



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106910887 B

(45)授权公告日 2020.05.26

(21)申请号 201510970962.4

(22)申请日 2015.12.22

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 106910887 A

(43)申请公布日 2017.06.30

(73)专利权人 国联汽车动力电池研究院有限责  
任公司

地址 101407 北京市怀柔区雁栖经济开发  
区雁栖路3号1栋201室

专利权人 北京有色金属研究总院

(72)发明人 高敏 庄卫东 王振尧 尹艳萍  
卢世刚 张超

(74)专利代理机构 北京北新智诚知识产权代理  
有限公司 11100

代理人 刘秀青 熊国裕

(51)Int.Cl.

H01M 4/505(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

(56)对比文件

CN 102219262 A,2011.10.19,

CN 102219262 A,2011.10.19,

CN 104966831 A,2015.10.07,

CN 1366363 A,2002.08.28,

CN 103943863 A,2014.07.23,

CN 104218235 A,2014.12.17,

CN 103825016 A,2014.05.28,

审查员 井二宝

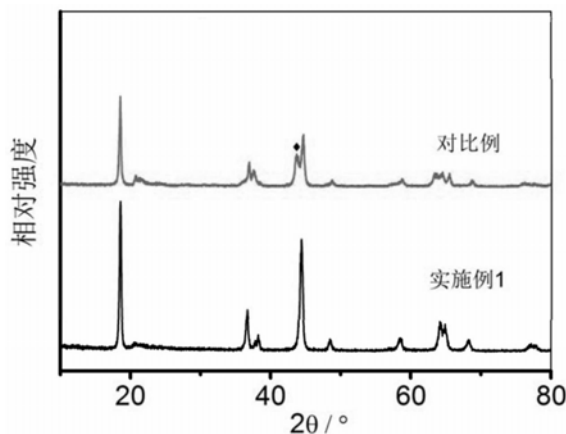
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

一种富锂锰基正极材料、其制备方法及包含  
该正极材料的锂离子电池

(57)摘要

本发明公开一种富锂锰基正极材料、其制备  
方法及包含该正极材料的锂离子电池。该富锂锰  
基正极材料的化学式为 $Li_{1+x}Mn_yM_zA_wO_r$ ,其中M为  
Ni、Co、Al、Mg、Ti、Fe、Cu、Cr、Mo、Zr、Ru和Sn中的  
至少一种,A为S、P、B和F中的至少一种,且 $0 < x \leq 1$ ,  
 $0 < y \leq 1$ , $0 \leq z < 1$ , $0 \leq w \leq 0.2$ , $1.8 \leq r \leq 3$ ;该  
富锂锰基正极材料采用草酸盐共沉淀-喷雾干  
燥-高温焙烧的方法制得。本发明克服了草酸盐  
共沉淀法所制备材料团聚现象,所制备材料粒径  
可控,达到工程化指标要求,并且可以实现过渡  
金属离子在原子级别混合均匀;所制备的富锂锰  
基正极材料粒径 $3-25 \mu m$ ,同时兼备良好的倍率  
性能和循环性能,并且制备工艺简单、成本低、应  
用前景广。



1. 一种富锂锰基正极材料的制备方法,其特征在于,该富锂锰基正极材料的化学式为 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_y\text{M}_z\text{A}_w\text{O}_r$ ,其中M为Ni、Co、Al、Mg、Ti、Fe、Cu、Cr、Mo、Zr、Ru和Sn中的至少一种,A为S、P、B和F中的至少一种,且 $0 < x \leq 1, 0 < y \leq 1, 0 \leq z < 1, 0 \leq w \leq 0.2, 1.8 \leq r \leq 3$ ;该富锂锰基正极材料采用草酸盐共沉淀-喷雾干燥-高温焙烧的方法制得,该方法至少包括如下步骤:

(1) 按化学式的摩尔比称取相应的原料,将含锰源和M源的溶液与含草酸根离子的溶液进行混合共沉淀,并控制混合条件,得到前驱体浆料,所述含草酸根离子的溶液为草酸铵溶液;

(2) 将步骤(1)所得前驱体浆料进行喷雾干燥,得到前驱体粉体,对所得前驱体粉体进行低温热处理,该低温热处理的条件为:在 $100-300^\circ\text{C}$ 保温 $1-20\text{h}$ ,再升温至 $300-500^\circ\text{C}$ 保温 $1-20\text{h}$ ;

(3) 将步骤(2)所得前驱体粉体、锂源和A源混合,并将混合物高温焙烧得到富锂锰基正极材料。

2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述锰源为醋酸锰或硝酸锰中的至少一种;所述M源为M的醋酸盐或硝酸盐中的至少一种;所述锂源为碳酸锂、氢氧化锂、硝酸锂、醋酸锂和氟化锂中的至少一种;所述A源为A的铵盐或锂盐中的至少一种。

3. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中添加氨水溶液进行共沉淀。

4. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中控制的混合条件为:搅拌速度为 $50-1200\text{rpm}$ ,反应温度为室温至 $85^\circ\text{C}$ ,反应时间 $\geq 4\text{h}$ 。

5. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述含草酸根离子的溶液的浓度为 $0.1-1.5\text{ mol/L}$ ;锰源和M源的溶液中锰和M离子的总浓度为 $0.1-1.5\text{ mol/L}$ 。

6. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述前驱体浆料的固含量为 $10\text{g/L}-300\text{g/L}$ ,喷雾干燥时的进风温度为 $150^\circ\text{C}-280^\circ\text{C}$ 。

7. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中混合物高温焙烧条件为:焙烧温度为 $700-1000^\circ\text{C}$ ,保温时间为 $5-30\text{h}$ 。

8. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述富锂锰基正极材料的二次颗粒为类球形或球形。

9. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述富锂锰基正极材料的微观结构为 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 和 $\text{LiMO}_2$ 层状复合结构,其中,M为Ni、Co、Al、Mg、Ti、Fe、Cu、Cr、Mo、Zr、Ru和Sn中的至少一种。

10. 一种锂离子电池,其特征在于,包含权利要求1-9中任一项所述的制备方法制得的富锂锰基正极材料、负极以及介于正负极之间的隔离物质。

11. 根据权利要求10所述的电池,其特征在于,所述隔离物质含有隔膜和液体电解液或凝胶聚合物电解质或全固体电解质。

## 一种富锂锰基正极材料、其制备方法及包含该正极材料的锂离子电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种富锂锰基正极材料、其制备方法及包含该正极材料的锂离子电池,属于锂离子电池正极材料及其制备领域。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池作为一种新型高能绿色电池,被广泛的应用于笔记本电脑、移动电话等便携式电子产品上,并向大中型储能设备和新能源电动车等领域拓展,这对锂离子电池能量密度、循环寿命、成本以及安全性等提出了更高的要求。正极材料是锂离子电池的重要组成部分,占整个电池总成本的30%-40%左右。因此,提高正极材料的性能和降低其成本对于锂离子电池的发展极为关键。其中,富锂锰基正极材料 $\text{Li}_{1+x}(\text{MnM})_{1-x}\text{O}_2$  ( $\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe}\dots\dots, 0 < x \leq 1/3$ ) 以其高的放电比容量(大于 $250\text{mAhg}^{-1}$ )被认为是目前高能量密度电池的候选正极材料之一。

[0003] 目前已经开发出很多制备富锂锰基正极材料的方法,如水热法、固相法、共沉淀法等。水热法易合成纳米颗粒的活性材料,缩短锂离子扩散路径来提高材料的化学性能(Adv.Mater.22(2010)4364-4367),但制备工艺繁琐,造成工程操作不便且材料的体积能量密度下降。固相法制备富锂锰基正极材料时容易出现过渡金属混合不均匀,所需温度较高,且产物形貌不容易控制,不利于通过合成来控制产物电化学性能(Electrochimica Acta, 91, 2013, 214-218)。其中,共沉淀法制备富锂锰基正极材料已经普遍采用。专利CN 102544475 B和CN 102627332 B提出了利用草酸盐共沉淀的方法制备富锂材料,避免了氢氧化物体系中共沉淀过程操作重复性差、氢氧化锰(+2价)在空气中迅速氧化所带来的产物性能波动的问题,但是草酸盐共沉淀所制备的材料在干燥过程中容易出现团聚板结的现象,使得材料形貌和粒径无法控制,不利于工程化制作加工(Journal of The Electrochemical Society, 160(5)(2013)A3108-A3112)。此外,草酸盐共沉淀法所制备材料的过程中,都需要对制得的前驱体洗涤工艺,目的是除出 $\text{Na}^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 等杂质离子。但是,伴随洗涤过渡金属离子发生不同程度的流失,造成原材料浪费,最为严重的是导致过渡金属离子的比例偏离了化学计量,从而无法对过渡金属离子的组分和最终合成产物的相组成进行控制。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种富锂锰基正极材料,通过改进工艺过程,解决材料形貌、粒度和精确化学组分不可控的问题。

[0005] 本发明的另一目的在于提供一种所述富锂锰基正极材料的制备方法,该制备方法流程简单,能够实现富锂锰基正极材料形貌、粒度和精确化学组分可控。

[0006] 本发明的再一个目的在于提供包含所述富锂锰基正极材料的锂离子电池。

[0007] 为实现上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0008] 一种富锂锰基正极材料,该富锂锰基正极材料的化学式为 $Li_{1+x}Mn_yM_zA_wO_r$ ,其中M为Ni、Co、Al、Mg、Ti、Fe、Cu、Cr、Mo、Zr、Ru和Sn中的至少一种,A为S、P、B和F中的至少一种,且 $0 < x \leq 1, 0 < y \leq 1, 0 \leq z < 1, 0 \leq w \leq 0.2, 1.8 \leq r \leq 3$ ;该富锂锰基正极材料采用草酸盐共沉淀-喷雾干燥-高温焙烧的方法制得。

