



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103035904 B

(45) 授权公告日 2015. 03. 04

(21) 申请号 201210562918. 6

(22) 申请日 2012. 12. 21

(73) 专利权人 浙江工业大学

地址 310014 浙江省杭州市下城区潮王路  
18 号

(72) 发明人 王连邦 姚金翰 沈超奇

(74) 专利代理机构 杭州天正专利事务所有限公  
司 33201

代理人 黄美娟 俞慧

(51) Int. Cl.

H01M 4/505(2010. 01)

H01M 4/62(2006. 01)

审查员 楚林正

权利要求书1页 说明书7页 附图3页

(54) 发明名称

一种改性锰酸锂材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种改性锰酸锂材料及其制备方法和应用,所述改性锰酸锂材料是以  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  为核、以  $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{4-\delta}$  为包覆层的核壳结构;其中 M 为 Al、Ti、Ce、Co、Ni 中的一种, x 的取值为  $0.05\sim 0.5$ ,  $\delta$  为  $0.01\sim 0.1$ 。本发明所述的改性锰酸锂材料采用共沉淀包覆-水热反应-高温热处理的方式制备,其用作锂离子电池的正极材料。本发明制备工艺简单可行,原料成分和配比容易控制,批次间稳定性好,且成本低廉,合成的锰酸锂材料比容量高,大电流及循环性能优良,有望应用在动力电池领域。

1. 一种改性锰酸锂材料,其特征在于:所述改性锰酸锂材料是以  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  为核、以  $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{4-\delta}$  为包覆层的核壳结构;其中 M 为 Al、Ti、Ce、Co、Ni 中的一种,x 的取值为 0.05 ~ 0.5,  $\delta$  为 0.01 ~ 0.1;

所述改性锰酸锂材料的制备方法包括如下步骤:

(1) 将锰离子源、M 金属离子源配制成混合溶液,然后将二氧化锰置于混合溶液中,搅拌均匀,取氢氧化锂溶液滴加入混合体系中,使在二氧化锰表面形成锰离子和 M 金属离子的氢氧化物包覆层  $(\text{MnM})\text{OH}$ ;以锰离子、M 金属离子和二氧化锰的总摩尔量为 100% 计,其中锰离子摩尔量占 15% ~ 20%,锰离子与 M 金属离子的摩尔比为 3 ~ 39,氢氧化锂的摩尔量与锰离子、M 金属离子和二氧化锰的总摩尔数相等;

(2) 将步骤 (1) 的反应体系置于水热反应釜中,于 150 ~ 220°C 反应 10 ~ 20 小时,得到前驱体;

(3) 将前驱体置于空气气氛中于 600 ~ 800°C 高温焙烧 2 ~ 5 小时,制得所述的改性锰酸锂材料。

2. 如权利要求 1 所述的改性锰酸锂材料,其特征在于:所述的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  是尖晶石型立方晶系结构。

3. 如权利要求 1 所述的改性锰酸锂材料,其特征在于:所述改性锰酸锂材料的粒径在 100 ~ 500nm。

4. 如权利要求 1 所述的改性锰酸锂材料,其特征在于:x 的取值为 0.2 ~ 0.5,  $\delta$  为 0.02 ~ 0.06。

5. 根据权利要求 1 所述的改性锰酸锂材料,其特征在于:所述锰离子源为硝酸锰、草酸锰、醋酸锰、硫酸锰中的一种或者多种的组合,所述的 M 金属离子源为 M 金属离子的硝酸盐、草酸盐、氯化物、醋酸盐、硫酸盐中的一种或者多种的组合。

6. 根据权利要求 1 所述的改性锰酸锂材料,其特征在于:所述步骤 (1) 中,使锰离子与 M 金属离子的摩尔比为 3 ~ 9。

7. 如权利要求 1 所述的改性锰酸锂材料作为锂离子电池的正极材料的应用。

## 一种改性锰酸锂材料及其制备方法和应用

### (一) 技术领域：

[0001] 本发明涉及一种核壳结构的改性锰酸锂材料  $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{4-\delta}@\text{LiMn}_2\text{O}_4$  及其制备方法和作为锂离子电池正极材料的应用。

### (二) 背景技术：

[0002] 自从发现尖晶石结构的锰酸锂可以作为锂离子电池正极材料以来,由于其优良的电化学性能、丰富的原料来源、较好的安全性能、环保无毒等特点已成为研究最活跃、开发力度最大、最具应用前景的正极材料之一,受到广大科研机构 and 商业公司的青睐。现在人们已初步实现尖晶石锰酸锂的商品化生产,以它作为正极材料的锂离子动力电池也已经在电动自行车和电动汽车中得到一定应用。

