



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102891299 B

(45) 授权公告日 2015.06.03

(21) 申请号 201210335980.1

(22) 申请日 2012.09.12

(73) 专利权人 黎军

地址 415700 湖南省常德市桃源县漳江镇康泰花园 9 栋一单元 208 号

专利权人 张丽 陈胜友 童祥

(72) 发明人 黎军 张丽 陈胜友

(51) Int. Cl.

H01M 4/48(2010.01)

H01G 11/24(2013.01)

H01G 11/86(2013.01)

(56) 对比文件

CN 101840787 A, 2010.09.22,

CN 102522537 A, 2012.06.27,

JP 3991359 B2, 2007.10.17,

M.-H. Lee 等. Synthetic optimization of Li[Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>]O<sub>2</sub> via

co-precipitation. 《Electrochimica Acta》. 2004, 第 50 卷第 939-948 页.

M.-H. Lee 等. Synthetic optimization of Li[Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>]O<sub>2</sub> via co-precipitation. 《Electrochimica Acta》. 2004, 第 50 卷第 939-948 页.

审查员 张红万

权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

一种高倍率锂离子电池正极材料及其制备方法和用途

(57) 摘要

本发明公开一种锂镍钴锰氧化物固溶体材料和制备方法及用为高倍率高容量二次电池和超级电容器的正极材料。本发明材料化学通式为:Li<sub>1+δ</sub>Ni<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>1-x-y</sub>O<sub>2</sub>, 其中 0.02<δ≤0.12, 0.0<x≤0.6, 0≤y<0.5, 0.0<1-x-y≤0.5。本发明公开该材料的制备步骤由共沉淀法制备前驱体经两步固相烧结即得。本发明公开该材料为锂离子电池和超级电容器兼用正极材料。与现有技术相比,本发明材料易产业化,以 1.6A/g(10C) 电流放电,在 2.5-4.3V 间经历完整充放电循环 60 次以上,终态放电比容量高于 120mAh/g。本发明材料用于锂离子电池,可用于电动工具电动汽车和智能电网的电源。

1. 在一种高倍率锂离子电池正极材料锂镍钴锰氧化物固溶体,其化学通式为: $\text{Li}_{1+\delta}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 其中  $0.02 < \delta \leq 0.12$ ,  $0.0 < x \leq 0.6$ ,  $0 \leq y < 0.5$ ,  $0.0 < 1-x-y \leq 0.5$ , 其特征在于该固溶体在电化学应用中具有稳定的微纳结构;在室温下用于锂离子电池中,在 2.5-4.3V 之间以 0.2C 放电的可逆容量高于 160mAh/g,首次充放电效率高于 98%,且以 1.6A/g (10C) 电流放电,经历完整的充电-放电循环 60 次以上,该固溶体不发生结构相变而且循环终态放电比容量高于 120mAh/g。

2. 根据权利要求 1 所述的锂镍钴锰氧化物固溶体的稳定微纳结构,其特征在于,固溶体晶粒包含如下四方面:

A. 固溶体晶粒 Xrd 表征为单相层状晶体结构,具有空间群 R-3m;

B. 固溶体晶粒形貌为由纳米尺度的一次晶粒团聚而成的具有球形、近球形、多面体形的微米尺度二次粒子多孔大颗粒; ~

C. 固溶体晶粒纳米尺度的一次晶粒中位径尺寸为 100 纳米~800 纳米;

D. 固溶体晶粒微米尺度的二次粒子颗粒中位径尺寸为 1 微米~50 微米。

3. 根据权利要求 1 所述的锂镍钴锰氧化物固溶体,其特征在于:  $0.02 < \delta \leq 0.09$ ,  $0.2 \leq x \leq 0.6$ ,  $0.1 \leq y \leq 0.4$ ,  $0.1 \leq 1-x-y \leq 0.4$ 。

4. 一种高倍率正极材料的用途,其特征在于,所述正极材料为权利要求 1 所述的锂镍钴锰氧化物固溶体作为正极材料,可与非水电解质溶液或固体电解质,以及负极材料一起,组成锂离子二次电池中的应用。

5. 一种高倍率正极材料的用途,其特征在于,所述正极材料为权利要求 1 所述的锂镍钴锰氧化物固溶体在制备锂离子电容器中作为正极材料的应用。

6. 一种用于制备权利要求 1 所述的锂镍钴锰氧化物固溶体的制备方法,其特征在于,包括以下六个步骤:

A. 将镍源材料、钴源材料、锰源材料按化学通式中镍、钴、锰摩尔比  $x:y:1-x-y$  用去离子水或蒸馏水配制成金属离子浓度为 0.1-1.8mol/L 的可溶盐透明无沉淀的混合水溶液;

B. 将步骤 A 制得混合水溶液置于水浴或油浴恒温槽中保温,恒温温度为 25-95°C,再向混合水溶液中均匀加入沉淀剂水溶液,同时进行搅拌,所用搅拌机为电动搅拌器、磁力搅拌器、气动搅拌器中的一种,搅拌机转速为 150-3000 转/分,沉淀过程结束得到水溶液、共沉淀物的悬浊液;

