



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103594699 B

(45) 授权公告日 2016. 02. 17

(21) 申请号 201310600104. 1

(22) 申请日 2013. 11. 25

(73) 专利权人 上海动力储能电池系统工程技术
有限公司

地址 200241 上海市闵行区紫月路 880 号 3
号楼 201 室

专利权人 上海空间电源研究所

(72) 发明人 罗英 解晶莹 冯毅 晏莉琴
张熠霄

(74) 专利代理机构 上海信好专利代理事务所
(普通合伙) 31249

代理人 张静洁 贾慧琴

(51) Int. Cl.

H01M 4/505(2010. 01)

H01M 4/1391(2010. 01)

B82Y 40/00(2011. 01)

(56) 对比文件

CN 103332754 A, 2013. 10. 02,

CN 102394295 A, 2012. 03. 28,

审查员 胡艳

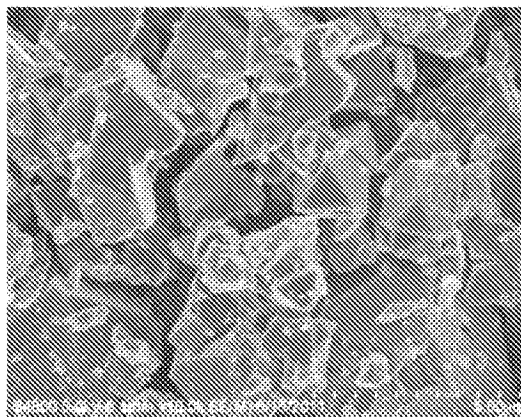
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

微米级单晶锰基材料、其制备方法及使用其
的锂离子电池

(57) 摘要

本发明公开了一种微米级单晶锰基材料、其制备方法及使用其的锂离子电池。该锰基材料的分子式为 $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5-x}\text{M}_x\text{O}_4\text{F}_y$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{M}_x\text{O}_4\text{F}_y$ 或 $\text{LiNi}_{0.5-x/2}\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{M}_x\text{O}_4\text{F}_y$, $0 \leq x \leq 0.08, 0 \leq y \leq 0.1$, 其中 M 为 Mg、Ca、Al、Cr、Co 中的一种或者几种组合。该材料是通过共沉淀法制备前驱体, 再通过氧化性气体制备高活性的氧化物, 最终通过高温煅烧得到电化学性能优异的微米级单晶镍锰酸锂材料。本发明的方法易于控制, 工艺简单, 能制备形貌可控、成分均一的镍锰酸锂, 重复性好; 制备得到的镍锰酸锂材料具有优异的电化学性能及高温循环性能, 能用于锂离子电池。



1. 一种制备微米级单晶锰基材料的方法,包括如下步骤:

步骤 1,共沉淀制备前驱体:将镍源化合物、锰源化合物以及掺杂金属离子 M 按照化学计量式称量,并溶于去离子水,制成金属离子总浓度为 0.5~2mol/L 的第一溶液;采用去离子水配置可溶性沉淀剂形成第二溶液,该可溶性沉淀剂用量为其相对于金属离子化学计量的 1~1.2 倍,第二溶液的浓度为 0.5~2mol/L;将上述第一溶液和第二溶液混合搅拌,在氮气或氩气气氛中,控制 pH 值 10~12,搅拌速度为 500~800r/min,控制温度 30~80℃,反应时间 5~24h,得到粒径可控的沉淀物;

步骤 2,金属氧化物的制备:待上述反应完成后,将反应器的搅拌速度降低至 50r/min~200r/min,并向反应液中通入氧化性气体,气体流速为 0.5L/min~20L/min,反应时间为 10h~30h,控制反应温度为 50~120℃,之后,将反应混合物进行过滤并水洗,以得到金属氧化物;

步骤 3,镍锰酸锂的制备:将上述得到的金属氧化物与含锂物质按比例称量,混合均匀后,在氧化性气氛下,在 500~700℃ 马弗炉中煅烧 5~15h,得到低结晶性镍锰酸锂;将得到的低结晶性镍锰酸锂破碎并混合,压实后再在氧气气氛下 750~1000℃ 马弗炉中煅烧 20~30h,之后以 0.05℃/min~2℃/min 的降温速度降至室温,最终得到微米级单晶镍锰酸锂材料;

其中,所述的掺杂金属离子 M 选择 Mg、Ca、Al、Cr、Co 中的任意一种或几种的组合;所述的沉淀剂为碱性化合物,选择氢氧化钠、氢氧化钾、氨水中的任何一种或几种的组合;所述的含锂物质选择氟化锂与氢氧化锂、碳酸锂或醋酸锂中任意一种以上的混合物;所述的氧化性气体为空气、氧气中的任意一种或两种的组合。

2. 如权利要求 1 所述的制备微米级单晶锰基材料的方法,其特征在于,所述的锰源化合物为硫酸锰、硝酸锰和醋酸锰中的任意一种或几种的组合;所述的镍源化合物为硫酸镍、硝酸镍和醋酸镍中的任意一种或几种的组合,所述的沉淀物粒径为 0.5~10 μ m。

