



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105762352 A

(43)申请公布日 2016.07.13

(21)申请号 201610101162.3

(22)申请日 2016.02.24

(71)申请人 宁波富理电池材料科技有限公司

地址 315201 浙江省宁波市镇海区中官西路1818号

(72)发明人 赛喜雅勒图 刘兆平 夏永高

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 赵青朵

(51) Int. Cl.

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

权利要求书1页 说明书9页 附图4页

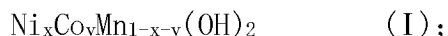
(54)发明名称

正极材料前驱体及其制备方法与正极材料及其制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种正极材料前驱体的制备方法,包括以下步骤:将含镍化合物、含钴化合物和含锰化合物混合,得到混合溶液;将所述混合溶液、络合剂、沉淀剂与金属胶体前驱体混合,反应后得到正极材料前驱体。在上述制备正极材料前驱体的过程中,通过共沉淀反应,使纳米金属胶体在前驱体表面形成双电层,抑制前驱体一次颗粒厚度的增长、减小了一次颗粒片层结构的层间距,制备出由六角片状结构团聚成的锂离子电池正极材料前驱体。本申请还提供了一种由正极材料前驱体制备得到的正极材料。本申请制备正极材料的六角片状一次颗粒具有更小的锂离子迁移路径,更佳的电解液浸润性,可以提高正极材料的倍率性能,尤其适用于锂离子动力电池的制造。

1. 一种正极材料前驱体,由如式(I)所示的前驱体与纳米金属胶体组成,所述前驱体是由一次颗粒堆叠形成的球形,所述一次颗粒具有六角片状形貌,所述纳米金属胶体填充于所述一次颗粒的表面和片层结构间隙;



其中, $0 \leq x \leq 0.35; 0 \leq y \leq 0.35$ 。

2. 根据权利要求1所述的正极材料前驱体,其特征在于,所述纳米金属胶体选自纳米铝胶体、纳米镁胶体和纳米钛胶体中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的正极材料前驱体,其特征在于,所述一次颗粒的厚度为 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 。

4. 一种正极材料前驱体的制备方法,包括以下步骤:

将含镍化合物、含钴化合物、含锰化合物与水混合,得到混合溶液,所述含镍化合物中的镍离子、含钴化合物中的钴离子与含锰化合物中的锰离子的摩尔比为 $x:y:(1-x-y)$ ,其中, $0 \leq x \leq 0.35, 0 \leq y \leq 0.35$ ;

将所述混合溶液、络合剂、沉淀剂与金属胶体前驱体混合,反应后得到正极材料前驱体;所述金属胶体前驱体在所述混合溶液中形成纳米金属胶体。

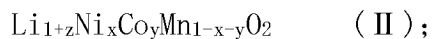
5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述混合溶液中镍离子、钴离子与锰离子的离子总和、络合剂、沉淀剂与金属胶体前驱体的摩尔比为 $1:0.02 \sim 0.5:1.9 \sim 2.5:0.001 \sim 0.1$ ,优选的摩尔比为 $1:0.05 \sim 0.2:1.95 \sim 2.1:0.001 \sim 0.01$ 。

6. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述金属胶体前驱体选自含铝的盐、氢氧化物和可溶性的铝酸盐的一种或多种,含镁的盐和氢氧化物中的一种或多种或含钛的盐和酸中的一种或多种;所述金属胶体前驱体优选选自氯化铝、氯化镁、硫酸铝、硫酸镁、硝酸铝、硝酸镁、硫酸氧钛、钛酸和偏钛酸中的一种或多种;

所述沉淀剂选自氢氧化锂、氢氧化钠和氢氧化钾中的一种或多种;

所述络合剂选自氨水、碳酸氢铵、碳酸铵、磷酸铵、磷酸氢二铵、磷酸二氢铵、硝酸铵和尿素中的一种或多种。

7. 一种正极材料,由如式(II)所示的活性颗粒与纳米金属氧化物粒子组成,所述活性颗粒是由六角片状堆叠形成的球形,所述纳米金属氧化物粒子填充于所述活性颗粒的表面和六角片状结构间隙;



其中, $0 \leq x \leq 0.35, 0 \leq y \leq 0.35, -0.5 \leq z \leq 0.5$ 。

8. 根据权利要求7所述的正极材料,其特征在于,所述纳米金属氧化物粒子选自氧化铝、氧化镁和氧化钛中的一种或多种。

9. 一种正极材料的制备方法,包括以下步骤:

将权利要求1~2任一项所述的或权利要求3~6任一项所述的制备方法所制备的正极材料前驱体与锂盐混合后进行热处理,得到正极材料;

所述正极材料前驱体与所述锂盐的摩尔比为 $1:(1+z)$ , $-0.5 \leq z \leq 0.5$ 。

10. 一种锂离子电池,包括权利要求7~8任一项所述的或权利要求9所述的制备方法所制备的正极材料。

## 正极材料前驱体及其制备方法与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,尤其涉及一种正极材料前驱体、其制备方法与一种正极材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池在电子及通讯行业得到了广泛的应用,并逐渐应用于电动工具、电动车以及混合动力汽车等动力电池领域,锂离子电池的电池安全性能和倍率性能也越来越引起人们的关注。研究表明,锂离子电池电极反应发生在电极/电解质界面,所以改善正极材料电化学性能的有效方法是对材料进行表面涂层包覆。

[0003] 申请号为201410081429.8的中国专利公开了一种核壳结构的高电压镍锰酸锂正极材料及其制备方法,该材料的核层材料为含有少量 $Mn^{3+}$ 的 $LiNi_{0.5-x}Mn_{1.5+x}O_4$ ,壳层材料为不含的 $Mn^{3+}$ 的 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ ,壳层的厚度为 $0.01\sim 2\mu m$ ,壳层材料占核层材料的质量分数为 $2\sim 30\%$ 。此方法制得的材料在长时间的充放电循环中会发生Mn元素价态变化,导致核层和壳层材料的相互扩散,材料的循环性能会逐渐劣化。

