



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110635121 B

(45) 授权公告日 2021.04.27

(21) 申请号 201910919122.3	H01M 4/505 (2010.01)
(22) 申请日 2019.09.26	H01M 4/525 (2010.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 110635121 A	H01M 4/62 (2006.01)
(43) 申请公布日 2019.12.31	H01M 10/0525 (2010.01)
(73) 专利权人 中国科学院过程工程研究所 地址 100190 北京市海淀区中关村北二条1号 专利权人 中科廊坊过程工程研究院	(56) 对比文件 CN 102394295 A, 2012.03.28 CN 102394295 A, 2012.03.28 CN 110165181 A, 2019.08.23 WO 2014041074 A1, 2014.03.20 CN 109704415 A, 2019.05.03
(72) 发明人 谭强强 纪雪倩 冯海兰	审查员 李祥
(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司 11332 代理人 巩克栋	
(51) Int. Cl. H01M 4/36 (2006.01)	权利要求书4页 说明书10页

(54) 发明名称

一种复合锂离子电池正极材料、其制备方法和用途

(57) 摘要

本发明公开了一种复合锂离子电池正极材料、其制备方法和用途。所述复合锂离子电池正极材料包括层状结构的富锂锰基正极材料和尖晶石结构的5V高压正极材料；所述尖晶石结构的5V高压正极材料的化学式为 $\text{LiM}_a\text{N}_b\text{Mn}_{2-a-b}\text{O}_{4-c}\text{S}_c$ ， $0.01 < a < 0.5$ ， $0.1 < b < 1$ ， $0.001 < c < 0.5$ ，其中M包括Ni、Cr、V、Fe、Cu和Co中的任意一种或至少两种的组合，所述N为掺杂的阳离子，所述S为掺杂的阴离子。本发明得到的包覆材料具有很好的晶面取向，可以有效提高富锂相的不可逆容量损失；同时，用聚阴离子团掺杂锂电正极材料中的氧原子，减少高电压平台下充放电氧八面体的损失，缓解电压衰减问题，提高材料的稳定性和倍率性能。

CN 110635121 B

1. 一种复合锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,所述方法包括如下步骤:

(1) 按照层状结构的富锂锰基正极材料化学式,将Mn源、R源和水混合,得到混合金属盐溶液,然后将所述混合金属盐溶液、沉淀剂和络合剂混合反应,得到富锂锰基正极材料前驱体;

所述层状结构的富锂锰基正极材料化学式为 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{R}_{2-x-y}\text{O}_2$,其中R包括Co、Ni、Fe、K、V、Cr、Ge、Nb、Mo、Zr、Al、Sr、Mg和Ti中任意两种或三种的组合,所述 $1 < x \leq 1.5$, $0.3 \leq y < 1$;

(2) 按照所述层状结构的富锂锰基正极材料化学式,将所述富锂锰基正极材料前驱体与锂源混合煅烧,得到层状富锂材料中间体;

(3) 将Mn源、M源、N源和水混合,得到混合悬浮液,然后将所述混合悬浮液和层状富锂材料中间体混合,水热,得到复合材料;

其中M包括Ni、Cr、V、Fe、Cu和Co中的任意一种或至少两种的组合,所述N包括Co、Ni、Fe、K、V、Cr、Ge、Nb、Mo、Zr、Al、Sr、Mg和Ti中的任意一种或至少两种的组合;

(4) 将所述复合材料与掺杂剂混合后热处理,得到复合锂离子电池正极材料,所述掺杂剂选自钒酸盐、钛酸盐、钼酸盐、偏铝酸盐和氧化物中的任意一种或至少两种的组合;

所述掺杂剂用于提供聚阴离子团掺杂氧原子,聚阴离子团选自 SO_4^{2-} 、 VO_4^{3-} 、 TiO_4^{4-} 、 SiO_3^{2-} 、 BO_3^{3-} 、 MoO_4^{2-} 、 AlO_2^- 和 BiO_3^- 中的一种或至少两种的组合。

2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述R源包括硫酸盐、氯化盐和硝酸盐中的任意一种或至少两种的组合。

3. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述锂源包括碳酸锂、氢氧化锂、草酸锂和硝酸锂中的任意一种或至少两种的组合。

4. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述沉淀剂包括碳酸钠、碳酸钾、碳酸铵、碳酸氢铵、氢氧化钠和氢氧化钾中的任意一种或至少两种的组合。

5. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述络合剂包括氨水、硫酸铵、磷酸铵、磷酸二氢铵、碳酸铵和碳酸氢铵中的任意一种或至少两种的组合。

6. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述混合反应为在惰性气氛下的搅拌混合。

7. 如权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述惰性气氛包括氮气气氛、氩气气氛和氦气气氛中的任意一种或至少两种的组合。

8. 如权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述惰性气氛为氮气气氛。

9. 如权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述搅拌为磁力搅拌或机械搅拌。

10. 如权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述搅拌的转速为200~1000rpm。

11. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述混合反应的温度为40~70℃。

12. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述混合反应的pH值为8~12。

13. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述混合金属盐溶液中的总金属离子与沉淀剂的摩尔比为1:(1~5)。

14. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述混合金属盐溶液中的总金属离子与络合剂的摩尔比为1:(1~5)。

15. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)将所述混合金属盐溶液、沉淀

剂和络合剂混合反应后,还包括洗涤和干燥的过程。

16. 如权利要求15所述的制备方法,其特征在于,所述干燥包括鼓风干燥、真空干燥和冷冻干燥中的任意一种或至少两种的组合。

17. 如权利要求16所述的制备方法,其特征在于,所述鼓风干燥和真空干燥的温度各自独立的选自80~120℃,时间各自独立的选自5~20h。

18. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述富锂锰基正极材料前驱体与锂源混合煅烧过程中,锂源的添加量超过化学式理论添加摩尔量的5~10%。

19. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述煅烧为在含氧气氛中进行两段煅烧。

20. 如权利要求19所述的制备方法,其特征在于,所述两段煅烧包括:将所述富锂锰基正极材料以2~10℃/min的升温速率,将温度升温到300~700℃烧结2~15h,再升温到700~1000℃烧结2~30h。

21. 如权利要求19所述的制备方法,其特征在于,所述两段煅烧包括:将所述富锂锰基正极材料以2~7℃/min的升温速率,将温度升温到350~650℃烧结2~10h,再升温到800~1000℃烧结2~20h。

22. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)和步骤(3)所述Mn源各自独立的选自锰粉、草酸亚锰、醋酸亚锰、硫酸锰和高锰酸钾中的任意一种或至少两种的组合。

23. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(3)所述M源包括硫酸盐、氯化盐和硝酸盐中的任意一种或至少两种的组合。

24. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(3)所述N源包括硫酸盐、氯化盐和硝酸盐中的任意一种或至少两种的组合。

25. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(3)所述混合为搅拌混合。

26. 如权利要求25所述的制备方法,其特征在于,所述搅拌的转速为200~1000rpm。

27. 如权利要求25所述的制备方法,其特征在于,所述混合的时间为10~60min。

28. 如权利要求27所述的制备方法,其特征在于,所述混合的时间为20~50min。

29. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(3)所述混合悬浮液中Mn源、M源和N源的总质量与层状富锂材料中间体的质量之比为(0.01~0.2):1。

30. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(3)所述水热的温度为10~200℃。

31. 如权利要求30所述的制备方法,其特征在于,步骤(3)所述水热的温度为50~200℃。

32. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(3)所述水热的时间为1~30h。

33. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(3)所述水热的时间为2~24h。

34. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(3)水热之后,还包括洗涤和烘干的过程。

35. 如权利要求34所述的制备方法,其特征在于,所述洗涤的过程包括:采用去离子水洗涤2~3次,再用无水乙醇洗涤2~3次。

36. 如权利要求34所述的制备方法,其特征在于,所述烘干的温度为30~100℃。

37. 如权利要求36所述的制备方法,其特征在于,所述烘干的温度为50~100℃。

38. 如权利要求34所述的制备方法,其特征在于,所述烘干的时间为10~30h。

39. 如权利要求34所述的制备方法,其特征在于,所述烘干的时间为10~24h。
40. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述钒酸盐包括钒酸锂。
41. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述钛酸盐包括钛酸锂。
42. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述钼酸盐包括钼酸锂。
43. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述偏铝酸盐包括偏铝酸锂。
44. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述氧化物包括三氧化二硼、五氧化二钒和三氧化二钼中的任意一种或至少两种的组合。
45. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(4)所述掺杂剂与复合材料的摩尔比为(0.0021~0.21):1。
46. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(4)所述热处理的气氛为含氧气氛。
47. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(4)所述热处理的温度为200~800℃。
48. 如权利要求47所述的制备方法,其特征在于,步骤(4)所述热处理的温度为300~600℃。
49. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(4)所述热处理的时间为1~10h。
50. 如权利要求49所述的制备方法,其特征在于,步骤(4)所述热处理的时间为1~5h。
51. 如权利要求1的制备方法,其特征在于,所述方法包括如下步骤:
- (1) 按照层状结构的富锂锰基正极材料化学式,将Mn源、R源和水混合,得到混合金属盐溶液,然后将所述混合金属盐溶液、沉淀剂和络合剂在惰性气氛、40~70℃的温度和pH值为8~12的条件下进行搅拌混合,所述搅拌的转速为200~1000rpm,洗涤,干燥,得到富锂锰基正极材料前驱体,所述混合金属盐溶液中的总金属离子与沉淀剂的摩尔比为1:(1~5),所述混合金属盐溶液中的总金属离子与络合剂的摩尔比为1:(1~5);
- 所述层状结构的富锂锰基正极材料化学式为 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{R}_{2-x-y}\text{O}_2$,其中R包括Co、Ni、Fe、K、V、Cr、Ge、Nb、Mo、Zr、Al、Sr、Mg和Ti中任意两种或三种的组合,所述 $1 < x \leq 1.5, 0.3 \leq y < 1$;
- (2) 按所述层状结构的富锂锰基正极材料化学式,将所述富锂锰基正极材料前驱体和Li源混合,所述Li源的添加量超过化学式理论添加摩尔量的5~10%,以2~7℃/min的升温速率,将温度升温到350~650℃烧结2~10h,再升温到800~1000℃烧结2~20h,得到层状富锂材料中间体;
- (3) 按照尖晶石结构的5V高压正极材料化学式,将Mn源、M源、N源和水以200~1000rpm的转速,搅拌混合20~50min,得到混合悬浮液,然后将所述混合悬浮液和层状富锂材料中间体以200~1000rpm的转速,搅拌混合20~50min,50~200℃水热2~24h,所述混合悬浮液中Mn源、M源和N源的总质量与层状富锂材料中间体的质量之比为(0.01~0.2):1,洗涤,烘干,得到复合材料;
- 所述尖晶石结构的5V高压正极材料的化学式为 $\text{LiM}_a\text{N}_b\text{Mn}_{2-a-b}\text{O}_{4-c}\text{S}_c$,其中M包括Ni、Cr、V、Fe、Cu和Co中的任意一种或至少两种的组合,所述N包括Co、Ni、Fe、K、V、Cr、Ge、Nb、Mo、Zr、Al、Sr、Mg和Ti中的任意一种或至少两种的组合,所述S包括 SO_4^{2-} 、 VO_4^{3-} 、 TiO_4^{4-} 、 SiO_3^{2-} 、 BO_3^{3-} 、 MoO_4^{2-} 、 AlO_2^- 和 BiO_3^- 中的一种或至少两种的组合;
- (4) 将所述复合材料与掺杂剂混合后,300~600℃热处理1~5h,所述掺杂剂与复合材

料的摩尔比为(0.0021~0.21):1,得到复合锂离子电池正极材料。

52. 一种锂离子电池,其特征在于,所述锂离子电池包括权利要求1所述的方法制备的复合锂离子电池正极材料。

一种复合锂离子电池正极材料、其制备方法和用途

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池材料领域,具体涉及一种复合锂离子电池正极材料、其制备方法和用途。

背景技术

[0002] 锂离子电池具有工作电压高,比能量高、循环寿命长、无记忆效应的优点使得锂离子电池实现商品化以来,大量应用于电子产品,如手机,数码相机,笔记本电脑等。锂离子电池的正极材料主要有以下几类:LiCO₂、LiNiO₂、三元材料、LiMn₂O₄和LiFePO₄等。富锂锰基正极材料xLi₂MnO₃·(1-x)LiAO₂(A=Co,Ni,Cr,Fe)比容量高,工作电压高,价格低廉和对环境友好,因此被广泛研究。但是,富锂锰基正极材料也存在着首次不可逆容量损失大,循环过程中电压衰减,倍率性能差等问题。富锂锰基正极材料存在的问题与其特殊的结构和充放电机制有关。

