

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610020783.5

[51] Int. Cl.

H01M 4/48 (2006.01)
H01M 4/58 (2006.01)
C01D 15/02 (2006.01)
C01G 1/02 (2006.01)
C01G 45/00 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 10 月 24 日

[11] 公开号 CN 101060173A

[51] Int. Cl. (续)

H01M 10/40 (2006.01)

[22] 申请日 2006.4.19

[21] 申请号 200610020783.5

[71] 申请人 深圳市比克电池有限公司

地址 518119 广东省深圳市龙岗区葵涌街道
比克工业园

[72] 发明人 方送生

[74] 专利代理机构 深圳创友专利商标代理有限公司
代理人 彭家恩 罗瑶

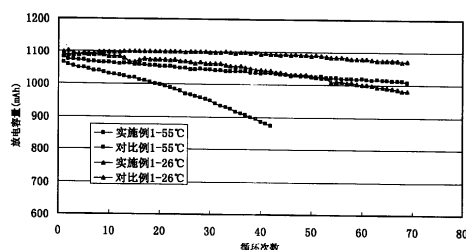
权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 5 页

[54] 发明名称

锂锰复合氧化物、制备方法及其含有该材料的电池

[57] 摘要

本发明公开了一种用于锂二次电池正极材料的锂锰复合氧化物、其制备方法及其包含该材料的电池，该锂锰复合氧化物包括核心粉末尖晶石 $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-b}\text{X}_b\text{O}_4$ 以及包裹在该核心粉末表面的包覆层，其中 $0.97 \leq a \leq 1.06$, $0 \leq b \leq 0.5$, X 是除了锂和锰以外的金属元素或非金属元素 Si，包覆层包括锂硼复合氧化物、锂钴氧化物、锂钒氧化物、铝氧化物、铝的磷酸化物、钛氧化物、铬氧化物、镁氧化物、钙氧化物中的一种或几种。本发明提高了材料的倍率充放电性能及降低了材料中 Mn^{3+} 在电解液中的溶解，提高了循环特别是高温时的倍率循环性能。



1、一种用于锂二次电池正极材料的锂锰复合氧化物，其特征在于：所述锂锰复合氧化物包括核心粉末尖晶石 $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-b}\text{X}_b\text{O}_4$ 以及包裹在该核心粉末表面的包覆层；

所述核心粉末尖晶石 $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-b}\text{X}_b\text{O}_4$ 中， $0.97 \leq a \leq 1.06$ ， $0 \leq b \leq 0.5$ ，X 是除了锂和锰以外的金属元素或非金属元素 Si；

所述包覆层包括锂硼复合氧化物、锂钴氧化物、锂钒氧化物、铝氧化物、铝的磷酸化物、钛氧化物、铬氧化物、镁氧化物、钙氧化物中的一种或几种。

2、根据权利要求 1 所述的一种用于锂二次电池正极材料的锂锰复合氧化物，其特征在于：所述 X 为选自 Ti、V、Cr、Co、Ni、Cu、Al、Ga、Y、Zr、Mg、Sn、Si 中的至少一种元素。

3、根据权利要求 2 所述的一种用于锂二次电池正极材料的锂锰复合氧化物，其特征在于：所述包覆层与所述核心粉末尖晶石 $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-b}\text{X}_b\text{O}_4$ 的摩尔比为 0.01~5:100。

4、权利要求 1~3 任意一项所述的一种用于锂二次电池正极材料的锂锰复合氧化物的制备方法，其特征在于，所述方法包括如下步骤：

I、将锂化合物与硼化合物的混合物、锂化合物与钴化合物的混合物、锂化合物与钒化合物的混合物、铝化合物、铝化合物与磷酸化物的混合物、钛化合物、铬化合物、镁化合物、钙化合物中的一种或几种溶解于极性溶剂中形成包覆液；

II、将所述核心粉末尖晶石 $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-b}\text{X}_b\text{O}_4$ 在不断搅拌的条件下加入步骤 I 得到的包覆液中，并充分搅拌；

III、烘干并煅烧步骤 II 得到的产物。

5、根据权利要求 4 所述的制备方法，其特征在于：所述核心粉末尖晶石 $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-b}\text{X}_b\text{O}_4$ 按照下面步骤制备得到：

i、将锂源化合物进行球磨；

ii、按化学计量比，将步骤 i 得到的球磨后的锂源化合物与电解二氧化锰、X 元素的源化合物进行混磨；

iii、在 450~600℃ 温度下煅烧步骤 ii 制得的混合物，之后再于 750~

900℃温度下烧结；

iv、研磨、过筛步骤 iii 的产物，制得核心粉末。

6、根据权利要求 4 所述的制备方法，其特征在于：所述步骤 I 中，锂化合物为锂的氢氧化物或锂盐，硼化合物为硼的氢氧化物，钒化合物为钒的氧化物，钴、铝、钛、铬、镁、钙的化合物分别为其氧化物或可溶性盐。

7、根据权利要求 6 所述的制备方法，其特征在于：所述步骤 I 中，磷酸化物为磷酸氢二铵。

8、根据权利要求 4 所述的制备方法，其特征在于：所述步骤 I 中极性溶剂为甲醇、乙醇、丙酮、水中的一种或几种的混合。

9、根据权利要求 4 所述的制备方法，其特征在于：所述步骤 III 中，烘干温度为 80~150℃，烘干时间为 6~24h，煅烧温度为 500~900℃，煅烧时间为 6~24h。

10、权利要求 1~3 任一所述的锂锰复合氧化物作为正极材料的非水锂二次电池。

锂锰复合氧化物、制备方法及其含有该材料的电池

技术领域

本发明涉及电化学材料领域，具体地，本发明涉及一种新型尖晶石锂锰复合氧化物、其制备方法及其含有该材料的电池。

背景技术

尽管 LiCoO_2/C 系锂离子电池已在移动通讯、手提电脑及摄录相机等便携式电器上得到应用，但钴资源的匮乏及其昂贵的价格限制了该电池体系在固定调峰电源及电动车等动力电源方面的推广。然而 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ 体系则具有价格上的绝对优势，此外其高安全性、高电压、低污染等特性更赢得了人们的普遍看好。但 LiMn_2O_4 材料在高温下 (55°C) 循环或贮存过程中存在严重的不可逆容量衰减及在深度充放电时容量衰减非常快等问题，这已成为 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ 体系能否大规模工业化、大型化应用，特别是在大电流充放电电池上应用的关键。对此人们提出了许多的办法来解决它。如中国专利 CN200410044225.3 提出掺杂铝、镍或铬来改善其循环性能；中国专利 CN200410027362.6 提出在锰酸锂表面包覆一层过渡金属氧化物膜来抑制 Mn^{3+} 溶解，从而改善其循环性能。但实验发现，这些方法在常温低倍率充放电时循环性能有所提高，但在深度充放电特别是高温 55°C 环境下深度充放电时容量衰减严重的现象未得到很好地抑制。

发明内容

针对上述现有技术的问题，本发明的一个目的是提供一种新型的锂锰复合氧化物，可以在其作为含非水电解质的高功率锂二次动力电池的正极材料时，具有改善的高温及深度放电性能。

