



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108269996 B

(45)授权公告日 2019.10.25

(21)申请号 201611269228.6

H01M 4/525(2010.01)

(22)申请日 2016.12.31

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108269996 A

CN 105378985 A, 2016.03.02,
CN 105810930 A, 2016.07.27,
CN 105378985 A, 2016.03.02,
CN 105304893 A, 2016.02.03,
CN 103928673 A, 2014.07.16,
CN 104241633 A, 2014.12.24,

(43)申请公布日 2018.07.10

(73)专利权人 北京当升材料科技股份有限公司
地址 100160 北京市丰台区南四环西路188
号总部基地18区21号

审查员 朱科

(72)发明人 王竞鹏 冯海兰 刘亚飞 陈彦彬
张学全

(74)专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司 11283

代理人 王崇

(51)Int.Cl.

H01M 4/505(2010.01)

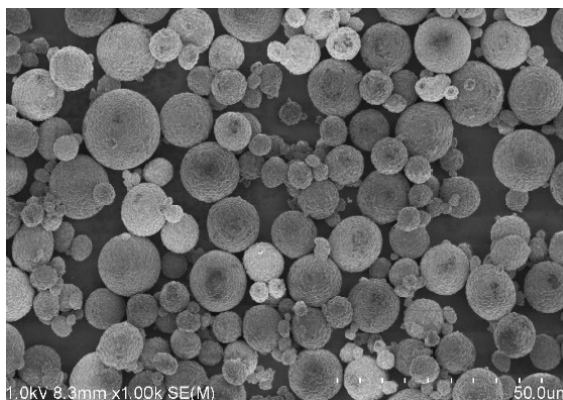
权利要求书1页 说明书7页 附图4页

(54)发明名称

一种锂离子电池富锰正极材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种锂离子电池富锰正极材料及其制备方法,该材料的平均组成如式: $Li [Li_{\delta} Mn_x Ni_y Co_z M_{1-x-y-z}] O_2$, $0.1 \leq \delta \leq 0.3$, $0.4 \leq x \leq 0.8$, $0 \leq y \leq 0.2$, $0 \leq z \leq 0.2$, M为Nb、Sm、La、Mo、Ca、Y、W、V、Mg、Fe、Zr、Ti、Zn、B、Al、Cr中的一种或多种,其中掺杂元素M的含量从颗粒核心到表面持续增大。本发明根据碳酸盐体系下不同元素的沉淀规律进行掺杂元素优化分配,在前驱体制备过程中,通过调整不同沉淀阶段掺杂元素含量来保证材料内部晶体结构达到最优化,解决现有富锂锰基材料的电压降问题,并提升倍率性能。此过程连续可控,操作简单,成本低,适合大规模生产。



1. 一种锂离子电池富锰正极材料的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

(1) 采用可溶性的Ni、Co、Mn过渡金属盐为原料,按照一定比例配制过渡金属盐混合溶液,加入原料罐,并通过外加不同浓度的过渡金属盐溶液的方式调整材料中各过渡金属离子的比例;

(2) 采用多个不同浓度的Ti溶液分罐,将不同浓度的Ti溶液加入掺杂元素总罐,通过控制Ti溶液的流速及掺杂元素总罐中液体的体积对掺杂元素总罐中的掺杂元素进行调控,进而控制材料中的Ti元素含量逐渐增大;

(3) 将原料罐中溶液、掺杂元素总罐中溶液与沉淀剂,以并流的方式连续加入带搅拌的反应器中,控制掺杂元素的摩尔比例呈梯度变化;控制反应器温度为30~70℃,pH值6.0~9.5,连续反应时间为5~40h;

(4) 将步骤(3)得到的产物取出,过滤、水洗后,进行烘干处理,得到前驱体;

(5) 将前驱体与一定化学计量比的锂源材料进行混料处理,放入气氛烧结炉中进行烧结,温度控制在300~1000℃,烧结时间控制在5~40h,对烧结产物进行筛分,得到梯度掺杂富锂锰基正极材料。

2. 根据权利要求1所述的锂离子电池富锰正极材料的制备方法,其特征在于步骤(1)中所述过渡金属盐混合溶液中Ni、Co、Mn的总浓度为0.5~3.5mol/L。

3. 根据权利要求1所述的锂离子电池富锰正极材料的制备方法,其特征在于步骤(3)中所述的沉淀剂为碳酸钠、碳酸铵或碳酸钾中的一种或多种。

4. 根据权利要求1所述的锂离子电池富锰正极材料的制备方法,其特征在于步骤(3)中所述并流的方式通过精密进料系统连续加入反应器,实时监控pH值为6.0~9.0,反应体系的温度为35~65℃。

5. 根据权利要求1所述的锂离子电池富锰正极材料的制备方法,其特征在于步骤(3)中所述并流加入反应器中的还包括表面活性剂,其中表面活性剂为聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、十二烷基碳酸钠中的一种或几种。

6. 根据权利要求1所述的锂离子电池富锰正极材料的制备方法,其特征在于步骤(4)中所述水洗过程采用离子监控水洗系统,固液分离采用压滤、抽滤或离心装置,烘干温度为80~140℃。

7. 根据权利要求1所述的锂离子电池富锰正极材料的制备方法,其特征在于步骤(5)中所述的混料处理使用的锂源与过渡金属镍、钴和锰的摩尔比为1.10~1.50,温度控制在0~50℃。

8. 根据权利要求1所述的锂离子电池富锰正极材料的制备方法,其特征在于步骤(5)中所述的正极材料D₅₀为5~20μm、比表面积为0.1~2.0m²/g,振实密度达到1.8~2.5 g/cm³。

