



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102394290 A

(43) 申请公布日 2012. 03. 28

(21) 申请号 201110365780. 6

(22) 申请日 2011. 11. 18

(71) 申请人 青岛华冠恒远锂电科技有限公司
地址 266111 山东省青岛市城阳区青大工业
园内

(72) 发明人 胡章勇 孟升

(51) Int. Cl.
H01M 4/48 (2010. 01)
H01M 4/62 (2006. 01)

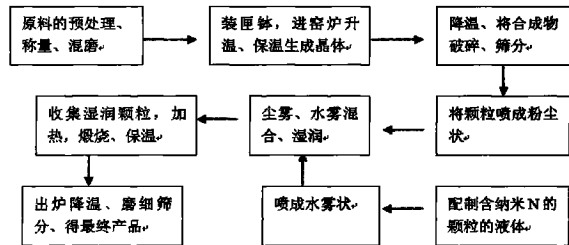
权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种锂离子电池正极材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种锂离子电池正极材料及其制备方法,该电池材料为颗粒状,其内部晶核含有分子式为 $Li_xMn_{2-y}M_yN_zO_4$ 的物质,外部表层晶壳含有 N 的纳米氧化物颗粒,本发明所公开的锂离子电池正极材料,采用 M 掺杂代替部分锰,可以通过 M-O 键的键能大于 Mn-O 键缩小晶格体积,进而稳固锰酸锂的尖晶石结构减少循环过程中的锰溶解,提高产品循环性能。本发明所公开的锂离子电池正极材料制备方法,通过两步反应实现锰酸锂的掺杂和包覆,具有生产工艺简单、无污染和无废弃物排放、设备简单、原材料及生产成本低等优点。



1. 一种锂离子电池正极材料,其特征在于:该材料为颗粒状,其内部晶核含有分子式为 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_4$ 的物质,外部表层晶壳含有 N 的纳米氧化物颗粒,

其中, x, y, z 为摩尔份数, x 为 1-1.2, y 为 0.01-0.2, z 为 0.01-0.2;

M 为掺杂金属元素, M 为 Ni、Co、Cr、Al、Mo、La、Zn、Mg 或 V;

N 为 Co、Mg、Al、Zn、Ti、Cu 或 Au。

2. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池正极材料,其特征在于:该材料颗粒粒径不超过 15 μm , N 的纳米氧化物颗粒粒径为 3-30nm。

3. 一种权利要求 1 中所述锂离子电池正极材料制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 将锂盐、锰盐或锰的氧化物、含 M 的盐或 M 的氧化物、含 N 的可溶性盐或 N 的纳米氧化物按比例称量,其中 Li : Mn : M : N 的摩尔数比为 1-1.1 : (1.8-2.0) : (0.3-0.5) : (0-0.2);然后将称好比例的锂盐、锰盐或锰的氧化物、含 M 的盐或 M 的氧化物混合均匀;另外按比例称好 N 的可溶性盐或 N 的纳米氧化物备用;

(2) 将步骤 (1) 的混合物混磨后装入陶瓷平底钵,置加热炉中加热,热处理气氛为空气或氧气或氧气与空气的混合气,以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ -30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率加热升温至 750 $^{\circ}\text{C}$ -850 $^{\circ}\text{C}$ 后进行保温处理,保温时间 5-20 小时;

(3) 将步骤 (2) 的装有一次煅烧后反应物的陶瓷平底钵进行降温处理,降温速率 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ -20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,降至室温后,将陶瓷平底钵中的合成物倒出,得到掺杂了 M 的锰酸锂颗粒,该颗粒粒径为 2-15 μm ;

(4) 将步骤 (3) 中得到的掺杂了 M 的锰酸锂颗粒和步骤 (1) 中称好的 N 的可溶性盐或 N 的纳米氧化物在纯净的去离子水中混合并搅拌均匀,得到黑色流变态的浆料;

(5) 将步骤 (4) 中得到的浆料喷雾干燥,得到表面包覆层含 N、内部掺杂了 M 的锰酸锂颗粒;

(6) 收集步骤 (5) 中的锰酸锂颗粒物,放入陶瓷平底钵后置加热炉中加热,热处理气氛为空气或氧气或氧气与空气的混合气,以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ -20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率加热升温至 500 $^{\circ}\text{C}$ -850 $^{\circ}\text{C}$ 后进行保温处理,保温时间 5-20 小时;

