



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105185969 B

(45)授权公告日 2018.04.06

(21)申请号 201510676920.X

H01M 4/62(2006.01)

(22)申请日 2015.10.20

H01M 4/131(2010.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

H01M 4/1391(2010.01)

申请公布号 CN 105185969 A

H01M 10/0525(2010.01)

(43)申请公布日 2015.12.23

(73)专利权人 湘潭大学

地址 411105 湖南省湘潭市雨湖区北二环路羊牯塘

(72)发明人 李朝晖 孙凯玲 雷钢铁 肖启振

(74)专利代理机构 北京高沃律师事务所 11569
代理人 李娜

(56)对比文件

CN 103187563 A,2013.07.03,

CN 103794782 A,2014.05.14,

肖其昌.富锂锰基固溶体核壳复合电极材料的制备及电化学研究.《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技II辑》.2015,(第02期),

审查员 见姬

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

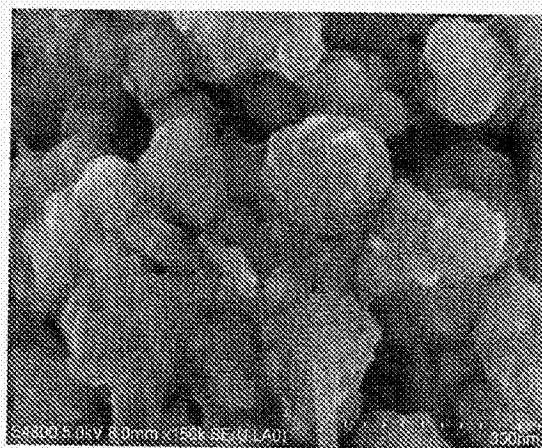
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

一种正极材料及其制备方法

(57)摘要

本发明提供一种杂化层包覆的富锂锰基固溶体正极材料及其制备方法。本发明提供的正极材料包括化学式为 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot y\text{LiMO}_2$ 的富锂锰基固溶体,其中,M为过渡族金属元素中的一种或几种, $0 < x < 1$, $x+y=1$,以及包覆在富锂锰基固溶体表面的 V_2O_5 和C杂化层,具有优良的电子导电性和低的首次不可逆容量损失。本发明将富锂锰基固溶体粉末均匀分散到有机碳源和钒源的混合溶液中,干燥得到正极材料前驱体,在惰性气体环境下煅烧,合成 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{C}$ 杂化层包覆的富锂锰基固溶体正极材料。本发明提供的制备方法将 V_2O_5 和C的包覆同步完成,操作简单方便,适用于工业化生产。



1. 一种正极材料的制备方法,包括以下步骤:

(1) 将有机碳源和偏钒酸铵溶解于溶剂中,得到混合溶液;

(2) 将富锂锰基固溶体分散在所述步骤(1)得到的混合溶液中,形成悬浊液;

(3) 将所述步骤(2)得到的悬浊液加热,除去其中的溶剂,得到的固形物干燥,得到正极材料前驱体;所述加热方式为水浴加热或油浴加热;所述加热温度为50~120℃;

(4) 对所述步骤(3)得到的正极材料前驱体进行热处理,得到正极材料;

所述正极材料包括富锂锰基固溶体和包覆所述富锂锰基固溶体的杂化层,所述杂化层为V₂O₅和C杂化层,所述杂化层的厚度为10~30nm,所述富锂锰基固溶体的化学组成为式I所示:



其中,M为过渡族金属元素中的一种或几种, $0 < x < 1$, $x+y=1$;

所述正极材料的粒径为100~200nm,由小颗粒聚集而成,所述小颗粒的粒径为25~35nm。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述V₂O₅的质量分数为富锂锰基固溶体的5%~15%,所述C的质量分数为富锂锰基固溶体的2%~5%。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述M为Mn、Co、Ni、Fe和Cr中的一种或几种, $0.3 \leq x \leq 0.6$ 。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述有机碳源为葡萄糖、果糖、蔗糖、聚乙二醇和环糊精中的一种或多种。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述悬浊液中富锂锰基固溶体的质量分数为10%~40%。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述干燥温度为80~150℃,干燥时间为8~12h。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述热处理在惰性气氛中进行,热处理方式为煅烧后随炉自然冷却。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述惰性气体为氮气和氩气中的一种,所述煅烧温度为350~550℃,煅烧时间为5~8h。

