

[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 200510035739.7

[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 53/00 (2006.01)

[43] 公开日 2007年1月10日

[11] 公开号 CN 1893151A

[51] Int. Cl. (续)

C01G 51/00 (2006.01)

[22] 申请日 2005.7.1

[21] 申请号 200510035739.7

[71] 申请人 深圳市比克电池有限公司

地址 518000 广东省深圳市龙岗区葵涌镇比克工业园

[72] 发明人 方送生

[74] 专利代理机构 深圳中一专利商标事务所

代理人 王昌花

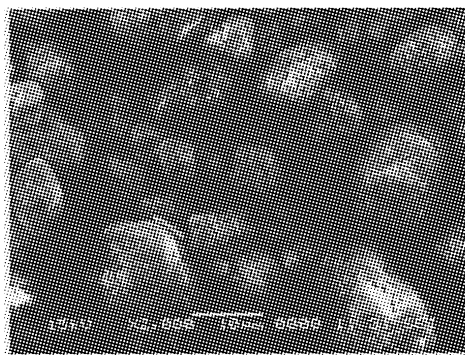
权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图 6 页

[54] 发明名称

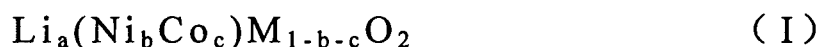
锂复合金属氧化物的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及通式为 $\text{Li}_a(\text{Ni}_b\text{Co}_c)\text{M}_{1-b-c}\text{O}_2$ ，其中 $a=0.97-1.07$ ， $0 \leq b \leq 1$ ， $0 \leq c \leq 1$ ， $0.5 \leq b+c \leq 1$ 的锂复合金属氧化物的制备方法，包括以下步骤：配制镍和/或钴与氨的混合络合溶液；将混合氨络合溶液及碱溶液同时缓慢加入反应釜中，共沉淀生成镍和/或钴复合氢氧化物，经陈化、分离、洗涤、干燥后制得前驱体；将制得的前驱体与氢氧化锂或锂盐及金属 M 盐或其元素源氧化物进行混磨；于 $150-550^\circ\text{C}$ 下热处理此混合物，以及；于 $650-850^\circ\text{C}$ 下热处理所得的产物，制得本发明的锂复合金属氧化物。按此法制备的锂复合金属氧化物粒度较均匀，颗粒形态为椭球形，密度较大，结构稳定性及加工行为好，电化学充放电及循环性能优异等特点。



1、通式为式(I)的锂复合金属氧化物的制备方法主要包括以下步骤:



其中 $a=0.97-1.07$, $0 \leq b \leq 1$, $0 \leq c \leq 1$, $0.5 \leq b+c \leq 1$

(a) 配制镍和/或钴与氨的混合络合溶液;

(b) 将混合氨络合溶液及碱溶液同时缓慢加入反应釜中,共沉淀生成镍和/或钴复合氢氧化物,经陈化、分离、洗涤、干燥后制得前驱体;

(c) 将(b)步骤制得的前驱体与氢氧化锂或锂盐及金属 M 盐或其元素源氧化物进行混磨;

(d) 于 $150-550^\circ\text{C}$ 下热处理此混合物,以及;

(e) 于 $650-850^\circ\text{C}$ 下热处理步骤(d)中所得的产物制得所述的锂复合金属氧化物。

2、根据权利要求1所述的锂复合金属氧化物的制备方法,其特征在于:所述步骤(a)是由镍和/或钴盐在氨水缓冲溶液中配制而形成混合络合溶液。

3、根据权利要求2所述的锂复合金属氧化物的制备方法,其特征在于:所述步骤(a)中混合氨络合溶液的配制环境为 pH 值等于 8-11 的缓冲溶液,缓冲溶液由氨水与胺盐或氨水与弱酸所组成。

4、根据权利要求2所述的锂复合金属氧化物的制备方法,其特征在于:所述步骤(a)的盐液浓度为 $0.5-4\text{mol/L}$,步骤(b)中碱液浓度为所述盐液浓度的 0.5-3 倍。

5、根据权利要求1所述的锂复合金属氧化物的制备方法,其特征在于:所述步骤(b)中共沉淀反应的温度为 $40-80^\circ\text{C}$,反应时搅拌器的搅拌速度为 200-1000 转/分,共沉淀反应的时间

为 4-10 小时；所述陈化时间至少为 1 小时；所述碱液为 NaOH、KOH 或 LiOH 中的至少一种，反应时溶液的 pH 值为 10~12。

6、根据权利要求 1 所述的锂复合金属氧化物的制备方法，其特征在于：所述步骤(b)中干燥是指在干燥温度为 60-120℃ 下干燥镍和/或钴复合氢氧化物颗粒 8-36 小时。

7、根据权利要求 1 所述的锂复合金属氧化物的制备方法，其特征在于：所述步骤(c)中的金属 M 盐包括金属 M 的硝酸盐、碳酸盐、有机盐或其元素源氧化物中的至少一种。

8、根据权利要求 1 所述的锂复合金属氧化物的制备方法，其特征在于：所述步骤(c)中的金属 M 盐的金属 M 为铝、铁、锰、钛、铜、钙、锌及铬中的至少一种。

9、根据权利要求 1 所述的锂复合金属氧化物的制备方法，其特征在于：所述步骤(d)热处理时间为 2-8 小时；所述步骤(e)热处理时间为 6-26 小时。

10、根据权利要求 1 所述的锂复合金属氧化物的制备方法，其特征在于：所述锂复合金属氧化物为 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.1}\text{Ti}_{0.03}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.95}\text{Zn}_{0.02}\text{Ca}_{0.01}\text{Ti}_{0.02}\text{O}_2$ 或 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{Al}_{0.02}\text{Cr}_{0.02}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$ ，其中制备 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 是在步骤(b)中将混合氨络合溶液与碱溶液及铝盐溶液同时缓慢加入反应釜中进行共沉淀反应。

锂复合金属氧化物的制备方法

技术领域

本发明涉及用作锂二次电池正极材料的锂复合金属氧化物的制备方法。

背景技术

新型正极材料的制备是制约锂二次电池快速发展的关键技术之一。目前常用作锂离子电池的正极材料有钴酸锂 (LiCoO_2)，镍酸锂 (LiNiO_2)、尖晶石锰酸锂 (LiMn_2O_4)、层状结构锰酸锂 (LiMnO_2) 以及它们的掺杂化合物。钴酸锂是目前常用的商品化锂离子电池正极材料，制备工艺非常成熟，但因其资源贫乏，价格昂贵，同时用作动力电池安全性差等，因而限制了钴酸锂的广泛应用。镍酸锂具有与钴酸锂相同的层状结构，且性质相似，用作锂离子二次电池正极材料具有高比容量 (质量比容量同条件下较钴酸锂高出 $40\sim 50\text{mAh/g}$)，资源丰富，价格便宜等优点，但存在合成化学计量比的镍酸锂困难、热稳定性差、循环过程中容量保持性不好等缺点。

$\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 及其多元金属掺杂改性的混合氧化物不仅具备了 LiCoO_2 的特性 (易合成、性能稳定)，更兼有 LiNiO_2 高比容量、低成本的优点。而且在充放电过程中 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 及其多元金属掺杂改性的混合氧化物没有发生纯的 LiNiO_2 材料所经历的三次相变，因而具有较好的循环性能，同时，其不可逆容量可以为负极 SEI 膜的形成提供锂源，从而减少正极的额外容量。