(7) 将步骤 (6) 中装有颗粒物的陶瓷平底钵降温处理,降温速率 10-20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,降至室温后,出炉、降温、粉碎、筛分,得到内部掺杂 M、表面包覆层含 N 的纳米氧化物的锂离子电池正极材料。

4. 根据权利要求 3 所述的锂离子电池正极材料制备方法,其特征在于:所述的锂盐、锰盐、含 M 的盐、含 N 的可溶性盐均可选择碳酸盐、草酸盐或醋酸盐。

5. 根据权利要求 3 所述的锂离子电池正极材料制备方法,其特征在于:在步骤 (1) 中称量时,按照摩尔比过量 0.1-1% 的重量称量锂盐。

6. 根据权利要求 3 所述的锂离子电池正极材料制备方法,其特征在于:所述的加热炉为电加热隧道加热炉。

7. 根据权利要求 3 所述的锂离子电池正极材料制备方法,其特征在于:在步骤 (2) 中,混磨后混合物装入陶瓷平底钵后,占其容量的三分之二,并需将其表面振平。

8. 根据权利要求 3 所述的锂离子电池正极材料制备方法,其特征在于:在步骤 (4) 中,所述的去离子水还可以为酒精和去离子水的混合溶液。

一种锂离子电池正极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种电池正极材料,具体的说涉及一种锂离子二次电池正极材料以及该材料的制备方法。

背景技术

[0002] 1978年, Armand 提出正负极都用能让锂离子嵌入-脱出的 TiS_2 组成浓差电池。这种电池在充放电过程中,是锂离子在两电极间进行嵌入脱出循环,被形象地称为“摇椅式”锂离子二次电池。但该电池电压仅 0-2V,不具备锂电池高电压的特性。1980年初,发现 LiCoO_2 具有与 TiS_2 同样的层状结构,同年,牛津大学 Goodenough 等人提出用 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 作正极材料,开始了 4V 级锂离子二次电池正极活性物质的研究。由于 Co 价格昂贵并且有微毒且安全性欠佳; LiNiO_2 合成困难,循环性能也差,安全性更不好;而 LiMn_2O_4 价格较 LiCoO_2 和 LiNiO_2 便宜且无毒,是一种富含锂的尖晶石状化合物,该化合物既能提供充放电反应过程在正负极之间嵌入-脱出循环所需要的锂,又能提供在负极表面形成 SEI 膜所需要的锂,还相对金属锂有较高的嵌锂电位。 LiMn_2O_4 具有高工作电压、高比容量、高倍率特性、应用温度范围宽、自放电率低、循环寿命长、安全性能好等优点,是较理想的锂离子电池正极材料。

[0003] 近十年来,科学家和工程技术人员对优化锂离子电池正极材料,提高其活性,作了持久不懈的努力,发现了锂离子电池性能的好坏与锂离子电池正极材料的结构特征、堆积密度、比表面积、振实密度、颗粒均匀度等参数有很大的关系,既要优化这些参数,又要降低生产成本,是相当不容易的。目前,合成锂离子电池的正极材料方法分固相合成法、液相合成法两大类方法,固相合成法又分高温固相合成法和低温固相合成法二种,液相合成法又分溶胶-凝胶法和先生产前驱体液相合成法二种,各种方法均有利弊。

[0004] 申请号为 200510010979.1 的中国专利公布了“锂离子电池用多元掺杂锰酸锂正极活性材料”。这种材料的化学通式为 $\text{LiMn}_{2-x}\text{CraAlbMgcBidTieZrfSigBhO}_4$,是在固相法合成锰酸锂复合氧化物的过程中,采用多元掺杂的方法稳定尖晶石结构,从而提高了锰酸锂复合氧化物的循环性能,但掺杂元素过多,计量比控制困难,不利于大规模生产。

[0005] 申请号为 200410096259.7 的中国专利公布了“一种球形锰酸锂的制备方法”,该方法采用预先通过溢流法制备出的球形草酸锰作为制备球形锰酸锂的前驱体,然后由其与碳酸锂或氢氧化锂混合制成糊状物,经干燥和焙烧制得球形锰酸锂。但增加了一个用含沉淀剂的水洗涤产品、除去原初级产品中残留的碱性物质的工艺流程,生产工艺长、成本增大,同时又有污水排放。

