



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108091843 B

(45)授权公告日 2020.07.10

(21)申请号 201711306654.7

H01M 4/505(2010.01)

(22)申请日 2017.12.11

H01M 4/525(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108091843 A

(56)对比文件

CN 104157831 A,2014.11.19,

CN 103996820 A,2014.08.20,

CN 102394295 A,2012.03.28,

CN 102751480 A,2012.10.24,

审查员 孙蕊

(43)申请公布日 2018.05.29

(73)专利权人 广东工业大学

地址 510006 广东省广州市番禺区大学城  
外环西路100号

(72)发明人 卢璐 李军 蓝利芳 许帅军

黄思

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限

公司 11227

代理人 王洋 赵青朵

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

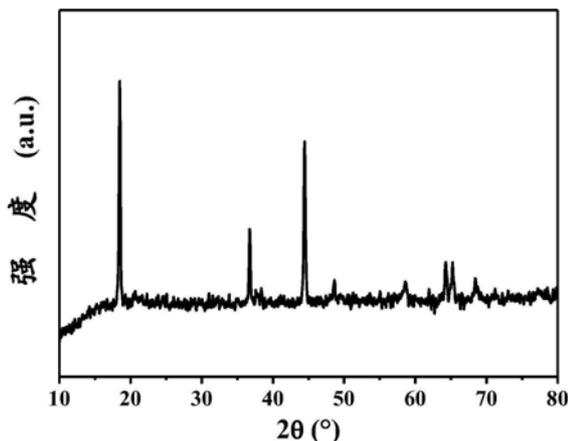
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

一种核壳结构的富锂锰基复合正极材料及其制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种核壳结构的富锂锰基复合正极材料,包括层状富锂锰基内核和设置于所述内核外的层状掺杂钴酸锂外壳;所述外壳材料为 $\text{LiCo}_b\text{M}'_{1-b}\text{O}_2$ ,其中 $0 < b < 1$ , $\text{M}'$ 为Mg、Ca、Ni、Mn、Cr、Al、Ti、Zr、Cu、Zn、Ce和Mo中的一种或几种。本发明通过氢氧化物共沉淀-高温固相法将层状 $\text{LiCo}_b\text{M}'_{1-b}\text{O}_2$ 包覆在层状富锂锰基正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_a(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{M}_z)_{1-a}]\text{O}_2$ 的表面,形成以层状富锂正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_a(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{M}_z)_{1-a}]\text{O}_2$ 为核,以层状 $\text{LiCo}_b\text{M}'_{1-b}\text{O}_2$ 为壳的核壳结构复合正极材料,解决了循环过程中首次充放电效率低,能量密度低及电压衰减等问题。提升了富锂正极材料的能量密度、比容量、循环性能和倍率性能。



1. 一种核壳结构的富锂锰基复合正极材料,其特征在于,包括层状富锂锰基内核和设置于所述内核外的层状掺杂钴酸锂外壳;所述外壳材料为 $\text{LiCo}_b\text{M}'_{1-b}\text{O}_2$ ,其中 $0 < b < 1$ , $\text{M}'$ 为Mg、Ca、Ni、Cr、Al、Ti、Zr、Cu、Zn、Ce和Mo中的一种或几种;

所述内核材料为 $\text{Li}[\text{Li}_a(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{M}_z)_{1-a}]\text{O}_2$ ,其中 $0 < a < 1$ , $0 \leq x < y$ , $0 \leq z < y$ ;M为Cr、Mg、Zr、Al、Ti和Zn中的一种或几种。

2. 根据权利要求1所述的正极材料,其特征在于,所述内核材料的厚度为20~300nm,外壳材料的厚度为5~50nm。

3. 一种核壳结构的富锂锰基复合正极材料的制备方法,其特征在于,包括:

A) 提供内核前驱体;所述内核前驱体为 $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{M}_z(\text{OH})_{2-4}$ ,其中 $0 \leq x < y$ , $0 \leq z < y$ ,M为Cr、Mg、Zr、Al、Ti和Zn中的一种或几种;

B) 将钴源、掺杂金属 $\text{M}'$ 源和内核前驱体混合得到混合源溶液,再与沉淀剂和络合剂混合,得到核壳结构前驱体;所述掺杂金属 $\text{M}'$ 为Mg、Ca、Ni、Cr、Al、Ti、Zr、Cu、Zn、Ce和Mo中的一种或几种;

C) 将锂源与所述核壳结构前驱体混合,煅烧得到核壳结构的富锂锰基复合正极材料。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,步骤A)所述内核前驱体按照如下方法制备:

将镍源、锰源和掺杂金属M源混合,再与络合剂和沉淀剂搅拌、混合、反应,得到内核前驱体;所述搅拌速度为400~1000r/min,反应釜的温度为50~60℃,控制反应体系的PH值为10.5~11.5,反应时间为3~10h。

5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,步骤B)所述混合源溶液的流速为2~10mL/min;搅拌速度为400~1000r/min,反应温度为50~60℃,反应体系的PH值为10.5~11.5,反应时间为3~10h。

6. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,镍源为 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中的一种或多种;所述锂源为 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiCl}$ 和 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 中的一种或多种。

7. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,步骤B)反应后还包括陈化2~4h,过滤,洗涤后在80~100℃条件下真空干燥10~12h,冷却。

8. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述煅烧具体为:

以10℃/min的升温速率升温至500~550℃预烧5~10h,再升温至800~900℃煅烧12~15h。

9. 一种锂离子电池,其特征在于,其正极由权利要求1~2任意一项所述的正极材料或权利要求3~8任意一项所述的制备方法制备得到的正极材料。

## 一种核壳结构的富锂锰基复合正极材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池技术领域,尤其是涉及一种核壳结构的富锂锰基复合正极材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 随着能源、资源和环境等问题受社会关注程度日益提高,锂离子电池在人们的生产和生活中有着越来越广泛的应用,因其具有比能量高、绿色环保和无记忆效应等突出优点,被广泛应用于移动电源、电动汽车和智能电网储能等领域。正极材料是锂离子电池的重要组成部分,是制约锂离子电池发展的关键所在。

[0003] 传统的锂离子电池正极材料主要有层状的 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ ,尖晶石型的 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 和橄榄石型的 $\text{LiFePO}_4$ 。其中商业化应用最广是 $\text{LiCoO}_2$ 材料,但由于金属钴的价格昂贵,进而导致锂离子电池的制造成本很高,一定程度上制约了锂离子电池的发展,且在过充时会导致电化学性能下降; $\text{LiNiO}_2$ 材料的合成条件苛刻,且 $\text{Ni}^{2+}$ 与 $\text{Li}^{+}$ 半径相近,使得部分锂位易被镍占据,可逆性差; $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 在循环过程中容易发生晶型转变Jahn-Teller效应和锰离子的溶解,导致电池的容量衰减快,高温性能差;而 $\text{LiFePO}_4$ 虽具备优良的循环性能、安全性能和热稳定性等优点,但其工作电压平台却比较低,不能满足电池对高能量密度的要求。因此,开发出性能优异的正极材料成为锂离子电池研究领域的重点内容,其中锂离子电池总能量密度取决于正极材料的能量密度,因而开发高比能正极材料是锂离子电池持续发展的关键。

### 发明内容

[0004] 有鉴于此,本发明要解决的技术问题在于提供一种核壳结构的富锂锰基复合正极材料,本发明提供的正极材料比容量高、充放电效率高,能量密度高。

[0005] 本发明提供了一种核壳结构的富锂锰基复合正极材料,包括层状富锂锰基内核和设置于所述内核外的层状掺杂钴酸锂外壳;所述外壳材料为 $\text{LiCo}_b\text{M}'_{1-b}\text{O}_2$ ,其中 $0 < b < 1$ , $\text{M}'$ 为Mg、Ca、Ni、Mn、Cr、Al、Ti、Zr、Cu、Zn、Ce和Mo中的一种或几种。

[0006] 优选的,所述内核材料为 $\text{Li}[\text{Li}_a(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{M}_z)_{1-a}]\text{O}_2$ ,其中 $0 < a < 1$ , $0 \leq x < y$ , $0 \leq z < y$ ;M为Co、Cr、Mg、Zr、Al、Ti和Zn中的一种或几种。

[0007] 优选的,所述内核材料的厚度为20~300nm,外壳材料的厚度为5~50nm。

[0008] 本发明提供了一种核壳结构的富锂锰基复合正极材料的制备方法,包括:

[0009] A) 提供内核前驱体;所述内核前驱体为 $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{M}_z(\text{OH})_{2-4}$ ,其中 $0 \leq x < y$ , $0 \leq z < y$ ,M为Co、Cr、Mg、Zr、Al、Ti和Zn中的一种或几种;

[0010] B) 将钴源、掺杂金属 $\text{M}'$ 源和内核前驱体混合得到混合源溶液,再与沉淀剂和络合剂混合,得到核壳结构前驱体;所述掺杂金属 $\text{M}'$ 为Mg、Ca、Ni、Mn、Cr、Al、Ti、Zr、Cu、Zn、Ce和Mo中的一种或几种;

[0011] C) 将锂源与所述核壳结构前驱体混合,煅烧得到核壳结构的富锂锰基复合正极材料。

[0012] 优选的,步骤A)所述内核前驱体按照如下方法制备:

[0013] 将镍源、锰源和掺杂金属M源混合,再与络合剂和沉淀剂搅拌、混合、反应,得到内核前驱体;所述搅拌速度为400~1000r/min,反应釜的温度为50~60℃,控制反应体系的PH值为10.5~11.5,反应时间为3~10h。

[0014] 优选的,步骤B)所述混合源溶液的流速为2~10mL/min;所述搅拌速度为400~1000r/min,所述反应温度为50~60℃,反应体系的PH值为10.5~11.5,反应时间为3~10h。

[0015] 优选的,所述镍源为 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中的一种或多种;所述锰源为 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中的一种或多种;所述锂源为 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiCl}$ 和 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 中的一种或多种。

