



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103647115 B

(45) 授权公告日 2016. 05. 11

(21) 申请号 201310700289. 3

CN 103151569 A, 2013. 06. 12,

(22) 申请日 2013. 12. 18

US 2013043843 A1, 2013. 02. 21,

(73) 专利权人 中国科学院宁波材料技术与工程  
研究所

审查员 张锐峰

地址 315201 浙江省宁波市镇海区中官西路  
1219 号

(72) 发明人 魏臻 夏永高 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 赵青朵

(51) Int. Cl.

H01M 10/44(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 103367729 A, 2013. 10. 23,

权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

一种以富锂锰基固溶体材料为正极的电池的应用方法

(57) 摘要

本发明提供一种以富锂锰基固溶体材料为正极的电池的应用方法,包括以下步骤:对以富锂锰基固溶体材料为正极的电池进行电化学充放电活化处理;将所述活化后的电池进行充放电循环;后者循环时的截止电压小于活化处理时的充电截止电压。本发明通过活化,使富锂锰基固溶体材料释放出全部容量,层状结构迅速向尖晶石结构转化,然后使电池在温和条件下进行充放电循环,材料在较低充电截止电压下仍然具有较高的容量。同时,在温和条件下,未脱除的锂离子起到支撑结构的作用,使富锂锰基固溶体材料在电化学循环过程中保持结构稳定,无明显的电压下降,从而有效抑制了电压衰减。

1. 一种以富锂锰基固溶体材料为正极的电池的应用方法,包括以下步骤:
- 将富锂材料 $0.8\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.2\text{Li}(\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.05})\text{O}_2$ 组装成锂离子电池;
- 将所述锂离子电池在2.5-5.0V之间电化学循环12圈,进行活化;
- 将活化后的电池在2.5-4.5V之间电化学循环,进行使用;
- 或
- 将富锂材料 $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{Li}(\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33})\text{O}_2$ 组装成锂离子电池;
- 将所述锂离子电池在2.8-5.0V之间电化学循环5圈,进行活化;
- 将活化后的电池在2.0-4.8V之间电化学循环,进行使用;
- 或
- 将富锂材料 $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{Li}(\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33})\text{O}_2$ 组装成锂离子电池;
- 将所述锂离子电池在2.8-5.0V之间电化学循环5圈,进行活化;
- 将活化后的电池在2.0-4.9V之间电化学循环,进行使用;
- 或
- 将富锂材料 $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{Li}(\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33})\text{O}_2$ 组装成锂离子电池;
- 将所述锂离子电池在2.5-5.2V之间电化学循环5圈,进行活化;
- 将活化后的电池在2.0-5.0V之间电化学循环,进行使用;
- 或
- 将富锂材料 $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{Li}(\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33})\text{O}_2$ 组装成锂离子电池;
- 将所述锂离子电池在1.0-5.0V之间电化学循环5圈,进行活化,活化的起始电压和截止电压差为4V;
- 将活化后的电池在2.0-4.99V之间电化学循环,进行使用。

## 一种以富锂锰基固溶体材料为正极的电池的应用方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池领域,特别涉及以富锂锰基固溶体材料为正极的电池的应用方法。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池是一种新型化学电源,诞生于上世纪90年代初。目前锂离子电池已独占手机和笔记本电脑市场,同时在军用及航空航天领域的应用逐渐增加,军事通信、鱼雷、潜艇、导弹、飞天、探月等领域其身影也随处可见。在电动工具、电动汽车(EV/PHEV/HEV)、储能等领域锂离子电池已成为最有竞争力的候选产品,电动汽车和储能成为锂离子电池未来最大的潜在市场。

[0003] 锂离子电池由正极、负极、电解液和隔膜组成。其中,正极材料是决定锂离子电池的电压、容量、安全性、循环性能等方面的重要因素。目前磷酸铁锂动力电池能量密度仅为90Wh/kg左右,锰酸锂动力电池约为140Wh/kg。而作为下一代锂离子动力电池用电极材料,高比容量的富锂锰基正极材料成为正极材料研究的热点,有望使动力锂电池的能量密度突破250Wh/kg。