发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题,就是提供一种性能优良的锂离子电池正极材料,该材料内部掺杂金属元素,外部包覆纳米氧化物颗粒;

[0007] 本发明所要解决的另一技术问题,就是提供一种上述锂离子电池正极材料的低污

染工业级制备方法。

[0008] 本发明采用如下技术方案：

[0009] 一种锂离子电池正极材料，该材料为颗粒状，其内部晶核含有分子式为 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_4$ 的物质，外部表层晶壳含有 N 的纳米氧化物颗粒，

[0010] 其中，x, y, z 为摩尔份数，x 为 1-1.2, y 为 0.01-0.2, z 为 0.01-0.2；

[0011] M 为掺杂金属元素，M 为 Ni、Co、Cr、Al、Mo、La、Zn、Mg 或 V；

[0012] N 为 Co、Mg、Al、Zn、Ti、Cu 或 Au。

[0013] 进一步的，该材料颗粒粒径不超过 15 μm ，N 的纳米氧化物颗粒粒径为 3-30nm。

[0014] 一种上述锂离子电池正极材料制备方法，包括如下步骤：

[0015] (1) 将锂盐、锰盐或锰的氧化物、含 M 的盐或 M 的氧化物、含 N 的可溶性盐或 N 的纳米氧化物按比例称量，其中 Li : Mn : M : N 的摩尔数比为 1-1.1 : (1.8-2.0) : (0.3-0.5) : (0-0.2)；然后将称好比例的锂盐、锰盐或锰的氧化物、含 M 的盐或 M 的氧化物混合均匀；另外按比例称好 N 的可溶性盐或 N 的纳米氧化物备用；

[0016] (2) 将步骤 (1) 的混合物混磨后装入陶瓷平底钵，置加热炉中加热，热处理气氛为空气或氧气或氧气与空气的混合气，以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ -30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率加热升温至 750 $^{\circ}\text{C}$ -850 $^{\circ}\text{C}$ 后进行保温处理，保温时间 5-20 小时；

[0017] (3) 将步骤 (2) 的装有一次煅烧后反应物的陶瓷平底钵进行降温处理，降温速率 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ -20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，降至室温后，将陶瓷平底钵中的合成物倒出，得到掺杂了 M 的锰酸锂颗粒，该颗粒粒径为 2-15 μm ；

[0018] (4) 将步骤 (3) 中得到的掺杂了 M 的锰酸锂颗粒和步骤 (1) 中称好的 N 的可溶性盐或 N 的纳米氧化物在纯净的去离子水中混合并搅拌均匀，得到黑色流变态的浆料；

[0019] (5) 将步骤 (4) 中得到的浆料喷雾干燥，得到表面包覆层含 N、内部掺杂了 M 的锰酸锂颗粒；

[0020] (6) 收集步骤 (5) 中的锰酸锂颗粒物，放入陶瓷平底钵后置加热炉中加热，热处理气氛为空气或氧气或氧气与空气的混合气，以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ -20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率加热升温至 500 $^{\circ}\text{C}$ -850 $^{\circ}\text{C}$ 后进行保温处理，保温时间 5-20 小时；

[0021] (7) 将步骤 (6) 中装有颗粒物的陶瓷平底钵降温处理，降温速率 10-20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，降至室温后，出炉、降温、粉碎、筛分，得到内部掺杂 M、表面包覆层含 N 的纳米氧化物的锂离子电池正极材料。

[0022] 进一步的，所述的锂盐、锰盐、含 M 的盐、含 N 的可溶性盐均可选择碳酸盐、草酸盐或醋酸盐。

[0023] 进一步的，在步骤 (1) 中称量时，按照摩尔比过量 0.1-1% 的重量称量锂盐。

[0024] 进一步的，所述的加热炉为电加热隧道加热炉。

[0025] 进一步的，在步骤 (2) 中，混磨后混合物装入陶瓷平底钵后，占其容量的三分之二，并需将其表面振平。

[0026] 进一步的，在步骤 (4) 中，所述的去离子水还可以为酒精和去离子水的混合溶液。

[0027] 本发明的有益效果是：

[0028] 本发明所公开的锂离子电池正极材料，采用 M 掺杂代替部分锰，可以通过 M-O 键的键能大于 Mn-O 键缩小晶格体积，进而稳固锰酸锂的尖晶石结构减少循环过程中的锰溶解，

