



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102088085 A

(43) 申请公布日 2011.06.08

(21) 申请号 201010609887.6

(22) 申请日 2010.12.29

(71) 申请人 河南师范大学

地址 453007 河南省新乡市建设路东段 46 号

(72) 发明人 杨书廷 尹艳红 岳红云 曹朝霞  
张会双

(74) 专利代理机构 新乡市平原专利有限责任公  
司 41107

代理人 毋致善

(51) Int. Cl.

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/1391 (2010.01)

权利要求书 1 页 说明书 6 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

一种锂离子电池正极材料及其制备方法, 本发明的目的是提供一种比容量高, 倍率性能和循环性能好和高低温性能兼容且工艺成本低的一种锂离子电池正极材料及其制备方法。锂离子电池正极材料的分子结构式为  $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Fe}_c\text{M}_d\text{O}_2$ , 加工步骤为 (1) 制备浆料, (2) 制备凝胶, (3) 凝胶干燥、烧结。本发明与现有技术比较具有比容量高, 倍率性能和循环性能好, 高低温性能兼容 ( $-20^\circ\text{C} \sim +50^\circ\text{C}$ ) 且工艺简单及成本低的显著优点。

1. 一种锂离子电池正极材料及其制备方法,其特征在于:所述锂离子电池正极材料的分子结构式为  $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Fe}_c\text{M}_d\text{O}_2$ , 式中 M 为稀土元素 Sc、La、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 的一种或多种,而且  $1 \leq a \leq 1.5, 0 < b \leq 1, 0 < c \leq 1, 0 < d \leq 0.1$ , 且  $a+b+c+d = 2$ 。

2. 一种制备权利要求 1 所述锂离子电池正极材料的方法,其特征在于有以下步骤:

(1) 按照 1 ~ 1.5 : 0 ~ 1 : 0 ~ 1 : 0 ~ 0.1 的比例称取 Li 源、Mn 源、Fe 源、稀土离子掺杂源加入球磨罐中,再加入有机单体和分散剂球磨 12-48 小时混合成均匀的浆料,所述有机单体为丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、二甲基丙烯酰胺、丙烯酸中的一种,其中单体的加入量为 Li 源、Mn 源、Fe 源和稀土离子掺杂源总质量的 2wt% ~ 20wt%;所述的分散剂为聚乙二醇、乙醇、水、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸铵、柠檬酸铵、聚乙烯醇中的一种或多种,分散剂加入量为 Li 源、Mn 源、Fe 源和稀土离子掺杂源总质量的 1wt% ~ 20wt%;

(2) 上述步骤 (1) 的浆料中加入交联剂、引发剂、催化剂,制备凝胶,所述交联剂为 N, N' 亚甲基双丙烯酰胺、明胶中的一种,其中交联剂的加入量为单体质量的 2wt% ~ 10wt%;所述引发剂为过硫酸铵、过氧化氢中的一种,引发剂的加入量为有机单体质量的 1wt% ~ 10wt%;所述催化剂为四乙基乙二胺,催化剂的量为单体的量的 1wt% ~ 5wt%;

(3) 将上述工艺步骤 (2) 的凝胶置于干燥箱中,在 60°C ~ 150°C 下进行干燥,得到干凝胶;

(4) 将步骤 (3) 的干凝胶置于微波炉中,低火、中火或高火处理 1 ~ 60 分钟,再置于马弗炉中,在富氧或空气气氛中于 500°C ~ 900°C 烧结 2-12 小时,即可得到本发明所述锂离子电池正极材料。