本发明的另一目的是提供该新型锂锰复合氧化物的制备方法。

本发明的再一目的是提供一种由该新型锂锰复合氧化物作为正极材料的锂二次电池。

为实现上述目的，本发明采用了以下技术方案：

本发明公开了一种用于锂二次电池正极材料的锂锰复合氧化物，所述锂锰复合氧化物包括核心粉末尖晶石 $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-b}\text{X}_b\text{O}_4$ 以及包裹在该核心粉末表面的包覆层；

所述核心粉末尖晶石 $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-b}\text{X}_b\text{O}_4$ 中， $0.97 \leq a \leq 1.06$ ， $0 \leq b \leq 0.5$ ，X 是除了锂和锰以外的金属元素或非金属元素 Si；

所述包覆层包括锂硼复合氧化物、锂钴氧化物、锂钒氧化物、铝氧化物、铝的磷酸化物、钛氧化物、铬氧化物、镁氧化物、钙氧化物中的一种或几种。

优选的，所述 X 为选自 Ti、V、Cr、Co、Ni、Cu、Al、Ga、Y、Zr、Mg、Sn、Si 中的至少一种元素。

所述包覆层与所述核心粉末尖晶石 $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-b}\text{X}_b\text{O}_4$ 的摩尔比为 0.01~5:100。

本发明还公开了上述用于锂二次电池正极材料的锂锰复合氧化物的制备方法，所述方法包括步骤：

I、将锂化合物与硼化合物的混合物、锂化合物与钴化合物的混合物、锂化合物与钒化合物的混合物、铝化合物、铝化合物与磷酸化物的混合物、钛化合物、铬化合物、镁化合物、钙化合物中的一种或几种溶解于极性溶剂中形成包覆液；

II、将所述核心粉末尖晶石 $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-b}\text{X}_b\text{O}_4$ 在不断搅拌的条件下加入步骤 I 得到的包覆液中，并充分搅拌；

III、烘干并煅烧步骤 II 得到的产物。

所述核心粉末尖晶石 $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-b}\text{X}_b\text{O}_4$ 按照下面步骤制备得到：

i、将锂源化合物进行球磨；

ii、按化学计量比，将步骤 i 得到的球磨后的锂源化合物与电解二氧化锰、X 元素的源化合物进行混磨；

iii、在 450~600℃ 温度下煅烧步骤 ii 制得的混合物，之后再于 750~900℃ 温度下烧结；

iv、研磨、过筛步骤 iii 的产物，制得核心粉末。

所述步骤 I 中，锂化合物为锂的氢氧化物或锂盐，硼化合物为硼的氢氧化物，钒化合物为钒的氧化物，钴、铝、钛、铬、镁、钙的化合物分别

为其氧化物或可溶性盐。

所述步骤 I 中，磷酸化物优选为磷酸氢二铵，这样在反应结束后，由于铵离子不会残留在体系中，从而防止引入不必要的成分。

所述步骤 I 中极性溶剂为甲醇、乙醇、丙酮、水中的一种或几种的混合。

所述步骤 III 中，烘干温度为 80~150℃，烘干时间为 6~24h，煅烧温度为 500~900℃，煅烧时间为 6~24h。

本发明还公开了采用上述任一的锂锰复合氧化物作为正极材料的非水锂二次电池。

由于采用了以上的方案，使本发明具备的有益效果在于：

本发明通过对核心粉末尖晶石 $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-b}\text{X}_b\text{O}_4$ ($0.97 \leq a \leq 1.06$, $0 \leq b \leq 0.5$, X 是除了锂和锰以外的金属元素) 嵌入化合物进行表面快离子导体的包覆，由于该包覆层具有较尖晶石锰酸锂 $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-b}\text{X}_b\text{O}_4$ 更好的离子导电性及与电解液的相容性，因而提高了材料的倍率充放电性能及降低了材料中 Mn^{3+} 在电解液中的溶解，提高了循环性能特别是高温时的倍率循环性能；材料的制备方法简单易于控制和操作，生产成本低，易于工业化，制备的材料性能优越，经检测质量比能量 $\geq 170\text{Wh/Kg}$ ，常温 5C 放电容量为 1C 的 92% 以上，常温循环时的次衰减率 $\leq 0.02\%$ ；高温 55℃ 条件下 5C 放电容量为常温 1C 的 90% 以上，高温 55℃ 循环时的次衰减率 $\leq 0.08\%$ 。

下面结合附图通过具体实施方式对本发明作进一步详细的描述。

附图说明

图 1 是实施例 1 及对比例 1 制备的锂离子二次电池正极活性材料的 X 衍射图(XRD)；

图 2 是实施例 1 制备的锂离子二次电池正极活性材料的前 70 次循环放电曲线图；

图 3 是实施例 1 及对比例 1 制备的锂离子二次电池正极活性材料分别在常温 26℃ 及 55℃ 环境下以 1C=1100mA 电流充电, 5C=5500mA 电流放电(电压范围: 2.75~4.2V) 的循环曲线图；

图 4 是实施例 2 及对比例 2 制备的锂离子二次电池正极活性材料分别在常温 26℃ 及 55℃ 环境下以 1C=1100mA 电流充电, 5C=5500mA 电流放电(电压范围: 2.75~4.2V) 的循环曲线图；

图 5 是实施例 3 及对比例 3 制备的锂离子二次电池正极活性材料分别

在常温 26℃ 及 55℃ 环境下以 1C=1100mA 电流充电, 5C=5500mA 电流放电(电压范围: 2.75~4.2V) 的循环曲线图;

图 6 是实施例 4 及对比例 4 制备的锂离子二次电池正极活性材料分别在常温 26℃ 及 55℃ 环境下以 1C=1100mA 电流充电, 5C=5500mA 电流放电(电压范围: 2.75~4.2V) 的循环曲线图;

图 7 是实施例 5 及对比例 5 制备的锂离子二次电池正极活性材料分别在常温 26℃ 及 55℃ 环境下以 1C=1100mA 电流充电, 5C=5500mA 电流放电(电压范围: 2.75~4.2V) 的循环曲线图;

图 8 是实施例 6 及对比例 6 制备的锂离子二次电池正极活性材料分别在常温 26℃ 及 55℃ 环境下以 1C=1100mA 电流充电, 5C=5500mA 电流放电(电压范围: 2.75~4.2V) 的循环曲线图;

图 9 是实施例 7 及对比例 7 制备的锂离子二次电池正极活性材料分别在常温 26℃ 及 55℃ 环境下以 1C=1100mA 电流充电, 5C=5500mA 电流放电(电压范围: 2.75~4.2V) 的循环曲线图;

图 10 是实施例 8 及对比例 8 制备的锂离子二次电池正极活性材料分别在常温 26℃ 及 55℃ 环境下以 1C=1100mA 电流充电, 5C=5500mA 电流放电(电压范围: 2.75~4.2V) 的循环曲线图。