目前， $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 及其多元金属掺杂改性的混合氧化物常用的合成方法有离子交换法，湿化学法及固相反应法等。离子交换法步骤复杂，费用昂贵；湿化学法分离及洗涤较困难，

操作繁琐，生产重复性差，产品均匀性差；而固相反应法则难以使各组分混合均匀。

申请号为 98121447.9 的中国专利提出了一种将氨水与碱液一起加入反应器，使金属离子在与氨及碱液之间形成竞争反应，从而达到控制反应速度的目的。实验结果表明：采用该方法控制中间体的粒径较困难，形成的中间体形貌也较难控制。产品粒子的大小及形貌难以控制。

发明内容

本发明要解决的技术问题是：提供一种制备工艺简单、生产重复性好、产品均匀性好、粒子的大小及形貌易于控制，且具有优异的充放电性能和循环稳定性的锂复合金属氧化物的制备方法。

为解决上述技术问题，本发明的技术方案是：通式为式(I)的锂复合金属氧化物的制备方法主要包括以下步骤：



其中 $a=0.97-1.07$ ， $0 \leq b \leq 1$ ， $0 \leq c \leq 1$ ， $0.5 \leq b+c \leq 1$

(a) 配制镍和/或钴与氨的混合络合溶液；

(b) 将混合氨络合溶液及碱溶液同时缓慢加入反应釜中，共沉淀生成镍和/或钴复合氢氧化物，经陈化、分离、洗涤、干燥后制得前驱体；

(c) 将(b)步骤制得的前驱体与氢氧化锂或锂盐及金属 M 盐或其元素源氧化物进行混磨；

(d) 于 150-550℃ 下热处理此混合物，以及；

(e) 于 650-850℃ 下热处理步骤(d)中所得的产物制得所述的锂复合金属氧化物。

所述步骤(a)是由镍和/或钴盐在氨水缓冲溶液中配制而形成混合络合溶液。

所述步骤(a)中混合氨络合溶液的配制环境为 pH 值等于 8-11 的缓冲溶液，缓冲溶液由氨水与胺盐或氨水与弱酸所组成。

所述步骤(a)的盐液浓度为 0.5-4mol/L，步骤(b)中碱液浓度为所述盐液浓度的 0.5-3 倍。

所述步骤(b)中共沉淀反应的温度为 40-80℃，反应时搅拌器的搅拌速度为 200-1000 转/分，共沉淀反应的时间为 4-10 小时；所述陈化时间至少为 1 小时；所述碱液为 NaOH、KOH 或 LiOH 中的至少一种，反应时溶液的 pH 值为 10~12。

所述步骤(b)中干燥是在干燥温度为 60-120℃ 下干燥镍和/或钴复合氢氧化物颗粒 8-36 小时。

所述步骤(c)中的金属 M 盐包括金属 M 的硝酸盐、碳酸盐、有机盐或其元素源氧化物中的至少一种。

所述步骤(c)中的金属 M 盐的金属 M 为铝、铁、锰、钛、铜、钙、锌及铬中的至少一种。

所述步骤(d)热处理时间为 2-8 小时；所述步骤(e)热处理时间为 6-26 小时。

所述锂复合金属氧化物为 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.1}\text{Ti}_{0.03}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.95}\text{Zn}_{0.02}\text{Ca}_{0.01}\text{Ti}_{0.02}\text{O}_2$ 、或 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{Al}_{0.02}\text{Cr}_{0.02}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$ ，其中制备 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 是在步骤(b)中将混合氨络合溶液与碱溶液及铝盐溶液同时缓慢加入反应釜中进行共沉淀反应。

本发明的有益效果是：(1)本发明的制备方法先配制镍和/或钴与氨的混合络合溶液，再与碱液共沉淀反应，使络合溶液中的金属离子随着沉淀反应的进行缓慢地被释放出来，粒子存在一个长大的过程，通过控制反应时的温度、pH 值及搅拌速度便可较容易地控制粒子的大小及形貌，并可生成粒径均一的椭

球形颗粒，易于分离、洗涤沉淀，与其它掺杂元素混合烧结后可获得类似形貌的颗粒，从而有利于提高材料的循环性能和极片加工行为、也便于材料的再处理加工。(2)采用本发明的方法制备的锂复合金属氧化物正极活性材料，其 XRD 测试结果表明：该活性材料为层状结构，晶形发育非常好，结构完整，1003 与 1104 峰的比值在 1.2 以上，且无其它杂质峰出现；电化学性能测试表明：材料的循环性能、容量保持性及极片的加工行为都已达到工业化应用要求；SEM 测试结果显示材料颗粒大小分布均匀，颗粒由类方形结构的一次颗粒构成椭球形结构二次颗粒，二次颗粒的平均粒径在 4-25 μm ，振实密度为 2.15-2.50 g/cm^3 。(3)本发明的方法采用共沉淀反应与固相反应相结合，一方面有利于控制颗粒的形貌及粒径大小，另一方面也实现了材料主要组分元素按原子水平组合，同时，固相反应可对材料的表面及结构进行修饰，从而使材料的性能稳定性好，该制备方法不但工艺程序简单，而且具有工艺可操作性强，生产重复性好，产品均匀性好等特点，易于实现工业化，成本相对较低。

以下结合附图和实施例对本发明作进一步说明，将有助于进一步了解本发明的方法及优点，但是实施例仅为理解本发明。

附图说明

图 1 是实施例 1 制备的锂离子二次电池正极活性材料的 X 衍射图(XRD)。

图 2 是实施例 1 制备的锂离子二次电池正极活性材料的扫描电镜图(SEM)。

图 3 是实施例 1 制备的锂离子二次电池正极活性材料的首次充放电曲线图。

图 4 是实施例 1 制备的锂离子二次电池正极活性材料的充放电循环性能图。

图 5 是实施例 2 制备的锂离子二次电池正极活性材料的扫描电镜图 (SEM)。

图 6 是实施例 2 制备的锂离子二次电池正极活性材料的 X 衍射图 (XRD)。

图 7 是实施例 2 制备的锂离子二次电池正极活性材料的首次充放电曲线图。

图 8 是实施例 5 制备的锂离子二次电池正极活性材料的扫描电镜图 (SEM)。

图 9 是实施例 5 制备的锂离子二次电池正极活性材料的 X 衍射图 (XRD)。

图 10 是实施例 5 制备的锂离子二次电池正极活性材料的首次充放电曲线图。

图 11 是实施例 6 制备的锂离子二次电池正极活性材料的首次充放电曲线图。

具体实施方式

含钴镍的多组分氧化物的制备方法,是先在 pH 值为 8~11 的氨水-胺盐或氨水-弱酸缓冲溶液中,配制镍钴与氨的混合络合溶液,而后与碱液同时缓慢加入反应釜中进行共沉淀反应,其中,共沉淀反应时间为 4-10 小时,反应温度为 40-80℃,搅拌速度为 240-1000rpm,生成 Ni-Co 复合氢氧化物,陈化,分离、洗涤 Ni-Co 复合氢氧化物,制得粒径均匀、密度较大,电化学性能优异的椭球形 Ni-Co 复合氢氧化物颗粒;在干燥温度为 60-120℃ 的空气气氛或真空环境下干燥 Ni-Co 复合氢氧化物颗粒 8-36 小时后与氢氧化锂或锂盐及 M 的硝酸盐、碳酸盐、有机盐或其元素源氧化物中的至少一种混磨均匀,并于 150-550℃ 下热处理此混合物 2-8 小时;然后再在 650-850℃ 下热处理此混合物 6-26 小时,即得含钴镍的锂复合金属氧化物。

