

[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 200510114482.4

[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 45/00 (2006.01)

[43] 公开日 2007年5月2日

[11] 公开号 CN 1956244A

[51] Int. Cl. (续)

C01G 51/00 (2006.01)

C01G 53/00 (2006.01)

[22] 申请日 2005.10.27

[21] 申请号 200510114482.4

[71] 申请人 比亚迪股份有限公司

地址 518119 广东省深圳市龙岗区葵涌镇延安路

[72] 发明人 肖峰 张建昌 曹文玉 刘登伟

[74] 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司

代理人 王凤桐 周建秋

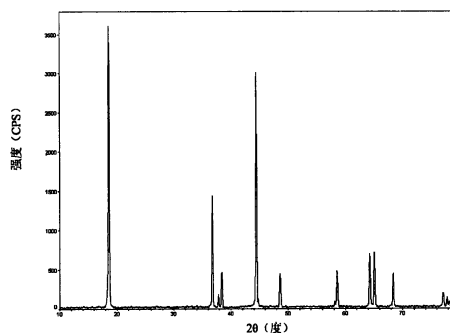
权利要求书2页 说明书11页 附图2页

[54] 发明名称

锂离子电池正极材料锂镍锰钴氧的制备方法

[57] 摘要

一种锂离子电池正极材料锂镍锰钴氧的制备方法，该方法包括将含有锂化合物和镍锰钴氢氧化物的混合物进行一段烧结和二段烧结，其中，该方法还包括在一段烧结后加入粘合剂和/或粘合剂溶液，所述二段烧结是将粘合剂和/或粘合剂溶液与一段烧结产物的混合物进行二段烧结。用本发明方法制得的正极材料锂镍锰钴氧的振实密度达到2.4克/立方厘米，体积比容量也高达416.4mAh/cm³。而且用本发明方法制得的正极材料锂镍钴锰氧具有比容量高和循环稳定性好的优点。



1、一种锂离子电池正极材料锂镍锰钴氧的制备方法，该方法包括将含有锂化合物和镍锰钴氢氧化物的混合物进行一段烧结和二段烧结，其特征在于，该方法还包括在一段烧结后加入粘合剂和/或粘合剂溶液，所述二段烧结是将粘合剂和/或粘合剂溶液与一段烧结产物的混合物进行二段烧结。

2、根据权利要求1所述的方法，其中，所述锂镍锰钴氧的化学式为 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ ，镍锰钴氢氧化物的化学式为 $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}(\text{OH})_2$ ，式中 $0.05 \leq x \leq 0.8$ ， $0.1 \leq y \leq 0.4$ ， $x+y \leq 1$ 。

3、根据权利要求1所述的方法，其中，所述一段烧结产物与粘合剂的重量比为 5: 1-40: 1。

4、根据权利要求3所述的方法，其中，所述一段烧结产物与粘合剂的重量比为 10: 1-30: 1。

5、根据权利要求1、3或4所述的方法，其中，所述粘合剂为水溶性粘合剂或非水溶性粘合剂。

6、根据权利要求5所述的方法，其中所述水溶性粘合剂选自羧甲基纤维素钠、聚四氟乙烯、丁苯橡胶、羟丙基甲基纤维素、聚乙烯醇中的一种或几种，所述非水溶性粘合剂选自聚偏氟乙烯、改性淀粉、改性纤维素、聚合树脂中的一种或几种。

7、根据权利要求1所述的方法，其中，所述粘合剂溶液的浓度为 1-10 重量%。

8、根据权利要求 1 所述的方法，其中，在加入粘合剂和/或粘合剂溶液之前先将一段烧结产物粉碎。

9、根据权利要求 1 所述的方法，其中，所述一段烧结的温度为 450-700 °C，烧结时间为 4-10 小时；所述二段烧结的温度为 750-1100 °C，烧结时间为 6-30 小时。

