

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2015 年 9 月 24 日 (24.09.2015)



(10) 国际公布号
WO 2015/139482 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2014/092980
- (22) 国际申请日: 2014 年 12 月 3 日 (03.12.2014)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201410095646.2 2014 年 3 月 17 日 (17.03.2014) CN
- (71) 申请人: 华南理工大学 (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。
- (72) 发明人: 廖世军 (LIAO, Shijun); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。 柳祖善 (LIU, Zushan); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。 肖冠 (XIAO, Guan); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。 任婉 (REN, Wan); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。 杜丽 (DU, Li); 中国广东省广州市天河区五

山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。 曾建皇 (ZENG, Jianhuang); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。 宋慧宇 (SONG, Huiyu); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。

(74) 代理人: 广州粤高专利商标代理有限公司 (YOGO PATENT & TRADEMARK AGENCY LIMITED COMPANY); 中国广东省广州市天河区体育西路中石化大厦 B 塔 3912 室, Guangdong 510620 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA,

[见续页]

(54) Title: HIGH-VOLTAGE LITHIUM-ION BATTERY POSITIVE ELECTRODE MATERIAL HAVING SPINEL STRUCTURE AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 发明名称: 一种具有尖晶石结构的高电压锂离子电池正极材料及其制备方法

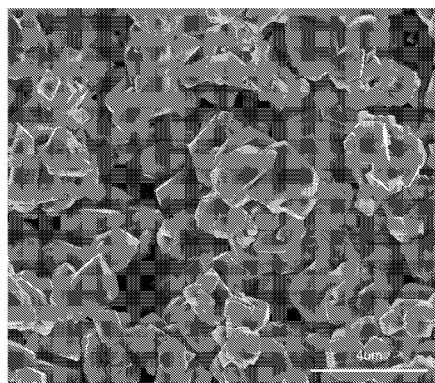


图 2 / Fig.2

(57) Abstract: The present invention relates to a high-voltage lithium-ion battery positive electrode material having a spinel structure and the preparation method thereof. The preparation steps are as follows: after preparing a mixed salt solution using a precipitating agent in the solution to prepare a precipitate precursor, then standing to age, separating, drying, calcining and obtaining multi-element oxide precursor having the spinel structure; then mixing, milling and calcining the multi-element oxide precursor and a lithium salt to obtain a positive electrode material having a spinel structure of $\text{LiM}_{x+y}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5-y}\text{O}_4$, wherein $\text{M}=\text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ce}, \text{Al}, \text{Zn}$ or Mg , $0 \leq x \leq 0.25$, $0 \leq y \leq 0.25$. The positive electrode material $\text{LiM}_{x+y}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5-y}\text{O}_4$ prepared by the method has high purity and stable electrochemical performance. The process is simple and easy to operate, environmentally friendly, and suitable for large-scale industrial production applications.

(57) 摘要:

[见续页]



WO 2015/139482 A1



RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则 4.17 的声明:

— 发明人资格(细则 4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

本发明涉及一种具有尖晶石结构的高电压锂离子电池正极材料及其制备方法。制备步骤为:配置混合盐溶液后在溶液中采用沉淀剂制备出前驱体物质沉淀,然后静置陈化,分离和干燥,焙烧,得到具有尖晶石结构的多元氧化物前驱体;然后将多元氧化物前驱体与锂盐混合、研磨;经焙烧后得到具有尖晶石结构的正极材料 $\text{LiM}_{x+y}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5-y}\text{O}_4$, 其中 $\text{M}=\text{Co}$ 、 Cr 、 Fe 、 Ce 、 Al 、 Zn 或 Mg , $0 \leq x \leq 0.25$, $0 \leq y \leq 0.25$ 。该方法制备的 $\text{LiM}_{x+y}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5-y}\text{O}_4$ 正极材料纯度高、电化学性能稳定,涉及工艺过程简单易操作,而且环境友好,适合大规模的工业化生产应用。

说明书

发明名称：一种具有尖晶石结构的高电压锂离子电池正极材料及其制备方法

- [1] 技术领域
- [2] 本发明涉及正极材料技术领域，具体涉及一种具有尖晶石结构的高电压锂离子电池正极材料及其制备方法。
- [3] 背景技术
- [4] 随着全球能源问题和由于大量燃烧矿物燃料所导致的环境问题的日趋严峻，发展不依赖于矿物燃料和环境友好的电动汽车已成为当前世界各国的重要发展主题。锂离子电池因其自身所具有的诸多独特优点而被看作是一种最有可能大规模应用于电动汽车的二次电池，新型锂离子电池的研究已成为相关领域的最为重要的研究课题之一。在影响锂离子电池性能的诸多组成要素中，构成电池的正极材料是影响二次电池性能及其应用的最为关键的因素。
- [5] 尖晶石型高电压正极材料 $\text{LiM}_{x+y}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5-y}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Co}$ 、 Cr 、 Fe 、 Ce 、 Al 、 Zn 、 Mg 等； $0 \leq x \leq 0.25$ ， $0 \leq y \leq 0.25$) 具有电压高、能量密度高、成本相对低廉等众多优点，既具有锰酸锂的诸多优点，同时又由于其他金属离子的掺入而具备一些新特性，有关该高压材料的研究已成为锂离子电池领域的研究热点之一。
- [6] 在上述材料的合成上，高温固相法、溶胶-凝胶法和共沉淀法等方法文献和专利报道较多的几类常用的合成方法。高温固相法是最常用的一种方法，该方法将所需的锂源、镍源、锰源以及掺杂金属几者原料直接通过球磨混合，再在高温下焙烧得到产物。此种方法最大的特点就是操作简单，易实现大批量生产。但是制备过程中容易出现三者原料混合不均匀，颗粒大小偏差较大，还带有明显团聚现象，得到的材料的电化学性能不是很理想。溶胶-凝胶法最大的特点就是能使原料在分子水平上实现混合，制备所需的温度也较固相法要低，制备的材料纯度高，具有某些特殊形貌，放电容量较高，循环性能也较好，但是合成过程中一般采用有机试剂，成本较高，也不够绿色环保，而且大批量生产有