具体实施方式

本发明所用的核心粉末尖晶石 $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-b}\text{X}_b\text{O}_4$, 是指在锰酸锂的立方体系(尖晶石)结构中, 锰原子在一部分锰原子位上被 X 元素替代得到的嵌入化合物。这种嵌入化合物可通过以下的方法制备获得:

i、将锂源化合物进行球磨;

ii、按化学计量比, 将步骤 i 得到的球磨后的锂源化合物与电解二氧化锰、X 元素的源化合物进行混磨;

iii、在 450~600℃ 温度下煅烧步骤 ii 制得的混合物, 之后再于 750~900℃ 温度下烧结;

iv、研磨、过筛步骤 iii 的产物, 制得核心粉末。

可用于本发明的锂源化合物可以是锂的氢氧化物、氧化物或者锂盐如碳酸锂、硝酸锂、草酸锂。X 元素的源化合物可以是 X 元素的氢氧化物、氧化物或盐。比如, Ti 的源化合物可选用 TiO_2 , Cu 的源化合物可选用 CuO , Cr 的源化合物可选用 Cr_2O_3 , Al 的源化合物可选用 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, Ga 的源化合物可选用 Ga_2O_3 , Mg 的源化合物可选用 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, V 的源化合物可选用 V_2O_5 , Co

的源化合物可选用草酸钴、Ni 的源化合物可选用氢氧化镍、Y 的源化合物可选用 Y_2O_3 、Zr 的源化合物可选用 $ZrCO_3$ 、Sn 的源化合物可选用 SnO_2 、Si 的源化合物可选用有机硅。

步骤 i 中球磨一般以氧化锆球为介质，球磨时间为 1~2 小时；步骤 ii 中混磨同样可以氧化锆球为介质，时间为 2~6 小时。

步骤 iii 中，在 450~600℃ 温度下煅烧时间通常为 4~8 小时，在 750~900℃ 温度下烧结时间通常为 6~14 小时；

比如，对于 $Li_{1.02}Mn_{1.98}Ti_{0.01}Cu_{0.01}O_4$ ，可按照下面方法制备得到：

称取 $LiOH \cdot H_2O$ 1Kg，并按质量比 1.5: 1（料重/球重）取氧化锆球加入球磨筒中球磨 2h 后烘干备用，按摩尔比 1.02: 1.98: 0.01: 0.01 分别称取 $LiOH \cdot H_2O$ （已球磨）、电解二氧化锰（EMD）、二氧化钛（ TiO_2 ）及氧化铜（ CuO ）放入球磨筒中，并加入 1 倍左右重的氧化锆球球磨 4h 后于 500℃ 焙烧 5h，接着在 800℃ 继续煅烧 10h，自然冷却至室温后取出研磨、过筛（300 目左右）得到核心粉末 $Li_{1.02}Mn_{1.98}Ti_{0.01}Cu_{0.01}O_4$ 。

在本发明包覆液的配制过程中，极性溶剂量的选择主要依据节约且保证溶质能充分分散的原则来确定。

下面详述实施例。

实施例 1

一种新型锂锰复合氧化物的制备方法：

包覆液的制备

按摩尔比 1: 2 称取单水氢氧化锂及硼酸加入甲醇溶剂中，搅拌 30min 溶解单水氢氧化锂及硼酸后制得一均匀的混合溶液。

包覆

按单水氢氧化锂（上述包覆液中）与具有尖晶石结构的锂锰复合氧化物 $Li_{1.02}Mn_{1.98}Ti_{0.01}Cu_{0.01}O_4$ （核心粉末）摩尔比 0.3: 100 的量称取 $Li_{1.02}Mn_{1.98}Ti_{0.01}Cu_{0.01}O_4$ 加入包覆液中，并不断搅拌（先低速约 100rpm，后中速约 300rpm）约 4h。

热处理

将包覆后的材料在 80℃ 空气气氛下干燥 10h，过筛后（300 目）在一智能控制马弗炉中于空气气氛下以每分钟 5℃ 升温至 600℃，并恒温 10h，自然冷却至室温取出过筛（300 目）即得本发明材料，即 $Li_{1.02}Mn_{1.98}Ti_{0.01}Cu_{0.01}O_4$ 核心粉末表面包覆了锂硼复合氧化物的新型锂锰复合氧化物。

图 1 所示为上述尖晶石锂锰复合氧化物包覆前、后的 X 射线衍射图谱，由图可知，材料包覆前后 XRD 的峰形、峰位及峰强均未发生实质改变，也未出现任何杂质峰，包覆物对材料锂锰复合氧化物的结构没有影响，因而包覆层主要以无定形态化合物形式包覆在锂锰复合氧化物的表面上，进入体相的部分包覆物原子也是位于晶格位置上的。

为检测本实施例制备材料的电化学性能，取本实施例制备的材料 91 份，导电剂 5 份，粘结剂聚偏氟乙烯 (PVDF) 4 份及适量 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 制成浆料，涂覆在铝箔的双面制得正极片，正极片的附料面密度为 38mg/cm²，按正常生产工艺组装成型号为 18650 的电池，在广州擎天电池测试柜上测试其充放电及倍率循环性能、高温 (55℃) 充放电性能。其结构及电化学性能测试结果如图 2 及 3 所示。由图 2 可知，材料在倍率放电时，锂离子脱嵌孔道很通畅。

对比例 1

为了说明尖晶石锂锰复合氧化物在包覆前后的电化学性能改善，我们在实验时以未包覆的尖晶石锂锰复合氧化物 (实施例 1 所述) 为正极活性物质按实施例 1 所述方式制成 18650 电池进行电化学性能及倍率和高温倍率循环测试，结果如图 3 所示。

由图可知，材料包覆前，其循环特别是高温循环时衰减率明显高于包覆后的材料。图 3 显示出本发明的经包覆的材料与未包覆的材料相比具有更好的常温 (26℃) 及高温 (55℃) 倍率及循环性能。

实施例 2

另一种新型锂锰复合氧化物的制备方法：

本实施例所采用的包覆液为草酸钴与硝酸锂 (两者的摩尔比为 1: 1.06) 的乙醇溶液，包覆量为草酸钴与尖晶石核心粉末 $\text{Li}_{1.01}\text{Mn}_{1.97}\text{Cr}_{0.01}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_4$ 的摩尔比为 0.5:100，经包覆的锂锰复合氧化物在 90℃ 干燥 9h 后于 750℃ 煅烧 8h。除以上内容，其余方法与实施例 1 相同。

本实施例制得材料 (核心粉末表面包覆有锂钴复合氧化物) 的结构及电化学性能、常温及高温倍率循环性能的测试方法同实施例 1，结果显示，包覆物对材料的结构没有影响，包覆层主要以无定形态化合物形式包覆在核心粉末锂锰复合氧化物的表面上；常温及高温倍率循环性能的测试结果如图 4 所示。

对比例 2

将实施例 2 的锂锰复合氧化物不进行表面包覆处理。

按实施例 1 所述方法以该未包覆的材料（尖晶石核心粉末 $\text{Li}_{1.01}\text{Mn}_{1.97}\text{Cr}_{0.01}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_4$ ）为正极活性材料制成 18650 电池进行常温及高温循环、倍率性能测试，结果如图 4 所示。