一种正极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及能源材料技术领域,特别涉及一种杂化层包覆的富锂锰基固溶体正极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 如今,锂离子电池因其高电压、高容量、安全性能好、可充且无污染等优点,已经广泛应用于一些便携电子设备中,例如手机、笔记本电脑等。但是,锂离子电池还存在缺陷,比如能量密度低、循环性能和倍率性能差等,这些都限制了其更广泛的应用。目前锂离子电池正极材料相对于负极材料比容量低,是限制锂离子电池发展的关键因素。所以,寻找一种高能量密度的正极材料迫在眉睫。

[0003] 富锂锰基固溶体 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$, 其中 $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cr}$ 等元素中的一种或几种, $0 < x < 1$, 为 Li_2MnO_3 和 LiMO_2 纳米复合材料, 具有较高的工作电压, 能量密度高, 被视为新一代锂离子电池正极材料。但是, 这种材料首次库伦效率低, 循环性能和倍率性能也不尽人意。其中, Li_2MnO_3 中 Mn 为 +4 价在充电过程中很难被继续氧化, 所以被认为是电化学惰性物质。在首次充电过程中, 电压达到 4.5V 时, Li_2MnO_3 会不可逆脱出 Li_2O , 形成 MnO_2 , 这样就导致了较大的不可逆容量损失, 首次库伦效率降低。此外 Li_2MnO_3 的绝缘性也导致了富锂锰基固溶体导电性不佳, 从而倍率性能差。这两个的问题严重阻碍了富锂锰基固溶体在锂离子电池中的广泛应用。

[0004] 因此, 现有技术中急需寻找一种首次库伦效率高、循环性能和倍率性能好的富锂锰基固溶体正极材料。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种杂化层包覆的富锂锰基固溶体正极材料及其制备方法。本发明提供的正极材料既可以提高电极的导电性, 加快锂离子的扩散速度, 同时又可以提高材料的首次充放电库伦效率。

[0006] 本发明提供了一种正极材料, 包括富锂锰基固溶体和包覆所述富锂锰基固溶体的杂化层, 所述杂化层为 V_2O_5 和 C 杂化层, 所述富锂锰基固溶体的化学组成为式 I 所示:

[0007] $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot y\text{LiMO}_2$ 式 I;

[0008] 其中, M 为过渡族金属元素中的一种或几种, $0 < x < 1, x+y=1$ 。

[0009] 优选的, 所述 V_2O_5 的质量分数为富锂锰基固溶体的 5%~15%, 所述 C 的质量分数为富锂锰基固溶体的 2%~5%。

[0010] 优选的, 所述 M 为 $\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$ 和 Cr 中的一种或几种, $0.3 \leq x \leq 0.6$ 。

[0011] 本发明提供了一种上述技术方案所述正极材料的制备方法, 包括以下步骤:

[0012] (1) 将有机碳源和偏钒酸铵溶解于溶剂中, 得到混合溶液;

[0013] (2) 将富锂锰基固溶体分散在所述步骤 (1) 得到的混合溶液中, 形成悬浊液;

[0014] (3) 除去所述步骤 (2) 得到的悬浊液中的溶剂, 得到的固形物干燥, 得到正极材料

前驱体；

[0015] (4) 对步骤(3)得到的正极材料前驱体进行热处理,得到正极材料。

[0016] 优选的,所述有机碳源为葡萄糖、果糖、蔗糖、聚乙二醇和环糊精中的一种或多种。

[0017] 优选的,所述悬浊液中富锂锰基固溶体的质量分数为10%~40%。

[0018] 优选的,所述步骤(3)中除去所述步骤(2)得到的悬浮液中的溶剂具体为:

[0019] 将所述步骤(2)得到的悬浊液加热,除去其中的溶剂;

[0020] 所述加热方式为水浴加热和油浴加热中的一种;

