



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103943848 A

(43) 申请公布日 2014. 07. 23

(21) 申请号 201410166626. X

(22) 申请日 2014. 04. 23

(71) 申请人 合肥工业大学

地址 230009 安徽省合肥市包河区屯溪路  
193 号

(72) 发明人 杨则恒 陆剑波 张卫新 张伟波  
马国 谷和云

(74) 专利代理机构 安徽省合肥新安专利代理有  
限责任公司 34101

代理人 何梅生

(51) Int. Cl.

H01M 4/505 (2010. 01)

H01M 4/525 (2010. 01)

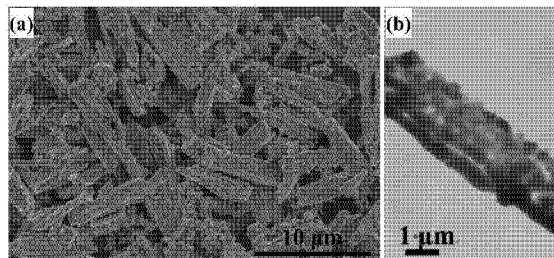
权利要求书1页 说明书5页 附图6页

(54) 发明名称

一种多孔棒状结构钴基锂离子电池正极材料的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种多孔棒状结构钴基锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:将一部分可溶性钴盐溶液与过量的可溶性草酸溶液搅拌进行反应,形成草酸钴沉淀后,再将剩余部分的可溶性钴盐溶液、可溶性镍盐溶液和可溶性锰盐溶液充分混合后逐滴加入,完全反应后经陈化、离心、洗涤、干燥,再与锂盐充分混合后经煅烧得到目标产物三元  $\text{LiNi}_a\text{Co}_{1-a-b}\text{Mn}_b\text{O}_2$  多孔微米棒或富锂  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_a\text{Co}_{1-a-b}\text{Mn}_b\text{O}_2$  多孔微米棒,  $0 < x < 1$ ,  $0 < a < 1$ ,  $0 < b < 1$ ,  $0 < a + b < 1$ 。本发明所制备正极材料的棒状结构有利于电子传输和锂离子的扩散,且其较大比表面积使材料具有优异的电化学性能。



1. 一种多孔棒状结构钴基锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于按如下步骤进行:

(1) 室温下,将浓度为0.02-1.0M的可溶性钴盐溶液和浓度为0.02-1.0M的可溶性草酸盐溶液混合,搅拌反应至草酸钴完全沉淀,获得悬浮液A;

(2) 将浓度皆为0.02-1.0M的可溶性钴盐溶液、可溶性镍盐溶液及可溶性锰盐溶液混合均匀,边搅拌边滴加到步骤(1)所述的悬浮液A中,并在滴加完毕后继续搅拌6-10h,然后静置陈化6-24h,获得悬浮液B;所述悬浮液B中镍离子、钴离子及锰离子的摩尔量之和与草酸根离子的摩尔量的比例为1:1.1-3;步骤(1)所用可溶性钴盐溶液中的钴离子与步骤(1)和步骤(2)所用可溶性钴盐溶液总量中的钴离子的摩尔比为0.1-1:1;所述悬浮液B中镍离子、钴离子及锰离子的摩尔比为目标产物化学式中的各元素的摩尔比;

(3) 将所述悬浮液B离心获得沉淀物,洗涤所述沉淀物,然后在30-100°C干燥6-24h,得到前驱物粉末;

(4) 将所得前驱物粉末与锂盐按摩尔比1:1.02-1.1充分混合,在空气气氛中于450-500°C煅烧4-8h,再于700-950°C煅烧15-24h,即得目标产物三元 $\text{LiNi}_a\text{Co}_{1-a-b}\text{Mn}_b\text{O}_2$ 多孔微米棒或富锂 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_a\text{Co}_{1-a-b}\text{Mn}_b\text{O}_2$ 多孔微米棒, $0 < x < 1$ ,  $0 < a < 1$ ,  $0 < b < 1$ ,  $0 < a+b < 1$ 。

2. 根据权利要求1所述多孔棒状结构钴基锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:所述可溶性钴盐为氯化钴、硫酸钴、硝酸钴或乙酸钴。

3. 根据权利要求1所述多孔棒状结构钴基锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:所述可溶性镍盐为氯化镍、硫酸镍、硝酸镍或乙酸镍。

4. 根据权利要求1所述多孔棒状结构钴基锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:所述可溶性锰盐为氯化锰、硫酸锰、硝酸锰或乙酸锰。

5. 根据权利要求1所述多孔棒状结构钴基锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:所述锂盐为氯化锂、氢氧化锂、硝酸锂、草酸锂、碳酸锂或乙酸锂。

6. 根据权利要求1所述多孔棒状结构钴基锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:所述可溶性草酸盐为草酸钠、草酸铵、草酸氢铵或草酸。

## 一种多孔棒状结构钴基锂离子电池正极材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种化学电源正极材料的制备方法,特别涉及一种多孔棒状结构钴基锂离子电池正极材料的制备方法,确切地说是一种锂离子电池用三元及富锂系列材料的合成方法。背景技术

