

(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
2017 年 10 月 5 日 (05.10.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/166863 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/58 (2010.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/109096
- (22) 国际申请日: 2016 年 12 月 8 日 (08.12.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201610186339.4 2016 年 3 月 27 日 (27.03.2016) 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: 杨成浩 (YANG, Chenghao); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。郑锋华 (ZHENG, Fenghua); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。熊训辉 (XIONG, Xunhui); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。刘美林 (LIU, Meilin); 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, DJ, 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, KH, KN, KP, KR, KW, 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。

[见续页]

(54) Title: LAYERED LITHIUM-MANGANESE-RICH POSITIVE ELECTRODE MATERIAL WITH OLIVINE STRUCTURE LiMPO₄ SURFACE MODIFICATION AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(54) 发明名称: 一种橄榄石型结构 LiMPO₄ 表面修饰层状富锂锰基正极材料及其制备方法

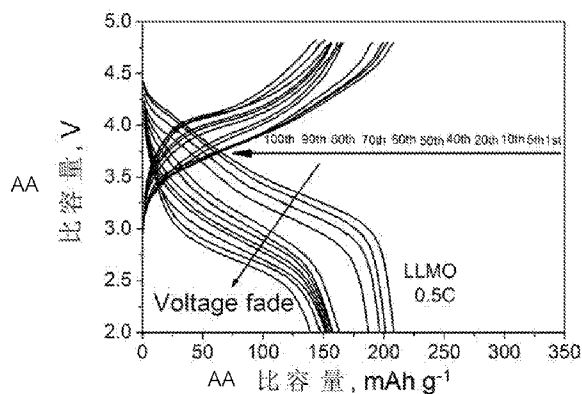


图 6

AA Specific capacity

(57) Abstract: The present invention discloses a layered lithium-manganese-rich positive electrode material with olivine structure LiMPO₄ surface modification and manufacturing method thereof. The manufacturing method comprises: using a co-precipitation and high temperature sintering to manufacture a pure phase layered lithium-manganese-rich positive electrode material; and using a sol-gel process to apply a uniform coating of olivine structure LiMPO₄ on the surface of a layered lithium-manganese-rich composite electrode material. The invention applies a surface modification of an olivine structure LiMPO₄ to a layered lithium-manganese-rich positive electrode material to effectively improve a cycling stability of the material and suppress a voltage drop of the material during a cycling process. The invention provides a simple, low cost, and environmentally friendly manufacturing method applicable for large scale industrial production.

(57) 摘要:

[见续页]



WO 2017/166863 A1

(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, 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))。

本发明公开了一种橄榄石型结构 LiMPO_4 表面修饰层状富锂锰基正极材料及其制备方法。该制备方法是: 先通过共沉淀法和高温烧结法制备出纯相层状富锂锰基正极材料, 然后利用溶胶-凝胶法将橄榄石型结构的 LiMPO_4 均匀地包覆和掺杂到层状富锂锰基复合电极材料表面。本发明通过利用橄榄石型结构 LiMPO_4 对层状富锂锰基正极材料进行表面修饰, 可有效提高其循环稳定性、抑制材料在循环过程中产生压降。本发明的制备方法简单, 成本低, 环境友好, 适用于大规模工业生产。

说明书

发明名称：一种橄榄石型结构 LiMPO_4 表面修饰层状富锂锰基正极材料及其制备方法

[1] 技术领域

[2] 本发明属于锂离子电池电极材料制备技术领域，具体涉及一种橄榄石型结构 LiMPO_4 (M= Ni, Co, Mn, Fe, Cu, Al, Mo, Mg) 表面修饰层状富锂锰基正极材料及其制备方法。

[3] 背景技术

[4] 锂离子电池具有能量密度高，自放电小和安全性能好等优势，使其被广泛地应用于手机电池、笔记本电池、移动电源等便携式电子产品。近年来，如何进一步提高锂离子电池的能量密度，是促进锂离子电池在电动汽车和混合动力汽车领域广泛应用的关键。相对于负极材料，正极材料的比容量较低，这是锂离子电池很难获得高能量密度和阻碍其进一步发展的重要因素之一。因此，研究和提高正极材料是锂离子电池发展关键。目前，已经商业化的正极材料主要有，层状结构的 LiCoO_2 与三元材料、尖晶石结构的 LiMn_2O_4 和橄榄石型结构的 LiFePO_4 等。但是，这些正极材料的实际比容量较低，都在 200mAh/g 以下。近年来，层状富锂锰基正极材料因其超过 250mAh/g 的比容量和 4.8V 高工作电压，引起广泛的兴趣。但是，层状富锂锰基正极材料存在倍率性能差，循环过程中会产生比容量衰减和产生压降等缺点。层状富锂锰基正极材料在循环过程中比容量衰减和压降等问题主要是由以下两点引起的，首先是电解液与富锂锰基材料本身发生反应所导致活性物质损失，其次是层状富锂锰基材料在循环过程中会向尖晶石结构转变，层状结构遭到破坏， Li^+ 扩散通道被堵塞。

[5] 研究发现，提高层状富锂锰基正极材料循环性能和倍率性能的方法主要有体相掺杂和表面包覆两种。体相掺杂，就是利用金属离子 (Al^{3+} 、 Ti^{4+} 或 Fe^{2+} 等) 替代层状富锂锰基正极材料本体中部分离子，进而稳定材料结构，改善其循环稳定性和抑制压降问题。表面包覆，是在富锂锰基正极材料表面包覆一层纳米级保护膜，从而防止富锂锰基正极材料与电解液直接接触和反应，以达到改善层

