

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510102789.2

[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 2006年5月3日

[11] 公开号 CN 1767236A

[51] Int. Cl. (续)

C01G 51/00 (2006.01)

C01G 53/00 (2006.01)

[22] 申请日 2005.9.19

[21] 申请号 200510102789.2

[71] 申请人 北京化工大学

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路15号

[72] 发明人 杨文胜 段雪 王蓓

[74] 专利代理机构 北京思海天达知识产权代理有限公司

代理人 何俊玲

权利要求书2页 说明书7页 附图1页

[54] 发明名称

一种锂离子电池正极材料 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$ 的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种以层状双羟基复合金属氧化物为前驱体制备 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构锂离子电池 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$ 正极材料的方法。本发明首先制备出具有良好晶型的钴-镍-锰层状双羟基复合金属氧化物 Co-Ni-Mn-LDHs 前驱体,然后与锂源材料混合均匀后在一定温度下焙烧获得电极材料。利用 LDHs 中金属元素在层板上均匀分布的结构特征,可使锰、钴和镍元素达到分子水平的均匀分布;利用 LDHs 中金属元素的晶格定位效应,可使焙烧过程中过渡金属离子不发生偏析,从而可以获得纯度高、晶型规整的 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$ 正极材料,且具有较高的首次可逆质量比容量及良好的充放电循环性能。与其他合成方法相比,本发明专利提供的合成方法工艺简单,操作方便,易于实现规模化工业生产。

1. 一种锂离子电池正极材料 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$ 的制备方法，其工艺步骤包含：

A. 按照金属阳离子的摩尔比例 $(\text{Co}^{2+} + \text{Ni}^{2+})/\text{Mn}^{2+}$ 为 1~4 且 $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 的比例为 0.5~2.0，分别称取可溶性二价钴、镍、锰的盐溶解于去离子水中配成 $[\text{Mn}^{2+} + \text{Co}^{2+} + \text{Ni}^{2+}]$ 金属离子总浓度为 0.8~1.0 mol/L 的混合盐溶液；

配制与混合盐溶液等体积、总浓度为 1.4~2.0 mol/L 的混合碱性溶液，混合碱性溶液为氢氧化物与碳酸盐的混合物溶液，且 OH^- 与 CO_3^{2-} 的摩尔比为 2~4；

将上述两种溶液在反应温度为 15~35 °C 下快速搅拌混合反应 1~2 分钟，然后将浆液在 50~70 °C 下晶化 10~20 小时，开始晶化时滴加浓度为 0.1~0.2 mol/L 的 H_2O_2 溶液， H_2O_2 的加入量为反应物中锰元素总量的 0.1~2 倍，在 1~2 小时内匀速滴加完毕；晶化反应结束后用去离子水多次洗涤反应产物，至滤液 pH 值为 7~8，再在 70~90 °C 下干燥 6~12 小时，得到具有良好晶型的层状 Co-Ni-Mn-LDHs 前驱体；

B. 按照金属离子摩尔比例 $\text{Li}/(\text{Co}+\text{Ni}+\text{Mn})$ 为 1.05~1.10 称取锂源材料与 Co-Ni-Mn-LDHs 前驱体，以环己烷为分散剂在玛瑙罐中球磨 6~12 小时，在 60~80 °C 干燥 4~8 小时，除去环己烷后置于马福炉中，以 5~10 °C/分钟的速率升温至 450 °C，保温 1~3 小时，再以 5~10 °C/分钟的速率升温至 800 °C~900 °C，保温 10~20 小时，随炉冷却至室温，得到本发明产品 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构的 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$ 正极材料。

2. 按照权利要求 1 所述的锂离子电池正极材料 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$ 的制备方法，其特征是：步骤 A 所述的氢氧化物为氢氧化锂 LiOH 、氢氧化钠 NaOH 、氢氧化钾 KOH 中的一种，碳酸盐为碳酸钠 Na_2CO_3 、碳酸钾 K_2CO_3 、碳酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 中的一种；在步骤 A 所述的层状前驱体的制备中，氢氧化物和碳酸盐的实际用量略高于生成 Co-Ni-Mn-LDHs 前驱体所需的氢氧化物和碳酸盐的理论用量，从而使生成的浆液 pH 值为 10~12。