[0009] 所述富锂正极材料的微观结构为 $Li_2MnO_3$ 和 $LiMO_2$ 层状复合结构,其中,M为Ni、Co、Al、Mg、Ti、Fe、Cu、Cr、Mo、Zr、Ru和Sn中的至少一种。

[0010] 一种所述富锂锰基正极材料的制备方法,至少包括如下步骤:

[0011] (1) 按化学式的摩尔比称取相应的原料,将含锰源和M源的溶液与含草酸根离子的溶液进行混合共沉淀,并控制混合条件,得到前驱体浆料;

[0012] (2) 将步骤(1)所得前驱体浆料进行喷雾干燥,得到前驱体粉体;

[0013] (3) 将步骤(2)所得前驱体粉体、锂源和A源混合,并将混合物高温焙烧得到富锂锰基正极材料。

[0014] 其中,所述锰源为醋酸锰和/或硝酸锰;所述M源为M的醋酸盐或硝酸盐中的至少一种;所述含草酸根离子的溶液为草酸溶液、草酸与氨水的混合溶液、草酸铵溶液或草酸铵与氨水的混合溶液中的至少一种;所述锂源为碳酸锂、氢氧化锂、硝酸锂、醋酸锂和氟化锂中的至少一种;所述A源为A的铵盐或锂盐中的至少一种。

[0015] 在所述步骤(1)中,添加氨水溶液进行共沉淀;所控制的混合条件为:搅拌速度为50-1200rpm,反应温度为室温至 $85^\circ\text{C}$ ,反应时间 $\geq 4\text{h}$ 。

[0016] 所述含草酸根离子的溶液的浓度为0.1-1.5mol/L;锰源和M源的溶液中锰和M离子的总浓度为0.1-1.5mol/L。

[0017] 所述前驱体浆料的固含量为10g/L-300g/L,喷雾干燥时的进风温度为 $150^\circ\text{C}$ - $280^\circ\text{C}$ ;喷雾干燥过程中所排出的气体冷凝得到的醋酸铵类或硝酸铵类物质可回收利用。

[0018] 在步骤(2)与步骤(3)之间进一步包括对所得前驱体粉体进行低温热处理的步骤。该低温热处理的条件为:在 $100-300^\circ\text{C}$ 保温1-20h,再升温至 $300-500^\circ\text{C}$ 保温1-20h。

[0019] 所述步骤(3)中混合物高温焙烧条件为:焙烧温度为 $700-1000^\circ\text{C}$ ,保温时间为5-30h。

[0020] 一种锂离子电池,包含所述的富锂锰基正极材料、负极以及介于正负极之间的隔离物质。其中,所述隔离物质含有隔膜和液体电解液或凝胶聚合物电解质或全固体电解质。

[0021] 本发明的有益效果是:

[0022] (1) 本发明采用草酸盐共沉淀制备前驱体,反应物在液相中反应,实现了在原子或分子水平上的混合;同时,采用喷雾干燥的方法克服了草酸盐共沉淀法所制备材料团聚现象,尤其是干燥后材料出现板结的问题,实现了二次颗粒球形化,粒径可控为 $3-25\mu\text{m}$ ,具有较好的流动性,达到工程化使用要求。

[0023] (2) 共沉淀方法无法精确控制前驱体中过渡金属离子量,配锂焙烧后的材料极易出现镍氧化物或锰氧化物等杂质相,更无法实现富锂锰基材料晶体结构的控制合成,造成材料电化学性能降低。本发明提出的富锂锰基材料的制备方法,采用喷雾干燥工艺消除了共沉淀由于洗涤造成的成分损失,并节约了大量的洗涤用水。反应体系中除 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 之外未引入其他杂质离子,使得沉淀反应有效进行的同时,利用 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 或 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 在热处理过程会分解,处理后体系中不会留下杂质;因此,制备工艺中沉淀产物不需洗涤,镍锰

钴不流失,实现材料的化学组成和晶体结构精确控制。

[0024] (3) 本发明简化了草酸盐共沉淀法制备富锂锰基材料浆料的工艺流程,提高了效率和可操作性。专利文献CN 102730761 A提到草酸盐共沉淀过程中pH须调节在6.5-8.0之间。本发明在不断优化草酸盐共沉淀反应机理的试验基础上,简化工艺过程,无须调节pH,通过控制氨水滴加速度即可合成所需要的浆料,有效的提高反应效率。

[0025] (4) 本发明结合制备工艺同时对材料颗粒微观形貌优化和晶体结构的改善,提高其循环稳定性,达到高能量型锂离子电池对正极活性材料的电化学性能和工程技术指标的要求。

