



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114122347 A

(43) 申请公布日 2022.03.01

(21) 申请号 202111087196.9

(22) 申请日 2021.09.16

(71) 申请人 中国科学院宁波材料技术与工程研究所

地址 315201 浙江省宁波市镇海区庄市大道519号

(72) 发明人 赛喜雅勒图 顾庆文 刘兆平

(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 任美玲

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

权利要求书1页 说明书10页 附图3页

(54) 发明名称

一种正极材料、其制备方法及其锂离子电池

(57) 摘要

本发明提供了一种正极材料,具有球缺体形貌或球台体形貌。本发明提供的正极材料底部贴合集流体,可以提高锂离子电池极片的压实性能,还可以减少粘结剂的用量从而提高电池的能量密度、降低锂离子电池成本。

1. 一种正极材料,其特征在于,具有球缺体形貌或球台体形貌。
2. 根据权利要求1所述的正极材料,其特征在于,所述球缺体的高为 $2\sim 30\mu\text{m}$,球缺体的大圆直径为 $2\sim 40\mu\text{m}$,球缺体的底面直径为 $2\sim 40\mu\text{m}$,所述球缺体的壁厚为 $0.2\sim 10\mu\text{m}$ 。
3. 根据权利要求1所述的正极材料,其特征在于,所述正极材料的底面与集流体以面接触的方式结合。
4. 根据权利要求1所述的正极材料,其特征在于,所述正极材料为富锂锰基正极材料、三元正极材料、高镍正极材料、钴酸锂正极材料、锰酸锂正极材料、镍酸锂正极材料、磷酸铁锂正极材料。
5. 一种如权利要求1~4任意一项所述的正极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
 - A) 配制过渡金属盐混合溶液;
 - B) 将部分所述过渡金属盐混合溶液和模板剂混合后,加入碳酸盐进行共沉淀反应,然后加入氧化剂进行氧化反应,调节pH后,得到反应悬浊液;
将所述反应悬浊液固液分离后进行干燥和气流分级,得到具有中空结构的球缺体形貌或球台体形貌的金属碳酸盐前驱体;
所述模板剂选自海藻酸或海藻酸盐;
 - C) 将剩余部分的所述过渡金属盐混合溶液、碳酸盐与所述具有中空结构的球缺体形貌或球台体形貌的金属碳酸盐前驱体混合,进行共沉淀反应,过滤、干燥、过筛后得到具有球缺体或球台体形貌的金属碳酸盐前驱体;
 - D) 将所述具有球缺体或球台体形貌的金属碳酸盐前驱体与锂盐混合后烧结,得到正极材料。
6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述过渡金属盐混合溶液中包括镍盐、钴盐和锰盐;
所述镍盐选自硫酸镍、硝酸镍、氯化镍中的一种或多种;
所述钴盐选自硫酸钴、硝酸钴、氯化钴中的一种或多种;
所述锰盐选自硫酸锰、硝酸锰、氯化锰中的一种或多种;
所述过渡金属盐混合溶液中过渡金属盐的浓度为 $0.2\sim 8\text{mol/L}$ 。
7. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述碳酸盐选自碳酸钠或碳酸氢钠;
所述氧化剂选自双氧水、氧气、过氧乙酸或高锰酸钾,优选为双氧水。
8. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,步骤B)中,所述模板剂、过渡金属离子和碳酸盐的摩尔比为 $(0.001\sim 0.02):1:1$;
步骤C)中,所述过渡金属离子和碳酸盐的摩尔比为 $1:(1\sim 1.2)$ 。
9. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,步骤D)中,所述烧结的温度为 $650\sim 1100^\circ\text{C}$,时间为 $4\sim 24\text{h}$ 。
10. 一种锂离子电池,其特征在于,包括正极、负极、隔膜和电解液,所述正极由权利要求1~4任意一项所述的正极材料、导电剂和粘结剂涂覆于集流体表面制备而成,所述正极材料的底面与集流体以面接触的方式结合,所述粘结剂占所述正极材料、导电剂和粘结剂总质量的 $1\sim 5\%$ 。

一种正极材料、其制备方法及其锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池技术领域,具体涉及一种正极材料、其制备方法及其锂离子电池。

背景技术

[0002] 由于锂离子电池具有能量密度大、输出电压高、自放电小、工作温度范围宽、使用寿命长等优点,所以随着电子设备、电动工具和电动汽车的大规模应用,锂离子电池的产量也逐渐增长,对于锂离子电池能量密度的要求也越来越高。提高正极材料的压实密度和增加极片中正极材料含量可以提高锂离子电池的能量密度。

[0003] 如公开号CN108923041B的中国专利公开了一种单晶形貌的三元正极材料及其制备方法和锂离子电池。所述的三元材料具有单晶形貌、压实密度较高,且材料在高电压下可以保持良好的循环稳定性。

[0004] 如公开号为CN106410182B的中国专利公开了一种高压实密度微米级单晶三元正极材料的制备方法。所制备的三元正极材料具有微米级单晶形貌、压实密度大以及良好的电化学性能。

[0005] 如公开号为CN108807965B的中国专利公开了一种用于高压实密度NCA正极材料的制备方法。所述的制备方法包括以下步骤:在混料机中将类球形镍钴铝酸锂($\text{LiNi}_{0.94}\text{Co}_{0.04}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$)三元正极材料与单晶型镍钴铝酸锂($\text{LiNi}_{0.94}\text{Co}_{0.04}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$)三元正极材料混合,类球形镍钴铝酸锂和单晶型镍钴铝酸锂的摩尔比例为1.5~4之间,压实密度可以达到 $3.80\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,首次放电比容量可以达到 $218\text{mAh}/\text{g}$ 以上,制备得高压实密度镍钴铝酸锂三元正极材料的方法。本发明所制备的材料不仅具有高的压实密度,还具有较高的克容量、循环性能及良好的高温储存性能。