一定的困难。

[7] 目前文献报道较多的合成方法是将共沉淀法和固相反应法两者结合，即能保持固相法在此类材料合成上的优势，通过共沉淀法的结合，能够在很大程度上改进固相法的不利因素。

[8] 通过共沉淀法制备原料混合均匀的前驱体材料，固液分离后得到前驱体沉淀，再将预处理过后的前驱体材料与适量锂源混合，经过高温热处理，最终得到具有尖晶石结构的高电压锂离子电池正极材料。采用本发明合成材料，首先可以在很大程度上减少各金属草酸盐沉淀的损失，再次，与传统的固相法相比，可以减少前驱体在初步分解时对锂的带走量，保证了在最后高温焙烧时有充足的锂量，用此方法合成的材料纯度高、性能好。

[9] 发明内容

[10] 本发明的目的在于提供一种采用廉价的草酸作沉淀剂，通过共沉淀 - 高温固相反应合成具有尖晶石结构的高电压锂离子电池正极材料 $\text{LiM}_{x+y}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5-y}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Co}$ 、 Cr 、 Fe 、 Ce 、 Al 、 Zn 、 Mg 等； $0 \leq x \leq 0.25$ ， $0 \leq y \leq 0.25$) 的制备方法。配置混合盐溶液后在溶液中采用沉淀剂制备出前驱体物质沉淀，然后静置陈化，分离和干燥，焙烧，得到具有尖晶石结构的多元氧化物前驱体；然后将多元氧化物前驱体与锂盐混合、研磨；经焙烧后得到具有尖晶石结构的正极材料 $\text{LiM}_{x+y}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5-y}\text{O}_4$ ；其中 $\text{M}=\text{Co}$ 、 Cr 、 Fe 、 Ce 、 Al 、 Zn 或 Mg ； $0 \leq x \leq 0.25$ ， $0 \leq y \leq 0.25$ ；其中所述分离和干燥的方法包括直接将液体蒸干、喷雾干燥或过滤干燥三种方法中的一种以上。本发明所得正极材料具有尖晶石结构，且组成为 $\text{LiM}_{x+y}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5-y}\text{O}_4$ ，其中 $\text{M}=\text{Co}$ 、 Cr 、 Fe 、 Ce 、 Al 、 Zn 或 Mg ， $0 \leq x \leq 0.25$ ， $0 \leq y \leq 0.25$ 。

[11] 实现上述目的的制备工艺主要步骤如下：

[12] 步骤 1：将镍盐、锰盐及掺杂的金属 M 盐在去离子水中混合均匀，配制成金属离子总浓度为 0.3-0.6mol/L 的混合盐溶液 a，其中锰盐：镍盐：M 盐的摩尔比为 1.5-y：0.5-x：x+y ($0 \leq x \leq 0.25$ ， $0 \leq y \leq 0.25$)；

[13] 步骤 2：配制与混合盐溶液等体积等浓度的沉淀剂溶液 b；

[14] 步骤 3：将溶液 b 加入到溶液 a 中，持续搅拌使沉淀反应充分，控制反应温度

20-60 °C 和反应时间 1-12h，得到含镍、锰和金属 M 沉淀的悬浊液；

[15] 步骤 4：将步骤 3 所得的含镍、锰和金属 M 沉淀的悬浊液静置陈化，然后分离和干燥，得到镍、锰和金属 M 的沉淀物，即前驱体物质沉淀；

[16] 步骤 5：将步骤 4 所得的镍、锰和金属 M 的沉淀物置于马弗炉中，在 550 -600 °C 空气氛下焙烧 3-5 h，得到含有镍、锰和金属 M 的多元氧化物前驱体；

[17] 步骤 6：按金属离子与锂离子物质的量比值为 2: (1.05-1.2)，将步骤 5 所制得的含有镍、锰和金属 M 的多元氧化物前驱体与锂盐混合，充分研磨后，在 700-950 °C 下锻烧 5-24 h，自然冷却至室温，研磨后即得到具有尖晶石结构的锂离子电池正极材料 $\text{LiM}_{x+y}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5-y}\text{O}_4$ 。

[18] 上述方法中，步骤 4 中所述分离和干燥的方法包括直接将液体蒸干、喷雾干燥或过滤干燥三种方法中的一种以上。

[19] 上述方法中，步骤 6 中所述研磨时，采用甲醇、乙醇、异丙醇或丙酮中的一种以上作为助磨剂及分散剂。

[20] 上述方法中，步骤 1 中所述锰盐包括乙酸锰、硝酸锰、氯化锰、草酸锰、硫酸锰或碳酸锰中一种或几种混合盐。

[21] 上述方法中，步骤 1 中所述镍盐包括乙酸镍、硝酸镍、氯化镍、草酸镍、硫酸镍或碳酸镍中一种或几种混合盐；所述金属 M 盐为 M 的乙酸盐、硝酸盐、盐酸盐、草酸盐、硫酸盐或碳酸盐中一种或几种混合盐。