[0016] 优选的,步骤B)所述反应后还包括陈化2~4h,过滤,洗涤后在80~100℃条件下真空干燥10~12h,冷却。

[0017] 优选的,所述煅烧具体为:

[0018] 以10℃/min的升温速率升温至500~550℃预烧5~10h,再升温至800~900℃煅烧12~15h。

[0019] 本发明提供了一种锂离子电池,其正极由上述技术方案任意一项所述的正极材料或上述技术方案任意一项所述的制备方法制备得到的正极材料。

[0020] 与现有技术相比,本发明提供了一种核壳结构的富锂锰基复合正极材料,包括层状富锂锰基内核和设置于所述内核外的层状掺杂钴酸锂外壳;所述外壳材料为 $\text{LiCo}_b\text{M}'_{1-b}\text{O}_2$ ,其中 $0 < b < 1$ ,M'为Mg、Ca、Ni、Mn、Cr、Al、Ti、Zr、Cu、Zn、Ce和Mo中的一种或几种。本发明通过氢氧化物共沉淀-高温固相法将层状 $\text{LiCo}_b\text{M}'_{1-b}\text{O}_2$ 包覆在层状富锂锰基正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_a(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{M}_z)_{1-a}]\text{O}_2$ 的表面,形成以层状富锂正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_a(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{M}_z)_{1-a}]\text{O}_2$ 为核,以层状 $\text{LiCo}_b\text{M}'_{1-b}\text{O}_2$ 为壳的核壳结构复合正极材料,解决了循环过程中首次充放电效率低,能量密度低及电压衰减等问题。提升了富锂正极材料的能量密度、比容量、循环性能和倍率性能。

## 附图说明

[0021] 图1为本发明实施例1制备的核壳结构的富锂锰基复合正极材料的XRD图;

[0022] 图2为本发明实施例1制备的核壳结构的富锂锰基复合正极材料组装的扣式电池的充放电曲线图;

[0023] 图3为本发明对比例制备的富锂锰基正极材料组装的扣式电池的充放电曲线图。

[0024] 将本发明制备的核壳结构的富锂锰基复合正极材料组装成扣式电池,在0.1C充放电倍率下进行首次充放电测试,如图2所示,本发明制备的正极材料的首次放电容量可达287.8mAh/g,首次库仑效率为85.2%;而本发明对比例中纯相富锂锰基正极材料组装的扣式电池,在0.1C充放电倍率下进行首次充放电测试,如图3所示,首次放电容量只有244.8mAh/g,首次库仑效率为75.2%。

## 具体实施方式

[0025] 本发明提供了一种核壳结构的富锂锰基复合正极材料,本领域技术人员可以借鉴本文内容,适当改进工艺参数实现。特别需要指出的是,所有类似的替换和改动对本领域技术人员来说是显而易见的,它们都属于本发明保护的范围。本发明的方法及应用已经通过

较佳实施例进行了描述,相关人员明显能在不脱离本发明内容、精神和范围内对本文的方法和应用进行改动或适当变更与组合,来实现和应用本发明技术。

[0026] 本发明提供了一种核壳结构的富锂锰基复合正极材料,包括层状富锂锰基内核和设置于所述内核外的层状掺杂钴酸锂外壳;所述外壳材料为 $\text{LiCo}_b\text{M}'_{1-b}\text{O}_2$ ,其中 $0 < b < 1$ , $\text{M}'$ 为Mg、Ca、Ni、Mn、Cr、Al、Ti、Zr、Cu、Zn、Ce和Mo中的一种或几种。

[0027] 本发明提供的核壳结构的富锂锰基复合正极材料包括层状富锂锰基内核。

[0028] 其中,所述内核材料为 $\text{Li}[\text{Li}_a(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{M}_z)_{1-a}]\text{O}_2$ ,其中 $0 < a < 1$ , $0 \leq x < y$ , $0 \leq z < y$ ;M为Co、Cr、Mg、Zr、Al、Ti和Zn中的一种或几种。

[0029] 所述内核材料的厚度优选为20~300nm;更优选为30~280nm。

[0030] 本发明提供的核壳结构的富锂锰基复合正极材料包括设置于所述内核外的层状掺杂钴酸锂外壳;所述外壳材料为 $\text{LiCo}_b\text{M}'_{1-b}\text{O}_2$ ,其中 $0 < b < 1$ , $\text{M}'$ 为Mg、Ca、Ni、Mn、Cr、Al、Ti、Zr、Cu、Zn、Ce和Mo中的一种或几种。