由图 4 可知，材料包覆前，其循环特别是高温循环时衰减率明显高于包覆后的材料。材料经包覆修饰后具有优越的循环特别是高温循环性能。

实施例 3

再一种新型锂锰复合氧化物的制备方法：

本实施例所采用的包覆液为硝酸铝的水溶液，包覆量为硝酸铝与尖晶石核心粉末 $\text{LiMn}_{1.96}\text{V}_{0.01}\text{Co}_{0.02}\text{Ga}_{0.01}\text{O}_4$ 的摩尔比为 0.02:100，经包覆的锂锰复合氧化物在 150℃干燥 8h 后于 700℃煅烧 12h。除以上内容，其余方法与实施例 1 相同。

本实施例制得材料（核心粉末表面包覆有铝氧化物）的结构及电化学性能、常温及高温倍率循环性能测试方法同实施例 1，结果显示，包覆物对材料的结构没有影响，包覆层主要以无定形态化合物形式包覆在核心粉末锂锰复合氧化物的表面上；常温及高温倍率循环性能的测试结果如图 5 所示。

对比例 3

将实施例 3 的锂锰复合氧化物不进行表面包覆处理。

按实施例 1 所述方法以该未包覆材料（尖晶石核心粉末 $\text{LiMn}_{1.96}\text{V}_{0.01}\text{Co}_{0.02}\text{Ga}_{0.01}\text{O}_4$ ）为正极活性材料制成 18650 电池进行常温及高温循环、倍率性能测试，结果如图 5 所示。

由图 5 可知，材料包覆前，其循环特别是高温循环时衰减率明显高于包覆后的材料。材料经包覆修饰后具有优越的循环特别是高温循环性能。

实施例 4

再一种新型锂锰复合氧化物的制备方法：

本实施例所采用的包覆液为硝酸铝与磷酸氢二铵（两者的摩尔比为 1:1）的水溶液，包覆量为硝酸铝与尖晶石核心粉末 $\text{Li}_{0.98}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.07}\text{Al}_{0.02}\text{Y}_{0.01}\text{O}_4$ 的摩尔比为 0.1:100，经包覆的锂锰复合氧化

物在 140℃干燥 7h 后于 650℃煅烧 14h。除以上内容，其余方法与实施例 1 相同。

本实施例制得材料（核心粉末表面包覆有铝的磷酸化物）的结构及电化学性能、常温及高温倍率循环性能测试方法同实施例 1，结果显示，包覆物对材料的结构没有影响，包覆层主要以无定形态化合物形式包覆在核心粉末锂锰复合氧化物的表面上；常温及高温倍率循环性能的测试结果如图 6 所示。

对比例 4

将实施例 4 锂锰复合氧化物不进行表面包覆处理。

按实施例 1 所述方法以该未包覆材料（尖晶石核心粉末 $\text{Li}_{0.98}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.07}\text{Al}_{0.02}\text{Y}_{0.01}\text{O}_4$ ）为正极活性材料制成 18650 电池进行常温及高温循环、倍率性能测试，结果如图 6 所示。

由图 6 可知，材料包覆前，其循环特别是高温循环时衰减率明显高于包覆后的材料。材料经包覆修饰后具有优越的循环特别是高温循环性能。

实施例 5

再一种新型锂锰复合氧化物的制备方法：

本实施例所采用的包覆液为钛酸四丁脂的无水乙醇（两者的体积比为 1:10）溶液，包覆量为钛酸四丁脂与尖晶石核心粉末 $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.98}\text{Zr}_{0.01}\text{Sn}_{0.01}\text{O}_4$ 的摩尔比为 3:100，经包覆的锂锰复合氧化物在 120℃干燥 6h 后于 500℃煅烧 6h。除以上内容，其余方法与实施例 1 相同。

本实施例制得材料（核心粉末表面包覆有钛氧化物）的结构及电化学性能、常温及高温倍率循环性能测试方法同实施例 1，结果显示，包覆物对材料的结构没有影响，包覆层主要以无定形态化合物形式包覆在核心粉末锂锰复合氧化物的表面上；常温及高温倍率循环性能的测试结果如图 7 所示。

对比例 5

将实施例 5 的锂锰复合氧化物不进行表面包覆处理。

按实施例 1 所述方法以该未包覆材料（尖晶石核心粉末 $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.98}\text{Zr}_{0.01}\text{Sn}_{0.01}\text{O}_4$ ）为正极活性材料制成 18650 电池进行常温及高温循环、倍率性能测试，结果如图 7 所示。

由图 7 可知，材料包覆前，其循环特别是高温循环时衰减率明显高于

包覆后的材料。材料经包覆修饰后具有优越的循环特别是高温循环性能。

实施例 6

再一种新型锂锰复合氧化物的制备方法:

本实施例所采用的包覆液为五氧化二钒与碳酸锂(两者的摩尔比为 3:1)的丙酮溶液,包覆量为五氧化二钒与尖晶石核心粉末 $\text{Li}_{1.01}\text{Mn}_{1.97}\text{Ti}_{0.01}\text{Cu}_{0.01}\text{Si}_{0.01}\text{O}_4$ 的摩尔比为 5:100,经包覆的锂锰复合氧化物在 130℃干燥 5h 后于 550℃煅烧 24h。除以上内容,其余方法与实施例 1 相同。

本实施例制得材料(核心粉末表面包覆有锂钒氧化物即钒酸锂)的结构及电化学性能、常温及高温倍率循环性能测试方法同实施例 1,结果显示,包覆物对材料的结构没有影响,包覆层主要以无定形态化合物形式包覆在核心粉末锂锰复合氧化物的表面上;常温及高温倍率循环性能的测试结果如图 8 所示。

对比例 6

将实施例 6 的锂锰复合氧化物不进行表面包覆处理。

按实施例 1 所述方法以该未包覆材料(尖晶石核心粉末 $\text{Li}_{1.01}\text{Mn}_{1.97}\text{Ti}_{0.01}\text{Cu}_{0.01}\text{Si}_{0.01}\text{O}_4$)为正极活性材料制成 18650 电池进行常温及高温循环、倍率性能测试,结果如图 8 所示。

由图 8 可知,材料包覆前,其循环特别是高温循环时衰减率明显高于包覆后的材料。材料经包覆修饰后具有优越的循环特别是高温循环性能。

实施例 7

再一种新型锂锰复合氧化物的制备方法:

本实施例所采用的包覆液为草酸铬与硝酸钙的混合甲醇溶液,包覆量为草酸铬与硝酸钙(两者之间的摩尔比例为 1:1)的摩尔数之和与尖晶石核心粉末 $\text{Li}_{0.97}\text{Mn}_{1.7}\text{Co}_{0.28}\text{Ti}_{0.01}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_4$ 的摩尔比为 0.05:100,经包覆的锂锰复合氧化物在 100℃干燥 12h 后于 850℃煅烧 16h。除以上内容,其余方法与实施例 1 相同。