### 附图说明

[0026] 图1为实施例1和对比例制备的富锂锰基正极材料的XRD衍射图谱。

[0027] 图2为实施例1制备的富锂锰基正极材料的扫描电镜图。

[0028] 图3为对比例制备的富锂锰基正极材料的扫描电镜图。

[0029] 图4为实施例1和对比例制备的富锂锰基正极材料的首次充放电曲线。

[0030] 图5为实施例1和对比例制备的富锂锰基正极材料的循环性能图。

### 具体实施方式

[0031] 以下结合附图和实施例对本发明做进一步详细描述,但发明的实施方式不仅限于此。

[0032] 实施例1

[0033] (1) 按分子式 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.11}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ 中的过渡金属的摩尔比将醋酸铝、醋酸镍、醋酸钴与醋酸锰配置成总过渡金属离子浓度为 $1.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合溶液,其中,Al:Co:Ni:Mn=0.025:0.140:0.165:0.67;配置为 $1.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的草酸溶液,配置 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液,三种溶液以一定的流量同时滴入不断搅拌的反应器中;控制反应条件:温度为 $60^\circ\text{C}$ ,搅拌速度为1200rpm,共沉淀反应时间10h;

[0034] (2) 将所得浆料固体浓度调节至 $150\text{g}/\text{L}$ ,在 $160^\circ\text{C}$ 进行喷雾干燥,得到前驱体 $\text{Ni}_{0.165}\text{Co}_{0.140}\text{Al}_{0.025}\text{Mn}_{0.67}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;

[0035] (3) 将上述草酸盐前驱体粉体在 $320^\circ\text{C}$ 保温4小时,再升温至 $500^\circ\text{C}$ 保温3小时,得到氧化物前驱体;

[0036] (4) 按摩尔比例 $\text{Li}:(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Co}+\text{Al})=1.5:1$ ,将 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与以上氧化物前驱体进行混料得到混合物,置于炉中在 $950^\circ\text{C}$ 保温15h,随炉冷却到室温,即得富锂锰基正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.11}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ ;

[0037] (5) 将目标产物 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.11}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ 正极材料与导电剂乙炔黑、粘结剂PVDF(聚偏氟乙烯)按照质量比为8:1:1混合均匀,然后用NMP(N-甲基-吡咯烷酮)混合成一定粘度的浆料,将浆料均匀涂覆在Al箔上,在 $100^\circ\text{C}$ 干燥2h,冲成直径为14mm的电极片,滚压后进行真空 $80^\circ\text{C}$ 干燥10h。将该电极片移至手套箱中,作为正极片,再以金属锂片为负极,Celgard 2400膜为隔膜, $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}+\text{DMC}$ (体积比1:1:1)为电解液,在手套箱(德国M.Braun公司, $\text{O}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 质量分数均小于0.1ppm)中组装2032扣式电池,所组装的电池在CT2001蓝电测试仪上进行充放电测试(中国武汉金诺有限公司),温度 $25^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ 。

[0038] 该目标产物和前驱体的X衍射射线分析图如图1所示,从图1以看出,该产物的主衍射峰都可标定为 $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ 结构(空间群为 $R\bar{3}m$ ),表明该富锂材料主要为 $\text{LiMO}_2$ 层状结构;其中, $2\theta = 20 \sim 25^\circ$ 处的衍射峰是由过渡金属离子层中 $\text{Li}^+$ 和过渡金属离子 $\text{Mn}^{4+}$ 的超晶格排列引起的,该超晶格结构表明该富锂材料中存在 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 结构微区。该目标产物的扫描电镜SEM图,如图2所示,可以看出,所得到的产物的二次颗粒大小为3-12 $\mu\text{m}$ 左右的球形颗粒。

[0039] 电化学测试表明,在0.1C、2.0-4.8V电压范围内首次充电、放电比容量分别为322.2和275.8mAh/g,首次充放电效率为85.6%,如图4所示;在2.0C、2.5-4.7V条件下首次放电比容量为214.5mAh/g,100次循环后放电比容量为201.6mAh/g,容量保持率为95%,如图5所示。

[0040] 实施例2

[0041] (1) 按分子式 $\text{Li}_{1.16}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}\text{F}_{0.02}\text{O}_{1.98}$ 中的过渡金属的摩尔比将乙酸镍、乙酸钴与乙酸锰配置成总过渡金属离子浓度为 $1.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合溶液,其中, $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn} = 0.2:0.1:0.7$ ;配置为 $1.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_4\text{HC}_2\text{H}_4$ 溶液,配置 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液;将上述三种溶液以一定的流量同时滴入不断搅拌的反应器中,控制反应条件:反应温度为 $80^\circ\text{C}$ ,搅拌速度为800rpm,反应时间10h;