C. 将步骤 B 所得悬浊液过滤,得到沉淀粉体,用去离子水或蒸馏水清洗粉体三次以上,悬浊液过滤方法为离心过滤、负压抽滤、压滤中的一种或多种;

D. 将步骤 C 所得粉体置于干燥箱内,干燥箱采用红外干燥箱、真空干燥箱、鼓风干燥箱、微波干燥箱中的一种,在 80-160°C 温度中干燥 6-24 小时,即得前驱体;

E. 将步骤 D 所得前驱体与锂源材料按化学通式中过渡金属 Ni+Co+Mn 与 Li 的摩尔比  $1:1+\delta$  混合均匀得干燥混合物,或在去离子水和无水乙醇中混合均匀,再干燥得到干燥混合物,将混合物用研磨机研磨或球磨机球磨 0.1-24 小时得粉末混合物;

F. 将步骤 E 所得粉末混合物先在 300-550°C 温度下恒温焙烧 2-24 小时,再连续以 1-12°C/分速率升温到 650-1100°C,再恒温煅烧 4-24 小时,冷却到室温,过筛最终得到权利要求 1 所述的氧化物固溶体正极材料。

7. 一种根据权利要求 6 所述的锂镍钴锰氧化物固溶体的制备方法,其特征在于:所述

锂源材料为碳酸锂、硫酸锂、硝酸锂、乙酸锂、柠檬酸锂、氢氧化锂、卤化锂中的一种或多种；所述镍源材料为硫酸镍、硝酸镍、乙酸镍、柠檬酸镍、卤化镍中的一种或多种；所述钴源材料为硫酸钴、硝酸钴、乙酸钴、柠檬酸钴、卤化钴中的一种或多种；所述锰源材料为硫酸锰、硝酸锰、乙酸锰、柠檬酸锰、卤化锰中的一种或多种；所述沉淀剂为氨水、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸氨、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢氨、碳酸氢钠、碳酸氢钾中的一种或多种。

8. 一种根据权利要求6所述的锂镍钴锰氧化物固溶体的制备方法,其特征在于,将步骤C清洗后所得粉体配制成悬浊液,在100-300°C条件下喷雾造粒,喷雾干燥过程中进口温度150-220°C,得到前驱体。

9. 一种根据权利要求6所述的锂镍钴锰氧化物固溶体的制备方法,其特征在于:所述步骤F两段温区烧结在高温马弗炉、回转炉、隧道窑或辊道窑中并在空气气氛下连续进行。

## 一种高倍率锂离子电池正极材料及其制备方法和用途

### 技术领域

[0001] 本发明属于电极材料领域和电化学储能领域,具体涉及一种锂镍钴锰氧化物固溶体材料及其制备方法,以及作为高倍率高容量二次电池和超级电容器的正极材料的用途。

### 背景技术

[0002] 能源是国民经济的发动机,新能源开发决定着未来经济的自主权。能源包括化石能源和清洁能源,随着化石能源因其不可再生性和环境污染问题,清洁能源的利用是当前最前沿、最核心的全球问题。由于清洁能源在生产中通常不具连续性,如太阳能、风能,较受制于地域和天气,因此能源储存技术是清洁能源及其产业中不可或缺的关键支撑技术。以锂离子电池和超级电容器为代表的电化学储能技术广泛应用于信息、能源、交通、军事等领域,被称为是有可能改变世界(能源)格局的突破性技术,它们在电动汽车、智能电网中的应用备受瞩目。

[0003] 锂离子电池除具有高能量密度外,还具备无记忆效应、自放电小等优点,成为电动自行车、电动汽车用动力电池的首选。但目前的锂离子电池倍率性能一般较差(仅3C),使得充放电时间过长。低倍率导致电池大电流功放能力差,电动汽车难以获得加速、爬坡等大电流动力驱动功能;大电流承受能力差还会加剧电源释放大电流时的热失控安全风险,并直接导致电池实际寿命的锐减。目前的超级电容器具有快速充放电(高倍率)、大功率密度、高安全性、长循环寿命等优点,但其工作电压一般不超过3V,能量密度一般很低,难以支持长时长距离的电动续航要求。

[0004] 正极材料是锂离子电池和混合超级电容器(又称为锂离子电容器,或电化学超级电容器)中最重要的组成部分,是制约锂离子电池和电容器的容量、倍率、安全性能、循环次数、使用寿命和产品价格等的关键因素。传统电池储能容量(能量密度)与充放电速率(功率密度)成反比关系,即充放电越快(高倍率性能),存储或释放的能量就越少。因此,电化学储能领域迫切需要开发一种高倍率、高容量、电化学性能优良,成本低廉的正极材料。对现有锂离子电池正极材料进行优化改性是全球范围内电化学储能技术研究和开发的重点和焦点。