[0006] 如公开号为CN108807982A的中国专利公开了一种高压实密度的正极材料的制作配方。所述的配方组成材料再加工冷压工艺后,原材中的大小颗粒混合可以有效增加材料的压实密度,并且提高克容量以及电池的循环性能。

[0007] 以上专利中,通过材料形貌单晶化、不同种类正极材料混合使用、不同粒径正极材料混合使用等可以提高正极材料压实密度。所述的正极材料形貌都是球形或单晶球形形貌,这样的正极材料在极片压实过程中,材料和集流体之间通过颗粒外表面接触,接触方式是点接触。通过力学分析得知,同样的辊压压力在点接触时压强最大,会导致正极材料发生破碎、电池循环性能下降。

[0008] 而且,在锂电池制作过程中需要使用粘结剂提高材料和集流体之间的结合力,由于正极材料和集流体的接触面积较小,所以必须提高粘结剂的使用量或者使用高分子量的粘结剂,而这些方法增加了电池成本。

发明内容

[0009] 有鉴于此,本发明要解决的技术问题在于提供一种正极材料、其制备方法及其锂

离子电池,本发明提供的球缺体正极材料底部贴合集流体,可以提高锂离子电池极片的压实性能,还可以减少粘结剂的用量从而提高电池的能量密度、降低锂离子电池成本。

[0010] 本发明提供了一种正极材料,具有球缺体形貌或球台体形貌。

[0011] 优选的,所述球缺体的高为2~30 μm ,球缺体的大圆直径为2~40 μm ,球缺体的底面直径为2~40 μm ,所述球缺体的壁厚为0.2~10 μm 。

[0012] 优选的,所述正极材料的底面与集流体以面接触的方式结合。

[0013] 优选的,所述正极材料为富锂锰基正极材料、三元正极材料、高镍正极材料、钴酸锂正极材料、锰酸锂正极材料、镍酸锂正极材料、磷酸铁锂正极材料。

[0014] 本发明还提供了一种上述正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0015] A) 配制过渡金属盐混合溶液;

[0016] B) 将部分所述过渡金属盐混合溶液和模板剂混合后,加入碳酸盐进行共沉淀反应,然后加入氧化剂进行氧化反应,调节pH后,得到反应悬浊液;

[0017] 将所述反应悬浊液固液分离后进行干燥和气流分级,得到具有中空结构的球缺体形貌或球台体形貌的金属碳酸盐前驱体;

[0018] 所述模板剂选自海藻酸或海藻酸盐;

[0019] C) 将剩余部分的所述过渡金属盐混合溶液、碳酸盐与所述具有中空结构的球缺体形貌或球台体形貌的金属碳酸盐前驱体混合,进行共沉淀反应,过滤、干燥、过筛后得到具有球缺体或球台体形貌的金属碳酸盐前驱体;

[0020] D) 将所述具有球缺体或球台体形貌的金属碳酸盐前驱体与锂盐混合后烧结,得到正极材料。

[0021] 优选的,所述过渡金属盐混合溶液中包括镍盐、钴盐和锰盐;

[0022] 所述镍盐选自硫酸镍、硝酸镍、氯化镍中的一种或多种;

[0023] 所述钴盐选自硫酸钴、硝酸钴、氯化钴中的一种或多种;

[0024] 所述锰盐选自硫酸锰、硝酸锰、氯化锰中的一种或多种;

[0025] 所述过渡金属盐混合溶液中过渡金属盐的浓度为0.2~8mol/L。

[0026] 优选的,所述碳酸盐选自碳酸钠或碳酸氢钠;

[0027] 所述氧化剂选自双氧水、氧气、过氧乙酸或高锰酸钾,优选为双氧水。

[0028] 优选的,步骤B)中,所述模板剂、过渡金属离子和碳酸盐的摩尔比为(0.001~0.02):1:1;

[0029] 步骤C)中,所述过渡金属离子和碳酸盐的摩尔比为1:(1~1.2)。

[0030] 优选的,步骤D)中,所述烧结的温度为650~1100 $^{\circ}\text{C}$,时间为4~24h。

[0031] 本发明还提供了一种锂离子电池,包括正极、负极、隔膜和电解液,所述正极由上述正极材料、导电剂和粘结剂涂覆于集流体表面制备而成,所述正极材料的底面与集流体以面接触的方式结合,所述粘结剂占所述正极材料、导电剂和粘结剂总质量的1~5%。

[0032] 与现有技术相比,本发明提供了一种正极材料,具有球缺体形貌或球台体形貌。本发明提供的正极材料底部贴合集流体,可以提高锂离子电池极片的压实性能,还可以减少粘结剂的用量从而提高电池的能量密度、降低锂离子电池成本。

附图说明

- [0033] 图1为比较例1所述的球形富锂锰正极材料的SEM图；
[0034] 图2为实施例1制备的中空半球形碳酸盐前驱体I的SEM图；
[0035] 图3为实施例1制备的半球形富锂锰基正极材料的SEM图；
[0036] 图4为比较例1和实施例1制作的正极极片示意图；
[0037] 图5为比较例1和实施例1制作的电池循环性能对比曲线。