[0003] 富锂锰基正极材料为Li₂MnO₃和LiAO₂的层状复合物,当充电电压低于4.5V时,在LiAO₂中位于Li层中的Li⁺脱嵌的同时,位于Li₂MnO₃过渡金属层中八面体位置的Li⁺会迁移到LiAO₂中Li层的四面体位置以补充Li⁺,保持氧原子的立方紧密堆积结构。对应着材料中的Ni²⁺和Ni³⁺被氧化为Ni⁴⁺,同时Co³⁺被氧化为Co⁴⁺,在这种条件下,Li₂MnO₃形象的比喻为低锂状态时的Li⁺的水库,起到稳定结构的作用。当充电电位高于4.5V时,Li₂MnO₃组分被激活,在Li⁺继续脱嵌的同时伴随着O²⁻的丢失,在富锂正极材料的电极表面会有O₂析出。生成的MnO₂中的Mn是电化学活性的,在随后的充放电过程中,以Mn³⁺/Mn⁴⁺的反应形式参加电化学反应,只有部分Li⁺可以可逆的嵌入正极材料晶格点阵中,从而引起大的不可逆容量。

[0004] 针对富锂锰基正极材料存在的问题,常用的改性手段有掺杂,包覆和表面预处理。Kang S H等用HNO₃对0.5Li₂MnO₃·0.5LiNi_{0.44}Co_{0.25}Mn_{0.31}O₂进行预处理,材料的首次库伦效率由81%提高到100%,但是处理后材料的循环稳定性下降。Manthiram使用VO₂(B)主体完全消除了首次不可逆容量损失,但是增加了其它锂嵌入型材料,降低了质量比容量。

[0005] 因此,本领域需要开发一种新型锂离子电池正极材料,使其具有优异的电化学性能,且制备过程简单,可工业化生产。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种复合锂离子电池正极材料、其制备方法和用途。本发明得到的复合锂离子电池正极材料具有很好的晶面取向,且具有优异的稳定性和倍率性能。

[0007] 为达此目的,本发明采用以下技术方案:

[0008] 本发明的目的之一在于提供一种复合锂离子电池正极材料,所述复合锂离子电池正极材料包括层状结构的富锂锰基正极材料和尖晶石结构的5V高压正极材料;

[0009] 所述尖晶石结构的5V高压正极材料的化学式为LiM_aN_bMn_{2-a-b}O_{4-c}S_c,其中0.01<a<0.5,0.1<b<1,0.001<c<0.5,M包括Ni、Cr、V、Fe、Cu和Co中的任意一种或至少两种的组合,所

述N为掺杂的阳离子,所述S为掺杂的阴离子。所述a的取值例如0.02、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.1、0.12、0.14、0.15、0.16、0.18、0.2、0.22、0.25、0.28、0.3、0.32、0.35、0.38、0.4、0.42、0.45或0.48等;所述b的取值例如0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8或0.9等;所述c的取值例如0.01、0.02、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.1、0.12、0.14、0.15、0.16、0.18、0.2、0.22、0.25、0.28、0.3、0.32、0.35、0.38、0.4、0.42、0.45或0.48等。

[0010] 本发明将层状结构的富锂锰基正极材料和尖晶石结构的5V高压正极材料复合,尖晶石结构的5V高压正极材料包覆于层状结构的富锂锰基正极材料表面形成包覆层,本发明得到的包覆材料(尖晶石结构的5V高压正极材料)具有很好的晶面取向,可以有效提高富锂相的不可逆容量损失;同时,用聚阴离子团掺杂锂电正极材料中的氧原子,减少高电压平台下充放电氧八面体的损失,缓解电压衰减问题,提高材料的稳定性和倍率性能。

[0011] 本发明所述尖晶石结构的5V高压正极材料是指放电平台在5V附近,本发明5V高压正极材料中的掺杂阳离子和掺杂阴离子,可以提高结构的稳定性,同时,由于富锂锰基正极材料的结构转变是从层状结构表面开始,故采用尖晶石结构的5V高压正极材料对富锂锰基正极材料进行表面包覆,可以提高正极材料的稳定性,提高电化学性能。

[0012] 优选地,所述尖晶石结构的5V高压正极材料与层状结构的富锂锰基正极材料的质量比为(0.01~0.5):1,例如0.02:1、0.05:1、0.1:1、0.15:1、0.2:1、0.25:1、0.3:1、0.35:1、0.4:1或0.45:1等。

[0013] 本发明所述尖晶石结构的5V高压正极材料与层状结构的富锂锰基正极材料的质量比为(0.01~0.5):1,质量比过大,尖晶石结构的5V高压正极材料含量过多,降低材料的比容量;质量比过小,层状结构的富锂锰基正极材料含量过多,材料的循环稳定性降低。

[0014] 优选地,所述层状结构的富锂锰基正极材料的化学式为 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{R}_{2-x-y}\text{O}_2$,其中R包括Co、Ni、Fe、K、V、Cr、Ge、Nb、Mo、Zr、Al、Sr、Mg和Ti中任意两种或三种的组合,所述 $1 < x \leq 1.5$, $0.3 \leq y < 1$ 。所述x的取值例如1.1、1.2、1.3或1.4等;所述y的取值例如0.4、0.5、0.6、0.7、0.8或0.9等。

[0015] 优选地,所述N包括Co、Ni、Fe、K、V、Cr、Ge、Nb、Mo、Zr、Al、Sr、Mg和Ti中的任意一种或至少两种的组合。

[0016] 优选地,所述S包括 SO_4^{2-} 、 VO_4^{3-} 、 TiO_4^{4-} 、 SiO_3^{2-} 、 BO_3^{3-} 、 MoO_4^{2-} 、 AlO_2^- 和 BiO_3^- 中的一种或至少两种的组合。

[0017] 本发明的目的之二在于提供一种如目的之一所述复合锂离子电池正极材料的制备方法,所述方法包括如下步骤:

[0018] (1) 按照层状结构的富锂锰基正极材料化学式,将Mn源、R源和水混合,得到混合金属盐溶液,然后将所述混合金属盐溶液、沉淀剂和络合剂混合反应,得到富锂锰基正极材料前驱体;