[0004] 申请号为201110380626.6的中国专利公开了一种锂离子电池正极材料及其制备方法以及锂离子电池,其将 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 正极活性材料颗粒加入三价铝源溶液中形成固液混合物;再加入一氟源溶液中反应,在该正极活性材料表面可以形成一氟化铝层;经过热处理后得到表面具有氟化铝层的正极活性材料颗粒。此方法形成的包覆层在材料二次颗粒表面,材料的一次颗粒之间没有形成有效的包覆层,影响包覆改性的效果;而且包覆层的存在会降低材料的电导率,降低材料的倍率性能。由此,本申请提供了一种锂离子电池正极材料,本申请提供的锂离子电池正极材料具有优异的循环性能与倍率性能。

### 发明内容

[0005] 本发明解决的技术问题在于提供一种循环性能与倍率性能优异的正极材料。

[0006] 有鉴于此,本申请提供了一种正极材料前驱体,由如式(I)所示的前驱体与纳米金属胶体组成,所述前驱体是由一次颗粒堆叠形成的球形,所述一次颗粒具有六角片状形貌,所述纳米金属胶体填充于所述一次颗粒的表面和片层结构间隙;

[0007]  $Ni_xCo_yMn_{1-x-y}(OH)_2$  (I);

[0008] 其中, $0\leq x\leq 0.35;0\leq y\leq 0.35$ 。

[0009] 优选的,所述纳米金属胶体选自纳米铝胶体、纳米镁胶体和纳米钛胶体中的一种或多种。

[0010] 优选的,所述一次颗粒的厚度为 $0.01\sim 1\mu m$ 。

[0011] 本申请还提供了一种正极材料前驱体的制备方法,包括以下步骤:

[0012] 将含镍化合物、含钴化合物、含锰化合物与水混合,得到混合溶液,所述含镍化合物中的镍离子、含钴化合物中的钴离子与含锰化合物中的锰离子的摩尔比为 $x:y:(1-x-y)$ ,其中, $0\leq x\leq 0.35,0\leq y\leq 0.35$ ;

[0013] 将所述混合溶液、络合剂、沉淀剂与金属胶体前驱体混合,反应后得到正极材料前驱体;所述金属胶体前驱体在所述混合溶液中形成纳米金属胶体。

[0014] 优选的,所述混合溶液中镍离子、钴离子与锰离子的离子总和、络合剂、沉淀剂与金属胶体前驱体的摩尔比为 $1:0.02\sim 0.5:1.9\sim 2.5:0.001\sim 0.1$ ,优选的摩尔比为 $1:0.05\sim 0.2:1.95\sim 2.1:0.001\sim 0.01$ 。

[0015] 优选的,所述金属胶体前驱体选自含铝的盐、氢氧化物和可溶性的铝酸盐的一种或多种,含镁的盐和氢氧化物中的一种或多种或含钛的盐和酸中的一种或多种;所述金属胶体前驱体优选选自氯化铝、氯化镁、硫酸铝、硫酸镁、硝酸铝、硝酸镁、硫酸氧钛、钛酸和偏钛酸中的一种或多种;

[0016] 所述沉淀剂选自氢氧化锂、氢氧化钠和氢氧化钾中的一种或多种;

[0017] 所述络合剂选自氨水、碳酸氢铵、碳酸铵、磷酸铵、磷酸氢二铵、磷酸二氢铵、硝酸铵和尿素中的一种或多种。

[0018] 本申请还提供了一种正极材料,由如式(II)所示的活性颗粒与纳米金属氧化物粒子组成,所述活性颗粒是由六角片状堆叠形成的球形,所述纳米金属氧化物粒子填充于所述活性颗粒的表面和六角片状结构间隙;

[0019]  $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$  (II);

[0020] 其中, $0\leq x\leq 0.35,0\leq y\leq 0.35,-0.5\leq z\leq 0.5$ 。

[0021] 优选的,所述纳米金属氧化物粒子选自氧化铝、氧化镁和氧化钛中的一种或多种。

[0022] 本申请还提供了一种正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0023] 将上述方案所述的或上述方案所述的制备方法所制备的正极材料前驱体与锂盐混合后进行热处理,得到正极材料;

[0024] 所述正极材料前驱体与所述锂盐的摩尔比为 $1:(1+z)$ , $-0.5\leq z\leq 0.5$ 。

[0025] 本申请还提供了一种锂离子电池,包括上述方案所述的或上述方案所述的制备方法所制备的正极材料。

[0026] 本申请提供了一种正极材料前驱体的制备方法,其首先配制了含镍化合物、含钴化合物与含锰化合物的混合溶液,再将其与络合剂、沉淀剂与金属胶体前驱体进行反应,在此过程中,混合溶液与沉淀剂反应生成六角片状的一次颗粒,在六角片状颗粒生成的过程中加入金属胶体前驱体,金属胶体前驱体与沉淀剂反应生成带正电荷的纳米金属胶体,纳米金属胶体受到电荷作用沉积在六角片状一次颗粒的片层表面形成了带有正电的双电层,抑制了六角片状颗粒厚度的增长,减小了一次颗粒片层结构的层间距,在络合剂的作用下若干单个片层一次颗粒通过范德华力结合形成三明治结构前驱体一次颗粒,再堆叠形成本发明所述的锂离子电池正极材料前驱体。

[0027] 本申请得到的正极材料前驱体再与锂盐混合后热处理,前驱体中的纳米溶胶粒子与氧气反应生成纳米金属氧化物粒子,可以在每一个正极材料一次颗粒的表面形成保护层,防止正极材料中金属离子的溶解,电解液的腐蚀,改进了正极材料的结构稳定性,提高了正极材料的循环性能;正极材料一次颗粒层间距的减小,增大了材料的比表面积,降低了循环过程中的界面内阻,提高了正极材料的倍率性能。