[0002] 近年来,锂离子电池以其工作电压高、能量密度大、循环寿命长、工作温度范围广和安全无记忆效应等优点得到迅速发展。特别是随着电动汽车的研发,锂离子电池为其提供新的动力源。然而,当前商业化的正极材料钴酸锂由于资源匮乏,价格昂贵,毒性较高,使人们迫切地需要使用无钴或少钴的新型正极材料来代替钴酸锂。虽然锰酸锂正极材料资源丰富、价格便宜、对环境友好,但是锰酸锂的结构不稳定、锰的溶解以及 Jahn-Teller 畸变等原因使得锰酸锂的发展受到了限制。三元及富锂材料结合了镍、钴、锰三种元素的优点,相比钴酸锂、锰酸锂,具有比容量更高、循环寿命更长、安全性能更好及价格低的特点,使其成为最具有应用前景的正极材料之一。

[0003] 虽然三元或富锂材料与现有的正极材料相比具有众多的优点,但是在电化学性能方面仍有待进一步提高。锂离子电池中,三元和富锂材料由于锂离子电导率低,充放电过程中锂离子扩散速度较慢,不利于电化学性能的提高。随着纳米技术的不断发展,纳米结构的正极材料由于具有较快的锂离子脱出/嵌入动力学性能而得到广泛关注。陈军等人制备的高电位镍锰酸锂 ( $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ) 多孔纳米棒,在 1C、20C 下比容量分别达到了 140、109 $\text{mAh g}^{-1}$ ,在 5C 倍率下循环 500 次容量保持率达到 91% (参见: X. L. Zhang, F. Y. Cheng, J. G. Yang, J. Chen,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  porous nanorods as high-rate and long-life cathodes for Li-ion batteries, *Nano Lett.* 13(2013) 2822-2825.)。由较小的纳米粒子组装的棒状结构正极材料具有有效的电子传输路径和较短的离子扩散路径,并且可以缓冲充放电过程中结构上的应变,使材料结构更为稳定;多孔结构具有较大的比表面积,可增大活性物质与电解液的接触,因而多孔棒状结构的三元或富锂材料呈现出优越的电化学性能并有潜在的应用前景。

### 发明内容

[0004] 本发明提供一种多孔棒状结构钴基锂离子电池正极材料的制备方法,该正极材料呈现由纳米粒子组装的多孔棒状结构,具有较大的比表面积,可提高材料的电化学性能;该制备方法工艺简单、易于实施,有利于推广应用,特别适用于制备锂离子电池的三元和富锂正极材料,可有效提高锂离子电池的使用性能。

[0005] 本发明解决技术问题,采用如下技术方案:

[0006] 本发明多孔棒状结构钴基锂离子电池正极材料的制备方法,其特点在于按如下步骤进行:

[0007] (1) 室温下,将浓度为 0.02-1.0M 的可溶性钴盐溶液和浓度为 0.02-1.0M 的可溶性草酸盐溶液混合,搅拌反应至草酸钴完全沉淀,获得悬浮液 A;

[0008] (2) 将浓度皆为 0.02-1.0M 的可溶性钴盐溶液、可溶性镍盐溶液及可溶性锰盐溶

液混合均匀,边搅拌边滴加到步骤(1)所述的悬浮液A中,并在滴加完毕后继续搅拌6-10h,然后静置陈化6-24h,获得悬浮液B;所述悬浮液B中镍离子、钴离子及锰离子的摩尔量之和与草酸根离子的摩尔量的比例为1:1.1-3;步骤(1)所用可溶性钴盐溶液中的钴离子与步骤(1)和步骤(2)所用可溶性钴盐溶液总量中的钴离子的摩尔比为0.1-1:1;所述悬浮液B中镍离子、钴离子及锰离子的摩尔比为目标产物化学式中的各元素的摩尔比;

[0009] (3) 将所述悬浮液B离心获得沉淀物,洗涤所述沉淀物,然后在30-100℃干燥6-24h,得到前驱物粉末;

[0010] (4) 将所得前驱物粉末与锂盐按摩尔比1:1.02-1.1充分混合,在空气气氛中于450-500℃煅烧4-8h,再于700-950℃煅烧15-24h,即得目标产物三元 $\text{LiNi}_a\text{Co}_{1-a-b}\text{Mn}_b\text{O}_2$ 多孔微米棒或富锂 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_a\text{Co}_{1-a-b}\text{Mn}_b\text{O}_2$ 多孔微米棒, $0 < x < 1$ ,  $0 < a < 1$ ,  $0 < b < 1$ ,  $0 < a+b < 1$ 。

[0011] 所述可溶性钴盐优选为氯化钴、硫酸钴、硝酸钴或乙酸钴。

[0012] 所述可溶性镍盐优选为氯化镍、硫酸镍、硝酸镍或乙酸镍。

[0013] 所述可溶性锰盐优选为氯化锰、硫酸锰、硝酸锰或乙酸锰。

[0014] 所述锂盐优选为氯化锂、氢氧化锂、硝酸锂、草酸锂、碳酸锂或乙酸锂。

[0015] 所述可溶性草酸盐优选为草酸钠、草酸铵、草酸氢铵或草酸。

[0016] 本发明所获得的多孔棒状结构钴基锂离子电池正极材料,平均孔径为0.1-10nm,比表面积大于 $5\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ;多孔棒状结构的钴基锂离子电池电极材料的直径为0.5-5 $\mu\text{m}$ ,长度为0.8-20 $\mu\text{m}$ ,由100-200nm的纳米粒子紧密排列组装而成。