3. 按照权利要求 1 所述的锂离子电池正极材料 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$ 的制备方法，其特征是：

步骤 A 所述的可溶性二价钴盐为硝酸钴 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、氯化钴 CoCl_2 或硫酸钴

CoSO₄ 中的一种，可溶性二价镍盐为硝酸镍 Ni(NO₃)₂、氯化镍 NiCl₂ 或硫酸镍 NiSO₄ 中的一种，可溶性二价锰盐为硝酸锰 Mn(NO₃)₂、氯化锰 MnCl₂ 或硫酸锰 MnSO₄ 中的一种；

步骤 B 中所述的锂源材料为碳酸锂 Li₂CO₃、硝酸锂 LiNO₃ 或氢氧化锂 LiOH 中的任何一种。

一种锂离子电池正极材料 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$ 的制备方法

技术领域

本发明属锂离子电池材料制备技术领域，特别是提供了一种多元复合金属
5 氧化物 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$ 正极材料的制备方法。

背景技术

目前商品化的锂离子电池主要以 LiCoO_2 作为正极材料，但 LiCoO_2 存在价
格高、有毒、抗过充电性能差、实际比容量偏低、热稳定性能差等缺陷，因此
10 人们仍不断研究开发新型锂离子电池正极材料，其中多元复合金属氧化物
 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$ 正极材料引起人们的普遍关注。与 LiCoO_2 材料相比，
 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$ 正极材料具有比容量高、抗过充电性能好、热稳定性能高等优
点。但对多元复合金属氧化物 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$ 正极材料而言，如何保证锰、
钴和镍元素在产物中的均匀分布，是合成该材料的关键，已有研究工作表明，
15 合成方法和工艺条件对产物中锰、钴、镍元素的均匀分布有较大影响，并最终
影响到产物的组成结构及电化学性能。

在文献(1) *Journal of The Electrochemical Society*, 2003,150(12):A1637 中，S.
Jouanneau 等人先采用共沉淀方法合成 $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x(\text{OH})_2$ 作为反应前驱体，然后
与 LiOH 混合后在 $900\sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下焙烧一定时间，得到锂离子电池正极材
20 料 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x]\text{O}_2$ 。但由于 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的溶度积常数有较
大差别，因此难以保证上述三种金属离子在前驱体中的均匀分布。

在文献(2) *Journal of Power Sources*, 2004, 132:150 中，De-Cheng Li 等人比较
了喷雾干燥方法和醋酸盐热分解方法对合成 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 的影响。醋酸盐
热分解方法中，原料混合均匀性较差，易出现杂质相；采用喷雾干燥方法，原
25 料混合均匀程度有所提高，但由于前驱体为混合物，在后续焙烧过程中易发生
偏析现象，因此仍难以保证锰、钴和镍元素在产物中的均匀分布，另外，采用
喷雾干燥方法，生产成本较高，难以实现规模化生产。

发明内容

本发明的目的在于提供一种多元复合金属氧化物 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$ 锂离子
30 电池正极材料的制备方法，以解决该材料中过渡金属元素锰、钴、镍分布不够
均匀，易出现杂质相的问题。

本发明的锂离子电池 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$ 正极材料采用具有良好晶型的钴—镍—锰层状双羟基复合金属氧化物(Co-Ni-Mn-LDHs)作为反应前驱体的制备方法。利用 LDHs 中金属元素在层板上均匀分布的结构特征,可使锰、钴、镍元素达到分子水平的均匀分布;利用 LDHs 中金属元素的晶格定位效应,可使焙烧过程中过渡金属离子不发生偏析,从而可以获得纯度高、晶型规整的 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$ 正极材料。

另外,本发明考虑到锰的价态较多且容易被氧化到高于+3价的较高价态,通过向碱性浆液中加入 H_2O_2 氧化剂,将+2价的锰可控地氧化至+3价,从而合成出晶型好、纯度高的钴—镍—锰层状双羟基复合金属氧化物(Co-Ni-Mn-LDHs)前驱体,这也是本发明得以实施的关键环节。