状富锂锰基正极材料循环稳定性和抑制压降问题的目的。

[6] 发明内容

[7] 本发明提供一种橄榄石型结构 LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Ni, Co, Mn, Fe, Cu, Mo, Mg}$) 表面修饰层状富锂锰基正极材料及其制备方法。该制备方法简单易操作, 可有效提高层状富锂锰基正极材料结构稳定性, 提高其循环性能和抑制其在循环过程中的压降问题。

[8] 本发明所述的橄榄石型结构 LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Ni, Co, Mn, Fe, Cu, Mo, Mg}$) 表面修饰层状富锂锰基正极材料的制备方法, 包括利用共沉淀法制备纯相层状富锂锰基正极材料和利用橄榄石型结构 LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Ni, Co, Mn, Fe, Cu, Mo, Mg}$) 对其进行表面修饰。并且以质量分数计: 橄榄石型结构 LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Ni, Co, Mn, Fe, Cu, Al, Mo, Mg}$) 包覆层所占质量分数为1-10%, 富锂材料所占质量分数为90-99%。

[9] 本发明的目的通过以下技术方案实现。

[10] 一种橄榄石型结构 LiMPO_4 表面修饰层状富锂锰基正极材料的制备方法, 包括以下步骤:

[11] 1)称取镍盐、钴盐和锰盐分别溶解在去离子水中, 配制成浓度均为0.5-2mol/L的盐溶液; 所述镍盐、钴盐和锰盐是按照化学式 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{0.8-x-y}\text{O}_2$ 中Ni、Co和Mn元素的摩尔比称取, 其中, $0.4 \leq x \leq 0.6$, $0.1 \leq y \leq 0.2$;

[12] 2) 将碱和氨水溶解在去离子水中配制成混合碱溶液; 其中, 碱的浓度为2-10mol/L, 氨水的摩尔浓度为2-5mol/L;

[13] 3) 将步骤2) 所得混合碱溶液加入到反应釜中, 混合碱溶液的体积占反应釜容积30%-50%, 并且控制pH值在9-12之间、温度在60-80°C之间;

[14] 4) 将步骤1) 配制好的镍盐、钴盐和锰盐溶液通过蠕动泵分别匀速加入反应釜中, 整个过程中的pH值在9-12之间、温度在60-80°C之间;

[15] 5) 镍盐、钴盐和锰盐加入完, 静置陈化12-20小时后, 然后将沉淀过滤, 洗涤沉淀, 烘干;

[16] 6) 将沉淀物与锂盐均匀混合, 并在450-550°C预烧3-5小时, 然后在750-950°C煅烧10-16小时, 即得到纯相层状富锂锰基正极材料; 所述沉淀物与锂盐的摩尔比

为1: (1.05-1.1);

- [17] 7) 将锂源、过渡金属源、磷源、添加剂按照摩尔比1: 1: 1: (1-5)全部溶于去离子水中, 然后加入步骤6) 所得的纯相层状富锂锰基正极材料, 在80-100°C下慢慢蒸干, 形成凝胶;
- [18] 8) 将步骤7) 所得凝胶在100-120°C下真空烘干, 破碎, 在400°C-600°C预烧4-6小时, 即得到橄榄石型结构 LiMPO_4 表面修饰层状富锂锰基正极材料。
- [19] 进一步地, 步骤1)中, 所述的镍盐为硫酸镍、硝酸镍和醋酸镍中的一种或几种; 钴盐为硫酸钴、硝酸钴和醋酸钴中的一种或几种; 锰盐为硫酸锰、硝酸锰和醋酸锰中的一种或几种。
- [20] 进一步地, 步骤2)所述的碱为氢氧化钠溶液和氢氧化钾溶液中的一种或两种, 并且浓度为2-5mol/L; 氢氧化钠与氨水的摩尔比为2: 1。
- [21] 进一步地, 步骤6)所述的锂盐为氢氧化锂、碳酸锂和醋酸锂中的一种或几种。
- [22] 进一步地, 步骤6)中是以5°C/min的升温速率升温到450-550°C, 保温3-5小时, 然后再以1-5°C/min的升温速率升温到750-950°C, 保温10-16小时。
- [23] 进一步地, 步骤7)所述的锂源为氢氧化锂、磷酸二氢锂和碳酸锂中的一种或几种。
- [24] 进一步地, 步骤7)所述的过渡金属源为硫酸亚铁、硝酸亚铁、草酸亚铁和醋酸亚铁中的一种或几种。
- [25] 进一步地, 步骤7)中所述的磷源为磷酸二氢氨、磷酸氢氨和磷酸中的一种或几种; 所述的添加剂为柠檬酸、酒石酸、葡萄糖和蔗糖中的一种或几种, 并且控制添加剂的用量为过渡金属源质量的20~50%。
- [26] 进一步地, 步骤8)中是以1-5°C/min的升温速率升温到400-600°C, 保温4-6小时。
- [27] 由上述制备方法制得的一种橄榄石型结构 LiMPO_4 表面修饰层状富锂锰基正极材料, 所述层状富锂锰基正极材料的化学式为: $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{0.8-x-y}\text{O}_2$, 其中, x 、 y 为摩尔数, $0.4 \leq x \leq 0.6$, $0.1 \leq y \leq 0.2$; 所述层状富锂锰基正极材料的橄榄石型结构 LiMPO_4 包覆层为 LiNiPO_4 , LiCoPO_4 , LiMnPO_4 , LiFePO_4 , LiCuPO_4 , LiAlPO_4 , LiMoPO_4 或 LiMgPO_4 , 并且控制橄榄石型结构 LiMPO_4 包覆层的质量