具体实施方式

- [0038] 本发明提供了一种正极材料,具有球缺体形貌或球台体形貌。
[0039] 在本发明中,所述球缺体的高为2~30 μm ,优选为2、5、10、15、20、25、30,或2~30 μm 之间的任意值,球缺体的大圆直径为2~40 μm ,优选为2、5、10、15、20、25、30、35、40,或2~40 μm 之间的任意值,球缺体的底面直径为2~40 μm ,优选为2、5、10、15、20、25、30、35、40,或2~40 μm 之间的任意值。
[0040] 所述球缺体包括半球体。
[0041] 所述球台体的高为2~30 μm ,优选为2、5、10、15、20、25、30,或2~30 μm 之间的任意值,半径为2~40 μm ,优选为2、5、10、15、20、25、30、35、40,或2~40 μm 之间的任意值,底面包括上底面和下底面,所述上底面半径为2~40 μm ,优选为2、5、10、15、20、25、30、35、40,或2~40 μm 之间的任意值,下底面半径为2~40 μm ,优选为2、5、10、15、20、25、30、35、40,或2~40 μm 之间的任意值。
[0042] 所述正极材料的底面与集流体以面接触的方式结合。
[0043] 本发明对所述正极材料的种类并没有特限制,能适用于锂离子电池正极材料的正极材料即可。在本发明中,所述正极材料优选为富锂锰基正极材料、三元正极材料、高镍正极材料、钴酸锂正极材料、锰酸锂正极材料、镍酸锂正极材料、磷酸铁锂正极材料。
[0044] 本发明还提供了一种上述正极材料的制备方法,包括以下步骤:
[0045] A) 配制过渡金属盐混合溶液;
[0046] B) 将部分所述过渡金属盐混合溶液和模板剂混合后,加入碳酸盐进行共沉淀反应,然后加入氧化剂进行氧化反应,调节pH后,得到反应悬浊液;
[0047] 将所述反应悬浊液固液分离后进行干燥和过筛,得到具有中空结构的球缺体形貌或球台体形貌的金属碳酸盐前驱体;
[0048] 所述模板剂选自海藻酸或海藻酸盐;
[0049] C) 将剩余部分的所述过渡金属盐混合溶液、碳酸盐与所述具有中空结构的球缺体形貌或球台体形貌的金属碳酸盐前驱体混合,进行共沉淀反应,过滤、干燥、过筛后得到具有球缺体或球台体形貌的金属碳酸盐前驱体;
[0050] D) 将所述具有球缺体或球台体形貌的金属碳酸盐前驱体与锂盐混合后烧结,得到正极材料。
[0051] 本发明首先制备过渡金属盐混合溶液。
[0052] 本发明对所述过渡金属盐混合溶液中过渡金属的种类并没有特殊限制,可根据正极材料的种类进行选择。
[0053] 在本发明的一些具体实施方式中,所述过渡金属盐混合溶液中包括镍盐、钴盐和

锰盐。

[0054] 其中,所述镍盐选自硫酸镍、硝酸镍、氯化镍中的一种或多种;

[0055] 所述钴盐选自硫酸钴、硝酸钴、氯化钴中的一种或多种;

[0056] 所述锰盐选自硫酸锰、硝酸锰、氯化锰中的一种或多种;

[0057] 所述过渡金属盐混合溶液中过渡金属盐的浓度为0.2~8mol/L,优选为0.2、0.5、1、3、5、7、8,或0.2~8mol/L之间的任意值;

[0058] 得到过渡金属盐混合溶液后,将部分所述过渡金属盐混合溶液和模板剂混合后,加入碳酸盐进行共沉淀反应,得到共沉淀反应液。

[0059] 其中,所述模板剂选自海藻酸或海藻酸盐,所述海藻酸盐优选为海藻酸钠或海藻酸钙。

[0060] 所述碳酸盐选自碳酸钠或碳酸氢钠。

[0061] 在本发明中,所述模板剂、过渡金属离子和碳酸盐的摩尔比为(0.001~0.02):1:1,优选为0.001:1:1、0.002:1:1、0.005:1:1、0.01:1:1、0.015:1:1、0.02:1:1,或(0.001~0.02):1:1之间的任意值。

[0062] 当共沉淀反应液的pH为8.5~11.5时,优选为8.5、9、9.5、10、10.5、11、11.5,或8.5~11.5之间的任意值,向所述共沉淀反应液中加入氧化剂进行氧化反应,再调节pH至7.0~7.5,得到反应悬浊液。

[0063] 在本发明中,所述氧化剂选自双氧水、氧气、过氧乙酸或高锰酸钾,优选为双氧水。其中,所述氧气以通入溶液中方式进行氧化反应。

[0064] 得到反应悬浊液后,将所述反应悬浊液固液分离后进行干燥和气流分级,得到具有中空结构的球缺体形貌或球台体形貌的金属碳酸盐前驱体。

[0065] 然后,将剩余部分的所述过渡金属盐混合溶液、碳酸盐与所述具有中空结构的球缺体形貌或球台体形貌的金属碳酸盐前驱体混合,进行共沉淀反应,得到共沉淀反应液。

[0066] 其中,所述过渡金属离子和碳酸盐的摩尔比为1:(1~1.2),优选为1:1、1:1.1、1:1.2,或1:(1~1.2)之间的任意值。

[0067] 接着,将所述共沉淀反应液过滤、干燥、过筛后得到具有球缺体或球台体形貌的金属碳酸盐前驱体。

[0068] 最后,将所述具有球缺体或球台体形貌的金属碳酸盐前驱体与锂盐混合后烧结,得到正极材料。

[0069] 其中,所述锂盐选自碳酸锂、氢氧化锂、氟化锂、氯化锂、硝酸锂中的一种或多种。

[0070] 所述烧结的温度为650~1100℃,优选为650、700、800、900、1000、1100,或650~1100℃之间的任意值,时间为4~24h,优选为4、6、12、18、24,或4~24h之间的任意值。

[0071] 在本发明中,直接使用碳酸盐沉淀,不需要氨水做络合剂,模板剂与金属离子结合后与碳酸钠沉淀得到碳酸盐,然后加双氧水表面氧化。其中,模板剂粉末在水中吸水膨胀,膨胀时内部应力导致碳酸盐前驱体破裂;反应产物干燥后,内部的模板剂收缩,而外部碳酸盐/氧化物不收缩形成具有中空结构的球缺体形貌或球台体形貌的镍钴锰碳酸盐前驱体。然后前驱体再与过渡金属离子和碳酸盐混合进行共沉淀反应,中空结构被共沉淀得到的镍钴锰碳酸盐前驱体填充,得到具有球缺体形貌或球台体形貌的正极材料。