例 1

本例对正极活性材料 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 的制备及性能结构测试进行具体描述。

按摩尔比 0.75:0.1 分别取镍(Ni), 钴(Co)的硫酸盐 8.5 摩尔加水配成 1.7M (M 为 mol/L 的缩写, 下同) 溶液, 在不断搅拌的条件下缓慢加入由氨水与硫酸胺配制的 pH 值为 10 的缓冲溶液中, 制得镍钴氨络合溶液 10L, 在不断搅拌情况下, 将其与 10L, 2.2M NaOH 及 0.1M $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的混合水溶液同时缓慢滴入盛有 7L 水溶液并以 2.2M 纯 NaOH 溶液调节其 pH 值至 11 的反应釜中, 反应温度为 40℃, 搅拌速度为 400rpm。6 小时后分离出 Ni-Co-Al 复合氢氧化物, 陈化 2 小时后用蒸馏水洗涤若干次后于 80℃ 干燥 16 小时, 研磨、过筛后制得前驱体, 准确测量其水份后与碳酸锰及单水氢氧化锂($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) 按摩尔比 1: 0.053: 1.06 混磨后置于一智能控制马弗炉中, 在干燥空气中以 2℃/min 升温至 320℃ 并恒温 6 小时进行第一次热处理, 而后以 2℃/min 升温至 750℃ 并恒温 16 小时进行熔结, 接着自然冷却至室温, 研磨、过筛及分级后得正极活性材料。

本实施例所得产物的结构、形貌测试结果: XRD 图谱如图 1 所示, 与 LiCoO_2 的 XRD 图谱相似, 1003/I104 的峰强比高达 1.9 以上, 结构峰 006 与 102 及峰 008 与 110 均趋向于独立峰存在, 因而可认为合成产物具有层状结构且晶型发育很好, 结构完整, 缺陷少。图 2 的 SEM 图谱显示合成产物的颗粒形状为椭球形, 大小较均一, 测得其平均粒径为 5-16 μm , 粉体的振实密度为 2.19g/cm³。产物的电化学性能已用新威小电流测试仪对其制成的扣式电池进行测试。扣式电池的负极为金属锂, 隔膜为玻璃纤维滤纸, 正极由该合成产物制成, 其正极片的制法类似于大电池极片制法, 即将本发明产品 92 份、导电剂 4 份、粘结剂 PVDF(聚偏氟乙烯)4 份和适量溶剂 NMP

(N-甲基吡咯烷酮)混合搅拌制得浆料,而后将其在铝箔上涂布单面约 160 μm 厚,烘干,压实成约 110 μm 后,用打孔机打出直径约 18mm 的圆片,将其真空干燥 8~12 小时在手套箱中组装成 2430 型号扣式电池。以 0.1C 恒流充电到 4.3 伏,在 4.3V 恒压充电后以 0.1C 恒流放电到 2.75 伏,测得本发明正极材料的首次充电比容量为 196.2258mAh/g,首次放电比容量为 167.2495 mAh/g,库仑效率为 85.23% (如图 3 所示);循环 100 次后的可逆比容量为 160.2937 mAh/g,容量保持率为 97.00%,电化学循环性能十分优异 (如图 4 所示)。极片的制浆、涂膜加工行为良好,浆料放置 48 小时后均未出现凝胶现象,制出的极片表面光滑,未出现掉料现象。

例 2

本例对正极活性材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 的制备及性能结构测试进行具体描述。

按摩尔比 0.5:0.5 分别取镍(Ni)、钴(Co)的硫酸盐 10 摩尔,加水稀释成 4L 溶液后,在不断搅拌的条件下缓慢加入由氨水与硼酸(H_3BO_3)配制的 pH 值为 9 的缓冲溶液中,制得镍钴氨混合络合溶液 10L,在不断搅拌情况下,将其与 10L, 2.2M NaOH 混合水溶液同时缓慢滴入盛有 7L 水溶液并以 2.2M 纯 NaOH 溶液调节其 pH 值至 11.5 的反应釜中,反应温度为 50 $^{\circ}\text{C}$,搅拌速度为 500rpm。7.5 小时后分离出 Ni-Co 复合氢氧化物,陈化 2 小时后过滤并用蒸馏水洗涤若干次后于 90 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 10 小时,研磨、过筛后制得前驱体,准确测量其水份后与碳酸锂按摩尔比 1: 0.53 混磨后置于一智能控制马弗炉中,在干燥空气中以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 450 $^{\circ}\text{C}$ 并恒温 4 小时进行第一次热处理,而后以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 780 $^{\circ}\text{C}$ 并恒温 12 小时进行熔结,接着自然冷却至室温,研磨、过筛及分级后得正极活性材料。

本实施例所得产物的结构、形貌测试结果:图 6 的 XRD 图谱与 LiCoO_2 的 XRD 图谱相似,1003/I104 的峰强比高达 1.6

以上,结构峰 006 与 102 及峰 008 与 110 均趋向于独立峰存在,因而可认为合成产物具有层状结构且晶型发育很好,结构完整,缺陷少。图 5 的 SEM 图谱显示合成产物的颗粒形状为椭球形,大小较均一,平均粒径为 5-12 μm ,粉体的振实密度为 2.31g/cm³。请参照图 7,产物的电化学性能已用新威小电流测试仪对其制成的扣式电池进行测试,材料首次充电比容量为 200.6183mAh/g,首次放电比容量为 181.5037mAh/g,库仑效率为 90.47%;循环 100 次后容量保持率为 94.29%,可逆容量达 171.1400 mAh/g。极片的制浆、涂膜加工行为良好,浆料放置 48 小时后均未出现凝胶现象,制出的极片表面光滑,未出现掉料现象。

例 3

本例对正极活性材料 LiCoO_2 ($b=0, c=1$) 的制备方法进行具体描述。

称取硫酸钴 2 摩尔,加水配成 0.2L 溶液后,在不断搅拌的条件下缓慢加入由氨水与硝酸胺配制的 pH 值为 8 的缓冲溶液中,制得钴氨络合溶液 0.5L,在不断搅拌情况下,将其与 0.5L, 5M KOH 水溶液同时缓慢滴入盛有 0.2L 水溶液并以 5M 纯 KOH 溶液调节其 pH 值至 11 的反应釜中,反应温度为 80 $^{\circ}\text{C}$,搅拌速度为 1000rpm。7 小时后分离出氢氧化物,陈化 2 小时后用蒸馏水洗涤若干次后于 60 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 24 小时,研磨、过筛后制得前驱体,准确测量其水份后与无水硝酸锂(LiNO_3)按摩尔比 1: 1.05 混磨后置于一智能控制马弗炉中,在干燥空气中以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 500 $^{\circ}\text{C}$ 并恒温 4 小时进行第一次热处理,而后以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 750 $^{\circ}\text{C}$ 并恒温 20 小时进行熔结,接着自然冷却至室温,研磨、过筛及分级后得正极活性材料。所制材料的扫描电镜(SEM)显示其形貌为椭球形,结构 XRD 测试结果表明其层结构发育良好,无杂质峰出现(未图示)。