为层状富锂锰基正极材料质量的1~10%。

[28] 与现有技术相比，本发明具有如下优点与技术效果：

[29] 1、本发明的制备方法简单，成本低，环境友好，适用于大规模工业生产。

[30] 2、本发明通过利用橄榄石型结构 LiMPO_4 对层状富锂锰基正极材料进行表面修饰，可有效提高其循环稳定性、抑制材料在循环过程中产生压降。

[31] 附图说明

[32] 图1为实施例1制得的 LiFePO_4 表面修饰层状富锂锰基正极材料和纯相层状富锂锰基正极材料（表面修饰前）的XRD图谱。

[33] 图2为本发明实施例1制得的橄榄石型结构 LiFePO_4 表面修饰层状富锂锰基正极材料的SEM图。

[34] 图3为实施例1中用到的纯相层状富锂锰基正极材料（表面修饰前）的SEM图。

[35] 图4为实施例1制得的 LiFePO_4 包覆层状表面修饰锰基正极材料和纯相层状富锂锰基正极材料在0.5C电流密度下的放电循环曲线图。

[36] 图5为实施例1制得的 LiFePO_4 表面修饰层状富锂锰基正极材料在前100圈充放电循环过程中充放电曲线图。

[37] 图6实施例1制得的纯相层状富锂锰基正极材料制成在前100圈充放电循环过程中充分电曲线。

[38] 具体实施方式

[39] 下面以 LiFePO_4 包覆层状富锂锰基正极材料为具体实施例对本发明作进一步说明，但本发明并不局限于这些实施例。

[40] 实施例1

[41] 1. 按照层状富锂锰基正极材料化学式 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ 中所示Mn: Ni: Co = 0.54:0.13:0.13的摩尔比分别称取2mol硫酸锰、0.48mol硫酸钴和0.48mol硫酸镍溶解在去离子水中，配制成浓度为0.5mol/L的盐溶液。

[42] 2. 将5.92mol NaOH溶液和3mol氨水溶解在去离子水中配制成混合碱溶液，NaOH溶液浓度为2mol/L，氨水浓度为2mol/L。

[43] 3. 将上述混合碱溶液加入到反应釜中，其体积占反应釜容积30%，并且控制pH

值为9、温度为60°C。

[44] 4. 将上述配制好镍盐、钴盐和锰盐溶液通过蠕动泵分别匀速加入反应釜中，整个过程中控制pH值在9、温度为60°C。

[45] 5. 待镍盐、钴盐和锰盐溶液加入完，静置陈化12小后，将沉淀过滤、洗涤、烘干。

[46] 6. 将沉淀物与4.67mol碳酸锂混合均匀（沉淀物与锂盐的摩尔比为1：1.05），以1°C/min的升温速率升温到450°C预烧5小时后，以1°C/min的升温速率升温到750°C煅烧16小时，即可得到纯相层状富锂锰基正极材料。

[47] 7. 将0.101mol碳酸锂、0.101mol草酸亚铁、0.101mol磷酸二氢氨和0.101mol柠檬酸全部溶于去离子水中，加入所制备层状富锂锰基正极材料，在80°C下慢慢蒸干，形成凝胶。

[48] 8. 将所得凝胶在100°C下真空烘干，破碎，以1°C/min的升温速率升温到400°C煅烧6小时，即得到橄榄石型结构LiFePO₄表面修饰层状富锂锰基正极材料。

[49] 图1中的a为实施例1制得的LiFePO₄表面修饰层状富锂锰基正极材料的XRD图谱，图1中的b为实施例1中制得的纯相层状富锂锰基正极材料的XRD图谱。从图1可以看出，LiFePO₄表面修饰后层状富锂锰基正极材料与改性前的纯相层状富锂锰基正极材料基本一致，也就是说LiFePO₄包覆没有导致层状富锂锰基正极材料结构发生改变。实施例1所得的LiFePO₄表面修饰层状富锂锰基正极材料和层状富锂锰基正极材料(包覆改性前的)的SEM图如图2和图3所示。由图2和图3对比可以得知，纳米级LiFePO₄均匀地包覆在层状富锂锰基正极材料颗粒表面。

[50] 将实施例1制备的LiFePO₄表面修饰层状富锂锰基正极材料（或纯相层状富锂锰基正极材料）与导电炭黑super P、粘结剂PVDF按照8：1：1的质量比例混合后，加入0.4g N-甲基吡咯烷酮搅拌均匀后，将所得浆料涂在集流体铝箔上，在120°C干燥制得正极片，以金属锂片作为负极、聚丙烯为隔膜和LiPF₆为电解液，在充满氩气的手套箱中组装得到CR2032型纽扣实验电池。将所得实验电池在倍率为0.5C倍率下进行充放电测试，所得的循环曲线如图4所示。

[51] 图4中的A和B分别为实施例1制得的LiFePO₄表面修饰层状富锂锰基正极材料和纯相层状富锂锰基正极材料制成的在0.5C电流密度下的循环曲线。由图4A可知

，以实施例1制备的 LiFePO_4 表面修饰的层状富锂锰基正极材料的初始放电比容量为280mAh/g，经过100次循环后，其放电比容量为249.8mAh/g，循环保持率约为89.2%。由图4B可知，由实施例1制备的纯相层状富锂锰基正极材料制成的电池的初始放电比容量为208.3mAh/g，在经过100次循环后，其放电比容量为143.1mAh/g，循环保持率仅为68.7%。此外通过图5和图6可知 LiFePO_4 表面修饰的层状富锂锰基正极材料产生压降比较小，而纯相层状富锂锰基正极材料产生较大的压降。由以上结果可知，采用纳米 LiFePO_4 表面修饰层状富锂锰基正极材料结构稳定、比容量高、循环稳定性好，并且能够有效地抑制层状富锂锰基正极材料在充放电循环过程中产生的压降问题。