[0072] 本发明还提供了一种锂离子电池,包括正极、负极、隔膜和电解液,所述正极由上

述正极材料、导电剂和粘结剂涂覆于集流体表面制备而成,所述正极材料的底面与集流体以面接触的方式结合,所述粘结剂占所述正极材料、导电剂和粘结剂总质量的1wt%~5wt%,优选为1wt%~3wt%,进一步优选为1wt%~1.5wt%。

[0073] 本发明提供的球缺体正极材料底部贴合集流体,可以提高锂离子电池极片的压实性能,还可以减少粘结剂的用量从而提高电池的能量密度、降低锂离子电池成本。

[0074] 当极片在辊压时,由于底面与集流体的接触方式是面接触,材料受到的压力最小,可以有效避免正极材料的破碎。球缺体的形貌可以增强正极材料在集流体上的附着力,减少粘结剂的用量从而提高电池的能量密度、降低锂离子电池成本。

[0075] 本发明所述的制备方法,工艺简单可控、利于环保、可以快速地大规模生产、生产成本低。

[0076] 本发明制备方法还可以制备包括但不限于球缺形貌、球台体形貌的正极材料、负极材料以及电解质材料。

[0077] 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、其制备方法及其锂离子电池进行说明,本发明的保护范围不受以下实施例的限制。

[0078] 实施例1

[0079] 1) 将硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰按照摩尔比1:1:4与去离子水混合,配置浓度为5mol/L的溶液。

[0080] 2) 将海藻酸和步骤1)制得的过渡金属溶液按照海藻酸与过渡金属摩尔比为0.01:1混合均匀后,加入1mol/L的 Na_2CO_3 溶液进行共沉淀反应,当反应溶液的pH值为8后,加入浓度为10%的双氧水溶液,调节反应悬浊液的pH值为7,将所述反应悬浊液固液分离后进行干燥和气流分级,得到中空球缺体碳酸盐前躯体I。

[0081] 3) 将步骤1)制得的过渡金属溶液和1mol/L的 Na_2CO_3 溶液按照摩尔比1:1同时加入步骤2)制得的中空球缺体碳酸盐前躯体I进行共沉淀反应,过滤、干燥、过筛后得到球缺体 $(\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.16}\text{Mn}_{0.68})\text{CO}_2$ 前躯体。

[0082] 4) 将碳酸锂和步骤3)制得的球缺体 $(\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.16}\text{Mn}_{0.68})\text{CO}_2$ 前躯体按照摩尔比1.2:1混合均匀。

[0083] 5) 将步骤4)制得的产物以880℃温度烧结时间为16小时、冷却、过筛后得到球缺体富锂锰基正极材料。

[0084] 用电子扫描显微镜(SEM)观察实施例1的球缺体富锂锰基正极,如图2所示,实施例1步骤2)中中空球缺体碳酸盐前躯体I呈球缺体中空形貌,球缺体的大圆半径为7 μm 。

[0085] 用电子扫描显微镜(SEM)观察实施例1的球缺体富锂锰基正极,如图3所示,实施例1呈球缺体形貌,球缺体的高为15 μm ,底面直径为12 μm 。

[0086] 将实施例1中的富锂锰基正极材料、导电炭黑、PVDF、NMP按照质量比96:2:2:50配置成浆料,双面涂覆在铝箔上,120℃烘烤干燥得到富锂锰正极材料的极片,组装成锂离子电池。

[0087] 测试由实施例1~10和比较例1得到的正极极片的压实密度,结果如表1所示:实施例1~10的压实密度明显优于比较例1,说明球缺体正极材料的压实性能优于球形正极材料。

[0088] 表1 实施例1~10和比较例1得到的正极极片的压实密度

	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7	实施 例 8	实施 例 9	实施 例 10	比较 例 1
[0089] 压实密度 (g/cm ³)	3.12	3.23	3.08	3.05	2.96	2.84	3.28	3.16	3.12	3.04	2.64

[0090] 依据公开号为CN108226031A的中国专利公开的一种锂离子电池极片附着力的检测方法。测试了实施例1~10和比较例1得到的正极极片的粘附力,结果如表2:实施例1~10正极极片的粘附力明显优于比较例1,说明球缺体正极材料在集流体上的粘附力优于球形正极材料。

[0091] 表2 实施例1~10和比较例1得到的正极极片的粘附力

	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7	实施 例 8	实施 例 9	实施 例 10	比较 例 1
[0092] 粘附力 (N)	45	40	41	39	38	46	42	40	37	39	27

[0093] 经过调整电池制浆的配方,测试得到正极材料的粘附力为40N时正极材料、粘结剂和导电剂的质量百分比,如表3所示:在相同粘附力下,实施例1~10需要的粘结剂含量小于比较例1,即实施例1~10组装得到锂离子电池成本更低。

[0094] 表3 在相同粘附力下,实施例1~10和比较例1的粘结剂的使用量

	质量百分比 (%)										
	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7	实施 例 8	实施 例 9	实施 例 10	比较 例 1
[0095] 导电剂	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
正极材料	96.5	95.5	96.0	95.3	95.7	95.5	96.8	95.5	96.2	95.4	93
粘结剂	1.5	2.5	2.0	2.7	2.3	2.5	1.2	2.5	1.8	2.6	5

[0096] 组装得到的锂离子电池的循环性能结果见图4。图4中,曲线1为比较例1制作电池的循环性能曲线,曲线2为实施例1为制作电池的循环性能曲线。由图4可知,比较例1制作电池0.2C放电比容量为269.7mAh/g,1.0C放电比容量为255.2mAh/g,循环50周后的容量保持率为88.5%;实施例1制作电池0.2C放电比容量为274.6mAh/g,1.0C放电比容量为258.2mAh/g,循环50周后的容量保持率为96.3%;实施例1的循环性能较好。