[0004] 富锂锰基固溶体正极材料可用通式 $x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 来表达,其中M为过渡金属,具有很高的放电比容量,是目前所用正极材料实际容量的2倍左右;由于材料中使用了大量的Mn元素,该材料不仅价格低,而且安全性好、对环境友好。因此, $x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 材料被众多学者视为下一代锂离子电池正极材料的理想之选。研究认为富锂锰基固溶体正极材料是 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 与金属化合物 $\text{LiMO}_2$ (M为过渡金属)的连续固溶体,其分子式可以写为 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ,但是富锂锰基固溶体材料在首次充电结束脱出Li后蜕变为 $x\text{MnO}_2 \cdot (1-x)\text{MO}_2$ ,层状结构不稳定,过渡金属离子向锂层迁移,结构向尖晶石转变,所得到的层状-尖晶石混合结构的平台电位降低,形成逐步的电压衰减。电压衰减最大的危害在于无法准确监控电池体系中电压、容量的情况,使得锂离子电池一致性问题,安全性问题更加突出,严重制约了其在动力电池等注重安全性的电池中的应用。另一方面,根据输出电能 $W=UIt$ ,电压下降后电池所能提供的能量密度下降。

[0005] 目前,对于电压衰减的研究工作主要从表面包覆、金属离子含量、体相掺杂等方面展开,但始终没有得到较好的解决。Chongmin Wang等人(Formation of the Spinel Phase in the Layered Composite Cathode Used in Li-Ion Batteries.ACS nano,2013,760-767.)研究了 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 材料在循环过程中的结构变化,利用 $\text{AlF}_3$ 包覆后,只能将电压衰减的过程向后推迟了数十圈,但并不能阻止这一过程。连芳等人(Synthesis and electrochemical performance of long lifespan Li-rich  $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.37}\text{Mn}_{0.63})_{1-x}\text{O}_2$  cathode materials for lithium-ion batteries.Electrochimica Acta95(2013)87-94.)合成了不同锂含量的 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.37}\text{Mn}_{0.63})_{1-x}\text{O}_2$ 样品( $x=0.123, 0.111, 0.086, 0.070, 0.031$ ),研究不同富锂量对循环中电压衰减的影响。发现当 $x=0.086-0.123$ 时,具有最高的中值电压。从首圈到第100圈,中值电压从3.75V衰减到3.5V,平均每圈衰减2.5mV,仍然是很

快的衰减速度。

### 发明内容

[0006] 本发明解决的技术问题在于提供一种以富锂锰基固溶体材料为正极的电池的应用方法,能够有效抑制电压衰减。本发明中所述电池的负极选用金属锂,若采用其他负极(如石墨、中间相炭微球、硅碳材料),需根据其他负极相对于金属锂的电位差进行充放电方式的适应性调整。

[0007] 本发明公开了一种以富锂锰基固溶体材料为正极的电池的应用方法,包括以下步骤:

[0008] (A)对以富锂锰基固溶体材料为正极的电池进行电化学充放电活化处理;(B)将所述活化后的电池进行充放电循环使用;

[0009] 所述步骤(B)进行充放电循环使用时的充电截止电压小于步骤(A)进行电化学充放电活化处理时的充电截止电压。

[0010] 根据权利要求1所述的应用方法,其特征在于,所述步骤(A)中,所述活化处理的充电截止电压大于4.4V。

[0011] 优选的,所述步骤(A)中,所述活化处理的圈数为不小于1圈,起始电压为大于0V。

[0012] 优选的,所述步骤(A)中,所述活化处理的充电截止电压为4.5~5.0V;所述充放电的圈数为2~10圈,起始电压为2.0~2.8V。

[0013] 优选的,所述步骤(B)中,所述充电截止电压为4.4~5.0V。

[0014] 优选的,所述步骤(B)进行充放电循环使用时的充电截止电压与步骤(A)进行电化学充放电活化处理时的充电截止电压的电压差为0.01~1V。

[0015] 优选的,所述步骤(A)中,所述活化处理的充电截止电压与起始电压之间的电压差为1~4V。

[0016] 与现有技术相比,本发明以富锂锰基固溶体材料为正极的电池的应用方法,包括以下步骤:对以富锂锰基固溶体材料为正极的电池进行电化学充放电活化处理;将所述活化后的电池进行充放电循环使用;后者循环时的截止电压小于活化处理时的充电截止电压。本发明首先通过对电池的活化,在较高的充电截止电压下将电池容量都激发出来,促使富锂锰基固溶体材料的层状结构迅速向尖晶石结构转化,然后通过控制电池在温和条件下进行充放电循环,使得富锂锰基固溶体材料在较低充电截止电压下仍然具有较高的容量。同时,在温和的条件下,由于锂离子并没有完全脱除,残留在富锂锰基固溶体材料中的部分锂离子起到支撑结构的作用,使富锂锰基固溶体材料在电化学循环过程中保持稳定,不再有明显的电压下降,从而有效抑制了电压衰减。而且,该方法简单实用,应用方便。