提高产品循环性能。用 M 的纳米氧化物表面包覆 LiMn_2O_4 ，可改善循环稳定性并提升工作电压，充放电时能起到稳定 LiMn_2O_4 结构以维持锂离子扩散通道作用。

[0029] 本发明所公开的锂离子电池正极材料制备方法，具有生产工艺简单、无污染和无废弃物排放、设备简单、原材料及生产成本低等优点。通过两步反应实现锰酸锂的掺杂和包覆，第一遍煅烧主要实现锰酸锂的掺杂，第二遍煅烧实现了锰酸锂的表面包覆和材料整体结构的晶型和微观形貌的优化从而造出形貌较好、比表面积小于 $0.7\text{m}^2/\text{g}$ 的颗粒均匀的正极材料。整个方法中升、降温速度、保温温度范围、保温时间设计也是经过科学计算与实验总结而出，低于 700°C ，得不到纯晶相，高于 850°C ，质量有损失，易 LiO 蒸发，造成 Li^+ 计量偏移。

[0030] 因 Li^+ 易缺失，故原料配比时，称量锂盐要偏多化学计量的 $0.1\text{--}1\%$ (W)。

[0031] 本发明通过液相混合和通过喷雾干燥使包覆层元素 N 均匀分布在锰酸锂表层，并通过二次高温煅烧使包覆层和母体紧密接触，纳米尺寸的包覆层和母体融为一体，不会在电池极片滚压过程中造成破裂和脱落，包覆层有效阻止和延缓电解液对锰酸锂的破坏，使锰酸锂的常温和高温循环性能大幅提高，并且纳米氧化物包覆层的隧道电子效应使锂离子和电子的脱嵌非常自如，倍率性不受影响。

附图说明

[0032] 图 1 是本发明的工艺流程图。

具体实施方式

[0033] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下结合附图及实施例，对本发明进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。

[0034] 实施例 1：

[0035] (1) 按 $\text{Li} : \text{Mn} : \text{Al} : \text{Mg}$ 的摩尔份数比为 $1.01 : 1.9 : 0.1 : 0.05$ 的比例称取纯度较高的反应物原料碳酸锂、碳酸锰、氢氧化铝、碳酸镁、将称量好的碳酸锂、碳酸锰、氢氧化铝混合、混磨；称量好的碳酸镁备用；

[0036] (2) 采用电加热隧道加热炉的加热装置，将混磨好的混合物原料装入平底陶瓷钵，装入钵容量的三分之二量，将混合物表面振平，不要堆尖，装好原料的陶瓷平底钵通过瓷辊送入隧道加热炉中加热，空气气氛，按升温速率 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温，达到温度 800°C 时，保温 15 小时；

[0037] (3) 将步骤 (2) 的陶瓷平底钵从炉内退出，降温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，等冷却至室温后，将陶瓷平底钵中的合成物倒出，得到掺杂了铝的锰酸锂颗粒，此时得到的合成物的分子式为 $\text{Li}_{1.01}\text{Mn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$ ；

[0038] (4) 将步骤 (3) 中得到的掺杂了铝的锰酸锂颗粒和步骤 (1) 中称好的碳酸镁在纯净的去离子水中混合并搅拌均匀，得到一种黑色流变态的浆料；

[0039] (5) 将步骤 (4) 中得到的浆料喷雾干燥，得到表面包覆层含碳酸镁、内部掺杂铝的锰酸锂颗粒；

[0040] (6) 收集步骤 (5) 中颗粒物，放入陶瓷平底钵后置加热炉中加热，热处理气氛为空

气,升温保温处理,升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 750°C 保温,保温时间 15 小时;

[0041] (7) 将步骤 (6) 中装有颗粒物的陶瓷平底钵按照 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的降温速率,降至室温后,出炉、粉碎、筛分,不要被污染或引进其他杂质,得到内部掺杂铝、表面包覆层含纳米氧化镁的锰酸锂颗粒,该颗粒粒径约 $7\mu\text{m}$,包覆层厚度为 2-10nm。

[0042] 该实施例得到的材料晶核为 $\text{Li}_{1.01}\text{Mn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$,晶壳为纳米氧化镁。