## 一种锂离子电池正极材料及其制备方法

### 技术领域：

[0001] 本发明涉及一种锂离子电池材料，特别是一种锂离子电池正极材料及其制备方法。

### 背景技术：

[0002] 目前商品化的锂离子电池正极材料的实际放电容量较低，不能满足电动汽车及混合动力电车的需求。锂锰氧化物正极材料因资源丰富、成本低而备受研究者的青睐，主要分为尖晶石型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、层状  $\text{LiMnO}_2$  和层状  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 。尖晶石型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  理论放电容量  $148\text{mAh/g}$ ，实际放电容量只有  $120\text{mAh/g}$  左右，同时由于循环稳定性差和高温容量衰减等缺点在一定程度上制约了其发展。层状结构的  $\text{LiMnO}_2$  理论放电容量为  $285\text{mAh/g}$ ，实际容量可达  $190\text{mAh/g}$ ，但是由于该材料难于合成，并在循环过程中因  $\text{Mn}^{3+}$  发生 Jahn-Teller 变形使材料结构向尖晶石型转变，导致电池容量衰减，使层状  $\text{LiMnO}_2$  的研究和应用曾一度停滞。层状  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ （也可以写成富锂材料  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ ）中 Mn 是 +4 价，不能继续被氧化， $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  材料曾被认为是非电化学活性的，而 +4 价的 Mn 不发生 Jahn-Teller 变形，所以该材料的层状结构非常稳定。近年来，研究者提出以  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  为稳定相的富锂复合层状正极材料  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ （其中  $\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$  等）（如文献 J. Mater. Chem., 2007, 17, 3112; Adv. Mater., 2001, 13, 943; J. Electrochem. Soc., 2002, 149, A778; J. Power Sources, 2003, 124, 533; J. Electrochem. Soc., 2005, 152, A1879; J. Power Sources, 2005, 146, 598; J. Power Sources, 2010, 195, 834; US2002/0064498A1），其具有结构稳定、比容量高的优点，而且锰资源丰富，价格低廉且环境友好，成为最有潜力的动力锂离子电池正极材料。

[0003] 但在实际的应用中，由于材料合成难，电导率较低，导致材料的循环寿命差，容量衰减快，倍率性能不好，首次充放电效率较低，低温性能差。因此，迫切寻找一种制备和改性富锂复合层状  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$  化合物的新方法，使其具有较好的可逆容量、循环性能和倍率充放电性能，并且合成制造工艺简单，成本低廉，批次稳定性好，以满足动力电池性能要求。

[0004] 目前，复合层状正极材料常用的制备方法主要有共沉淀法（如 US2009/0297947A1, US2002/0064498A1, CN100426569C, Journal of Power Sources. 2007, 174(2):565），溶胶-凝胶法（如 Journal of Power Sources. 2002, 112(2):634; J. Phys. Chem. C. 2009, 113:17936; Journal of Power Sources. 2010, 195(21):7391），高温固相法（如 Journal of The Electrochemical Society, 2005, 152(1):A171; Solid State Ionics, 1999, 117:257; Journal of Power Sources, 2006, 162:629），燃烧法（如 Solid State Ionics. 2005, 176(11-12):1035; Journal of Power Sources. 2004, 129(2):288; Journal of Power Sources. 2009, 189(1):248）等。在这些合成方法中，都存在各自的优缺点，比如固相反应工艺简单，但是能耗大，而且原料混合不均匀；其它的软化学法如共沉淀法，溶胶凝胶法可以使原料的混合达到原子级水平，但是反应过程要严格控制溶液的 pH

值、浓度、反应温度等条件,工艺非常复杂。燃烧法工艺相对简单,也可以保证原料的均匀混合,但由于反应过程中会放出大量气体,产物收集困难。综上所述,目前的软化学法都不适合工业化生产。