[0031] 所述外壳材料的厚度优选为5~50nm;更优选为7~48nm。

[0032] 本发明提供了一种核壳结构的富锂锰基复合正极材料,包括层状富锂锰基内核和设置于所述内核外的层状掺杂钴酸锂外壳;所述外壳材料为 $\text{LiCo}_b\text{M}'_{1-b}\text{O}_2$ ,其中 $0 < b < 1$ , $\text{M}'$ 为Mg、Ca、Ni、Mn、Cr、Al、Ti、Zr、Cu、Zn、Ce和Mo中的一种或几种。本发明通过氢氧化物共沉淀-高温固相法将层状 $\text{LiCo}_b\text{M}'_{1-b}\text{O}_2$ 包覆在层状富锂锰基正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_a(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{M}_z)_{1-a}]\text{O}_2$ 的表面,形成以层状富锂正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_a(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{M}_z)_{1-a}]\text{O}_2$ 为核,以层状 $\text{LiCo}_b\text{M}'_{1-b}\text{O}_2$ 为壳的核壳结构复合正极材料,解决了循环过程中首次充放电效率低,能量密度低及电压衰减等问题。提升了富锂正极材料的能量密度、比容量、循环性能和倍率性能。

[0033] 本发明提供了一种核壳结构的富锂锰基复合正极材料的制备方法,包括:

[0034] A) 提供内核前驱体;所述内核前驱体为 $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{M}_z(\text{OH})_{2-4}$ ,其中 $0 \leq x < y$ , $0 \leq z < y$ ,M为Co、Cr、Mg、Zr、Al、Ti和Zn中的一种或几种;

[0035] B) 将钴源、掺杂金属 $\text{M}'$ 源和内核前驱体混合得到混合源溶液,再与沉淀剂和络合剂混合,得到核壳结构前驱体;所述掺杂金属 $\text{M}'$ 为Mg、Ca、Ni、Mn、Cr、Al、Ti、Zr、Cu、Zn、Ce和Mo中的一种或几种;

[0036] C) 将锂源与所述核壳结构前驱体混合,煅烧得到核壳结构的富锂锰基复合正极材料。

[0037] 本发明提供的核壳结构的富锂锰基复合正极材料的制备方法首先提供内核前驱体。所述内核前驱体为 $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{M}_z(\text{OH})_{2-4}$ ,其中 $0 \leq x < y$ , $0 \leq z < y$ ,M为Co、Cr、Mg、Zr、Al、Ti和Zn中的一种或几种;

[0038] 本发明对于上述内核前驱体的来源不进行限定,可以为市售,可以按照现有技术公开的方法或优选按照本发明所述的方法制备:

[0039] 步骤A) 所述内核前驱体按照如下方法制备:

[0040] 将镍源、锰源和掺杂金属M源混合,再与络合剂和沉淀剂搅拌、混合、反应,得到内核前驱体;所述搅拌速度为400~1000r/min,反应釜的温度为50~60℃,控制反应体系的PH值为10.5~11.5,反应时间为3~10h。

[0041] 其中,所述镍源为 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中的一种或多种;所述锰源为 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中的一种或多种。

[0042] 其中,镍源、锰源和掺杂金属M源的摩尔比优选为0.2~0.3:0.7~0.8:0.01~0.03。

[0043] 将镍源、锰源和掺杂金属M源混合得到混合源溶液,所述混合源溶液的浓度优选为0.01~2mol/L。

[0044] 本发明所述沉淀剂选自氢氧化钠或氢氧化钾中的一种或几种;其中沉淀剂的浓度优选为0.01~2mol/L;所述络合剂选自氨水和铵盐中的一种或几种;所述络合剂的浓度0.01~2mol/L。

[0045] 上述混合源溶液经蠕动泵在惰性气体的保护下,按照流速2~10mL/min加入到不断搅拌的反应釜中,控制搅拌速度为400~1000r/min,反应釜的温度为50~60℃,所述反应体系的PH值为10.5~11.5,所述反应时间为3~10h。

[0046] 使金属离子沉淀完全,得到氢氧化物共沉淀前驱体溶液,所述反应后还包括将溶液陈化2~4h,经过滤,洗涤后在80~100℃条件下真空干燥10~12h得到氢氧化物共沉淀前驱体。

[0047] 得到前驱体后,将钴源、掺杂金属M'源和内核前驱体混合得到混合源溶液,再与沉淀剂和络合剂混合,得到核壳结构前驱体。

[0048] 优选具体为,将钴源、掺杂金属M'源混合,得到混合盐溶液,所述混合盐溶液的浓度为0.01~2mol/L;将内核前驱体分散在水中,得到分散液;将混合盐溶液和分散液混合,再与沉淀剂和络合剂混合,得到核壳结构前驱体。

[0049] 本发明所述沉淀剂选自氢氧化钠或氢氧化钾中的一种或几种;其中沉淀剂的浓度优选为0.01~2mol/L;所述络合剂选自氨水和铵盐中的一种或几种;所述络合剂的浓度0.01~2mol/L。

[0050] 惰性气体的保护下,上述混合盐溶液按照流速2~10mL/min加入到所述分散液中,不断搅拌,控制搅拌速度为400~1000r/min,反应温度为50~60℃,反应体系的PH值为10.5~11.5,反应时间为3~10h,得到核壳结构前驱体溶液,将溶液陈化2~4h,经过滤,洗涤后在80~100℃条件下真空干燥10~12h,冷却后得到核壳结构前驱体。