[0017] 与已有技术相比,本发明的有益效果体现在:

[0018] 本发明利用草酸钴易生长成棒状结构的晶体习性,在钴基材料合成中,先合成棒状结构的草酸钴,以其作为模板,将其他金属离子进一步沉淀在其表面,从而得到棒状结构的目标材料前驱体,混锂煅烧后得到多孔棒状结构的目标材料;该制备方法工艺简单、易于实施,有利于推广应用;所制备的多孔棒状结构钴基锂离子电池正极材料,其棒状结构有利于电子传输和锂离子的扩散,同时可缓冲充放电过程中结构上的应变,从而提高了材料的电化学性能;其多孔结构使得材料具有较大的比表面积,可增大活性物质与电解液的接触面积,从而使材料具有优异的电化学性能。

## 附图说明

[0019] 图1是本发明实例1制备的三元 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 多孔微米棒的X射线衍射(XRD)图;

[0020] 图2是本发明实例1制备的三元 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 多孔微米棒的FESEM图和TEM图;

[0021] 图3是本发明实例1制备的三元 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 多孔微米棒在不同倍率下的首次充放电曲线图和倍率性能图;

[0022] 图4是本发明实例1制备的三元 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 多孔微米棒在不同倍率下的循环性能图;

[0023] 图5是本发明实例2制备的三元 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 多孔微米棒在0.1C倍率下的前3次充放电曲线图;

[0024] 图6是本发明实例3制备的三元 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 多孔微米棒在0.1C倍率下的

前 3 次充放电曲线图；

[0025] 图 7 是本发明实例 4 制备的三元  $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$  多孔微米棒在 0.1C 倍率下的前 3 次充放电曲线图；

[0026] 图 8 是本发明实例 5 制备的三元  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  多孔微米棒在 0.1C 倍率下的前 3 次充放电曲线图；

[0027] 图 9 是本发明实例 6 制备的富锂  $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  多孔微米棒的 X 射线衍射 (XRD) 图；

[0028] 图 10 是本发明实例 6 制备的富锂  $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  多孔微米棒的 SEM 图；

[0029] 图 11 是本发明实例 6 制备的富锂  $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  多孔微米棒在 0.1C 倍率下的前 3 次充放电曲线图；

[0030] 图 12 是本发明实例 7 制备的富锂  $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  多孔微米棒在 0.1C 倍率下的前 3 次充放电曲线图；

[0031] 图 13 是本发明实例 8 制备的富锂  $0.7\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.3\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  多孔微米棒在 0.1C 倍率下的前 3 次充放电曲线图；

## 具体实施方式

[0032] 实施例 1 :三元  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  多孔微米棒的制备

[0033] 在室温下,将 2mL1M 乙酸钴溶液逐滴加入 30mL1M 草酸溶液中,滴加完毕后继续搅拌 30min,使其充分形成草酸钴沉淀,获得悬浮液 A。然后将 3mL1M 乙酸钴溶液、5mL1M 乙酸镍溶液和 5mL1M 乙酸锰溶液充分混合后边搅拌边滴加到上述悬浮液 A 中,并在滴加完毕后继续搅拌反应 6h 后,再静置陈化 12h,获得悬浮液 B。将悬浮液 B 经离心、分离获得沉淀物,依次用去离子水和乙醇洗涤沉淀物,然后在 50℃干燥 12h 得到前驱物粉末。将前驱物粉末与草酸锂按照 1:1.03 的摩尔比充分混合后于空气中 480℃煅烧 6h、再于 850℃煅烧 20h 得到目标产物三元  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  多孔微米棒。

[0034] 图 1 为本实施例所得产物的 XRD 图,从图中可以看出产物为六方晶系的  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 。图 2 为本实施例所得多孔微米棒的 FESEM 图(图 2(a))和 TEM 图(图 2(b)),从图中可以看出多孔微米棒的直径约 0.8-2  $\mu\text{m}$ ,长度约为 7-15  $\mu\text{m}$ ,由 100-200nm 的纳米粒子紧密排列而成。

[0035] 将本实施例的三元  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  微米棒与乙炔黑、聚偏氟乙烯 (PVDF) 以配比 8:1:1(质量比)充分混合调成糊状均匀涂敷在铝箔上,涂敷厚度为 200  $\mu\text{m}$ ,于 65℃烘干、压实后做成正极片。以金属锂片作为负极,Cellgard2400 型聚丙烯膜作隔膜,1M  $\text{LiPF}_6$  溶液(碳酸乙烯酯+碳酸二甲酯(体积比=1:1))为电解液,在氩气手套箱内装配成实验电池。然后在 25℃下对此电池进行恒电流充放电实验,结果如图 3 所示。

[0036] 在 0.1C、0.2C、0.5C、1C、2C、5C、10C 下容量分别为 157.3、155.9、149.2、144.4、139.0、129.0、118.1  $\text{mAh g}^{-1}$ ;在每一倍率下循环 10 次后,重新回到 0.1C 循环,容量依旧可以达到 158.3  $\text{mAh g}^{-1}$ ,说明材料具有优异的可逆性。

[0037] 如图 4 所示,从其在 0.5C、1C 下的循环性能图中可以看出,在循环 100 次时,其容量保持率可达到 93.4%、96.4%,说明材料具有优异的循环性能。