3. 如权利要求 1 所述的制备微米级单晶锰基材料的方法,其特征在于,所述的金属氧化物为 AO_x , $1.3 \leq x \leq 2$,其中 A 代表了 Ni、Mn 以及掺杂金属离子。

4. 如权利要求 3 所述的制备微米级单晶锰基材料的方法,其特征在于,所述的金属氧化物的比表面积 $\geq 10\text{m}^2/\text{g}$,具有低结晶度。

5. 如权利要求 1 所述的制备微米级单晶锰基材料的方法,其特征在于,所述的镍锰酸锂材料形貌为微米级正八面体单晶,比表面积为 0.1~1.0 m^2/g ,中值粒径 D50 为 2~10 μ m。

6. 一种使用权利要求 1 所述的制备微米级单晶锰基材料的方法合成的锰基材料的锂离子电池,包括正极片、负极片和设置于所述正极片和所述负极片之间的隔膜,以及电解液;所述的正极片包括正极集流体和设置于所述正极集流体上的正极活性物质层,所述正极活性物质层包括正极活性物质、导电剂和粘结剂,其特征在于:所述的正极活性物质为所述的微米级单晶镍锰酸锂材料。

微米级单晶锰基材料、其制备方法及使用其的锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池领域,具体来说涉及一种微米级单晶镍锰酸锂正极材料的制备方法,及采用由此方法制备的镍锰酸锂材料制备的锂离子电池,镍锰酸锂作为一种锂离子电池用的正极材料。

背景技术

[0002] 锂离子电池作为一种可多次重复充放电的能量储存技术,在过去 20 年来取得了非常重要的成功应用,尤其是作为各种可移动电子设备的动力源,促进了通信、电子等工业的蓬勃发展。无论是哪种领域,随着生活水平的提高,都要求锂离子电池具有高的能量密度,因为高的能量密度意味着更少的电芯组合,更小的电池体积和更轻的电池重量。

[0003] 因此,近来 5V 高电压正极材料的研究开发,取得了众多研究者越来越多的关注。具有类尖晶石结构的镍锰酸锂材料,兼具高电压和良好的循环性能,其应用前景广阔。研究发现,在充电过程中当电位高达 5V 时,高度脱锂的尖晶石粒子中形成高浓度、强氧化性的 Mn^{4+} 和 Ni^{4+} , 会使得电极表面的电解液不停的被氧化分解,并负载到材料的表面,形成碳化膜,这一现象在高温下尤为严重。这层膜的存在阻碍了锂离子的正常脱嵌,随着循环次数的增加,可逆嵌锂量将会越来越少,致使容量衰减严重。因此,减小材料的比表面积对于提高材料的性能是非常必要的。

[0004] 控制材料的形貌是改善其比表面积的一种手段。对于由小晶粒聚合而成二次较大颗粒的形貌,小晶粒之间存在空隙,通常具有较大的比表面积。而微米级尺寸的单晶颗粒为八面体尖晶石形貌,不仅使得比表面积明显减少,同时由于其具有高度有序的原子排列,晶体缺陷较少,可以为锂离子在其中的迁移提供了更为通畅的三维通道。因此,合成具有微米级单晶颗粒的镍锰酸锂材料是提高其电化学性能的重要手段。

[0005] 高温固相合成法是锂离子电池电极材料的主要合成手段。固相法虽然操作简单,易于产业化。但是对于合成多元材料,反应物混合不均匀,材料不能按照化学计量比合成,不可避免的会有 Mn^{3+} 以及 $Li_xNi_{1-x}O$ 杂质相的出现。一旦 Mn^{3+} 大量存在,在高压充放电过程中,非纯相镍锰酸锂中的 Mn^{3+} 溶于电解液中,从而引起晶格常数的改变。同时,采用高温固相法也不易于控制合成材料的形貌以及颗粒尺寸。

[0006] 此外,在高电压镍锰酸锂材料中掺杂阳离子或者阴离子是提高其结构稳定性,进而提高循环充放电性能的有效途径。同时,合适的金属离子引入,通过增加大量氧空位的方式,增大了氧离子的扩散系数,从而促进烧结过程,使材料更容易从烧结型向结晶型转变,以此来控制颗粒的形貌。而合适的阴离子引入,不仅可以提高材料结构的稳定性,还可以消除阳离子不完全固溶的现象,抑制 $Li_xNi_{1-x}O$ 杂相生成,有利于得到成分均一的材料。因此,采用恰当的阳离子和阴离子掺杂不仅有利于提高材料的结构稳定性,对控制材料形貌也有促进作用。

[0007] 由此可见,为了改善高电压镍锰酸锂材料的电化学性能,亟需开发出一种形貌可控的单晶镍锰酸锂制备方法。

发明内容

[0008] 本发明的目的是提供一种单晶高电压镍锰酸锂材料,以提高尖晶石镍锰酸锂的电化学性能,特别是高温循环性能,从而提供一种具有低成本、优异循环性能的微米级单晶高电压镍锰酸锂正极材料的制备方法。

[0009] 为达到上述目的,本发明提供了一种微米级单晶锰基材料,该锰基材料为镍锰酸锂材料,其分子式为 $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5-x}\text{M}_x\text{O}_4\text{F}_y$,其中, $0 < x \leq 0.08$, $0 < y \leq 0.1$,M 为 Mg、Ca、Al、Cr、Co 中的任意一种或者几种的组合。