[0097] 比较例1

[0098] 1) 将硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰按照摩尔比1:1:4与去离子水混合,配置浓度为5mol/L的溶液。

[0099] 2) 将浓度为1mol/L的Na₂CO₃溶液加入步骤1)制得的过渡金属盐溶液中进行共沉淀反应,过滤、干燥、过筛后得到球形(Ni_{0.16}Co_{0.16}Mn_{0.68})CO₂前躯体。

[0100] 3) 将碳酸锂和步骤2)制得的球形(Ni_{0.16}Co_{0.16}Mn_{0.68})CO₂前躯体按照摩尔比1.2:1混合均匀。

[0101] 4) 将步骤3)制得的产物以880℃温度烧结时间为16小时、冷却、过筛后得到球形富锂锰基正极。

[0102] 用电子扫描显微镜 (SEM) 观察比较例1的球形富锂锰基正极,如图1所示,比较例1呈球形形貌,粒径约为18um。

[0103] 将比较例1中的富锂锰基正极材料、导电炭黑、PVDF、NMP按照质量比96:2:2:50配置成浆料,双面涂覆在铝箔上,120℃烘烤干燥得到富锂锰正极材料的极片,组装成锂离子电池。

[0104] 实施例2

[0105] 1) 将硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰按照摩尔比1:1:4与去离子水混合,配置浓度为5mol/L的溶液。

[0106] 2) 将海藻酸和步骤1)制得的过渡金属溶液按照海藻酸与过渡金属摩尔比为0.005:1混合均匀后,加入2mol/L的 Na_2CO_3 溶液进行共沉淀反应,当反应溶液的pH值为8.5后,加入浓度为5%的双氧水溶液,调节反应悬浊液的pH值为7.5,将所述反应悬浊液固液分离后进行干燥和气流分级,得到中空球缺体碳酸盐前躯体I。

[0107] 3) 将步骤1)制得的过渡金属溶液和2mol/L的 Na_2CO_3 溶液按照摩尔比1:1.1同时加入步骤2)制得的中空球缺体碳酸盐前躯体I进行共沉淀反应,过滤、干燥、过筛后得到球缺体 $(\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.16}\text{Mn}_{0.68})\text{CO}_2$ 前躯体。

[0108] 4) 将碳酸锂和步骤3)制得的球缺体 $(\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.16}\text{Mn}_{0.68})\text{CO}_2$ 前躯体按照摩尔比1.3:1混合均匀。

[0109] 5) 将步骤4)制得的产物以850℃温度烧结时间为18小时、冷却、过筛后得到球缺体富锂锰基正极。

[0110] 实施例3

[0111] 1) 将硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰按照摩尔比1:1:4与去离子水混合,配置浓度为4mol/L的溶液。

[0112] 2) 将海藻酸和步骤1)制得的过渡金属溶液按照海藻酸与过渡金属摩尔比为0.002:1混合均匀后,加入2mol/L的 Na_2CO_3 溶液进行共沉淀反应,当反应溶液的pH值为8.3后,加入浓度为10%的双氧水溶液,调节反应悬浊液的pH值为7.4,将所述反应悬浊液固液分离后进行干燥和气流分级,得到中空球缺体碳酸盐前躯体I。

[0113] 3) 将步骤1)制得的过渡金属溶液和2mol/L的 Na_2CO_3 溶液按照摩尔比1:1同时加入步骤2)制得的反应悬浊液中进行共沉淀反应,过滤、干燥、过筛后得到球缺体 $(\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.16}\text{Mn}_{0.68})\text{CO}_2$ 前躯体。

[0114] 4) 将碳酸锂和步骤3)制得的球缺体 $(\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.16}\text{Mn}_{0.68})\text{CO}_2$ 前躯体按照摩尔比1.4:1混合均匀。

[0115] 5) 将步骤4)制得的产物以800℃温度烧结时间为24小时、冷却、过筛后得到球缺体富锂锰基正极。

[0116] 实施例4

[0117] 1) 将硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰按照摩尔比1:1:5与去离子水混合,配置浓度为5mol/L的溶液。

[0118] 2) 将海藻酸和步骤1)制得的过渡金属溶液按照海藻酸与过渡金属摩尔比为0.001:1混合均匀后,加入2mol/L的 Na_2CO_3 溶液进行共沉淀反应,当反应溶液的pH值为8后,加入浓度为10%的双氧水溶液,调节反应悬浊液的pH值为7,将所述反应悬浊液固液分离后

进行干燥和气流分级,得到中空球缺体碳酸盐前躯体I。

[0119] 3) 将步骤1) 制得的过渡金属溶液和2mol/L的 Na_2CO_3 溶液按照摩尔比1:1同时加入步骤2) 制得的中空球缺体碳酸盐前躯体I进行共沉淀反应,过滤、干燥、过筛后得到球缺体 $(\text{Ni}_{0.143}\text{Co}_{0.143}\text{Mn}_{0.714})\text{CO}_2$ 前躯体。

[0120] 4) 将碳酸锂和步骤3) 制得的球缺体 $(\text{Ni}_{0.143}\text{Co}_{0.143}\text{Mn}_{0.714})\text{CO}_2$ 前躯体按照摩尔比1.2:1混合均匀。

[0121] 5) 将步骤4) 制得的产物以900℃温度烧结时间为12小时、冷却、过筛后得到球缺体富锂锰基正极。

[0122] 实施例5

[0123] 1) 将硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰按照摩尔比1:1:5与去离子水混合,配置浓度为4mol/L的溶液。

[0124] 2) 将海藻酸钠和步骤1) 制得的过渡金属溶液按照海藻酸与过渡金属摩尔比为0.02:1混合均匀后,加入1.5mol/L的 Na_2CO_3 溶液进行共沉淀反应,当反应溶液的pH值为8.6后,加入浓度为10%的双氧水溶液,调节反应悬浊液的pH值为7.2,将所述反应悬浊液固液分离后进行干燥和气流分级,得到中空球缺体碳酸盐前躯体I。