[0043] 该实施例制备的材料为类球形、平均粒度为 $7\mu\text{m}$,振实密度为 $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 。制成锂离子电池后,克容量 $108\text{mAh}/\text{g}$,每次循环衰减小于 0.03% ;制成 9.5AH 全电池(碳负极)后测试 1C 循环性能,1C 循环 1327 周保持容量 83.8% 。

[0044] 实施例 2:

[0045] (1) 按 Li : Mn : Al : Zn 的摩尔份数比为 1.03 : 1.85 : 0.15 : 0.05 的比例称取纯度较高的反应物原料碳酸锂、碳酸锰、氢氧化铝、硝酸锌,将称量好的碳酸锂、碳酸锰、氢氧化铝混合、混磨;称量好的硝酸锌备用;

[0046] (2) 采用电加热隧道加热炉的加热装置,将混磨好的混合物原料装入平底陶瓷钵,装入钵容量的三分之二量,将混合物表面振平,不要堆尖,装好原料的陶瓷平底钵通过瓷辊送入隧道加热炉中加热,空气气氛,按升温速率 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温,达到温度 800°C 时,保温 18 小时;

[0047] (3) 将步骤 (2) 的陶瓷平底钵从炉内退出,降温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,等冷却至室温后,将陶瓷平底钵中的合成物倒出,得到掺杂了铝的锰酸锂颗粒,此时得到的合成物的分子式为 $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_4$;

[0048] (4) 将步骤 (3) 中得到的掺杂了铝的锰酸锂颗粒和步骤 (1) 中称好的硝酸锌在纯净的去离子水中混合并搅拌均匀,得到一种黑色流变态的浆料;

[0049] (5) 将步骤 (4) 中得到的浆料喷雾干燥,得到表面包覆层含硝酸锌、内部掺杂铝的锰酸锂颗粒;

[0050] (6) 收集步骤 (5) 中颗粒物,放入陶瓷平底钵后置加热炉中加热,热处理气氛为空气,升温保温处理,升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 650°C 保温,保温时间 15 小时;

[0051] (7) 将步骤 (6) 中装有颗粒物的陶瓷平底钵按照 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的降温速率,降至室温后,出炉、粉碎、筛分,不要被污染或引进其他杂质,得到内部掺杂铝、表面包覆层含纳米硝酸锌的锰酸锂颗粒,该颗粒粒径约 $8\mu\text{m}$,包覆层厚度为 2-15nm。

[0052] 该实施例得到的材料晶核为 $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_4$,晶壳为纳米氧化锌。

[0053] 该实施例制备的材料为类球形、平均粒度为 $8\mu\text{m}$,振实密度为 $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 。制成锂离子电池后,克容量 $102\text{mAh}/\text{g}$,每次循环衰减小于 0.04% ;制成 7.5Ah 全电池(碳负极)后测试 1C 循环性能,1C 循环 1016 周保持容量 85.7% 。

[0054] 实施例 3:

[0055] (1) 按 Li : Mn : Cr : Al 的摩尔份数比为 1.02 : 1.9 : 0.1 : 0.06 的比例称取纯度较高的反应物原料碳酸锂、二氧化锰、三氧化二铬、氢氧化铝、将称量好的碳酸锂、二氧化锰、三氧化二铬混合、混磨,称量好的氢氧化铝备用;

[0056] (2) 采用电加热隧道加热炉的加热装置,将混磨好的混合物原料装入平底陶瓷钵,装入钵容量的三分之二量,将混合物表面振平,不要堆尖,装好原料的陶瓷平底钵通过瓷辊送入隧道加热炉中加热,空气气氛,按升温速率 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温,达到温度 800°C 时,保温 18

小时；

[0057] (3) 将步骤(2)的陶瓷平底钵从炉内退出,降温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,等冷却至室温后,将陶瓷平底钵中的合成物倒出,得到掺杂了铬的锰酸锂颗粒,此时得到的合成物的分子式为 $\text{Li}_{1.01}\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$;

[0058] (4) 将步骤(3)中得到的掺杂了铬的锰酸锂颗粒和步骤(1)中称好的氢氧化铝在纯净的去离子水中混合并搅拌均匀,得到一种黑色流变态的浆料;

[0059] (5) 将步骤(4)中得到的浆料喷雾干燥,得到表面包覆层含氧化铝、内部掺杂铬的锰酸锂颗粒;

[0060] (6) 收集步骤(5)中颗粒物,放入陶瓷平底钵后置加热炉中加热,热处理气氛为空气,升温保温处理,升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 650°C 保温,保温时间 15 小时;