## 附图说明

- [0028] 图1为本发明实施例1中制备的锂离子电池正极材料前驱体的扫描电镜照片；
- [0029] 图2为本发明实施例1中制备的锂离子电池正极材料的扫描电镜照片；
- [0030] 图3为本发明对比例2中制备的锂离子电池正极材料的扫描电镜照片；
- [0031] 图4为本发明实施例2中制备的锂离子电池正极材料前驱体的2万倍扫描电镜照片；
- [0032] 图5为本发明对比例1中制备的锂离子电池正极材料前驱体的5000倍扫描电镜照片；
- [0033] 图6为本发明实施例1中制备的填充纳米溶胶粒子的锂离子电池正极材料前驱体和对比例1制备的无纳米溶胶粒子前驱体的示意图；
- [0034] 图7为本发明实施例10及对比例2中制备的锂离子电池循环倍率曲线。

### 具体实施方式

[0035] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明权利要求的限制。

[0036] 本发明实施例公开了一种正极材料前驱体,由如式(I)所示的前驱体与纳米金属胶体组成,所述前驱体是由一次颗粒堆叠形成的球形,所述一次颗粒具有六角片状形貌,所述纳米金属胶体填充于所述一次颗粒的表面和片层结构间隙；

[0037] 
$$\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}(\text{OH})_2 \quad (\text{I});$$

[0038] 其中, $0 \leq x \leq 0.35$ ;  $0 \leq y \leq 0.35$ 。

[0039] 本申请提供了一种正极材料前驱体,其由如式(I)所示的前驱体与纳米金属胶体组成;其中所述如式(I)所示的前驱体的形貌具体为若干个六角片状一次颗粒堆叠在一起,形成球形结构。所述一次颗粒的厚度优选为 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ ,更优选为 $0.02 \sim 0.5 \mu\text{m}$ ,更优选的厚度为 $0.05 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 。所述纳米金属胶体填充于所述一次颗粒片层结构的间隙,同时其还分布于一次颗粒的表面。本申请所述一次颗粒均指未团聚的颗粒。

[0040] 所述纳米金属胶体为本领域技术人员熟知的胶体,对此本申请没有特别的限制,但是作为正极材料,为了不影响锂离子电池的性质,所述纳米金属胶体优选为纳米镁胶体、纳米铝胶体和纳米钛胶体中的一种或多种。

[0041] 本申请中所述具有式(I)所示的前驱体中,作为优选方案, $0 \leq x \leq 0.30$ ;  $0 \leq y \leq 0.05$ ,更优选的, $0.2 \leq x \leq 0.25$ 、 $0 \leq y \leq 0.01$ 。

[0042] 本申请还提供了一种正极材料前驱体的制备方法,包括以下步骤:

[0043] 将含镍化合物、含钴化合物、含锰化合物与水混合,得到混合溶液,所述含镍化合物中的镍离子、含钴化合物中的钴离子与含锰化合物中的锰离子的摩尔比为 $x:y:(1-x-y)$ ,其中, $0 \leq x \leq 0.35$ ,  $0 \leq y \leq 0.35$ 。

[0044] 将所述混合溶液、络合剂、沉淀剂与金属胶体前驱体混合,反应后得到正极材料前驱体;所述金属胶体前驱体在所述混合溶液中形成纳米金属胶体。

[0045] 在制备正极材料前驱体的过程中,本申请首先将含镍化合物、含钴化合物、含锰化合物溶于去离子水中,得到混合溶液。本申请所述含镍化合物为本领域技术人员熟知的化合物,作为优选方案,所述含镍化合物优选为硫酸镍、硝酸镍、草酸镍和氯化镍中的一种或

多种;所述含钴化合物为本领域技术人员熟知的化合物,作为优选方案,所述含钴化合物优选为硫酸钴、硝酸钴、草酸钴和氯化钴中的一种或多种;所述含锰化合物为本领域技术人员熟知的化合物,作为优选方案,所述含锰化合物选自硫酸锰、硝酸锰、草酸锰和氯化锰中的一种或多种。所述含镍化合物中的镍离子、所述含钴化合物中的钴离子与所述含锰化合物中的锰离子的摩尔比为 $x:y:(1-x-y)$ ,其中, $0 \leq x \leq 0.35, 0 \leq y \leq 0.35$ ,作为优选方案, $0 \leq x \leq 0.30, 0 \leq y \leq 0.05$ ;更优选的, $x, y$ 值为 $0.2 \leq x \leq 0.25, 0 \leq y \leq 0.01$ 。

[0046] 本申请然后将所述混合溶液、络合剂、沉淀剂与金属胶体前驱体混合,共沉淀反应后,得到正极材料前驱体。在混合的过程中,本申请优选将络合剂与沉淀剂分别溶于去离子水后,再与混合溶液、金属胶体前驱体混合。此过程中,混合溶液与与沉淀剂反应生成六角片状的一次颗粒,在六角片状颗粒生成的过程中加入金属胶体前驱体,金属胶体前驱体与沉淀剂反应生成带正电荷的纳米金属胶体,纳米金属胶体受到电荷作用沉积在六角片状一次颗粒的片层表面形成了带有正电的双电层,抑制了六角片状颗粒厚度的增长,减小了一次颗粒片层结构的层间距,在络合剂的作用下若干单个片层一次颗粒通过范德华力结合形成三明治结构前驱体一次颗粒,再堆叠形成本发明所述的锂离子电池正极材料前驱体。

[0047] 本申请所述金属胶体前驱体为在所述混合溶液中形成纳米金属胶体的物质,其优选选自铝的盐、氢氧化物和可溶性的铝酸盐的一种或多种,含镁的盐和氢氧化物中的一种或多种和含钛的盐和酸中的一种或多种这三类物质中的一种或多种;所述的金属胶体前驱体更优选选自氯化铝、氯化镁、硫酸铝、硫酸镁、硝酸铝、硝酸镁、硫酸氧钛、钛酸和偏钛酸中的一种或多种;更优选的,所述金属胶体前驱体选自氯化铝、氯化镁、钛酸、偏钛酸中的一种或多种。本申请所述混合溶液中镍离子、钴离子与锰离子的离子总摩尔数、络合剂的摩尔数、沉淀剂的摩尔数与金属胶体前驱体的摩尔数的比例为 $1:0.02 \sim 0.5:1.9 \sim 2.5:0.001 \sim 0.1$ ,优选的摩尔比为 $1:0.05 \sim 0.2:1.95 \sim 2.1:0.001 \sim 0.01$ 。