[0010] 本发明还提供了一种微米级单晶锰基材料,该锰基材料为镍锰酸锂材料,其分子式为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{M}_x\text{O}_4\text{F}_y$,其中, $0 < x \leq 0.08$, $0 < y \leq 0.1$,M 为 Mg、Ca、Al、Cr、Co 中的任意一种或者几种的组合。

[0011] 本发明还提供了一种微米级单晶锰基材料,该锰基材料为镍锰酸锂材料,其分子式为 $\text{LiNi}_{0.5-x/2}\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{M}_x\text{O}_4\text{F}_y$,其中, $0 < x \leq 0.08$, $0 < y \leq 0.1$,M 为 Mg、Ca、Al、Cr、Co 中的任意一种或者几种的组合。

[0012] 本发明还提供了一种制备上述的微米级单晶锰基材料的方法,包括如下步骤:

[0013] 步骤 1,共沉淀制备前驱体:将镍源化合物、锰源化合物以及掺杂金属离子 M 按照化学计量式称量,并溶于去离子水,制成 0.5~2mol/L 的混合溶液;采用去离子水配置可溶性沉淀剂,其用量为化学计量的 1~1.2 倍,浓度为 0.5~2mol/L;将上述两种混合溶液混合搅拌,在氮气或氩气气氛中,控制 pH 值 10~12,搅拌速度为 500~800r/min,控制温度 30~80℃,反应时间 5~24h,得到粒径可控的沉淀物;

[0014] 步骤 2,高活性氧化物的制备:待上述反应完成后,将反应器的搅拌速度降低至 50r/min~200r/min,并向反应液中通入氧化性气体,气体流速为 0.5L/min~20L/min,反应时间为 10h~30h,控制反应温度为 50~120℃,之后,将反应混合物进行过滤并水洗,以得到高活性氧化物;

[0015] 步骤 3,镍锰酸锂的制备:将上述得到的高活性氧化物与含锂物质按比例称量,混合均匀后,在氧化性气氛下,在 500~700℃ 马弗炉中煅烧 5~15h,得到低结晶性镍锰酸锂;将得到的低结晶性镍锰酸锂破碎并混合,压实后再在氧气气氛下 750~1000℃ 马弗炉中煅烧 20~30h,之后以 0.05℃/min~2℃/min 的降温速度降至室温,最终得到微米级单晶镍锰酸锂材料;

[0016] 其中,所述的掺杂金属离子 M 选择 Mg、Ca、Al、Cr、Co 中的任意一种及几种的组合;所述的沉淀剂为碱性化合物,选择氢氧化钠、氢氧化钾、氨水中的任何一种及以上;所述的含锂物质选择氟化锂与氢氧化锂、碳酸锂或醋酸锂中任意一种以上的混合物;所述的氧化性气体为空气、氧气中的任意一种及以上,优选为空气。

[0017] 上述的微米级单晶锰基材料的制备方法,其中,所述的锰源化合物为硫酸锰、硝酸锰和醋酸锰中的任意一种及以上;所述的镍源化合物为硫酸镍、硝酸镍和醋酸镍中的任意一种及以上,所述的沉淀物粒径为 0.5~10μm。

[0018] 上述的微米级单晶锰基材料的制备方法,其中,所述的高活性氧化物为 AO_x , $1.3 \leq x \leq 2$,其中 A 代表了 Ni、Mn 以及掺杂金属离子。

[0019] 上述的微米级单晶锰基材料的制备方法,其中,所述的高活性氧化物的比表面积

$\geq 10\text{m}^2/\text{g}$, 具有低结晶度。

[0020] 上述的微米级单晶锰基材料的制备方法, 其中, 所述的镍锰酸锂材料形貌为微米级正八面体单晶, 比表面积为 $0.1\sim 1.0\text{m}^2/\text{g}$, 中值粒径 D50 为 $2\sim 10\mu\text{m}$ 。

[0021] 本发明还提供了一种使用上述的方法合成的微米级单晶锰基材料的锂离子电池, 包括正极片、负极片和设置于所述正极片和所述负极片之间的隔膜, 以及电解液; 所述的正极片包括正极集流体和设置于所述正极集流体上的正极活性物质层, 所述正极活性物质层包括正极活性物质、导电剂和粘结剂, 其中: 所述的正极活性物质为所述的微米级单晶镍锰酸锂正极材料。

[0022] 本发明通过选择合适的掺杂阳离子和阴离子, 不仅可以提高材料的电化学性能, 同时, 通过掺杂引入大量的氧空位的方式, 增大氧离子的扩散系数, 从而促进烧结过程, 使材料更容易从烧结型向结晶型转变, 以此来控制颗粒的形貌。

[0023] 本发明提供的微米级单晶镍锰酸锂制备方法, 相比于现有的技术具有以下积极意义:

[0024] (1) 利用了前驱体易发生氧化的特性, 向液相中通入氧化性气体来制备高活性氧化物, 从而制备出微米级单晶颗粒的镍锰酸锂材料。

[0025] (2) 利用掺杂阳离子和阴离子的相互作用, 促进烧结过程, 使材料更容易从烧结型向结晶型转变, 以此来控制颗粒的形貌, 抑制 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ 杂项的生成, 有利于得到成分均一的材料。

[0026] (3) 本发明提供的制备方法易于控制, 工艺简单, 重复性好。制备得到的镍锰酸锂材料具有优异的电化学性能。

附图说明

[0027] 图 1 是本发明的实施例 1 制备的 $\text{LiNi}_{0.46}\text{Mn}_{1.5}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_{3.9}\text{F}_{0.1}$ 材料的扫描电镜 (SEM) 图。

[0028] 图 2 是本发明的实施例 1 制备的 $\text{LiNi}_{0.46}\text{Mn}_{1.5}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_{3.9}\text{F}_{0.1}$ 材料的 XRD 图。

[0029] 图 3 是本发明的实施例 1 制备的 $\text{LiNi}_{0.46}\text{Mn}_{1.5}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_{3.9}\text{F}_{0.1}$ 材料扣式电池的循环性能图。

[0030] 图 4 是包含本发明的实施例 1 制备的 $\text{LiNi}_{0.46}\text{Mn}_{1.5}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_{3.9}\text{F}_{0.1}$ 材料的锂离子电池在放电时的电压 - 容量曲线。

具体实施方式

[0031] 以下结合附图和实施例详细说明本发明的具体实施方式。

[0032] 实施例 1

[0033] 按化学计量比 $0.46:1.5:0.04$ 的摩尔比称取 4.6mol 硫酸镍、 15mol 硫酸锰以及 0.4mol 硫酸镁, 溶于去离子水配制成金属离子总浓度为 1mol/L 的混合溶液。将化学计量用量 1.2 倍的氢氧化钠溶于去离子水中, 配制成浓度为 1mol/L 。将两种溶液采用泵打入带搅拌的反应器中, 在氮气惰性气氛下, 控制 pH 值 11, 搅拌速度为 600r/min , 控制温度 50°C , 反应时间 20h , 得到粒径可控的沉淀物。该沉淀物粒径为 $0.5\sim 10\mu\text{m}$ 。之后, 将反应器的搅拌速度降低至 100r/min , 并向反应液中通入空气, 气体流速为 1L/min 。反应时间为 15h 。控制反

应温度为 80℃,之后,将反应混合物进行过滤并水洗,得到高活性氧化物。该高活性氧化物结构通式为 AO_x , $1.3 \leq x \leq 2$,本实施例中 A 代表 Ni、Mn 及 Mg 的混合物。

[0034] 将得到的高活性氧化物与氢氧化锂、氟化锂按照 2 :0.9 :0.1 的化学计量比例称量,混合均匀后,在氧气气氛下,在 600℃ 马弗炉中煅烧 10h,得到低结晶性镍锰酸锂。将上述得到的低结晶性镍锰酸锂破碎并混合、压实后再在氧气气氛下 860℃ 马弗炉中煅烧 24h,之后以 0.08℃ /min 的降温速度降至室温,最终得到微米级单晶 $LiNi_{0.46}Mn_{1.5}Mg_{0.04}O_{3.9}F_{0.1}$ 镍锰酸锂材料。该镍锰酸锂材料的比表面积为 $0.4m^2/g$,中值粒径 D50 为 7.2 μm 。

[0035] 该 $LiNi_{0.46}Mn_{1.5}Mg_{0.04}O_{3.9}F_{0.1}$ 材料的扫描电镜 (SEM) 图如图 1 所示,从图中可以看出材料的颗粒为微米级的单晶形貌。

[0036] 该 $LiNi_{0.46}Mn_{1.5}Mg_{0.04}O_{3.9}F_{0.1}$ 材料的 XRD 图如图 2 所示,从图中可以看出合成的镍锰酸锂材料无明显杂相峰,峰型尖锐,表明合成的材料具有高的结晶性。

[0037] 采用该 $LiNi_{0.46}Mn_{1.5}Mg_{0.04}O_{3.9}F_{0.1}$ 材料制成的扣式电池的循环性能曲线如图 3 所示,以 1C 充放电循环,放电比容量达到 130mAh/g,循环 500 次后,容量保持率达到 92%。

[0038] 采用本实施例制备的 $LiNi_{0.46}Mn_{1.5}Mg_{0.04}O_{3.9}F_{0.1}$ 材料制作锂离子电池的过程为:按照 90 :5 :3.5 :1.5 的重量比例分别称取相应量的 $LiNi_{0.46}Mn_{1.5}Mg_{0.04}O_{3.9}F_{0.1}$ 材料、聚偏二氟乙烯、微球形超导电炭黑和碳纳米管,均匀混合后制成浆料,将制得的固液混合物涂覆于铝箔上,120℃ 真空干燥 24 小时得到含该方法合成的镍锰酸锂材料的正电极。按照 93 :5 :2 的重量比例分别称取中间相碳微球、聚偏二氟乙烯、微球形超导电炭黑,均匀混合后制成浆料,将制得的固液混合物涂覆于铜箔上,得到负电极。将上述制作的电极冲切成一定形状的极片后,经过叠片、焊接耳、外包装、注液以及化成和抽真空封口,最终制得包含镍锰酸锂的锂离子电池。