[0042] (2) 将所得浆料固体浓度调节至250g/L,在 $170^\circ\text{C}$ 进行喷雾干燥,得到前驱体 $\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.7}\text{C}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;

[0043] (3) 将上述前驱体粉体在 $200^\circ\text{C}$ 保温4小时,再升温至 $400^\circ\text{C}$ 保温3小时,得到氧化物前驱体;

[0044] (4) 按摩尔比例 $\text{Li}:(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Co}) = 1.45:1$ ,将 $\text{LiNO}_3:\text{LiF} = 49:1$ 与上述氧化物前驱体混料得到混合物,将该混合物在 $400^\circ\text{C}$ 中保温30h,然后随炉冷却到室温,再置于炉中在 $800^\circ\text{C}$ 保温25h,随炉冷却到室温,即得富锂锰基正极材料 $\text{Li}_{1.16}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}\text{F}_{0.02}\text{O}_{1.98}$ ,二次颗粒粒径为3-8 $\mu\text{m}$ ;

[0045] (5) 同实施例1的步骤(5)。

[0046] 电化学测试表明,在0.1C、2.0-4.8V电压范围内首次放电比容量为258.2mAh/g,在2.0C、2.5-4.7V条件下首次放电比容量为220.1mAh/g,100次循环后放电比容量为208.7mAh/g,容量保持率为94.8%。

[0047] 实施例3

[0048] (1) 按分子式 $\text{Li}_{1.167}\text{Mn}_{0.533}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 中的过渡金属的摩尔比将醋酸镍、醋酸钴与醋酸锰配置成总过渡金属离子浓度为 $1.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合溶液,其中, $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn} = 0.24:0.12:0.64$ ,配置为 $1.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{H}_4$ 溶液,配置 $4\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液;将上述三种溶液以一定的流量同时滴入不断搅拌的反应器中,控制反应条件:反应温度为 $30^\circ\text{C}$ ,搅拌速度为400rpm,反应时间4h;

[0049] (2) 将所得浆料固体浓度调节至300g/L,在 $180^\circ\text{C}$ 进行喷雾干燥,得到前驱体 $\text{Ni}_{0.24}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.64}\text{C}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;

[0050] (3) 将上述前驱体粉体在 $150^\circ\text{C}$ 保温4小时,再升温至 $450^\circ\text{C}$ 保温3小时,得到氧化物前驱体;

[0051] (4) 按摩尔比例 $\text{Li}:(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Co}) = 1.4:1$ ,将醋酸锂与上述氧化物前驱体混料得到混合物,将该混合物在 $300^\circ\text{C}$ 中保温30h,然后随炉冷却到室温,再置于炉中在 $700^\circ\text{C}$ 保温5h,

随炉冷却到室温,即得富锂锰基正极材料 $\text{Li}_{1.167}\text{Mn}_{0.533}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ ,粒径分布为3-5 $\mu\text{m}$ ;

[0052] (5) 同实施例1的步骤(5)。

[0053] 电化学测试表明,在0.1C、2.0-4.8V电压范围内首次放电比容量为268.2mAh/g,在2.0C、2.5-4.7V条件下首次放电比容量为225.2mAh/g,100次循环后放电比容量为191.5mAh/g,容量保持率为85%。

[0054] 实施例4

[0055] (1) 按分子式 $\text{Li}_{1.12}\text{Mn}_{0.58}\text{Ni}_{0.24}\text{Mg}_{0.01}\text{P}_{0.01}\text{O}_{1.99}$ 中的过渡金属的摩尔比将醋酸镍、醋酸锰、醋酸镁配置成总过渡金属离子浓度为 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的混合溶液,其中, $\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Mg}=0.288:0.7:0.012$ ,配置为 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的草酸溶液,配置 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液;将上述三种溶液以一定的流量同时滴入不断搅拌的反应器中,控制反应条件:反应温度为 $30^\circ\text{C}$ ,搅拌速度为100rpm;

[0056] (2) 将所得浆料固体浓度调节至150g/L,在 $180^\circ\text{C}$ 进行喷雾干燥,得到前驱体 $\text{Mn}_{0.700}\text{Ni}_{0.288}\text{Mg}_{0.012}\text{C}_2\text{H}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;

[0057] (3) 将上述前驱体粉体在 $200^\circ\text{C}$ 保温1小时,再升温至 $450^\circ\text{C}$ 保温6小时,得到氧化物前驱体;

[0058] (4) 按摩尔比例 $\text{Li}:(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Mg}):\text{P}=1.35:1:0.077$ ,将氢氧化锂、上述氧化物前驱体、磷酸氢铵混料得到混合物,将该混合物在 $600^\circ\text{C}$ 中保温5h,然后随炉冷却到室温,再置于炉中在 $700^\circ\text{C}$ 保温8h,随炉冷却到室温,即得富锂锰基正极材料 $\text{Li}_{1.12}\text{Mn}_{0.58}\text{Ni}_{0.24}\text{Mg}_{0.01}\text{P}_{0.01}\text{O}_{1.99}$ ,粒径分布为10-15 $\mu\text{m}$ ;