#### 发明内容:

[0005] 本发明的目的是提供一种比容量高,倍率性能和循环性能好和高低温性能兼容且工艺成本低的一种锂离子电池正极材料及其制备方法。本发明的技术方案是,一种锂离子电池正极材料,其特征在于:所述锂离子电池正极材料的分子结构式为  $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Fe}_c\text{M}_d\text{O}_2$ , 式中 M 为稀土元素 Sc、La、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 的一种或多种,而且  $1 \leq a \leq 1.5, 0 < b \leq 1, 0 < c \leq 1, 0 < d \leq 0.1$ , 且  $a+b+c+d = 2$ 。一种制备锂离子电池正极材料的方法,其特征在于有以下步骤:(1) 按照 1 ~ 1.5 : 0 ~ 1 : 0 ~ 1 : 0 ~ 0.1 的比例称取 Li 源、Mn 源、Fe 源、稀土离子掺杂源加入球磨罐中,再加入有机单体和分散剂球磨 12-48 小时混合成均匀的浆料,所述有机单体为丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、二甲基丙烯酰胺、丙烯酸中的一种,其中单体的加入量为 Li 源、Mn 源、Fe 源和稀土离子掺杂源总质量的 2wt% ~ 20wt%;所述的分散剂为聚乙二醇、乙醇、水、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸铵、柠檬酸铵、聚乙烯醇中的一种或多种,分散剂加入量为 Li 源、Mn 源、Fe 源和稀土离子掺杂源总质量的 1wt% ~ 20wt%;(2) 上述步骤 (1) 的浆料中加入交联剂、引发剂、催化剂,制备凝胶,所述交联剂为 N, N' 亚甲基双丙烯酰胺、明胶中的一种,其中交联剂的加入量为单体质量的 2wt% ~ 10wt%;所述引发剂为过硫酸铵、过氧化氢中的一种,引发剂的加入量为有机单体质量的 1wt% ~ 10wt%;所述催化剂为四乙基乙二胺,催化剂的量为单体的量的 1wt% ~ 5wt%;(3) 将上述工艺步骤 (2) 的凝胶置于干燥箱中,在 60°C ~ 150°C 下进行干燥,得到干凝胶;(4) 将步骤 (3) 的干凝胶置于微波炉中,低火、中火或高火处理 1 ~ 60 分钟,再置于马弗炉中,在富氧或空气气氛中于 500°C ~ 900°C 烧结 2-12 小时,即可得到本发明所述锂离子电池正极材料。本发明与现有技术比较具有比容量高,倍率性能和循环性能好,高低温性能兼容(-20°C ~ +50°C) 且工艺简单及成本低的显著优点。

#### 具体实施方式:

[0006] 本发明的实施方案是:

[0007] 本发明提供的正极材料的组成为:  $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Fe}_c\text{M}_d\text{O}_2$ , 其中 M 为稀土元素钪 Sc、镧 La、铈 Pr、铈 Nd、铈 Pm、钐 Sm、铕 Eu、钆 Gd、铽 Tb、镝 Dy、钬 Ho、铒 Er、铥 Tm、镱 Yb、镥 Lu 的一种或多种,而且  $1 \leq a \leq 1.5, 0 < b \leq 1, 0 < c \leq 1, 0 < d \leq 0.1$ , 且  $a+b+c+d = 2$ 。

[0008] 本发明的正极材料具有层状岩盐结构。

[0009] 本发明的制备方法包括以下步骤:

[0010] (1) 按照 1 ~ 1.5 : 0 ~ 1 : 0 ~ 1 : 0 ~ 0.1 的比例称取 Li 源、Mn 源、Fe 源、稀土离子掺杂源加入球磨罐中,再加入有机单体和分散剂。其中有机单体和分散剂加入量分别为 Li 源、Mn 源、Fe 源、稀土离子掺杂源质量的 2 ~ 20wt% 和 1 ~ 20wt%;

[0011] (2) 上述物料在球磨罐中球磨 12 ~ 48 小时混合成均匀的浆料;

[0012] (3) 在浆料中加入交联剂、引发剂、催化剂,制备凝胶。其中交联剂的加入量为单体质量的 2wt% ~ 10wt%, 引发剂的加入量为单体质量的 1wt% ~ 10wt%, 催化剂的加入量为

单体的质量的 1wt% ~ 5wt% ;

[0013] (4) 凝胶置于干燥箱中在 60℃ ~ 150℃ 干燥后, 置于微波炉中低火、中火或高火处理 1 ~ 60 分钟, 得到蓬松的前驱体, 再在富氧或空气气氛中 500 ~ 900℃ 烧结 2 ~ 12 小时, 即可得到目标产物。

[0014] 本发明的锂源为碳酸锂、氢氧化锂、硝酸锂、醋酸锂、氯化锂; 所述锰源为碳酸锰、醋酸锰、二氧化锰、硝酸锰、硫酸锰、草酸锰或氢氧化锰; 所述铁源为草酸铁、碳酸铁、硫酸铁、三氧化二铁、硝酸铁或氢氧化铁。

[0015] 本发明的离子掺杂源可以为稀土元素钪 Sc、镧 La、镨 Pr、钕 Nd、钷 Pm、钐 Sm、铕 Eu、钆 Gd、铽 Tb、镝 Dy、钬 Ho、铒 Er、铥 Tm、镱 Yb、镱 Lu 中的一种或多种, 其原料可以是氧化物、氢氧化物、氯化物、硝酸盐、碳酸盐、硫酸盐中的一种或多种。