将具有良好晶型的 Co-Ni-Mn-LDHs 前驱体与锂源材料混合均匀,经焙烧后得到锂离子电池 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$ 正极材料。

具体工艺步骤如下:

A. 按照金属阳离子的摩尔比例 $(\text{Co}^{2+} + \text{Ni}^{2+})/\text{Mn}^{2+}$ 为 1~4 且 $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 的比例为 0.5~2.0,分别称取可溶性二价钴、镍、锰的盐溶解于去离子水中配成 $[\text{Mn}^{2+} + \text{Co}^{2+} + \text{Ni}^{2+}]$ 金属离子总浓度为 0.8~1.0 mol/L 的混合盐溶液;配制与混合盐溶液等体积、总浓度为 1.4~2.0 mol/L 的混合碱性溶液;将上述两种溶液在反应温度为 15~35 °C 下快速搅拌混合 1~2 分钟;然后将浆液在 50~70 °C 下晶化 10~20 小时,开始晶化时滴加浓度为 0.1~0.2 mol/L 的 H_2O_2 溶液, H_2O_2 的加入量为反应物中锰元素总量的 0.5~2 倍,在 1~2 小时内匀速滴加完毕;晶化反应结束后用去离子水多次洗涤反应产物,至滤液 pH 值为 7~8,再经空气中 70~90 °C 干燥 6~12 小时,得到具有良好晶型的层状 Co-Ni-Mn-LDHs 前驱体。

B. 按照金属离子摩尔比例 $\text{Li}/(\text{Co}+\text{Ni}+\text{Mn})$ 为 1.05~1.10 称取锂源材料与 Co-Ni-Mn-LDHs 前驱体,以环己烷为分散剂在玛瑙罐中球磨 6~12 小时,60~80 °C 干燥 4~8 小时除去环己烷后置于马福炉中,以 5~10 °C/分钟的速率升温至 450 °C,保温 1~3 小时,再以 5~10 °C/分钟的速率升温至 800 °C~900 °C,保温 10~20 小时,随炉冷却至室温,得到本发明产品 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构的 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$ 正极材料。

步骤 A 所述的可溶性二价钴盐为硝酸钴 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、氯化钴 CoCl_2 或硫酸钴 CoSO_4 中的一种,可溶性二价镍盐为硝酸镍 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、氯化镍 NiCl_2 或硫酸镍

NiSO₄中的一种, 可溶性二价锰盐为硝酸锰 Mn(NO₃)₂、氯化锰 MnCl₂ 或硫酸锰 MnSO₄ 中的一种。

步骤 A 所述的混合碱性溶液为氢氧化物与碳酸盐的混合物溶液, 且 OH⁻ 与 CO₃²⁻ 的摩尔比为 2~4; 氢氧化物为氢氧化锂 LiOH、氢氧化钠 NaOH、氢氧化钾 KOH 中的一种, 碳酸盐为碳酸钠 Na₂CO₃、碳酸钾 K₂CO₃、碳酸铵(NH₄)₂CO₃ 中的一种。

步骤 A 所述的层状前驱体的制备中, 氢氧化物和碳酸盐的实际用量略高于生成 Co-Ni-Mn-LDHs 前驱体所需的氢氧化物和碳酸盐的理论用量, 从而使生成的浆液呈碱性, pH 值为 10~12, 在开始晶化时滴加 H₂O₂ 溶液, 是利用 H₂O₂ 在碱性溶液中呈弱氧化性, 可以并且仅可以将 +2 价锰氧化至 +3 价, 控制 H₂O₂ 的用量, 可使二价金属离子与三价金属离子的摩尔比例 M²⁺/M³⁺ 为 2~4, 以满足生成层状双羟基复合金属氧化物的基本条件。