[0061] (7) 将步骤(6)中装有颗粒物的陶瓷平底钵按照 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的降温速率,降至室温后,出炉、粉碎、筛分,不要被污染或引进其他杂质,得到内部掺杂铬、表面包覆层含纳米氧化铝的锰酸锂颗粒,该颗粒粒径约 $8\mu\text{m}$,包覆层厚度为 2-10nm。

[0062] 该实施例得到的材料晶核为 $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$,晶壳为纳米氧化铝。

[0063] 该实施例制备的材料为类球形、平均粒度为 $8\mu\text{m}$,振实密度为 $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 。制成锂离子电池后,克容量 $104\text{mAh}/\text{g}$,每次循环衰减小于 0.04% ;制成 9AH 全电池(碳负极)后测试 1C 循环性能,1C 循环 1012 保持容量 81.5% 。

[0064] 实施例 4:

[0065] (1) 按 Li : Mn : Cr : Co 的摩尔份数比为 1.02 : 1.9 : 0.1 : 0.03 的比例称取纯度较高的反应物原料碳酸锂、碳酸锰、三氧化二铬、硝酸钴,将称量好的碳酸锂、碳酸锰、三氧化二铬混合、混磨,称量好的硝酸钴备用;

[0066] (2) 采用电加热隧道加热炉的加热装置,将混磨好的混合物原料装入平底陶瓷钵,装入钵容量的三分之二量,将混合物表面振平,不要堆尖,装好原料的陶瓷平底钵通过瓷辊送入隧道加热炉中加热,空气气氛,按升温速率 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温,达到温度 800°C 时,保温 18 小时;

[0067] (3) 将步骤(2)的陶瓷平底钵从炉内退出,降温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,等冷却至室温后,将陶瓷平底钵中的合成物倒出,得到掺杂了铬的锰酸锂颗粒;此时得到的合成物的分子式为 $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$;

[0068] (4) 将步骤(3)中得到的掺杂了铬的锰酸锂颗粒和步骤(1)中称好的硝酸钴在纯净的去离子水中混合并搅拌均匀,得到一种黑色流变态的浆料;

[0069] (5) 将步骤(4)中得到的浆料喷雾干燥,得到表面包覆层含硝酸钴、内部掺杂铬的锰酸锂颗粒;

[0070] (6) 收集步骤(5)中颗粒物,放入陶瓷平底钵后置加热炉中加热,热处理气氛为空气,升温保温处理,升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 750°C 保温,保温时间 15 小时;

[0071] (7) 将步骤(6)中装有颗粒物的陶瓷平底钵按照 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的降温速率,降至室温后,出炉、粉碎、筛分,不要被污染或引进其他杂质,得到内部掺杂铬、表面包覆层含纳米氧化钴的锰酸锂颗粒,该颗粒粒径约 $8\mu\text{m}$,包覆层厚度为 2-15nm。

[0072] 该实施例得到的材料晶核为 $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$,晶壳为纳米氧化钴。

[0073] 该实施例制备的材料为类球形、平均粒度为 $8\mu\text{m}$,振实密度为 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 。制成锂离子

子电池后,克容量 106mAh/g,每次循环衰减小于 0.05%;制成 8A 全电池(碳负极)后测试 1C 循环性能,1C 循环 992 周保持容量 80.2%。

[0074] 实施例 5:

[0075] (1) 按 Li : Mn : Al : Co 的摩尔份数比为 1.02 : 1.9 : 0.1 : 0.02 的比例称取纯度较高的反应物原料碳酸锂、碳酸锰、氢氧化铝、醋酸钴,将称量好的碳酸锂、碳酸锰、氢氧化铝混合、混磨;称量好的醋酸钴备用;

[0076] (2) 采用电加热隧道加热炉的加热装置,将混磨好的混合物原料装入平底陶瓷钵,装入钵容量的三分之二量,将混合物表面振平,不要堆尖,装好原料的陶瓷平底钵通过瓷辊送入隧道加热炉中加热,空气气氛,按升温速率 5°C /min 升温,达到温度 820°C 时,保温 16 小时;

[0077] (3) 将步骤 (2) 的陶瓷平底钵从炉内退出,降温速率 10°C /min,等冷却至室温后,将陶瓷平底钵中的合成物倒出,得到掺杂了铝的锰酸锂颗粒;此时得到的合成物的分子式为 $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$;