### 附图说明

[0017] 图1是实施例1中富锂材料在2.0~4.6V活化5圈及在2.0~4.4V循环使用的前105圈充放电曲线;

[0018] 图2是实施例1中富锂材料在2.0~4.6V活化5圈及在2.0~4.4V循环使用的前105圈的放电平均电压曲线;

[0019] 图3是对比例1中富锂材料在2.0~4.6V循环使用的前105圈充放电曲线;

[0020] 图4是对比例1中富锂材料在2.0~4.6V循环使用的前105圈放电平均电压曲线。

### 具体实施方式

[0021] 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。

[0022] 本发明实施例公开了一种以富锂锰基固溶体材料为正极的电池的应用方法,包括以下步骤:

[0023] (A)对以富锂锰基固溶体材料为正极的电池进行电化学充放电活化处理;

[0024] 所述活化处理的充电截止电压大于4.4V;

[0025] (B)将所述活化后的电池进行充放电循环使用;

[0026] 所述步骤(B)进行充放电循环使用时的充电截止电压小于步骤(A)进行电化学充放电活化处理时的充电截止电压。

[0027] 本发明是以富锂锰基固溶体材料为正极的电池为对象,本发明对于所述以富锂锰基固溶体材料为正极的电池没有特殊限制,市售产品即可。对任意组成的富锂材料  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiM}(\text{M}^{\prime\prime})\text{O}_2$  均适用,其中  $0 < x < 1$ , M为过渡金属,可以是镍、钴、锰、铁、硼、铝、钒中的一种或多种;  $\text{M}^{\prime\prime}$ 为掺杂元素,包含钛、铬、铜、锌、锆、铌、钼。

[0028] 在本发明中,首先对以富锂锰基固溶体材料为正极的电池进行电化学充放电活化处理。所述活化处理的充电截止电压优选大于4.4V,所述活化处理的充电截止电压优选为4.5~5.0V。所述充放电的圈数为不小于1圈,优选为2~10圈,更优选为2~5圈。所述活化处理的起始电压为大于0V,所述起始电压优选为2.0~2.8V。所述活化处理的充电截止电压与起始电压之间的电压差优选为1~4V,更优选为2.0~3.0V。通过对电池的活化,在较高的充电截止电压下将电池容量都激发出来,促使富锂锰基固溶体材料的层状结构迅速向尖晶石结构转化。

[0029] 活化后,将所述活化后的电池在较低的充电截止电压条件下,进行充放电循环使用。所述充电截止电压优选为4.4~5.0V,更为优选的为4.4~4.6V。所述步骤(B)进行充放电循环使用时的充电截止电压小于步骤(A)进行电化学充放电活化处理时的充电截止电压。所述步骤(B)进行充放电循环使用时的充电截止电压与步骤(A)进行电化学充放电活化处理时的充电截止电压的电压差优选为0.01~1V,更优选为0.1~0.5V。经过活化后的富锂锰基固溶体材料处于稳定状态,通过控制电池在温和条件下进行充放电循环,所述富锂锰基固溶体材料在较低充电截止电压下仍然具有较高的容量。同时,在温和的条件下,由于锂离子并没有完全脱除,残留在富锂锰基固溶体材料中的部分锂离子起到支撑结构的作用,使富锂锰基固溶体材料在电化学循环过程中保持稳定,不再有明显的电压下降,从而有效抑制了电压衰减。

[0030] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明提供的以富锂锰基固溶体材料为正极的电池的应用方法进行说明,本发明的保护范围不受以下实施例的限制。各实施例中以所述富锂锰基正极材料、电解液和锂片负极按照本领域熟知的方法进行组装,即可得到锂离子电池。