[0038] 实施例 2 :三元  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  多孔微米棒的制备

[0039] 在室温下,将 450mL0.05M 草酸溶液逐滴加入 12mL0.05M 硝酸钴溶液中,滴加完毕后继续搅拌 30min,使其充分形成草酸钴沉淀,获得悬浮液 A。然后将 48mL0.05M 硝酸钴溶液、150mL0.05M 硝酸镍溶液和 90mL0.05M 硝酸锰溶液充分混合后边搅拌边滴加到上述悬浮液 A 中,并在滴加完毕后搅拌反应 8h 后,再静置陈化 10h,获得悬浮液 B。将悬浮液 B 经离心、分离获得沉淀物、依次用去离子水和乙醇洗涤沉淀物,然后在 80℃干燥 8h 得到前驱物粉末。前驱物粉末与碳酸锂按照 1:1.05 的摩尔比充分混合后于空气中 500℃煅烧 4h、再于 700℃煅烧 24h 得到目标产物  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  多孔微米棒。如图 5 所示,将产物按实施例 1 相同的方法组装成电池,电化学测试表明产物在 0.1C 下循环前 3 次容量分别为 172.7、171.6、171.1mAh  $\text{g}^{-1}$ 。

[0040] 实施例 3 :三元  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  多孔微米棒的制备

[0041] 在室温下,将 9mL0.2M 乙酸钴溶液逐滴加入 120mL0.2M 草酸铵溶液中,滴加完毕后继续搅拌 30min,使其充分形成草酸钴沉淀,获得悬浮液 A。然后将 6mL0.2M 乙酸钴溶液、45mL0.2M 乙酸镍溶液和 15mL0.2M 乙酸锰溶液充分混合后边搅拌边滴加到上述悬浮液 A 中,并在滴加完毕后搅拌反应 10h 后,再静置陈化 8h,获得悬浮液 B。将悬浮液 B 经离心、分离获得沉淀物、依次用去离子水和乙醇洗涤沉淀物,然后在 50℃干燥 20h 得到前驱物粉末。将前驱物粉末与氢氧化锂按照 1:1.07 的摩尔比充分混合后于空气中 450℃煅烧 8h、再于 750℃煅烧 22h 得到目标产物  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  多孔微米棒。如图 6 所示,将产物按实施例 1 相同的方法组装成电池,电化学测试表明产物在 0.1C 下循环前 3 次容量分别为 182.7、185.7、184.6mAh  $\text{g}^{-1}$ 。

[0042] 实施例 4 :三元  $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$  多孔微米棒的制备

[0043] 在室温下,将 18mL0.1M 氯化钴溶液逐滴加入 210mL0.1M 草酸溶液中,滴加完毕后继续搅拌 30min,使其充分形成草酸钴沉淀,获得悬浮液 A。然后将 4.5mL0.1M 氯化钴溶液、105mL0.1M 氯化镍溶液和 22.5mL0.1M 氯化锰溶液充分混合后边搅拌边滴加到上述悬浮液 A 中,并在滴加完毕后搅拌反应 8h 后,再静置陈化 15h,获得悬浮液 B。将悬浮液 B 经离心、分离获得沉淀物、依次用去离子水和乙醇洗涤沉淀物,然后在 80℃干燥 12h 得到前驱物粉末。将前驱物粉末与氯化锂按照 1:1.01 的摩尔比充分混合后于空气中 500℃煅烧 4h、再于 950℃煅烧 15h 得到目标产物  $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ 。

[0044] 如图 7 所示,将产物按实施例 1 相同的方法组装成电池,电化学测试表明产物在 0.1C 下循环前 3 次容量分别为 192.4、194.0、193.0mAh  $\text{g}^{-1}$ 。

[0045] 实施例 5 :三元  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  多孔微米棒的制备

[0046] 在室温下,将 75mL0.02M 硫酸钴溶液逐滴加入 825mL0.02M 草酸溶液中,滴加完毕后继续搅拌 30min,使其充分形成草酸钴沉淀,获得悬浮液 A。然后将 600mL0.02M 硫酸镍溶液和 75mL0.02M 硫酸锰溶液充分混合后边搅拌边滴加到上述悬浮液 A 中,并在滴加完毕后搅拌反应 8h 后,再静置陈化 20h,获得悬浮液 B。将悬浮液 B 经离心、分离获得沉淀物、依次用去离子水和乙醇洗涤沉淀物,然后在 90℃干燥 10h 得到前驱物粉末。将前驱物粉末与乙酸锂按照 1:1.04 的摩尔比充分混合后于空气中 500℃煅烧 6h、再于 750℃煅烧 22h 得到目标产物  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  多孔微米棒。

[0047] 如图 8 所示,将产物按实施例 1 相同的方法组装成电池,电化学测试表明产物在

0.1C 下循环前 3 次容量分别为 195.9、190.9、190.0mAh g<sup>-1</sup>。

[0048] 实施例 6 :富锂 0.5Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> · 0.5LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> 多孔微米棒的制备