10、根据权利要求 1 所述的方法，其中，所述含有锂化合物和镍锰钴氢氧化物的混合物中，锂化合物与镍锰钴氢氧化物的摩尔比为 1：1-1.2：1。

11、根据权利要求 10 所述的方法，其中，所述含有锂化合物和镍锰钴氢氧化物的混合物的制备方法包括将锂化合物溶解于溶剂中，再加入镍锰钴氢氧化物，搅拌混合均匀后，缓慢蒸发掉溶剂，使锂化合物再结晶。

12、根据权利要求 1、10 或 11 所述的方法，其中，所述锂化合物选自碳酸锂、硝酸锂、氢氧化锂、水合氢氧化锂、草酸锂、醋酸锂中的一种或几种。

锂离子电池正极材料锂镍锰钴氧的制备方法

技术领域

本发明是关于一种锂离子电池正极材料的制备方法，尤其是关于一种锂离子电池正极材料锂镍锰钴氧的制备方法。

背景技术

锂离子电池具有高能量、长寿命、低污染等特点，在便携式手提电子设备、电动汽车等众多领域得到广泛的应用。正极材料在锂离子电池产品组成中占据着最重要的地位，正极材料的好坏直接决定了最终的二次电池产品的性能指标，它的性能和价格直接影响到锂离子蓄电池的性能和价格。

目前研究较多的锂离子电池的正极材料包括层状结构的过渡金属氧化物 LiCoO_2 、 LiNiO_2 ，尖晶石结构的 LiMn_2O_4 和橄榄石结构的 LiFePO_4 ，四种材料各有利弊。例如 LiCoO_2 综合性能优良，是目前唯一大规模商品化的正极材料，但价格昂贵、容量较低、毒性较大，存在一定的安全性问题。 LiNiO_2 成本较低、容量较高，但制备困难，材料性能的一致性和重现性差，存在较为严重的安全性问题。尖晶石结构的 LiMn_2O_4 成本较低、安全性好，但循环性能尤其是高温循环性能差，并且在电解液中有一定的溶解性，因而储存性能差。

近年来，人们发现以镍、锰取代钴是提高材料综合性能、降低材料成本的有效途径之一。例如，新型正极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 集中了 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 的大部分优点：成本低、电压平台高、可逆容量大（160-190mAh/g）、结构稳定、循环性能好、制备条件温和。关于 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ 的制备和性能方面的文献报道较多，制备方法多采用高温固相法与共沉淀法。例如中国专利 CN 1595680A 公开了锂离子蓄电池正极

材料的制备方法，该方法包括将镍、锰及钴、钛、铝中至少一种元素的共沉淀氢氧化物或碳酸化合物或其氧化物与氢氧化锂或碳酸锂进行混合后进行松装堆积，然后在压力机上压制造粒，经压制之后的原料再进行高温固相焙烧，冷却后粉碎即得正极材料。

CN 1547277A 公开了一种锰镍钴复合嵌锂氧化物及其制备方法，该方法包括按摩尔比 Mn: Ni: Co=1: 0.8-1.2: 0.1-1 的比例配制由锰盐、镍盐和钴盐组成的混合溶液，加热至 20-90℃，在搅拌条件下加入过量的碱，分离沉淀得到锰镍钴的复合氢氧化物，然后在 100-700℃下焙烧上述复合氢氧化物，得到锰镍钴的复合氧化物，之后加入锂源物质与锰镍钴的复合氧化物混合均匀后在 700-1000℃中焙烧 6-36 小时，然后冷却并粉碎得到目标产品。

CN 1614801A 公开了一种锂离子电池用多元复合正极材料的制备方法，该方法包括将镍、钴、锰化合物为原料，配制成总浓度为 0.05-10 摩尔/升的溶液后与浓度为 0.05-10 摩尔/升的碱溶液混合，同时加入添加剂，搅拌生成均一的沉淀，将沉淀烘干后与锂化合物混合球磨后于 400-1000℃之间高温焙烧 1-30 小时后制得产品。该方法中所述添加剂为表面活性剂十二烷基苯磺酸钠或 PVP，用于抑制晶核团聚。