[22] 上述方法中，沉淀剂为碳酸钠、氢氧化钠、碳酸铵、草酸铵、草酸或脲。

[23] 上述方法中，步骤 6 所述锂盐为碳酸锂、硝酸锂、氢氧化锂或乙酸锂。

[24] 上述方法中，溶剂均为去离子水或去离子水和乙醇的混合液。

[25] 本发明采用的溶剂为绿色无污染且价格便宜的去离子水。

[26] 本发明采用的锂盐为碳酸锂、氢氧化锂、硝酸锂、硫酸锂、乙酸锂等中一种或其混合盐。

[27] 本发明相对现有技术优势和显著效果在于：

[28] 工艺中加入采用共沉淀步骤，使得原料离子能够在分子水平上均匀混合，且草酸盐共沉淀前驱体的获得不采用直接过滤的方式得到，能够减少金属离子的损失，为后期高温反应形成均匀物质提供很好的基础；将锂源的添加放于预处理

前驱体沉淀之后，能够避免在前驱体物质分解时的材料中锂的挥发损失。整个合成工艺简单，溶剂为绿色无污染的去离子水；对实验环境无特殊要求；合成的材料纯度高，而且合成的材料性能稳定，易于进行工业化生产。

[29] 附图说明

[30] 图1是本发明实施例1制备的材料的XRD谱图。

[31] 图2是本发明实施例1制备的材料的扫描电镜照片。

[32] 图3是本发明实施例1制备的电池放电容量曲线。

[33] 图4是本发明实施例1制备的电池的循环容量曲线。

[34] 图5是本发明实施例4制备的电池的循环容量曲线。

[35] 图6是本发明实施例5、6制备的电池的循环容量曲线。

[36] 具体实施方式

[37] 以下为具体实施例详细介绍本发明的内容，提供实施例是为了便于理解本发明，绝不是限制本专利发明。

[38] 实施例 1:

[39] 将化学计量比的乙酸锰和 乙酸镍加入到去离子水中溶解，配制成浓度为 0.5 mol/L 的溶液 a，同时称取适量的草酸也配制成浓度为 0.5 mol/L 的溶液 b。在持续搅拌、40 °C 水浴下，将溶液 b 缓缓加入到溶液 a 中，继续反应 3 h，然后将沉淀连同母液一起在 110 °C 下蒸干水分，得到镍和锰的草酸盐前驱体沉淀粉末。再将前驱体粉末在 550 °C 的马弗炉中预处理 5 h，得到黑色的镍 - 锰氧化物粉末。将化学计量比的碳酸锂与得到的镍 - 锰氧化物粉末混合（碳酸锂过量 10%），加入乙醇作为助磨剂，充分研磨，再置于 750-950 °C 下焙烧 15 h，自然冷却至室温，最后将其研磨即得到正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 。

[40] 该方法制备的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料用 XRD 表征其晶体结构（见图 1），结果表明在不同温度下焙烧得到的最终材料均为单一的尖晶石结构，且具有很好的结晶度。从扫描电子显微镜图（见图 2）看出，材料拥有棱角分明表面光滑的多面体结构，材料颗粒粒径分布比较均匀，平均尺寸在 1-1.5 μm 。将该材料组装成 CR 2016 型扣式电池测试其电化学性能。在 0.1 C 倍率下，放电比容量达 136 毫安时 / 克，循环 60 周后放电比容量还有 130 毫安时 / 克，容量保有率达 95.6

%（见图 3、4）。

[41] 实施例 2:

[42] 将化学计量比的六水硝酸镍和硝酸锰溶液加入到去离子水中溶解，配制成浓度为 0.5 mol/L 的溶液 a，同时称取适量草酸配制成浓度同为 0.5 mol/L 的溶液 b。在持续搅拌、40 °C 水浴下，将溶液 b 缓缓加入到溶液 a 中，反应 3 h，然后将沉淀连同母液一起在 110 °C 下蒸干水分，得到镍 - 锰草酸盐前驱体粉末。再将镍 - 锰草酸盐前驱体粉末在 550 °C 的马弗炉中预处理 5 h，得到黑色粉末。将化学计量比的碳酸锂与得到的黑色粉末充分混合（碳酸锂过量 10%），加入异丙醇作为助磨剂，充分研磨，再置于 900 °C 下焙烧 15 h，自然冷却至室温，最后将其研磨成粉末即得到正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ，所得正极材料具有单一的尖晶石结构，且拥有棱角分明表面光滑的多面体结构，材料颗粒粒径分布比较均匀，平均尺寸在 1-1.5 μm （参照图 1 和图 2）。

[43] 实施例 3:

[44] 将化学计量比的乙酸锰和乙酸镍加入到去离子水中溶解，配制成浓度为 0.5 mol/L 的溶液 a，同时称取适量草酸也配制成浓度为 0.5 mol/L 的溶液 b。在持续搅拌、40 °C 水浴下，将溶液 b 缓缓加入到溶液 a 中，加完后继续反应 3 h，然后将沉淀过滤、洗涤多次，干燥后得到镍 - 锰草酸盐前驱体粉末。将前驱体粉末在 550 °C 的马弗炉中预处理 5 h，得到黑色粉末。将化学计量比的碳酸锂与得到的黑色粉末充分混合（碳酸锂过量 10%），加入丙酮作为助磨剂，充分研磨。再置于 900 °C 下焙烧 15 h，自然冷却至室温，最后将其研磨即得到正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ，所得正极材料具有单一的尖晶石结构，且拥有棱角分明表面光滑的多面体结构，材料颗粒粒径分布比较均匀，平均尺寸在 1-1.5 μm （参照图 1 和图 2）。

[45] 实施例 4:

[46] 将化学计量比的乙酸锰、乙酸镍和乙酸钴加入到去离子水中溶解，配制成浓度为 0.5 mol/L 的溶液 a，同时称量适量草酸也配制成浓度为 0.5 mol/L 的溶液 b。在持续搅拌、40 °C 水浴下，将溶液 b 缓缓（逐滴）加入到溶液 a 中，加完后继续反应 3 h，然后将沉淀连同母液一起在 110 °C 下蒸干水分，得到草酸盐前驱体

粉末。再将镍 - 锰草酸盐前驱体粉末在 550 °C 的马弗炉中预处理 5 h , 得到黑色的镍 - 锰氧化物粉末。将化学计量比的碳酸锂与得到的黑色粉末充分混合 (碳酸锂过量 10%) , 加入甲醇作为助磨剂充分研磨, 再置于 900 °C 下焙烧 15 h , 自然冷却至室温, 最后将其研磨即得到正极材料 $\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{1.45}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$ 。所得正极材料具有单一的尖晶石结构, 且拥有棱角分明表面光滑的多面体结构, 材料颗粒粒径分布比较均匀, 平均尺寸在 1-1.5 μm (参照图 1 和图 2)。该实施例中得到的材料具有 125 毫安时 / 克的初始比容量, 经过 85 周循环后有 126 毫安时 / 克的质量比容量, 保有率达 100% (见图 5)。

[47] 实施例 5:

[48] 将化学计量比的乙酸锰、乙酸镍和乙酸钴加入到去离子水中溶解, 配制成浓度为 0.5 mol/L 的溶液 a , 同时称取适量草酸也配制成浓度为 0.5 mol/L 的溶液 b 。在持续搅拌、 40 °C 水浴下, 将溶液 b 缓缓加入到溶液 a 中, 加完后继续反应 3 h , 然后将沉淀连同母液一起在 110 °C 下蒸干水分, 得到草酸盐前驱体粉末。再将镍 - 锰草酸盐前驱体粉末在 550 °C 的马弗炉中预处理 5 h , 得到黑色的镍 - 锰氧化物粉末。将化学计量比的碳酸锂与得到的黑色粉末充分混合 (碳酸锂过量 10%) , 加入乙醇和异丙醇的混合物作为助磨剂, 充分研磨, 再置于 900 °C 下焙烧 15 h , 自然冷却至室温, 最后将其研磨即得到正极材料 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$ 。所得正极材料具有单一的尖晶石结构, 且拥有棱角分明表面光滑的多面体结构, 材料颗粒粒径分布比较均匀, 平均尺寸在 1-1.5 μm (参照图 1 和图 2)。该实施例中得到的材料经过 60 周的循环后保有率达 100% (见图 6)。

[49] 实施例 6:

[50] 将化学计量比的乙酸锰、乙酸镍和硝酸铬加入到去离子水中溶解, 配制成浓度为 0.5 mol/L 的溶液 a , 同时称量适量草酸也配制成浓度为 0.5 mol/L 的溶液 b 。在持续搅拌、 40 °C 水浴下, 将溶液 b 缓缓加入到溶液 a 中, 加完后继续反应 3 h , 然后将沉淀连同母液一起在 110 °C 下蒸干水分, 得到草酸盐前驱体粉末。再将前驱体粉末在 550 °C 的马弗炉中预处理 5 h , 得到黑色粉末。将化学计量比的碳酸锂与得到的黑色粉末充分混合 (碳酸锂过量 10%) , 加入乙醇和丙酮的混合物作为助磨剂, 充分研磨; 再置于 900 °C 下焙烧 15 h , 自然冷却至室温,

最后将其研磨即得到正极材料 $\text{LiNi}_{0.42}\text{Mn}_{1.42}\text{Cr}_{0.16}\text{O}_4$ 。所得正极材料具有单一的尖晶石结构，且拥有棱角分明表面光滑的多面体结构，材料颗粒粒径分布比较均匀，平均尺寸在 $1\text{--}1.5\ \mu\text{m}$ （参照图 1 和图 2）。该实施例中得到的材料经过 60 周循环后保有率达 98.8%（见图 6）。

[51] 实施例 7:

[52] 将化学计量比的乙酸锰、乙酸镍和硝酸 铈 加入到去离子水中溶解，配制成浓度为 $0.5\ \text{mol/L}$ 的溶液 a，同时称量适量草酸也配制成浓度为 $0.5\ \text{mol/L}$ 的溶液 b。在持续搅拌、 $40\ ^\circ\text{C}$ 水浴下，将溶液 b 缓缓加入到溶液 a 中，加完后继续反应 3 h，然后将沉淀连同母液一起在 $110\ ^\circ\text{C}$ 下蒸干水分，得到草酸盐前驱体粉末。再将前驱体粉末在 $550\ ^\circ\text{C}$ 的马弗炉中预处理 5 h，得到黑色粉末。将化学计量比的碳酸锂与得到的黑色粉末混合（碳酸锂过量 10%），加入甲醇和丙酮的混合物最为助磨剂，充分研磨，再置于 $900\ ^\circ\text{C}$ 下焙烧 15 h，自然冷却至室温，最后将其研磨即得到正极材料 $\text{LiNi}_{0.47}\text{Mn}_{1.47}\text{Ce}_{0.06}\text{O}_4$ 。所得正极材料具有单一的尖晶石结构，且拥有棱角分明表面光滑的多面体结构，材料颗粒粒径分布比较均匀，平均尺寸在 $1\text{--}1.5\ \mu\text{m}$ （参照图 1 和图 2）。

[53] 实施例 8:

[54] 将化学计量比的乙酸锰、乙酸镍和硝酸 铁 加入到去离子水中溶解，配制成浓度为 $0.5\ \text{mol/L}$ 的溶液 a，同时称量适量草酸也配制成浓度为 $0.5\ \text{mol/L}$ 的溶液 b。在持续搅拌、 $40\ ^\circ\text{C}$ 水浴下，将溶液 b 缓缓加入到溶液 a 中，加完后继续反应 3 h，然后将沉淀连同母液一起在 $110\ ^\circ\text{C}$ 下蒸干水分，得到草酸盐前驱体粉末。再将前驱体粉末在 $550\ ^\circ\text{C}$ 的马弗炉中预处理 5 h，得到黑色粉末。将化学计量比的碳酸锂与得到的黑色粉末混合（碳酸锂过量 10%），加入乙醇与甲醇的混合物作为助磨剂，充分研磨，再置于 $900\ ^\circ\text{C}$ 下焙烧 15 h，自然冷却至室温，最后将其研磨即得到正极材料 $\text{LiNi}_{0.42}\text{Mn}_{1.42}\text{Fe}_{0.16}\text{O}_4$ 。所得正极材料具有单一的尖晶石结构，且拥有棱角分明表面光滑的多面体结构，材料颗粒粒径分布比较均匀，平均尺寸在 $1\text{--}1.5\ \mu\text{m}$ （参照图 1 和图 2）。

权利要求书

[权利要求 1]

一种具有尖晶石结构的高电压锂离子电池正极材料的制备方法，其特征在于：配置混合盐溶液后在溶液中采用沉淀剂制备出前驱体物质沉淀，然后静置陈化，分离和干燥，焙烧，得到具有尖晶石结构的多元氧化物前驱体；然后将多元氧化物前驱体与锂盐混合、研磨；经焙烧后得到具有尖晶石结构的正极材料 $\text{LiM}_{x+y}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5-y}\text{O}_4$ ；其中 $\text{M}=\text{Co}$ 、 Cr 、 Fe 、 Ce 、 Al 、 Zn 或 Mg ； $0 \leq x \leq 0.25$ ， $0 \leq y \leq 0.25$ ；其中所述分离和干燥包括直接将液体蒸干、喷雾干燥或过滤干燥三种方法中的一种以上。

[权利要求 2]

如权利要求 1 所述的一种具有尖晶石结构的高电压锂离子电池正极材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

步骤 1：将镍盐、锰盐及掺杂的金属 M 盐在去离子水中混合均匀，配制成金属离子总浓度为 0.3-0.6mol/L 的混合盐溶液 a，其中
 锰盐：镍盐：M 盐的摩尔比为 $1.5-y : 0.5-x : x+y$ ($0 \leq x \leq 0.25$ ， $0 \leq y \leq 0.25$)；

步骤 2：配制与混合盐溶液等体积等浓度的沉淀剂溶液 b；

步骤 3：将溶液 b 加入到溶液 a 中，持续搅拌使沉淀反应充分，控制反应温度 20-60 °C 和反应时间 1-12h，得到含镍、锰和金属 M 沉淀的悬浊液；

步骤 4：将步骤 3 所得的含镍、锰和金属 M 沉淀的悬浊液静置陈化，然后分离和干燥，得到镍、锰和金属 M 的沉淀物，即前驱体物质沉淀；

步骤 5：将步骤 4 所得的镍、锰和金属 M 的沉淀物置于马弗炉中，在 550 -600 °C 空气氛下焙烧 3-5 h，得到含有镍、锰和金属 M 的多元氧化物前驱体；

步骤 6：按金属离子与锂离子物质的量比值为 2: (1.05-1.2)，将步骤 5 所制得的含有镍、锰和金属 M 的多元氧化物前驱体与锂盐混合，充分研磨后，

在700-950 °C 下锻烧5-24 h，自然冷却至室温，研磨后即得到具有尖晶石结构的锂离子电池正极材料 $\text{LiM}_{x+y}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5-y}\text{O}_4$ 。

- [权利要求 3] 如权利要求 2 所述的一种具有尖晶石结构的高电压锂离子电池正极材料的制备方法，其特征在于，步骤 4 中所述分离和干燥的方法包括直接将液体蒸干、喷雾干燥或过滤干燥三种方法中的一种以上。
- [权利要求 4] 如权利要求 2 所述的一种具有尖晶石结构的高电压锂离子电池正极材料的制备方法，其特征在于，步骤 6 中所述研磨时，采用甲醇、乙醇、异丙醇或丙酮中的一种以上作为助磨剂及分散剂。
- [权利要求 5] 如权利要求 2 所述的一种具有尖晶石结构的高电压锂离子电池正极材料的制备方法，其特征在于，步骤 1 中所述锰盐包括乙酸锰、硝酸锰、氯化锰、草酸锰、硫酸锰或碳酸锰中一种或几种混合盐。
- [权利要求 6] 如权利要求 2 所述的一种具有尖晶石结构的高电压锂离子电池正极材料的制备方法，其特征在于，步骤 1 中所述镍盐包括乙酸镍、硝酸镍、氯化镍、草酸镍、硫酸镍或碳酸镍中一种或几种混合盐；所述金属 M 盐为 M 的乙酸盐、硝酸盐、盐酸盐、草酸盐、硫酸盐或碳酸盐中一种或几种混合盐。
- [权利要求 7] 如权利要求 2 所述的一种具有尖晶石结构的高电压锂离子电池正极材料的制备方法，其特征在于，沉淀剂为碳酸钠、氢氧化钠、碳酸铵、草酸铵、草酸或脲。
- [权利要求 8] 如权利要求 2 所述的一种具有尖晶石结构的高电压锂离子电池正极材料的制备方法，其特征在于，步骤 6 所述锂盐为碳酸锂、硝酸锂、氢氧化锂或乙酸锂。
- [权利要求 9] 如权利要求 2 所述的一种具有尖晶石结构的高电压锂离子电池正极材料的制备方法，其特征在于，溶剂均为去离子水或去离子水和乙醇的混合液。
- [权利要求 10] 由权利要求 1-9 任一所述的制备方法制备得到一种具有尖晶石结