[0039] 该锂离子电池的额定容量为 320mAh,其放电时的电压 - 容量曲线如图 4 所示。其放电平台为 4.55V。

[0040] 实施例 2

[0041] 按化学计量比 0.48 :1.48 :0.04 的摩尔比称取 4.8mol 硝酸镍、14.8mol 硫酸锰以及 0.2mol 硫酸铝,溶于去离子水配制成金属离子总浓度为 1mol/L 的混合溶液。将化学计量用量 1.2 倍的氨水溶于去离子水中,配制成浓度为 1mol/L。将两种溶液采用泵打入带搅拌的反应器中,在氮气惰性气氛下,控制 pH 值 12,搅拌速度为 600r/min,控制温度 50℃,反应时间 15h,得到粒径可控的沉淀物。该沉淀物粒径为 0.5~10 μm 。之后,将反应器的搅拌速度降低至 100r/min,并向反应液中通入空气,气体流速为 1.5L/min。反应时间为 15h。控制反应温度为 100℃,之后,将反应混合物进行过滤并水洗,得到高活性氧化物。该高活性氧化物结构通式为 AO_x , $1.3 \leq x \leq 2$,本实施例中 A 代表 Ni、Mn 及 Mg 的混合物。

[0042] 将得到的高活性氧化物与氢氧化锂、氟化锂按照 2 :0.95 :0.05 的化学计量比例称量,混合均匀后,在氧气气氛下,在 650℃ 马弗炉中煅烧 15h,得到低结晶性镍锰酸锂。将上述得到的低结晶性镍锰酸锂破碎并混合、压实后再在氧气气氛下 900℃ 马弗炉中煅烧 24h,之后以 0.5℃ /min 的降温速度降至室温,最终得到微米级单晶 $LiNi_{0.48}Mn_{1.48}Al_{0.04}O_{3.95}F_{0.05}$ 镍锰酸锂材料。该镍锰酸锂材料的比表面积为 $0.7m^2/g$,中值粒径 D50 为 4.5 μm 。

[0043] 由该 $LiNi_{0.48}Mn_{1.48}Al_{0.04}O_{3.95}F_{0.05}$ 镍锰酸锂材料的 SEM 图(与图 1 近似,未给出图示)可以看出该材料的颗粒为微米级的单晶形貌;由其 XRD 图(与图 2 近似,未给出图示)可以

看出该镍锰酸锂材料无明显杂相峰,峰型尖锐,表明合成的材料具有高的结晶性。

[0044] 采用本实施例的 $\text{LiNi}_{0.48}\text{Mn}_{1.48}\text{Al}_{0.04}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 镍锰酸锂材料制作锂离子电池的过程为:按照 90:5:3.5:1.5 的重量比例分别称取相应量的 $\text{LiNi}_{0.48}\text{Mn}_{1.48}\text{Al}_{0.04}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 材料、聚偏二氟乙烯、微球形超导电炭黑和碳纳米管,均匀混合后制成浆料,将制得的固液混合物涂覆于铝箔上,120℃真空干燥 24 小时得到含该方法合成的镍锰酸锂材料的正电极。按照 90:5:3.5:1.5 的重量比例分别称取钛酸锂、聚偏二氟乙烯、微球形超导电炭黑和碳纳米管,均匀混合后制成浆料,将制得的固液混合物涂覆于铜箔上,得到负电极。将上述制作的电极冲切成一定形状的极片后,经过叠片、焊接耳、外包装、注液以及化成和抽真空封口,最终制得包含镍锰酸锂的锂离子电池。

[0045] 该锂离子电池的额定容量为 320mAh,其放电平台为 4.55V,其放电时的电压-容量曲线与图 4 类似,故未示出。

[0046] 实施例 3

[0047] 按化学计量比 0.5:1.44:0.06 的摩尔比称取 2.5mol 硫酸镍、7.2mol 硫酸锰以及 0.15mol 硫酸铝,溶于去离子水配制成金属离子总浓度为 1mol/L 的混合溶液。将化学计量用量 1.2 倍的氢氧化钠溶于去离子水中,配制成浓度为 2mol/L。将两种溶液采用泵打入带搅拌的反应器中,在氮气惰性气氛下,控制 pH 值 12,搅拌速度为 700r/min,控制温度 50℃,反应时间 24h,得到粒径可控的沉淀物。该沉淀物粒径为 0.5~10 μm 。之后,将反应器的搅拌速度降低至 100r/min,并向反应液中通入空气,气体流速为 1L/min。反应时间为 15h。控制反应温度为 80℃,之后,将反应混合物进行过滤并水洗,得到高活性氧化物。该高活性氧化物结构通式为 AO_x , $1.3 \leq x \leq 2$,本实施例中 A 代表 Ni、Mn 及 Al 的混合物。