[0059] (5) 同实施例1的步骤(5)。

[0060] 电化学测试表明,在0.1C、2.0-4.8V电压范围内首次放电比容量为238.2mAh/g,在2.0C、2.5-4.7V条件下首次放电比容量为187.3mAh/g,100次循环后放电比容量为168.3mAh/g,容量保持率为90%。

[0061] 实施例5

[0062] (1) 按分子式 $\text{Li}_{1.13}\text{Ni}_{0.30}\text{Mn}_{0.57}\text{O}_2$ 中的过渡金属的摩尔比将硝酸镍、硝酸锰配置成总过渡金属离子浓度为 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的混合溶液,其中, $\text{Ni}:\text{Mn}=0.35:0.65$ ;配置为 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的草酸溶液,配置 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液;将上述三种溶液以一定的流量同时滴入不断搅拌的反应器中,控制反应条件:反应温度为 $30^\circ\text{C}$ ,搅拌速度为600rpm;

[0063] (2) 将所得浆料固体浓度调节至20g/L,在 $220^\circ\text{C}$ 进行喷雾干燥,得到前驱体 $\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{C}_2\text{H}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;

[0064] (3) 按摩尔比例 $\text{Li}:(\text{Ni}+\text{Mn})=1.30:1$ ,将上述前驱体、碳酸锂混料得到混合物置于炉中在 $800^\circ\text{C}$ 保温12h,随炉冷却到室温,即得富锂锰基正极材料 $\text{Li}_{1.13}\text{Ni}_{0.30}\text{Mn}_{0.57}\text{O}_2$ ,粒径分布为3-8 $\mu\text{m}$ ;

[0065] (4) 同实施例1的步骤(5)。

[0066] 电化学测试表明,在0.1C、2.0-4.8V电压范围内首次放电比容量为250mAh/g,在2.0C、2.5-4.7V条件下首次放电比容量为190mAh/g,100次循环后放电比容量为178.6mAh/g,容量保持率为94.6%。

[0067] 实施例6

[0068] (1) 按分子式 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_2$ 中的过渡金属的摩尔比将醋酸镍和醋酸锰配置成总

过渡金属离子浓度为 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合溶液,其中, $\text{Ni}:\text{Mn}=0.25:0.75$ ,配置为 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的草酸铵溶液;将上述溶液一定的流量同时滴入不断搅拌的反应器中,控制反应条件:反应温度为 $60^\circ\text{C}$ ,搅拌速度为 $1000\text{rpm}$ ;

[0069] (2) 将所得浆料固体浓度调节至 $100\text{g}/\text{L}$ ,在 $250^\circ\text{C}$ 进行喷雾干燥,得到前驱体 $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{C}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;

[0070] (3) 按摩尔比例 $\text{Li}:(\text{Ni}+\text{Mn})=1.5:1$ ,将氢氧化锂与上述前驱体混料得到混合物,将该混合物在 $500^\circ\text{C}$ 中保温 $5\text{h}$ ,然后随炉冷却到室温,再置于炉中在 $900^\circ\text{C}$ 保温 $12\text{h}$ ,随炉冷却到室温,即得富锂锰基正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.60}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_2$ ;

[0071] (4) 同实施例1的步骤(5)。

[0072] 电化学测试表明,在 $0.1\text{C}$ 、 $2.0\text{--}4.8\text{V}$ 电压范围内首次放电比容量为 $260.2\text{mAh}/\text{g}$ ,在 $2.0\text{C}$ 、 $2.5\text{--}4.7\text{V}$ 条件下首次放电比容量为 $200.6\text{mAh}/\text{g}$ , $100$ 次循环后放电比容量为 $194.0\text{mAh}/\text{g}$ ,容量保持率为 $92\%$ 。

[0073] 对比例

[0074] 采用传统草酸共沉淀法制备正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 。

[0075] (1) 按分子式 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_2$ 中的过渡金属的摩尔比将醋酸镍和醋酸锰配置成总过渡金属离子浓度为 $1.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合溶液,其中, $\text{Ni}:\text{Mn}=0.25:0.75$ ,配置为 $1.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的草酸溶液,配置 $1.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液;将上述三种溶液以一定的流量同时滴入不断搅拌的反应器中,控制反应条件:溶液 $\text{pH}$ 值为 $4$ ,反应温度为 $60^\circ\text{C}$ ,搅拌速度为 $1000\text{rpm}$ ;

[0076] (2) 将所得浆料经过抽滤,洗涤,在 $120^\circ\text{C}$ 真空干燥 $12\text{h}$ ,得到草酸盐前驱体 $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{C}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;