[52] 实施例2

[53] 1. 按照层状富锂锰基正极材料化学式中 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 中所示Mn: Ni: Co = 0.54:0.13:0.13的摩尔比分别称取3mol 硝酸锰、0.72mol硝酸钴和0.72mol硝酸镍溶解在去离子水中，配制成浓度为2mol/L的盐溶液；

[54] 2. 将2.65mol NaOH溶液和1.3mol氨水溶解在去离子水中配制成混合碱溶液，NaOH溶液浓度为10mol/L，氨水摩尔浓度为5mol/L。

[55] 3. 将上述混合碱溶液加入到反应釜中，其体积占反应釜容积50%，并且控制pH值为12、温度为80°C。

[56] 4. 将上述配制好镍盐、钴盐和锰盐溶液通过蠕动泵分别匀速加入反应釜中，整个过程中的pH值为12、温度为80°C。

[57] 5. 待镍盐、钴盐和锰盐加入完，静置陈化20小时后，然后将沉淀过滤，洗涤沉淀，烘干。

[58] 6. 将沉淀物与7mol氢氧化锂混合均匀（沉淀物与锂盐的摩尔比为1: 1.1），以5°C/min的升温速率升温到550°C预烧4小时，然后以5°C/min的升温速率升温到850°C煅烧13小时，即可得到纯相层状富锂锰基正极材料。

[59] 7. 将0.202mol碳酸锂、0.202mol硝酸亚铁、0.202mol磷酸二氢氨和1.01mol酒石酸全部溶于去离子水，然后加入所制备层状富锂锰基正极材，在100°C下慢慢蒸

干，形成凝胶。

[60] 8. 将所得凝胶在120°C下真空烘干，破碎，以5°C/min的升温速率升温到600°C煅烧4小时，即得到橄榄石型结构LiFePO₄表面修饰层状富锂锰基正极材料。

[61] 对实施例2所得的橄榄石型结构LiFePO₄表面修饰层状富锂锰基正极材料的制备及电化学性能分析：称取0.4g所得的LiFePO₄表面修饰层状富锂锰基正极材料，加入0.05g的乙炔黑作导电剂和0.05g的PVDF（HSV900）作粘结剂，充分研磨后，加入0.4g的NMP分散混合，调浆均匀后于铜箔上拉浆制片，烘干后在厌氧手套箱中以金属钠片为对电极，组装成CR2025扣式电池。在25°C下，以500mA/g在2-4.8V间进行100次充放电循环，采用纳米LiFePO₄表面修饰层状富锂锰基正极材料结构稳定、比容量高、循环稳定性好，并且能够有效地抑制层状富锂锰基正极材料在充放电循环过程中产生的压降问题，显示了优异的电化学性能。

[62] 实施例3

[63] 1. 按照层状富锂锰基正极材料化学式中Li_{1.2}Mn_{0.52}Ni_{0.14}Co_{0.14}O₂中所示Mn: Ni: Co = 0.54:0.13:0.13的摩尔比分别称取1.85mol醋酸锰、0.45mol醋酸钴和0.45mol醋酸镍溶解在去离子水中，配制成浓度为1.2mol/L的盐溶液；

[64] 2. 将4.15mol NaOH溶液和2.12mol氨水溶解在去离子水中配制成混合碱溶液，NaOH溶液浓度为6mol/L，氨水摩尔浓度为3.5mol/L。

[65] 3. 将上述混合碱溶液加入到反应釜中，其体积占反应釜容积40%，控制pH值为10、温度为70°C。

[66] 4. 将上述配制好的镍盐、钴盐和锰盐溶液通过蠕动泵分别匀速加入反应釜中，整个过程中的pH值为9.5、温度为75°C。

[67] 5. 镍盐、钴盐和锰盐加入完，静置陈化16小时后，将沉淀过滤，洗涤沉淀，烘干。

[68] 6. 将沉淀物与4.4 mol醋酸锂混合均匀（沉淀物与锂盐的摩尔比为1: 1.07），以3.5°C/min的升温速率升温到500°C预烧4小时，以3.5°C/min的升温速率升温到850°C煅烧13小时，即可得到纯相层状富锂锰基正极材料。