例 4

本例对正极活性材料 LiNiO_2 ($b=1, c=0$) 的制备方法进行具体描述。

称取硫酸镍 1 摩尔，配成 3.5M 的水溶液后，在不断搅拌的条件下缓慢加入由氨水与硫酸胺配制的 pH 值为 11 的缓冲溶液中，制得镍氨络合溶液 0.5L，在不断搅拌情况下，将其与 0.5L，2.2M NaOH 水溶液同时缓慢滴入盛有 0.2L 水溶液并以 2.2M 纯 NaOH 溶液调节其 pH 值至 12 的反应釜中，反应温度为 70°C ，搅拌速度为 800rpm。8 小时后分离出氢氧化物，陈化 2 小时后用蒸馏水洗涤若干次后于 60°C 干燥 24 小时，研磨、过筛后制得前驱体，准确测量其水份后与单水氢氧化锂 ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) 按摩尔比 1: 1.06 混磨后置于一智能控制马弗炉中，在干燥空气中以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 400°C 并恒温 6 小时进行第一次热处理，而后以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 700°C 并恒温 16 小时进行熔结，接着自然冷却至室温，研磨、过筛及分级后得正极活性材料。所制材料的扫描电镜 (SEM) 显示其形貌为椭球形，结构 XRD 图谱与实施例 2 的图谱相似，层结构发育良好，无杂质峰出现。

例 5

本例对正极活性材料 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$ ($b+c=0.5$) 的制备及性能结构测试进行具体描述。

按摩尔比 4:1 分别取镍 (Ni)、钴 (Co) 的硝酸盐 10 摩尔配成 2.5M 水溶液后，在不断搅拌的条件下缓慢加入由氨水与硝酸胺配制的 pH 值为 10 的缓冲溶液中，制得镍钴氨混合络合溶液 10L，在不断搅拌情况下，将其与 10L，2.4M NaOH 混合水溶液同时缓慢滴入盛有 7L 水溶液并以 2.4M 纯 NaOH 溶液调节其 pH 值至 10.5 的反应釜中，反应温度为 60°C ，搅拌速度为 450rpm。6.5 小时后分离出 Ni-Co 复合氢氧化物，陈化 2 小时后过滤并用蒸馏水洗涤若干次后于 100°C 干燥 9 小时，研磨、

过筛后制得前驱体，准确测量其水份后与硝酸锰、硝酸铝、硝酸亚铁及单水氢氧化锂($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$)按摩尔比 1: 0.8: 0.1: 0.1: 1.06 混磨后置于一智能控制马弗炉中，在干燥空气中以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 550°C 并恒温 2 小时进行第一次热处理，而后以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 760°C 并恒温 12 小时进行熔结，接着自然冷却至室温，研磨、过筛及分级后得正极活性材料。

本实施例所得产物的结构、形貌测试结果：请参照图 9，XRD 图谱与 LiCoO_2 的 XRD 图谱相似，1003/1104 的峰强比高达 1.4 以上，结构峰 006 与 102 及峰 008 与 110 均趋向于独立峰存在，因而可认为合成产物具有层状结构且晶型发育很好，结构完整，缺陷少。请参照图 8，SEM 图谱显示合成产物的颗粒形状为椭球形，大小较均一，平均粒径为 $5\text{-}17\mu\text{m}$ ，粉体的振实密度为 $2.34\text{g}/\text{cm}^3$ 。请参阅图 10，产物的电化学性能已用新威小电流测试仪对其制成的扣式电池进行测试，材料首次充电比容量为 $187.4932\text{mAh}/\text{g}$ ，首次放电比容量为 $164.6033\text{mAh}/\text{g}$ ，库仑效率为 87.79%；循环 100 次后容量保持率为 87.31%，可逆容量达 $143.7151\text{mAh}/\text{g}$ ，极片的制浆、涂膜加工行为良好，浆料放置 48 小时后均未出现凝胶现象，制出的极片表面光滑，未出现掉料现象。

例 6

本例对正极活性材料 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.1}\text{Ti}_{0.03}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_2$ 的制备及性能结构测试进行具体描述。

按摩尔比 7:1.5 分别取镍(Ni)、钴(Co)的硫酸盐 10 摩尔配成 2.5M 水溶液后，在不断搅拌的条件下缓慢加入由氨水与乙二酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)配制的 pH 值为 10 的缓冲溶液中，制得镍钴氨混合络合溶液 10L，在不断搅拌情况下，将其与 10L，2.6M NaOH 混合水溶液同时缓慢滴入盛有 7L 水溶液并以 2.6M 纯 NaOH 溶液调节其 pH 值至 11.5 的反应釜中，反应温度为 50°C ，搅拌速度为 420rpm。5 小时后分离出 Ni-Co 复合氢氧化物，陈化

2 小时后过滤并用蒸馏水洗涤若干次后于 80℃ 干燥 18 小时，研磨、过筛后制得前驱体，准确测量其水份后与碳酸锰、二氧化钛、硝酸铜及无水硝酸锂按摩尔比 1: 0.1176: 0.0353: 0.02353: 1.06 混磨后置于一智能控制马弗炉中，在干燥空气中以 5℃/min 升温至 400℃ 并恒温 3 小时进行第一次热处理，而后以 2℃/min 升温至 750℃ 并恒温 14 小时进行熔结，接着自然冷却至室温，研磨、过筛及分级后得正极活性材料。

本实施例所得产物的结构、形貌测试结果：XRD 图谱（未图示）与 LiCoO_2 的 XRD 图谱相似，1003/1104 的峰强比高达 1.25 以上，结构峰 006 与 102 及峰 008 与 110 均趋向于独立峰存在，因而可认为合成产物具有层状结构且晶型发育很好，结构完整，缺陷少。SEM 图谱显示合成产物的颗粒形状为椭球形，大小较均一，平均粒径为 4-17 μm ，粉体的振实密度为 2.25 g/cm^3 。请参阅图 11，产物的电化学性能已用新威小电流测试仪对其制成的扣式电池进行测试，材料首次充电比容量为 178.7901 mAh/g ，首次放电比容量为 147.4936 mAh/g ，库仑效率为 85.36%；循环 100 次后容量保持率为 92.17%，可逆容量达 135.9449 mAh/g ，极片的制浆、涂膜加工行为良好，浆料放置 48 小时后均未出现凝胶现象，制出的极片表面光滑，未出现掉料现象。

例 7

本例对正极活性材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的制备及性能结构测试进行具体描述。

按摩尔比 1:1 分别取镍(Ni)、钴(Co)的硫酸盐 10 摩尔，加水配成 2.5M 溶液后，在不断搅拌的条件下缓慢加入由氨水与硫酸胺配制的 pH 值为 9.5 的缓冲溶液中，制得镍钴氨混合络合溶液 10L，在不断搅拌情况下，将其与 10L，2.8M NaOH 混合水溶液同时缓慢滴入盛有 7L 水溶液并以 2.8M 纯 NaOH 溶液调节其 pH 值至 11.0 的反应釜中，反应温度为 45℃，搅拌