[0049] 在室温下,将 9.75mL0.1M 乙酸钴溶液逐滴加入 180mL0.1M 草酸钠溶液中,滴加完毕后继续搅拌 30min,使其充分形成草酸钴沉淀,获得悬浮液 A。然后将 9.75mL0.1M 乙酸钴溶液、19.5mL0.1M 乙酸镍溶液和 81mL0.1M 乙酸锰溶液充分混合后边搅拌边滴加到上述悬浮液 A 中,并在滴加完毕后继续搅拌反应 8h 后,再静置陈化 10h,获得悬浮液 B。将悬浮液 B 经离心、分离获得沉淀物、依次用去离子水和乙醇洗涤沉淀物,然后在 90℃干燥 8h 得到前驱物粉末。将前驱物粉末与硝酸锂按照 1:1.05 的摩尔比充分混合后于空气中 500℃煅烧 8h、再于 750℃煅烧 24h 得到目标产物。

[0050] 图 9 为本实施例所得产物的 XRD 图,从图中可以看出产物为 0.5Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> · 0.5LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>。图 10 为本实施例所得该多孔微米棒的 SEM 图,从图中可以看出该多孔微米棒的直径约 0.8-2 μm,长度约为 7-15 μm,由 100-200nm 的纳米粒子紧密排列而成。如图 11 所示,将产物按实施例 1 相同的方法组装成电池,电化学测试表明产物在 0.1C 下循环前 3 次容量分别为 222.9、220.2、216.1mAh g<sup>-1</sup>。

[0051] 实施例 7 :富锂 0.3Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> · 0.7LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> 多孔微米棒的制备

[0052] 在室温下,将 112.5mL0.2M 草酸溶液逐滴加入 6.4mL0.2M 乙酸钴溶液中,滴加完毕后继续搅拌 30min,使其充分形成草酸钴沉淀,获得悬浮液 A。然后将 2.7mL0.2M 乙酸钴溶液、22.8mL0.2M 乙酸镍溶液和 33.3mL0.2M 乙酸锰溶液充分混合后边搅拌边滴加到上述悬浮液 A 中,并在滴加完毕后继续搅拌反应 6h 后,再静置陈化 12h,获得悬浮液 B。将悬浮液 B 经离心、分离获得沉淀物、依次用去离子水和乙醇洗涤沉淀物,然后在 80℃干燥 8h 得到前驱物粉末。将前驱物粉末与草酸锂按照 1:1.03 的摩尔比充分混合后于空气中 480℃煅烧 8h、再于 900℃煅烧 20h 得到目标产物。如图 12 所示,将产物按实施例 1 相同的方法组装成电池,电化学测试表明产物在 0.1C 下循环前 3 次容量分别为 174.4、172.8、169.9mAh g<sup>-1</sup>。

[0053] 实施例 8 :富锂 0.7Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> · 0.3LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> 多孔微米棒的制备

[0054] 在室温下,将 13.3mL0.05M 乙酸钴溶液逐滴加入 360mL0.05M 草酸溶液中,滴加完毕后继续搅拌 30min,使其充分形成草酸钴沉淀,获得悬浮液 A。然后将 33.3mL0.05M 乙酸镍溶液和 175.6mL0.05M 乙酸锰溶液充分混合后继续边搅拌边滴加到上述悬浮液 A 中,并在滴加完毕后搅拌反应 8h 后,再静置陈化 12h,获得悬浮液 B。将悬浮液 B 经离心、分离获得沉淀物、依次用去离子水和乙醇洗涤沉淀物,然后在 80℃干燥 8h 得到前驱物粉末。将前驱物粉末与草酸锂按照 1:1.03 的摩尔比充分混合后于空气中 500℃煅烧 8h、再于 900℃煅烧 24h 得到目标产物。如图 13 所示,将产物按实施例 1 相同的方法组装成电池,电化学测试表明产物在 0.1C 下循环前 3 次容量分别为 200.8、198.4、194.6mAh g<sup>-1</sup>。