本实施例制得材料(核心粉末表面包覆有铬氧化物及钙氧化物)的结构及电化学性能、常温及高温倍率循环性能测试方法同实施例 1,结果显示,包覆物对材料的结构没有影响,包覆层主要以无定形态化合物形式包覆在核心粉末锂锰复合氧化物的表面上;常温及高温倍率循环性能的测试

结果如图 9 所示。

对比例 7

将实施例 7 的锂锰复合氧化物不进行表面包覆处理。

按实施例 1 所述方法以该未包覆材料（尖晶石核心粉末 $\text{Li}_{0.97}\text{Mn}_{1.7}\text{Co}_{0.28}\text{Ti}_{0.01}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_4$ ）为正极活性材料制成 18650 电池进行常温及高温循环、倍率性能测试，结果如图 9 所示。

由图 9 可知，材料包覆前，其循环特别是高温循环时衰减率明显高于包覆后的材料。材料经包覆修饰后具有优越的循环特别是高温循环性能。

实施例 8

再一种新型锂锰复合氧化物的制备方法：

本实施例所采用的包覆液为五氧化二钒与碳酸锂（两者的摩尔比为 3：1）的丙酮溶液，包覆量为五氧化二钒与尖晶石核心粉末 $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 的摩尔比为 4:100，经包覆的锂锰复合氧化物在 110°C 干燥 14h 后于 750°C 煅烧 20h。除以上内容，其余方法与实施例 1 相同。

本实施例制得材料（核心粉末表面包覆有锂钒氧化物即钒酸锂）的结构及电化学性能、常温及高温倍率循环性能测试方法同实施例 1，结果显示，包覆物对材料的结构没有影响，包覆层主要以无定形态化合物形式包覆在核心粉末锂锰复合氧化物的表面上；常温及高温倍率循环性能的测试结果如图 10 所示。

对比例 8

将实施例 8 的锂锰复合氧化物不进行表面包覆处理。

按实施例 1 所述方法以该未包覆材料（尖晶石核心粉末 $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ ）为正极活性材料制成 18650 电池进行常温及高温循环、倍率性能测试，结果如图 10 所示。

由图 10 可知，材料包覆前，其循环特别是高温循环时衰减率明显高于包覆后的材料。材料经包覆修饰后具有优越的循环特别是高温循环性能。

以上实施例仅列举了本发明的最佳实施方式，根据上述实施方式，本领域技术人员能够理解，核心粉末尖晶石 $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-b}\text{X}_b\text{O}_4$ 中，X 除了上述列举的元素外，当选用其他除锂和锰以外的金属元素时，同样可用于本发明，并达到本发明的效果。