[0051] 得到前驱体后,将锂源与所述核壳结构前驱体混合,煅烧得到核壳结构的富锂锰基复合正极材料。

[0052] 其中,所述锂源为LiNO<sub>3</sub>、LiOH·H<sub>2</sub>O、LiCl和Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>中的一种或多种。

[0053] 所述煅烧具体为:

[0054] 以10℃/min的升温速率升温至500~550℃预烧5~10h,再升温至800~900℃煅烧12~15h。

[0055] 即为,将锂盐与前驱体均匀混合,置于马弗炉中在空气气氛中,以10℃/min的升温速率升温至550℃预烧5~10h,再升温至900℃煅烧12~15h,得到核壳结构富锂锰基复合正极材料。

[0056] 本发明中,所述内核富锂锰基正极材料前驱体为Ni<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>M<sub>z</sub>(OH)<sub>2-4</sub>,其中0≤x<y,0≤z<y,M为Co,Cr,Mg,Zr,Al,Ti,Zn中的一种或几种;

[0057] 所述壳层钴酸锂正极材料的前驱体为Co<sub>b</sub>M'<sub>1-b</sub>(OH)<sub>2-4</sub>,其中0<b<1,M'为Mg,Ca,Ni,Mn,Cr,Al,Ti,Zr,Cu,Zn,Ce,Mo中的一种或几种。

[0058] 本发明提供了一种锂离子电池,其正极由上述技术方案任意一项所述的正极材料

或上述技术方案任意一项所述的制备方法制备得到的正极材料。

[0059] 为了进一步说明本发明,以下结合实施例对本发明提供的核壳结构的富锂锰基复合正极材料进行详细描述。

[0060] 实施例1

[0061] 本实施例提供一种核壳结构富锂锰基正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.58}\text{Cr}_{0.02}]\text{O}_2 @ \text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ 的制备方法,包括:

[0062] (1) 内核前驱体 $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.725}\text{Cr}_{0.025}(\text{OH})_2$ 的制备:

[0063] 按摩尔比 $\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Cr}=0.25:0.725:0.025$ 称取硝酸镍、硝酸锰、硝酸铬溶于去离子水中,配制成总浓度为 $1\text{mol/L}$ 的混合溶液;称取 $\text{NaOH}$ 溶于去离子水中配制成 $2\text{mol/L}$ 的溶液;取氨水溶液配制成 $0.2\text{mol/L}$ 的溶液;将三种溶液经蠕动泵在惰性气体的保护下,按照流速 $10\text{mL/min}$ 加入到不断搅拌的反应釜中,控制搅拌速度为 $500\text{r/min}$ ,反应釜的温度为 $50^\circ\text{C}$ ,控制反应体系的 $\text{PH}$ 值为 $11$ ,反应时间为 $6\text{h}$ ,使 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{2+}$ 沉淀完全,得到氢氧化物共沉淀前驱体溶液,将溶液陈化 $2\text{h}$ ,经过滤,洗涤后在 $80^\circ\text{C}$ 条件下真空干燥 $12\text{h}$ 得到氢氧化物共沉淀前驱体 $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.725}\text{Cr}_{0.025}(\text{OH})_2$ 。

[0064] (2) 核壳结构前驱体 $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.725}\text{Cr}_{0.025}(\text{OH})_2 @ \text{Co}_{0.98}\text{Al}_{0.02}(\text{OH})_{2-3}$ 的制备:

[0065] 按摩尔比 $\text{Co}:\text{Al}=0.98:0.02$ 称取硝酸钴与硝酸铝溶于去离子水中,配制成 $1\text{mol/L}$ 的混合盐溶液,将(1)中前驱体分散于去离子水中得到分散液,再将得到的混合盐溶液与 $2\text{mol/L}$ 的 $\text{NaOH}$ 溶液、 $0.2\text{mol/L}$ 的氨水溶液在惰性气体的保护下,按照流速 $10\text{mL/min}$ 加入到分散液中,不断搅拌,控制搅拌速度为 $500\text{r/min}$ ,反应温度为 $50^\circ\text{C}$ ,反应体系的 $\text{PH}$ 值为 $11$ ,反应时间为 $5\text{h}$ ,得到核壳结构前驱体溶液,将溶液陈化 $2\text{h}$ ,经过滤,洗涤后在 $80^\circ\text{C}$ 条件下真空干燥 $10\text{h}$ ,冷却后得到核壳结构前驱体 $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.725}\text{Cr}_{0.025}(\text{OH})_2 @ \text{Co}_{0.98}\text{Al}_{0.02}(\text{OH})_{2-3}$ 。

[0066] (3) 富锂锰基正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.58}\text{Cr}_{0.02}]\text{O}_2 @ \text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ 的制备:

[0067] 将碳酸锂与核壳结构前驱体 $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.725}\text{Cr}_{0.025}(\text{OH})_2 @ \text{Co}_{0.98}\text{Al}_{0.02}(\text{OH})_{2-3}$ 均匀混合,置于马弗炉中在空气气氛中,以 $10^\circ\text{C/min}$ 的升温速率升温至 $550^\circ\text{C}$ 预烧 $5\text{h}$ ,再升温至 $900^\circ\text{C}$ 煅烧 $12\text{h}$ ,得到核壳结构富锂锰基复合正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.58}\text{Cr}_{0.02}]\text{O}_2 @ \text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ 。