[0005] 目前常用的正极材料主要有钴酸锂( $\text{LiCoO}_2$ )、镍钴锰酸锂三元材料( $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ )、锰酸锂( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )、磷酸铁锂( $\text{LiFePO}_4$ )等。钴酸锂技术是第一代最成熟的锂离子电池技术,在小电池市场中的主导地位,但因其受应用中的局限性特别是受钴价格昂贵的影响,近年已被与之兼容的三元材料技术所取代。在电动汽车用动力电池中目前以锰酸锂技术最为成熟,但其可逆容量较低,实际只有110mAh/g左右,且在循环中易发生结构相变,导致容量锐减;而磷酸铁锂技术因受其低工作电压和低倍率性能影响,一直未能获得国际电动汽车市场的认可,且其电池性能已无技术提高的余地。现有镍钴锰酸锂技术因所制备三元材料的晶格微纳结构不稳定,安全性较差,在动力电池领域的应用受到限制,而且实验室规模制备高质量三元材料的过程很复杂,如3M公司在其专利(200480035045.7)具体实施方案所需要的各种不同的元素混合及其研磨的次序,显著提高

了产业化成本。目前国际市场锂离子电池技术的倍率水准一般仅达到 3C（20 分钟放电），不能满足动力型及长寿命型电池的需要，严重阻碍了锂离子电池等储能技术的发展以及清洁能源的利用。

### 发明内容

[0006] 本发明目的在于提供一种高倍率（10C）、高容量、电化学性能优良、成本低廉的锂镍钴锰氧化物固溶体正极材料及其制备方法，和其在二次电池和超级电容器中的用途。本发明通过湿化学反应与固相反应综合控制元素配比、晶粒形貌，从而制得具有稳定微纳结构的正极材料；该正极材料在 2.5-4.3V 之间的可逆容量高于 160mAh/g，首次充放电效率高于 98%，且 10C 的可逆容量高于 120mAh/g。本发明正极材料的电化学应用与现有锂离子电池和超级电容器的技术要求兼容，解决了锂离子电池作为动力电池应用、锂离子电容器作为储能设备应用时所面临的大电流充放电的倍率、容量、循环和安全性等技术瓶颈。

[0007] 本发明第一方面提供了一种锂镍钴锰氧化物固溶体锂离子电池正极材料，其化学通式为： $\text{Li}_{1+\delta}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$  其中  $0.0 < \delta \leq 0.12$ ,  $0.0 < x \leq 0.6$ ,  $0 \leq y < 0.5$ ,  $0.0 < 1-x-y \leq 0.5$ 。

[0008] 所述固溶体正极材料在电化学应用中具有稳定的微纳结构：在室温下用于锂离子电池中，在 2.5-4.3V 之间的可逆容量高于 160mAh/g，首次充放电效率高于 98%；以 1.6A/g（10C）电流放电，经历完整的充电-放电循环 60 次以上，该固溶体不发生结构相变而且循环终态放电比容量高于 120mAh/g。

[0009] 所述固溶体正极材料所具有的稳定微纳结构，其固溶体晶粒包含如下四方面：

[0010] A. 固溶体晶粒 Xrd 表征为单相层状晶体结构，具有空间群 R-3m（国际晶体学表空间群第 166 号）特征；

[0011] B. 固溶体晶粒形貌为由纳米尺度的一次晶粒团聚而成的具有球形、近球形、多面体形的微米尺度二次粒子多孔大颗粒；

[0012] C. 固溶体晶粒纳米尺度的一次晶粒中位径尺寸为 100-800 纳米；

[0013] D. 固溶体晶粒微米尺度的二次粒子颗粒中位径尺寸为 1-50 微米。

[0014] 在另一优选例中，所述固溶体正极材料化学通式中，更佳地为  $0.02 \leq \delta \leq 0.09$ ,  $0.2 \leq x \leq 0.6$ ,  $0.1 \leq y \leq 0.4$ ,  $0.1 \leq 1-x-y \leq 0.4$ 。

[0015] 本发明第二方面提供了一种本发明第一方面所述的固溶体正极材料的制备方法，包括步骤：

[0016] A. 将镍源材料、钴源材料、锰源材料按化学通式中镍、钴、锰摩尔比  $x:y:1-x-y$  用去离子水或蒸馏水配制成金属离子浓度为 0.1-1.8mol/L 的可溶盐透明无沉淀的混合水溶液；

[0017] B. 将步骤 A 所制得混合水溶液置于水浴或油浴恒温槽中保温，恒温温度为 25-95°C，再向混合水溶液中均匀加入沉淀剂水溶液，同时进行搅拌，所用搅拌机为电动搅拌器、磁力搅拌器、气动搅拌器，搅拌机转速为 150-3000 转/分，沉淀过程结束得到水溶液、共沉淀物的悬浊液；

[0018] C. 将步骤 B 所得悬浊液过滤，得到沉淀粉体，用去离子水或蒸馏水清洗粉体三次以上；悬浊液过滤方法为离心过滤、负压抽滤、压滤中的一种或多种；

[0019] D. 将步骤 C 所得粉体置于干燥箱内,干燥箱采用红外干燥箱、真空干燥箱、鼓风干燥箱、微波干燥箱,在 80-160°C 温度中干燥 6-24 小时,即得前驱体;

[0020] E. 将步骤 D 所得前驱体与锂源材料按化学通式中过渡金属 Ni+Co+Mn 与 Li 的摩尔比 1:1+ $\delta$  混合均匀得干燥混合物,或在去离子水和无水乙醇中混合均匀,再干燥得到干燥混合物,将干燥混合物用研磨机研磨或球磨机球磨 0.1-24 小时得粉末混合物;