[0048] 本申请还提供了一种正极材料,由如式(II)所示的活性颗粒与纳米金属氧化物粒子组成,所述活性颗粒是由六角片状堆叠形成的球形,所述纳米金属氧化物粒子填充于所述活性颗粒的表面和六角片状结构间隙;

[0049]  $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$  (II);

[0050] 其中, $0 \leq x \leq 0.35, 0 \leq y \leq 0.35, -0.5 \leq z \leq 0.5$ 。

[0051] 本申请提供了一种正极材料,其由如式(II)所示的活性颗粒与纳米金属氧化物粒子组成;其中所述如式(II)所示的活性颗粒的形貌具体为若干个六角片状一次颗粒堆叠在一起形成球形的结构,所述纳米金属氧化物粒子填充于所述六角片状一次颗粒片层结构的间隙,同时其还分布于六角片状一次颗粒的表面。上述六角片状一次颗粒层间距较小,增大了材料的比表面积,降低了循环过程中的界面内阻,以利于提高正极材料的倍率性能。作为优选方案,所述的六角片状颗粒,厚度为 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ ,优选的厚度为 $0.02 \sim 0.5 \mu\text{m}$ ,更优选的厚度为 $0.05 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 。本申请所述如式(II)所示的活性颗粒中, $0 \leq x \leq 0.35, 0 \leq y \leq 0.35, -0.5 \leq z \leq 0.5$ ;优选的, $0 \leq x \leq 0.30; 0 \leq y \leq 0.05, -0.5 \leq z \leq 0.2$ ;更优选的, $0.2 \leq x \leq 0.25, 0 \leq y \leq 0.01, -0.5 \leq z \leq -0.45$ 。

[0052] 本申请所述纳米金属氧化物粒子为本领域技术人员熟知的金属氧化物粒子,为了提高正极材料的性能,所述纳米金属氧化物粒子优选选自氧化铝、氧化镁和氧化钛中的一种或多种。

[0053] 本申请还提供了一种正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0054] 将上述方案所述的或上述方案所述的制备方法所制备的正极材料前驱体与锂盐混合后进行热处理,得到正极材料;所述正极材料前驱体与所述锂盐的摩尔比为 $1:(1+z)$ 。

[0055] 在制备正极材料的过程中,制备正极材料前驱体的过程与上述方案相同,此处不再进行赘述。按照本发明,在得到正极材料前驱体之后,则将其与锂盐混合后进行热处理,得到正极材料;所述正极材料前驱体与所述锂盐的摩尔比为 $1:(1+z)$ , $-0.5 \leq z \leq 0.5$ ,优选的, $-0.5 \leq z \leq 0.2$ ;更优选的, $-0.5 \leq z \leq -0.45$ 。此过程中,正极材料前驱体与锂盐混合后热处理,前驱体中的纳米金属胶体与正极材料前驱体热处理后分解的氧气反应生成纳米金属氧化物粒子,可以在每一个正极材料一次颗粒的表面形成保护层,防止正极材料中金属离子的溶解,电解液的腐蚀,改进了正极材料的结构稳定性,提高了正极材料的循环性能。

[0056] 本申请所述锂盐为本领域技术人员熟知的锂盐,作为优选方案,所述锂盐选自氢氧化锂、碳酸锂、硝酸锂和草酸锂中的一种或多种。所述正极材料前驱体与所述锂盐的摩尔比为 $1:(1+z)$ , $-0.5 \leq z \leq 0.5$ ;优选的, $z$ 的值为 $-0.5 \sim 0.2$ ;更优选的, $z$ 的值为 $-0.5 \sim -0.45$ 。所述热处理的温度可视具体的正极材料前驱体与锂源而定,作为优选方案,所述热处理的温度优选为 $650^{\circ}\text{C} \sim 1150^{\circ}\text{C}$ 。

[0057] 本发明在前驱体制备过程中加入金属胶体前驱体,金属胶体前驱体与络合剂反应生成带正电荷的纳米金属溶胶粒子,纳米金属溶胶粒子沉积在前驱体一次颗粒的单个片层表面形成了带有正电的双电层,减弱了片状的一次颗粒在厚度方向的结合力,从而抑制前驱体一次颗粒在厚度方向的生长、减小了一次颗粒片层结构的层间距;若干单个片层一次颗粒通过范德华力结合形成三明治结构前驱体一次颗粒,再堆叠在一起形成本发明所述的锂离子电池正极材料前驱体。

[0058] 进一步的,所得前驱体与锂盐混合后热处理,前驱体中的纳米溶胶粒子与氧气反应生成纳米金属氧化物粒子,可以在每一个正极材料一次颗粒的表面形成保护层,防止正极材料中金属离子的溶解,电解液的腐蚀,改进了正极材料的结构稳定性,提高了正极材料的循环性能。正极材料一次颗粒层间距的减小,增大了材料的比表面积,降低了循环过程中的界面内阻,提高了正极材料的倍率性能。

[0059] 实验结果表明,本发明制备得到的锂离子电池正极材料前驱体含有六角片状一次颗粒堆叠构成的前驱体和纳米金属溶胶粒子,纳米金属溶胶粒子填充在一次颗粒的片层结构间隙、包覆在一次颗粒的表面,若干单个片层一次颗粒通过范德华力结合形成三明治结构。本发明制备得到的正极材料具有六角片状一次颗粒堆叠构成的活性物质颗粒和纳米金属氧化物粒子,纳米金属氧化物粒子填充在六角片状一次颗粒的片层结构间隙、包覆在六角片状一次颗粒的表面。

[0060] 实验表明,本发明制备得到的锂离子电池正极材料具备优异的循环性能和倍率性能。

[0061] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明提供的正极材料前驱体、其制备方法与正极材料及其制备方法进行详细说明,本发明的保护范围不受以下实施例的限制。

[0062] 以下实施例中的原料均为市售产品。

[0063] 实施例1

[0064] 1.1称取0.5mol的硫酸镍、1.5mol的硫酸锰,溶于1L去离子水中,配成混合溶液;称取4mol的氢氧化钠溶于1L去离子水中,配成沉淀剂;称取0.1mol的氨水溶于1L去离子水中,配成络合剂,称取0.001mol氯化铝和0.001mol氯化镁,得到金属胶体前驱体;