步骤 B 中所述的锂源材料为碳酸锂 Li₂CO₃、硝酸锂 LiNO₃ 或氢氧化锂 LiOH 中的任意一种。

本发明的优点在于: 通过控制晶化过程中浆液的 pH 值及氧化条件, 可控地将 +2 价的锰氧化为 +3 价, 以形成具有良好晶型的 Co-Ni-Mn-LDHs 前驱体, 可使锰、钴、镍元素达到分子水平的均匀分布; 利用 LDHs 中金属元素的晶格定位效应, 可使焙烧过程中过渡金属离子不发生偏析, 从而可以获得纯度高、晶型规整的 LiMn_xCo_yNi_{1-x-y}O₂ 正极材料; 另外, 本发明涉及的合成方法工艺简单, 操作方便, 易于实现规模化工业生产。采用发明提供的方法可以制备出具有较高的首次可逆质量比容量及良好的充放电循环性能的电极材料(见对比例表 1)。

附图说明

图 1. 利用 Co-Ni-Mn-LDHs 作为反应前驱体得到的 LiMn_{0.40}Ni_{0.40}Co_{0.20}O₂ 的 XRD 谱图。横坐标为角度 2θ, 单位为 ° (度); 纵坐标为强度, 单位为 a. u. (绝对单位)。

具体实施方式

实施例 1:

将 Mn(NO₃)₂, Co(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂ 按摩尔比 Mn²⁺/Co²⁺/Ni²⁺ = 2/1/2 的比例混合, 溶解于去离子水中, 配成 [Mn²⁺ + Co²⁺ + Ni²⁺] 金属离子总浓度为 1.0 mol/L 的混合盐溶液, 配制等体积总浓度为 1.8 mol/L 的 LiOH 和 (NH₄)₂CO₃

的混合碱性水溶液，且 $\text{LiOH}/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 的摩尔比为 2；将上述两种溶液在反应温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下快速搅拌混合反应 1 分钟；然后将浆液在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 下晶化 10 小时，开始晶化时滴加浓度为 0.1 mol/L 的 H_2O_2 溶液， H_2O_2 的加入量为反应物中锰元素总量的 0.5 倍，在 1 小时内匀速滴加完毕；晶化反应结束后用去离子水多次洗涤反应产物，至滤液 pH 值为 8，再经空气中 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 小时，得到具有良好晶型的层状 Co-Ni-Mn-LDHs 前驱体。

按照金属离子摩尔比例 $\text{Li}/(\text{Co}+\text{Ni}+\text{Mn})$ 为 1.05 称取 Li_2CO_3 与 Co-Ni-Mn-LDHs 前驱体，以环己烷为分散剂在玛瑙罐中球磨 6 小时， $60\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 8 小时除去环己烷后置于马福炉中，以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速率升温至 $450\text{ }^\circ\text{C}$ ，保温 1 小时，再以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速率升温至 $800\text{ }^\circ\text{C}$ ，保温 20 小时，随炉冷却至室温，得到本发明锂离子电池正极材料。

采用日本岛津 ICPS-7500 型电感耦合等离子体发射光谱仪测定产物中金属离子的含量，确定其组成为 $\text{LiMn}_{0.40}\text{Co}_{0.20}\text{Ni}_{0.40}\text{O}_2$ ；采用日本岛津 XRD-6000 型 X 射线粉末衍射仪（Cu K_α 辐射， $\lambda=1.5406\text{ \AA}$ ）表征产物结构，其 XRD 测试结果如图 1 所示，产物为晶相单一的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构的 $\text{LiMn}_{0.40}\text{Co}_{0.20}\text{Ni}_{0.40}\text{O}_2$ 。

实施例 2:

将 MnSO_4 , CoSO_4 , NiSO_4 按摩尔比 $\text{Mn}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+} = 1/1/1$ 的比例混合，溶解于去离子水中，配成 $[\text{Mn}^{2+} + \text{Co}^{2+} + \text{Ni}^{2+}]$ 金属离子总浓度为 0.9 mol/L 的混合盐溶液，配制等体积总浓度为 1.6 mol/L 的 KOH 和 K_2CO_3 的混合碱性水溶液，且 $\text{KOH}/\text{K}_2\text{CO}_3$ 的摩尔比为 4；将上述两种溶液在反应温度为 $15\text{ }^\circ\text{C}$ 下快速搅拌混合反应 2 分钟；然后将浆液在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 下晶化 20 小时，开始晶化时滴加浓度为 0.2 mol/L 的 H_2O_2 溶液， H_2O_2 的加入量为反应物中锰元素总量的 1 倍，在 2 小时内匀速滴加完毕；晶化反应结束后用去离子水多次洗涤反应产物，至滤液 pH 值为 7.5，再经空气中 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 6 小时，得到具有良好晶型的层状 Co-Ni-Mn-LDHs 前驱体。