[0078] (4) 将步骤 (3) 中得到的掺杂铝的锰酸锂颗粒和步骤 (1) 中称好的醋酸钴在纯净的去离子水中混合并搅拌均匀,得到一种黑色流变态的浆料;

[0079] (5) 将步骤 (4) 中得到的浆料喷雾干燥,得到表面包覆层含醋酸钴、内部掺杂铝的锰酸锂颗粒;

[0080] (6) 收集步骤 (5) 中颗粒物,放入陶瓷平底钵后置加热炉中加热,热处理气氛为空气,升温保温处理,升温速率 10°C /min,750°C 保温,保温时间 15 小时;

[0081] (7) 将步骤 (6) 中装有颗粒物的陶瓷平底钵按照 10°C /min 的降温速率,降至室温后,出炉、粉碎、筛分,不要被污染或引进其他杂质,得到内部掺杂铝、表面包覆层含纳米氧化钴的锰酸锂颗粒,该颗粒粒径约 8 μm ,包覆层厚度为 2-15nm。

[0082] 该实施例得到的材料晶核为 $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$,晶壳为纳米氧化钴。

[0083] 该实施例制备的材料为类球形、平均粒度为 8 μm ,振实密度为 1.8g/cm³。制成锂离子电池后,克容量 103mAh/g,每次循环衰减小于 0.04%;制成 5A 全电池(碳负极)后测试 1C 循环性能,1C 循环 800 周保持容量 86.1%。

[0084] 实施例 6:

[0085] (1) 按 Li : Mn : Al : V 的摩尔份数比为 1.02 : 1.9 : 0.1 : 0.01 的比例称取纯度较高的反应物原料碳酸锂、碳酸锰、氢氧化铝、碳酸钒,将称量好的碳酸锂、碳酸锰、氢氧化铝混合、混磨;称量好的碳酸钒备用;

[0086] (2) 采用电加热隧道加热炉的加热装置,将混磨好的混合物原料装入平底陶瓷钵,装入钵容量的三分之二量,将混合物表面振平,不要堆尖,装好原料的陶瓷平底钵通过瓷辊送入隧道加热炉中加热,空气气氛,按升温速率 5°C /min 升温,达到温度 800°C 时,保温 18 小时;

[0087] (3) 将步骤 (2) 的陶瓷平底钵从炉内退出,降温速率 10°C /min,等冷却至室温后,将陶瓷平底钵中的合成物倒出,得到掺杂了铝的锰酸锂颗粒;此时得到的合成物的分子式为 $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$;

[0088] (4) 将步骤 (3) 中得到的掺杂了铝的锰酸锂颗粒和步骤 (1) 中称好的碳酸钒在纯净的去离子水中混合并搅拌均匀,得到一种黑色流变态的浆料;

[0089] (5) 将步骤(4)中得到的浆料喷雾干燥,得到表面包覆层含碳酸钒、内部掺杂铝的锰酸锂颗粒;

[0090] (6) 收集步骤(5)中颗粒物,放入陶瓷平底钵后置加热炉中加热,热处理气氛为空气,升温保温处理,升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 600°C 保温,保温时间 15 小时;

[0091] (7) 将步骤(6)中装有颗粒物的陶瓷平底钵按照 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的降温速率,降至室温后,出炉、粉碎、筛分,不要被污染或引进其他杂质,得到掺杂内部铝、表面包覆层含纳米氧化钒的锰酸锂颗粒,该颗粒粒径约 $8\mu\text{m}$,包覆层厚度为 2-8nm。

[0092] 该实施例得到的材料晶核为 $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$,晶壳为纳米氧化钒。

[0093] 该实施例制备的材料为类球形、平均粒度为 $8\mu\text{m}$,振实密度为 $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 。制成锂离子电池后,克容量 $104\text{mAh}/\text{g}$,每次循环衰减小于 0.03% ;制成 5A 全电池(碳负极)后测试 1C 循环性能,1C 循环 852 周保持容量 86.1% 。

[0094] 实施例 7:

[0095] 该实施例与实施例 1 的不同在于用硝酸镍代替氢氧化铝。

[0096] 实施例 8:

[0097] 该实施例与实施例 6 不同之处在于用稀土碳酸盐代替等摩尔份数的碳酸钒。