[0021] F. 将步骤 E 所得粉末混合物先在 300-550°C 温度下恒温焙烧 2-24 小时,再连续以 1-12°C/分速率升温到 650-1100°C,再恒温煅烧 4-24 小时,冷却到室温,过筛最终得到本发明的氧化物固溶体正极材料。

[0022] 所述步骤 A. 中所述镍源材料为硫酸镍、硝酸镍、乙酸镍、柠檬酸镍、卤化镍中的一种或多种;所述钴源材料为硫酸钴、硝酸钴、乙酸钴、柠檬酸钴、卤化钴中的一种或多种;所述锰源材料为硫酸锰、硝酸锰、乙酸锰、柠檬酸锰、卤化锰中的一种或多种。

[0023] 所述步骤 B. 中沉淀剂水溶液由可溶性沉淀剂氨水、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸氨、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢氨、碳酸氢钠、碳酸氢钾中的一种或多种用去离子水或蒸馏水溶解制得。

[0024] 在另一优选例中,所述步骤 D. 中前驱体制备方法为:将步骤 C 清洗后所得粉体配制成悬浊液,在 100-300°C 条件下喷雾造粒,喷雾干燥过程中进口温度优选 150-220°C,得到前驱体。

[0025] 所述步骤 E. 中所述锂源材料为碳酸锂、硫酸锂、硝酸锂、乙酸锂、柠檬酸锂、氢氧化锂、卤化锂中的一种或多种。

[0026] 在另一优选例中,所述步骤 F 中两段温区烧结在高温马弗炉、回转炉、隧道窑或辊道窑中空气气氛下连续进行。

[0027] 本发明第三方面提供了一种电池正极,所述正极材料含有本发明第一方面所述的锂镍钴锰氧化物固溶体。

[0028] 在另一优选例中,所述电池正极的正极活性材料单独使用本发明第一方面所述的锂镍钴锰氧化物固溶体。

[0029] 在另一优选例中,所述电池正极的正极活性材料使用本发明第一方面所述的锂镍钴锰氧化物固溶体与其他如尖晶石锰酸锂、磷酸铁锂、钴酸锂等锂离子电池正极材料相结合。

[0030] 在另一优选例中,所述电池正极还含有导电剂和粘结剂。

[0031] 在另一优选例中,所述导电剂为乙炔黑、导电炭黑、碳纳米管、碳纤维、石墨烯。

[0032] 在另一优选例中,所述粘结剂为聚偏氟乙烯(PVDF);

[0033] 本发明第四方面提供了一种二次电池,所述二次电池包含正极材料、负极材料、隔膜、电解液、和外壳,其中,所述正极材料包含本发明第一方面所述的锂镍钴锰氧化物固溶体,所述二次电池包含有本发明第三方面所述的电池正极。

[0034] 在另一优选例中,所述电解液为非水电解质溶液或固体电解质。

[0035] 在另一优选例中,所述负极材料包含天然石墨、人工石墨、中间相碳微球、碳化硅、金属锂片、钛酸锂、或金属合金。

[0036] 在另一优选例中,所述隔膜为 PP&PE 隔膜或玻璃纤维隔膜。

[0037] 在另一优选例中,所述外壳为不锈钢钢壳、铝壳或聚合物软包装。

[0038] 本发明第五方面提供了一种锂离子电容器或混合超级电容器,所述电容器包含正极材料、负极材料、隔膜、电解液、和外壳,其中,所述正极材料包含本发明第一方面所述的锂镍钴锰氧化物固溶体,所述电容器包含有本发明第三方面所述的电池正极。

[0039] 在另一优选例中,所述电解液为非水电解质溶液或固体电解质。

[0040] 在另一优选例中,所述负极材料包含活性炭、活性炭与赝电容氧化物的混合物、活性炭与金属锂颗粒的混合物、或活性炭与高聚物包裹金属锂颗粒的混合物。

[0041] 在另一优选例中,所述隔膜为 PP&PE 隔膜或玻璃纤维隔膜。

[0042] 在另一优选例中,所述外壳为不锈钢钢壳、铝壳或聚合物软包装。

[0043] 在另一优选例中,所述混合超级电容器采用如美国专利(6222723),或美国专利(7766981B2),或 Subaru 三明治夹层结构,或 Jsr Micro 叠层结构所示构型。

[0044] 本发明第六方面提供了一种本发明第一方面所述的固溶体材料的用途,用于制备本发明第三方面所述的电池正极、本发明第四方面所述的二次电池和本发明第五方面所述的超级电容器的制造。

[0045] 本发明的主要优点与积极效果在于:

[0046] 1. 本发明的固溶体材料具有优良的电化学性能:具有与现有锂离子电池和超级电容器的技术要求兼容的高电位平台(2.5-4.3V),高可逆容量(高于 160mAh/g),良好循环稳定性(首次充放电效率高于 98%,循环 60 次未见明显衰减),高倍率优良循环性能(10C 循环 60 次以上的可逆容量高于 120mAh/g)。