[0019] 所述层状结构的富锂锰基正极材料化学式为 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{R}_{2-x-y}\text{O}_2$,其中R包括Co、Ni、Fe、K、V、Cr、Ge、Nb、Mo、Zr、Al、Sr、Mg和Ti中任意两种或三种的组合,所述 $1 < x \leq 1.5$, $0.3 \leq y < 1$;

[0020] (2) 按照所述层状结构的富锂锰基正极材料化学式,将所述富锂锰基正极材料前驱体与锂源混合煅烧,得到层状富锂材料中间体;

[0021] (3) 按照尖晶石结构的5V高压正极材料化学式,将Mn源、M源、N源和水混合,得到混合悬浮液,然后将所述混合悬浮液和层状富锂材料中间体混合,水热,得到复合材料;

[0022] 所述尖晶石结构的5V高压正极材料的化学式为 $\text{LiM}_a\text{N}_b\text{Mn}_{2-a-b}\text{O}_{4-c}\text{S}_c$,其中M包括Ni、Cr、V、Fe、Cu和Co中的任意一种或至少两种的组合,所述N包括Co、Ni、Fe、K、V、Cr、Ge、Nb、Mo、Zr、Al、Sr、Mg和Ti中的任意一种或至少两种的组合,所述S包括 SO_4^{2-} 、 VO_4^{3-} 、 TiO_4^{4-} 、 SiO_3^{2-} 、 BO_3^{3-} 、 MoO_4^{2-} 、 AlO_2^- 和 BiO_3^- 中的一种或至少两种的组合;

[0023] (4)将所述复合材料与掺杂剂混合后热处理,得到复合锂离子电池正极材料。

[0024] 本发明在制备过程中,通过聚阴离子团对尖晶石结构中16d位置进行掺杂,从而降低晶格中阴离子的电势,减少氧析出,提高材料的稳定性和安全性。

[0025] 优选地,步骤(1)所述R源包括硫酸盐、氯化盐和硝酸盐中的任意一种或至少两种的组合。

[0026] 优选地,步骤(1)所述Li源包括碳酸锂、氢氧化锂、草酸锂和硝酸锂中的任意一种或至少两种的组合。

[0027] 优选地,步骤(1)所述沉淀剂包括碳酸钠、碳酸钾、碳酸铵、碳酸氢铵、氢氧化钠和氢氧化钾中的任意一种或至少两种的组合。

[0028] 优选地,步骤(1)所述络合剂包括氨水、硫酸铵、磷酸铵、磷酸二氢铵、碳酸铵和碳酸氢铵中的任意一种或至少两种的组合。

[0029] 优选地,步骤(1)所述混合反应为在惰性气氛下的搅拌混合。

[0030] 优选地,所述惰性气氛包括氮气气氛、氩气气氛和氦气气氛中的任意一种或至少两种的组合,优选为氮气气氛。

[0031] 优选地,所述搅拌为磁力搅拌或机械搅拌。

[0032] 优选地,所述搅拌的转速为200~1000rpm,例如300rpm、400rpm、500rpm、600rpm、700rpm、800rpm或900rpm等。

[0033] 优选地,步骤(1)所述混合反应的温度为40~70℃,例如45℃、50℃、55℃、60℃或65℃等。

[0034] 优选地,步骤(1)所述混合反应的pH值为8~12,例如9、10或11等。

[0035] 优选地,步骤(1)所述混合金属盐溶液中的总金属离子与沉淀剂的摩尔比为1:(1~5),例如1.2:1、1.5:1、1.8:1、2:1、2.2:1、2.5:1、2.8:1、3:1、3.2:1、3.5:1、3.8:1、4:1、4.2:1、4.5:1或4.8:1等。

[0036] 优选地,步骤(1)所述混合金属盐溶液中的总金属离子与络合剂的摩尔比为1:(1~5),例如1.2:1、1.5:1、1.8:1、2:1、2.2:1、2.5:1、2.8:1、3:1、3.2:1、3.5:1、3.8:1、4:1、4.2:1、4.5:1或4.8:1等。

[0037] 本发明通过控制沉淀剂、络合剂、金属离子含量、pH值及反应温度等参数,可以对产品的形貌进行调控,获得良好的晶面取向。

[0038] 优选地,步骤(1)将所述混合金属盐溶液、沉淀剂和络合剂混合反应后,还包括洗涤和干燥的过程。

[0039] 优选地,所述干燥包括鼓风干燥、真空干燥和冷冻干燥中的任意一种或至少两种的组合。

[0040] 优选地,所述鼓风干燥和真空干燥的温度各自独立的选自80~120℃,时间各自独立的选自5~20h。所述温度例如85℃、90℃、95℃、100℃、105℃、110℃或115℃等;所述时间例如6h、8h、10h、12h、14h、15h、16h或18h等。

[0041] 优选地,步骤(2)所述富锂锰基正极材料前驱体与锂源混合煅烧过程中,锂源的添加量超过化学式理论添加摩尔量的5~10%,例如6%、7%、8%或9%等。

[0042] 优选地,步骤(2)所述煅烧为在含氧气氛中进行两段煅烧。

[0043] 优选地,所述两段煅烧包括:将所述富锂锰基正极材料以2~10°C/min(例如3°C/min、4°C/min、5°C/min、6°C/min、7°C/min、8°C/min或9°C/min等)的升温速率,将温度升温到300~700°C(例如350°C、400°C、450°C、500°C、550°C、600°C或650°C等)烧结2~15h(例如3h、4h、5h、6h、7h、8h、10h、12h或14h等),再升温到700~1000°C(例如750°C、800°C、850°C、900°C或950°C等)烧结2~30h(例如5h、8h、10h、12h、15h、18h、20h、24h或28h等)。

[0044] 优选地,所述两段煅烧包括:将所述富锂锰基正极材料以2~7°C/min(例如3°C/min、4°C/min、5°C/min或6°C/min等)的升温速率,将温度升温到350~650°C(例如400°C、450°C、500°C、550°C或600°C等)烧结2~10h(例如3h、4h、5h、6h、7h、8h或9h等),再升温到800~1000°C(例如850°C、900°C或950°C等)烧结2~20h(例如5h、8h、10h、12h、14h、15h、16h、18h或19h等)。