[0016] 本发明的有机单体为丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、二甲基丙烯酰胺、丙烯酸中的一种。其中单体的加入量为 Li 源、Mn 源、Fe 源、稀土离子掺杂源总质量的 2wt% ~ 20wt%。

[0017] 本发明的交联剂为 N,N' 亚甲基双丙烯酰胺、明胶中的一种。其中交联剂的加入量为单体质量的 2wt% ~ 10wt%。

[0018] 本发明的分散剂为聚乙二醇、乙醇、水、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸铵、柠檬酸铵、聚乙烯醇中的一种或多种。分散剂的加入量为 Li 源、Mn 源、Fe 源、稀土离子掺杂源总质量的 1wt% ~ 20wt%

[0019] 本发明的引发剂为过硫酸铵、过氧化氢中的一种。引发剂的加入量为单体质量的 1wt% ~ 10wt%。

[0020] 本发明的催化剂为四乙基乙二胺。催化剂的加入量为单体质量的 1wt% ~ 5wt%。

[0021] 本发明的球磨容器为玛瑙球磨罐、聚氨酯球磨罐、不锈钢球磨罐、刚玉球磨罐中的一种。磨介为氧化铝球、氧化锆球、玛瑙球、不锈钢球中的一种。球磨时间为 12 ~ 48 小时。

[0022] 本发明的合成方法凝胶的干燥温度为 60℃ ~ 150℃, 干凝胶的微波处理条件为低火、中火或高火 1 ~ 60 分钟, 马弗炉中的烧结温度为 500℃ ~ 900℃, 保温时间为 2 ~ 12 小时。

[0023] 本发明的烧结气氛为空气或氧气。

[0024] 本发明的有益之处在于:

[0025] (1) 材料组成以廉价的锰、铁为主, 加以少量稀土元素掺杂, 不含钴和镍, 因此成本非常低, 且环境友好。

[0026] (2) 本发明所得的  $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Fe}_c\text{M}_d\text{O}_2$  材料属于层状岩盐结构, 材料颗粒由纳米粒子团聚成亚微米级球形或类球形结构, 既具备了纳米材料优良的电化学特性, 又具有亚微米级材料良好的电极加工性。

[0027] (3) 材料的放电比容量高, 倍率性能和循环稳定性好, 高低温性能兼容, 能够满足动力锂离子电池的性能要求。

[0028] (4) 材料的合成方法综合了固相反应和软化学法的优点, 采用原位聚合形成的高分子为模板剂, 利用其所形成的高分子网络对金属离子的络合锚固作用, 使原料的混合充分均匀, 同时限制材料的成核方式, 从而达到调控粒径的目的。煅烧过程中产生的气体有利于使材料颗粒形成多孔结构, 大量孔结构的存在更利于电解液的渗入, 可以从根本上提高材料的电性能。

[0029] 本发明的实施例：

[0030] 实施例 1：

[0031] 由  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LiCO}_3$  和  $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 $\text{Tb}_2(\text{CO}_3)_3$  制备  $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{0.58}\text{Fe}_{0.28}\text{Sm}_{0.01}\text{Tb}_{0.01}\text{O}_2$ 。

[0032] 按照产物化学计量比称量上述五种物料放入不锈钢球磨罐（不锈钢球）中，再加入物料总质量 2wt% 的丙烯酸、1wt% 的聚乙烯醇和适量去离子水，混合球磨 12 小时，取出浆料，边搅拌边加入单体质量 2wt% 的 N-N- 亚甲基二丙烯酰胺 (MBAM)，1wt% 的过氧化氢水溶液，1wt% 四甲基乙二胺 (TEMED)，继续搅拌至生成果冻状凝胶，放于 60℃ 干燥箱中烘干后，微波高火处理 1 分钟，氧气气氛下马弗炉中 600℃ 恒温 2 小时，随炉冷却至室温，得  $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{0.58}\text{Fe}_{0.28}\text{Sm}_{0.01}\text{Tb}_{0.01}\text{O}_2$  黑色粉末。所得产物为岩盐结构，具有较高的相纯度。颗粒为较规则的球形，粒径为 400nm 左右。