CN 1622371A 公开了一种锂离子电池正极材料高密度球形镍钴锰酸锂的制备方法，该方法包括先将镍盐、钴盐、锰盐混合水溶液与氢氧化钠、氨水溶液用泵分别连续输入到带搅拌的反应器中，调节镍钴锰盐混合水溶液和氨水溶液的流量，控制反应条件使上述溶液反应，得到球形或类球形氢氧化镍钴锰 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 前驱体，洗涤干燥后与碳酸锂均匀混合，在空气中经过 750-950℃高温热处理 8-48 小时得到球形镍钴锰酸锂。

上述多种方法具有成本低、制备条件温和、价格便宜等优点，并且制得的正极材料结构稳定，但是都有一个共同的不足：制得的正极材料振实密度低，从而导致电池体积比容量低。

发明内容

本发明的目的是为了克服现有技术中锂镍锰钴氧的制备方法制得的正极材料锂镍锰钴氧振实密度低的缺点，提供一种能制得振实密度高的正极材料锂镍锰钴氧的制备方法。

本发明提供了一种锂离子电池正极材料锂镍锰钴氧的制备方法，该方法包括将含有锂化合物和镍锰钴氢氧化物的混合物进行一段烧结和二段烧结，其中，该方法还包括在一段烧结后加入粘合剂和/或粘合剂溶液，所述二段烧结是将粘合剂和/或粘合剂溶液与一段烧结产物的混合物进行二段烧结。

根据本发明提供的制备方法，由于粘合剂的聚结作用能改善材料的表观形貌，因而将粘合剂与一段烧结产物一起进行二段烧结能大大提高所得正极材料的振实密度，使得用本发明方法制得的正极材料锂镍钴锰氧的振实密度达到 2.4 克/立方厘米，从而使正极材料的体积比容量也高达 416.4mAh/cm³。而且用本发明方法制得的正极材料锂镍钴锰氧具有比容量高和循环稳定性好的优点。

附图说明

图 1 为本发明实施例 1 提供的正极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 的 XRD 谱图；
图 2 为本发明实施例 2 提供的正极材料 $\text{LiNi}_{2/5}\text{Mn}_{2/5}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$ 的 XRD 谱图。

具体实施方式

本发明提供的锂离子电池正极材料锂镍锰钴氧的制备方法包括将含有锂化合物和镍锰钴氢氧化物的混合物进行一段烧结和二段烧结，其中，该方法还包括在一段烧结后加入粘合剂和/或粘合剂溶液，所述二段烧结是将粘合剂和/或粘合剂溶液与一段烧结产物的混合物进行二段烧结。

其中，本发明所述锂镍锰钴氧的化学式为 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ 、镍锰钴氧

氢氧化物的化学式为 $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}(\text{OH})_2$ ，上述两式中 $0.05 \leq x \leq 0.8$ ， $0.1 \leq y \leq 0.4$ ， $x+y \leq 1$ 。

本发明所述粘合剂可以是现有技术中的各种粘合剂，例如可以是水溶性粘合剂、非水溶性粘合剂中的一种或几种。所述水溶性粘合剂包括聚乙烯醇、聚四氟乙烯、丁苯橡胶、羧甲基纤维素钠。所述非水溶性粘合剂包括聚偏氟乙烯、改性淀粉、改性纤维素、聚合树脂。所述改性淀粉包括酯化淀粉、醚化淀粉等。尽管加入少量的粘合剂即可实现本发明的目的，但本发明优选所述一段烧结产物与粘合剂的重量比为 5: 1-40: 1，更优选为 10: 1-30: 1。为了使粘合剂能更好地与一段烧结产物混合均匀，优选将粘合剂以溶液形式与一段烧结产物进行混合，粘合剂溶液的浓度优选为 1-10 重量%，优选为 5-8 重量%。使粘合剂与一段烧结产物迅速混合均匀的另一种方式是将一段烧结产物研磨粉碎，这样可以增大粘合剂与一段烧结产物的接触面积，使二者更好地混合均匀。上述两种使粘合剂与一段烧结产物混合均匀的方式可以单独使用，也可以联合使用，本发明优选联合使用。研磨粉碎操作的具体条件和操作方法已为本领域技术人员所公知，例如可以用研钵研磨，也可以用球磨机或振动磨进行研磨粉碎。