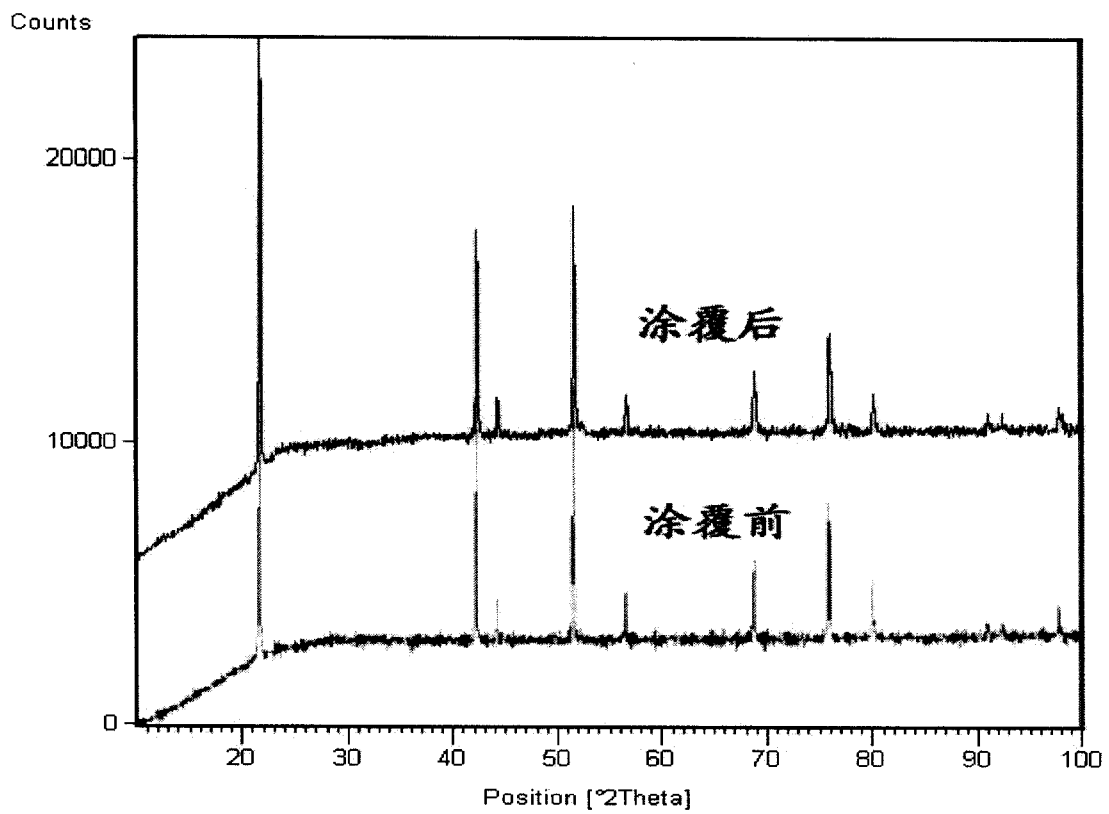


图 1

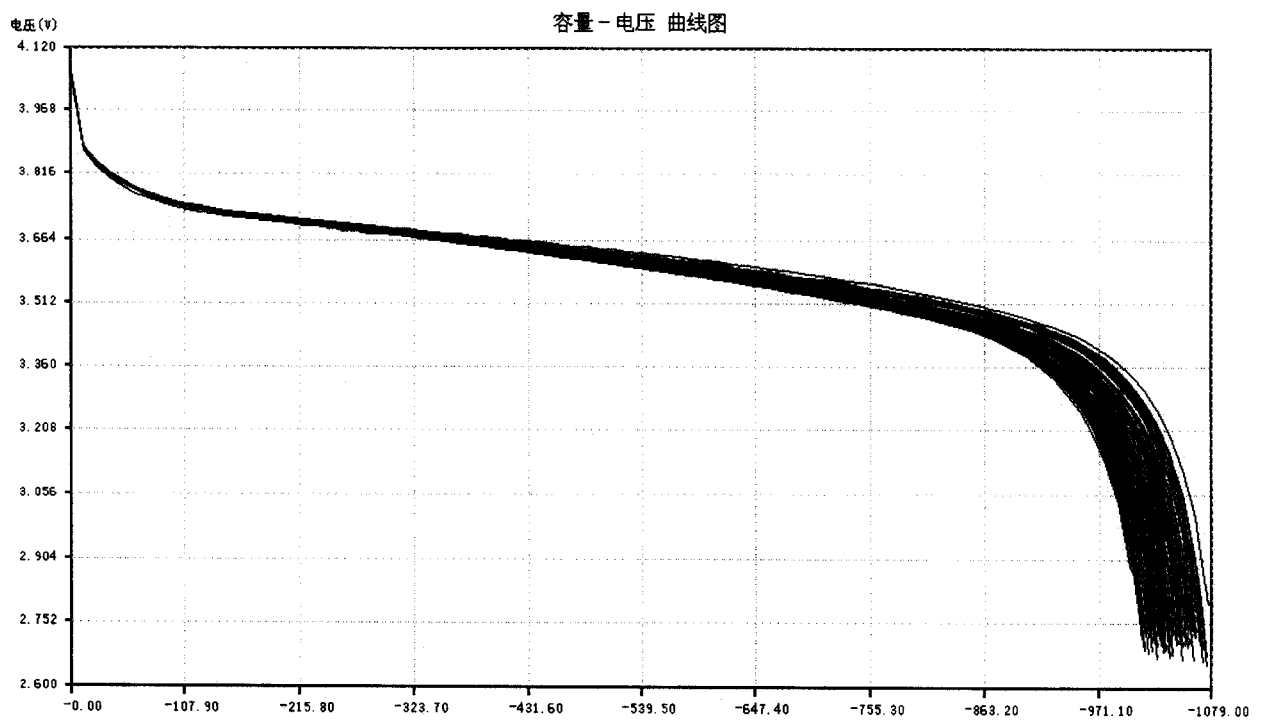


图 2

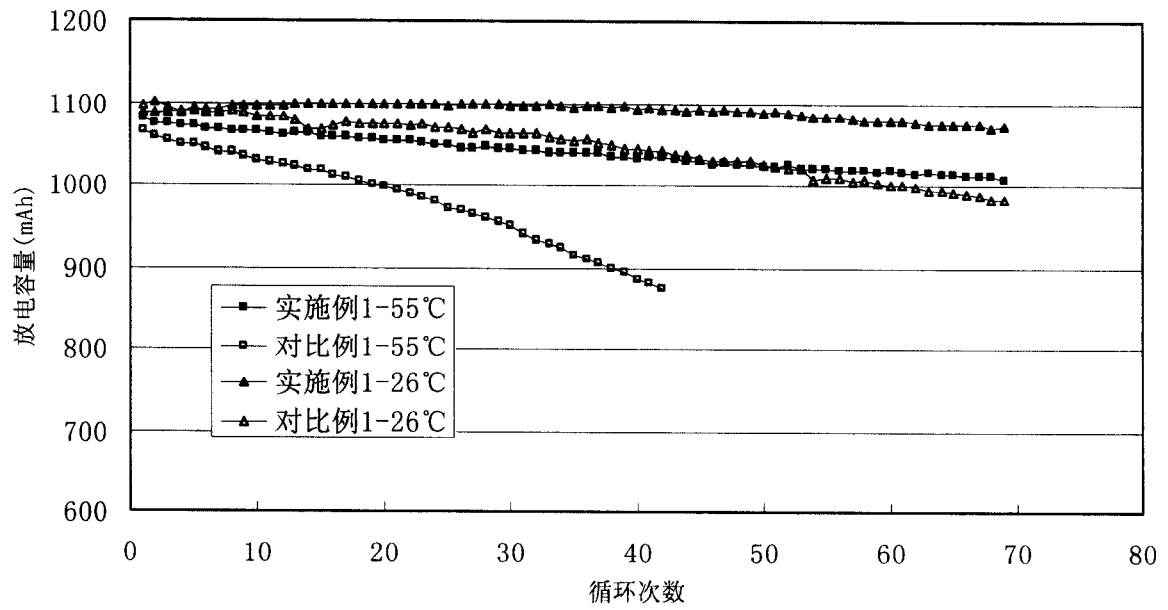


图 3