[0048] 将得到的高活性氧化物与氢氧化锂、氟化锂按照 2:0.9:0.1 的化学计量比例称量,混合均匀后,在氧气气氛下,在 700℃马弗炉中煅烧 10h,得到低结晶性镍锰酸锂。将上述得到的低结晶性镍锰酸锂破碎并混合、压实后再在氧气气氛下 860℃马弗炉中煅烧 24h,之后以 0.8℃/min 的降温速度降至室温,最终得到微米级单晶 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.44}\text{Al}_{0.06}\text{O}_{3.9}\text{F}_{0.1}$ 镍锰酸锂材料。该镍锰酸锂材料的比表面积为 0.66 m^2/g ,中值粒径 D50 为 5.3 μm 。

[0049] 由该 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.44}\text{Al}_{0.06}\text{O}_{3.9}\text{F}_{0.1}$ 镍锰酸锂材料的 SEM 图(与图 1 近似,未给出图示)可以看出该材料的颗粒为微米级的单晶形貌;由其 XRD 图(与图 2 近似,未给出图示)可以看出该镍锰酸锂材料无明显杂相峰,峰型尖锐,表明合成的材料具有高的结晶性。

[0050] 采用本实施例制备的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.44}\text{Al}_{0.06}\text{O}_{3.9}\text{F}_{0.1}$ 镍锰酸锂材料制作锂离子电池的过程为:按照 90:5:3.5:1.5 的重量比例分别称取相应量的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.44}\text{Al}_{0.06}\text{O}_{3.9}\text{F}_{0.1}$ 材料、聚偏二氟乙烯、微球形超导电炭黑和碳纳米管,均匀混合后制成浆料,将制得的固液混合物涂覆于铝箔上,120℃真空干燥 24 小时得到含该方法合成的镍锰酸锂材料的正电极。按照 93:5:2 的重量比例分别称取中间相碳微球、聚偏二氟乙烯、微球形超导电炭黑,均匀混合后制成浆料,将制得的固液混合物涂覆于铜箔上,得到负电极。将上述制作的电极冲切成一定形状的极片后,经过叠片、焊接耳、外包装、注液以及化成和抽真空封口,最终制得包含镍锰酸锂的锂离子电池。

[0051] 该锂离子电池的额定容量为 320mAh,其放电平台为 4.55V,其放电时的电压-容量曲线与图 4 类似,故未示出。

[0052] 实施例 4

[0053] 按化学计量比 0.44 : 1.5 : 0.06 的摩尔比称取 6.6mol 硫酸镍、22.5mol 硫酸锰以及 0.9mol 硫酸镁,溶于去离子水配制成金属离子总浓度为 2mol/L 的混合溶液。将化学计量用量 1.2 倍的氢氧化钾溶于去离子水中,配制成浓度为 2mol/L。将两种溶液采用泵打入带搅拌的反应器中,在氮气惰性气氛下,控制 pH 值 11,搅拌速度为 600r/min,控制温度 50℃,反应时间 20h,得到粒径可控的沉淀物。该沉淀物粒径为 0.5~10um。之后,将反应器的搅拌速度降低至 100r/min,并向反应液中通入空气,气体流速为 1L/min。反应时间为 25h。控制反应温度为 100℃,之后,将反应混合物进行过滤并水洗,得到高活性氧化物。该高活性氧化物结构通式为 AO_x , $1.3 \leq x \leq 2$,本实施例中 A 代表 Ni、Mn 及 Mg 的混合物。

[0054] 将得到的高活性氧化物与氢氧化锂、氟化锂按照 2 : 0.9 : 0.1 的化学计量比例称量,混合均匀后,在氧气气氛下,在 600℃ 马弗炉中煅烧 10h,得到低结晶性镍锰酸锂。将上述得到的低结晶性镍锰酸锂破碎并混合、压实后再在氧气气氛下 900℃ 马弗炉中煅烧 24h,之后以 0.5℃ /min 的降温速度降至室温,最终得到微米级单晶 $LiNi_{0.44}Mn_{1.5}Mg_{0.06}O_{3.9}F_{0.1}$ 镍锰酸锂材料。该镍锰酸锂材料的比表面积为 0.37m²/g,中值粒径 D50 为 7.4um。

[0055] 由该 $LiNi_{0.44}Mn_{1.5}Mg_{0.06}O_{3.9}F_{0.1}$ 镍锰酸锂材料的 SEM 图(与图 1 近似,未给出图示)可以看出该材料的颗粒为微米级的单晶形貌;由其 XRD 图(与图 2 近似,未给出图示)可以看出该镍锰酸锂材料无明显杂相峰,峰型尖锐,表明合成的材料具有高的结晶性。

[0056] 采用本实施例制备的 $LiNi_{0.44}Mn_{1.5}Mg_{0.06}O_{3.9}F_{0.1}$ 镍锰酸锂材料制作锂离子电池的过程为:按照 90 : 5 : 3.5 : 1.5 的重量比例分别称取相应量的 $LiNi_{0.44}Mn_{1.5}Mg_{0.06}O_{3.9}F_{0.1}$ 材料、聚偏二氟乙烯、微球形超导电炭黑和碳纳米管,均匀混合后制成浆料,将制得的固液混合物涂覆于铝箔上,120℃ 真空干燥 24 小时得到含该方法合成的镍锰酸锂材料的正电极。按照 90 : 5 : 3.5 : 1.5 的重量比例分别称取钛酸锂、聚偏二氟乙烯、微球形超导电炭黑和碳纳米管,均匀混合后制成浆料,将制得的固液混合物涂覆于铜箔上,得到负电极。将上述制作的电极冲切成一定形状的极片后,经过叠片、焊接耳、外包装、注液以及化成和抽真空封口,最终制得包含镍锰酸锂的锂离子电池。