按照金属离子摩尔比例 $\text{Li}/(\text{Co}+\text{Ni}+\text{Mn})$ 为 1.10 称取 LiNO_3 与 Co-Ni-Mn-LDHs 前驱体，以环己烷为分散剂在玛瑙罐中球磨 12 小时， $80\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 4 小时除去环己烷后置于马福炉中，以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速率升温至 $450\text{ }^\circ\text{C}$ ，保温 3 小时，再以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速率升温至 $900\text{ }^\circ\text{C}$ ，保温 10 小时，随炉冷却至室温，得到本发明锂离子电池正极材料。

ICP 及 XRD 测试结果表明产物为晶相单一的 α -NaFeO₂ 结构的 LiMn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}O₂。

实施例 3:

5 将 MnCl₂, CoCl₂, NiCl₂ 按摩尔比 Mn²⁺/Co²⁺/Ni²⁺ = 1/2/2 的比例混合, 溶解于去离子水中, 配成 [Mn²⁺ + Co²⁺ + Ni²⁺] 金属离子总浓度为 0.8 mol/L 的混合盐溶液, 配制等体积总浓度为 1.4 mol/L 的 NaOH 和 Na₂CO₃ 的混合碱性水溶液, 且 NaOH/Na₂CO₃ 的摩尔比为 2; 将上述两种溶液在反应温度为 35 °C 下快速搅拌混合反应 1 分钟; 然后将浆液在 60 °C 下晶化 15 小时, 开始晶化
10 时滴加浓度为 0.1 mol/L 的 H₂O₂ 溶液, H₂O₂ 的加入量为反应物中锰元素总量的 2 倍, 在 1 小时内匀速滴加完毕; 晶化反应结束后用去离子水多次洗涤反应产物, 至滤液 pH 值为 7, 再经空气中 80 °C 干燥 10 小时, 得到具有良好晶型的层状 Co-Ni-Mn-LDHs 前驱体。

按照金属离子摩尔比例 Li/(Co+Ni+Mn) 为 1.05 称取 LiOH 与
15 Co-Ni-Mn-LDHs 前驱体, 以环己烷为分散剂在玛瑙罐中球磨 8 小时, 70 °C 干燥 6 小时除去环己烷后置于马福炉中, 以 10 °C/分钟的速率升温至 450 °C, 保温 2 小时, 再以 10 °C/分钟的速率升温至 800 °C, 保温 15 小时, 随炉冷却至室温, 得到本发明锂离子电池正极材料。

ICP 及 XRD 测试结果表明产物为晶相单一的 α -NaFeO₂ 结构的
20 LiMn_{0.20}Co_{0.40}Ni_{0.40}O₂。

实施例 4:

将 MnSO₄, CoSO₄, NiSO₄ 按摩尔比 Mn²⁺/Co²⁺/Ni²⁺ = 2/2/1 的比例混合, 溶解于去离子水中, 配成 [Mn²⁺ + Co²⁺ + Ni²⁺] 金属离子总浓度为 1.0 mol/L 的混合
25 盐溶液, 配制等体积总浓度为 1.8 mol/L 的 LiOH 和 (NH₄)₂CO₃ 的混合碱性水溶液, 且 LiOH/(NH₄)₂CO₃ 的摩尔比为 3; 将上述两种溶液在反应温度为 25 °C 下快速搅拌混合反应 2 分钟; 然后将浆液在 60 °C 下晶化 20 小时, 开始晶化时滴加浓度为 0.1 mol/L 的 H₂O₂ 溶液, H₂O₂ 的加入量为反应物中锰元素总量的 0.5 倍, 在 1 小时内匀速滴加完毕; 晶化反应结束后用去离子
30 水多次洗涤反应产物, 至滤液 pH 值为 8, 再经空气中 70 °C 干燥 12 小时, 得到具有良好晶型的层状 Co-Ni-Mn-LDHs 前驱体。