[0033] 称取 0.85g 按上述方法制备的  $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{0.58}\text{Fe}_{0.28}\text{Sm}_{0.01}\text{Tb}_{0.01}\text{O}_2$ ，加入 0.1g 乙炔黑，0.05g 溶于 N-N' 二甲基吡咯烷酮的聚偏二氟乙烯粘合剂，混合均匀形成浆料，均匀涂在铝箔上，在氩气气氛手套箱中，以金属锂片为对电极，celgard2400 为隔膜，1mol/L 的  $\text{LiPF}_6\text{-EC+DEC}$  (1 : 1) 为电解液，组装成 CR2016 型扣式电池，测试仪器为 LAND CT2001 型电池测试系统。在 2.0V-4.9V 电压范围，对电池进行充放电循环实验。电池在常温、0.5C，5C，10C 的放电倍率下，比容量分别为 260mAh/g<sup>-1</sup>，214mAh/g<sup>-1</sup>，180mAh/g<sup>-1</sup>。-20℃ 时放电容量为 207mAh/g<sup>-1</sup>，是常温放电容量的 80%，50℃ 时放电容量为 299mAh/g<sup>-1</sup>，是常温放电容量的 115%。不同温度、不同倍率下材料的容量保持率都在 81%~99% 之间。

[0034] 实施例 2：

[0035] 由  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NdCl}_3$ 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  制备  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.2}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_2$ 。

[0036] 按产物化学计量比称量上述四种物料放入玛瑙球磨罐（玛瑙球）中，再加入物料总质量 8wt% 的丙烯酰胺 (AM)、5wt% 的聚乙二醇 (PEG) 和适量去离子水，混合球磨 48 小时，取出浆料，边搅拌边加入单体质量 4wt% 的 N-N- 亚甲基二丙烯酰胺 (MBAM)，2wt% 的过硫酸铵溶液，2wt% 四甲基乙二胺 (TEMED)，继续搅拌至生成果冻状凝胶，放于 80℃ 干燥箱中烘干后，微波中火处理 40 分钟，空气气氛下马弗炉中 700℃ 恒温 12 小时，随炉冷却至室温，得  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.2}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_2$  黑色粉末。所得产物为岩盐型结构，具有较高的相纯度。颗粒为多孔类球形，粒径为 600nm 左右。按实施例 1 方法制备电池，测试其充放电性能。电池在常温下、0.5C、5C 和 10C 放电倍率下的比容量分别为 232mAh/g<sup>-1</sup>、201mAh/g<sup>-1</sup> 和 173mAh/g<sup>-1</sup>；-20℃ 时放电容量为 183mAh/g<sup>-1</sup>，是常温放电容量的 79%，50℃ 时放电容量为 255mAh/g<sup>-1</sup>，是常温放电容量的 110%；不同温度、不同倍率下材料的容量保持率在 80%~96% 之间。

[0037] 实施例 3：

[0038] 由  $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{La}(\text{OH})_3$ 、 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  制备  $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.39}\text{La}_{0.01}\text{O}_2$ 。按产物化学计量比称量上述四种物料放入聚氨酯球磨罐（氧化锆球）中，再加入物料总质量 15wt% 的甲基丙烯酰胺、10wt% 的乙醇，混合球磨 36 小时，取出浆料，边搅拌边加入单体质量 8wt% 的 N-N- 亚甲基二丙烯酰胺 (MBAM)，7wt% 的过硫酸铵溶液，4wt% 的四甲基乙二胺 (TEMED)，继续搅拌至生成果冻状凝胶，放于 100℃ 干燥箱中烘干后，微波低火处理 60 分钟，氧气气氛下马弗炉中 500℃ 恒温 5 小时，随炉冷却至室温，得  $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.39}\text{La}_{0.01}\text{O}_2$  黑色粉末。所得产物为岩盐型结构，具有较高的相纯度。颗粒为类球形，粒径为 300nm 左右。按实施例