所述含有锂化合物和镍锰钴氢氧化物的混合物中锂化合物与镍锰钴氢氧化物的摩尔比优选为 1: 1-2: 1，更优选为 1: 1-1.2: 1。

所述锂化合物可以是锂的有机盐、无机盐或锂的氢氧化物，例如，所述锂的无机盐可以是硝酸锂、碳酸锂 (LiCO_3)；所述锂的有机盐可以是草酸锂、醋酸锂；所述锂的氢氧化物可以是氢氧化锂、水合氢氧化锂。

所述镍锰钴氢氧化物可以用各种方法制备得到，例如可以采用共沉淀法制备得到。所述共沉淀法的一个例子是 CN 1622371A 公开的方法。该方法包括以可溶性镍、锰、钴化合物为原料，碱金属氢氧化物为沉淀剂，通过共沉淀反应制备得到镍锰钴氧氢氧化物。所述可溶性镍化合物可以是各种可

溶性镍盐，优选为各种水溶性镍盐，例如可以是硝酸镍、硫酸镍、醋酸镍或卤化镍中的一种或几种。所述可溶性锰化合物可以是各种可溶性锰盐，优选为各种水溶性锰盐，例如可以是硝酸锰、硫酸锰或卤化锰中的一种或几种。所述可溶性钴化合物可以是各种可溶性钴盐，优选为各种水溶性钴盐，例如可以是硝酸钴、硫酸钴或卤化钴中的一种或几种。所述可溶性镍、锰、钴化合物的加料比使得镍、锰、钴原子的摩尔数比与 $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}(\text{OH})_2$ 中镍、锰、钴原子的摩尔数比一致。例如，如果要制备 $\text{Ni}_{2/5}\text{Mn}_{2/5}\text{Co}_{1/5}(\text{OH})_2$ （即 $x=y=2/5$ ），采用硝酸镍（ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ）、硝酸锰（ $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ）和硫酸钴（ CoSO_4 ）为原料，那么硝酸镍、硝酸锰和硫酸钴原料的摩尔比应该为 2:2:1。如果要制备 $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}(\text{OH})_2$ （即 $x=y=1/3$ ），采用硝酸镍（ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ）、硝酸锰（ $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ）和硫酸钴（ CoSO_4 ）为原料，那么硝酸镍、硝酸锰和硫酸钴原料的加料摩尔比应该为 1:1:1。所述用作共沉淀剂的碱金属氢氧化物可以是氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂中的一种或几种。所述共沉淀反应的具体条件和操作方法已为本领域技术人员所公知，例如，共沉淀反应优选在搅拌条件下进行，反应的温度为 40-65℃，反应时间为 5-15 小时。所述共沉淀剂的加料量优选为镍化合物、锰化合物、钴化合物摩尔量总量的 1.5-10 倍摩尔，更优选为 2-2.5 倍摩尔。

由于将锂化合物与镍锰钴氢氧化物用常规的固态混合方法进行混合只能实现二者间的物理混合，将这种物理混合得到的混合物进行烧结不可避免地会产生锂分布不均匀的现象，由此得到的正极材料可能导致电池性能不稳定，循环性能差。为了克服上述缺陷，本发明人着力研究使锂元素分布均匀的方式。通过研究发现，在将锂化合物与镍锰钴氢氧化物 $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}(\text{OH})_2$ 进行一段烧结前先将锂化合物溶于溶剂中形成均一的溶液，然后再将镍锰钴氢氧化物 $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}(\text{OH})_2$ 加入到上述锂化合物溶液中并搅拌均匀，然后慢慢将溶剂除去，使锂化合物慢慢析出，这样即可使锂均匀地附着到镍锰钴