[0125] 3) 将步骤1) 制得的过渡金属溶液和1.5mol/L的 Na_2CO_3 溶液按照摩尔比1:1.2同时加入步骤2) 制得的反应悬浊液中进行共沉淀反应,过滤、干燥、过筛后得到球缺体 $(\text{Ni}_{0.143}\text{Co}_{0.143}\text{Mn}_{0.714})\text{CO}_2$ 前躯体。

[0126] 4) 将碳酸锂和步骤3) 制得的球缺体 $(\text{Ni}_{0.143}\text{Co}_{0.143}\text{Mn}_{0.714})\text{CO}_2$ 前躯体按照摩尔比1.25:1混合均匀。

[0127] 5) 将步骤4) 制得的产物以910℃温度烧结时间为8小时、冷却、过筛后得到球缺体富锂锰基正极。

[0128] 实施例6

[0129] 1) 将硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰按照摩尔比1:1:6与去离子水混合,配置浓度为5mol/L的溶液。

[0130] 2) 将海藻酸和步骤1) 制得的过渡金属溶液按照海藻酸与过渡金属摩尔比为0.01:1混合均匀后,加入2mol/L的 Na_2CO_3 溶液进行共沉淀反应,当反应溶液的pH值为8后,加入浓度为10%的双氧水溶液,调节反应悬浊液的pH值为7,将所述反应悬浊液固液分离后进行干燥和气流分级,得到中空球缺体碳酸盐前躯体I。

[0131] 3) 将步骤1) 制得的过渡金属溶液和2mol/L的 Na_2CO_3 溶液按照摩尔比1:1同时加入步骤2) 制得的中空球缺体碳酸盐前躯体I进行共沉淀反应,过滤、干燥、过筛后得到球缺体 $(\text{Ni}_{0.125}\text{Co}_{0.125}\text{Mn}_{0.75})\text{CO}_2$ 前躯体。

[0132] 4) 将碳酸锂和步骤3) 制得的球缺体 $(\text{Ni}_{0.125}\text{Co}_{0.125}\text{Mn}_{0.75})\text{CO}_2$ 前躯体按照摩尔比1.1:1混合均匀。

[0133] 5) 将步骤4) 制得的产物以820℃温度烧结时间为15小时、冷却、过筛后得到球缺体富锂锰基正极。

[0134] 实施例7

[0135] 1) 将硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰按照摩尔比1:1:6与去离子水混合,配置浓度为3mol/L的溶液。

[0136] 2) 将海藻酸钠和步骤1) 制得的过渡金属溶液按照海藻酸与过渡金属摩尔比为0.002:1混合均匀后,加入2mol/L的 Na_2CO_3 溶液进行共沉淀反应,当反应溶液的pH值为8.5后,加入浓度为10%的双氧水溶液,调节反应悬浊液的pH值为7.5,将所述反应悬浊液固液分离后进行干燥和气流分级,得到中空球缺体碳酸盐前躯体I。

[0137] 3) 将步骤1) 制得的过渡金属溶液和2mol/L的 Na_2CO_3 溶液按照摩尔比1:1.3同时加入步骤2) 制得的中空球缺体碳酸盐前躯体I进行共沉淀反应,过滤、干燥、过筛后得到球缺体 $(\text{Ni}_{0.125}\text{Co}_{0.125}\text{Mn}_{0.75})\text{CO}_2$ 前躯体。

[0138] 4) 将碳酸锂和步骤3) 制得的球缺体 $(\text{Ni}_{0.125}\text{Co}_{0.125}\text{Mn}_{0.75})\text{CO}_2$ 前躯体按照摩尔比1.4:1混合均匀。

[0139] 5) 将步骤4) 制得的产物以950℃温度烧结时间为15小时、冷却、过筛后得到球缺体富锂锰基正极。

[0140] 实施例8

[0141] 1) 将硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰按照摩尔比1:1:3与去离子水混合,配置浓度为5mol/L的溶液。

[0142] 2) 将海藻酸和步骤1) 制得的过渡金属溶液按照海藻酸与过渡金属摩尔比为0.004:1混合均匀后,加入1mol/L的 Na_2CO_3 溶液进行共沉淀反应,当反应溶液的pH值为8.2后,加入浓度为10%的双氧水溶液,调节反应悬浊液的pH值为7,将所述反应悬浊液固液分离后进行干燥和气流分级,得到中空球缺体碳酸盐前躯体I。

[0143] 3) 将步骤1) 制得的过渡金属溶液和1mol/L的 Na_2CO_3 溶液按照摩尔比1:1同时加入步骤2) 制得的中空球缺体碳酸盐前躯体I进行共沉淀反应,过滤、干燥、过筛后得到球缺体 $(\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.6})\text{CO}_2$ 前躯体。

[0144] 4) 将碳酸锂和步骤3) 制得的球缺体 $(\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.6})\text{CO}_2$ 前躯体按照摩尔比1.2:1混合均匀。

[0145] 5) 将步骤4) 制得的产物以880℃温度烧结时间为20小时、冷却、过筛后得到球缺体富锂锰基正极。

[0146] 实施例9

[0147] 1) 将硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰按照摩尔比1:1:3与去离子水混合,配置浓度为5mol/L的溶液。

[0148] 2) 将海藻酸钠和步骤1) 制得的过渡金属溶液按照海藻酸与过渡金属摩尔比为0.01:1混合均匀后,加入2mol/L的 Na_2CO_3 溶液进行共沉淀反应,当反应溶液的pH值为8.5后,加入浓度为10%的双氧水溶液,调节反应悬浊液的pH值为7.2,将所述反应悬浊液固液分离后进行干燥和气流分级,得到中空球缺体碳酸盐前躯体I。