一种锂离子电池富锰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,特别是涉及一种锂离子电池富锰正极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 层状富锂锰基固溶体材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($0 < x < 1$, $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ 等过渡金属及其组合)具有容量高(高于 250mAh/g)、低成本、无毒、安全等优点,可满足锂电池在小型电子产品和电动汽车等领域的使用要求,将成为未来最新一代动力锂电池正极材料发展的主流方向之一。

[0003] 尽管层状富锂锰基固溶体材料具有高放电比容量,但该材料存在的缺点与优点一样突出,主要表现在:1、首次充电到 4.5V 或以上,伴随过渡金属层中 Li^+ 脱出,晶格失氧,同时电解液在活性物质表面分解严重,而在放电过程中由于体相晶格结构的改变导致脱出的 Li^+ 不能全部回嵌,造成首次不可逆容量损失很高(首次效率低于 70%);2、层状富锂锰基固溶体材料中含有接近绝缘体组份 Li_2MnO_3 ,与常用层状正极材料相比其倍率性能较差;3、循环过程中晶体结构逐渐从层状(空间群 $R3m$)部分向尖晶石(空间群 $Fd3m$)转变,尽管放电容量不变,但导致平均放电电压降低,不利于循环稳定性提高,也给电池管理带来不便;4、由于材料组份富含锰,振实密度偏低,不利于实际电池能量密度的提高。这些不利因素都制约了该类材料产业化发展。

[0004] 如何改善层状富锂锰基正极材料的晶体结构,降低首次不可逆容量损失,提高循环性能、倍率性能、安全性能等,现有文献与专利中的解决方法主要分为以下三种:优化制备工艺、表面包覆及掺杂、体相掺杂等。德州大学奥斯丁分校的Manthiram教授课题组在Journal of Materials Chemistry发表了采用金属氧化物或嵌锂氧化物包覆的方法,调节包覆量可以将首次循环效率提高到 100% ,但是材料在循环过程中容量衰减较快。汉阳大学Sun教授课题组在Journal of Power Sources上发表了采用Al掺杂后提高富锂锰基材料循环稳定性,但是材料的放电容量降低。

发明内容

[0005] 为了克服上述现有技术的不足,本发明提供了一种锂离子电池富锰正极材料及其制备方法,该方法能够提供具有稳定晶体结构的材料,并且通过控制材料中各元素含量及梯度掺杂元素的合理分配,能够有效地提高材料的循环寿命与安全性,材料制备工艺简单,成本低廉。

[0006] 为实现上述目的,本发明公开了一种锂离子电池富锰正极材料及其制备方法,该材料的平均组成如式: $\text{Li}[\text{Li}_\delta\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{M}_{1-x-y-z}]\text{O}_2$, $0.1 \leq \delta \leq 0.3$, $0.4 \leq x \leq 0.8$, $0 \leq y \leq 0.2$, $0 \leq z \leq 0.2$, M 为Nb、Sm、La、Mo、Ca、Y、W、V、Mg、Fe、Zr、Ti、Zn、B、Al、Cr中的一种或多种,上述材料中掺杂元素 M 的含量从颗粒核心到表面逐渐增大。

[0007] 另一方面,为实现本发明的目的,本发明还提供了一种该锂离子电池富锰正极材

料的制备方法,具体技术方案包括以下步骤:

[0008] (1) 采用Ni、Co、Mn过渡金属可溶盐为原料,按照一定比例配制过渡金属盐混合溶液,加入原料罐,并通过外加不同浓度的过渡金属盐溶液的方式调整材料中各过渡金属离子的比例;

[0009] (2) 采用两个或多个不同浓度的Ti溶液分罐,将不同浓度的Ti溶液加入掺杂元素总罐,通过控制Ti溶液的流速及掺杂元素总罐中液体的体积对掺杂元素总罐中的掺杂元素进行调控,进而控制材料中的Ti元素含量逐渐增大;

[0010] (3) 将原料罐中溶液、掺杂元素总罐中溶液与沉淀剂,以并流的方式连续加入反应器中,控制掺杂元素含量呈逐渐增大的趋势;控制反应器温度为30~70℃,pH值6.0~9.0,连续反应时间为5~40h;

[0011] (4) 将步骤(3)得到的产物取出,水洗、过滤后,进行烘干处理,得到前驱体;

[0012] (5) 将前驱体与一定化学计量比的锂源材料进行混料处理,放入气氛烧结炉中进行烧结,烧结温度控制在300~1000℃,烧结时间为5~40h,对烧结产物进行筛分处理,得到富锰正极材料。

[0013] 上述制备方法中,步骤(1)中所述过渡金属盐混合溶液中Ni、Co、Mn的总浓度为0.5~3.5mol/L。

[0014] 上述制备方法中,步骤(3)中所述的沉淀剂为碳酸钠、碳酸铵或碳酸钾中的一种或多种。

[0015] 上述制备方法中,步骤(3)中所述并流的方式通过精密进料系统连续加入带搅拌的反应器,实时监控pH值为6.0~9.0,反应体系的温度为35~65℃。

[0016] 上述制备方法中,步骤(3)中所述的表面活性剂为聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、十二烷基碳酸钠中的一种或几种。