- [69] 7. 将0.141mol碳酸锂、0.141mol硫酸亚铁、0.141mol磷酸二氢氨和0.423mol酒石酸全部溶于去离子水，然后加入所制备层状富锂锰基正极材，在80°C下慢慢蒸干，形成凝胶。
- [70] 8. 将所得凝胶在110°C下真空烘干，破碎，以3.5°C/min的升温速率升温到500°C煅烧5小时，即可得到橄榄石型结构LiFePO₄表面修饰层状富锂锰基正极材料。
- [71] 对实施例3所得的橄榄石型结构LiFePO₄表面修饰层状富锂锰基正极材料的制备及电化学性能分析：称取0.4g所得的LiFePO₄表面修饰层状富锂锰基正极材料，加入0.05g的乙炔黑作导电剂和0.05g的PVDF（HSV900）作粘结剂，充分研磨后，加入0.4g的NMP分散混合，调浆均匀后于铜箔上拉浆制片，烘干后在厌氧手套箱中以金属钠片为对电极，组装成CR2025扣式电池。在25°C下，以500mA/g在2-4.8V间进行100次充放电循环，采用纳米LiFePO₄表面修饰层状富锂锰基正极材料结构稳定、比容量高、循环稳定性好，并且能够有效地抑制层状富锂锰基正极材料在充放电循环过程中产生的压降问题，显示了优异的电化学性能。
- [72] 实施例4
- [73] 1. 按照层状富锂锰基正极材料化学式中Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.1}Co_{0.1}O₂中所示Mn: Ni: Co = 0.6:0.1:0.1的摩尔比分别称取2mol硫酸锰、0.33mol硫酸钴和0.33mol硫酸镍溶解去离子水中，配制成浓度为1mol/L的盐溶液。
- [74] 2. 将7.15mol NaOH溶液和1.5mol氨水溶解在去离子水中配制成混合碱溶液，NaOH溶液浓度为3mol/L，氨水摩尔浓度为4mol/L。
- [75] 3. 将上述混合碱溶液加入到反应釜中，其体积占反应釜容积的35%，并且控制pH值为10，温度为65°C。
- [76] 4. 将上述配制好镍盐、钴盐和锰盐溶液通过蠕动泵分别匀速加入反应釜中，整个过程中的pH值在10、温度为65°C。
- [77] 5. 镍盐、钴盐和锰盐加入完，静置陈化16小时后，然后将沉淀过滤，洗涤沉淀，烘干。
- [78] 6. 将沉淀物与4.24mol碳酸锂研磨均匀（沉淀物与锂盐的摩尔比为1: 1.06），

并以1°C/min的升温速率升温到450°C预烧4.5小时，然后以1°C/min的升温速率升温到750°C煅烧11小时，即可得到纯相层状富锂锰基正极材料。

[79] 7. 将0.141mol碳酸锂、0.141mol草酸亚铁、0.141mol磷酸二氢氨和0.423mol酒石酸全部溶于去离子水，然后加入所制备层状富锂锰基正极材，在80°C下慢慢蒸干，形成凝胶。

[80] 8. 将所得凝胶在120°C下真空烘干，破碎，以5°C/min的升温速率升温到600°C煅烧4.5小时，即可得到橄榄石型结构 LiMPO_4 包覆层状富锂锰基正极材料。

[81] 对实施例4所得的橄榄石型结构 LiFePO_4 表面修饰层状富锂锰基正极材料的制备及电化学性能分析：称取0.4g所得的 LiFePO_4 表面修饰层状富锂锰基正极材料，加入0.05g的乙炔黑作导电剂和0.05g的PVDF（HSV900）作粘结剂，充分研磨后，加入0.4g的NMP分散混合，调浆均匀后于铜箔上拉浆制片，烘干后在厌氧手套箱中以金属钠片为对电极，组装成CR2025扣式电池。在25°C下，以500mA/g在2-4.8V间进行100次充放电循环，采用纳米 LiFePO_4 表面修饰层状富锂锰基正极材料结构稳定、比容量高、循环稳定性好，并且能够有效地抑制层状富锂锰基正极材料在充放电循环过程中产生的压降问题，显示了优异的电化学性能。

[82] 实施例5

[83] 1. 按照层状富锂锰基正极材料化学式中 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.48}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.16}\text{O}_2$ 中所示Mn: Ni: Co = 0.48:0.16:0.16的摩尔比分别称取3mol硝酸锰、1mol硝酸钴和1mol硝酸镍溶解去离子水中，配制成浓度为1mol/L的盐溶液。

[84] 2. 将6.65mol NaOH溶液和1.13mol氨水溶解在去离子水中配制成混合碱溶液，NaOH溶液浓度为3.5mol/L，氨水摩尔浓度为4.5mol/L。

[85] 3. 将上述混合碱溶液加入到反应釜中，占反应釜容积45%，并且控制pH值在11、温度为75°C。

[86] 4. 将上述配制好镍盐、钴盐和锰盐溶液通过蠕动泵分别匀速加入反应釜中，整个过程中的pH值在11、温度为75°C。

[87] 5. 待镍盐、钴盐和锰盐加入完，静置陈化11小时后，然后将沉淀过滤，洗涤沉淀，烘干。

- [88] 6. 将沉淀物与8.18mol氢氧化锂混合均匀（沉淀物与锂盐的摩尔比为1: 1.08），并以5°C/min的升温速率升温到550°C预烧6小时，然后在以1°C/min的升温速率升温到750°C煅烧11小时，即可得到纯相层状富锂锰基正极材料。
- [89] 7. 将0.202mol碳酸锂、0.202mol硫酸亚铁、0.202mol磷酸二氢氨和1.01mol酒石酸全部溶于去离子水，然后加入所制备层状富锂锰基正极材，在80°C下，慢慢蒸干，形成凝胶。
- [90] 8. 将所得凝胶在120°C下真空烘干，破碎，以5°C/min的升温速率升温到600°C煅烧4小时，即可得到橄榄石型结构 LiMPO_4 表面修饰层状富锂锰基正极材料。
- [91] 对实施例5所得的橄榄石型结构 LiFePO_4 表面修饰层状富锂锰基正极材料的制备及电化学性能分析：称取0.4g所得的 LiFePO_4 表面修饰层状富锂锰基正极材料，加入0.05g的乙炔黑作导电剂和0.05g的PVDF（HSV900）作粘结剂，充分研磨后，加入0.4g的NMP分散混合，调浆均匀后于铜箔上拉浆制片，烘干后在厌氧手套箱中以金属钠片为对电极，组装成CR2025扣式电池。在25°C下，以500mA/g在2-4.8V间进行100次充放电循环，采用纳米 LiFePO_4 表面修饰层状富锂锰基正极材料结构稳定、比容量高、循环稳定性好，并且能够有效地抑制层状富锂锰基正极材料在充放电循环过程中产生的压降问题，显示了优异的电化学性能。