[0068] 实施例2

[0069] 本实施例提供一种核壳结构富锂锰基正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.58}\text{Zr}_{0.02}]\text{O}_2 @ \text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ 的制备方法,包括:

[0070] (1) 内核前驱体 $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.725}\text{Zr}_{0.025}(\text{OH})_2$ 的制备:

[0071] 按摩尔比 $\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Zr}=0.25:0.725:0.025$ 称取硫酸镍、硫酸锰、硫酸锆溶于去离子水中,配制成总浓度为 $1\text{mol/L}$ 的混合溶液;称取 $\text{NaOH}$ 溶于去离子水中配制成 $2\text{mol/L}$ 的溶液;取氨水溶液配制成 $0.2\text{mol/L}$ 的溶液;将三种溶液经蠕动泵在惰性气体的保护下,按照流速 $8\text{mL/min}$ 加入到不断搅拌的反应釜中,控制搅拌速度为 $500\text{r/min}$ ,反应釜的温度为 $50^\circ\text{C}$ ,控制反应体系的 $\text{PH}$ 值为 $11$ ,反应时间为 $6\text{h}$ ,使 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Zr}^{2+}$ 沉淀完全,得到氢氧化物共沉淀前驱体溶液,将溶液陈化 $2\text{h}$ ,经过滤,洗涤后在 $80^\circ\text{C}$ 条件下真空干燥 $12\text{h}$ 得到氢氧化物共沉淀前驱体 $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.725}\text{Zr}_{0.025}(\text{OH})_2$ 。

[0072] (2) 核壳结构前驱体 $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.725}\text{Zr}_{0.025}(\text{OH})_2 @ \text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}(\text{OH})_2$ 的制备:

[0073] 按摩尔比 $\text{Co}:\text{Mg}=0.98:0.02$ 称取硝酸钴与硝酸镁溶于去离子水中,配制成 $1\text{mol/L}$

的混合盐溶液,将(1)中前驱体分散于去离子水中得到分散液,再将得到的混合盐溶液与2mol/L的NaOH溶液、0.2mol/L的氨水溶液在惰性气体的保护下,按照流速8mL/min加入到分散液中,不断搅拌,控制搅拌速度为500r/min,反应温度为50℃,反应体系的PH值为11,反应时间为5h,得到核壳结构前驱体溶液,将溶液陈化2h,经过滤,洗涤后在80℃条件下真空干燥10h,冷却后得到核壳结构前驱体 $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.725}\text{Zr}_{0.025}(\text{OH})_2@(\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}(\text{OH})_2)_2$ 。

[0074] (3) 富锂锰基正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.58}\text{Zr}_{0.02}]\text{O}_2@(\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2)_2$ 的制备:

[0075] 将碳酸锂与核壳结构前驱体 $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.725}\text{Zr}_{0.025}(\text{OH})_2@(\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}(\text{OH})_2)_2$ 均匀混合,置于马弗炉中在空气气氛中,以10℃/min的升温速率升温至550℃预烧5h,再升温至900℃煅烧12h,得到核壳结构富锂锰基复合正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.58}\text{Zr}_{0.02}]\text{O}_2@(\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2)_2$ 。

[0076] 实施例3

[0077] 本实施例提供一种核壳结构富锂锰基正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.58}\text{Zn}_{0.02}]\text{O}_2@(\text{LiCo}_{0.98}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_2)_2$ 的制备方法,包括:

[0078] (1) 内核前驱体 $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.725}\text{Zn}_{0.025}(\text{OH})_{2-3}$ 的制备:

[0079] 按摩尔比 $\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Zn}=0.25:0.725:0.025$ 称取硝酸镍、硝酸锰、硝酸铁溶于去离子水中,配制成总浓度为1mol/L的混合溶液;称取NaOH溶于去离子水中配制成2mol/L的溶液;取氨水溶液配制成0.2mol/L的溶液;将三种溶液经蠕动泵在惰性气体的保护下,按照流速10mL/min加入到不断搅拌的反应釜中,控制搅拌速度为500r/min,反应釜的温度为50℃,控制反应体系的PH值为11,反应时间为6h,使 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 沉淀完全,得到氢氧化物共沉淀前驱体溶液,将溶液陈化2h,经过滤,洗涤后在80℃条件下真空干燥12h得到氢氧化物共沉淀前驱体 $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.725}\text{Zn}_{0.025}(\text{OH})_{2-3}$ 。

[0080] (2) 核壳结构前驱体 $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.725}\text{Zn}_{0.025}(\text{OH})_{2-3}@(\text{Co}_{0.98}\text{Cu}_{0.02}(\text{OH})_2)_2$ 的制备:

[0081] 按摩尔比 $\text{Co}:\text{Cu}=0.98:0.02$ 称取硝酸钴与硝酸铜溶于去离子水中,配制成1mol/L的混合盐溶液,将(1)中前驱体分散于去离子水中得到分散液,再将得到的混合盐溶液与2mol/L的NaOH溶液、0.2mol/L的氨水溶液在惰性气体的保护下,按照流速10mL/min加入到分散液中,不断搅拌,控制搅拌速度为500r/min,反应温度为50℃,反应体系的PH值为11,反应时间为5h,得到核壳结构前驱体溶液,将溶液陈化2h,经过滤,洗涤后在80℃条件下真空干燥10h,冷却后得到核壳结构前驱体 $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.725}\text{Zn}_{0.025}(\text{OH})_{2-3}@(\text{Co}_{0.98}\text{Cu}_{0.02}(\text{OH})_2)_2$ 。

[0082] (3) 富锂锰基正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.58}\text{Zn}_{0.02}]\text{O}_2@(\text{LiCo}_{0.98}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_2)_2$ 的制备:

[0083] 将碳酸锂与核壳结构前驱体 $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.725}\text{Zn}_{0.025}(\text{OH})_{2-3}@(\text{Co}_{0.98}\text{Cu}_{0.02}(\text{OH})_2)_2$ 均匀混合,置于马弗炉中在空气气氛中,以10℃/min的升温速率升温至550℃预烧5h,再升温至900℃煅烧12h,得到核壳结构富锂锰基复合正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.58}\text{Zn}_{0.02}]\text{O}_2@(\text{LiCo}_{0.98}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_2)_2$ 。

[0084] 对比例

[0085] 提供一种富锂锰基正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.58}\text{Cr}_{0.02}]\text{O}_2$ 的制备方法,包括:

[0086] (1) 前驱体 $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.725}\text{Cr}_{0.025}(\text{OH})_2$ 的制备:

[0087] 按摩尔比 $\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Cr}=0.25:0.725:0.025$ 称取硝酸镍、硝酸锰、硝酸铬溶于去离子水中,配制成总浓度为1mol/L的混合溶液;称取NaOH溶于去离子水中配制成2mol/L的溶液;取氨水溶液配制成0.2mol/L的溶液;将三种溶液经蠕动泵在惰性气体的保护下,按照流速

10mL/min加入到不断搅拌的反应釜中,控制搅拌速度为500r/min,反应釜的温度为50℃,控制反应体系的PH值为11,反应时间为6h,使 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{2+}$ 沉淀完全,得到氢氧化物共沉淀前驱体溶液,将溶液陈化2h,经过滤,洗涤后在80℃条件下真空干燥12h得到氢氧化物共沉淀前驱体 $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.725}\text{Cr}_{0.025}(\text{OH})_2$ 。

[0088] (2) 富锂锰基正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.58}\text{Cr}_{0.02}]\text{O}_2$ 的制备:

[0089] 将碳酸锂与前驱体 $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.725}\text{Cr}_{0.025}(\text{OH})_2$ 均匀混合,置于马弗炉中在空气气氛中,以10℃/min的升温速率升温至550℃预烧5h,再升温至900℃煅烧12h,得到富锂锰基正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.58}\text{Cr}_{0.02}]\text{O}_2$ 。