[0045] 本发明选用两段煅烧可以使本发明的反应更加充分,杂质更少。

[0046] 优选地,步骤(1)和步骤(3)所述Mn源各自独立的选自锰粉、草酸亚锰、醋酸亚锰、硫酸锰和高锰酸钾中的任意一种或至少两种的组合。

[0047] 优选地,步骤(3)所述M源包括硫酸盐、氯化盐和硝酸盐中的任意一种或至少两种的组合。

[0048] 优选地,步骤(3)所述N源包括硫酸盐、氯化盐和硝酸盐中的任意一种或至少两种的组合。

[0049] 优选地,步骤(3)所述混合为搅拌混合。

[0050] 优选地,所述搅拌的转速为200~1000rpm,例如300rpm、400rpm、500rpm、600rpm、700rpm、800rpm或900rpm等。

[0051] 优选地,所述混合的时间为10~60min,优选为20~50min。所述混合的时间例如15min、20min、25min、30min、35min、40min、45min、50min或55min等。

[0052] 优选地,步骤(3)所述混合悬浮液中Mn源、M源和N源的总质量与层状富锂材料中间体的质量之比为(0.01~0.2):1,例如0.02:1、0.05:1、0.06:1、0.08:1、0.1:1、0.12:1、0.15:1、0.16:1、0.18:1或0.19:1等。

[0053] 优选地,步骤(3)所述水热的温度为10~200°C,优选为50~200°C,例如20°C、50°C、80°C、100°C、120°C、150°C、160°C或180°C等。

[0054] 优选地,步骤(3)所述水热的时间为1~30h,优选为2~24h,例如5h、8h、10h、12h、14h、15h、16h、18h、19h、20h、24h、25h或28h等。

[0055] 优选地,步骤(3)水热之后,还包括洗涤和烘干的过程。

[0056] 优选地,所述洗涤的过程包括:采用去离子水洗涤2~3次,再用无水乙醇洗涤2~3次。

[0057] 优选地,所述烘干的温度为30~100°C,优选为50~100°C,例如40°C、50°C、60°C、70°C、80°C或90°C等。

[0058] 优选地,所述烘干的时间为10~30h,优选为10~24h,例如12h、14h、15h、16h、18h、19h、20h、24h、25h或28h等。

[0059] 优选地,步骤(4)所述掺杂剂包括钒酸盐、钛酸盐、钼酸盐、偏铝酸盐和氧化物中的任意一种或至少两种的组合。

[0060] 优选地,所述钒酸盐包括钒酸锂。

[0061] 优选地,所述钛酸盐包括钛酸锂。

[0062] 优选地,所述钼酸盐包括钼酸锂。

[0063] 优选地,所述偏铝酸盐包括偏铝酸锂。

[0064] 优选地,所述氧化物包括三氧化二硼、五氧化二钒和三氧化二钼中的任意一种或至少两种的组合。

[0065] 优选地,步骤(4)所述掺杂剂与复合材料的摩尔比为(0.0021~0.21):1,例如0.003:1、0.008:1、0.01:1、0.012:1、0.015:1、0.018:1、0.021:1、0.024:1、0.03:1、0.04:1、0.05:1、0.06:1、0.07:1、0.08:1、0.09:1、0.1:1、0.12:1、0.15:1、0.18:1或0.20:1等。

[0066] 优选地,步骤(4)所述热处理的气氛为含氧气氛。

[0067] 优选地,步骤(4)所述热处理的温度为200~800℃,优选为300~600℃,例如300℃、400℃、500℃、600℃或700℃等。

[0068] 优选地,步骤(4)所述热处理的时间为1~10h,优选为1~5h,例如2、3、4、5、6、7、8或9等。

[0069] 作为优选技术方案,本发明所述一种复合锂离子电池正极材料的制备方法包括如下步骤:

[0070] (1)按照层状结构的富锂锰基正极材料化学式,将Mn源、R源和水混合,得到混合金属盐溶液,然后将所述混合金属盐溶液、沉淀剂和络合剂在惰性气氛、40~70℃的温度和pH值为8~12的条件下进行搅拌混合,所述搅拌的转速为200~1000rpm,洗涤,干燥,得到富锂锰基正极材料前驱体,所述混合金属盐溶液中的总金属离子与沉淀剂的摩尔比为1:(1~5),所述混合金属盐溶液中的总金属离子与络合剂的摩尔比为1:(1~5);

[0071] 所述层状结构的富锂锰基正极材料化学式为 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{R}_{2-x-y}\text{O}_2$,其中R包括Co、Ni、Fe、K、V、Cr、Ge、Nb、Mo、Zr、Al、Sr、Mg和Ti中任意两种或三种的组合,所述 $1 < x \leq 1.5, 0.3 \leq y < 1$;

[0072] (2)按所述层状结构的富锂锰基正极材料化学式,将所述富锂锰基正极材料前驱体和Li源混合,所述Li源的添加量超过化学式理论添加摩尔量的5~10%,以2~7℃/min的升温速率,将温度升温到350~650℃烧结2~10h,再升温到800~1000℃烧结2~20h,得到层状富锂材料中间体;

[0073] (3)按照尖晶石结构的5V高压正极材料化学式,将Mn源、M源、N源和水以200~1000rpm的转速,搅拌混合20~50min,得到混合悬浮液,然后将所述混合悬浮液和层状富锂材料中间体以200~1000rpm的转速,搅拌混合20~50min,50~200℃水热2~24h,所述混合悬浮液中Mn源、M源和N源的总质量与层状富锂材料中间体的质量之比为(0.01~0.2):1,洗涤,烘干,得到复合材料;

[0074] 所述尖晶石结构的5V高压正极材料的化学式为 $\text{LiM}_a\text{N}_b\text{Mn}_{2-a-b}\text{O}_{4-c}\text{S}_c$,其中M包括Ni、Cr、V、Fe、Cu和Co中的任意一种或至少两种的组合,所述N包括Co、Ni、Fe、K、V、Cr、Ge、Nb、Mo、Zr、Al、Sr、Mg和Ti中的任意一种或至少两种的组合,所述S包括 SO_4^{2-} 、 VO_4^{3-} 、 TiO_4^{4-} 、 SiO_3^{2-} 、 BO_3^{3-} 、 MoO_4^{2-} 、 AlO_2^- 和 BiO_3^- 中的一种或至少两种的组合;