速度为 500rpm。5.5 小时后分离出 Ni-Co 复合氢氧化物，陈化 2 小时后过滤并用蒸馏水洗涤若干次后于 120℃ 干燥 8 小时，研磨、过筛后制得前驱体，准确测量其水份后与碳酸锰及单水氢氧化锂按摩尔比 1: 0.5: 1.06 混磨后置于一智能控制马弗炉中，在干燥空气中以 5℃/min 升温至 450℃ 并恒温 4 小时进行第一次热处理，而后以 2℃/min 升温至 775℃ 并恒温 16 小时进行熔结，接着自然冷却至室温，研磨、过筛及分级后得正极活性材料。

本实施例所得产物的结构、形貌测试结果：XRD 图谱（未图示）与 LiCoO_2 的 XRD 图谱相似，1003/1104 的峰强比高达 1.8 以上，结构峰 006 与 102 及峰 008 与 110 均趋向于独立峰存在，因而可认为合成产物具有层状结构且晶型发育很好，结构完整，缺陷少。SEM 图谱（未图示）显示合成产物的颗粒形状为椭球形，大小较均一，平均粒径为 6-14 μm ，粉体的振实密度为 2.21g/cm³。产物的电化学性能已用新威小电流测试仪对其制成的扣式电池进行测试（未图示），材料首次充电比容量为 210.4795mAh/g，首次放电比容量为 187.9468mAh/g，库仑效率为 89.29%；循环 100 次后容量保持率为 84.18%，可逆容量达 158.2136 mAh/g。极片的制浆、涂膜加工行为良好，浆料放置 48 小时后均未出现凝胶现象，制出的极片表面光滑，未出现掉料现象。

例 8

本例是对正极活性材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.95}\text{Zn}_{0.02}\text{Ca}_{0.01}\text{Ti}_{0.02}\text{O}_2$ 的制备及性能结构测试进行具体描述。

按摩尔比 1:1 分别取镍(Ni)、钴(Co)的硝酸盐 10 摩尔,配成 2.5M 水溶液后,在不断搅拌的条件下缓慢加入由氨水与磷酸氢二胺配制的 pH 值为 9 的缓冲溶液中,制得镍钴氨混合络合溶液 10L,在不断搅拌情况下,将其与 3M NaOH 混合水溶

液同时缓慢滴入盛有 7L 水溶液并以 3M 纯 NaOH 溶液调节其 pH 值至 11.5 的反应釜中，反应温度为 55℃，搅拌速度为 500rpm。8 小时后分离出 Ni-Co 复合氢氧化物，陈化 2 小时后过滤并用蒸馏水洗涤若干次后于 80℃ 干燥 16 小时，研磨、过筛后制得前驱体，准确测量其水份后与硝酸锰(Mn(NO₃)₂)、氧化锌(ZnO)、氧化钙(CaO)、氧化钛(TiO₂)及单水氢氧化锂按摩尔比 1: 0.5: 0.03158: 0.01579: 0.03158: 1.06 混磨后置于一智能控制马弗炉中，在干燥空气中以 5℃/min 升温至 500℃ 并恒温 2 小时进行第一次热处理，而后以 2℃/min 升温至 750℃ 并恒温 15 小时进行熔结，接着自然冷却至室温，研磨、过筛及分级后得正极活性材料。

本实施例所得产物的结构、形貌测试结果（未图示）：XRD 图谱与 LiCoO₂ 的 XRD 图谱相似，1003/I104 的峰强比高达 1.9 以上，结构峰 006 与 102 及峰 008 与 110 均趋向于独立峰存在，因而可认为合成产物具有层状结构且晶型发育很好，结构完整，缺陷少。SEM 图谱显示合成产物的颗粒形状为椭圆形，大小较均一，平均粒径为 5-18 μm，粉体的振实密度为 2.37g/cm³。产物的电化学性能已用新威小电流测试仪对其制成的扣式电池进行测试，材料首次充电比容量为 211.0247mAh/g，首次放电比容量为 188.7725mAh/g，库仑效率为 89.46%；循环 100 次后容量保持率为 95.11%，可逆容量达 179.5415 mAh/g。极片的制浆、涂膜加工行为良好，浆料放置 48 小时后均未出现凝胶现象，制出的极片表面光滑，未出现掉料现象。

例 9

本例对正极活性材料 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.05}Al_{0.02}Cr_{0.02}Ti_{0.01}O₂ 的制备及性能结构测试进行具体描述。

按摩尔比 8:1 分别取镍(Ni)、钴(Co)的硫酸盐 10 摩尔，加水配成 2.5M 水溶液后，在不断搅拌的条件下缓慢加入由氨水与硫酸胺配制的 pH 值为 11 的缓冲溶液中，制得镍钴氨混合络合溶液 10L，在不断搅拌情况下，将其与 2.8M NaOH 混合水溶液同时缓慢滴入盛有 7L 水溶液并以 2.8M 纯 NaOH 溶液调节其 pH 值至 11 的反应釜中，反应温度为 55℃，搅拌速度为 750rpm。8.5 小时后分离出 Ni-Co 复合氢氧化物，陈化 2 小时后过滤并用蒸馏水洗涤若干次后于 110℃干燥 8 小时，研磨、过筛后制得前驱体，准确测量其水份后与碳酸锰、硝酸铝、氧化铬(CrO)、二氧化钛(TiO₂)及硝酸锂按摩尔比 1: 0.05556: 0.02222: 0.02222: 0.01111: 1.06 混磨后置于一智能控制马弗炉中，在干燥空气中以 3℃/min 升温至 450℃并恒温 4 小时进行第一次热处理，而后以 1℃/min 升温至 750℃并恒温 13 小时进行熔结，接着自然冷却至室温，研磨、过筛及分级后得正极活性材料。

本实施例所得产物的结构、形貌测试结果（未图示）：XRD 图谱与 LiCoO₂ 的 XRD 图谱相似，1003/1104 的峰强比高达 1.5 以上，结构峰 006 与 102 及峰 008 与 110 均趋向于独立峰存在，因而可认为合成产物具有层状结构且晶型发育很好，结构完整，缺陷少。SEM 图谱显示合成产物的颗粒形状为椭圆形，大小较均一，平均粒径为 7-14 μm，粉体的振实密度为 2.19g/cm³。产物的电化学性能已用新威小电流测试仪对其制成的扣式电池进行测试，材料首次充电比容量为 181.7728mAh/g，首次放电比容量为 169.3186mAh/g，库仑效率为 93.15%；循环 100 次后容量保持率为 81.07%，可逆容量达 137.2666 mAh/g。极片的制浆、涂膜加工行为良好，浆料放置 48 小时后均未出现凝胶现象，制出的极片表面光滑，未出现掉料现象。