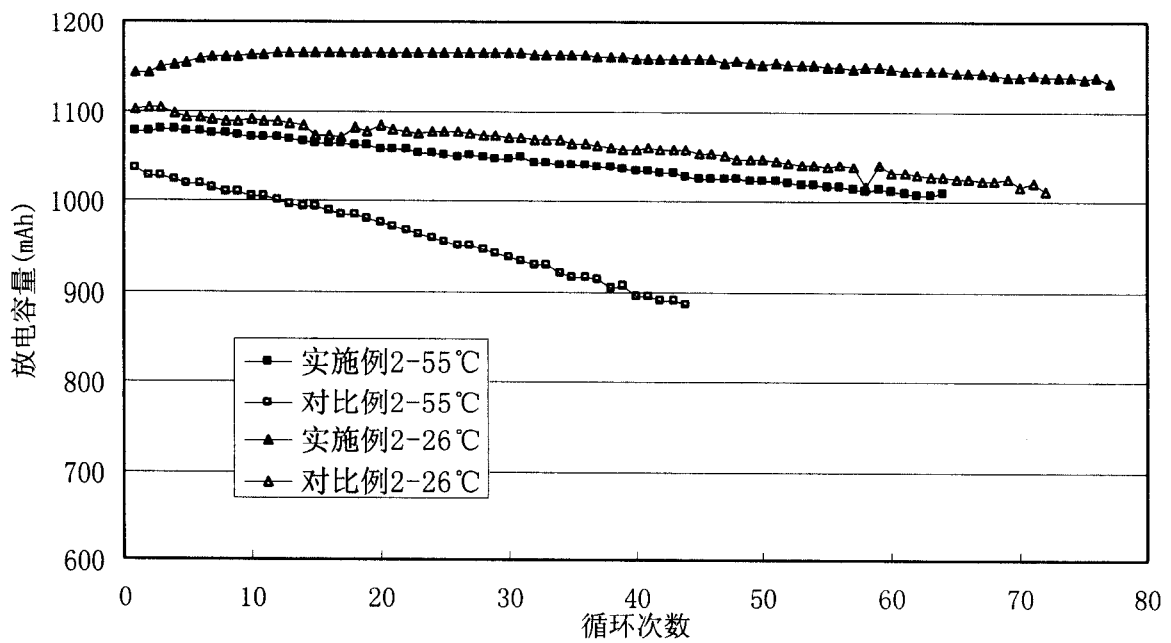


图 4

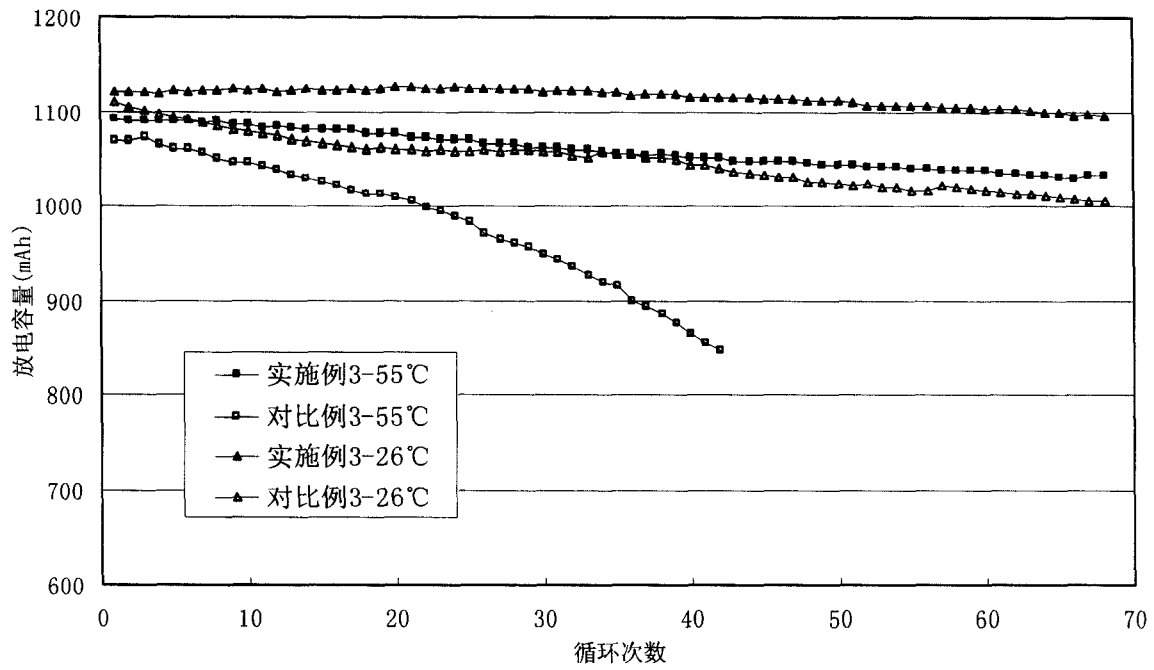


图 5

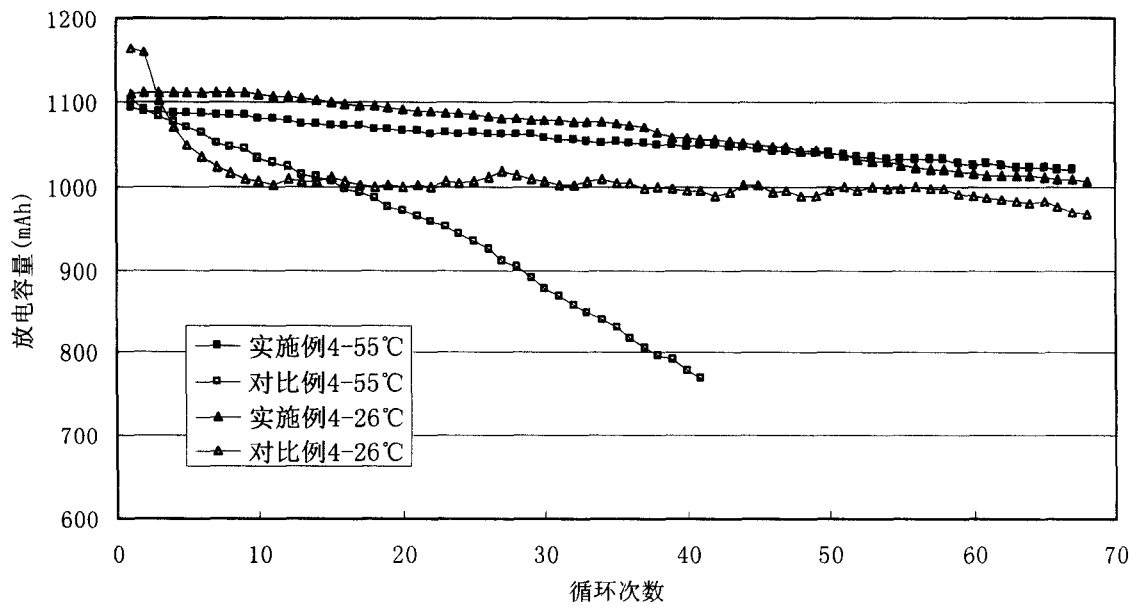


图 6

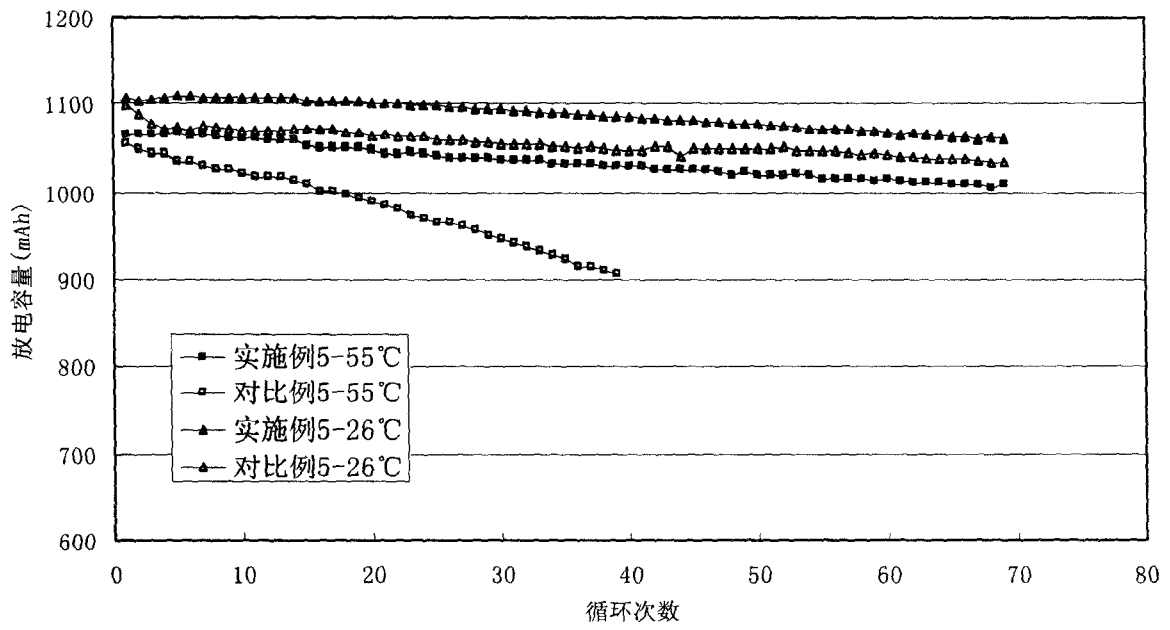