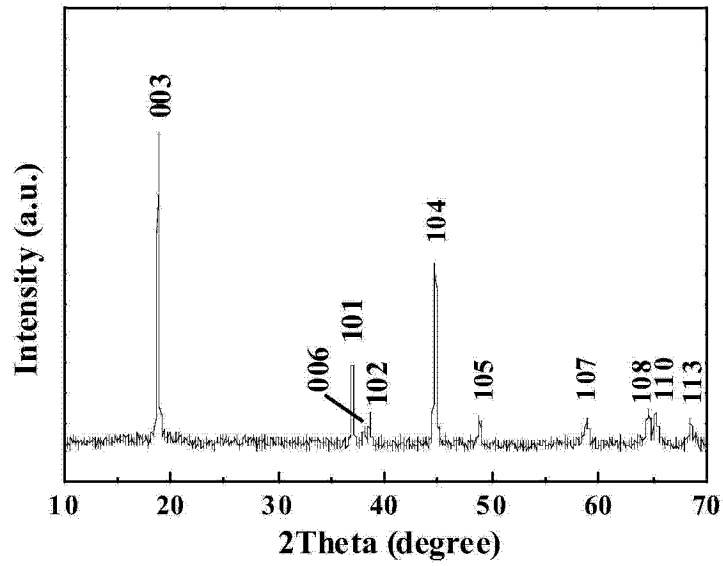


图 1

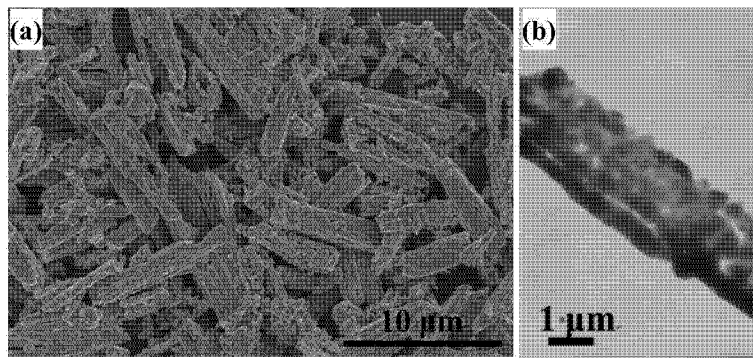


图 2

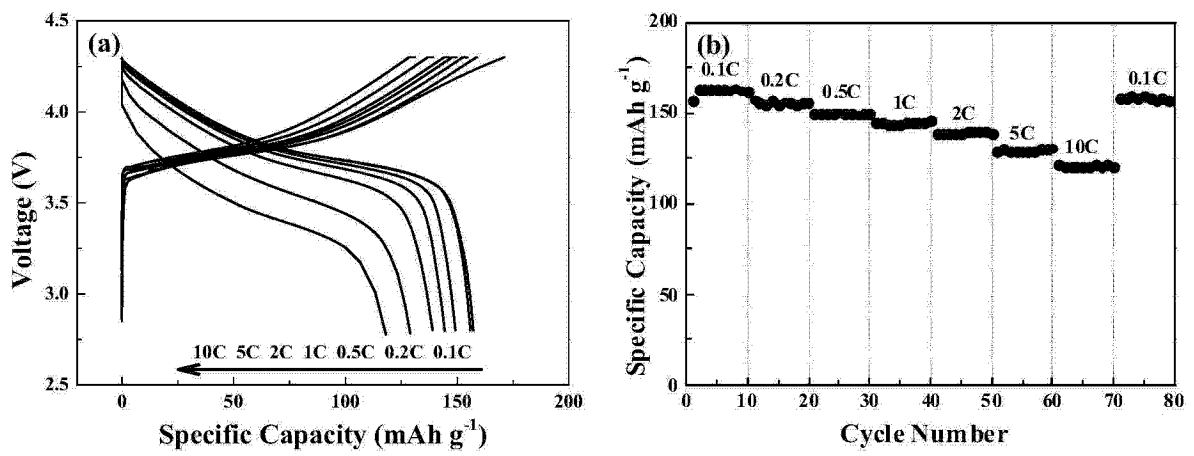


图 3



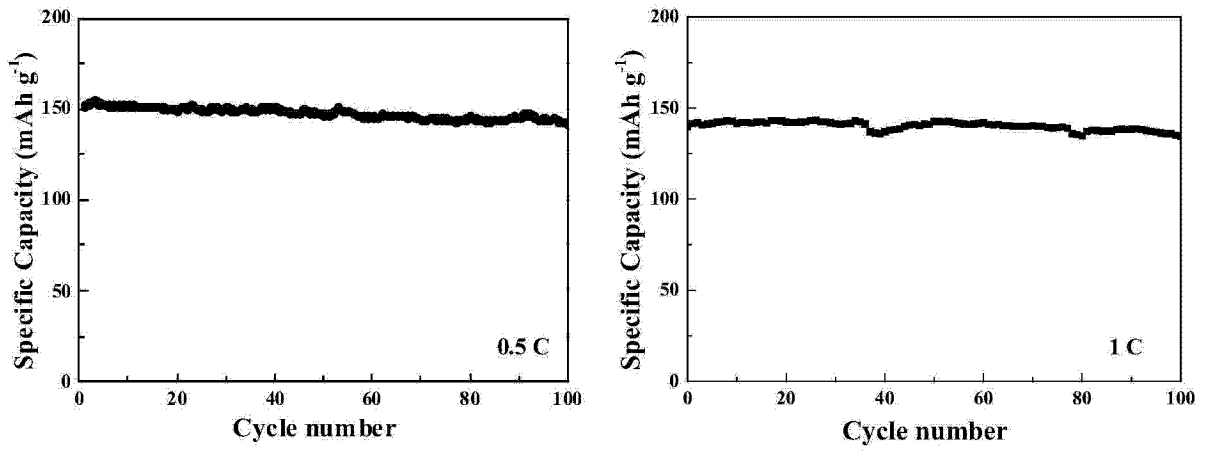


图 4