构的高电压锂离子电池正极材料，其特征在于，所述正极材料具有尖晶石结构，且组成为 $\text{LiM}_{x+y}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5-y}\text{O}_4$ ，其中 $\text{M}=\text{Co}$ 、 Cr 、 Fe 、 Ce 、 Al 、 Zn 或 Mg ， $0 \leq x \leq 0.25$ ， $0 \leq y \leq 0.25$ 。

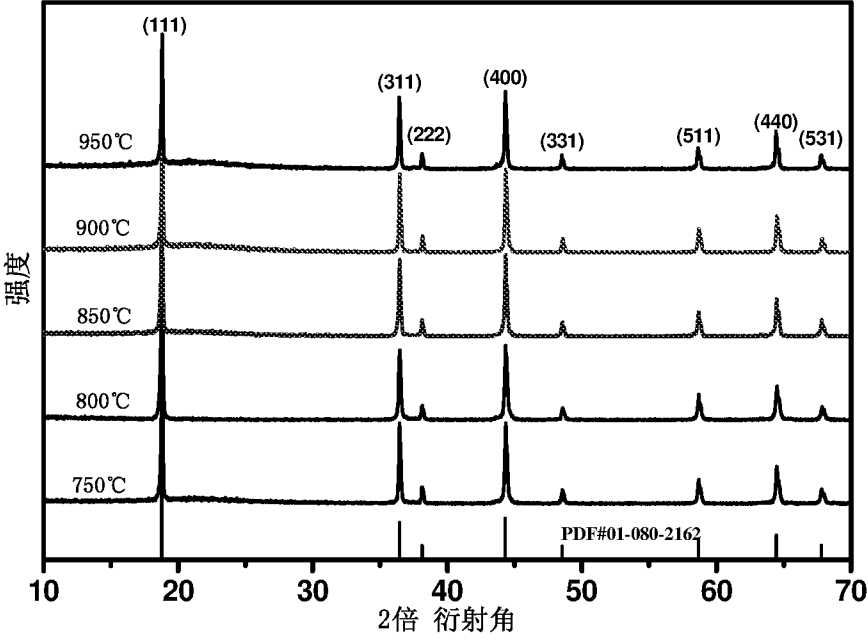


图 1

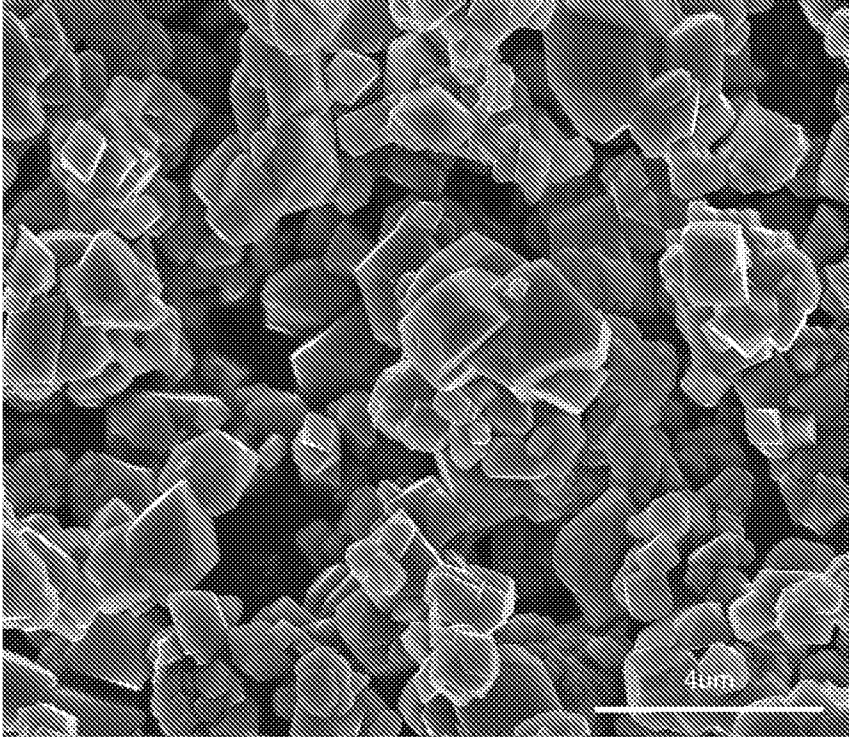


图 2

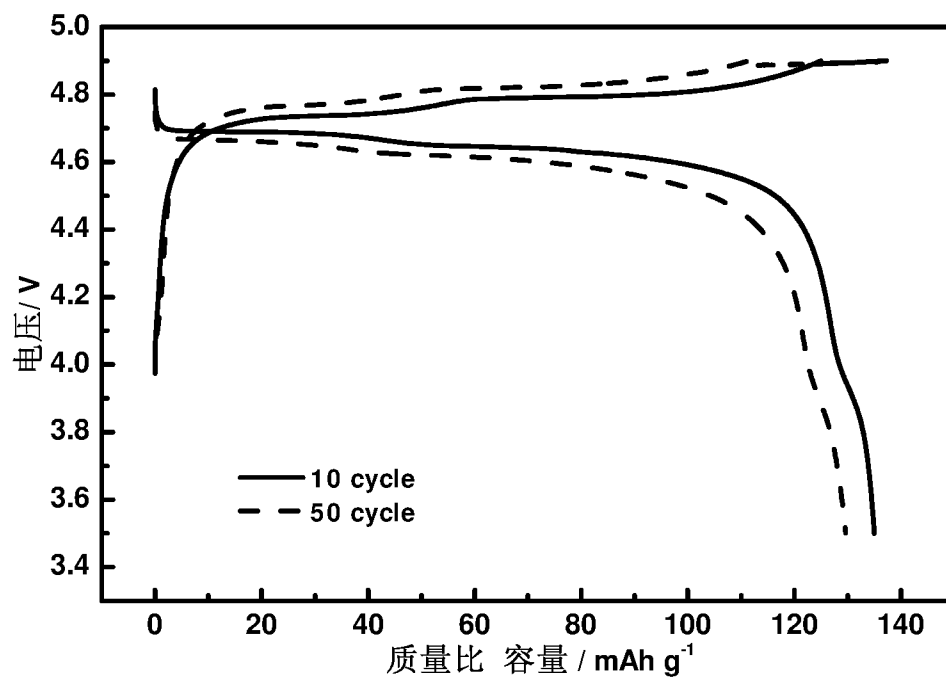


图 3

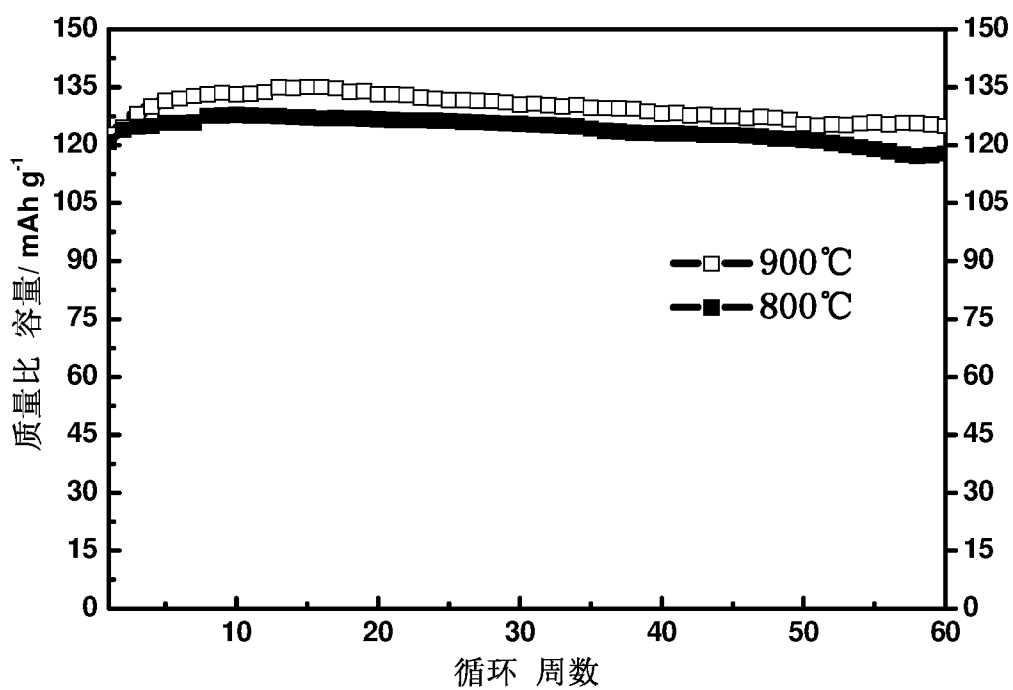


图 4

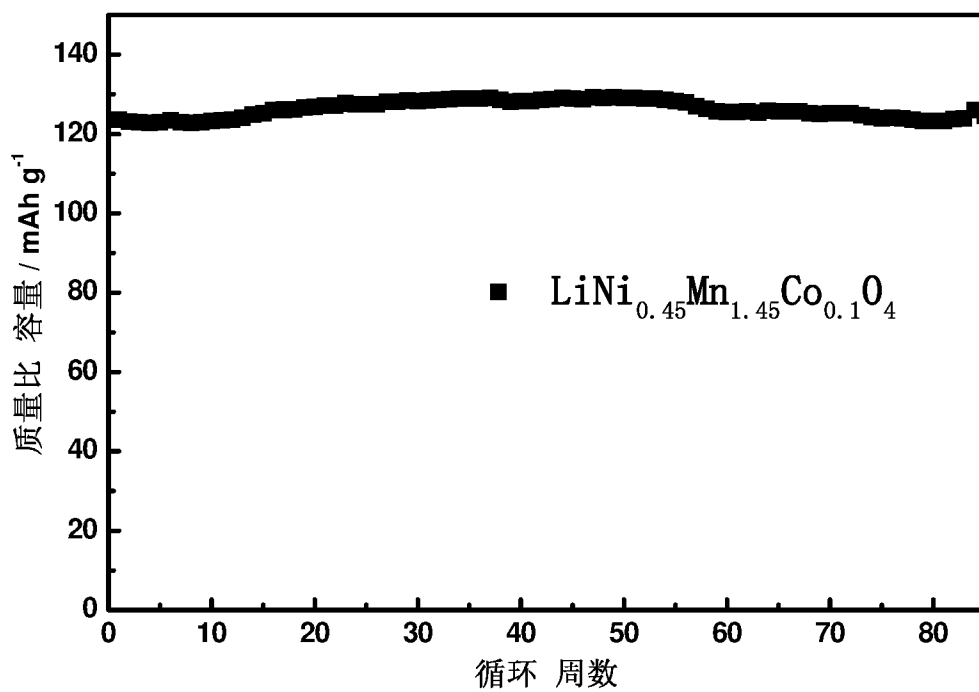


图 5

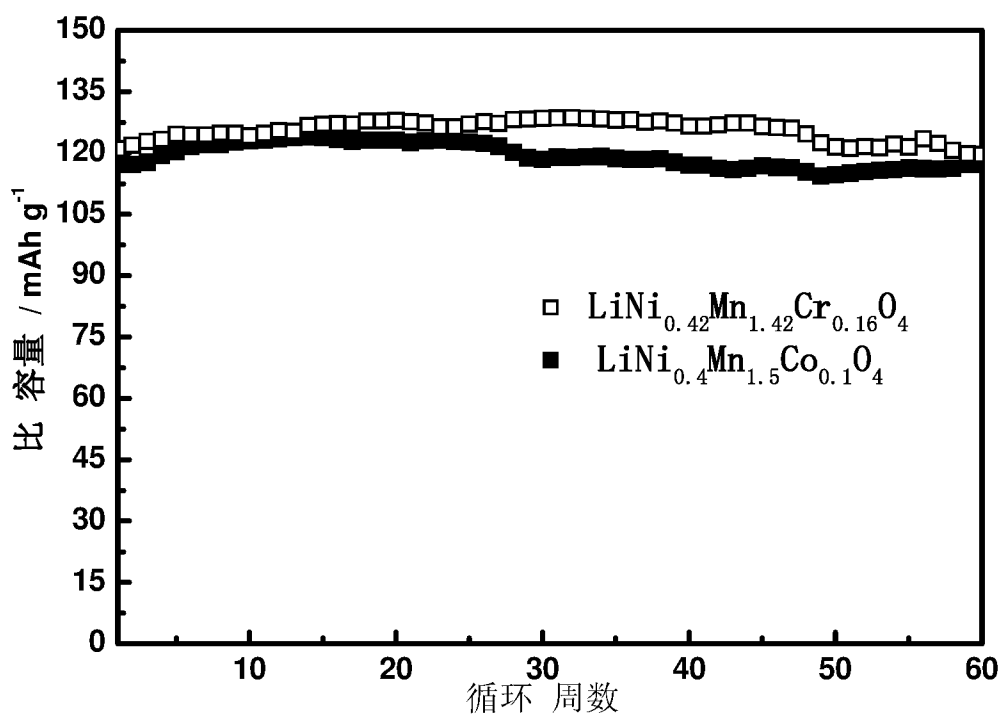


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2014/092980

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/505 (2010.01) i; H01M 4/525 (2010.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNKI, DWPI, SIPOABS: cathode, iron phosphate, prepare, lithium, spinel, ferrous phosphate, ternary, method, oxalate, Co, Cr, Fe, Ce, Al, Zn, Mg, Mn, Ni

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 103904320 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 02 July 2014 (02.07.2014), the whole document	1-10
X	CN 102163713 A (GUANGZHOU HKUST FOK YING TUNG RESEARCH INSTITUTE), 24 August 2011 (24.08.2011), claims 1-8	10