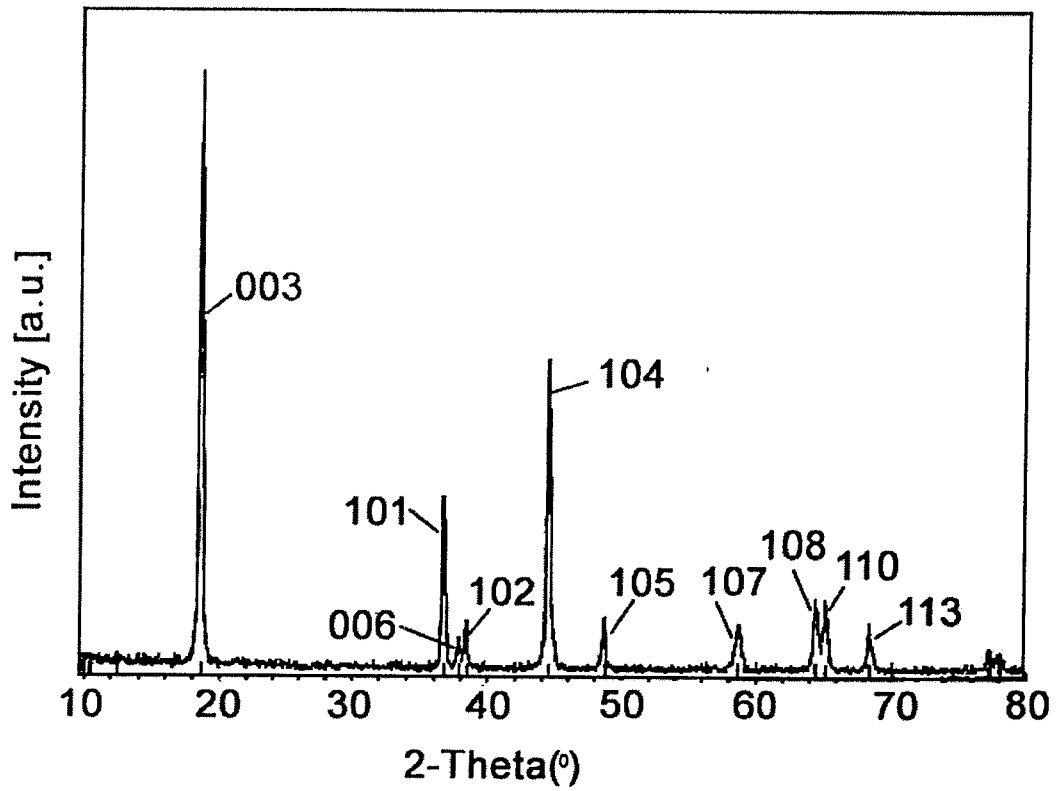


图 1

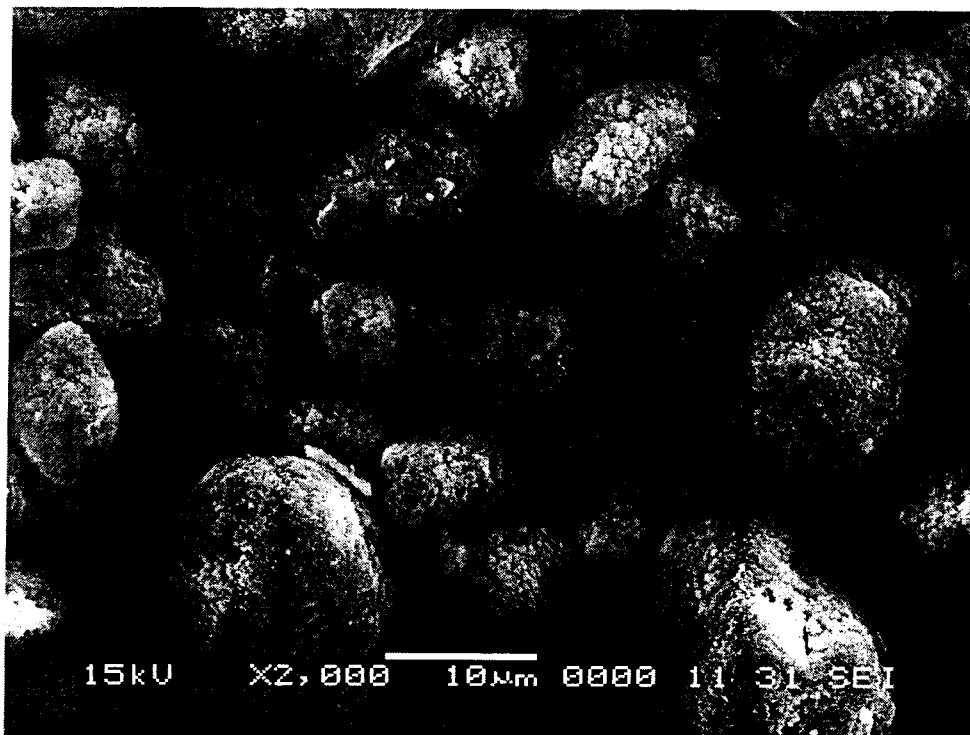


图 2

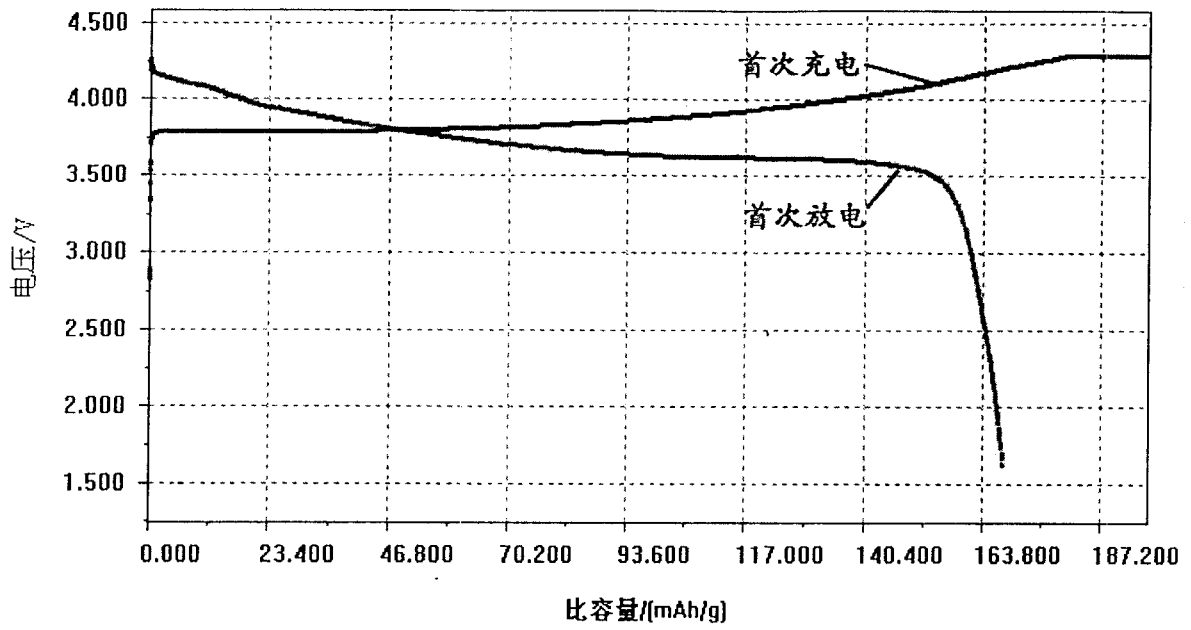


图 3