按照金属离子摩尔比例 $\text{Li}/(\text{Co}+\text{Ni}+\text{Mn})$ 为 1.10 称取 LiNO_3 与 Co-Ni-Mn-LDHs 前驱体, 以环己烷为分散剂在玛瑙罐中球磨 8 小时, 60°C 干燥 8 小时除去环己烷后置于马福炉中, 以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速率升温至 450°C , 保温 2 小时, 再以 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速率升温至 900°C , 保温 10 小时, 随炉冷却至室温, 得到本发明锂离子电池正极材料。

ICP 及 XRD 测试结果表明产物为晶相单一的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构的 $\text{LiMn}_{0.40}\text{Co}_{0.40}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_2$ 。

实施例 5:

10 将 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 按摩尔比 $\text{Mn}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+} = 2/1/1$ 的比例混合, 溶解于去离子水中, 配成 $[\text{Mn}^{2+} + \text{Co}^{2+} + \text{Ni}^{2+}]$ 金属离子总浓度为 0.8 mol/L 的混合盐溶液, 配制等体积总浓度为 1.5 mol/L 的 LiOH 和 Na_2CO_3 的混合水溶液, 且 $\text{LiOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的摩尔比为 2; 将上述两种溶液在反应温度为 35°C 下快速搅拌混合反应 2 分钟; 然后将浆液在 60°C 下晶化 15 小时, 开始晶化时滴加浓度为 0.1 mol/L 的 H_2O_2 溶液, H_2O_2 的加入量为反应物中锰元素总量的 1.0 倍, 在 1 小时内匀速滴加完毕; 晶化反应结束后用去离子水多次洗涤反应产物, 至滤液 pH 值为 7, 再经空气中 80°C 干燥 10 小时, 得到具有良好晶型的层状 Co-Ni-Mn-LDHs 前驱体。

按照金属离子摩尔比例 $\text{Li}/(\text{Co}+\text{Ni}+\text{Mn})$ 为 1.05 称取 Li_2CO_3 与 Co-Ni-Mn-LDHs 前驱体, 以环己烷为分散剂在玛瑙罐中球磨 12 小时, 80°C 干燥 6 小时除去环己烷后置于马福炉中, 以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速率升温至 450°C , 保温 3 小时, 再以 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速率升温至 850°C , 保温 15 小时, 随炉冷却至室温, 得到本发明锂离子电池正极材料。

ICP 及 XRD 测试结果表明产物为晶相单一的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构的 $\text{LiMn}_{0.50}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$ 。

对比例

将采用本发明方法合成的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构的 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$ 电极材料与市售乙炔黑导电剂和聚四氟乙烯粘结剂按(85:10:5)的质量分数混合, 并压片至 $100 \mu\text{m}$ 的厚度, 于 120°C 真空($<1 \text{ Pa}$)干燥 24 小时。以金属锂片作为对电极, 采用 Celgard 2400 隔膜, 1 mol/L 的 $\text{LiPF}_6 + \text{EC} + \text{DMC}$ (EC/DMC 体积比 1:1) 为电解液, 在德国 M. 布劳恩公司 Unlab 型干燥氩气手套箱($\text{H}_2\text{O} < 1 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$)中

5 组装成实验电池，采用武汉蓝电 BT11-10 型电池测试仪进行电化学性能测试。按本发明实施例获得的 α -NaFeO₂ 结构的 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$ 样品的化学组成、电化学测试条件、首次可逆质量比容量、循环 10 次时的可逆质量比容量、循环 35 次时的可逆质量比容量及循环 35 次时的容量保持率见表 1 所示。表 1 中还列出了文献(1)和(2)中样品的电化学测试结果。