[0065] 1.2将混合溶液、沉淀剂、络合剂与金属胶体前驱体同时加入反应容器,进行共沉淀反应,得到共沉淀产物;

[0066] 1.3将所述共沉淀产物经过洗涤、干燥后得到含有纳米Al、纳米Mg溶胶粒子的 $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}(\text{OH})_2$ 前驱体;

[0067] 1.4将碳酸锂与上述前驱体产物按照摩尔比0.51:1的比例混合后,在850℃热处理16小时,自然冷却,研磨过筛后得到含有纳米氧化铝、纳米氧化镁的 $\text{Li}_{0.51}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ 的锂离子电池正极材料。

[0068] 利用扫描电镜对实施例1中得到的锂离子电池正极材料前驱体进行分析,得到其扫描电镜照片,如图1所示,由图1可知,本发明实施例1制备得到的锂离子电池正极材料前驱体具有如下特征:包括由六角片状一次颗粒堆叠构成的球形的 $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}(\text{OH})_2$ 前驱体及纳米铝、纳米镁溶胶粒子,所述的纳米溶胶粒子填充在一次颗粒的片层结构间隙、同时包覆在一次颗粒的表面,测量六角片状前驱体的厚度为0.25 $\mu\text{m}$ 。

[0069] 利用扫描电镜对实施例1中得到的锂离子电池正极材料进行分析,得到其扫描电镜照片,如图2所示,根据图2可知,本发明实施例1制备得到的锂离子电池正极材料具有如下特征:包括由六角片状一次颗粒堆叠构成的球形的 $\text{Li}_{0.51}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ 活性物质颗粒及纳米氧化铝、氧化镁粒子,所述的纳米粒子填充在一次颗粒的片层结构间隙、同时包覆在一次颗粒的表面。测量六角片状锂离子正极材料一次颗粒的厚度为0.45 $\mu\text{m}$ 。

[0070] 实施例2

[0071] 2.1称取0.48mol的硫酸镍、0.02mol的氯化钴、1.5mol的硫酸锰,溶于1L去离子水中,配成混合溶液;称取5mol的氢氧化钠溶于1L去离子水中,配成沉淀剂;称取0.15mol的氨水溶于1L去离子水中,配成络合剂;称取0.002mol硫酸铝和0.001mol钛酸,得到金属胶体前驱体;

[0072] 2.2将混合溶液、沉淀剂、络合剂与金属胶体前驱体同时加入反应容器,进行共沉淀反应,得到共沉淀产物;

[0073] 2.3将所述共沉淀产物经过洗涤、干燥后得到含有纳米Al、Ti溶胶粒子的 $\text{Ni}_{0.24}\text{Co}_{0.01}\text{Mn}_{0.75}(\text{OH})_2$ 前驱体;

[0074] 2.4将碳酸锂与上述前驱体产物按照摩尔比0.50:1的比例混合后,在900℃热处理20小时,自然冷却,研磨过筛后得到含有纳米氧化铝、纳米氧化钛的 $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.24}\text{Co}_{0.01}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ 的锂离子电池正极材料。

[0075] 利用扫描电镜对实施例2中得到的锂离子电池正极材料前驱体进行分析,得到其扫描电镜照片,如图3、图4所示,根据图3、图4可知,本发明实施例2制备得到的锂离子电池正极材料前驱体具有如下特征:包括由六角片状一次颗粒堆叠构成的 $\text{Ni}_{0.24}\text{Co}_{0.01}\text{Mn}_{0.75}(\text{OH})_2$ 前驱体及纳米铝、纳米钛溶胶粒子,所述的纳米溶胶粒子填充在一次颗粒的片层结构间隙、同时包覆在一次颗粒的表面。

[0076] 实施例3

[0077] 3.1称取0.33mol的硝酸镍、0.33mol的硝酸钴、0.34mol的硝酸锰,溶于2L去离子水



中,配成混合溶液;称取4.5mol的氢氧化钠溶于2L去离子水中,配成沉淀剂;称取0.05mol的磷酸二铵溶于0.5L去离子水中,配成络合剂;称取0.003mol硫酸钛,得到金属胶体前驱体;

[0078] 3.2将混合溶液、沉淀剂、络合剂与金属胶体前驱体同时加入反应容器,进行共沉淀反应,得到共沉淀产物;

[0079] 3.3将所述共沉淀产物经过洗涤、干燥后得到含有纳米Ti溶胶粒子的 $\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.34}(\text{OH})_2$ 前驱体;

[0080] 3.4将碳酸锂与上述前驱体产物按照摩尔比1.06:1的比例混合后,在920℃热处理20小时,自然冷却,研磨过筛后得到含有纳米氧化铝、纳米氧化钛的 $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.34}\text{O}_2$ 的锂离子电池正极材料。

[0081] 实施例4

[0082] 4.1称取0.16mol的硫酸镍、0.16mol的氯化钴、0.68mol的硫酸锰,溶于1.5L去离子水中,配成混合溶液;称取6mol的氢氧化钠溶于2L去离子水中,配成沉淀剂;称取0.8mol的尿素溶于2L去离子水中,配成络合剂;称取0.001mol硝酸铝,得到金属胶体前驱体;

[0083] 4.2将混合溶液、沉淀剂、络合剂与金属胶体前驱体同时加入反应容器,进行共沉淀反应,得到共沉淀产物;

[0084] 4.3将所述共沉淀产物经过洗涤、干燥后得到含有纳米Al溶胶粒子的 $\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.16}\text{Mn}_{0.68}(\text{OH})_2$ 前驱体;

[0085] 4.4将碳酸锂与上述前驱体产物按照摩尔比1.4:1的比例混合后,在870℃热处理20小时,自然冷却,研磨过筛后得到含有纳米氧化铝的 $\text{Li}_{1.4}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.16}\text{Mn}_{0.68}\text{O}_2$ 的锂离子电池正极材料。