[0003] 目前,锰酸锂的制备方法主要有水热法、高温固相法、微波合成法、溶胶-凝胶法、喷雾干燥法等。高温固相法工艺简单,适合大规模生产,但反应物通常混合不均匀,合成材料颗粒较大,在制备过程中容易出现杂质,这些缺点导致材料性能较差,批次稳定性得不到保证;微波合成法也是一种固相法合成方法,它具有反应时间短(3-10min),能耗低,合成效率高,颗粒均匀等优点,但该方法对工艺条件要求较为严格且投入成本过高,不适合进行大规模生产;溶胶凝胶法的优点在于其前驱体溶液化学均匀性好、凝胶热处理温度低、粉体颗粒粒径小而且分布窄、粉体烧结性能好、反应过程易于控制、设备简单,但干燥收缩大、工业化生产难度较大、合成周期长,喷雾干燥法工艺比较复杂,不利于工业化。

[0004] 直接水热法制备的锰酸锂通常具有较大的容量,而在循环性能上表现较差。主要原因包括以下几个方面:(1)在水热反应过程中,形成的锰酸锂颗粒粒径较小,表面积大;(2)水热合成的锰酸锂晶面发育不完整,缺陷较多;(3)锰酸锂正极材料与电解液接触过程中会由于锰的流失而降低活性物质的含量;(4)锰酸锂正极材料在充放电过程中会因 Jahn-Teller 效应导致结构膨胀收缩,影响稳定性。因此,人们在制备过程中通常会进行元素掺杂或者表面改性,以保持较高的容量性能,同时提高循环稳定性。由于锰酸锂本身的容量并不高,若整体掺杂会导致容量的进一步下降,而简单的表面改性又会由于结合力较弱或者封闭锂离子扩散通道而影响材料性能。

### (三) 发明内容：

[0005] 本发明的第一个目的是提供一种的改性锰酸锂材料  $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{4-\delta}@\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,该改性锰酸锂材料比容量高、大电流及循环性能优良,又能有效抑制锰的溶出和因 Jahn-Teller 效应引起的体积变化。

[0006] 本发明第二个目的是提供一种工艺简单可行、成本低廉的制备所述改性锰酸锂材料的方法。

[0007] 本发明第三个目的是将所述改性锰酸锂材料用作锂离子电池的正极材料。

[0008] 下面对本发明的技术方案做具体说明。

[0009] 本发明提供了一种改性锰酸锂材料( $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{4-\delta}@\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ),所述改性锰酸锂材料

是以  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  为核、以  $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{4-\delta}$  为包覆层的核壳结构；其中 M 为 Al、Ti、Ce、Co、Ni 中的一种，x 的取值为  $0.05\sim 0.5$ ， $\delta$  为  $0.01\sim 0.1$ 。

[0010] 进一步，核心的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  为尖晶石型立方晶系结构。

[0011] 进一步，所述的所述改性锰酸锂材料的粒径在  $100\sim 500$  nm。

[0012] 进一步，优选的 x 的取值为  $0.2\sim 0.5$ ，优选的  $\delta$  为  $0.02\sim 0.06$ 。

[0013]  $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{4-\delta}@\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的核壳结构能有效提升活性物质颗粒表面锰的化合价，抑制充放电过程中因 Jahn-Teller 效应引起的体积变化，同时降低锰酸锂核心与电解液接触的可能，减少锰的溶出。

[0014] 本发明还提供了一种制备所述的改性锰酸锂材料的方法，采用相对廉价的二氧化锰为主要锰源，以氢氧化锂为共沉淀剂和锂源，通过锰离子、其它金属离子 (M=Al、Ti、Ce、Co、Ni 等) 共沉淀的方式在二氧化锰表面形成混合包覆层，然后经过水热反应生成  $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{4-\delta}@\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的核壳结构 (称为前驱体)，再经过后续热处理使前驱体的晶面得以充分发育，降低晶体缺陷，并维持较小的粒径。所述制备方法具体包括如下步骤：

[0015] (1) 将锰离子源、M 金属离子源配制成混合溶液，然后将二氧化锰置于混合溶液中，搅拌均匀，取氢氧化锂溶液滴加入混合体系中，使在二氧化锰表面形成锰离子和 M 金属离子的氢氧化物包覆层  $(\text{MnM})\text{OH}$ ；以锰离子、M 金属离子和二氧化锰的总摩尔量为 100% 计，其中锰离子摩尔量占  $15\sim 20\%$ ，锰离子与 M 金属离子的摩尔比为  $3\sim 39$ ，氢氧化锂的摩尔量与锰离子、M 金属离子和二氧化锰的总摩尔数相等；

[0016] (2) 将步骤(1)的反应体系置于水热反应釜中，于  $150\sim 220^\circ\text{C}$  反应  $10\sim 20$  小时，得到前驱体；

[0017] (3) 将前驱体置于空气气氛中于  $600\sim 800^\circ\text{C}$  高温焙烧  $2\sim 5$  小时，制得所述的改性锰酸锂材料。