氢氧化物悬浮颗粒表面。在此将锂化合物由于溶剂的减少而慢慢析出的过程称为锂化合物的“再结晶”过程。用这种再结晶方式可以使锂在获得的正极材料中分布更均匀。本领域技术人员知道，锂离子电池中正极材料中的锂是否分布均匀也是电池循环稳定性的一个重要影响因素。因此，可以通过测定相同条件下电池的循环稳定性来定性验证正极材料中锂的分布均匀性。实验证明，含有通过本发明提供的“再结晶”方式制得的正极材料的锂离子电池的首次放电质量比容量为 177.3mAh/g，第 20 次循环放电质量比容量为 175.6mAh/g，20 次循环充放电后的质量比容量变化率仅为 0.96%。而含有用现有技术中制备方法制得的正极材料的锂离子电池制得的首次放电质量比容量为 155.4mAh/g，第 20 次循环放电质量比容量为 144.2mAh/g，20 次循环充放电后的质量比容量变化率高达 7.21%。因而本发明所述含有锂化合物和镍锰钴氢氧化物的混合物优选为经过锂化合物“再结晶”过程的含有锂化合物和镍锰钴氢氧化物的混合物。也可以不除去溶剂而直接将含有锂化合物和镍锰钴氢氧化物的混合物以溶液形式进行烧结。所述溶剂可以是现有技术中的各种有机溶剂和/或无机溶剂，只要能有效溶解锂化合物即可。例如，所述有机溶剂可以是甲醇、乙醇、丙酮中的一种或几种。所述无机溶剂常用的是去离子水。本发明对上述锂化合物溶液的浓度没有特别限制，为了减少蒸发溶剂的时间，通常优选为锂化合物的饱和溶液。所述蒸发溶剂的具体操作已为本领域技术人员所公知，例如，所述蒸发溶剂可以在搅拌条件下常温下自然挥发、可以在常压下加热，还可以减压除去溶剂，具体视溶剂沸点和挥发性而定，对于高沸点、难挥发性溶剂，优选上述方式结合使用。

所述烧结可以在现有技术中的各种烧结设备中进行，例如，可以在马福炉中进行。所述一段烧结的烧结温度为 450-700℃，优选为 500-650℃；烧结时间为 4-10 小时，优选为 5-8 小时，烧结气氛可以是空气，也可以是氧气，优选为氧气。烧结的具体操作已为本领域技术人员所公知，在此不再赘述。

所述二段烧结的烧结温度为 750-1100℃，优选为 800-950℃；烧结时间为 6-30 小时，优选为 8-15 小时。烧结气氛可以是空气，也可以是氧气，优选为氧气气氛。

经过二段烧结后即得所需的锂镍锰钴氧，冷却研磨后即可用作正极材料。

下面的实施例将对本发明作进一步的描述。

实施例 1

本实施例用于说明本发明提供的正极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 的制备方法。

将 1.03 摩尔 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶解于 200 毫升的去离子水和乙醇的混合溶液，去离子水和乙醇的体积比为 1:1，再将 1 摩尔镍钴锰氢氧化物 $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}(\text{OH})_2$ 加入到混合溶液内，待搅拌混合均匀后在 600℃下、在氧气气氛中进行一段烧结，烧结时间为 5 小时；然后将所得一段烧结产物用研钵研磨后加入含有 5 克聚乙烯醇的 100 克聚乙烯醇水溶液，搅拌均匀后再进行二段烧结，烧结温度 850℃，烧结时间为 10 小时，烧结气氛为氧气；烧结后物料随炉冷却，冷却后球磨破碎，过 300 目筛，即得最终产物 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 。