权利要求书

[权利要求 1]

一种橄榄石型结构 LiMPO_4 表面修饰层状富锂锰基正极材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

1) 称取镍盐、钴盐和锰盐分别溶解在去离子水中，配制成浓度均为 $0.5\text{-}2\text{mol/L}$ 的盐溶液；所述镍盐、钴盐和锰盐是按照化学式 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{0.8-x-y}\text{O}_2$ 中Ni、Co和Mn元素的摩尔比称取，其中， $0.4 \leq x \leq 0.6$ ， $0.1 \leq y \leq 0.2$ ；

2) 将碱和氨水溶解在去离子水中配制成混合碱溶液；其中，碱的浓度为 $2\text{-}10\text{mol/L}$ ，氨水的摩尔浓度为 $2\text{-}5\text{mol/L}$ ；

3) 将步骤2) 所得混合碱溶液加入到反应釜中，混合碱溶液的体积占反应釜容积 $30\%\text{-}50\%$ ，并且控制pH值在 $9\text{-}12$ 之间、温度在 $60\text{-}80^\circ\text{C}$ 之间；

4) 将步骤1) 配制好的镍盐、钴盐和锰盐溶液通过蠕动泵分别匀速加入反应釜中，整个过程中的pH值在 $9\text{-}12$ 之间、温度在 $60\text{-}80^\circ\text{C}$ 之间；

5) 镍盐、钴盐和锰盐溶液加入完，静置陈化 $12\text{-}20$ 小时后，然后将沉淀过滤，洗涤沉淀，烘干；

6)

将沉淀物与锂盐均匀混合，并在 $450\text{-}550^\circ\text{C}$ 预烧 $3\text{-}5$ 小时，然后在 $750\text{-}950^\circ\text{C}$ 煅烧 $10\text{-}16$ 小时，即得到纯相层状富锂锰基正极材料；所述沉淀物与锂盐的摩尔比为 $1: (1.05\text{-}1.1)$ ；

7) 将锂源、过渡金属源、磷源、添加剂按照摩尔比 $1: 1: 1: (1\text{-}5)$ 全部溶于去离子水中，然后加入步骤6) 所得的纯相层状富锂锰基正极材料，在 $80\text{-}100^\circ\text{C}$ 下蒸干，形成凝胶；

8)

将步骤7) 所得凝胶在 $100\text{-}120^\circ\text{C}$ 下真空烘干，破碎，在 $400^\circ\text{C}\text{-}600^\circ\text{C}$ 预烧 $4\text{-}6$ 小时，即得到橄榄石型结构 LiMPO_4 表面修饰层状富锂锰基正极材料。

- [权利要求 2] 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，步骤1)中，所述的镍盐为硫酸镍、硝酸镍和醋酸镍中的一种或几种；钴盐为硫酸钴、硝酸钴和醋酸钴中的一种或几种；锰盐为硫酸锰、硝酸锰和醋酸锰中的一种或几种。
- [权利要求 3] 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，步骤2)所述的碱为氢氧化钠溶液和氢氧化钾溶液中的一种或两种，并且浓度为2-5mol/L；氢氧化钠与氨水的摩尔比为2: 1。
- [权利要求 4] 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，步骤6)所述的锂盐为氢氧化锂、碳酸锂和醋酸锂中的一种或几种。
- [权利要求 5] 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，步骤6)中是以1-5°C/min的升温速率升温到450-550°C，保温3-5小时，然后再以1-5°C/min的升温速率升温到750-950°C，保温10-16小时。
- [权利要求 6] 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，步骤7)所述的锂源为氢氧化锂、磷酸二氢锂和碳酸锂中的一种或几种。
- [权利要求 7] 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，步骤7)所述的过渡金属源为硫酸亚铁、硝酸亚铁、草酸亚铁和醋酸亚铁中的一种或几种。
- [权利要求 8] 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，步骤7)中所述的磷源为磷酸二氢氨、磷酸氢氨和磷酸中的一种或几种；所述的添加剂为柠檬酸、酒石酸、葡萄糖和蔗糖中的一种或几种，并且控制添加剂的用量为过渡金属源质量的20~50%。
- [权利要求 9] 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，步骤8)中是以1-5°C/min的升温速率升温到400-600°C，保温4-6小时。
- [权利要求 10] 由权利要求1-9任一项所述的制备方法制得的一种橄榄石型结构 LiMPO_4 表面修饰层状富锂锰基正极材料，其特征在于，所述层状富锂锰基正极材料的化学式为： $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{0.8-x-y}\text{O}_2$ ，其中，x、y为摩尔数， $0.4 \leq x \leq 0.6$ ， $0.1 \leq y \leq 0.2$ ；所述层状富锂锰基正极材料的橄榄石型结构 LiMPO_4 包覆层为 LiNiPO_4 ， LiCoPO_4 ， LiMnPO_4

, LiFePO_4 , LiCuPO_4 , LiAlPO_4 , LiMoPO_4 或 LiMgPO_4 , 并且控制橄榄石型结构 LiMPO_4 包覆层的质量为层状富锂锰基正极材料质量的1~10%。