[0047] 2. 本发明的固溶体材料易于大规模产业化生产:由于采用可控制的共沉淀流程,可获得原子级水平的过渡金属镍钴锰均匀分布、微纳结构稳定的固溶体正极材料,通过对研磨过程的良好控制,可得到高密度近球形、多面体的多孔大颗粒,有效提高了电池材料的加工密度,从而提高电池和电容器的体积、质量能量密度。优化元素配比可有效减少价格昂贵的钴离子的用量,即减少了价格昂贵的钴元素的用量,最大程度地降低原材料成本。生产中采用的各种原料和设备在市面上易于购得,易于实现电池制造的规模生产。同时,本发明不采用多元复合材料制备方法中所普遍使用的有机络合剂、螯合剂、分散剂等控制晶粒的技术手段,研磨后无压实过程,烧结后无需破碎过程,直接得最终材料。因此,本发明制备过程绿色环保、合成方法简单,极易实现连续化规模生产。

[0048] 3. 采用本发明的固溶体材料制备正极可获得具有高安全性高容量的 10C 锂离子电池技术,制作出在功率密度上可达到 1600W/kg,能量密度可达到 245W/kg 的锂离子电池;可制作出工作电压区间达 4.3V 的混合超级电容器。本发明通过一种正极材料的突破,带动两类电化学主导储能技术-锂离子电池与混合超级电容器技术的突破。预计不仅在传统的锂离子电池市场,而且在动力电池和储能电容器领域具有广泛的应用前景。

[0049] 应理解,在本发明范围内,本发明的上述各技术特征和在下文(如实施例)中具体描述的各技术特征之间都可以互相组合,从而构成新的或优选的技术方案。限于篇幅,在此不再一一累述。

## 附图说明

[0050] 图 1A 显示了实施例 1 制备的固溶体材料的 X-射线衍射图(Xrd)。

[0051] 图 1B 显示了实施例 1 制备的固溶体材料的一次粒子扫描电镜图(SEM)。

- [0052] 图 1C 显示了实施例 1 制备的固溶体材料的二次粒子扫描电镜图(SEM)。
- [0053] 图 1D 显示了实施例 1 制备的固溶体材料的二次粒子团聚颗粒放大扫描电镜图(SEM)。
- [0054] 图 2A 显示了实施例 7 制备的二次电池的首次充放电曲线。
- [0055] 图 2B 显示了实施例 7 制备的二次电池的 60 次以上充放电循环。
- [0056] 图 3 显示了实施例 7 制备的二次电池的 10C 充放电循环。
- [0057] 图 4 显示了实施例 10 制备的混合超级电容器在 1.5-4.3V 的充放电循环。

### 具体实施方式

[0058] 本申请的发明人经过反复实验,广泛而深入地研究,通过优化元素配比,采用锂过量饱和锂-过渡金属混排,从而控制氧化物固溶体微纳结构的稳定性,提高了电池材料的倍率性能,完成了本发明。

[0059] 锂镍钴锰氧化物固溶体 ( $\text{Li}_{1+\delta}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ )

[0060] 目前,市场上的正极材料主要有钴酸锂 ( $\text{LiCoO}_2$ )、镍钴锰酸锂三元材料 ( $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ )。其中,钴酸锂成本高,安全性、倍率性能差不能用于动力电池;三元材料一般有(333),(523)等变体,只能用于 3C 倍率以下的小电池市场,一般不能单独使用,且制备过程中通常使用有机络合剂等改进其加工性能,带来环境污染。

[0061] 本发明所用术语“锂镍钴锰氧化物固溶体”是指包含锂镍钴锰氧化物的晶粒,属于单相层状晶体结构。所述化学式为  $\text{Li}_{1+\delta}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 。优选地,  $0.0 < \delta \leq 0.12$ ,  $0.0 < x \leq 0.6$ ,  $0 \leq y < 0.5$ ,  $0.0 < 1-x-y \leq 0.5$ ;更佳地为  $0.02 \leq \delta \leq 0.09$ ,  $0.2 \leq x \leq 0.6$ ,  $0.1 \leq y \leq 0.4$ ,  $0.1 \leq 1-x-y \leq 0.4$ 。锂镍钴锰氧化物固溶体是一类与现有钴酸锂电池和三元材料电池工作电压平台(2.5-4.3V)兼容,具有高可逆容量(高于 160mAh/g)的正极材料。

[0062] 锂镍钴锰氧化物固溶体电池正极材料的制备

[0063] 本发明制备方法中所需锂源材料、镍源材料、钴源材料、锰源材料、沉淀剂和设备均能在市场购买得到。未注明具体条件的实验方法,通常按照常规条件或按照制造厂商所建议的条件。

[0064] 所述锂源材料为碳酸锂、硫酸锂、硝酸锂、乙酸锂、柠檬酸锂、氢氧化锂、卤化锂中的一种或多种;

[0065] 所述镍源材料为硫酸镍、硝酸镍、乙酸镍、柠檬酸镍、卤化镍中的一种或多种;

[0066] 所述钴源材料为硫酸钴、硝酸钴、乙酸钴、柠檬酸钴、卤化钴中的一种或多种;

[0067] 所述锰源材料为硫酸锰、硝酸锰、乙酸锰、柠檬酸锰、卤化锰中的一种或多种;

[0068] 所述沉淀剂为氨水、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸氨、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢氨、碳酸氢钠、碳酸氢钾中的一种或多种。

[0069] 本发明提供了一种制备本发明所述正极材料的方法,包括步骤:

[0070] A. 将镍源材料、钴源材料、锰源材料按化学通式中镍、钴、锰摩尔比  $x:y:1-x-y$  用去离子水或蒸馏水配制成金属离子浓度为 0.1-1.8mol/L 的可溶盐透明无沉淀的混合水溶液;

[0071] B. 将步骤 A 所制得混合水溶液置于水浴或油浴恒温槽中保温,恒温温度为



25-95°C,再向混合水溶液中均匀加入沉淀剂水溶液,同时进行搅拌,所用搅拌机为电动搅拌机、磁力搅拌器、气动搅拌器,搅拌机转速为150-3000转/分,沉淀过程结束得到水溶液、共沉淀物的悬浊液;

[0072] C. 将步骤B所得悬浊液过滤,得到沉淀粉体,用去离子水或蒸馏水清洗粉体三次以上;悬浊液过滤方法为离心过滤、负压抽滤、压滤中的一种或多种;

[0073] D. 将步骤C所得粉体置于干燥箱内,干燥箱采用红外干燥箱、真空干燥箱、鼓风干燥箱、微波干燥箱,在80-160°C温度中干燥6-24小时,即得前驱体;

[0074] E. 将步骤D所得前驱体与锂源材料按化学通式中过渡金属Ni+Co+Mn与Li的摩尔比1:1+ $\delta$ 混合均匀得干燥混合物,或在去离子水和无水乙醇中混合均匀,再干燥得到干燥混合物,将干燥混合物用研磨机研磨或球磨机球磨0.1-24小时得粉末混合物;

[0075] F. 将步骤E所得粉末混合物先在300-550°C温度下恒温焙烧2-24小时,再连续以1-12°C/分速率升温到650-1100°C,再恒温煅烧4-24小时,冷却到室温,过筛最终得到本发明的氧化物固溶体正极材料。

[0076] 其中,所述步骤D.中前驱体制备方法还可以为:将步骤C清洗后所得粉体配制成悬浊液,在100-300°C条件下喷雾造粒,喷雾干燥过程中进口温度优选150-220°C,得到前驱体。

[0077] 电池正极

[0078] 本发明所述的电池正极含有本发明所述的固溶体正极材料。

[0079] 本发明所述的电池正极还可以含有导电剂和粘结剂,其中所述导电剂为乙炔黑、导电炭黑、碳纳米管、碳纤维、石墨烯;所述粘结剂为PVDF。

[0080] 优选的制备方法包括步骤:

[0081] 将正极材料分别与导电剂、粘结剂在溶液(如氮甲基吡咯烷酮(NMP))中均匀混合,调节合适的正极材料、导电剂和粘结剂的质量比(如80-90:5-10:5-10,优选的为90:5:5、80:10:10或85:10:5),然后涂覆压片在铝箔上,烘干,压片,制得正极极片。

[0082] 二次电池

[0083] 本发明提供的二次电池,包含正极材料和负极材料,其中,所述正极材料包含本发明所述的锂镍钴锰氧化物固溶体电池正极材料,所述电池包含有本发明所述的电池正极。

[0084] 本发明提供的二次电池还包含隔膜、电解液、外壳。

[0085] 所述负极材料为天然石墨、人工石墨、中间相碳微球、碳化硅、金属锂片、钛酸锂、或金属合金,所述隔膜为PP&PE隔膜或玻璃纤维隔膜,所述电解液为二次电池常用非水电解液或固态电解液。

[0086] 混合超级电容器

[0087] 本发明提供的混合超级电容器包含正极材料、负极材料、隔膜、电解液、和外壳,其中,所述正极材料包含本发明第一方面所述的锂镍钴锰氧化物固溶体,所述电容器包含有本发明所述的电池正极。

[0088] 所述电解液为二次电池常用非水电解质溶液或固体电解质,或混合超级电容器常用非水电解质溶液或固体电解质。

[0089] 所述负极材料包含活性碳、活性碳与氧化物的混合物、活性碳与金属锂颗粒的混合物、或活性碳与高聚物包裹金属锂颗粒的混合物。

[0090] 所述隔膜为 PP&PE 隔膜或玻璃纤维隔膜。

[0091] 所述外壳为不锈钢钢壳、铝壳或聚合物软包装。

[0092] 所述混合超级电容器采用如美国专利(6222723),或美国专利(7766981B2),或 Subaru 三明治夹层结构,或 Jsr Micro 叠层结构所示构型。

[0093] 除非另行定义,文中所使用的所有专业与科学用语与本领域熟练人员所熟悉的意义相同。此外,任何与所记载内容相似或均等的方法及材料皆可应用于本发明方法中。文中所述的较佳实施方法与材料仅作示范之用。本发明提到的上述特征,或实施例提到的特征可以任意组合。本案说明书所揭示的所有特征可以以任何组合形式并用,说明书中所揭示的各个特征,可以以任何提供相同、均等或相似目的的替代性特征取代。因此除有特别说明,所揭示的特征仅为均等或相似特征的一般性例子。

[0094] 下面结合具体实施例,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围。下列实施例中未注明具体条件的实验方法,通常按照常规条件或按照制造厂商所建议的条件。