[0086] 实施例5

[0087] 5.1称取0.50mol的硫酸镍、0.02mol的硫酸钴、1.48mol的硫酸锰,溶于1L去离子水中,配成混合溶液;称取4.5mol的氢氧化钾溶于1L去离子水中,配成沉淀剂;称取0.12mol的磷酸氢二铵溶于0.5L去离子水中,配成络合剂;称取0.001mol硫酸镁和0.001mol偏钛酸,得到金属胶体前驱体;

[0088] 5.2将混合溶液、沉淀剂、络合剂与金属胶体前驱体同时加入反应容器,进行共沉淀反应,得到共沉淀产物;

[0089] 5.3将所述共沉淀产物经过洗涤、干燥后得到含有纳米Mg、Ti溶胶粒子的 $\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.01}\text{Mn}_{0.74}(\text{OH})_2$ 前驱体;

[0090] 5.4将碳酸锂与上述前驱体产物按照摩尔比0.53:1的比例混合后,在800℃热处理18小时,自然冷却,研磨过筛后得到含有纳米氧化镁、纳米氧化钛的 $\text{Li}_{0.53}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.01}\text{Mn}_{0.74}\text{O}_2$ 的锂离子电池正极材料。

[0091] 实施例6

[0092] 6.1称取0.49mol的硫酸镍、1.51mol的硫酸锰,溶于1L去离子水中,配成混合溶液;称取4mol的氢氧化钠溶于1L去离子水中,配成沉淀剂;称取0.2mol的氨水溶于1L去离子水中,配成络合剂;称取0.002mol纳米氧化铝、0.002mol氯化镁,得到金属胶体前驱体;

[0093] 6.2将混合溶液、沉淀剂、络合剂与金属胶体前驱体同时加入反应容器,进行共沉淀反应,得到共沉淀产物;

[0094] 6.3将所述共沉淀产物经过洗涤、干燥后得到含有纳米Al、Mg溶胶粒子的

$\text{Ni}_{0.245}\text{Mn}_{0.755}(\text{OH})_2$ 前驱体;

[0095] 6.4将碳酸锂与上述前驱体产物按照摩尔比0.50:1的比例混合后,在950℃热处理20小时,自然冷却,研磨过筛后得到含有纳米氧化铝、纳米氧化钛的 $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.245}\text{Mn}_{0.755}\text{O}_2$ 的锂离子电池正极材料。

[0096] 实施例7

[0097] 7.1称取0.02mol的氯化钴、1.98mol的硝酸锰,溶于0.8L去离子水中,配成混合溶液;称取2mol的氢氧化钠溶于0.4L去离子水中,配成沉淀剂;称取0.2mol的氨水溶于0.5L去离子水中,配成络合剂,称取0.005mol氯化铝,得到金属胶体前驱体;

[0098] 7.2将混合溶液、沉淀剂、络合剂与金属胶体前驱体同时加入反应容器,进行共沉淀反应,得到共沉淀产物;

[0099] 7.3将所述共沉淀产物经过洗涤、干燥后得到含有纳米Al溶胶粒子的 $\text{Co}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}(\text{OH})_2$ 前驱体;

[0100] 7.4将碳酸锂与上述前驱体产物按照摩尔比0.54:1的比例混合后,在900℃热处理20小时,自然冷却,研磨过筛后得到含有纳米氧化铝、纳米氧化钛的 $\text{Li}_{0.54}\text{Co}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_2$ 的锂离子电池正极材料。

[0101] 实施例8

[0102] 8.1称取0.52mol的硫酸镍、1.48mol的硫酸锰,溶于2L去离子水中,配成混合溶液;称取2.5mol的氢氧化钠溶于3L去离子水中,配成沉淀剂;称取0.3mol的氨水溶于2L去离子水中,配成络合剂;称取0.001mol硫酸钛、0.001mol偏钛酸,得到金属胶体前驱体;

[0103] 8.2将混合溶液、沉淀剂、络合剂与金属胶体前驱体同时加入反应容器,进行共沉淀反应,得到共沉淀产物;

[0104] 8.3将所述共沉淀产物经过洗涤、干燥后得到含有纳米Ti溶胶粒子的 $\text{Ni}_{0.26}\text{Mn}_{0.74}(\text{OH})_2$ 前驱体;

[0105] 8.4将碳酸锂与上述前驱体产物按照摩尔比0.53:1的比例混合后,在900℃热处理20小时,自然冷却,研磨过筛后得到含有纳米氧化铝、纳米氧化钛的 $\text{Li}_{0.53}\text{Ni}_{0.26}\text{Mn}_{0.74}\text{O}_2$ 的锂离子电池正极材料。

[0106] 实施例9

[0107] 9.1称取0.50mol的硫酸镍、1.5mol的硫酸锰,溶于1L去离子水中,配成混合溶液;称取3mol的氢氧化钠溶于0.4L去离子水中,配成沉淀剂;称取1.0mol的氨水溶于5L去离子水中,配成络合剂;称取0.001mol氢氧化铝、0.002mol氯化铝,得到金属胶体前驱体;

[0108] 9.2将混合溶液、沉淀剂、络合剂与金属胶体前驱体同时加入反应容器,进行共沉淀反应,得到共沉淀产物;

[0109] 9.3将所述共沉淀产物经过洗涤、干燥后得到含有纳米Al溶胶粒子的 $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}(\text{OH})_2$ 前驱体;

[0110] 9.4将碳酸锂与上述前驱体产物按照摩尔比0.51:1的比例混合后,在900℃热处理20小时,自然冷却,研磨过筛后得到含有纳米氧化铝、纳米氧化钛的 $\text{Li}_{0.51}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ 的锂离子电池正极材料。

[0111] 实施例10

[0112] 10.1将9g实施例1中得到的锂离子电池正极材料、0.5g乙炔黑、0.5g聚偏氟乙烯和

30gN~甲基吡咯烷酮在常温常压下混合形成浆料,均匀涂覆在铝箔表面制得极片。

[0113] 10.2将10.1中得到的极片在80℃下烘干后压紧,裁剪成面积为1.32cm<sup>2</sup>的圆形薄片作为正极,以纯锂片为负极,以1mol/L的LiPF<sub>6</sub>的碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC)溶液为电解液,其中EC与DMC的体积比为1:1,然后在充满氩气的手套箱中组装成锂离子电池。