对上述 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 粉末用 IRIS Advantange 1000ICP-AES 型等离子体发射光谱仪进行分析，测得 Li、Mn、Ni、Co 含量分别为 7.32%（理论为 7.19%）、18.80%（理论为 18.98%）、20.14%（理论为 20.28%）、20.11%（理论为 20.36%）。用 MASTERSIZER 激光粒度分析仪进行粒度分析，测得中值粒径 $D_{50}=8.39$ 微米。用日本理学公司生产的 D/MAX2200PC 型 XRD 衍射仪测定材料的 XRD 图，XRD 图如图 1 所示。

实施例 2

本实施例用于说明本发明提供的正极材料 $\text{LiNi}_{2/5}\text{Mn}_{2/5}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$ 的制备方法。

重复实施例 1 的步骤制备正极材料 $\text{LiNi}_{2/5}\text{Mn}_{2/5}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$ ，所不同的是采用的镍锰钴氢氧化物为 $\text{Ni}_{2/5}\text{Mn}_{2/5}\text{Co}_{1/5}(\text{OH})_2$ 。

对上述 $\text{LiNi}_{2/5}\text{Mn}_{2/5}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$ 粉末用 IRIS Advantage 1000 ICP-AES 型等离子体发射光谱仪进行分析，测得 Li、Mn、Ni、Co 含量分别为 7.22%（理论为 7.22%）、22.85%（理论为 22.85%）、24.29%（理论为 22.33%）、12.25%（理论为 12.25%）。用 MASTERSIZER 激光粒度分析仪进行粒度分析，测得中值粒径 $D_{50}=7.63$ 微米。用日本理学公司生产的 D/MAX2200PC 型 XRD 衍射仪测定材料的 XRD 图，XRD 图如图 2 所示。

实施例 3

本实施例用于说明本发明提供的正极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 的制备方法。

按摩尔比 Ni: Mn: Co=1: 1: 1 的比例称取 1 摩尔硝酸镍、1 摩尔硝酸锰和 1 摩尔硝酸钴溶解在 750 毫升去离子水中，配成 4 摩尔/升的溶液，在搅拌条件下缓慢加入 1500 毫升 4 摩尔/升的 NaOH 水溶液，控制溶液的温度为 50℃，搅拌 8 小时后过滤，将所得固体在 120℃ 下干燥 10 小时，得到镍锰钴氢氧化物 $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}(\text{OH})_2$ ；取 1.05 摩尔 LiNO_3 溶解于 220 毫升去离子水中，待完全溶解，加入 1 摩尔 $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}(\text{OH})_2$ 前驱体，在搅拌条件下在 65℃ 下将水缓慢蒸发除去后进行一段烧结，烧结温度 650℃，烧结时间为 4 小时，烧结气氛为氧气；将所得一段烧结后的产物粉碎研磨后加入含有 9 克聚四氟乙烯的 200 克聚四氟乙烯水溶液，搅拌均匀后再进行二段烧结，烧结温度 800℃，烧结时间为 15 小时，烧结气氛为氧气；烧结后物料随炉冷却，

冷却后球磨破碎，过 300 目筛，即得最终产物 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 。

对上述 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 粉末用 IRIS Advantange 1000ICP-AES 型等离子体发射光谱仪进行分析，测得 Li、Mn、Ni、Co 含量分别为 7.28%、18.76%、20.16%、20.12%。用 MASTERSIZER 激光粒度分析仪进行粒度分析，测得中值粒径 $D_{50}=7.37$ 微米。

实施例 4

本实施例用于说明本发明提供的正极材料 $\text{LiNi}_{2/5}\text{Mn}_{2/5}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$ 的制备方法。

将 0.52 摩尔 Li_2CO_3 和 1 摩尔 $\text{Ni}_{2/5}\text{Mn}_{2/5}\text{Co}_{1/5}(\text{OH})_2$ 进行固相混合均匀后进行一段烧结，烧结温度 550°C ，烧结时间为 8 小时，烧结气氛为氧气；将所得一段烧结后的产物粉碎研磨后加入含有 3.5 克丁苯橡胶的 100 克丁苯橡胶水溶液，搅拌均匀后再进行二段烧结，烧结温度 900°C ，烧结时间为 15 小时，烧结气氛为氧气；烧结后物料随炉冷却，冷却后球磨破碎，过 300 目筛，即得最终产物 $\text{LiNi}_{2/5}\text{Mn}_{2/5}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$ 。