[0031] 实施例1

- [0032] 将富锂材料 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{Li}(\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33})\text{O}_2$ 组装成锂离子电池。
- [0033] 将所述的锂离子电池在2.0-4.6V之间电化学循环5圈,进行活化。
- [0034] 将活化后的电池在2.0-4.4V之间电化学循环,进行使用。
- [0035] 利用电化学测试仪对锂离子电池进行循环性能测试,测试温度为 $25^\circ\text{C}$ ,充放电电流为 $50\text{mA/g}$ ,得到充放电循环曲线如图1所示,图2是相应的平均电压曲线。由图1可知,实施例1由富锂锰基正极材料组装的电池经过5圈的2.0-4.6V活化后,第6圈在2.0-4.4V充放电范围内的放电容量为 $228.4\text{mAh/g}$ ,第105圈容量保持在 $200.0\text{mAh/g}$ 。放电平均电压由放电比能量除以放电容量计算得到,如图2所示。放电平均电压从第6圈的 $3.5293\text{V}$ 衰减到第105圈的 $3.4883\text{V}$ ,平均每圈衰减 $0.4100\text{mV}$ 。
- [0036] 实施例2
- [0037] 将富锂材料 $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{Li}(\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33})\text{O}_2$ 组装成锂离子电池。
- [0038] 将所述锂离子电池在2.5-5.0V之间电化学循环5圈,进行活化。
- [0039] 将活化后的电池在2.0-4.48V之间电化学循环,进行使用,第六圈的容量达到 $260.1\text{mAh/g}$ ,第105圈容量保持在 $246.7\text{mAh/g}$ 。经过105圈的循环,电压由第6圈的 $3.5823$ 衰减至 $3.5245\text{V}$ ,平均每圈衰减 $0.5780\text{mV}$ 。
- [0040] 实施例3
- [0041] 将富锂材料 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{Li}(\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.5})\text{O}_2$ 组装成锂离子电池。
- [0042] 将所述锂离子电池在2.0-4.7V之间电化学循环10圈,进行活化。
- [0043] 将活化后的电池在2.0-4.2V之间电化学循环,进行使用,经过105圈的循环,电压由第6圈的 $3.5166\text{V}$ 衰减至 $3.5124\text{V}$ ,平均每圈衰减 $0.0420\text{mV}$ 。
- [0044] 实施例4
- [0045] 将富锂材料 $0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.4\text{Li}(\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.5})\text{O}_2$ 组装成锂离子电池。
- [0046] 将所述锂离子电池在2.0-4.5V之间电化学循环5圈,进行活化。
- [0047] 将活化后的电池在2.0-4.4V之间电化学循环,进行使用,经过105圈的循环,电压由第6圈的 $3.5764\text{V}$ 衰减至 $3.5124\text{V}$ ,平均每圈衰减 $0.6400\text{mV}$ 。
- [0048] 实施例5
- [0049] 将富锂材料 $0.2\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.8\text{Li}(\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.48}\text{Cu}_{0.02})\text{O}_2$ 组装成锂离子电池。
- [0050] 将所述锂离子电池在2.0-4.5V之间电化学循环3圈,进行活化。
- [0051] 将活化后的电池在2.0-4.4V之间电化学循环,进行使用,经过103圈的循环,电压由第4圈的 $3.5685\text{V}$ 衰减至 $3.5102\text{V}$ ,平均每圈衰减 $0.5830\text{mV}$ 。
- [0052] 实施例6
- [0053] 将富锂材料 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{Li}(\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})\text{O}_2$ 组装成锂离子电池。
- [0054] 将所述锂离子电池在2.0-4.6V之间电化学循环3圈,进行活化。
- [0055] 将活化后的电池在2.0-4.4V之间电化学循环,进行使用。经过103圈的循环,电压由第4圈的 $3.5478\text{V}$ 衰减至 $3.5096\text{V}$ ,平均每圈衰减 $0.3820\text{mV}$ 。
- [0056] 实施例7
- [0057] 将富锂材料 $0.4\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.6\text{Li}(\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.46}\text{Zn}_{0.04})\text{O}_2$ 组装成锂离子电池。
- [0058] 将所述锂离子电池在2.5-4.8V之间电化学循环2圈,进行活化。
- [0059] 将活化后的电池在2.0-4.4V之间电化学循环,进行使用,经过102圈的循环,电压

由第3圈的3.5274V衰减至3.4843V,平均每圈衰减0.4310mV。

[0060] 实施例8

[0061] 将富锂材料 $0.8\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.2\text{Li}(\text{Co}_{0.95}\text{Fe}_{0.04}\text{Nb}_{0.01})\text{O}_2$ 组装成锂离子电池。