Y	CN 102163713 A (GUANGZHOU HKUST FOK YING TUNG RESEARCH INSTITUTE), 24 August 2011 (24.08.2011), claims 1-8	1-9
Y	CN 102627332 A (HUBEI WANRUN NEW ENERGY TECHNOLOGY DEVELOPMENT CO., LTD. et al.), 08 August 2012 (08.08.2012), embodiment 1	1-9
Y	CN 102723475 A (ZHUZHOU TAIHE HIGH-TECH CO., LTD.), 10 October 2012 (10.10.2012), claims 1-8	1-9
A	CN 101752553 A (GUILIN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 23 June 2010 (23.06.2010), the whole document	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 06 February 2015 (06.02.2015)	Date of mailing of the international search report 26 February 2015 (26.02.2015)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer WU, Junxia Telephone No.: (86-10) 62411619

International application No.
PCT/CN2014/092980

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2014/092980

A. 主题的分类		
H01M 4/505 (2010.01)i; H01M 4/525 (2010.01)i		
按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号)		
H01M		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用))		
CNABS, CNKI, DWPI, SIPOABS: 正极, 磷酸铁, 制备, 锂, 尖晶石, 磷酸亚铁, 三元, 方法, 草酸, Co, Cr, Fe, Ce, Al, Zn, Mg, Mn, Ni		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 103904320 A (华南理工大学) 2014年 7月 2日 (2014 - 07 - 02) 全文	1-10
X	CN 102163713 A (广州市香港科大霍英东研究院) 2011年 8月 24日 (2011 - 08 - 24) 权利要求1-8	10
Y	CN 102163713 A (广州市香港科大霍英东研究院) 2011年 8月 24日 (2011 - 08 - 24) 权利要求1-8	1-9
Y	CN 102627332 A (湖北万润新能源科技发展有限公司等) 2012年 8月 8日 (2012 - 08 - 08) 实施例1	1-9
Y	CN 102723475 A (株洲泰和电子科技有限公司) 2012年 10月 10日 (2012 - 10 - 10) 权利要求1-8	1-9
A	CN 101752553 A (桂林理工大学) 2010年 6月 23日 (2010 - 06 - 23) 全文	1-10
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期		国际检索报告邮寄日期
2015年 2月 6日		2015年 2月 26日
ISA/CN的名称和邮寄地址		授权官员
中华人民共和国国家知识产权局 (ISA/CN) 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 中国		伍俊霞
传真号 (86-10)62019451		电话号码 (86-10)62411619

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2014/092980

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	103904320	A	2014年 7月 2日	无	
CN	102163713	A	2011年 8月 24日	无	
CN	102627332	A	2012年 8月 8日	CN 102627332	B 2014年 5月 28日
CN	102723475	A	2012年 10月 10日	无	
CN	101752553	A	2010年 6月 23日	CN 101752553	B 2012年 7月 25日