[0149] 3) 将步骤1) 制得的过渡金属溶液和1mol/L的 Na_2CO_3 溶液按照摩尔比1:1同时加入步骤2) 制得的中空球缺体碳酸盐前躯体I进行共沉淀反应,过滤、干燥、过筛后得到球缺体 $(\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.6})\text{CO}_2$ 前躯体。

[0150] 4) 将碳酸锂和步骤3) 制得的球缺体 $(\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.6})\text{CO}_2$ 前躯体按照摩尔比1.1:1混合均匀。

[0151] 5) 将步骤4) 制得的产物以820℃温度烧结时间为26小时、冷却、过筛后得到球缺体富锂锰基正极。

[0152] 实施例10

[0153] 1) 将硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰按照摩尔比1:1:2与去离子水混合,配置浓度为5mol/L的溶液。

[0154] 2) 将海藻酸钙和步骤1) 制得的过渡金属溶液按照海藻酸与过渡金属摩尔比为0.01:1混合均匀后,加入1mol/L的 Na_2CO_3 溶液进行共沉淀反应,当反应溶液的pH值为8.5后,加入浓度为10%的双氧水溶液,调节反应悬浊液的pH值为7.2,将所述反应悬浊液固液分离后进行干燥和气流分级,得到中空球缺体碳酸盐前躯体I。

[0155] 3) 将步骤1) 制得的过渡金属溶液和1mol/L的 Na_2CO_3 溶液按照摩尔比1:1.5同时加入步骤2) 制得的中空球缺体碳酸盐前躯体I进行共沉淀反应,过滤、干燥、过筛后得到球缺体 $(\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.5})\text{CO}_2$ 前躯体。

[0156] 4) 将碳酸锂和步骤3) 制得的球缺体 $(\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.5})\text{CO}_2$ 前躯体按照摩尔比1.3:1混合均匀。

[0157] 5) 将步骤4) 制得的产物以750℃温度烧结时间为24小时、冷却、过筛后得到球缺体富锂锰基正极。

[0158] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,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,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