[0017] 上述制备方法中,步骤(4)中所述水洗过程采用离子监控水洗系统,固液分离采用压滤、抽滤或离心装置,烘干温度为80~140℃。

[0018] 上述制备方法中,步骤(5)中所述的混料处理使用的锂源与过渡金属(Ni+Co+Mn)的摩尔比为1.10~1.50,温度控制在0~50℃。

[0019] 上述制备方法中,步骤(6)中所述的Ti梯度掺杂富锂锰基正极材料 D_{50} 为5~20 μm 、比表面积为0.1~2.0 m^2/g ,振实密度达到1.8~2.5 g/cm^3 。

[0020] 本发明的原理是:针对富锂锰基材料现存的首次效率低、严重的电压降及倍率性能差等问题,通过加入梯度变化的掺杂元素,使材料在合成过程中进行梯度掺杂处理,从而增强材料的结构稳定性及安全性。

[0021] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0022] 1. 掺杂元素种类、含量且掺入方式可控,达到稳定材料晶体结构的目的。

[0023] 2. 梯度掺杂可以促进材料的晶体结构完整生长并产生足够的孔隙,易于正极材料制备时与锂源的锂化反应,有利于制备纯相富锂锰基材料,抑制材料不利相变。

[0024] 3. 梯度掺杂并表面富集可产生掺杂与包覆双重作用,增强材料的结构稳定性与界面稳定性,并可控制材料表面的杂质量,以提高材料的倍率性能、循环性能与安全性。

[0025] 附图说明:

[0026] 图1为本发明提供的锂离子电池富锰正极材料的制备工艺流程图。

- [0027] 图2为实施例1的SEM测试图。
- [0028] 图3为实施例1的XRD图。
- [0029] 图4为实施例1中颗粒剖面的SEM测试图。
- [0030] 图5为实施例1中Ti掺杂元素的变化趋势图。
- [0031] 图6为实施例1与对比例1中材料扣式电池的循环性能图。

具体实施方式

- [0032] 以下,通过实施例进一步详细说明本发明。
- [0033] 在实施例中,对通过本发明的方法制备的锂离子电池富锰正极材料制备的电池确认其性能(放电容量、倍率性能、循环性能)。
- [0034] 实施例中制备材料的晶体结构通过X射线衍射测量;
- [0035] 如下所示制作扣式电池:
- [0036] 首先,将非水系电解质二次电池用梯度掺杂正极活性物质8.0mg、乙炔黑1.0mg及聚偏二氟乙烯(PVDF)1.0mg进行混合,涂覆在铝箔上并进行烘干处理,用100Mpa的压力冲压成型为直径12mm、厚120 μ m,然后将正极极片放入真空烘干箱中120 $^{\circ}$ C烘干12h。
- [0037] 负极使用直径为17mm,厚度为1mm的Li金属片;隔膜使用厚度为25 μ m的聚乙烯多孔膜;电解液使用将1M的LiPF₆为电解质的碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)的等量混合液。
- [0038] 然后将该正极极片、隔膜、负极极片及电解液在水含量与氧含量均小于5ppm的Ar气手套箱内组装成2025型扣式电池。
- [0039] 关于制作的扣式电池的性能评价,即倍率性能及循环性能如下定义。
- [0040] 初始放电比容量是制作扣式电池后放置24h,开路电压稳定后,对正极的电流密度为25mA/g的方式充电至截止电压4.6V,随后以同样的电流密度放电至截止电压2.0V,按同样的方式再进行1次,将此时的电池作为已活化电池。
- [0041] 循环性能测试如下:使用已活化电池,以1C的电流密度在2.0~4.6V的电压区间,温度为45 $^{\circ}$ C,循环90次考察材料的高温容量保持率;
- [0042] 本发明制备锂离子电池富锰正极材料Li[Li_{1-x-y-z}Mn_xNi_yCo_zM_{1-x-y-z}]O₂的方法流程图,如图1所示,主要包括以下步骤:
- [0043] (1) 将原料罐中溶液、掺杂元素总罐中溶液、沉淀剂和络合剂,以并流的方式连续加入带搅拌的反应器中,控制掺杂元素的摩尔比例呈梯度变化,此过程中采用加入含有不同元素浓度的分罐,并控制进料速率及原料罐体积来实现掺杂元素的梯度变化。
- [0044] (2) 将步骤(1)得到的产物取出,经水洗、过滤后,进行烘干处理,得到前驱体。
- [0045] (3) 将前驱体与一定化学计量比的锂源材料进行混料,并放入气氛烧结炉中进行烧结,对烧结产物进行筛分,得到梯度掺杂富锂锰基正极材料。
- [0046] 通过下述实施例将有助于理解本发明,但不限制本发明的内容。
- [0047] 实施例1
- [0048] 一种Ti梯度掺杂的富锂锰基正极材料,材料中的初始金属离子比例为Mn:Ni:Co = 0.6750:0.1625:0.1625,掺杂元素Ti含量从颗粒核心到颗粒表面不断增大,变化规律为0~0.02。所得材料的平均组成为Li[Li_{0.2}Mn_{0.53}Ni_{0.13}Co_{0.13}Ti_{0.01}]O₂,其平均粒径约为12.0 μ m,