[0021] 所述加热温度为50~120℃。

[0022] 优选的,所述干燥温度为80~150℃,干燥时间为8~12h。

[0023] 优选的,所述热处理在惰性气氛中进行,热处理方式为煅烧后随炉自然冷却。

[0024] 优选的,所述惰性气体为氮气和氩气中的一种,所述煅烧温度为350~550℃,煅烧时间为5~8h。

[0025] 本发明提供的正极材料,通过C和V₂O₅杂化包覆,在提高电极导电性同时降低了首次不可逆容量损失,两者协同作用避免了电极和电解液直接接触,极大地改善了材料的循环性能和倍率性能。本发明提供的正极材料在0.1C循环50次后容量保持率可达92%,首次充放电的不可逆容量可达13mAh/g。

[0026] 本发明还提供了上述正极材料的制备方法,将富锂锰基固溶体粉末均匀分散到有机碳源和钒源的混合溶液中,干燥得到正极材料前驱体,在惰性气体环境下高温煅烧,合成V₂O₅/C杂化层包覆的富锂锰基固溶体正极材料。本发明提供的制备方法将V₂O₅和C两种物质的包覆同步完成,操作简单方便,适用于投入工业生产。

附图说明

[0027] 图1为本发明实施例1得到的V₂O₅/C杂化层包覆的富锂锰基固溶体LMSSVC的SEM图;

[0028] 图2为本发明实施例1得到的V₂O₅/C杂化层包覆的富锂锰基固溶体LMSSVC的TEM图;

[0029] 图3为V₂O₅、对比例2得到的富锂锰基固溶体LMSS和实施例1得到的V₂O₅/C杂化层包覆的富锂锰基固溶体LMSSVC的XRD谱图;

[0030] 图4为对比例2得到的富锂锰基固溶体LMSS、对比例1得到的V₂O₅包覆的富锂锰基固溶体LMSSV和实施例1得到的V₂O₅/C杂化层包覆的富锂锰基固溶体LMSSVC在2.0~4.8V电压范围内,0.1C(1C=300mA/g)倍率的首次充放电曲线;

[0031] 图5为对比例2得到的富锂锰基固溶体LMSS、对比例1得到的V₂O₅包覆的富锂锰基固溶体LMSSV和实施例1得到的V₂O₅/C杂化层包覆的富锂锰基固溶体LMSSVC在2.0~4.8V电压范围内,0.1C(1C=300mA/g)倍率的循环性能图。

具体实施方式

[0032] 本发明提供了一种正极材料,包括富锂锰基固溶体和包覆所述富锂锰基固溶体的杂化层,所述杂化层为V₂O₅和C杂化层,所述富锂锰基固溶体的化学组成为式I所示:

[0033] $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot y\text{LiMO}_2$ 式I;

[0034] 其中,M为过渡族金属元素中的一种或几种, $0 < x < 1, x+y=1$ 。

[0035] 本发明提供的正极材料中,所述V₂O₅的质量分数优选为富锂锰基固溶体的5%~

15%，更优选为8%~12%；所述C的质量分数优选为富锂锰基固溶体的2%~5%。在本发明的实施例中，所述C的质量分数可具体为2%、3%、4%和5%。本发明中，所述V₂O₅的作用是提高正极材料的首次充放电库伦效率，所述C的作用是提高正极材料的导电性，二者协同作用避免了电极和电解液直接接触，极大地改善了材料的循环性能和倍率性能。

[0036] 本发明提供的正极材料中，所述V₂O₅和C均匀地包覆在富锂锰基固溶体表面。

[0037] 本发明提供的正极材料中，所述包覆层的厚度优选为10~30nm，更优选为15~25nm。

[0038] 本发明提供的正极材料中，所述富锂锰基固溶体的化学组成为式I所示，式I中，所述M优选为Mn、Co、Ni、Fe和Cr中的一种或几种，更优选为Mn、Co和Ni中的一种或几种；优选的， $0.3 \leq x \leq 0.6$ 。在本发明的实施例中，x的值可具体为0.3、0.4、0.5和0.6。