[0018] 本发明所述锰离子源为硝酸锰、草酸锰、醋酸锰、硫酸锰中的一种或者多种的组合。

[0019] 本发明所述的 M 金属离子源为 M 金属离子的硝酸盐、草酸盐、氯化物、醋酸盐、硫酸盐中的一种或者多种的组合。

[0020] 所述步骤(1)中，锰离子与 M 金属离子的摩尔比为  $3\sim 9$ 。

[0021] 本发明还提供了所述的改性锰酸锂材料作为锂离子电池的正极材料的应用。

[0022] 本发明制备锂离子电池正极材料锰酸锂的方法具有以下几个显著的特点：

[0023] (1) 本发明制得的改性锰酸锂材料  $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{4-\delta}@\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ，其特殊的核壳结构既能维持锰酸锂的容量性能，又能有效抑制锰的溶出和因 Jahn-Teller 效应引起的体积变化。

[0024] (2) 本发明采用共沉淀包覆 - 水热反应 - 高温热处理的方式制备改性锰酸锂材料  $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{4-\delta}@\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ，此工艺简单可行，原料成分和配比容易控制，批次间稳定性好，且成本低廉，合成的锰酸锂材料比容量高，大电流及循环性能优良，有望应用在动力电池领域。

#### (四) 附图说明

[0025] 图 1 按实施例 1 所制备的  $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{4-\delta}@\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的 X-射线衍射图；

[0026] 图 2 按实施例 1 所制备的  $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{4-\delta}@\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的扫描电镜照片；

[0027] 图 3 按实施例 1 所制备的  $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{4-\delta}@\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的电子探针微分析图；

[0028] 图 4 按实施例 1 所制备的  $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{4-\delta}$ @ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  为正极, 锂片为负极组装而成的锂离子电池的循环特性曲线图;

[0029] 图 5 本发明合成过程示意图。

### (五) 具体实施方式

[0030] 下面以具体实施例对本发明的技术方案做进一步说明, 但本发明的保护范围不限于此:

[0031] 实施例 1:

[0032] 称取九水合硝酸铝粉末 0.188g, 配成 20ml 溶液, 量取 50wt.% 硝酸锰 ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ) 溶液 0.349ml, 滴入硝酸铝溶液中, 搅拌均匀。称取 0.696g 二氧化锰, 置入混合液, 搅拌均匀后, 称取 0.42g 一水合氢氧化锂, 溶于 10ml 去离子水, 缓慢滴入混合液中, 搅拌 30 分钟。将上述混合液置于水热反应釜中以 200°C 反应 20 小时, 过滤洗涤干燥获得成品前驱体, 经 3 小时 750°C 热处理制得  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{3.95}$  均匀包覆的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  粉末, 包覆层元素化学计量比由 X 射线光电子能谱 (XPS) 确定。

[0033] 对以此法制备的改性锰酸锂材料做了 X-射线衍射分析, 由图 1 可知, 所制备的锰酸锂为尖晶石型立方晶系纯相结构, 谱图中不存在其它杂质的峰。图 2 是  $\text{LiMn}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_{4-\delta}$ @ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  粉末放大 30000 倍的扫描电镜照片, 由图可见, 产物颗粒尺寸约为 400 纳米。图 3 是  $\text{LiMn}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_{4-\delta}$ @ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的电子探针微分析图, 由图可知, 所制备材料具有明显的包覆结构。

[0034] 将活性材料  $\text{LiMn}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_{3.95}$ @ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  粉末、乙炔黑、聚偏氟乙烯以 8:1:1 的质量比例, 一共称取 0.5g 溶于 1-甲基-2-吡咯烷酮中, 混合均匀后涂于铝箔上制成正极片。将烘干的电极片打片后准确称量其质量, 作为电池正极。同时以锂片为对电极, 微孔状聚乙烯为隔膜, 1.0mol/L  $\text{LiPF}_6$ +DMC 为电解液, 在充满氩气的 System One 手套箱中用压片机装配成 2032 扣式电池。

[0035] 在 3.3V~4.3V 电压范围内, 对电池进行恒流充放电循环测试。图 4 是以 1C ( $130\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 倍率充电, 1C ( $130\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 和 10C ( $1300\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 倍率放电的电池循环性能图, 由图 4 可知, 该材料在大电流下具有循环性能稳定, 比容量高的优点。

[0036] 实施例 2:

[0037] 称取六水合硝酸镍粉末 0.145g, 配成 20ml 溶液, 量取 50wt.% 硝酸锰 ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ) 溶液 0.349ml, 滴入硝酸镍溶液中, 搅拌均匀。称取 0.696g 二氧化锰, 置入混合液, 搅拌均匀后, 称取 0.42g 一水合氢氧化锂, 溶于 10ml 去离子水, 缓慢滴入混合液中, 搅拌 30 分钟。将上述混合液置于水热反应釜中以 200°C 反应 20 小时, 过滤洗涤干燥获得成品前驱体, 经 3 小时 750°C 热处理制得  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3.95}$  均匀包覆的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  粉末, 包覆层元素化学计量比由 X 射线光电子能谱 (XPS) 确定。