振实密度约为 2.6 g/cm^3 。

[0049] 具体制备方法如下：

[0050] 配制碳酸锰、碳酸镍与碳酸钴的摩尔比例为 $0.6750:0.1625:0.1625$ 的 1.5 mol/L 混合溶液记为溶液(1)放入分罐R1。配制含有硫酸氧钛稳定剂的溶液记为溶液(2)放入分罐R2,再配制硫酸氧钛的 2 mol/L 溶液记为溶液(3)放入分罐R3。将R3分罐的溶液以 0.1 L/h 的流速加入带有搅拌的R2中得到梯度变化的溶液(4),随后将过渡金属盐溶液(1)、钛梯度掺杂溶液(4)与 3 mol/L 的 Na_2CO_3 缓慢加入到搅拌着的反应釜中,过程中控制反应体系中的pH值为 7.5 ,整个体系温度控制在 45°C ,进行结晶生长反应到颗粒尺寸生长到 $12.5 \mu\text{m}$ 时停止加入过渡金属溶液,再加入掺杂元素反应一定时间后停止所有反应,材料进行水洗、过滤与干燥等处理,得到钛梯度掺杂的富锂锰基球形前驱体。

[0051] 将该前驱体与氢氧化锂混合,在混料釜中混合均匀, $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.25$,在空气气氛中,烧结 850°C ,烧结 15 h ,得到钛梯度掺杂的球形富锂锰基正极 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.53}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Ti}_{0.01}]\text{O}_2$ 材料。如图2所示,所得到的正极材料具有球形的形貌并没有破碎,晶粒生长完好。如图3所示,所得到的正极材料的晶体结构符合 $\text{R}\bar{3}\text{-m}$ 六方晶系,具有完整的层状结构与超晶格结构。如图4所示,所得到的正极材料内部的晶体结构存在定向生长,有利于材料的性能。使用EPMA对图4中剖面图进行测试得到如图5所示结果,所得到的正极材料中的掺杂元素符合梯度变化的规律,并满足材料设计值。

[0052] 实施例2

[0053] 一种Ti梯度掺杂的富锂锰基正极材料,材料中的初始金属离子比例为 $\text{Mn}:\text{Ni}:\text{Co} = 0.6750:0.1625:0.1625$,掺杂元素Ti含量从颗粒核心到颗粒表面不断增大,变化规律为 $0\sim 0.02$ 。所得材料的平均组成为 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.53}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Ti}_{0.01}]\text{O}_2$,其平均粒径约为 $6.0 \mu\text{m}$,振实密度约为 2.0 g/cm^3 。

[0054] 具体制备方法如下：

[0055] 配制碳酸锰、碳酸镍与碳酸钴的摩尔比例为 $0.6750:0.1625:0.1625$ 的 1.5 mol/L 混合溶液记为溶液(1)放入分罐R1。配制含有硫酸氧钛稳定剂的溶液记为溶液(2)放入分罐R2,再配制硫酸氧钛的 2 mol/L 溶液记为溶液(3)放入分罐R3。将R3分罐的溶液以 0.1 L/h 的流速加入带有搅拌的R2中得到梯度变化的溶液(4),随后将过渡金属盐溶液(1)、钛梯度掺杂溶液(4)、 2 mol/L 的 Na_2CO_3 与 1 mol/L 的 K_2CO_3 缓慢加入到搅拌着的反应釜中,反应釜中含有 0.2 mol/L 的十二烷基碳酸钠,过程中控制反应体系中的pH值为 8.0 ,整个体系温度控制在 45°C ,进行结晶生长反应到颗粒尺寸生长到 $6.5 \mu\text{m}$ 时停止加入过渡金属溶液,再加入掺杂元素反应一定时间后停止所有反应,材料进行水洗、过滤与干燥等处理,得到钛梯度掺杂的富锂锰基球形前驱体。

[0056] 将该前驱体与氢氧化锂混合,在混料釜中混合均匀, $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.23$,在空气气氛中,烧结 870°C ,烧结 20 h ,得到钛梯度掺杂的球形富锂锰基正极 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.53}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Ti}_{0.01}]\text{O}_2$ 材料。

[0057] 实施例3

[0058] 一种Ti梯度掺杂的富锂锰基正极材料,材料中的初始金属离子比例为 $\text{Mn}:\text{Ni}:\text{Co} = 0.70:0.15:0.15$,掺杂元素Ti含量从颗粒核心到颗粒表面不断增大,变化规律为 $0\sim 0.02$ 。所得材料的平均组成为 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.55}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{Ti}_{0.01}]\text{O}_2$,其平均粒径约为 $13.0 \mu\text{m}$,振实密度

约为 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0059] 具体制备方法如下：

[0060] 配制碳酸锰、碳酸镍与碳酸钴的摩尔比例为 $0.70:0.15:0.15$ 的 $1.5\text{mol}/\text{L}$ 混合溶液记为溶液(1)放入分罐R1。配制含有硫酸氧钛稳定剂的溶液记为溶液(2)放入分罐R2,再配制硫酸氧钛的 $2\text{mol}/\text{L}$ 溶液记为溶液(3)放入分罐R3。将R3分罐的溶液以 $0.1\text{L}/\text{h}$ 的流速加入带有搅拌的R2中得到梯度变化的溶液(4),随后将过渡金属盐溶液(1)、钛梯度掺杂溶液(4)与 $3\text{mol}/\text{L}$ 的 Na_2CO_3 缓慢加入到搅拌着的反应釜中,过程中控制反应体系中的pH值为 8.0 ,整个体系温度控制在 45°C ,进行结晶生长反应到颗粒尺寸生长到 $13.5\mu\text{m}$ 时停止加入过渡金属溶液,再加入掺杂元素反应一定时间后停止所有反应,材料进行水洗、过滤与干燥等处理,得到钛梯度掺杂的富锂锰基球形前驱体。

[0061] 将该前驱体与氢氧化锂混合,在混料釜中混合均匀, $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.26$,在空气气氛中,烧结 870°C ,烧结 20h ,得到钛梯度掺杂的球形富锂锰基正极 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.55}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{Ti}_{0.01}]\text{O}_2$ 材料。