[0039] 本发明提供的正极材料中，所述被包覆的富锂锰基固溶体的粒径优选为20~50nm，更优选为30~40nm。

[0040] 本发明提供的正极材料由小颗粒聚集而成，所述小颗粒的粒径优选为25~35nm；本发明提供的正极材料的粒径优选为100~200nm。

[0041] 本发明还提供了一种上述技术方案所述正极材料的制备方法，包括以下步骤：

[0042] (1) 将有机碳源和偏钒酸铵溶解于溶剂中，得到混合溶液；

[0043] (2) 将富锂锰基固溶体分散在所述步骤(1)得到的混合溶液中，形成悬浊液；

[0044] (3) 除去所述步骤(2)得到的悬浊液中的溶剂，得到的固形物干燥，得到正极材料前驱体；

[0045] (4) 对步骤(3)得到的正极材料前驱体进行热处理，得到正极材料。

[0046] 本发明将有机碳源和偏钒酸铵混合溶解于溶剂中，得到混合溶液。本发明对所述制备混合溶液的操作没有特殊的限制，采用本领域技术人员熟知的制备混合溶液的技术方案即可。本发明优选按照V₂O₅和C的包覆量对有机碳源和偏钒酸铵进行配比制备混合溶液。在本发明中，所述有机碳源优选为葡萄糖、果糖、蔗糖、聚乙二醇和环糊精中的一种或多种。在所述混合溶液中，所述有机碳源和偏钒酸铵的总质量分数优选为0.1~1%。本发明中，所述溶剂优选为去离子水。

[0047] 得到混合溶液后，本发明将富锂锰基固溶体分散在所述混合溶液中，形成悬浊液。本发明对所述制备悬浊液的操作没有特殊的限制，采用本领域技术人员熟知的制备悬浊液的技术方案即可。本发明优选在搅拌或超声的条件下将富锂锰基固溶体分散在所述混合溶液中，制备得到悬浊液。在本发明中，所述富锂锰基固溶体的组成为上述技术方案所述式I所示，在此不再赘述。

[0048] 得到悬浊液后，本发明除去所述悬浊液中的溶剂，对得到固形物干燥，得到正极材料前驱体。本发明对所述去除悬浊液中溶剂以及固形物干燥的操作没有特殊的限制，采用本领域技术人员熟知的去除悬浊液中溶剂和固形物干燥的技术方案即可。本发明优选通过加热搅拌使悬浊液中的水分蒸干，所述加热方式优选为水浴加热和油浴加热中的一种，所述加热温度优选为50~120℃，更优选为80~100℃；加热时间优选为8~10h，所述搅拌优选为机械搅拌，搅拌时间优选为5~15h。

[0049] 本发明优选将得到的固形物在烘箱中进行干燥；在本发明中，所述干燥温度为80~150℃，更优选为100~130℃，最优选为115~125℃；所述干燥时间优选为8~12h，更优选

为9~11h,最优选为9.5~10.5h。

[0050] 得到正极材料前驱体后,本发明对所述正极材料前驱体进行热处理,得到正极材料。本发明对所述热处理操作没有特殊的限制,采用本领域技术人员熟知的热处理技术方案即可。在本发明中,所述热处理方式优选为在惰性气体中进行煅烧后随炉冷却;所述惰性气体优选为氮气和氩气中的一种。在本发明中,所述热处理的升温速率优选为8~12℃/min。在本发明中,所述煅烧温度优选为350~450℃,更优选为400~500℃;所述煅烧时间优选为5~8h。在本发明的实施例中,所述煅烧时间可具体为5h、6h、7h、8h。

[0051] 本发明还提供了上述技术方案所述正极材料或按照上述技术方案所述制备方法制备的正极材料在电极或包括电极的电池中的应用。

[0052] 在本发明中,包括所述正极材料的电极优选包括质量比为(7~9):(0.5~1.5):(0.5~1.5)的正极材料、导电剂和聚偏二氟乙烯。

[0053] 在本发明中,所述正极材料、导电剂和聚偏二氟乙烯的质量比更优选为(7.5~8.5):(0.8~1.2):(0.8~1.2)。

[0054] 在本发明中,包括所述正极材料的电极还包括N-甲基吡咯烷酮,所述N-甲基吡咯烷酮与所述正极材料、导电剂和聚偏二氟乙烯的总质量的比优选为1:(6~12),更优选为1:(8~10)。

[0055] 在本发明中,所述导电剂优选为碳黑导电剂。在本发明的实施例中,所述碳黑导电剂可具体为乙炔黑、KS-6(大颗粒石墨粉)和科琴黑中的一种。

[0056] 本发明对所述电极的制备方法没有特殊的限制,采用本领域技术人员熟知的电极制备的技术方案即可,在本发明中,所述电极的制备方法优选包括以下步骤:

[0057] (1) 将上述技术方案所述正极材料或按照上述技术方案所述制备方法制备的正极材料与导电剂、聚偏二氟乙烯以及N-甲基吡咯烷酮混合,得到浆状物;

[0058] (2) 将步骤(1)中得到的浆状物涂在铝箔上,干燥,得到电极。

[0059] 本发明将正极材料与导电剂、聚偏二氟乙烯以及N-甲基吡咯烷酮混合,得到浆状物。本发明对所述浆状物的制备方法没有特殊的限制,采用本领域技术人员熟知的制备浆状物的技术方案即可。本发明优选将所述正极材料与导电剂、聚偏二氟乙烯和N-甲基吡咯烷酮混合,搅拌得到浆状物。本发明中,所述正极材料、导电剂和聚偏二氟乙烯优选按照质量比(7~9):(0.5~1.5):(0.5~1.5)混合,更优选按照质量比(7.5~8.5):(0.8~1.2):(0.8~1.2)混合。本发明中N-甲基吡咯烷酮与所述正极材料、导电剂和聚偏二氟乙烯的总质量比优选为1:(6~12),更优选为1:(8~10)。在本发明中,所述导电剂优选为碳黑导电剂。在本发明的实施例中,所述碳黑导电剂可具体为乙炔黑、KS-6(大颗粒石墨粉)和科琴黑中的一种。

[0060] 本发明采用所述浆状物制备电极。本发明对所述电极的制备方法没有特殊的限制,采用本领域技术人员熟知的制备电极的技术方案即可。本发明优选将所述浆状物涂覆在铝箔上,干燥后得到电极。在本发明中,所述干燥方式优选为真空干燥,所述干燥温度优选为70~90℃,更优选为75~85℃,所述干燥时间优选为20~28h,更优选为23~25h。

[0061] 在本发明中,所述电池优选为锂离子电池,包括正极、负极和电解液,所述正极为上述技术方案所述正极。

[0062] 在本发明中,所述负极优选为锂片或锂合金,所述电解液优选为六氟磷酸锂

(LiPF₆)/碳酸乙烯酯(EC)-碳酸二甲酯(DMC)-碳酸甲乙酯(EMC)。

[0063] 在本发明中,所述电解液中EC、DMC和EMC的体积比优选为0.9~1.1:0.9~1.1:0.9~1.1;所述电解液中LiPF₆的浓度优选为0.9~1.1mol/L。

[0064] 本发明采用上述技术方案所述电极制备电池。本发明对所述电池的制备方法没有特殊的限制,采用本领域技术人员熟知的制备电池的技术方案即可。本发明优选采用所述电极与负极和隔膜组装,采用LiPF₆/EC-DMC-EMC为电解液制备得到锂离子电池。在本发明中,所述电极优选加工为10~12mm的圆片;所述负极优选为锂片或锂合金;所述隔膜优选为聚丙烯微孔隔膜和聚丙烯/聚乙烯复合膜中的一种;所述LiPF₆/EC-DMC-EMC中LiPF₆的浓度优选为1mol/L;所述EC、DMC和EMC的体积比优选为0.9~1.1:0.9~1.1:0.9~1.1。

[0065] 为了进一步说明本发明,下面结合实施例对本发明提供的V₂O₅/C杂化层包覆的富锂锰基固溶体正极材料进行详细地描述,但不能将它们理解为对本发明保护范围的限定。

[0066] 实施例1:

[0067] 称取19.286g偏钒酸铵,11.875g蔗糖溶于500ml去离子水中,然后加入100g富锂锰基固溶体0.5Li₂MnO₃·0.5Li(Mn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3})O₂,搅拌均匀;在120℃油浴加热至水分蒸干,转移至烘箱,120℃恒温干燥10h,得到干燥粉体;最后置于管式炉中,先抽真空,再通N₂,以10℃/min的速率从室温升温至450℃,煅烧6h,随炉体冷却,即得到15%V₂O₅和5%C包覆的0.5Li₂MnO₃·0.5Li(Mn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3})O₂,样品记为LMSSVC。