图 7

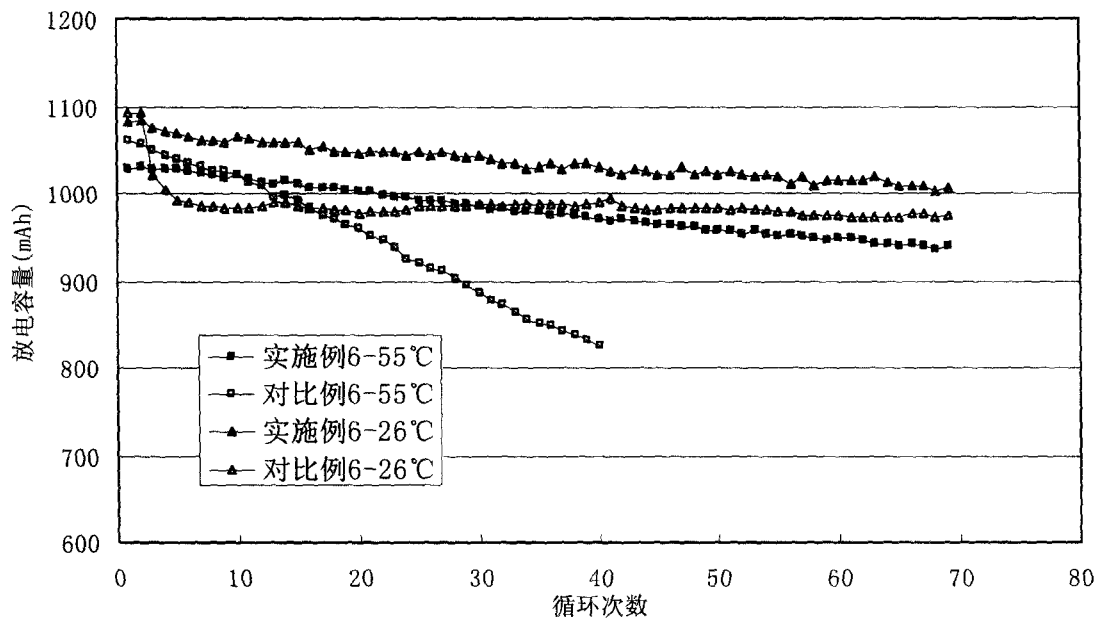


图 8

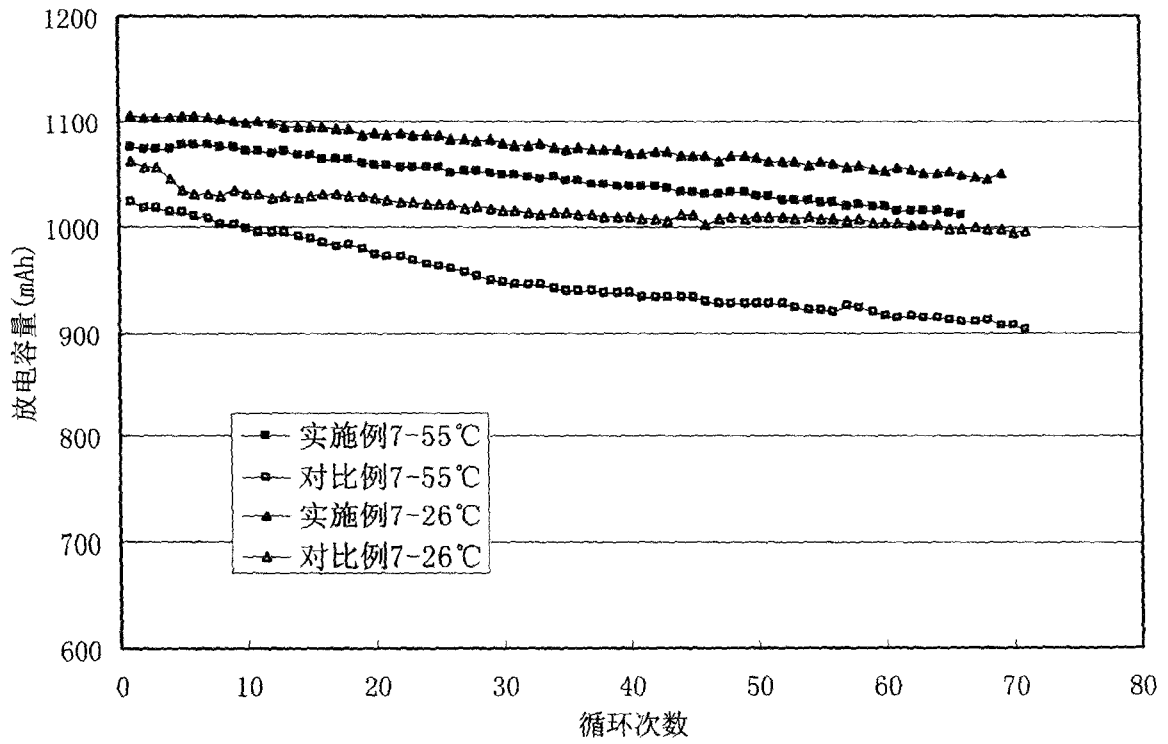


图 9

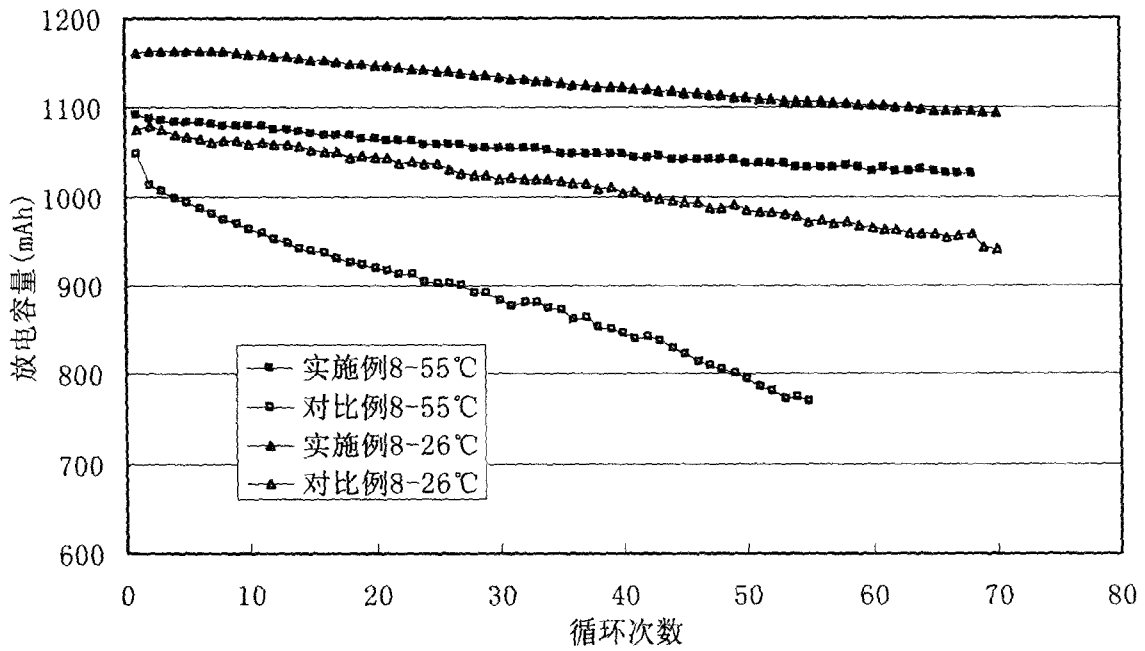


图 10