[0062] 实施例4

[0063] 一种Ti梯度掺杂的富锂锰基正极材料,材料中的初始金属离子比例为 $\text{Mn}:\text{Ni}:\text{Co} = 0.70:0.15:0.15$,掺杂元素Ti含量从颗粒核心到颗粒表面不断增大,变化规律为 $0\sim 0.02$ 。所得材料的平均组成为 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.55}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{Ti}_{0.01}]\text{O}_2$,其平均粒径约为 $6.0\mu\text{m}$,振实密度约为 $2.1\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0064] 具体制备方法如下：

[0065] 配制碳酸锰、碳酸镍与碳酸钴的摩尔比例为 $0.70:0.15:0.15$ 的 $1.5\text{mol}/\text{L}$ 混合溶液记为溶液(1)放入分罐R1。配制含有硫酸氧钛稳定剂的溶液记为溶液(2)放入分罐R2,再配制硫酸氧钛的 $2\text{mol}/\text{L}$ 溶液记为溶液(3)放入分罐R3。将R3分罐的溶液以 $0.1\text{L}/\text{h}$ 的流速加入带有搅拌的R2中得到梯度变化的溶液(4),随后将过渡金属盐溶液(1)、钛梯度掺杂溶液(4)、 $1\text{mol}/\text{L}$ 的 Na_2CO_3 与 $2\text{mol}/\text{L}$ 的 K_2CO_3 缓慢加入到搅拌着的反应釜中,过程中控制反应体系中的pH值为 8.0 ,整个体系温度控制在 45°C ,进行结晶生长反应到颗粒尺寸生长到 $6.5\mu\text{m}$ 时停止加入过渡金属溶液,再加入掺杂元素反应一定时间后停止所有反应,材料进行水洗、过滤与干燥等处理,得到钛梯度掺杂的富锂锰基球形前驱体。

[0066] 将该前驱体与氢氧化锂混合,在混料釜中混合均匀, $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.23$,在空气气氛中,温度 870°C 烧结 20h ,得到钛梯度掺杂的球形富锂锰基正极 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.55}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{Ti}_{0.01}]\text{O}_2$ 材料。

[0067] 实施例5

[0068] 一种Ti梯度掺杂的富锂锰基正极材料,材料中的初始金属离子比例为 $\text{Mn}:\text{Ni}:\text{Co} = 0.70:0.15:0.15$,掺杂元素Ti含量从颗粒核心到颗粒表面不断增大,变化规律为 $0\sim 0.06$ 。所得材料的平均组成为 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.55}\text{Ni}_{0.11}\text{Co}_{0.11}\text{Ti}_{0.03}]\text{O}_2$,其平均粒径约为 $13.0\mu\text{m}$,振实密度约为 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0069] 具体制备方法如下：

[0070] 配制碳酸锰、碳酸镍与碳酸钴的摩尔比例为 $0.70:0.15:0.15$ 的 $1.5\text{mol}/\text{L}$ 混合溶液记为溶液(1)放入分罐R1。配制含有硫酸氧钛稳定剂的溶液记为溶液(2)放入分罐R2,再配制硫酸氧钛的 $2\text{mol}/\text{L}$ 溶液记为溶液(3)放入分罐R3。将R3分罐的溶液以 $0.3\text{L}/\text{h}$ 的流速加入

带有搅拌的R2中得到梯度变化的溶液(4),随后将过渡金属盐溶液(1)、钛梯度掺杂溶液(4)与3mol/L的 Na_2CO_3 缓慢加入到搅拌着的反应釜中,过程中控制反应体系中的pH值为8.0,整个体系温度控制在45℃,进行结晶生长反应到颗粒尺寸生长到13.5 μm 时停止加入过渡金属溶液,再加入掺杂元素反应一定时间后停止所有反应,材料进行水洗、过滤与干燥等处理,得到钛梯度掺杂的富锂锰基球形前驱体。

[0071] 将该前驱体与氢氧化锂混合,在混料釜中混合均匀, $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.26$,在空气气氛中,烧结900℃,烧结18h,得到钛梯度掺杂的球形富锂锰基正极 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.55}\text{Ni}_{0.11}\text{Co}_{0.11}\text{Ti}_{0.03}]\text{O}_2$ 材料。

[0072] 实施例6

[0073] 一种Ti梯度掺杂的富锂锰基正极材料,材料中的初始金属离子比例为 $\text{Mn}:\text{Ni}:\text{Co}=0.80:0.10:0.10$,掺杂元素Ti含量从颗粒核心到颗粒表面不断增大,变化规律为0~0.06。所得材料的平均组成为 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.63}\text{Ni}_{0.07}\text{Co}_{0.07}\text{Ti}_{0.03}]\text{O}_2$,其平均粒径约为13.0 μm ,振实密度约为2.5g/cm³。

[0074] 具体制备方法如下:

[0075] 配制碳酸锰、碳酸镍与碳酸钴的摩尔比例为0.80:0.10:0.10的1.5mol/L混合溶液记为溶液(1)放入分罐R1。配制含有硫酸氧钛稳定剂的溶液记为溶液(2)放入分罐R2,再配制硫酸氧钛的2mol/L溶液记为溶液(3)放入分罐R3。将R3分罐的溶液以0.3L/h的流速加入带有搅拌的R2中得到梯度变化的溶液(4),随后将过渡金属盐溶液(1)、钛梯度掺杂溶液(4)与3mol/L的 Na_2CO_3 缓慢加入到搅拌着的反应釜中,过程中控制反应体系中的pH值为8.0,整个体系温度控制在45℃,进行结晶生长反应到颗粒尺寸生长到13.5 μm 时停止加入过渡金属溶液,再加入掺杂元素反应一定时间后停止所有反应,材料进行水洗、过滤与干燥等处理,得到钛梯度掺杂的富锂锰基球形前驱体。