[0095] 实施例 1:按镍、钴、锰摩尔比例 0.35:0.33:0.32 称取硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰,加入去离子水充分溶解配制成离子浓度为 1mol/L 的透明溶液,置于水浴中恒温在 70°C,再缓慢均匀加入同浓度的氢氧化钠溶液,同时进行搅拌,转速为 600 转 / 分,直至加入氢氧化钠溶液,反应所得悬浊液颜色不再发生变化,停止加入氢氧化钠,继续匀速搅拌 30 分钟以上后,结束共沉淀反应。将反应悬浊液通过离心过滤得共沉淀固体,反复用去离子水清洗再过滤 4 次后,放入鼓风干燥箱内,于 120°C 下干燥 16 小时,得前驱体。取出后将前驱体与氢氧化锂按 1:1.1 摩尔比混合,放于行星式球磨机球磨 8 小时,研磨均匀得干燥混合物。将混合物置于高温马弗炉,以 10°C / min 加热速率升温,升温到 450°C 焙烧 12 小时,继续以 12°C / min 加热速率升温至 900°C 焙烧 16 小时。自然冷却后取出混合物,所得产物即为制得的  $\text{Li}_{1.07 \pm 0.01} \text{Ni}_{0.34 \pm 0.02} \text{Co}_{0.33 \pm 0.02} \text{Mn}_{0.32 \pm 0.02} \text{O}_2$  固溶体材料。固溶体材料中锂、镍、钴、锰金属离子的化学计量比可由 ICP 元素分析确认所述化学式。

[0096] 所得固溶体材料的 X-射线衍射图(XRD)如图 1A 所示,空间群 R-3m 的单相层状晶体结构特征明显;固溶体材料的一次晶粒如图 1B 的 SEM 所示,均匀分布在 100-200 纳米;固溶体材料的二次团聚颗粒如图 1C 的 SEM 所示,均匀分布在 2-10 微米;固溶体材料的二次团聚颗粒放大图如图 1D 的 SEM 显示近球形特征,多孔特征明显。

[0097] 实施例 2:按镍、钴、锰摩尔比例 0.45:0.23:0.32 称取硝酸镍、硝酸钴、硝酸锰,加入去离子水充分溶解配制成离子浓度为 1mol/L 的透明溶液,置于水浴中恒温在 60°C,再缓慢均匀加入同浓度的碳酸钠溶液,同时进行搅拌,转速为 1200 转 / 分,直至加入碳酸钠溶液,反应悬浊液颜色不发生变化,停止加入碳酸钠,继续匀速搅拌 60 分钟以上后,结束共沉淀反应。前驱体与氢氧化锂按 1:1.09 摩尔比混合。其余与实施例 1 相同,其 X-射线衍射图(XRD)和 SEM 图类似于图 1A-1D。

[0098] 实施例 3:按镍、钴、锰摩尔比例 1.0:1.0:1.0 称取乙酸镍、乙酸钴、乙酸锰,加入去离子水充分溶解配制成离子浓度为 1mol/L 的透明溶液,置于水浴中恒温在 60°C,再缓慢均匀加入同浓度的碳酸氢钠溶液,同时进行搅拌,转速为 1200 转 / 分,直至加入碳酸氢钠溶液,反应悬浊液颜色不发生变化,停止加入碳酸氢钠,继续匀速搅拌 60 分钟以上后,结束共沉淀反应。过滤,清洗共沉淀产物四次,配置成悬浊液,通过喷雾干燥造粒得前驱体。前驱

体与碳酸锂按 1:1.09 摩尔比混合。其余与实施例 1 相同,其 X-射线衍射图(XRD)和 SEM 图类似于图 1A-1D。

[0099] 实施例 4:将实施例 1 所制备的固溶体材料分别与导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)在氮甲基吡咯烷酮(NMP)溶液中均匀混合,固溶体材料、乙炔黑和粘结剂的质量比分别为 85:10:5,然后涂覆压片在铝箔上,烘干,压片,制得电池正极极片。

[0100] 实施例 5: 电池正极极片的制备同实施例 4 电池正极极片的制备方法,不同的是固溶体材料是实施例 2 制备的固溶体材料。

[0101] 实施例 6: 电池正极极片的制备同实施例 4 电池正极极片的制备方法,不同的是固溶体材料是实施例 3 制备的固溶体材料。

[0102] 实施例 7:将实施例 4 所得电池正极极片,与金属锂片为负极,1mol/L 六氟磷酸锂的碳酸乙烯酯和碳酸二

[0103] 甲酯的溶液作为电解液,20 微米厚的聚乙烯为隔膜,组装成 CR2032 型纽扣二次电池。图 2A 为该扣式电池以 0.2C 充电,1C 放电的首次充放电曲线,可见实施例 1 所得固溶体材料所制作的实施例 4 正极首次充放电效率高于 98%,放电比容量的可逆容量高于 160mAh/g;图 2B 为该扣式电池在 2.5-4.3V 之间 0.2C 充电,1C 放电循环 60 次以上,可逆容量未见明显衰减。可见,实施例 1 所得固溶体材料作为锂离子电池正极材料具有良好的电化学循环性能,以之可制作出能量密度达到 245W/kg 的锂离子电池。