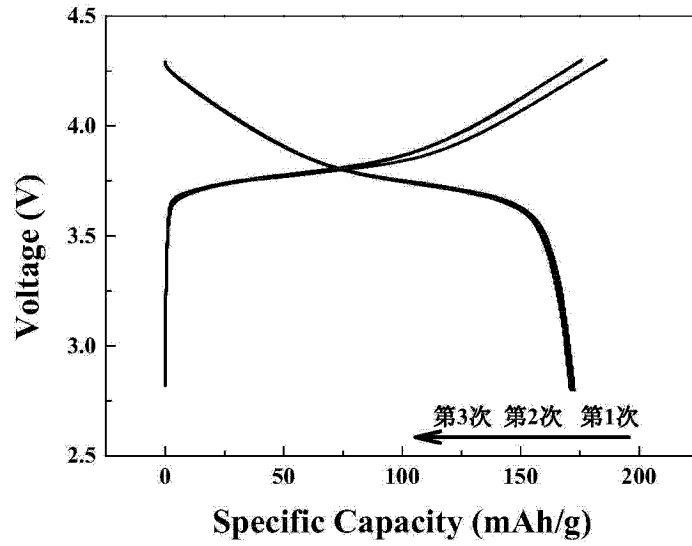


图 5

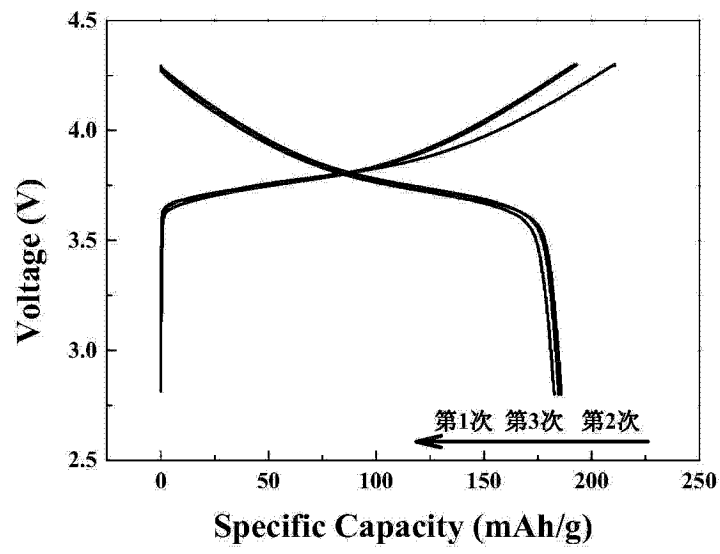


图 6

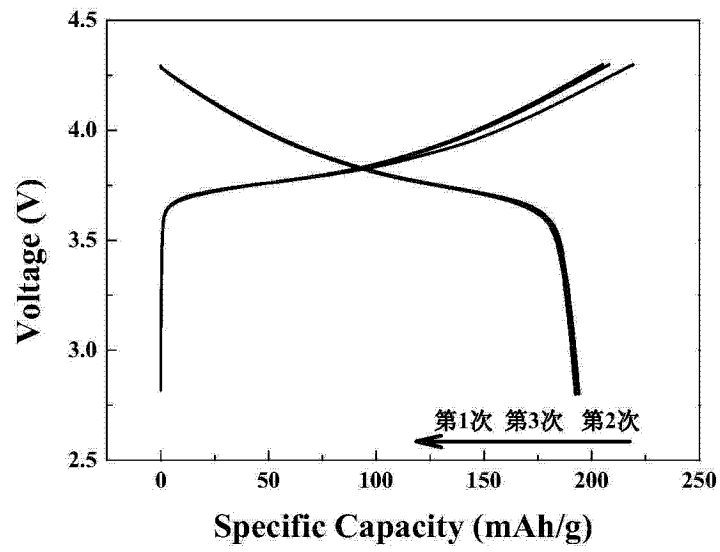


图 7

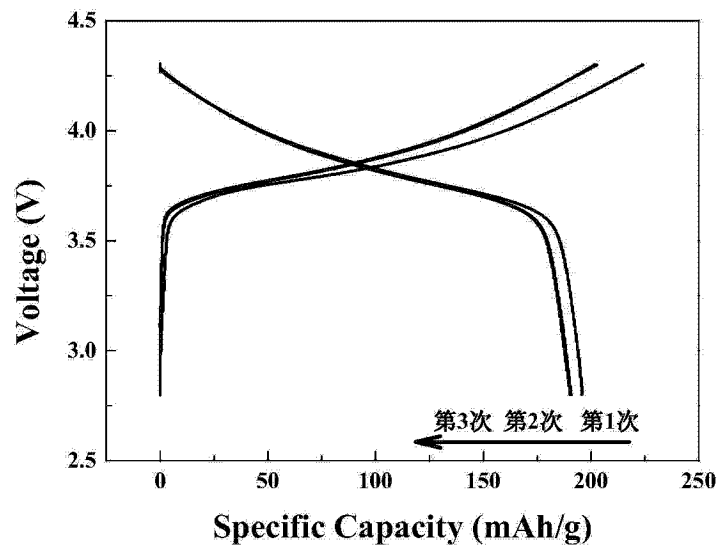


图 8

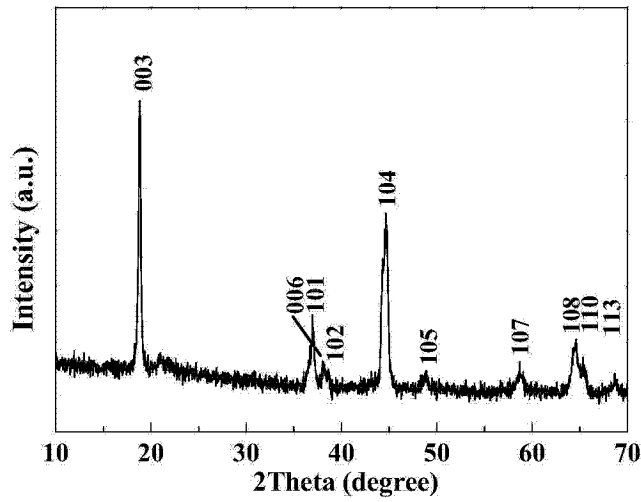