[0075] (4)将所述复合材料与掺杂剂混合后,300~600℃热处理1~5h,所述掺杂剂与复

合材料的摩尔比为(0.0021~0.21):1,得到复合锂离子电池正极材料。

[0076] 本发明的目的之三在于提供一种锂离子电池,所述锂离子电池包括目的之一所述的复合锂离子电池正极材料。

[0077] 相对于现有技术,本发明具有以下有益效果:

[0078] 本发明利用水热法将富锂锰基正极材料与尖晶石结构的5V高压正极材料进行复合,控制反应条件使包覆材料具有很好的晶面取向;同时,对5V高压正极材料进行掺杂处理,提高材料的稳定性和倍率性能。将本发明得到的材料组装成电池,在0.1C下的首次库伦效率可达91%,循环100圈后容量保持率可达98.8%,说明本发明的方法有效的提升了材料的电化学性能。

具体实施方式

[0079] 下面通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。本领域技术人员应该明了,所述实施例仅仅是帮助理解本发明,不应视为对本发明的具体限制。

[0080] 实施例1

[0081] (1)按分子式 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.55}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 摩尔比称量硫酸锰、硫酸镍和硫酸钴,加入去离子水溶解后配成总金属离子摩尔量为2mol的混合金属溶液,向混合金属溶液中加入2mol的NaOH沉淀剂反应,并以转速500rpm不断搅拌,用络合剂氨水调节反应液 $\text{pH}=10.5$,反应温度为 50°C ,然后将得到的产物在 110°C 下干燥12h,得到 $\text{Mn}_{0.688}\text{Ni}_{0.188}\text{Co}_{0.124}(\text{OH})_2$ 前驱体;

[0082] (2)按分子式 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.55}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 称取相比理论摩尔过量5%的 Li_2CO_3 ,将 Li_2CO_3 与所述 $\text{Mn}_{0.688}\text{Ni}_{0.188}\text{Co}_{0.124}(\text{OH})_2$ 前驱体混合后,在空气气氛中以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率,升温到 500°C 烧结6h,再升温到 800°C 烧结20h,得到层状富锂材料中间体;

[0083] (3)按分子式 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$,配制含有硫酸锰、硫酸镍和硫酸铁的混合溶液,搅拌30min后,与步骤(2)所得层状富锂材料中间体混合,所述混合溶液中硫酸锰、硫酸镍和硫酸铁的总质量与层状富锂材料中间体的质量之比为0.1:1,搅拌30min后移至高压反应釜中,控制反应温度为 180°C ,反应时间为24h,冷却至室温后,用去离子水洗涤3次,再用无水乙醇洗涤3次,在恒温干燥箱中烘干,烘干温度为 100°C ,烘干时间为12h,得到复合材料;

[0084] (4)按摩尔比0.2:1将钒酸锂与步骤(3)所述复合材料混合,然后在含氧气氛中升温到 800°C ,烧结时间为10h,得到复合锂离子电池正极材料。所述复合锂离子电池正极材料中尖晶石结构的5V高压正极材料的化学式为 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{3.7}(\text{VO}_4)_{0.2}$ 。

[0085] 将本实施例制得的复合锂离子电池正极材料(作为正极活性物质)、聚偏氟乙烯(PVDF)和超导炭黑按质量比8:1:1均匀混合,加入N-甲基吡咯烷酮(NMP)制成浆料,涂敷在铝箔上,真空干燥后得到正极极片;采用金属锂片作为负极,将正极、负极、电解液和隔膜组装成扣式电池。将得到的电池在电化学工作站进行充放电测试,测试电压范围为 $2.0\sim 4.8\text{V}$,电池在0.1C下的首次库伦效率为89%,循环100圈后容量保持率为98.1%,而 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.55}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (采用相同条件组装电池及测试,采用与本实施例相同的方法制备前驱体)首次库伦效率仅为74%,循环100圈后放电容量保持率为96.5%,说明本发明的方法有效的提升了材料的电化学性能。

[0086] 实施例2

[0087] (1)按分子式 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.55}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 摩尔比称量氯化锰、氯化镍和氯化钴,加入去

离子水溶解后配成总金属离子摩尔量为2mol的混合金属溶液,向混合金属溶液中加入6mol的 Na_2CO_3 沉淀剂反应并以转速800rpm不断搅拌,用络合剂碳酸氢铵调节反应液 $\text{pH}=8$,反应温度为 50°C ,然后将得到的产物在 110°C 下干燥12h,得到 $\text{Mn}_{0.688}\text{Ni}_{0.188}\text{Co}_{0.124}(\text{OH})_2$ 前驱体;

[0088] (2) 按步骤(1)分子式称取相比理论摩尔过量8%的 Li_2CO_3 ,将 Li_2CO_3 与上述 $\text{Mn}_{0.688}\text{Ni}_{0.188}\text{Co}_{0.124}(\text{OH})_2$ 前驱体混合后,含氧气气氛中以 $6^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率,升温到 550°C 烧结5h,再升温到 850°C 烧结20h,得到层状富锂材料中间体;

[0089] (3) 按分子式 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 配制含有氯化锰、氯化镍和氯化钴的混合溶液,所述混合溶液中氯化锰、氯化镍和氯化钴的总质量与层状富锂材料中间体的质量之比为0.05:1,搅拌20min后,与步骤(2)所得层状富锂材料中间体混合,搅拌10min后移至高压反应釜中,控制反应温度为 200°C ,反应时间为24h,冷却至室温后,用去离子水洗涤3次,再用无水乙醇洗涤3次,在恒温干燥箱中烘干,设置烘干温度为 50°C ,烘干时间为12h得到复合材料;

[0090] (4) 按摩尔比为0.02:1将钛酸锂与步骤(3)所述复合材料混合,然后在含氧气氛中升温到 600°C ,烧结时间10h,得到复合锂离子电池正极材料。所述复合锂离子电池正极材料中尖晶石结构的5V高压正极材料的化学式为 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{3.96}(\text{TiO}_4)_{0.02}$ 。