[0114] 对比例1

[0115] 11.1称取0.5mol的硫酸镍、1.5mol的硫酸锰,溶于1L去离子水中配成的混合溶液;称取4mol的氢氧化钠溶于1L去离子水中,配成的沉淀剂;称取0.1mol的氨水溶于1L去离子水中,配成络合剂;

[0116] 11.2将混合溶液、沉淀剂与络合剂同时加入反应容器,进行共沉淀反应,得到共沉淀产物;

[0117] 11.3将所述共沉淀产物经过洗涤、干燥后得到的Ni<sub>0.25</sub>Mn<sub>0.75</sub>(OH)<sub>2</sub>前驱体;

[0118] 11.4将碳酸锂与上述前驱体产物按照摩尔比0.51:1的比例混合后,在850℃热处理16小时,自然冷却,研磨过筛后得到Li<sub>0.51</sub>Ni<sub>0.25</sub>Mn<sub>0.75</sub>O<sub>2</sub>的锂离子电池正极材料。

[0119] 利用扫描电镜对比较例1中得到的锂离子电池正极材料进行分析,得到其扫描电镜照片,如图5所示,根据图5可知,本发明比较例1制备得到的锂离子电池正极材料是由八面体形貌的一次颗粒聚集构成的Li<sub>0.51</sub>Ni<sub>0.25</sub>Mn<sub>0.75</sub>O<sub>2</sub>活性物质颗粒。测量六角片状一次颗粒的厚度为3μm。

[0120] 对比例2

[0121] 12.1将9g对比例1中得到的锂离子电池正极材料、0.5g乙炔黑、0.5g聚偏氟乙烯和30g N~甲基吡咯烷酮在常温常压下混合形成浆料,均匀涂覆在铝箔表面制得极片。

[0122] 12.2将12.1中得到的极片在80℃下烘干后压紧,裁剪成面积为1.32cm<sup>2</sup>的圆形薄片作为正极,以纯锂片为负极,以1mol/L的LiPF<sub>6</sub>的碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC)溶液为电解液,其中EC与DMC的体积比为1:1,然后在充满氩气的手套箱中组装成锂离子电池。

[0123] 利用电化学性能测试仪对10.2中得到的锂离子电池进行电化学性能测试,充电截止电压为4.95V,放电截止电压为3.0V,得到其电化学性能曲线,如图7所示,其中曲线1为实施例10中得到的锂离子电池的电化学性能曲线,曲线2为对比例2中得到的锂离子电池的电化学性能曲线。由图7可知,实施例1制备得到的锂离子电池正极材料的循环性能和倍率性能较好。