[0038] 以制得的改性锰酸锂材料为正极材料, 按照实施例 1 的方法装配成 2032 扣式电池, 在 3.3V~4.3V 电压范围内, 对电池进行恒流充放电循环测试, 以 1C ( $130\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 倍率充电, 其在 1C ( $130\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 和 10C ( $1300\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 倍率放电的首次放电容量和 50 周容量保持率见表 1。

[0039] 实施例 3:

[0040] 称取六水合硝酸铈粉末 0.217g, 配成 20ml 溶液, 量取 50wt.% 硝酸锰 ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ) 溶

液 0.349ml, 滴入硝酸铈溶液中, 搅拌均匀。称取 0.696g 二氧化锰, 置入混合液, 搅拌均匀后, 称取 0.42g 一水合氢氧化锂, 溶于 10ml 去离子水, 缓慢滴入混合液中, 搅拌 30 分钟。将上述混合液置于水热反应釜中以 200°C 反应 20 小时, 过滤洗涤干燥获得成品前驱体, 经 3 小时 750°C 热处理制得  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_{3.97}$  均匀包覆的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  粉末, 包覆层元素化学计量比由 X 射线光电子能谱 (XPS) 确定。

[0041] 以制得的改性锰酸锂材料为正极材料, 按照实施例 1 的方法装配成 2032 扣式电池, 在 3.3V~4.3V 电压范围内, 对电池进行恒流充放电循环测试, 以 1C ( $130\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 倍率充电, 其在 1C ( $130\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 和 10C ( $1300\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 倍率放电的首次放电容量和 50 周容量保持率见表 1。

[0042] 实施例 4:

[0043] 称取六水合硝酸钴粉末 0.146g, 配成 20ml 溶液, 量取 50wt.% 硝酸锰 ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ) 溶液 0.349ml, 滴入硝酸钴溶液中, 搅拌均匀。称取 0.696g 二氧化锰, 置入混合液, 搅拌均匀后, 称取 0.42g 一水合氢氧化锂, 溶于 10ml 去离子水, 缓慢滴入混合液中, 搅拌 30 分钟。将上述混合液置于水热反应釜中以 200°C 反应 20 小时, 过滤洗涤干燥获得成品前驱体, 经 3 小时 750°C 热处理制得  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3.95}$  均匀包覆的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  粉末, 包覆层元素化学计量比由 X 射线光电子能谱 (XPS) 确定。

[0044] 以制得的改性锰酸锂材料为正极材料, 按照实施例 1 的方法装配成 2032 扣式电池, 在 3.3V~4.3V 电压范围内, 对电池进行恒流充放电循环测试, 以 1C ( $130\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 倍率充电, 其在 1C ( $130\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 和 10C ( $1300\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 倍率放电的首次放电容量和 50 周容量保持率见表 1。

[0045] 实施例 5:

[0046] 称取九水合硝酸铝粉末 0.376g, 配成 20ml 溶液, 量取 50% 硝酸锰 ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ) 溶液 2.094ml, 滴入硝酸铝溶液中, 搅拌均匀后, 称取 0.42g 一水合氢氧化锂, 溶于 10ml 去离子水, 缓慢滴入混合液中, 搅拌 30 分钟。将上述混合液置于水热反应釜中以 200°C 反应 20 小时, 过滤洗涤干燥获得成品前驱体, 经 3 小时 750°C 热处理制得  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{3.98}$  粉末。

[0047] 以制得的  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{3.98}$  为正极材料, 按照实施例 1 的方法装配成 2032 扣式电池, 在 3.3V~4.3V 电压范围内, 对电池进行恒流充放电循环测试, 以 1C ( $130\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 倍率充电, 其在 1C ( $130\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 和 10C ( $1300\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 倍率放电的首次放电容量和 50 周容量保持率见表 1。

[0048] 实施例 6:

[0049] 称取 0.87g 二氧化锰与 0.42g 一水合氢氧化锂, 溶于 30ml 去离子水, 搅拌 30 分钟。将上述混合液置于水热反应釜中以 200°C 反应 20 小时, 过滤洗涤干燥获得成品  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  粉末。

[0050] 以制得的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  为正极材料, 按照实施例 1 的方法装配成 2032 扣式电池, 在 3.3V~4.3V 电压范围内, 对电池进行恒流充放电循环测试, 以 1C ( $130\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 倍率充电, 其在 1C ( $130\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 和 10C ( $1300\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 倍率放电的首次放电容量和 50 周容量保持率见表 1。

[0051] 实施例 7:

[0052] 称取六水合硝酸铈粉末 0.217g, 配成 20ml 溶液, 量取 50% 硝酸锰 ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ) 溶液

0.349ml,滴入硝酸铈溶液中,搅拌均匀。称取 0.696g 二氧化锰,置入混合液,搅拌均匀后,称取 0.42g 一水合氢氧化锂,溶于 10ml 去离子水,缓慢滴入混合液中,搅拌 30 分钟。将上述混合液置于水热反应釜中以 220°C 反应 15 小时,过滤洗涤干燥获得成品前驱体,经 3 小时 750°C 热处理制得  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_{3.97}$  均匀包覆的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  粉末,包覆层元素化学计量比由 X 射线光电子能谱(XPS)确定。

[0053] 以制得的  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_{3.97}$  均匀包覆的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  粉末为正极材料,按照实施例 1 的方法装配成 2032 扣式电池,在 3.3V~4.3V 电压范围内,对电池进行恒流充放电循环测试,以 1C ( $130\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 倍率充电,其在 1C ( $130\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 和 10C ( $1300\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 倍率放电的首次放电容量和 50 周容量保持率见表 1。

[0054] 实施例 8 :

[0055] 称取六水合硝酸铈粉末 0.217g,配成 20ml 溶液,量取 50% 硝酸锰 ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ) 溶液 0.349ml,滴入硝酸铈溶液中,搅拌均匀。称取 0.696g 二氧化锰,置入混合液,搅拌均匀后,称取 0.42g 一水合氢氧化锂,溶于 10ml 去离子水,缓慢滴入混合液中,搅拌 30 分钟。将上述混合液置于水热反应釜中以 200°C 反应 20 小时,过滤洗涤干燥获得成品前驱体,经 3 小时 650°C 热处理制得  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_{3.97}$  均匀包覆的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  粉末,包覆层元素化学计量比由 X 射线光电子能谱(XPS)确定。

[0056] 以制得的  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_{3.97}$  均匀包覆的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  粉末为正极材料,按照实施例 1 的方法装配成 2032 扣式电池,在 3.3V~4.3V 电压范围内,对电池进行恒流充放电循环测试,以 1C ( $130\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 倍率充电,其在 1C ( $130\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 和 10C ( $1300\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 倍率放电的首次放电容量和 50 周容量保持率见表 1。

[0057] 实施例 9 :

[0058] 称取六水合硝酸铈粉末 0.130g,配成 20ml 溶液,量取 50% 硝酸锰 ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ) 溶液 0.396ml,滴入硝酸铈溶液中,搅拌均匀。称取 0.696g 二氧化锰,置入混合液,搅拌均匀后,称取 0.42g 一水合氢氧化锂,溶于 10ml 去离子水,缓慢滴入混合液中,搅拌 30 分钟。将上述混合液置于水热反应釜中以 200°C 反应 20 小时,过滤洗涤干燥获得成品前驱体,经 3 小时 750°C 热处理制得  $\text{LiMn}_{1.7}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_{3.96}$  均匀包覆的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  粉末,包覆层元素化学计量比由 X 射线光电子能谱(XPS)确定。

[0059] 以制得的  $\text{LiMn}_{1.7}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_{3.96}$  均匀包覆的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  粉末为正极材料,按照实施例 1 的方法装配成 2032 扣式电池,在 3.3V~4.3V 电压范围内,对电池进行恒流充放电循环测试,以 1C ( $130\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 倍率充电,其在 1C ( $130\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 和 10C ( $1300\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 倍率放电的首次放电容量和 50 周容量保持率见表 1。

[0060] 实施例 10 :

[0061] 称取九水合硝酸铝粉末 0.188g,配成 20ml 溶液,量取 50% 硝酸锰 ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ) 溶液 0.349ml,滴入硝酸铝溶液中,搅拌均匀。称取 0.696g 二氧化锰,置入混合液,搅拌均匀后,称取 0.42g 一水合氢氧化锂,溶于 10ml 去离子水,缓慢滴入混合液中,搅拌 30 分钟。将上述混合液置于水热反应釜中以 220°C 反应 15 小时,过滤洗涤干燥获得成品前驱体,经 3 小时 750°C 热处理制得  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{3.95}$  均匀包覆的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  粉末,包覆层元素化学计量比由 X 射线光电子能谱(XPS)确定。

[0062] 以制得的  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{3.95}$  均匀包覆的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  粉末为正极材料,按照实施例 1 的方

法装配成 2032 扣式电池,在 3.3V~4.3V 电压范围内,对电池进行恒流充放电循环测试,以 1C (130mA · g<sup>-1</sup>) 倍率充电,其在 1C (130mA · g<sup>-1</sup>) 和 10C (1300mA · g<sup>-1</sup>) 倍率放电的首次放电容量和 50 周容量保持率见表 1。

[0063] 实施例 11:

[0064] 称取九水合硝酸铝粉末 0.188g,配成 20ml 溶液,量取 50% 硝酸锰 (Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 溶液 0.349ml,滴入硝酸铝溶液中,搅拌均匀。称取 0.696g 二氧化锰,置入混合液,搅拌均匀后,称取 0.42g 一水合氢氧化锂,溶于 10ml 去离子水,缓慢滴入混合液中,搅拌 30 分钟。将上述混合液置于水热反应釜中以 200°C 反应 20 小时,过滤洗涤干燥获得成品前驱体,经 3 小时 650°C 热处理制得 LiMn<sub>1.5</sub>Al<sub>0.5</sub>O<sub>3.95</sub> 均匀包覆的 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 粉末,包覆层元素化学计量比由 X 射线光电子能谱(XPS)确定。

[0065] 以制得的 LiMn<sub>1.5</sub>Al<sub>0.5</sub>O<sub>3.95</sub> 均匀包覆的 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 粉末为正极材料,按照实施例 1 的方法装配成 2032 扣式电池,在 3.3V~4.3V 电压范围内,对电池进行恒流充放电循环测试,以 1C (130mA · g<sup>-1</sup>) 倍率充电,其在 1C (130mA · g<sup>-1</sup>) 和 10C (1300mA · g<sup>-1</sup>) 倍率放电的首次放电容量和 50 周容量保持率见表 1。

[0066] 实施例 12:

[0067] 称取九水合硝酸铝粉末 0.113g,配成 20ml 溶液,量取 50% 硝酸锰 (Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 溶液 0.396ml,滴入硝酸铝溶液中,搅拌均匀。称取 0.696g 二氧化锰,置入混合液,搅拌均匀后,称取 0.42g 一水合氢氧化锂,溶于 10ml 去离子水,缓慢滴入混合液中,搅拌 30 分钟。将上述混合液置于水热反应釜中以 200°C 反应 20 小时,过滤洗涤干燥获得成品前驱体,经 3 小时 750°C 热处理制得 LiMn<sub>1.7</sub>Al<sub>0.3</sub>O<sub>3.95</sub> 均匀包覆的 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 粉末,包覆层元素化学计量比由 X 射线光电子能谱(XPS)确定。

[0068] 以制得的 LiMn<sub>1.7</sub>Al<sub>0.3</sub>O<sub>3.95</sub> 均匀包覆的 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 粉末为正极材料,按照实施例 1 的方法装配成 2032 扣式电池,在 3.3V~4.3V 电压范围内,对电池进行恒流充放电循环测试,以 1C (130mA · g<sup>-1</sup>) 倍率充电,其在 1C (130mA · g<sup>-1</sup>) 和 10C (1300mA · g<sup>-1</sup>) 倍率放电的首次放电容量和 50 周容量保持率见表 1。

[0069] 表 1:以实施例 1~12 所制备的 LiMn<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>4-δ</sub>@LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 为正极,锂片为负极组装而成的锂离子电池电化学性能比较

[0070]



实施例	制备条件			首次放电容量 (mAh·g <sup>-1</sup> )		50 周容量保持率 (%)	
	MnO <sub>2</sub> :Mn <sup>2+</sup> :M <sup>x+</sup>	水热温度 与时间	烧结温度 与时间	1C	10C	1C	10C
实施例 1	80:15:5	200°C/20h	750°C/3h	127.2	107.3	96.1	91.7
实施例 2	80:15:5	200°C/20h	750°C/3h	122.6	103.2	95.6	92.3
实施例 3	80:15:5	200°C/20h	750°C/3h	124.6	101.7	94.2	90.6
实施例 4	80:15:5	200°C/20h	750°C/3h	121.7	102.4	96.7	91.2
实施例 5	0:90:10	200°C/20h	750°C/3h	107.3	80.2	95.1	91.4
实施例 6	100:0:0	200°C/20h	750°C/3h	120.5	100.2	89.1	80.5
实施例 7	80:15:5	220°C/15h	750°C/3h	125.5	107.4	93.1	90.6
实施例 8	80:15:5	200°C/20h	650°C/3h	117.7	103.8	93.7	90.4
实施例 9	80:17:3	200°C/20h	750°C/3h	126.6	105.4	91.8	89.9
实施例 10	80:15:5	220°C/15h	750°C/3h	128.1	108.3	95.5	92.1
实施例 11	80:15:5	200°C/20h	650°C/3h	125.3	103.2	94.6	90.7
实施例 12	80:17:3	200°C/20h	750°C/3h	129.4	110.1	93.9	88.5