[0077] (3) 按摩尔比例 $\text{Li}:(\text{Ni}+\text{Mn})=1.5:1$ ,将氢氧化锂与前驱体混料得到混合物,将该混合物在 $500^\circ\text{C}$ 中保温 $5\text{h}$ ,然后随炉冷却到室温,再置于炉中在 $900^\circ\text{C}$ 保温 $8\text{h}$ ,随炉冷却到室温,即得传统富锂锰基正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.60}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_2$ ,晶体结构如图1所示,形貌如图3所示;

[0078] (4) 同实施例1的步骤(5)。

[0079] 电化学测试表明,在 $0.1\text{C}$ 、 $2.0\text{--}4.8\text{V}$ 电压范围内首次放电比容量为 $240.1\text{mAh}/\text{g}$ ,在 $2.0\text{C}$ 、 $2.5\text{--}4.7\text{V}$ 条件下首次放电比容量为 $187.3\text{mAh}/\text{g}$ , $50$ 次循环后放电比容量为 $147.0\text{mAh}/\text{g}$ ,容量保持率为 $78\%$ 。

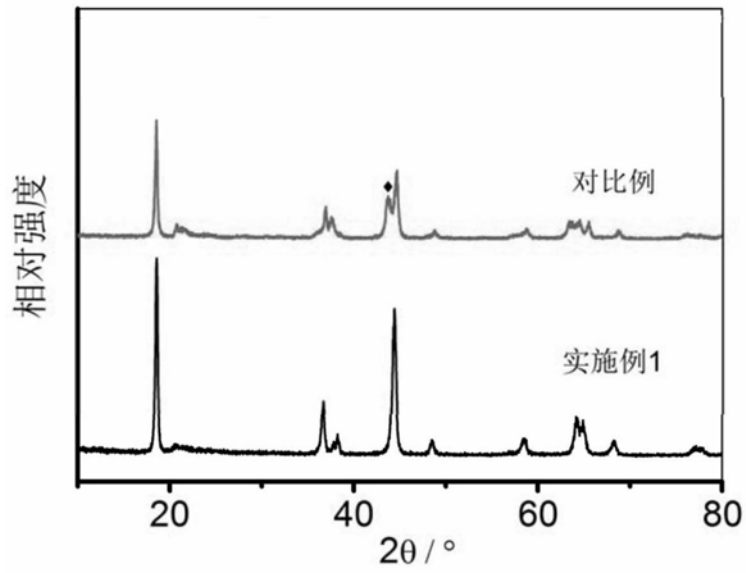


图1

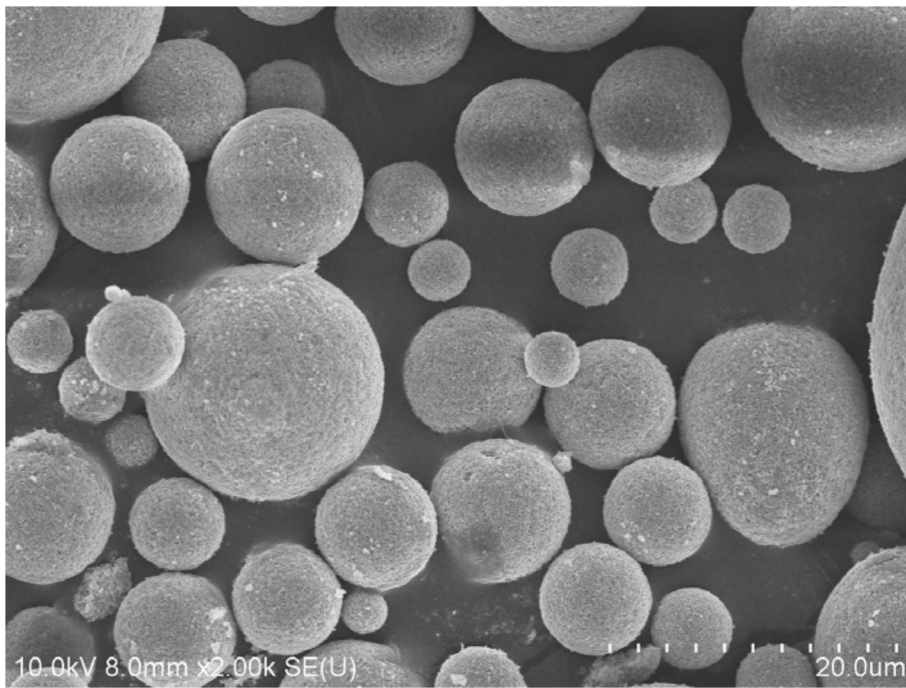


图2

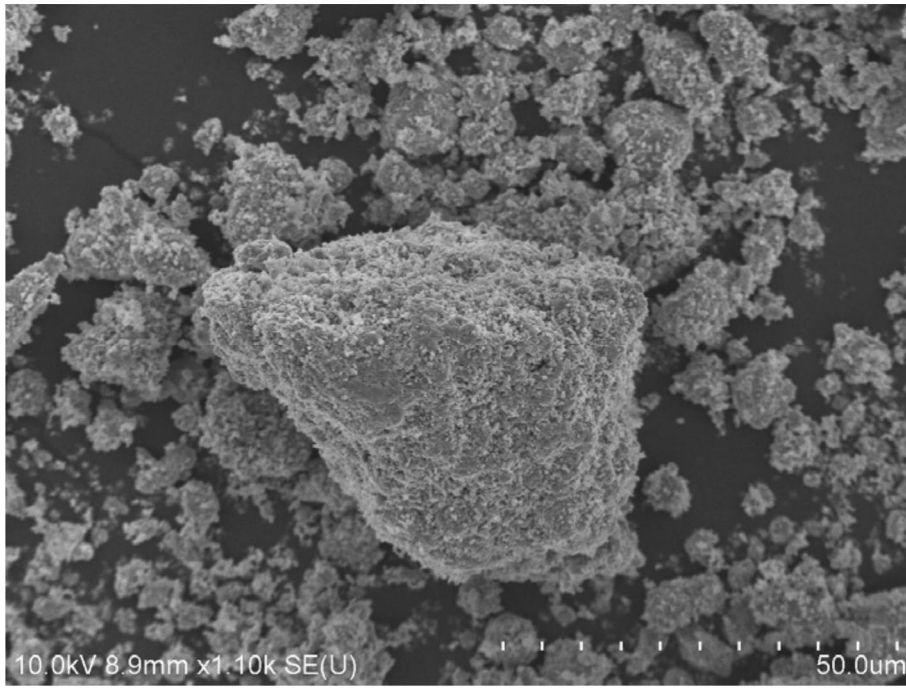


图3

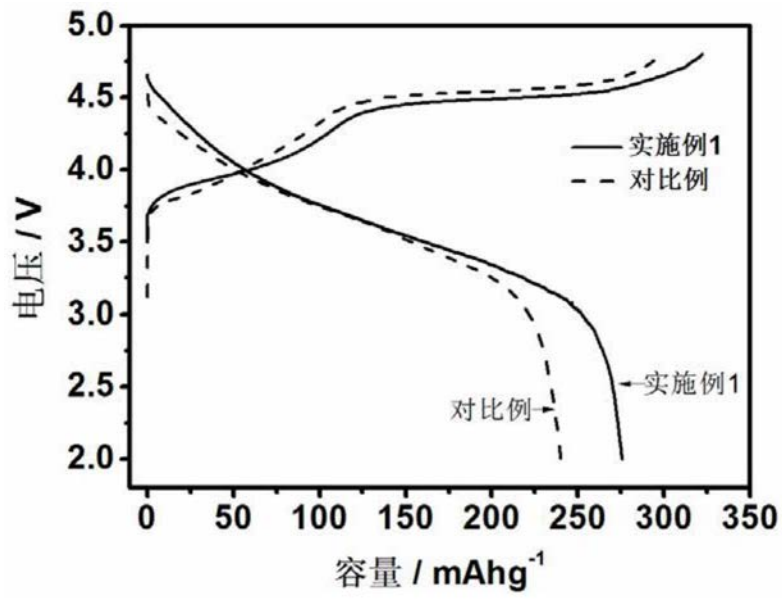


图4

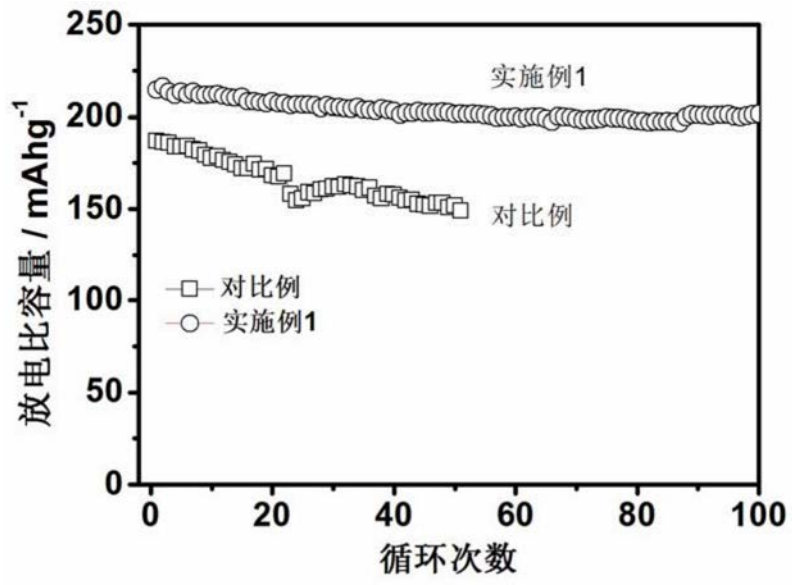


图5