[0057] 该锂离子电池的额定容量为 320mAh,其放电平台为 4.55V,其放电时的电压-容量曲线与图 4 类似,故未示出。

[0058] 本发明的一些实施例中,掺杂阳离子也可以是 Ca、Cr、Co 中的任意一种,即可用含 Ca、Cr、Co 中任意一种以上的盐代替实施例中的硫酸镁,实现本发明的技术效果。

[0059] 尽管本发明的内容已经通过上述优选实施例作了详细介绍,但应当认识到上述的描述不应被认为是对本发明的限制。在本领域技术人员阅读了上述内容后,对于本发明的多种修改和替代都将是显而易见的。因此,本发明的保护范围应由所附的权利要求来限定。

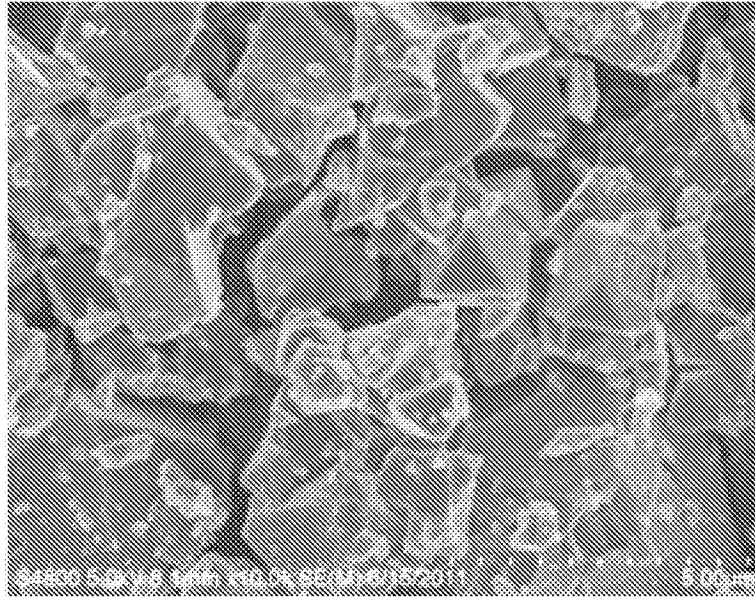


图 1

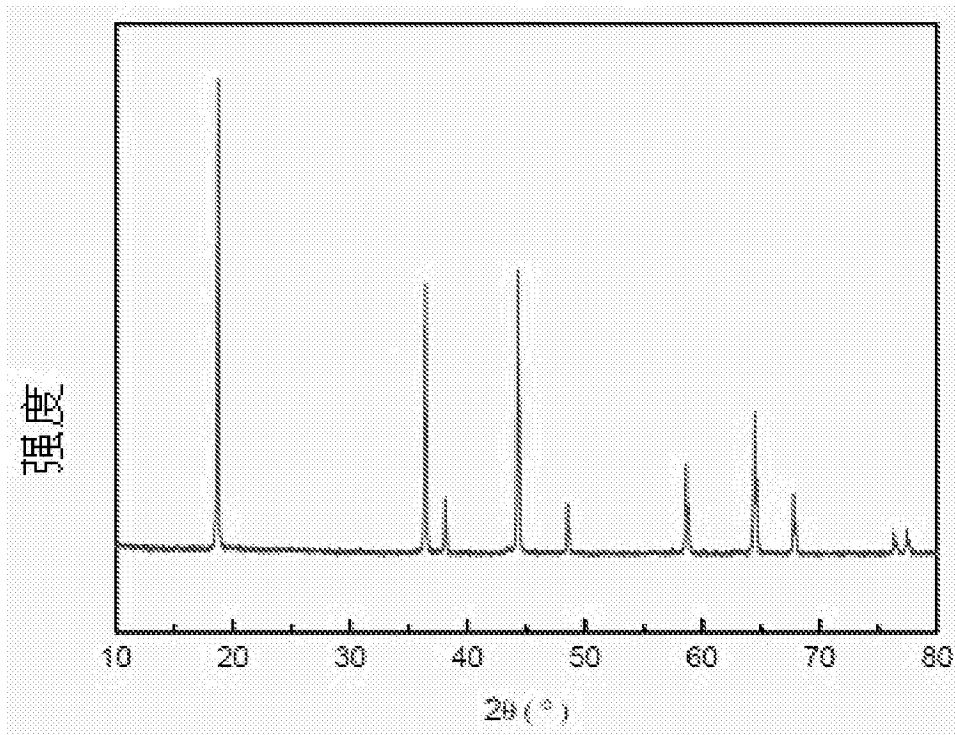


图 2

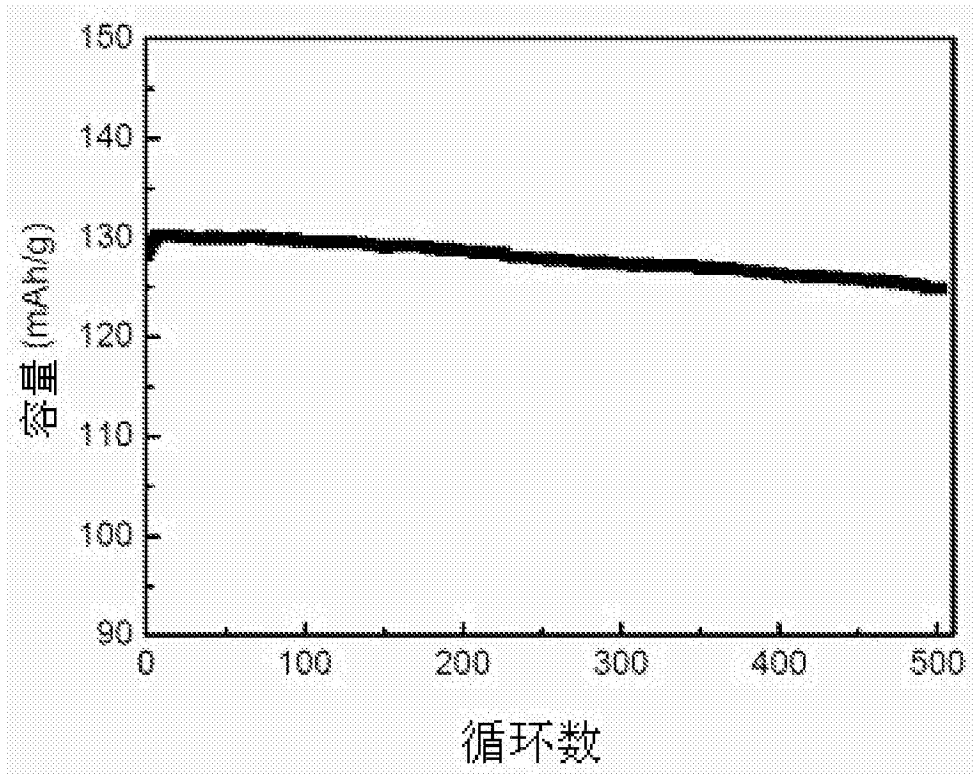


图 3

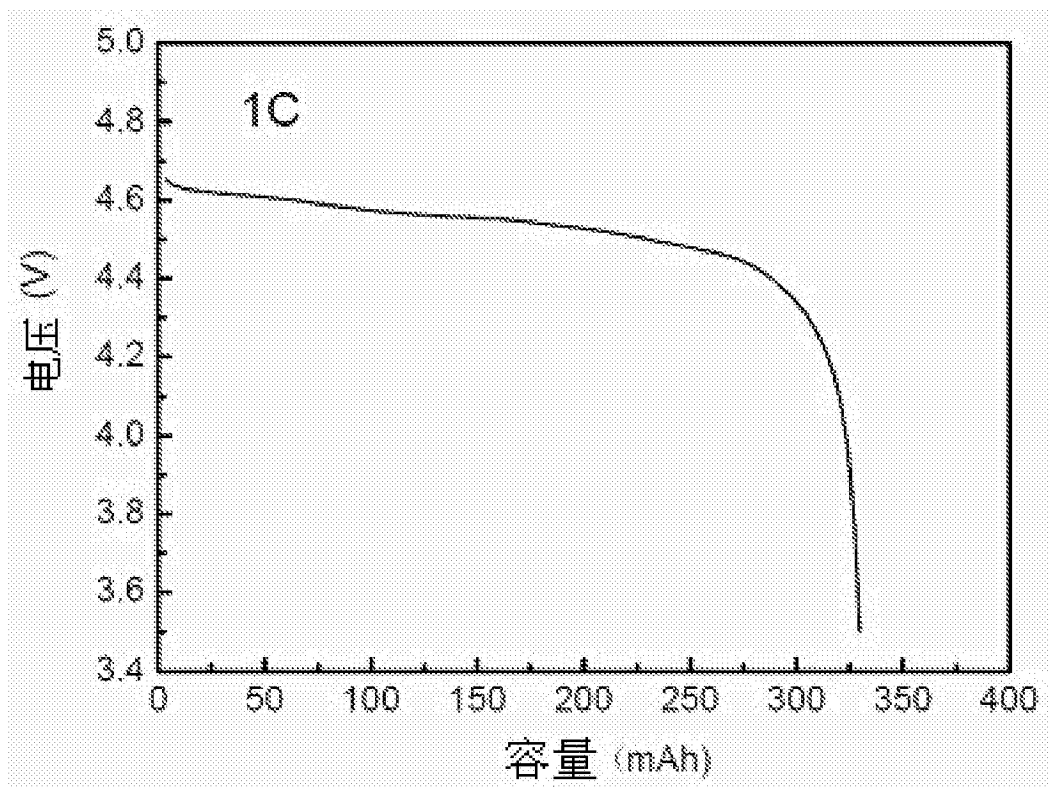


图 4