图 9

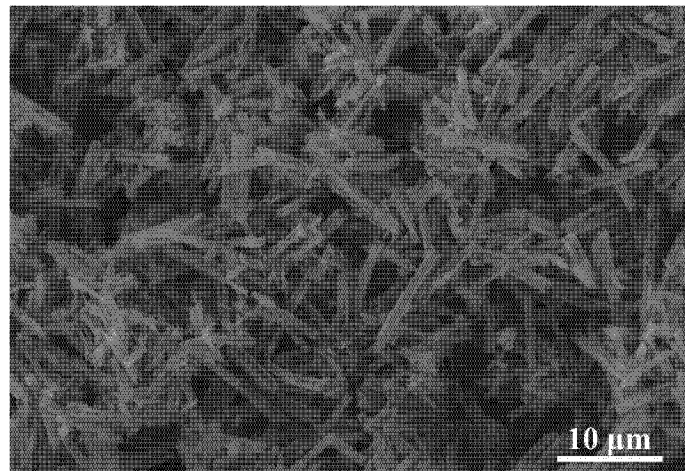


图 10

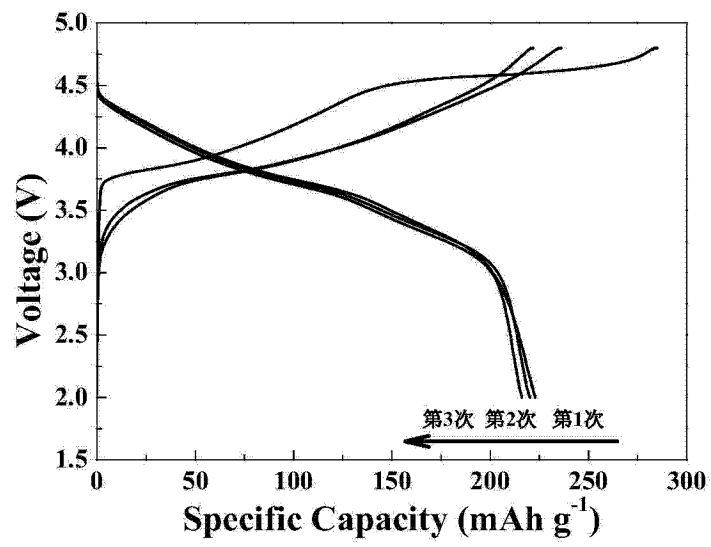


图 11

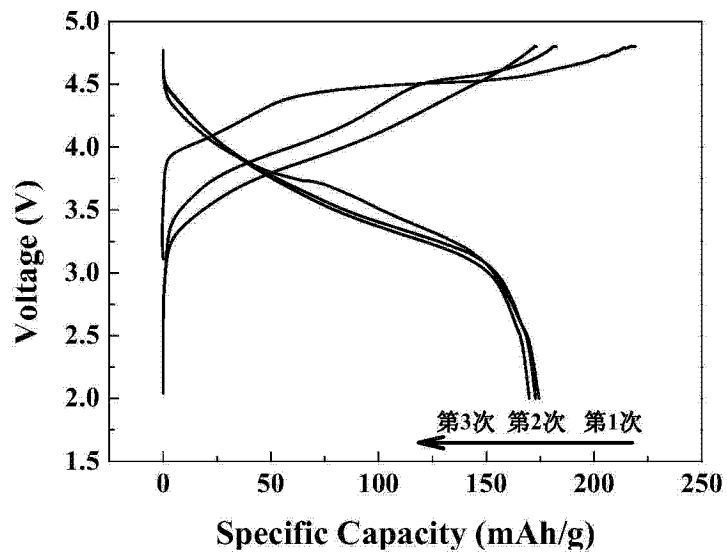


图 12

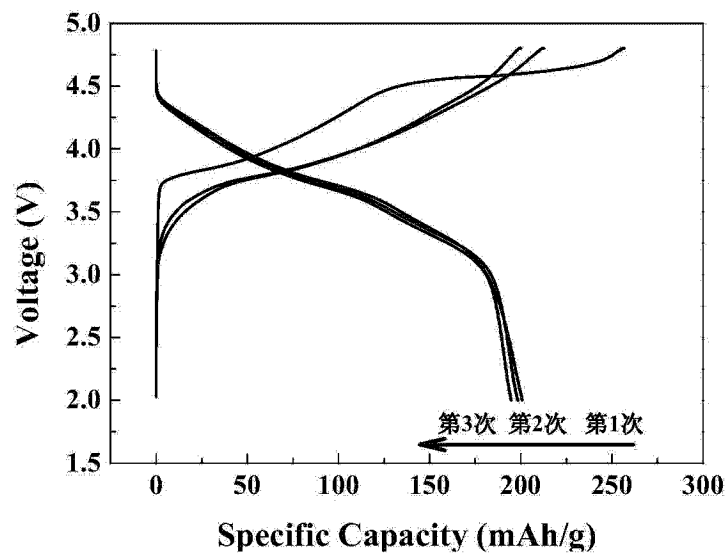


图 13