[0124] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

[0125] 对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。

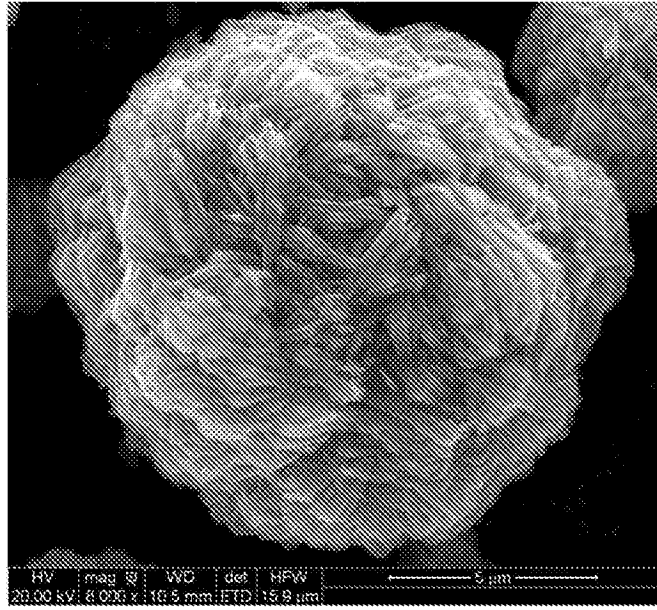


图1

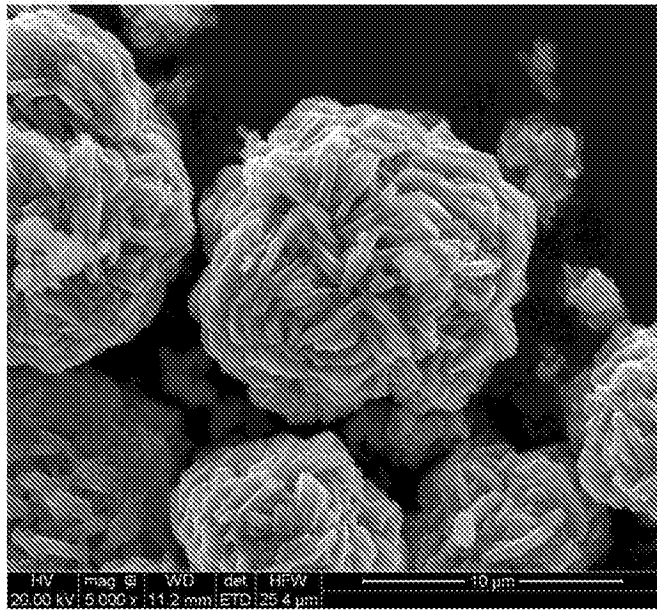


图2

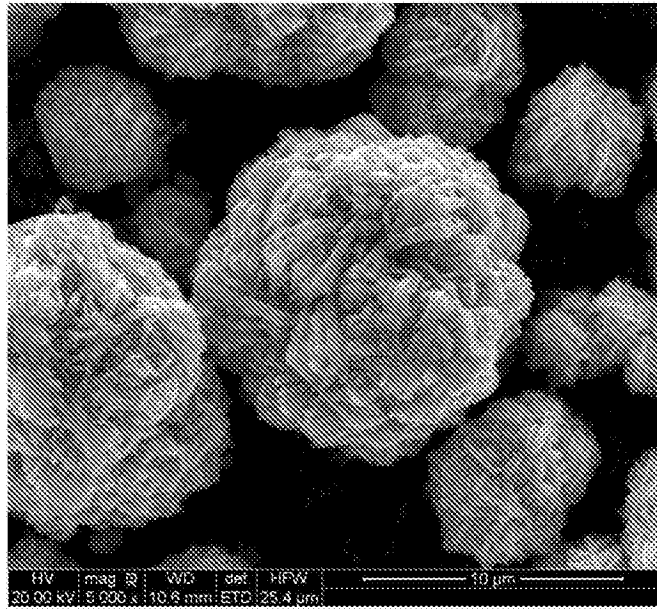


图3

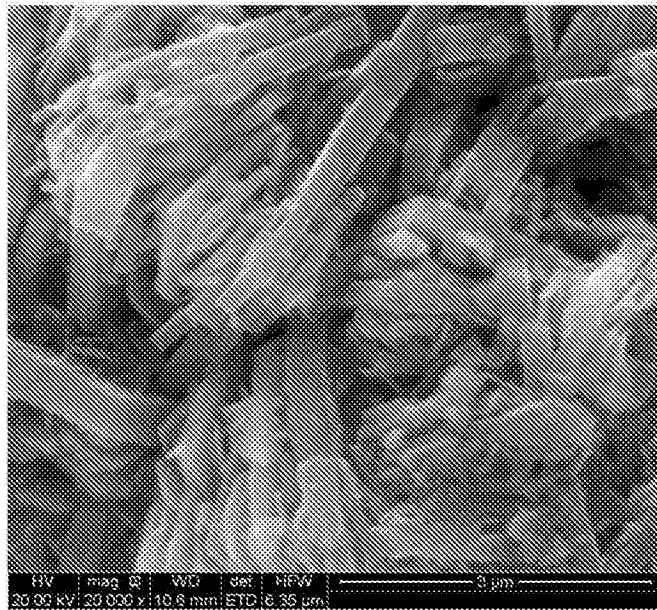


图4

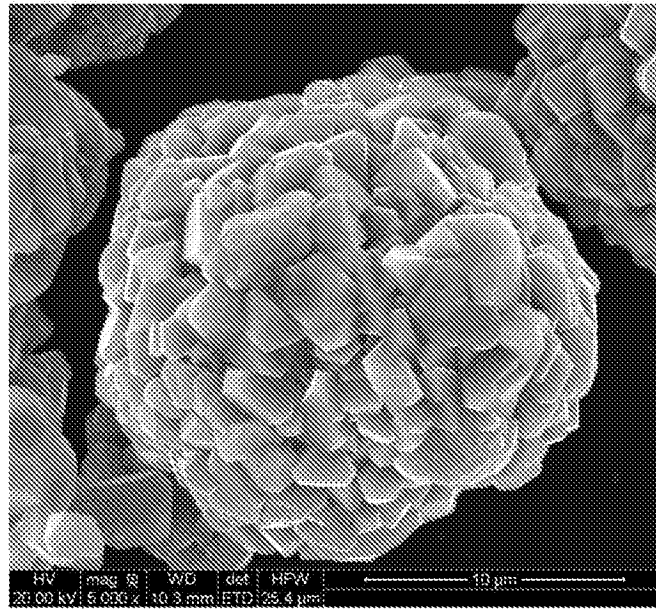


图5

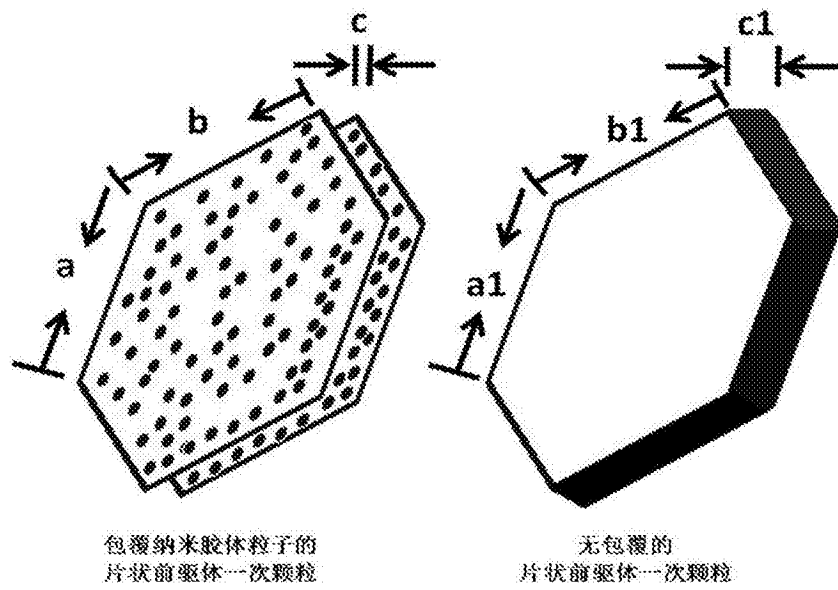


图6

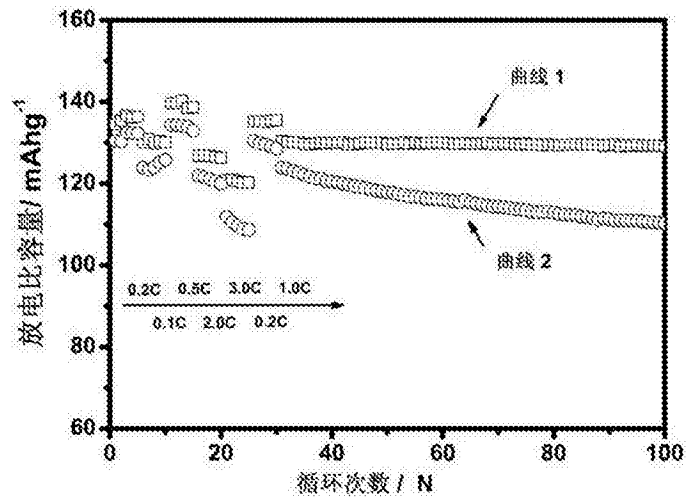


图7