[0068] 本发明对实施例得到的产品进行SEM和TEM分析,结果如图1和图2所示,图1为V₂O₅/C杂化层包覆的富锂锰基固溶体LMSSVC的SEM图,图2为V₂O₅/C杂化层包覆的富锂锰基固溶体LMSSVC的TEM图。由图可知,本实施例得到的产品颗粒粒径为150nm,由30nm粒径的纳米颗粒聚集而成,V₂O₅/C杂化层均匀包覆在大颗粒表面。

[0069] 本发明对所有实施例及对比例中得到的正极材料产品进行XRD分析,结果如图3所示,图3为V₂O₅、LMSS和LMSSVC的XRD谱图。由图3可知,对比例2样品LMSS具有典型的α-NaFeO₂层状岩盐结构,为具有R-3m空间点群的六方晶系。其中,在20~25°之间出现的微小衍射峰,对应着Li₂MnO₃组分中Li/Mn交替而形成的超晶格有序排列,归属于单斜晶系,具有C2/m点群。实施例1样品LMSSVC中被包覆的富锂锰基固溶体与对比例2的所有特征衍射峰类似,但是其XRD谱图上出现了V₂O₅的衍射峰。

[0070] 将LMSSVC活性物质、导电剂乙炔黑和粘结剂PVDF按8:1:1的质量比混合,再加入适量的N-甲基吡咯烷酮,搅拌成为均匀的浆状物,然后将浆状物均匀地涂覆在铝箔上,最后将涂覆浆状物的铝箔放在真空干燥箱中,80℃干燥24h,得到电极。将此电极冲裁为12mm直径的圆片,与锂片和聚丙烯微孔隔膜Celgard2400组装测试纽扣电池,以1mol/L的LiPF₆/EC-DMC-EMC(体积比为1:1:1)为电解液。将组装的纽扣电池按照0.1C,0.2C,0.5C,1C(=300mA/g)、2C和5C的倍率,在2.0~4.8V范围进行充放电测试,样品LMSSVC的首次放电容量分别为269、258、245、229、207和176mAh/g。其在0.1C循环50次后容量保持率为92%,首次充放电的不可逆容量为13mAh/g,如图4所示。

[0071] 实施例2:

[0072] 称取12.857g偏钒酸铵、7.125g蔗糖溶于500ml去离子水中,加入100g富锂锰基固溶体0.4Li₂MnO₃·0.6Li(Mn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3})O₂,搅拌均匀,120℃油浴加热至水分蒸干,转移至烘箱,120℃恒温干燥10h,将得到干燥粉体置于管式炉中,抽真空,通N₂,以10℃/min的速率

从室温升温至450℃煅烧5h,随炉自然冷却,得到10%V₂O₅和3%C包覆的0.4Li₂MnO₃·0.6Li(Mn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3})O₂。按照实施例1的方法,测试其电化学性能,首次充放电的不可逆容量为51mAh/g,在0.1C循环50次后容量保持率为85%。0.1C,0.2C、0.5C、1C、2C和5C的倍率的首次放电容量分别为272、238、215、189、167和146mAh/g。

[0073] 实施例3:

[0074] 称取6.428g偏钒酸铵,4.750g蔗糖溶于500ml去离子水中,然后加入100g富锂锰基固溶体0.5Li₂MnO₃·0.5Li(Mn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3})O₂,搅拌均匀;在120℃油浴加热至水分蒸干,转移至烘箱,120℃恒温干燥10h,得到干燥粉体;最后置于管式炉中,先抽真空,再通N₂,以10℃/min的速率从室温升温至500℃,煅烧5h,随炉体冷却,随炉体冷却,即得到5%V₂O₅和2%C包覆的0.5Li₂MnO₃·0.5Li(Mn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3})O₂。按照实施例1的方法,测试其电化学性能,首次充放电的不可逆容量为70mAh/g,在0.1C循环50次后容量保持率为82%。0.1C,0.2C、0.5C、1C、2C和5C的倍率的首次放电容量分别为278、245、225、209、187和166mAh/g。

