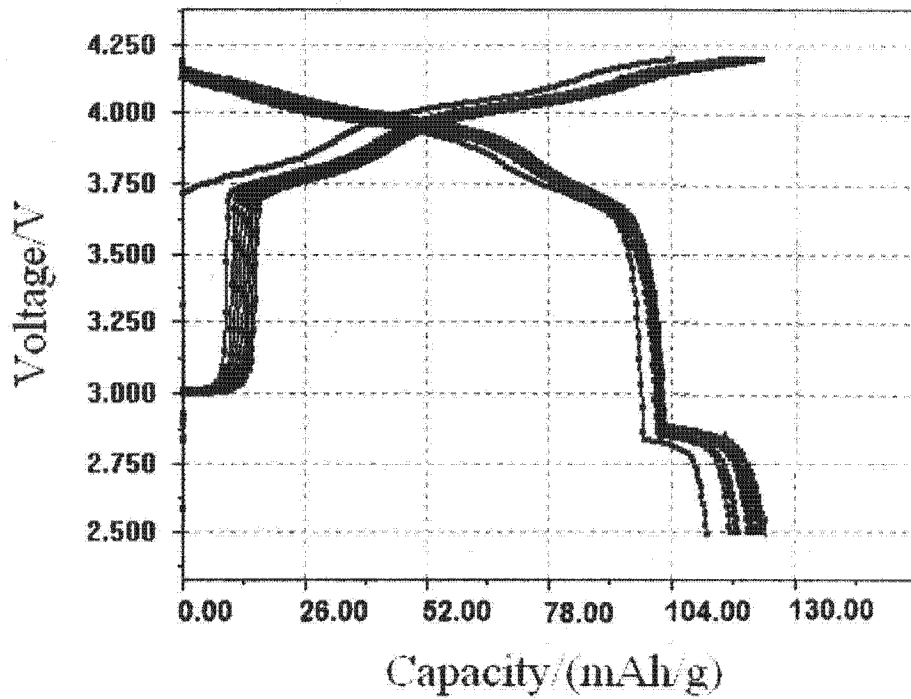


图 5



Cycle	Charge (mAh/g)	Discharge (mAh/g)	Efficiency
1	104.512	111.433	106.62%
2	115.811	116.263	100.39%
3	117.633	117.537	99.91%
4	117.815	117.977	100.14%
5	119.818	120.225	100.34%
6	121.292	121.552	100.21%
7	121.994	120.754	98.98%
8	122.911	123.191	100.23%
9	123.382	123.668	100.23%
10	123.277	122.419	99.30%

图 6