[0076] 将该前驱体与氢氧化锂混合,在混料釜中混合均匀, $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.26$,在空气气氛中,烧结930℃,烧结18h,得到钛梯度掺杂的球形富锂锰基正极 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.63}\text{Ni}_{0.07}\text{Co}_{0.07}\text{Ti}_{0.03}]\text{O}_2$ 材料。

[0077] 实施例7

[0078] 与实施例1相比较,不同的是加入的异丙醇钛,其他物料用量和操作条件与实施例1相同,得到Ti梯度掺杂的富锂锰基正极材料样品。

[0079] 对比例1

[0080] 一种Ti梯度掺杂的富锂锰基正极材料,材料中的初始金属离子比例为 $\text{Mn}:\text{Ni}:\text{Co}=0.6750:0.1625:0.1625$,掺杂元素Ti含量从颗粒核心到颗粒表面不断增大,变化规律为0~0.02。所得材料的平均组成为 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$,其平均粒径约为12.0 μm ,振实密度约为2.6 g/cm³。

[0081] 具体制备方法如下:

[0082] 配制碳酸锰、碳酸镍与碳酸钴的摩尔比例为0.6750:0.1625:0.1625的1.5mol/L混合溶液记为溶液(1)放入分罐R1。配制含有钛溶液稳定剂的溶液记为溶液(2)放入分罐R2,再配制钛溶液的2mol/L溶液记为溶液(3)放入分罐R3。将R3分罐的溶液以0.1L/h的流速加入带有搅拌的R2中得到梯度变化的溶液(4),随后将过渡金属盐溶液(1)、钛梯度掺杂溶液(4)与3mol/L的 Na_2CO_3 缓慢加入到搅拌着的反应釜中,过程中控制反应体系中的pH值为7.5,

整个体系温度控制在45℃,进行结晶生长反应到颗粒尺寸生长到12.5μm时停止加入过渡金属溶液,再加入掺杂元素反应一定时间后停止所有反应,材料进行水洗、过滤与干燥等处理,得到钛梯度掺杂的富锂锰基球形前驱体。

[0083] 将该前驱体与氢氧化锂混合,在混料釜中混合均匀, $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.25$,在空气气氛中,烧结850℃,烧结15h,得到钛梯度掺杂的球形富锂锰基正极 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ 材料。

[0084] 最后需说明的是:以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换,而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。