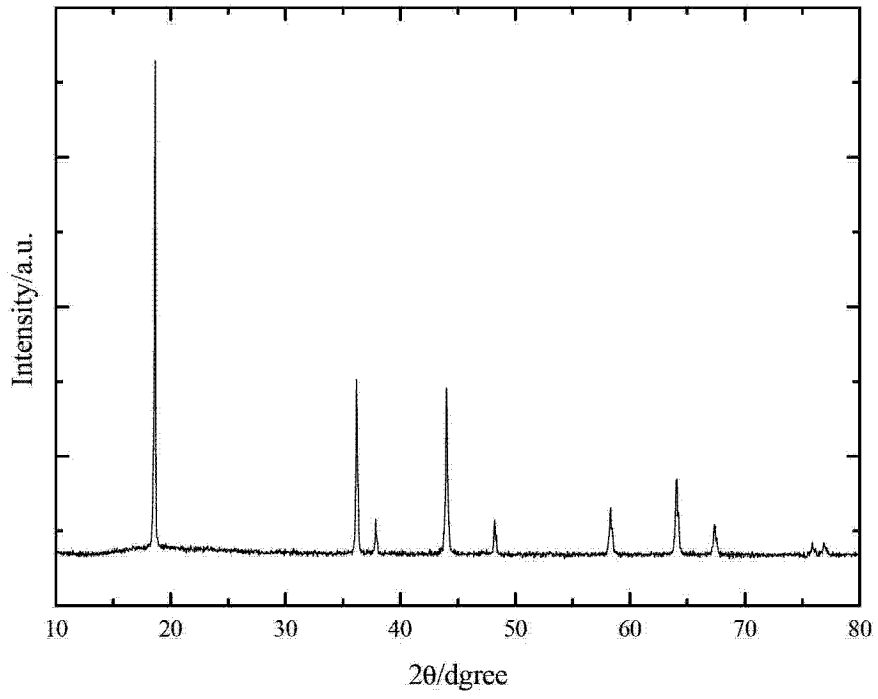


图 1

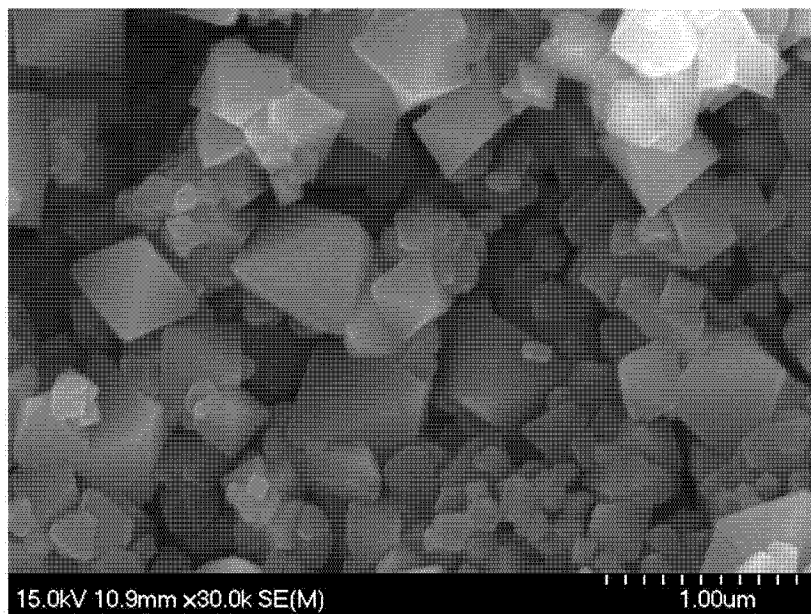


图 2

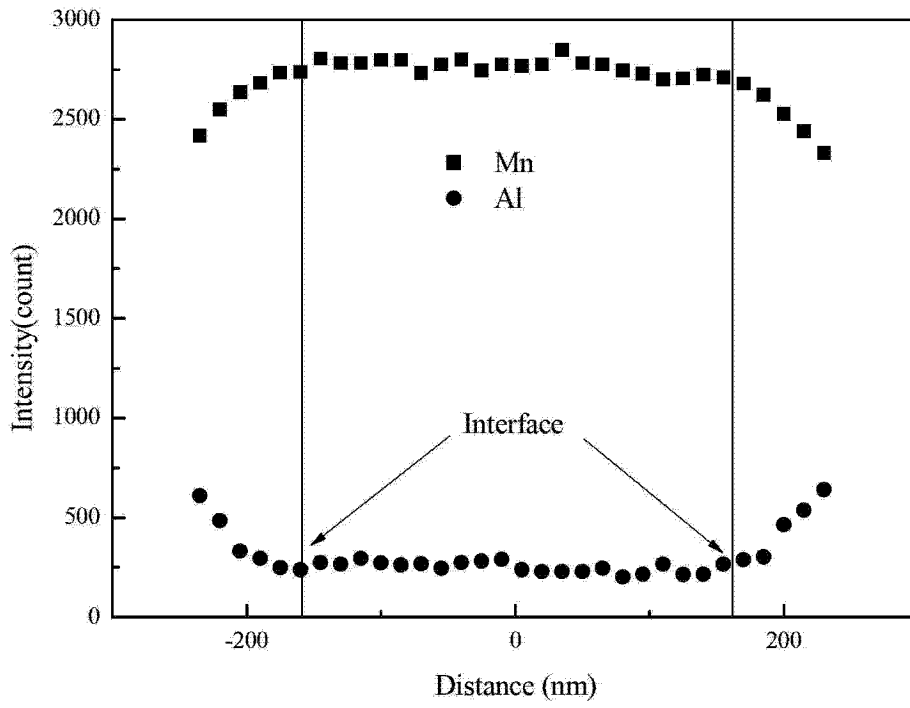