对上述 $\text{LiNi}_{2/5}\text{Mn}_{2/5}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$ 粉末用 IRIS Advantange 1000ICP-AES 型等离子体发射光谱仪进行分析，测得 Li、Mn、Ni、Co 含量分别为 7.10%、22.83%、24.32%、12.23%。用 MASTERSIZER 激光粒度分析仪进行粒度分析，测得中值粒径 $D_{50}=8.17$ 微米。

实施例 5

本实施例用于说明本发明提供的正极材料 $\text{LiNi}_{2/5}\text{Mn}_{2/5}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$ 的制备方法。

重复实施例 2 的方法制备正极材料 $\text{LiNi}_{2/5}\text{Mn}_{2/5}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$ ，所不同的是粘合剂丁苯橡胶直接以粉末形式加入。

对上述 $\text{LiNi}_{2/5}\text{Mn}_{2/5}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$ 粉末用 IRIS Advantage 1000 ICP-AES 型等离子体发射光谱仪进行分析,测得 Li、Mn、Ni、Co 含量分别为 7.35%、22.86%、24.25%、12.27%。用 MASTERSIZER 激光粒度分析仪进行粒度分析,测得中值粒径 $D_{50}=7.94$ 微米。

对比例 1

该对比例用于说明一段烧结后不加粘合剂制得的正极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 的制备方法。

重复实施例 1 的步骤制备正极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, 所不同的是在一段烧结后没有加入粘合剂。

对比例 2

该对比例用于说明一段烧结后不加粘合剂制得的正极材料 $\text{LiNi}_{2/5}\text{Mn}_{2/5}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$ 的制备方法。

重复实施例 4 的步骤制备正极材料 $\text{LiNi}_{2/5}\text{Mn}_{2/5}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$, 所不同的是在一段烧结后没有加入粘合剂。

性能测试

采用 BT-1000 型粉体综合特性测试仪测定上述实施例 1-5 和对比例 1-2 制得的正极材料的振实密度测试,测试结果如表 1 所示。

充放电测试: 以上述实施例 1-5 及对比例 1-2 制得的正极材料锂镍锰钴氧为正极,金属锂片为负极组装扣式电池,在 3.0-4.3 伏电位区间内进行 0.5C 倍率充放电测试,测定各材料的电化学性能,首次放电结果如图 3-9 所示,其中首次放电质量比容量、首次放电体积比容量和第 20 次循环放电质量比容量结果如下表 1 所示。

表 1

实施例编号	振实密度 (克/立方厘米)	首次放电质量比容量 (mAh/g)	首次放电体积比容量 (mAh/cm ³)	第 20 次循环放电质 量比容量 (mAh/g)
实施例 1	2.4	177.3	425.5	175.6
实施例 2	2.4	172.1	413.0	170.1
实施例 3	2.3	175.6	403.9	171.3
实施例 4	2.4	173.5	416.4	161.8
实施例 5	2.2	168.8	371.4	168.4
对比例 1	1.8	153.7	276.7	152.9
对比例 2	1.9	155.4	295.3	144.2

从上表 1 结果可以看出,用本发明提供的方法制得的锂镍锰钴氧正极材料具有明显优于用现有技术方法制得的正极材料的振实密度和比容量。而且,通过将锂化合物和镍锰钴氢氧化物在溶剂中充分混合,可以提高锂元素分布的均匀性,制备的材料满足化学计量,从而大大提高了材料的循环稳定性。