[0104] 图 3 为该扣式电池以 1C 充电,10C 放电循环 60 次以上,可逆容量未见明显衰减,且充放电循环终态放电比容量高于 120mAh/g。可见,实施例 1 所得固溶体材料具有优良的 10C 高倍率充放电循环性能,以之可制作出功率密度达到 1600W/kg 的锂离子电池,实现高安全性高容量的 10C 锂离子电池技术。

[0105] 实施例 8:二次电池的制备与实施例 7 相同,不同的是以实施例 5 所得电池正极极片代替实施例 4 所得电池正极极片。该扣式电池的电化学性能类似于图 2A-2B 和图 3。

[0106] 实施例 9:二次电池的制备与实施例 7 相同,不同的是以实施例 6 所得电池正极极片代替实施例 4 所得电池正极极片。该扣式电池的电化学性能类似于图 2A-2B 和图 3。

[0107] 实施例 10:将实施例 4 所得电池正极极片,与活性碳为负极,1mol/L 六氟磷酸锂的碳酸乙烯酯和碳酸二

[0108] 甲酯的溶液作为电解液,20 微米厚的聚乙烯为隔膜,组装成 CR2032 型纽扣混合超级电容器。图 4 为该扣式电容器的电化学特性,可工作于 1.5-4.3V 区间。

[0109] 实施例 11:混合超级电容器的制备与实施例 10 相同,不同的是以实施例 5 所得电池正极极片代替实施例 4 所得电池正极极片。该混合超级电容器的电化学性能类似于图 4。

[0110] 实施例 12:混合超级电容器的制备与实施例 10 相同,不同的是以实施例 6 所得电池正极极片代替实施例 4 所得电池正极极片。该混合超级电容器的电化学性能类似于图 4。

[0111] 在本发明提及的所有文献都在本申请中引用作为参考,就如同每一篇文献被单独引用作为参考一样。此外应理解,在阅读了本发明的上述讲授内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样属于本申请所附权利要求书所限定的范围。

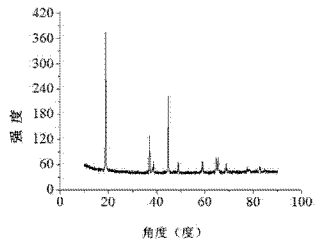


图 1A

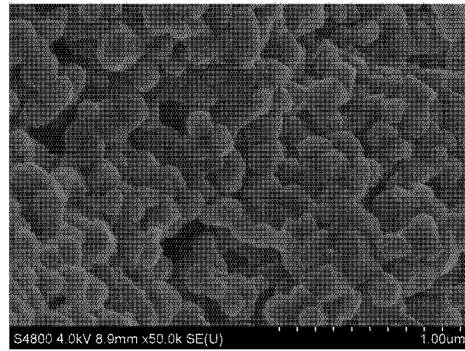


图 1B

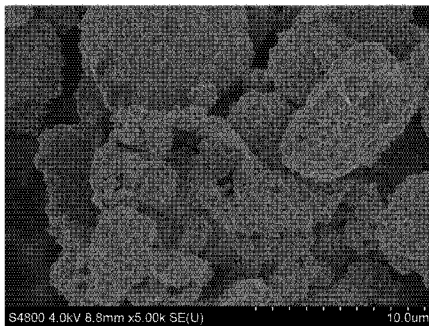


图 1C

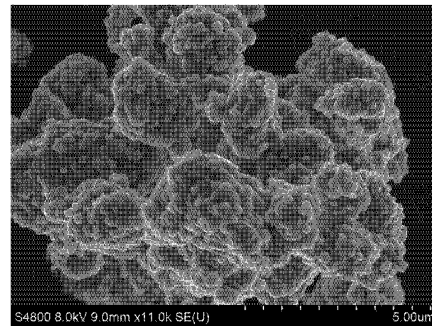


图 1D

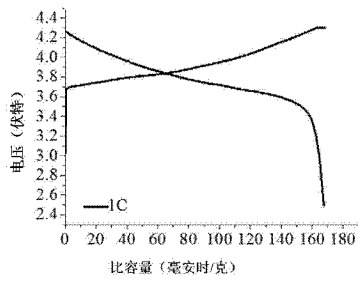


图 2A

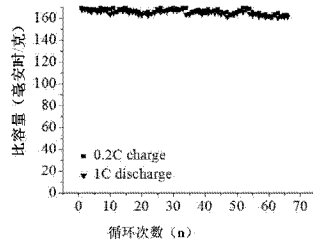


图 2B

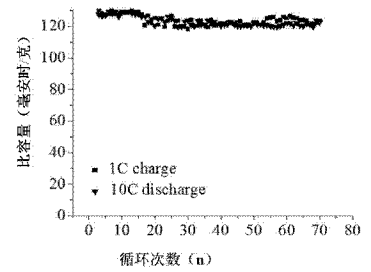


图 3

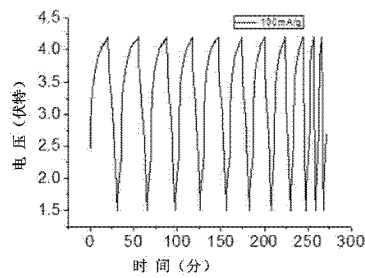


图 4