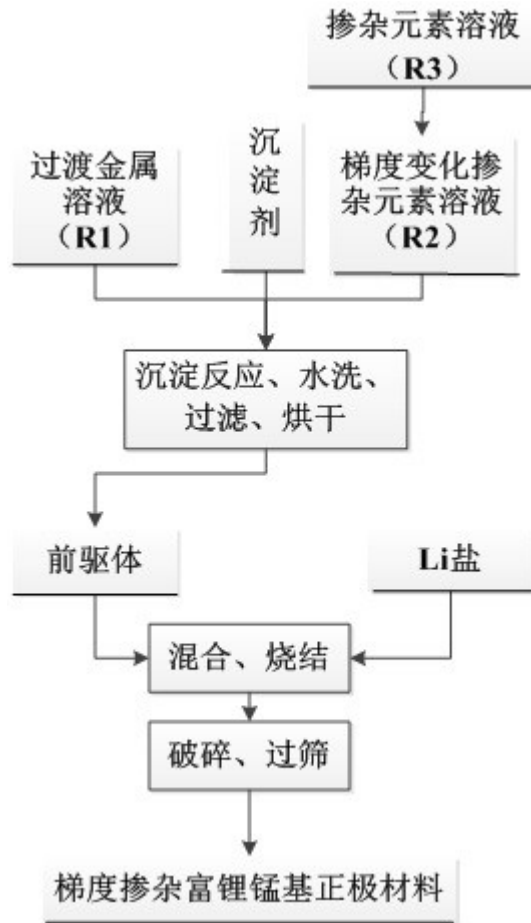


图 1

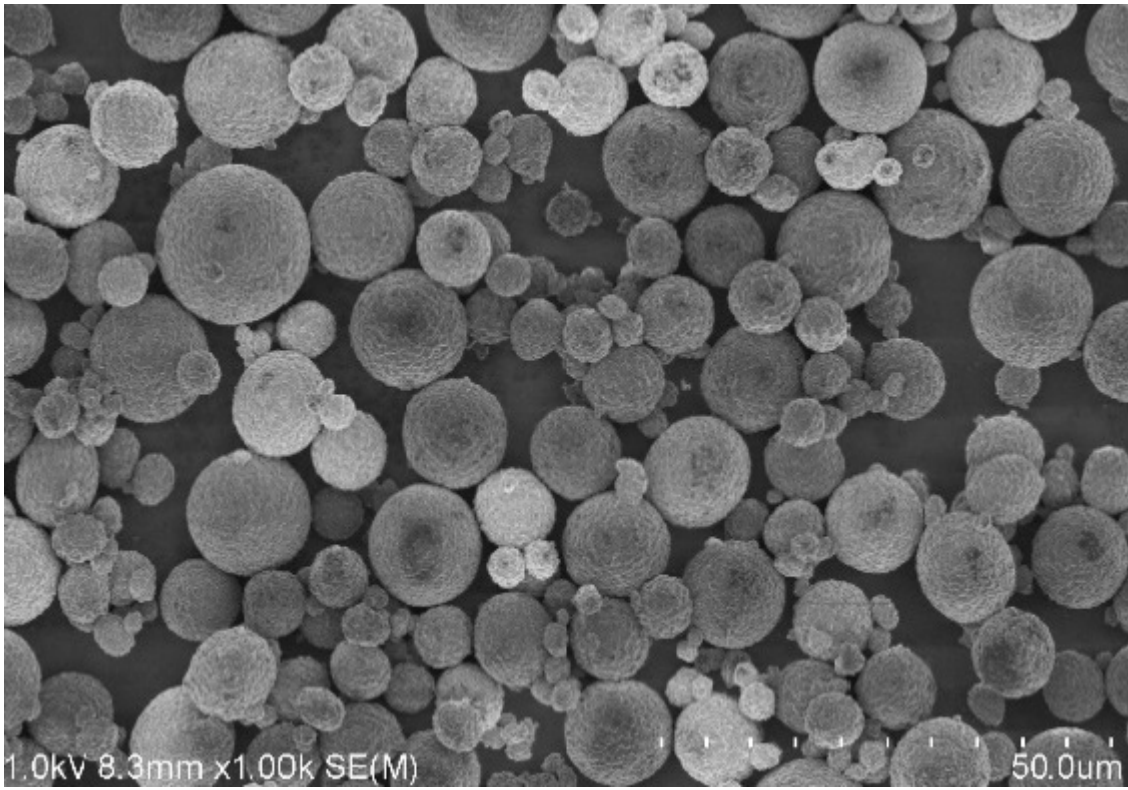


图 2

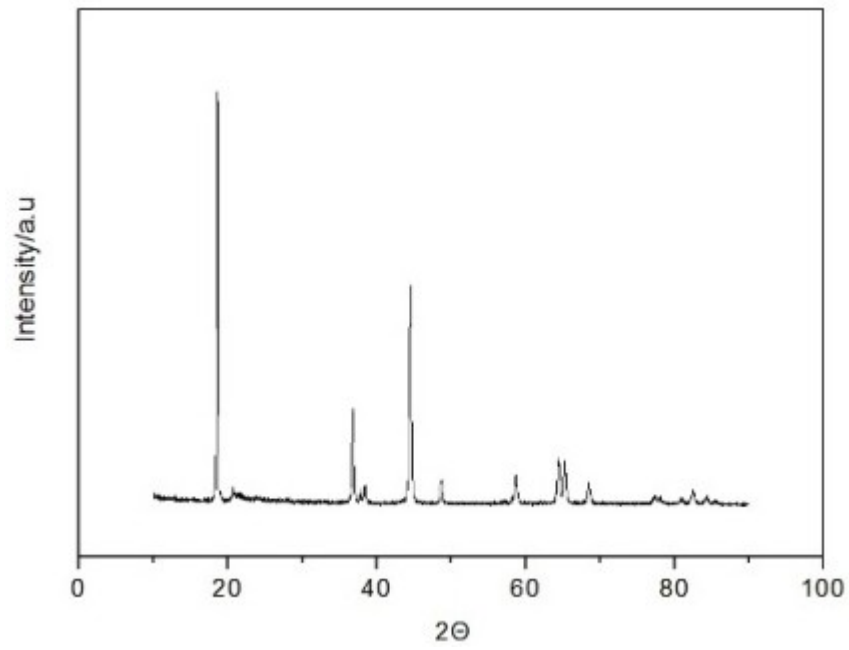


图 3