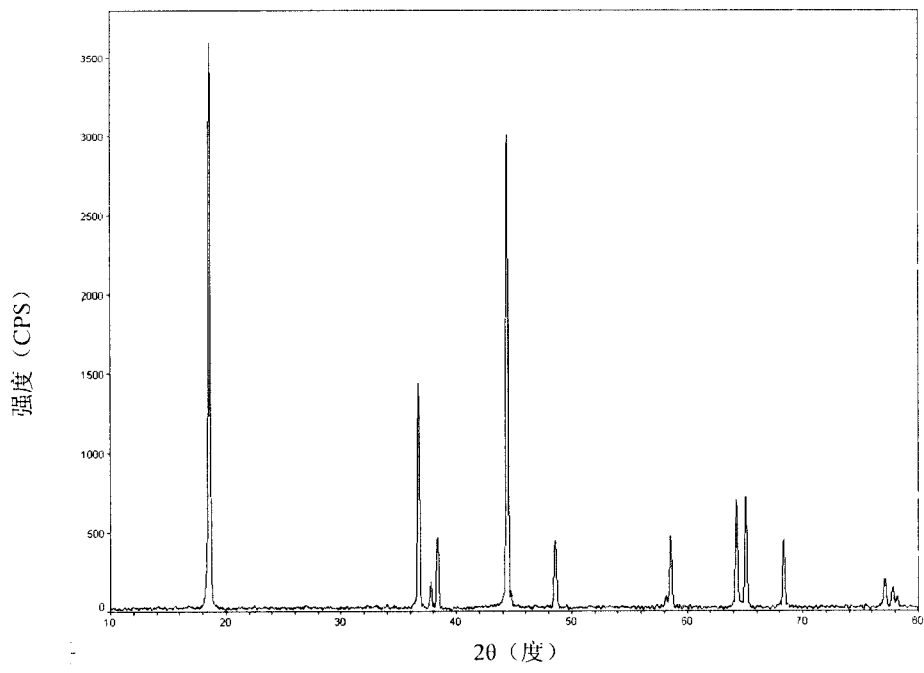


图 1

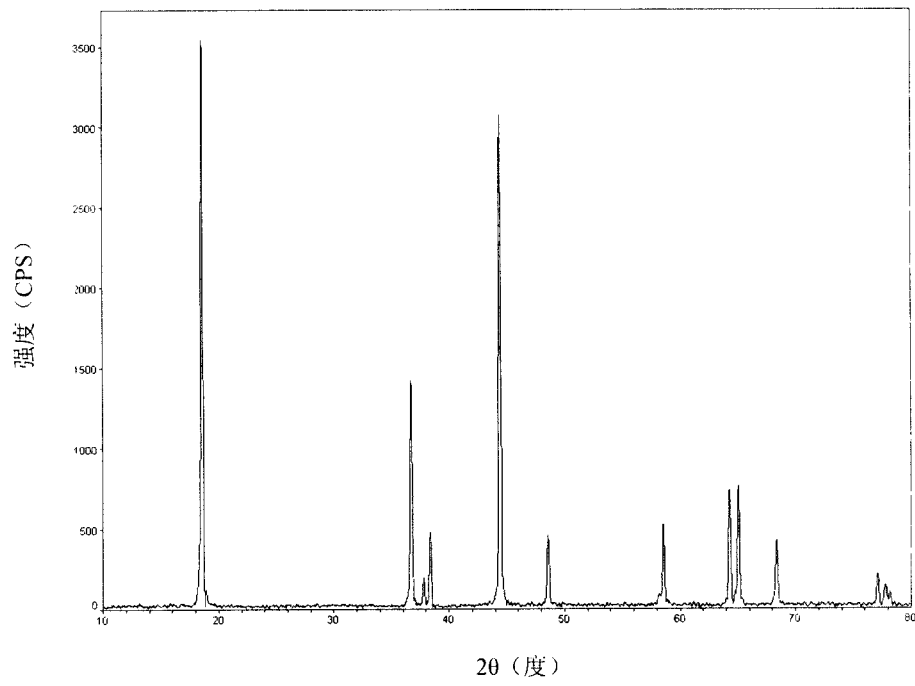


图 2