说明书附图

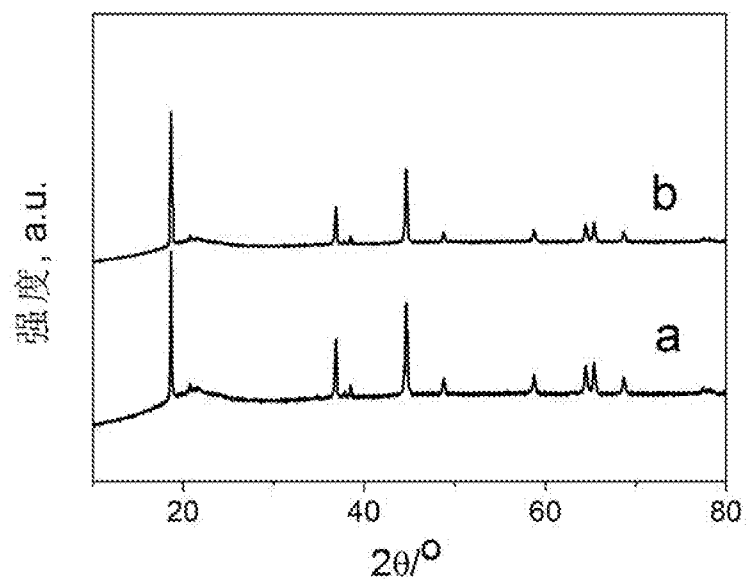


图 1

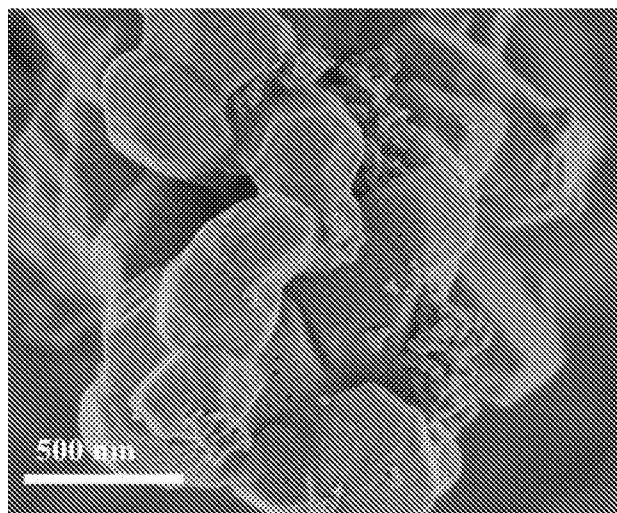


图 2

说明书附图

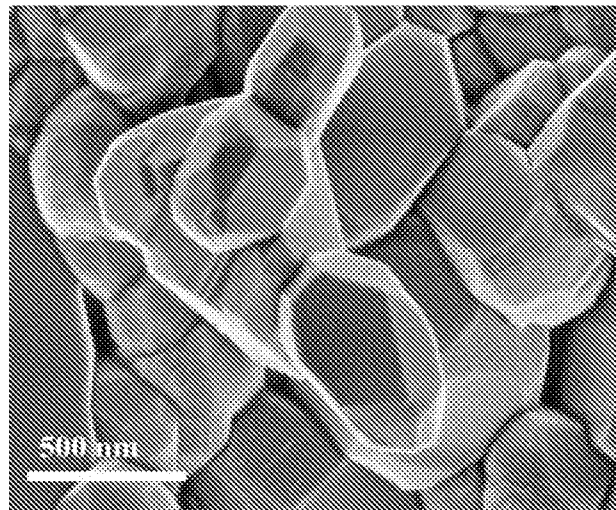


图 3

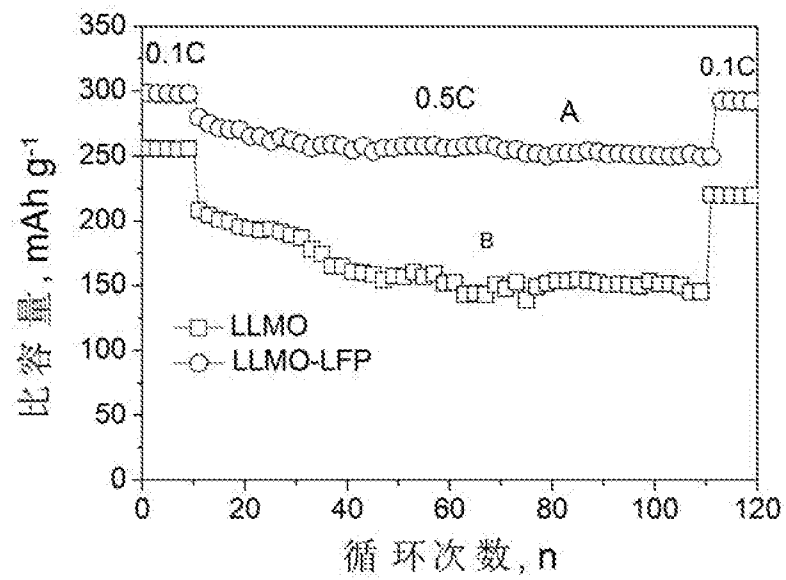


图 4

说明书附图

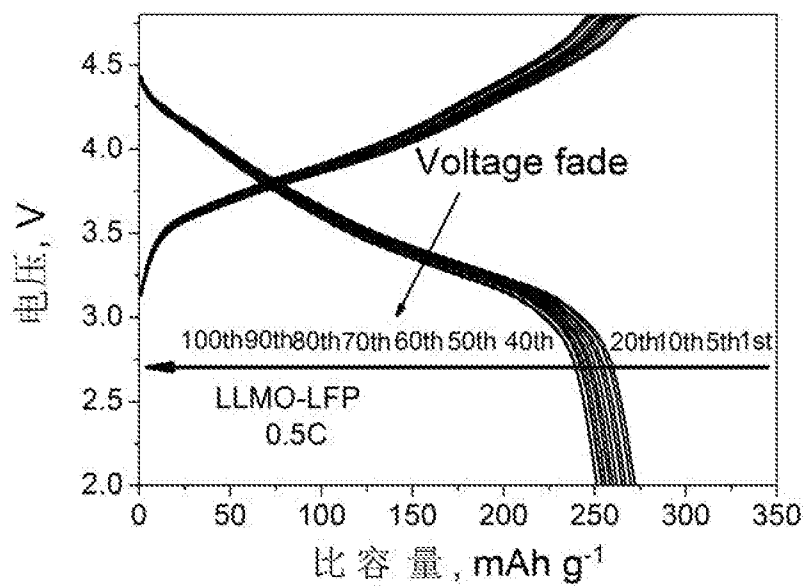


图 5

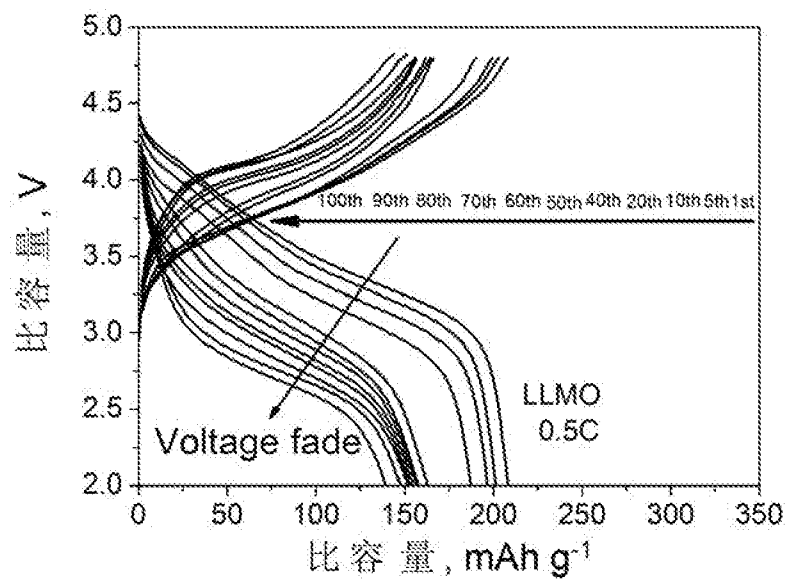


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/109096

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/505 (2010.01) i; H01M 4/58 (2010.01) i; H01M 10/0525 (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; DWPI; CNTXT; CNKI: rich-lithium, core, shell, lithium iron phosphate, alkali, ammonium hydroxide, pH, lithium, rich, modif+, coat+, surface, dop???, LiFePO, olivine, Fe, iron, ferrous, ferric, phosphate, PO

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 105742622 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 06 July 2016 (06.07.2016), claims 1-10	1-10
A	CN 103035906 A (NANKAI UNIVERSITY), 10 April 2013 (10.04.2013), the whole document	1-10
A	CN 103682304 A (HUAWEI TECHNOLOGIES CO., LTD.), 26 March 2014 (26.03.2014), the whole document	1-10
A	CN 105304855 A (GM GLOBAL TECHNOLOGY OPERATIONS LLC), 03 February 2016 (03.02.2016), 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 14 February 2017 (14.02.2017)	Date of mailing of the international search report 02 March 2017 (02.03.2017)
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 ZHANG, Jian Telephone No.: (86-10) 62411618

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2016/109096