表 1 电极材料的组成及电化学性能

样品名称	化学组成	电化学测试条件	质量比容量 mAh/g			
			首次可逆	10 次可逆	35 次可逆	容量保持率
实施例 1	$\text{LiMn}_{0.40}\text{Co}_{0.20}\text{Ni}_{0.40}\text{O}_2$	2.75~4.5 V vs. Li 0.2mA/cm ²	187	176	164	88%
实施例 2	$\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$	2.75~4.5 V vs. Li 0.2mA/cm ²	186	177	165	89%
实施例 3	$\text{LiMn}_{0.20}\text{Co}_{0.40}\text{Ni}_{0.40}\text{O}_2$	2.75~4.5 V vs. Li 0.2mA/cm ²	192	181	167	87%
实施例 4	$\text{LiMn}_{0.40}\text{Co}_{0.40}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_2$	2.75~4.5 V vs. Li 0.2mA/cm ²	184	173	166	90%
实施例 5	$\text{LiMn}_{0.50}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$	2.75~4.5 V vs. Li 0.2mA/cm ²	185	171	159	86%
文献 (1)	$\text{LiMn}_{0.25}\text{Co}_{0.50}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$	2.5~4.4 V vs. Li 40 mA/g	158	137*		87%*
文献 (2)	$\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$	3.0~4.5 V vs. Li 4.5 V 恒压充电 3 小时 0.2mA/cm ²	195		166	85%

注：* 为循环 20 次时的数据

由表 1 可以看出：采用发明提供的方法可以制备出具有较高的首次可逆质量比容量及良好的充放电循环性能的电极材料。

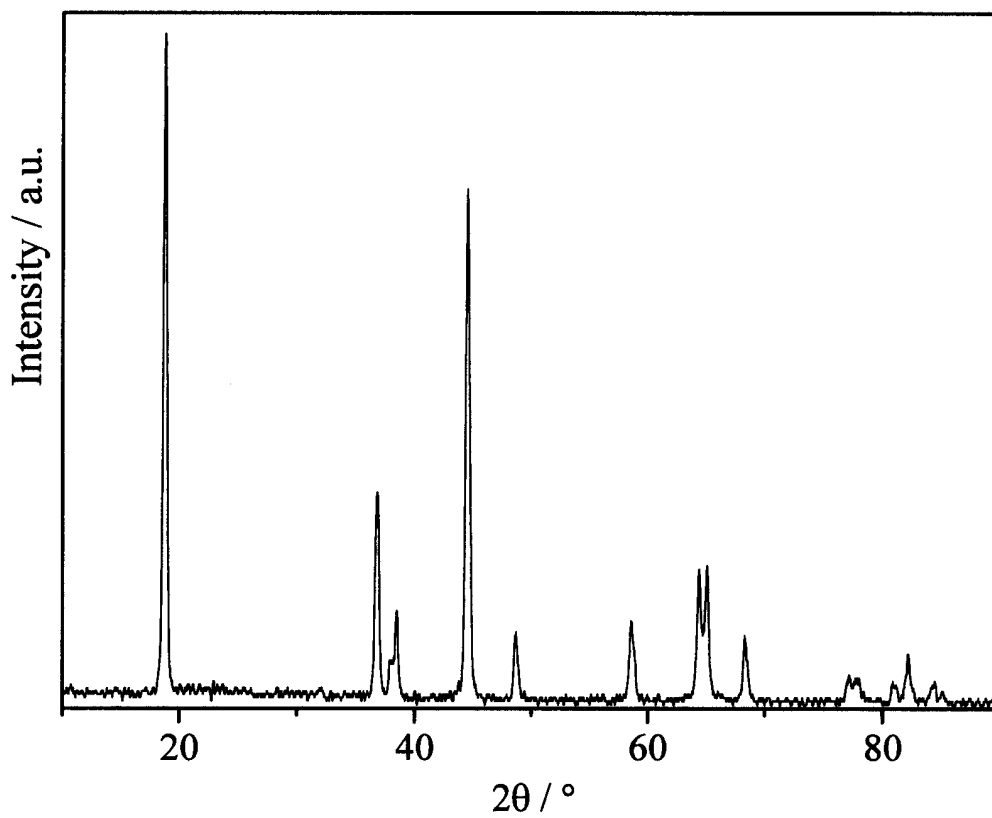


图 1