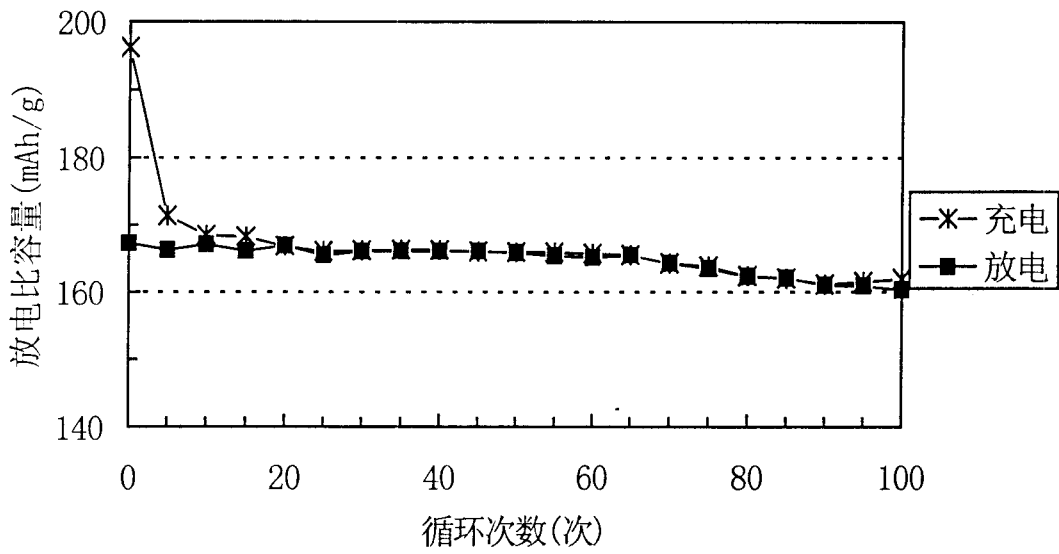


图 4



图 5

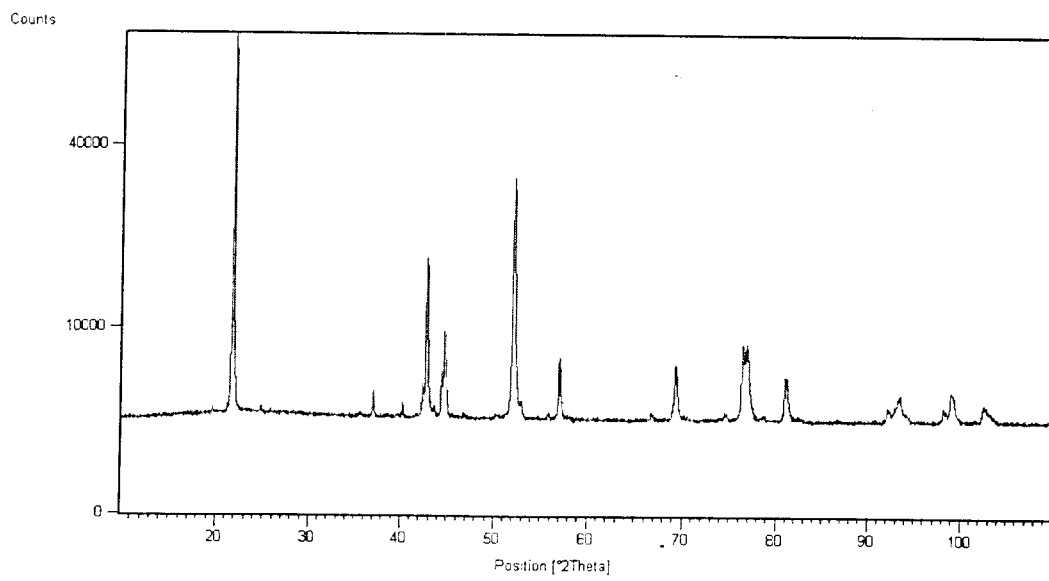


图 6

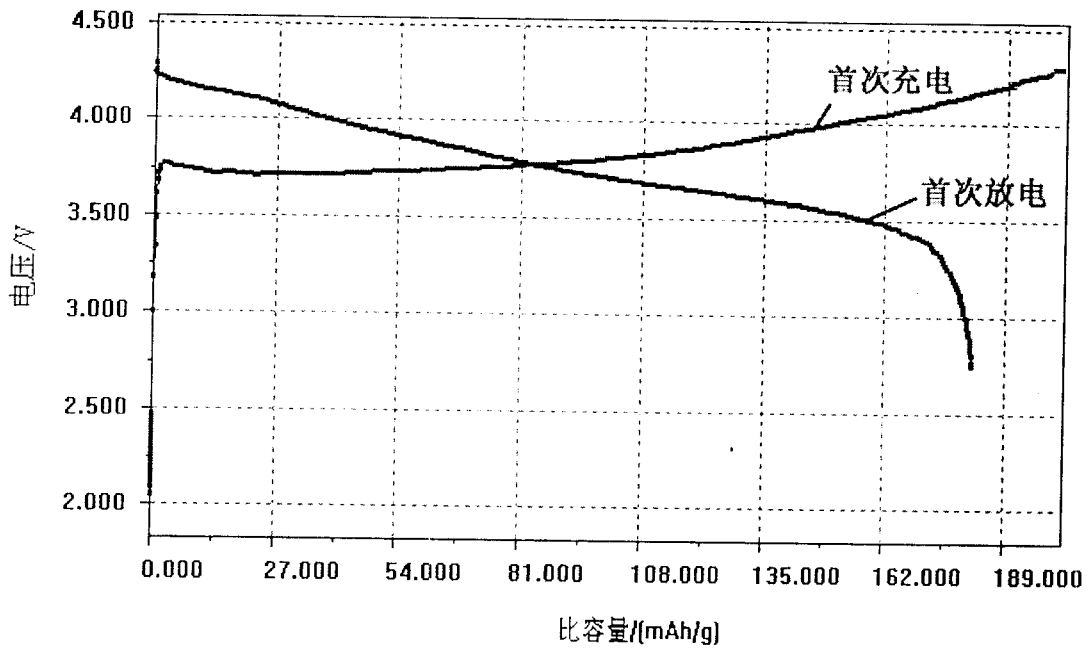


图 7

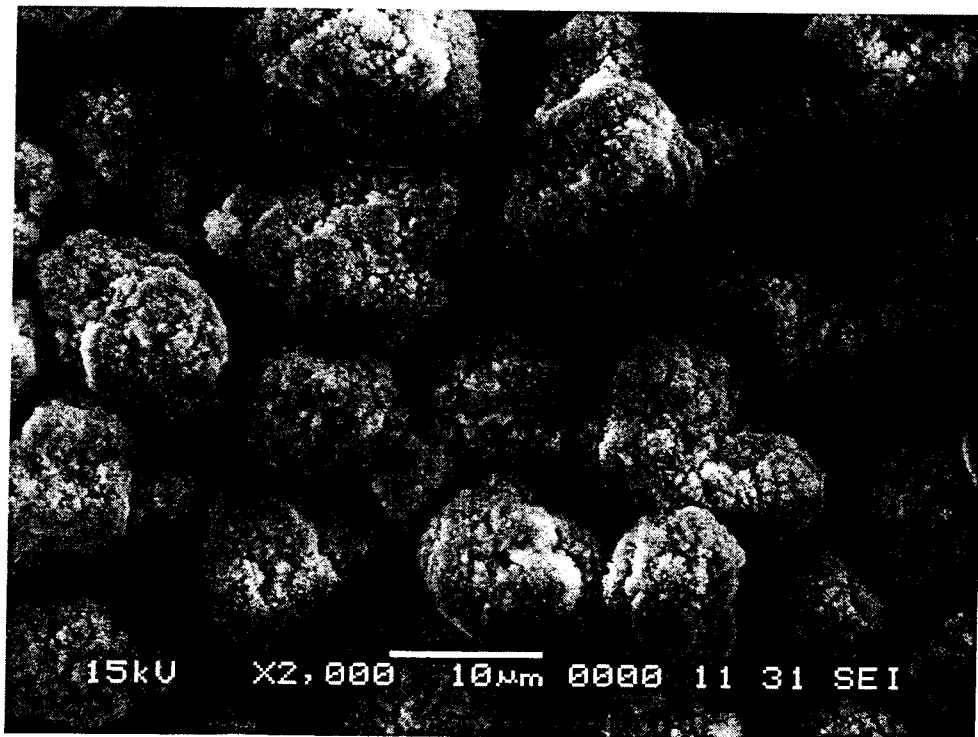