1 方法制备电池,测试其充放电性能。电池在常温下、0.5C、5C 和 10C 放电倍率下的比容量分别为  $236\text{mAh/g}^{-1}$ 、 $200\text{mAh/g}^{-1}$  和  $180\text{mAh/g}^{-1}$ ;  $-20^{\circ}\text{C}$  时放电容量为  $189\text{mAh/g}^{-1}$ , 是常温放电容量的 80%,  $50^{\circ}\text{C}$  时放电容量为  $260\text{mAh/g}^{-1}$ , 是常温放电容量的 110%; 不同温度、不同倍率下材料的容量保持率在 80%~95% 之间。

[0039] 实施例 4:

[0040] 由  $\text{MnCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Er}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{LiNO}_3$  制备  $\text{Li}_{1.3}\text{Mn}_{0.46}\text{Fe}_{0.16}\text{Gd}_{0.01}\text{Yb}_{0.01}\text{Er}_{0.01}\text{Eu}_{0.01}\text{O}_2$ 。按产物化学计量比称量上述七种物料放入不锈钢球磨罐(不锈钢球)中,再加入物料总质量 20wt% 的丙烯酸、15wt% 的柠檬酸铵,混合球磨 24 小时,取出浆料,边搅拌边加入单体质量 10wt% 的 N-N- 亚甲基二丙烯酰胺 (MBAM), 10wt% 的过硫酸铵溶液, 5wt% 的四甲基乙二胺 (TEMED), 继续搅拌至生成果冻状凝胶, 放于  $120^{\circ}\text{C}$  干燥箱中烘干后, 微波高火处理 20 分钟, 空气气氛下马弗炉中  $900^{\circ}\text{C}$  恒温 6 小时, 随炉冷却至室温, 得  $\text{Li}_{1.3}\text{Mn}_{0.46}\text{Fe}_{0.16}\text{Gd}_{0.01}\text{Yb}_{0.01}\text{Er}_{0.01}\text{Eu}_{0.01}\text{O}_2$  黑色粉末。所得产物为岩盐型结构, 具有较高的相纯度。颗粒为多孔球形, 粒径为 700nm 左右。按实施例 1 方法制备电池, 测试其充放电性能。电池在常温下、0.5C、5C 和 10C 放电倍率下的比容量分别为  $210\text{mAh/g}^{-1}$ 、 $191\text{mAh/g}^{-1}$  和  $167\text{mAh/g}^{-1}$ ;  $-20^{\circ}\text{C}$  时放电容量为  $163\text{mAh/g}^{-1}$ , 是常温放电容量的 78%,  $50^{\circ}\text{C}$  时放电容量为  $225\text{mAh/g}^{-1}$ , 是常温放电容量的 107%; 不同温度、不同倍率下材料的容量保持率在 85%~95% 之间。

[0041] 实施例 5:

[0042] 由  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Lu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ho}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Tm}_2\text{O}_3$ 、和  $\text{LiNO}_3$  制备  $\text{Li}_{1.4}\text{Mn}_{0.45}\text{Fe}_{0.1}\text{Eu}_{0.01}\text{Dy}_{0.01}\text{Lu}_{0.01}\text{Ho}_{0.01}\text{Tm}_{0.01}\text{O}_2$ 。按产物化学计量比称量上述八种物料放入不锈钢球磨罐(不锈钢球)中,再加入物料总质量 10wt% 的丙烯酰胺 (AM)、20wt% 的聚甲基丙烯酸铵和适量去离子水,混合球磨 24 小时,取出浆料,边搅拌边加入单体质量 6wt% 的 N-N- 亚甲基二丙烯酰胺 (MBAM), 5wt% 的过硫酸铵溶液, 3wt% 四甲基乙二胺 (TEMED), 继续搅拌至生成果冻状凝胶, 放于  $150^{\circ}\text{C}$  干燥箱中烘干后, 微波低火处理 50 分钟, 空气气氛下马弗炉中  $800^{\circ}\text{C}$  恒温 8 小时, 随炉冷却至室温, 得  $\text{Li}_{1.4}\text{Mn}_{0.45}\text{Fe}_{0.1}\text{Eu}_{0.01}\text{Dy}_{0.01}\text{Lu}_{0.01}\text{Ho}_{0.01}\text{Tm}_{0.01}\text{O}_2$  黑色粉末。所得产物为岩盐型结构, 具有较高的相纯度。颗粒为多孔类球形, 粒径为 700nm 左右。按实施例 1 方法制备电池, 测试其充放电性能。电池在常温下、0.5C、5C 和 10C 放电倍率下的比容量分别为  $277\text{mAh/g}^{-1}$ 、 $254\text{mAh/g}^{-1}$  和  $221\text{mAh/g}^{-1}$ ;  $-20^{\circ}\text{C}$  时放电容量为  $227\text{mAh/g}^{-1}$ , 是常温放电容量的 82%,  $50^{\circ}\text{C}$  时放电容量为  $298\text{mAh/g}^{-1}$ , 是常温放电容量的 107%; 不同温度、不同倍率下材料的容量保持率在 80%~95% 之间。