[0091] 将本实施例制得的复合锂离子电池正极材料(作为正极活性物质)、聚偏氟乙烯(PVDF)和超导炭黑按质量比8:1:1均匀混合,加入N-甲基吡咯烷酮(NMP)制成浆料,涂敷在铝箔上,真空干燥后得到正极极片;采用金属锂片作为负极,将正极、负极、电解液和隔膜组装成扣式电池。将得到的电池在电化学工作站进行充放电测试,测试电压范围为2.0~4.8V,电池在0.1C下的首次库伦效率为91%,循环100圈后容量保持率为98.6%,而 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.55}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (采用相同条件组装电池及测试,采用与本实施例相同的方法制备前驱体)首次库伦效率仅为78%,循环100圈后放电容量保持率仅为96.6%,说明本发明的方法有效的提升了材料的电化学性能。

[0092] 实施例3

[0093] (1) 按分子式 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.64}\text{Ni}_{0.08}\text{Co}_{0.08}\text{O}_2$ 摩尔比称量氯化锰、氯化镍和氯化钴,加入去离子水溶解后配成总金属离子摩尔量为2mol的混合金属溶液,向所述混合金属溶液中加入4mol的NaOH沉淀剂反应并以转速1000rpm不断搅拌,用络合剂氨水调节反应液 $\text{pH}=11$,反应温度为 45°C ,然后将得到的产物在 100°C 下干燥12h,得到 $\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ 前驱体;

[0094] (2) 按步骤(1)分子式称取过量8%摩尔比的LiOH,将LiOH与上述 $\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ 前驱体混合后,在空气气氛中以 $9^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率,升温到 600°C 烧结5h,再升温到 950°C 烧结10h,得到层状富锂材料中间体;

[0095] (3) 按分子式 $\text{LiNi}_{0.3}\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$,配制含有氯化锰、氯化镍和氯化铬的混合溶液,搅拌30min后,与步骤(2)所得层状富锂材料中间体混合,所述混合溶液中氯化锰、氯化镍和氯化铬的总质量与层状富锂材料中间体的质量之比为0.15:1,搅拌10min后移至高压反应釜中,控制反应温度为 150°C ,反应时间为24h,冷却至室温后,用去离子水洗涤2次,再用无水乙醇洗涤3次,在恒温干燥箱中烘干,设置烘干温度为 60°C ,烘干时间为10h得到复合材料;

[0096] (4) 按摩尔比0.002:1将五氧化二钒与步骤(3)所述复合材料混合,然后在含氧气氛中升温到 650°C ,烧结时间为20h,得到复合锂离子电池正极材料。所述复合锂离子电池正

极材料中尖晶石结构的5V高压正极材料的化学式为 $\text{LiNi}_{0.3}\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{3.994}(\text{VO}_4)_{0.004}$ 。

[0097] 将本实施例制得的复合锂离子电池正极材料(作为正极活性物质)、聚偏氟乙烯(PVDF)和超导炭黑按质量比8:1:1均匀混合,加入N-甲基吡咯烷酮(NMP)制成浆料,涂敷在铝箔上,真空干燥后得到正极极片;采用金属锂片作为负极,将正极、负极、电解液和隔膜组装成扣式电池。将得到的电池在电化学工作站进行充放电测试,测试电压范围为2.0~4.8V,电池在0.1C下的首次库伦效率为89%,循环100圈后容量保持率为97.8%,而 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.64}\text{Ni}_{0.08}\text{Co}_{0.08}\text{O}_2$ (采用相同条件组装电池及测试,采用与本实施例相同的方法制备前驱体)首次库伦效率仅为72%,循环100圈后放电容量保持率为95.5%,说明本发明的方法有效的提升了材料的电化学性能。

[0098] 实施例4

[0099] (1)按分子式 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.64}\text{Ni}_{0.08}\text{Co}_{0.08}\text{O}_2$ 摩尔比称量氯化锰、氯化镍和氯化钴,加入去离子水溶解后配成总金属离子摩尔量为2mol的混合金属溶液,向所述混合金属溶液中加入10mol的NaOH沉淀剂反应,并以转速500rpm不断搅拌,用络合剂氨水调节反应液pH=12,反应温度为40℃,然后将得到的产物在100℃下干燥12h,得到 $\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ 前驱体;

[0100] (2)按步骤(1)分子式称取相比理论摩尔过量7%的LiOH,将LiOH与所述 $\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ 前驱体混合后,在空气气氛中以2℃/min的升温速率,升温到350℃烧结10h,再升温到1000℃烧结20h,得到层状富锂材料中间体;

[0101] (3)按分子式 $\text{LiFe}_{0.3}\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$,配制含有氯化锰、氯化铁和氯化铬的混合溶液,搅拌30min后,与步骤(2)所得层状富锂材料中间体混合,所述混合悬浮液中氯化锰、氯化铁和氯化铬的的总质量与层状富锂材料中间体的质量之比为0.18:1,搅拌10min后移至高压反应釜中,控制反应温度为120℃,反应时间为24h,冷却至室温后,用去离子水洗涤3次,再用无水乙醇洗涤2次,在恒温干燥箱中烘干,设置烘干温度为100℃,烘干时间为10h得到复合材料;

[0102] (4)按摩尔比0.02:1将钛酸锂与步骤(3)所述复合材料混合,然在含氧气氛中升温到600℃,烧结时间为10h,得到复合锂离子电池正极材料。所述复合锂离子电池正极材料中尖晶石结构的5V高压正极材料的化学式为 $\text{LiFe}_{0.3}\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{3.96}(\text{TiO}_4)_{0.02}$ 。

[0103] 将本实施例制得的复合锂离子电池正极材料(作为正极活性物质)、聚偏氟乙烯(PVDF)和超导炭黑按质量比8:1:1均匀混合,加入N-甲基吡咯烷酮(NMP)制成浆料,涂敷在铝箔上,真空干燥后得到正极极片;采用金属锂片作为负极,将正极、负极、电解液和隔膜组装成扣式电池。将得到的电池在电化学工作站进行充放电测试,测试电压范围为2.0~4.8V,电池在0.1C下的首次库伦效率为89%,循环100圈后容量保持率为96.7%,而 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.64}\text{Ni}_{0.08}\text{Co}_{0.08}\text{O}_2$ (采用相同条件组装电池及测试,采用与本实施例相同的方法制备前驱体)首次库伦效率仅为72%,循环100圈后放电容量保持率为95.1%,说明本发明的方法有效的提升了材料的电化学性能。