图 3

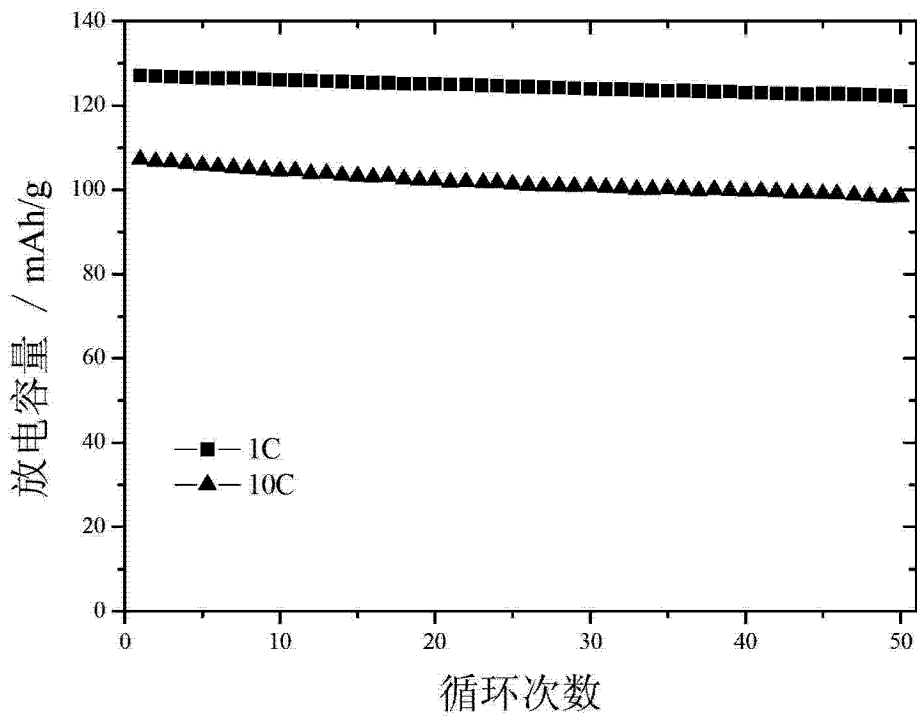


图 4

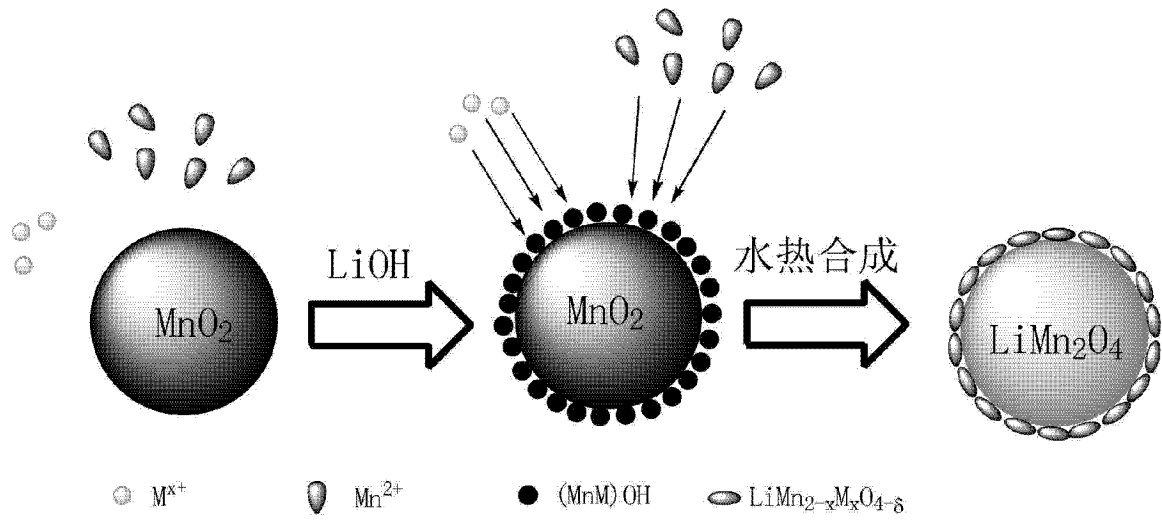


图 5