[0043] 实施例 6:

[0044] 由  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Pm}_2(\text{SO}_4)_3$  和  $\text{LiCl}$  制备  $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_{0.32}\text{Fe}_{0.1}\text{Pr}_{0.03}\text{Pm}_{0.05}\text{O}_2$ 。按产物化学计量比称量上述五种物料放入聚氨酯球磨罐(氧化锆球)中,再加入物料总质量 8wt% 的二甲基丙烯酰胺、5wt% 的聚丙烯酸和适量去离子水,混合球磨 48 小时,取出浆料,边搅拌边加入单体质量 4wt% 的明胶, 2wt% 的过硫酸铵溶液, 2wt% 四甲基乙二胺 (TEMED), 继续搅拌至生成果冻状凝胶, 放于  $80^{\circ}\text{C}$  干燥箱中烘干后, 微波中火处理 30 分钟, 空气气氛下马弗炉中  $700^{\circ}\text{C}$  恒温 10 小时, 随炉冷却至室温, 得  $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_{0.32}\text{Fe}_{0.1}\text{Pr}_{0.03}\text{Pm}_{0.05}\text{O}_2$  黑色粉末。所得产物为岩盐型结构, 具有较高的相纯度。颗粒为多孔类球形, 粒径为 500nm 左右。按实施例 1 方法制备电池, 测试其充放电性能。电池在常温

下、0.5C、5C和10C放电倍率下的比容量分别为269mAh/g<sup>-1</sup>、244mAh/g<sup>-1</sup>和200mAh/g<sup>-1</sup>；-20℃时放电容量为218mAh/g<sup>-1</sup>，是常温放电容量的81%，50℃时放电容量为278mAh/g<sup>-1</sup>，是常温放电容量的104%；不同温度、不同倍率下材料的容量保持率在80%~96%之间。

[0045] 实施例7：

[0046] 由Mn(OH)<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O、Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和LiNO<sub>3</sub>制备Li<sub>1.25</sub>Mn<sub>0.39</sub>Fe<sub>0.3</sub>Sc<sub>0.06</sub>O<sub>2</sub>。将产物化学计量比称量上述四种物料放入刚玉球磨罐（氧化铝球）中，再加入物料总质量5wt%的丙烯酰胺（AM）、4wt%的聚乙二醇（PEG）和适量去离子水，混合球磨48小时，取出浆料，边搅拌边加入单体质量3wt%的N-N-亚甲基二丙烯酰胺（MBAM），2wt%的过硫酸铵溶液，1wt%的四甲基乙二胺（TEMED），继续搅拌至生成果冻状凝胶，放于80℃干燥箱中烘干后，微波中火处理30分钟，空气气氛下马弗炉中700℃恒温10小时，随炉冷却至室温，得Li<sub>1.25</sub>Mn<sub>0.39</sub>Fe<sub>0.3</sub>Sc<sub>0.06</sub>O<sub>2</sub>黑色粉末。所得产物为岩盐型结构，具有较高的相纯度。颗粒为多孔类球形，粒径为500nm左右。按实施例1方法制备电池，测试其充放电性能。电池在常温下、0.5C、5C和10C放电倍率下的比容量分别为289mAh/g<sup>-1</sup>、251mAh/g<sup>-1</sup>和230mAh/g<sup>-1</sup>；-20℃时放电容量为231mAh/g<sup>-1</sup>，是常温放电容量的80%，50℃时放电容量为299mAh/g<sup>-1</sup>，是常温放电容量的103%；不同温度、不同倍率下材料的容量保持率在82%~95%之间。