图 8

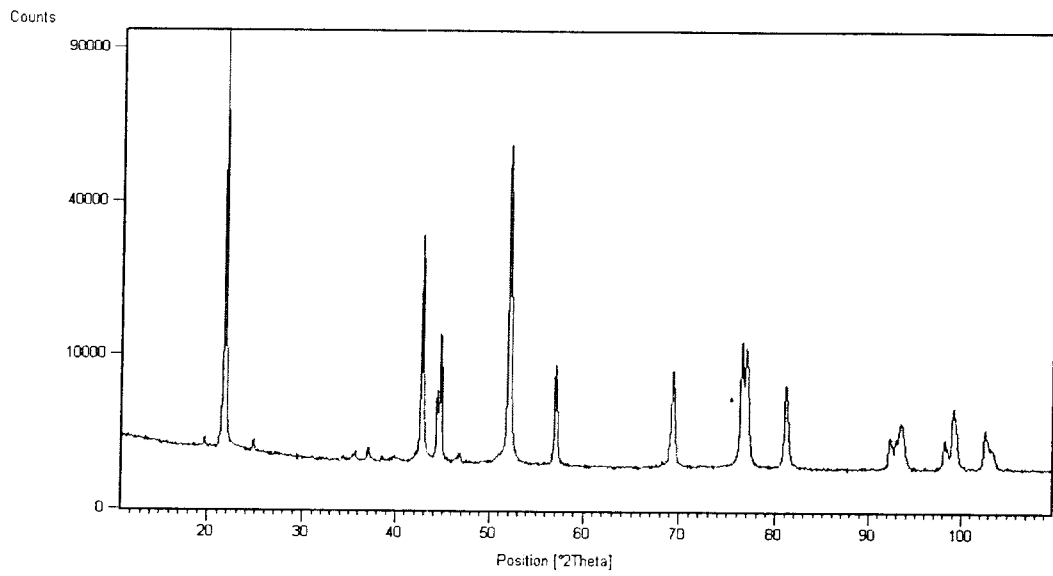


图 9

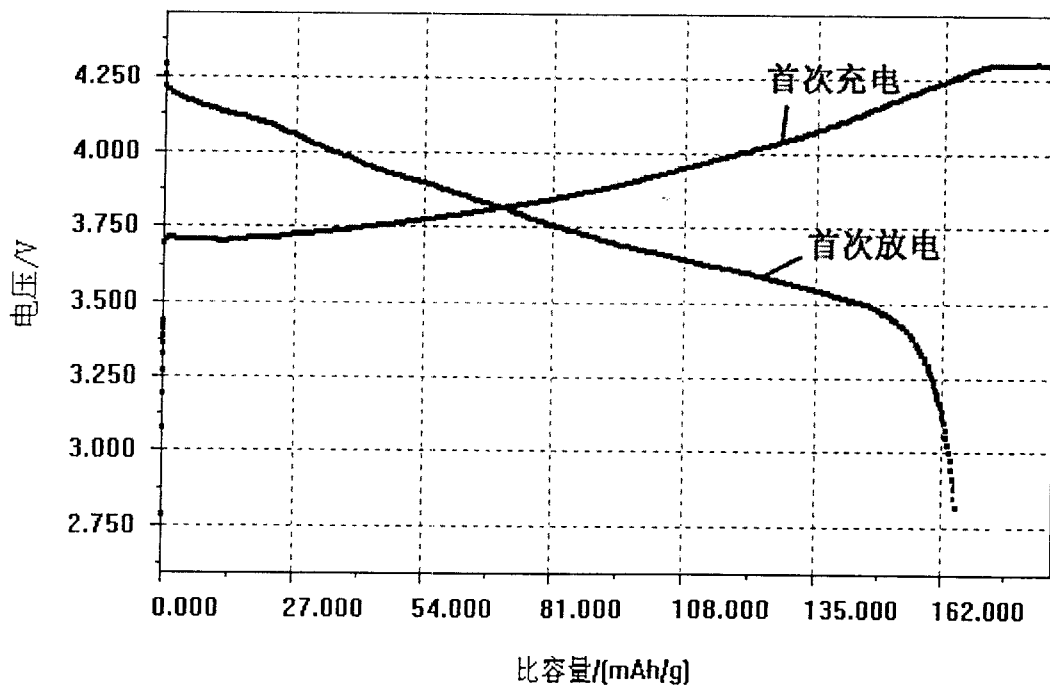


图 10

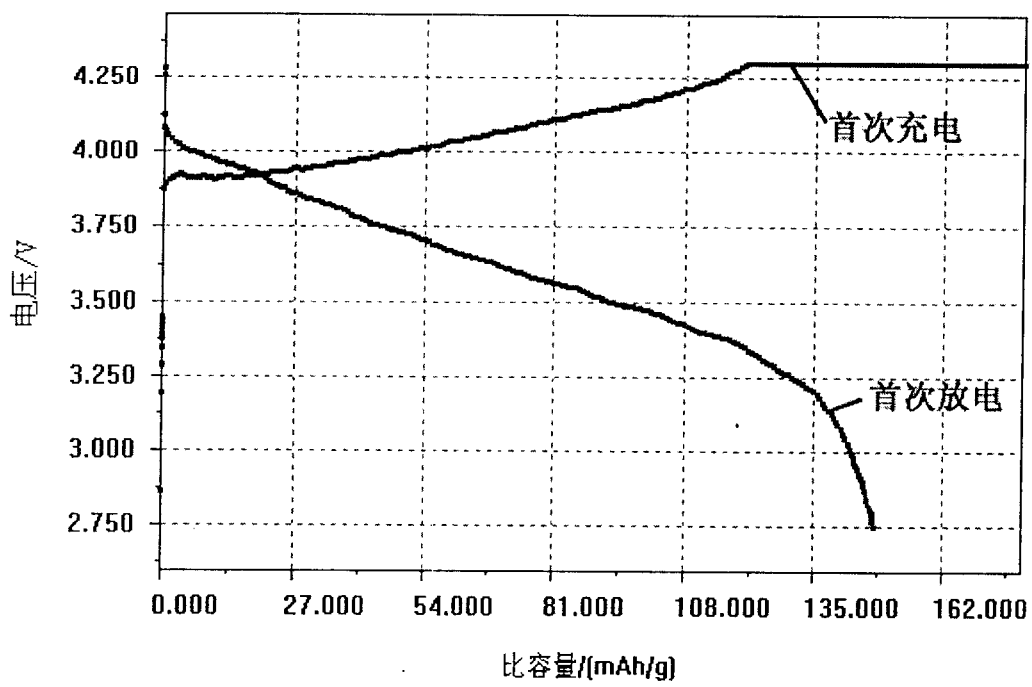


图 11