[0062] 将所述锂离子电池在2.5-4.8V之间电化学循环1圈,进行活化。

[0063] 将活化后的电池在2.0-4.2V之间电化学循环,进行使用。经过101圈的循环,电压由第2圈的3.5348V衰减至3.4826V,平均每圈衰减0.5220mV。

[0064] 实施例9

[0065] 将富锂材料 $0.1\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.8\text{Li}(\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.8})\text{O}_2$ 组装成锂离子电池。

[0066] 将所述锂离子电池在2.8-5.0V之间电化学循环1圈,进行活化。

[0067] 将活化后的电池在2.5-4.2V之间电化学循环,进行使用,经过101圈的循环,电压由第2圈的3.5305V衰减至3.4887V,平均每圈衰减0.4180mV。

[0068] 实施例10

[0069] 将富锂材料 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{Li}(\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.34}\text{Ni}_{0.3}\text{B}_{0.03})\text{O}_2$ 组装成锂离子电池。

[0070] 将所述锂离子电池在2.8-4.5V之间电化学循环6圈,进行活化。

[0071] 将活化后的电池在2.5-4.45V之间电化学循环,进行使用,经过106圈的循环,电压由第7圈的3.5105V衰减至3.4782,平均每圈衰减0.3230mV。

[0072] 实施例11

[0073] 将富锂材料 $0.8\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.2\text{Li}(\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.05})\text{O}_2$ 组装成锂离子电池。

[0074] 将所述锂离子电池在2.5-5.0V之间电化学循环12圈,进行活化。

[0075] 将活化后的电池在2.5-4.5V之间电化学循环,进行使用,经过112圈的循环,电压由第13圈的3.5101衰减至3.4754,平均每圈衰减0.3470mV。

[0076] 实施例12

[0077] 将富锂材料 $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{Li}(\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33})\text{O}_2$ 组装成锂离子电池。

[0078] 将所述锂离子电池在2.8-5.0V之间电化学循环5圈,进行活化。

[0079] 将活化后的电池在2.0-4.8V之间电化学循环,进行使用。经过105圈的循环,电压由第6圈的3.5875衰减至3.5134V,平均每圈衰减0.7410mV。

[0080] 实施例13

[0081] 将富锂材料 $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{Li}(\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33})\text{O}_2$ 组装成锂离子电池。

[0082] 将所述锂离子电池在2.8-5.0V之间电化学循环5圈,进行活化。

[0083] 将活化后的电池在2.0-4.9V之间电化学循环,进行使用。经过105圈的循环,电压由第6圈的3.5877衰减至3.5258V,平均每圈衰减0.6190mV。

[0084] 实施例14

[0085] 将富锂材料 $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{Li}(\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33})\text{O}_2$ 组装成锂离子电池。

[0086] 将所述锂离子电池在2.5-5.2V之间电化学循环5圈,进行活化。

[0087] 将活化后的电池在2.0-5.0V之间电化学循环,进行使用。经过105圈的循环,电压由第6圈的3.5819衰减至3.5250V,平均每圈衰减0.5690mV。

[0088] 实施例15

[0089] 将富锂材料 $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{Li}(\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33})\text{O}_2$ 组装成锂离子电池。

[0090] 将所述锂离子电池在3.5-4.5V之间电化学循环2圈,进行活化,活化的起始电压和

截止电压差为1V。

[0091] 将活化后的电池在2.0-4.49V之间电化学循环,进行使用。循环过程的充电截止电压和活化过程相差0.01V。经过102圈的循环,电压由第3圈的3.5843衰减至3.5240V,平均每圈衰减0.6030mV

[0092] 实施例16

[0093] 将富锂材料 $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{Li}(\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33})\text{O}_2$ 组装成锂离子电池。

[0094] 将所述锂离子电池在1.0-5.0V之间电化学循环5圈,进行活化,活化的起始电压和截止电压差为4V。

[0095] 将活化后的电池在2.0-4.99V之间电化学循环,进行使用。循环过程的充电截止电压和活化过程相差0.01V。经过105圈的循环,电压由第6圈的3.5829衰减至3.5545V,平均每圈衰减0.2840mV

[0096] 实施例17

[0097] 将富锂材料 $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{Li}(\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33})\text{O}_2$ 组装成锂离子电池。

[0098] 将所述锂离子电池在4.0-5.0V之间电化学循环8圈,进行活化,活化的起始电压和截止电压差为1V。

[0099] 将活化后的电池在2.0-4.0V之间电化学循环,进行使用。循环过程的充电截止电压和活化过程相差1V。经过108圈的循环,电压由第9圈的3.5855衰减至3.5365V,平均每圈衰减0.4900mV