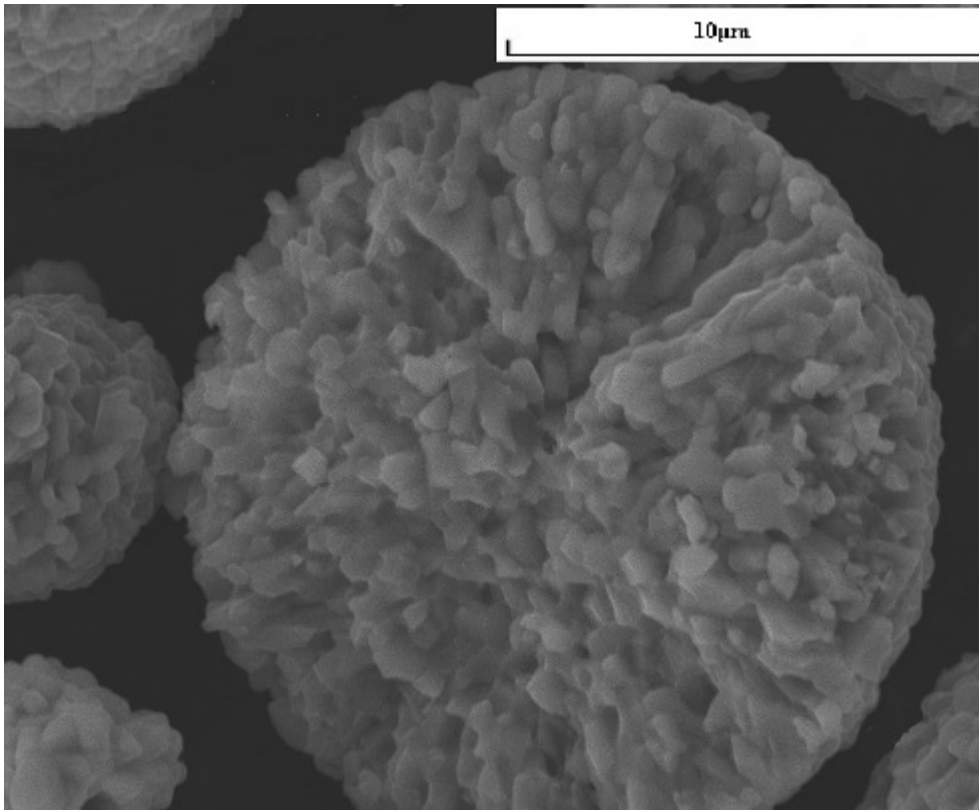


图 4

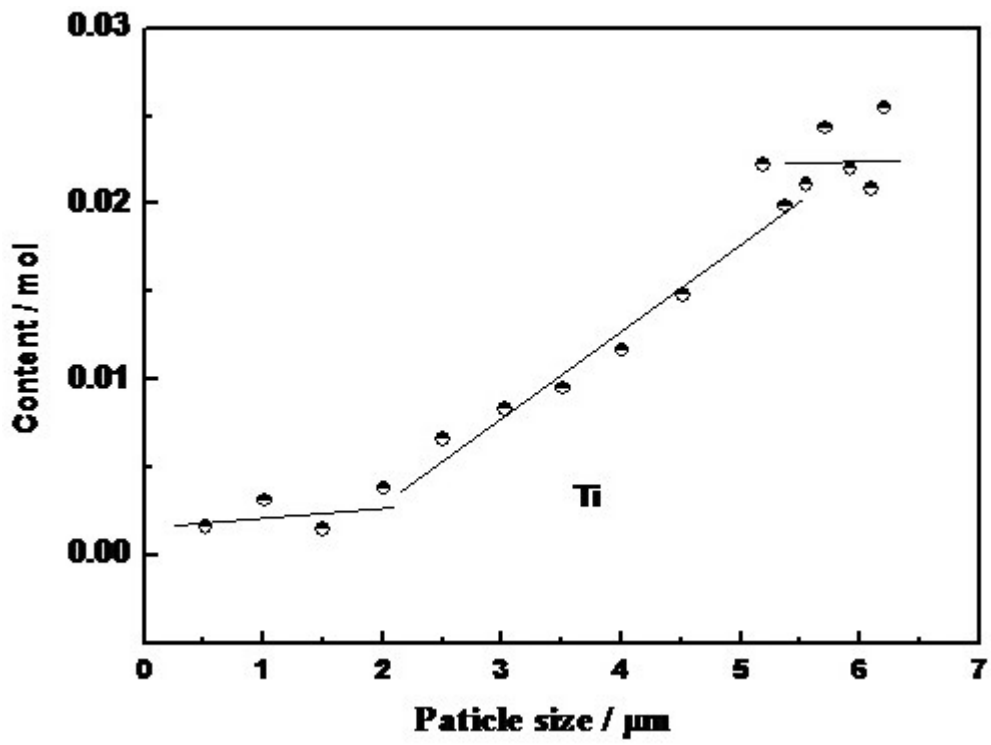


图 5

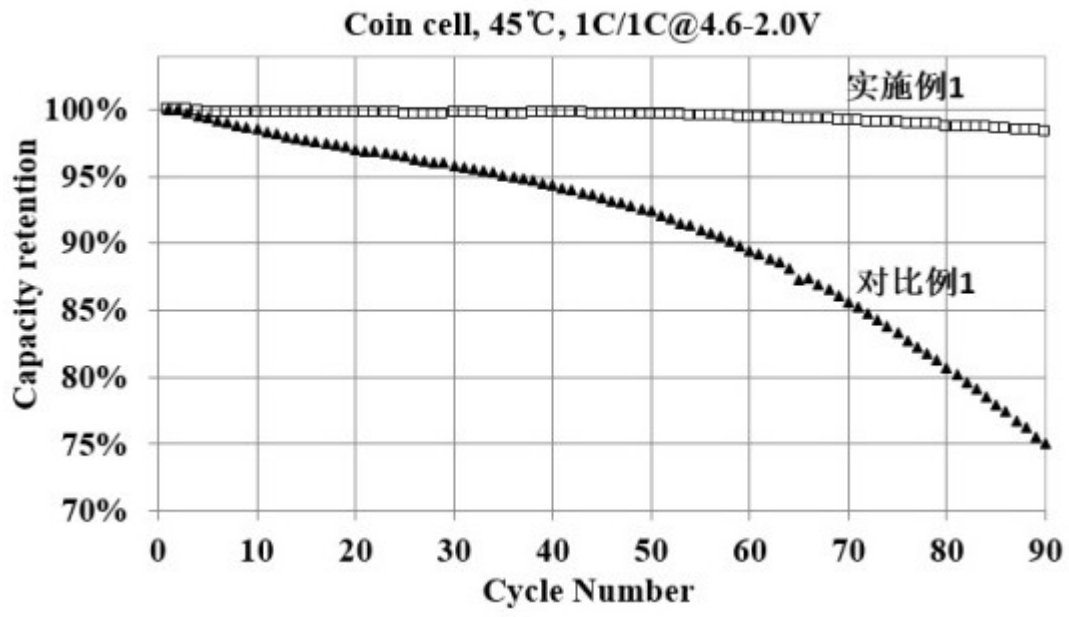


图 6