[0075] 实施例4

[0076] 称取19.286g偏钒酸铵,11.875g蔗糖溶于500ml去离子水中,然后加入100g富锂锰基固溶体0.3Li₂MnO₃·0.7Li(Mn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3})O₂,搅拌均匀;在120℃油浴加热至水分蒸干,转移至烘箱,120℃恒温干燥10h,得到干燥粉体;最后置于管式炉中,先抽真空,再通N₂,以10℃/min的速率从室温升温至450℃,煅烧5h,随炉体冷却,随炉体冷却,即得到15%V₂O₅和5%C包覆的0.3Li₂MnO₃·0.7Li(Mn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3})O₂。按照实施例1的方法,测试其电化学性能,首次充放电的不可逆容量为36mAh/g,在0.1C循环50次后容量保持率为87%。0.1C,0.2C、0.5C、1C、2C和5C的倍率的首次放电容量分别为252、226、208、192、178和161mAh/g。

[0077] 对比例1:

[0078] 称取19.286g偏钒酸铵溶于500ml去离子水中,加入100g富锂锰基固溶体0.5Li₂MnO₃·0.5Li(Mn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3})O₂,搅拌均匀,120℃油浴加热至水分蒸干,转移至烘箱,120℃恒温干燥10h,将得到干燥粉体置于管式炉中,抽真空,通N₂,450℃煅烧5h,随炉自然冷却,得到15%V₂O₅包覆的0.5Li₂MnO₃·0.5Li(Mn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3})O₂,样品记为LMSSV。

[0079] 按实施例1的方法,测试LMSSV样品的电化学性能。样品LMSSV的首次放电容量分别为276、250、239、217、182和134mAh/g。其在0.1C循环50次后容量保持率为86%,首次充放电的不可逆容量为16mAh/g,如图4所示。

[0080] 对比例2:

[0081] 按摩尔比1.20:0.54:0.13:0.13比分别称取醋酸锂、醋酸锰、醋酸钴和醋酸镍溶于适量去离子水中,在80℃恒温水浴中,在机械搅拌下,缓慢加入柠檬酸的水溶液,加完后用氨水调节pH为7.0-8.0;80℃恒温加热直至溶液形成“凝胶”状态,将其干燥后于450℃空气气氛中预烧10h,研磨压片后再在空气气氛中900℃下煅烧10h,快速冷却至室温。样品记为LMSS。

[0082] 按实施例1的方法,测试LMSSV样品的电化学性能。样品LMSSV的首次放电容量分别为258、237、208、192、166和108mAh/g。其在0.1C循环50次后容量保持率为72%,首次充放电的不可逆容量为90mAh/g,如图4所示。

[0083] 由以上实施例可以看出,本发明提供的V₂O₅/C杂化层包覆的富锂锰基固溶体正极材料与富锂锰基固溶体正极材料和V₂O₅包覆的富锂锰基固溶体正极材料相比,具有更好的

循环性能和倍率性能,且本发明提供的正极材料的制备方法操作简单方便,适用于投入工业生产。

[0084] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,并非对本发明作任何形式上的限制。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,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