[0090] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

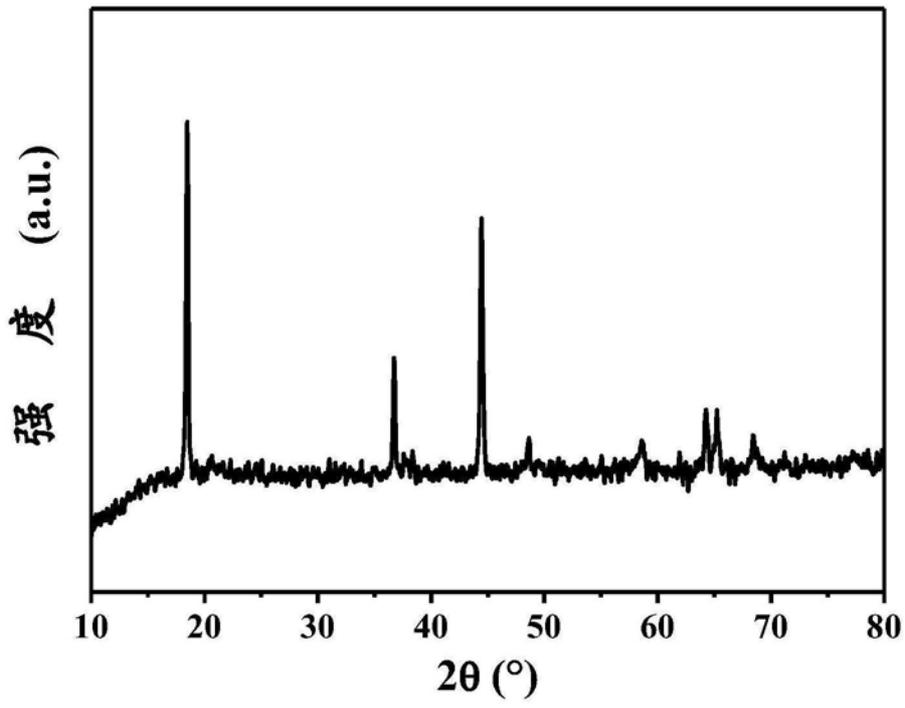


图1

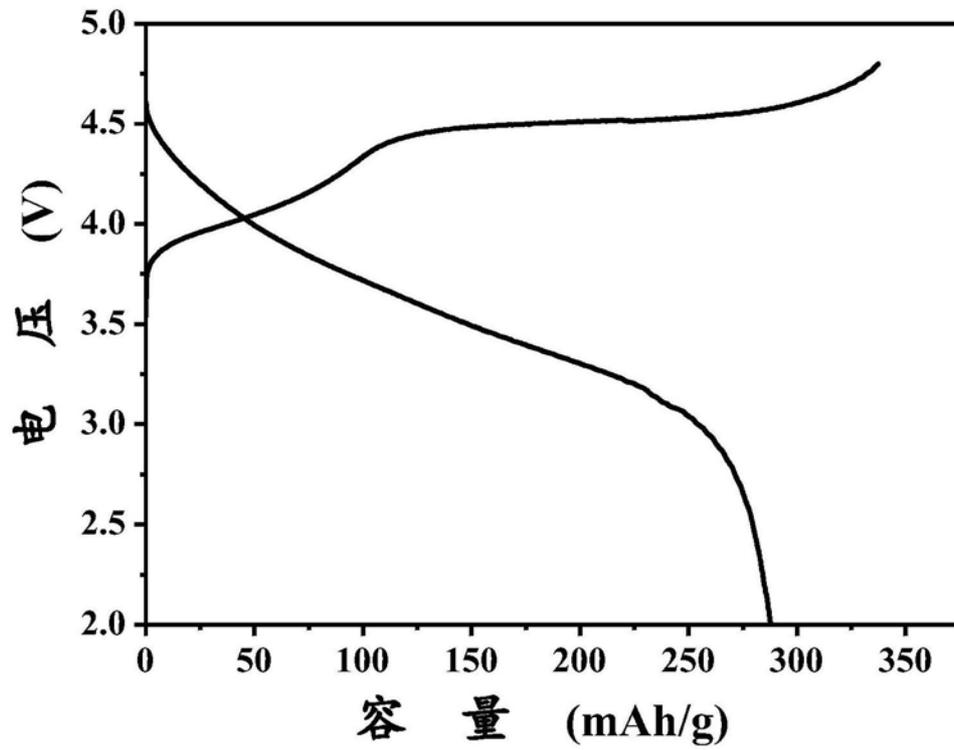


图2

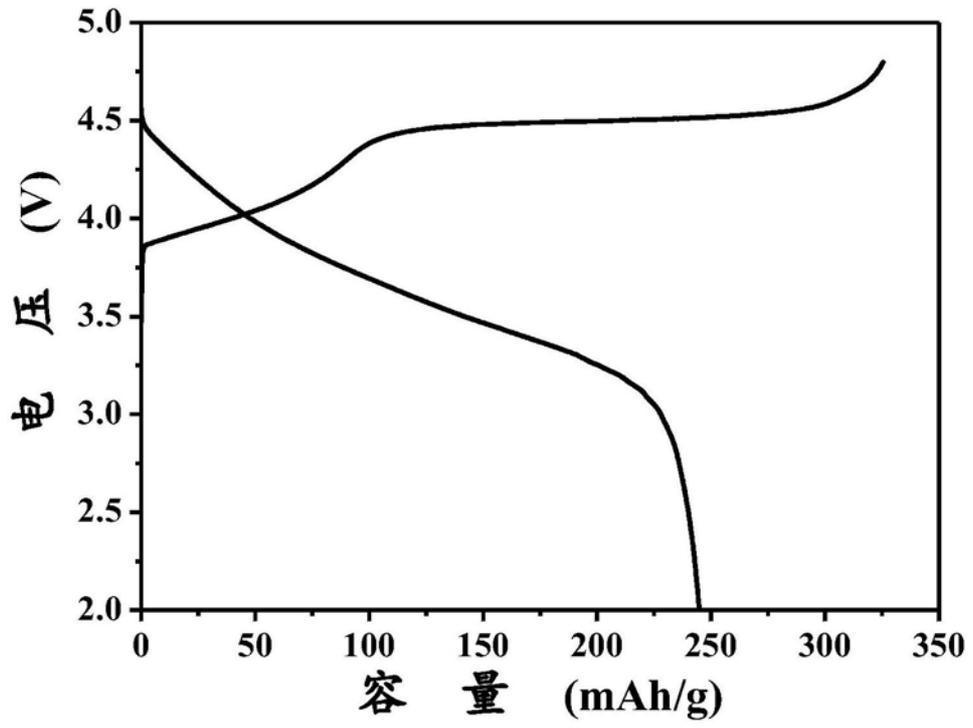


图3