[0100] 实施例18

[0101] 将富锂材料 $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{Li}(\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33})\text{O}_2$ 组装成锂离子电池。

[0102] 将所述锂离子电池在1-5.0V之间电化学循环10圈,进行活化,活化的起始电压和截止电压差为4V。

[0103] 将活化后的电池在2.0-4.0V之间电化学循环,进行使用。循环过程的充电截止电压和活化过程相差1V。经过110圈的循环,电压由第11圈的3.5683衰减至3.5305V,平均每圈衰减0.3780mV

[0104] 对比例1

[0105] 将富锂材料 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{Li}(\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33})\text{O}_2$ 组装成锂离子电池。

[0106] 将所述锂离子电池在2.0-4.6V之间电化学循环,进行使用。

[0107] 对比例1中锂离子电池的充放电循环曲线如图3所示,图4是相应的平均电压曲线。与图1和图2相比可知,对比例1中的电压迅速下降,放电平均电压从第6圈的3.5719V衰减到第105圈的3.3281V,平均每圈衰减2.4380mV,这一电压衰减速度是2.0-4.4V下的5.95倍。

[0108] 对比例2

[0109] 将富锂材料 $0.8\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.2\text{Li}(\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})\text{O}_2$ 组装成锂离子电池。

[0110] 将所述锂离子电池在2.5-4.8V之间电化学循环,进行使用。

[0111] 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。

[0112] 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。

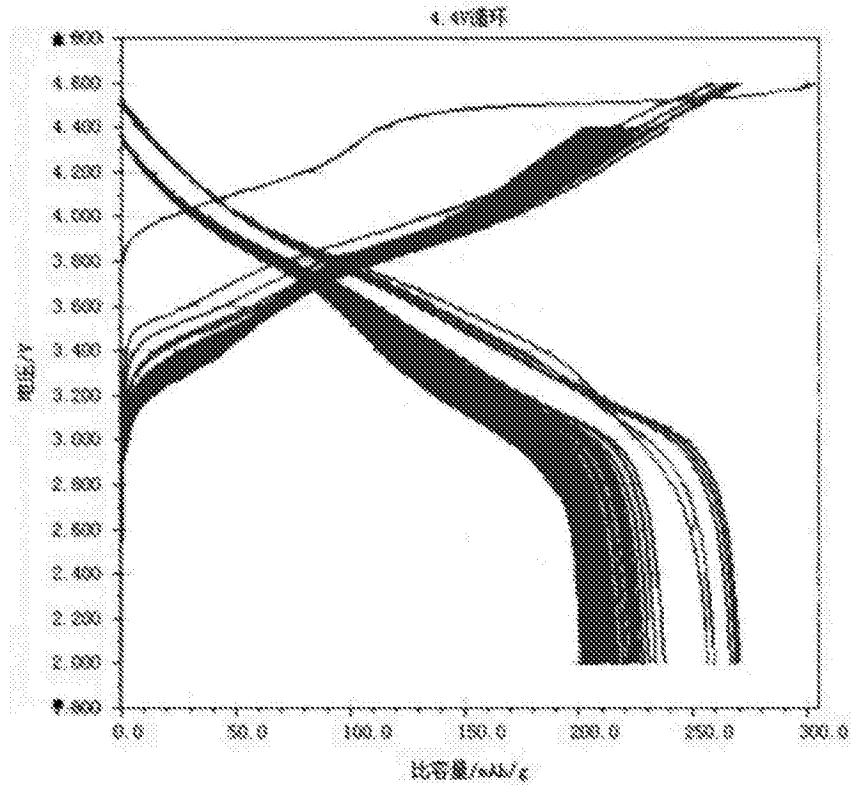


图1

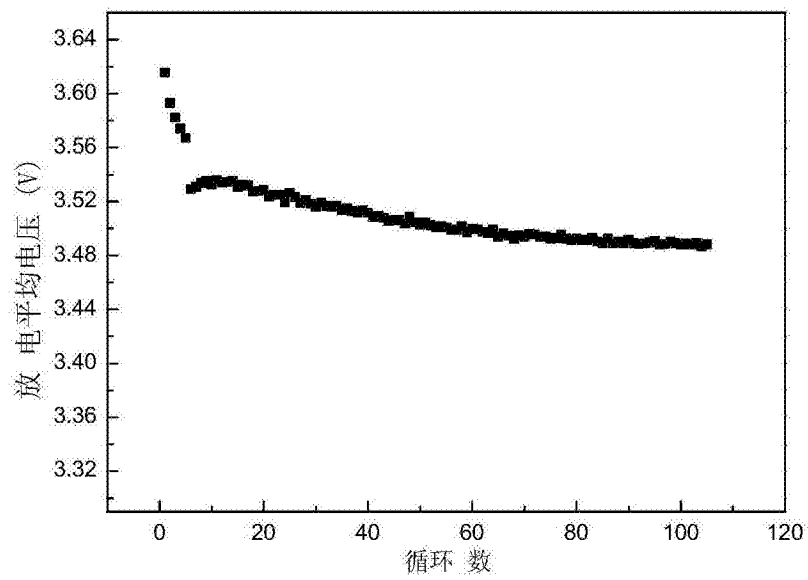


图2

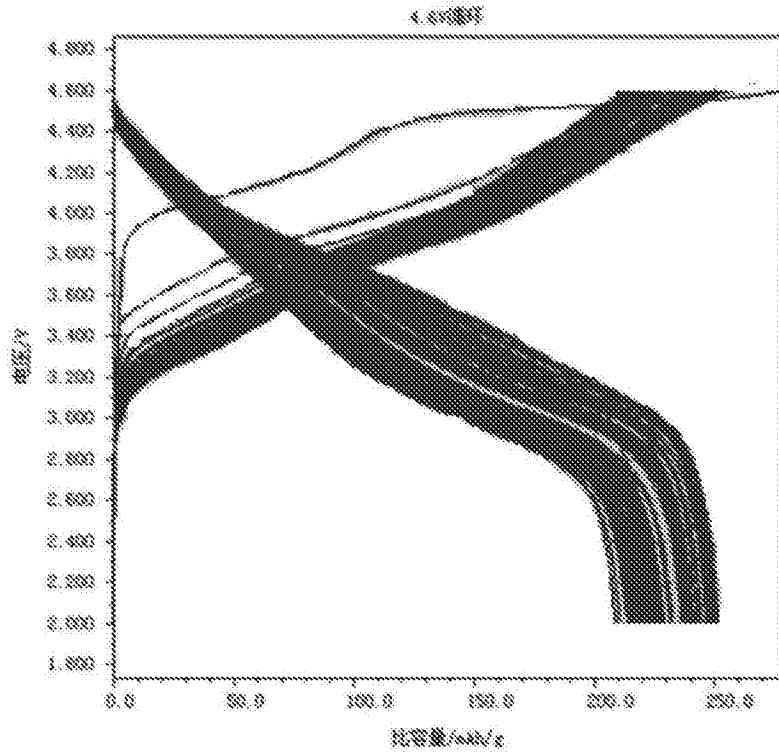


图3

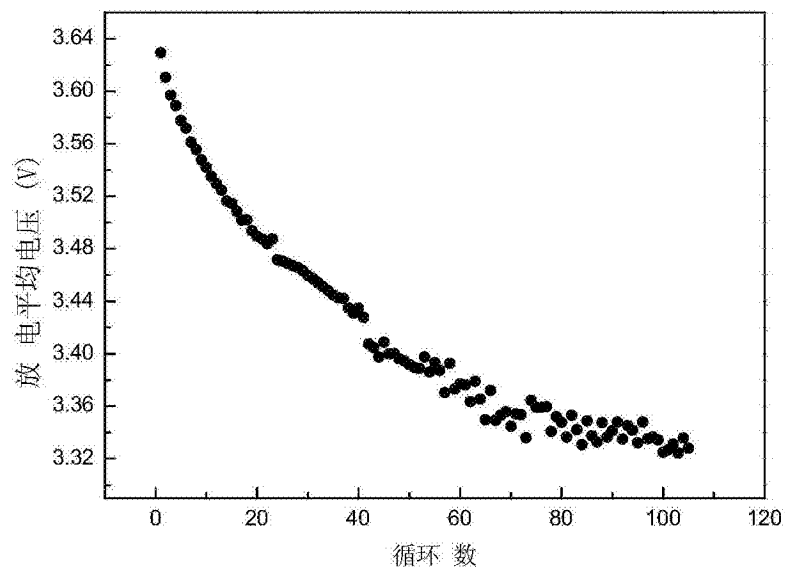


图4