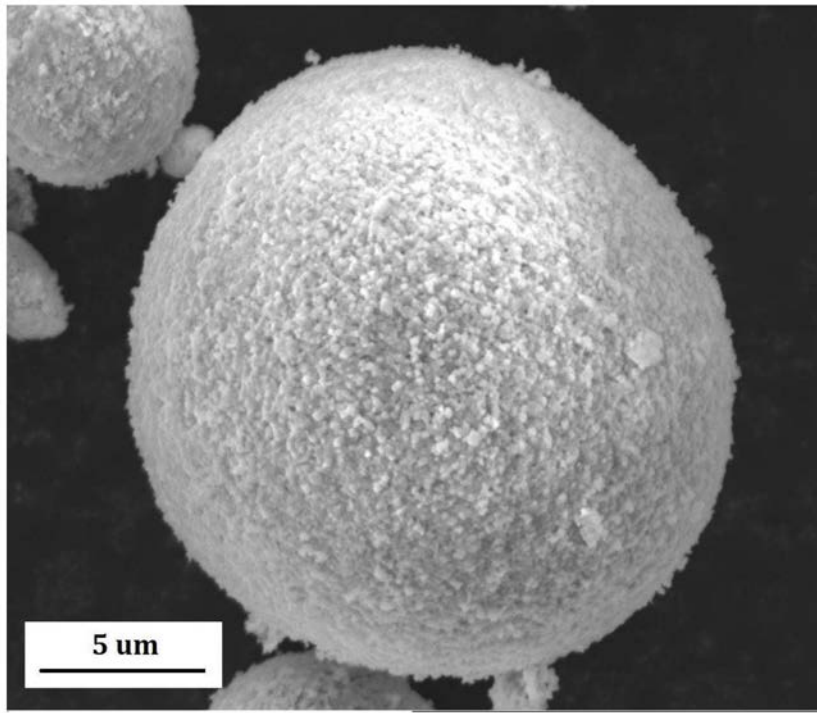


图1

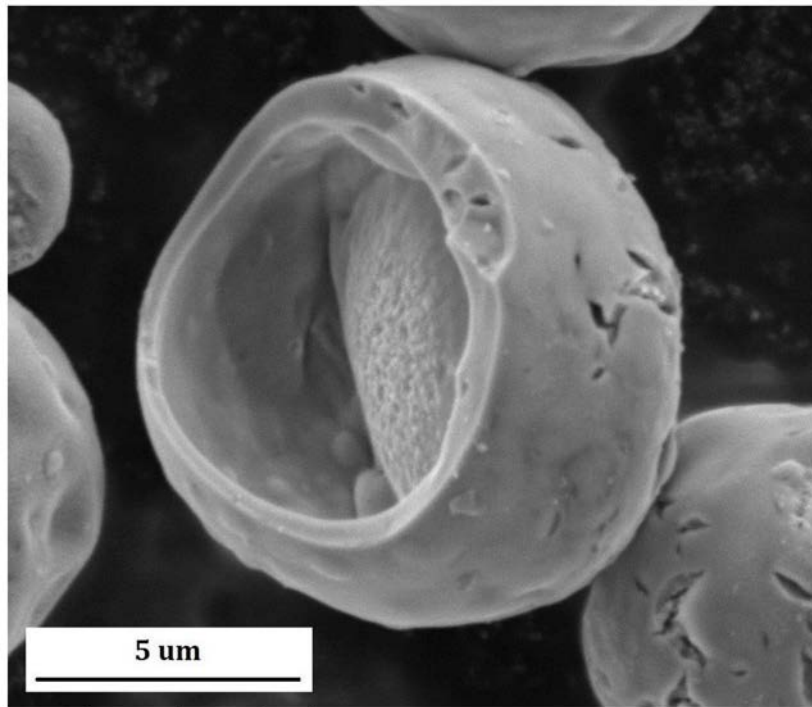


图2

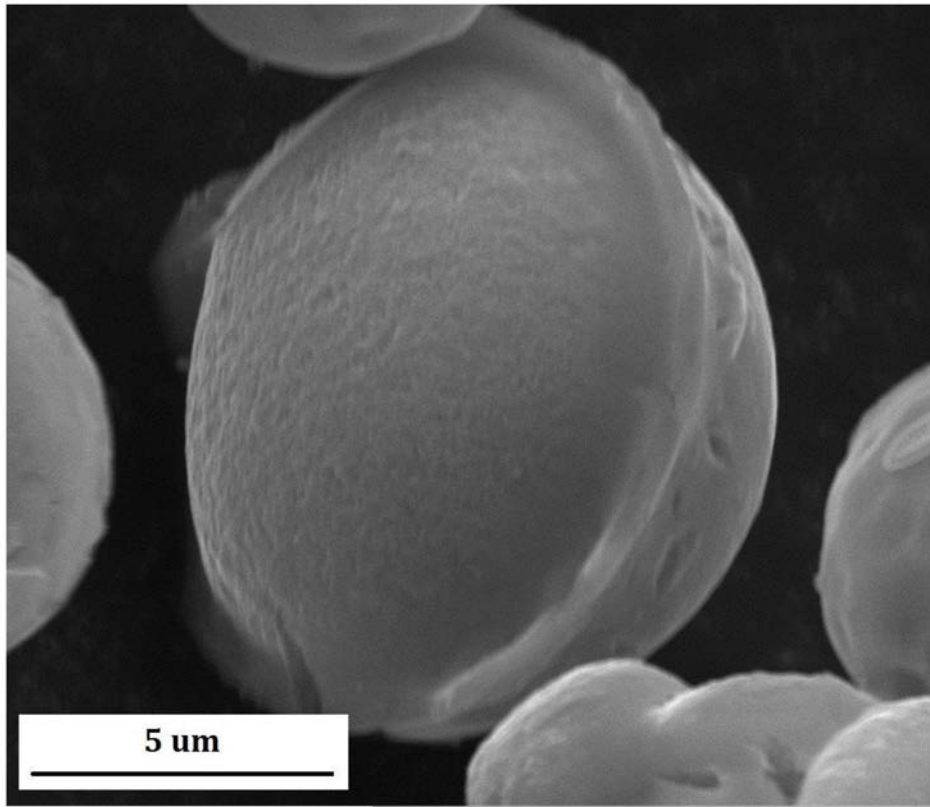


图3

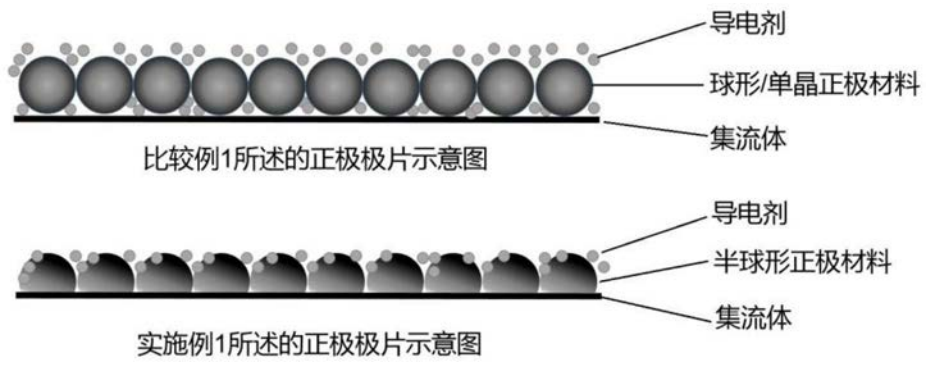


图4

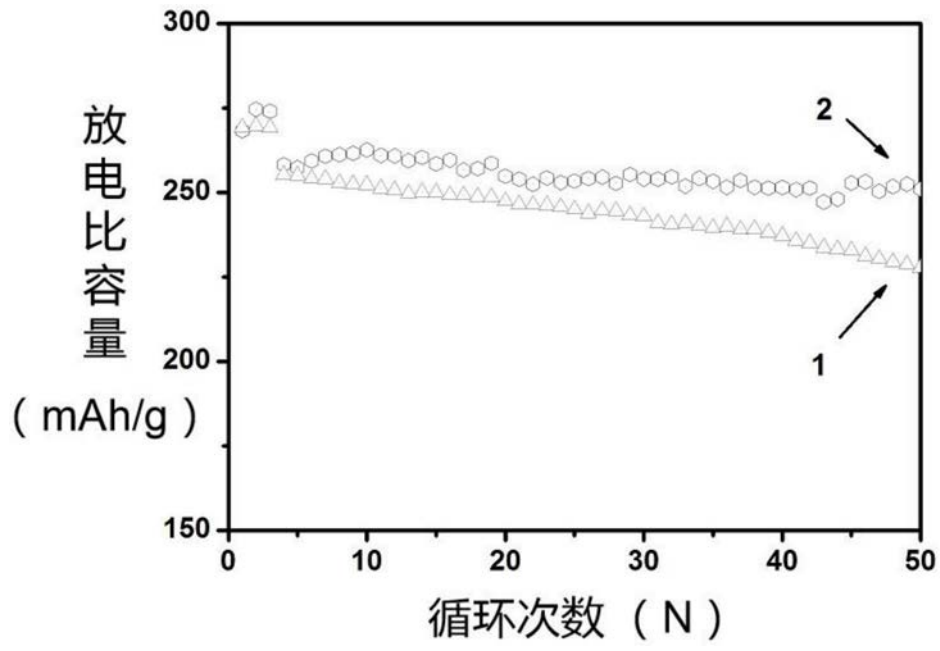


图5