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105742622 A	06 July 2016	None	
CN 103035906 A	10 April 2013	CN 103035906 B	15 April 2015
CN 103682304 A	26 March 2014	US 2014099540 A1	10 April 2014
		EP 2736104 A1	28 May 2014
		WO 2014040410 A1	20 March 2014
CN 105304855 A	03 February 2016	US 9437863 B2	06 September 2016
		US 2014255603 A1	11 September 2014

A. 主题的分类 H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/58(2010.01)i; H01M 10/0525(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; DWPI; CNTXT; CNKI: 富锂, 表面, 包覆, 核, 壳, 橄榄石, 磷酸铁锂, 磷酸锂铁, 磷酸亚铁锂, 碱, 氨水, pH, lithium, rich, modif+, coat+, surface, dop???, LiFePO ₄ , olivine, Fe, iron, ferrous, ferric, phosphate, PO		
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 105742622 A (华南理工大学) 2016年 7月 6日 (2016 - 07 - 06) 权利要求1-10	1-10
A	CN 103035906 A (南开大学) 2013年 4月 10日 (2013 - 04 - 10) 全文	1-10
A	CN 103682304 A (华为技术有限公司) 2014年 3月 26日 (2014 - 03 - 26) 全文	1-10
A	CN 105304855 A (通用汽车环球科技运作有限责任公司) 2016年 2月 3日 (2016 - 02 - 03) 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 2017年 2月 14日		国际检索报告邮寄日期 2017年 3月 2日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		受权官员 张健 电话号码 (86-10)62411618

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/109096

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	105742622	A	2016年 7月 6日	无			
CN	103035906	A	2013年 4月 10日	CN	103035906	B	2015年 4月 15日
CN	103682304	A	2014年 3月 26日	US	2014099540	A1	2014年 4月 10日
				EP	2736104	A1	2014年 5月 28日
				WO	2014040410	A1	2014年 3月 20日
CN	105304855	A	2016年 2月 3日	US	9437863	B2	2016年 9月 6日
				US	2014255603	A1	2014年 9月 11日