[0104] 实施例5

[0105] (1)按分子式 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.48}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.16}\text{O}_2$ 摩尔比称量硝酸锰、硝酸镍和硝酸铬,加入去离子水溶解后配成总金属离子摩尔量为2mol的混合金属溶液,向混合金属溶液中加入3mol的 Na_2CO_3 沉淀剂反应,并以转速400rpm不断搅拌,用络合剂碳酸铵调节反应液pH=7.5,反应温度为70℃,然后将得到的产物在100℃下干燥12h,得到 $\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ 前驱体;

[0106] (2) 按步骤(1)分子式称取过量5%摩尔比的LiOH,将LiOH与所述 $Mn_{0.8}Ni_{0.1}Co_{0.1}(OH)_2$ 前驱体混合后,在空气气氛中以4°C/min的升温速率,升温到400°C烧结4h,再升温到850°C烧结10h,得到层状富锂材料中间体;

[0107] (3) 按分子式 $LiCu_{0.3}Cr_{0.2}Mn_{1.5}O_4$,配制含有氯化锰、氯化铜和氯化铬的混合溶液,搅拌40min后,与步骤(2)所得层状富锂材料中间体混合,所述混合溶液中氯化锰、氯化铜和氯化铬的总质量与层状富锂材料中间体的质量之比为0.12:1,搅拌20min后移至高压反应釜中,控制反应温度为100°C,反应时间为24h,冷却至室温后,用去离子水洗涤3次,再用无水乙醇洗涤3次,在恒温干燥箱中烘干,设置烘干温度为60°C,烘干时间为10h,得到复合材料;

[0108] (4) 按摩尔比0.2:1将钛酸锂与步骤(3)所述复合材料混合,然后在含氧气氛中升温到600°C,烧结时间为10h,得到复合锂离子电池正极材料。所述复合锂离子电池正极材料中尖晶石结构的5V高压正极材料的化学式为 $LiCu_{0.3}Cr_{0.2}Mn_{1.5}O_{3.96}(TiO_4)_{0.02}$ 。

[0109] 将本实施例制得的复合锂离子电池正极材料(作为正极活性物质)、聚偏氟乙烯(PVDF)和超导炭黑按质量比8:1:1均匀混合,加入N-甲基吡咯烷酮(NMP)制成浆料,涂敷在铝箔上,真空干燥后得到正极极片;采用金属锂片作为负极,将正极、负极、电解液和隔膜组装成扣式电池。将得到的电池在电化学工作站进行充放电测试,测试电压范围为2.0~4.8V,电池在0.1C下的首次库伦效率为88%,循环100圈后容量保持率为98.8%,而 $Li_{1.2}Mn_{0.48}Ni_{0.16}Co_{0.16}O_2$ (采用相同条件组装电池及测试,采用与本实施例相同的方法制备前驱体)首次库伦效率仅为72%,循环100圈后放电容量保持率为92.4%,说明本发明的方法有效的提升了材料的电化学性能。

[0110] 实施例6

[0111] (1) 按分子式 $Li_{1.2}Mn_{0.48}Ni_{0.16}Co_{0.16}O_2$ 摩尔比称量硝酸锰、硝酸镍和硝酸铬,加入去离子水溶解后配成总金属离子摩尔量为2mol的混合金属溶液,向混合金属溶液中加入6mol的 Na_2CO_3 沉淀剂反应,并以转速600rpm不断搅拌,用络合剂碳酸铵调节反应液pH=8.5,反应温度为60°C,然后将得到的产物在100°C下干燥12h,得到 $Mn_{0.8}Ni_{0.1}Co_{0.1}(OH)_2$ 前驱体;

[0112] (2) 按步骤(1)分子式称取相比理论摩尔量过量7%的 Li_2CO_3 ,将 Li_2CO_3 与所述 $Mn_{0.8}Ni_{0.1}Co_{0.1}(OH)_2$ 前驱体混合后,在空气气氛中以5°C/min的升温速率,升温到550°C烧结3h,再升温到800°C烧结20h,得到层状富锂材料中间体;

[0113] (3) 按分子式 $LiNi_{0.5}Cr_{0.1}Mn_{1.4}O_4$,配制含有氯化锰、氯化镍和氯化铬的混合溶液,搅拌50min后,与步骤(2)所得层状富锂材料中间体混合,所述混合溶液中氯化锰、氯化镍和氯化铬的总质量与层状富锂材料中间体的质量之比为0.08:1,搅拌20min后移至高压反应釜中,控制反应温度为80°C,反应时间为24h,冷却至室温后,用去离子水洗涤3次,再用无水乙醇洗涤3次,在恒温干燥箱中烘干,设置烘干温度为80°C,烘干时间为10h,得到复合材料;

[0114] (4) 按摩尔比0.01:1将钛酸锂与步骤(3)复合材料混合,然后在含氧气氛中升温到600°C,烧结时间为10h,得到复合锂电正极材料。所述复合锂离子电池正极材料中尖晶石结构的5V高压正极材料的化学式为 $LiNi_{0.5}Cr_{0.1}Mn_{1.4}O_{3.98}(TiO_4)_{0.01}$ 。

[0115] 将本实施例制得的复合锂离子电池正极材料(作为正极活性物质)、聚偏氟乙烯(PVDF)和超导炭黑按质量比8:1:1均匀混合,加入N-甲基吡咯烷酮(NMP)制成浆料,涂敷在铝箔上,真空干燥后得到正极极片;采用金属锂片作为负极,将正极、负极、电解液和隔膜组

装成扣式电池。将得到的电池在电化学工作站进行充放电测试,测试电压范围为2.0~4.8V,电池在0.1C下的首次库伦效率为88%,循环100圈后容量保持率为97.8%,而 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.48}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.16}\text{O}_2$ (采用相同条件组装电池及测试,采用与本实施例相同的方法制备前驱体)首次库伦效率仅为72%,循环100圈后放电容量保持率为95.1%,说明本发明的方法有效的提升了材料的电化学性能。

[0116] 实施例7

[0117] 与实施例1的区别在于,步骤(2)中两段煅烧替换为:以5°C/min的升温速率升至850°C,烧结20h。

[0118] 本实施例采用与实施例1相同的方法进行测试,得到的电池在0.1C下的首次库伦效率为82%,循环100圈后容量保持率为97.2%。

[0119] 本发明通过上述实施例来说明本发明的详细方法,但本发明并不局限于上述详细方法,即不意味着本发明必须依赖上述详细方法才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。