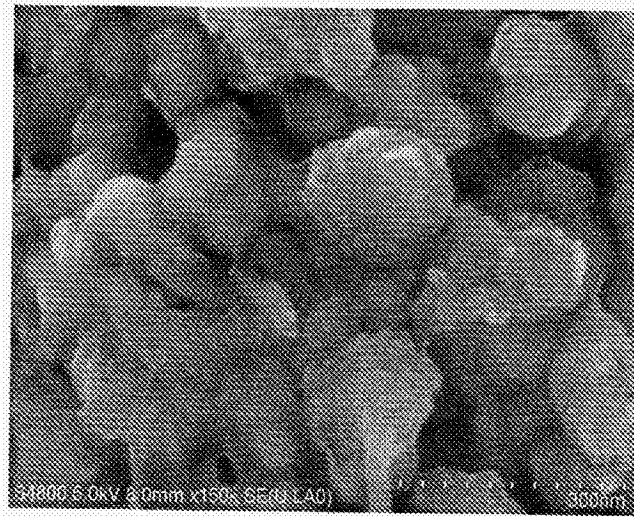


图1

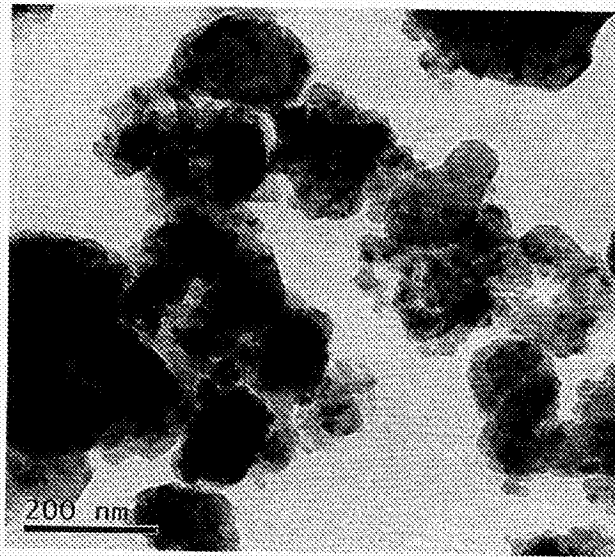


图2

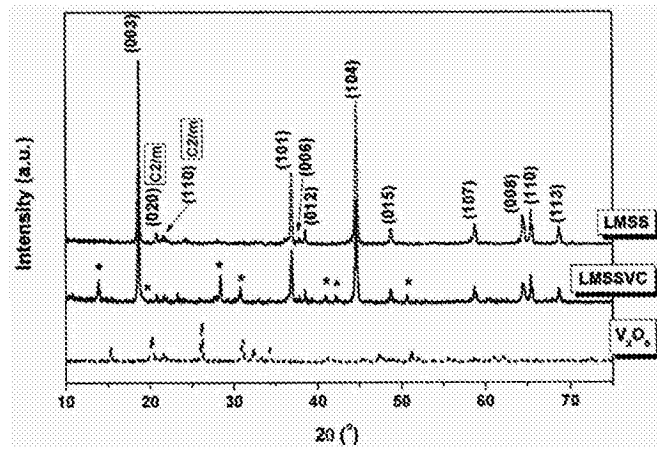


图3

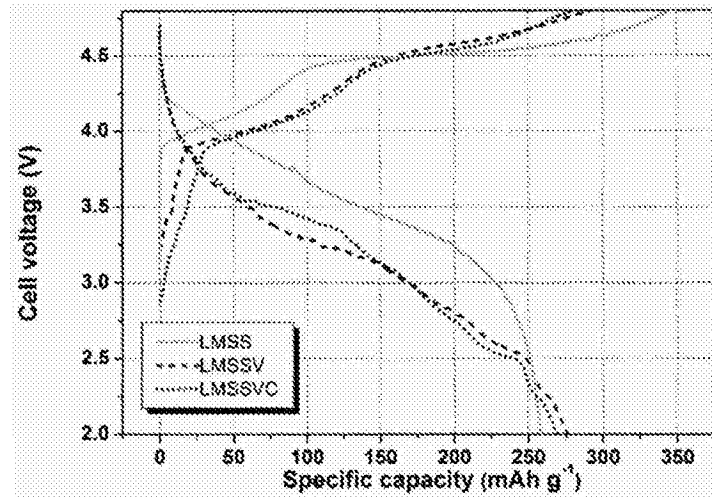


图4

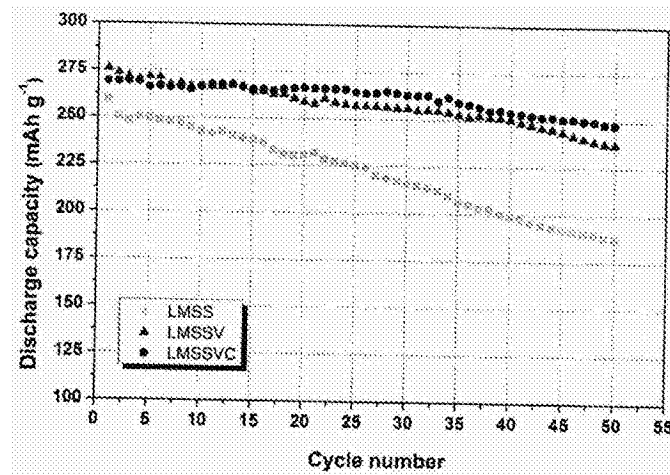


图5