



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104425810 A

(43) 申请公布日 2015. 03. 18

(21) 申请号 201310382284. 0

(22) 申请日 2013. 08. 28

(71) 申请人 奇瑞汽车股份有限公司

地址 241006 安徽省芜湖市经济技术开发区
长春路 8 号

(72) 发明人 刘三兵 翟丽娟 朱广燕 海滨
刘云建 卢磊

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理
有限公司 11112

代理人 罗建民 邓伯英

(51) Int. Cl.

H01M 4/505(2010. 01)

H01M 4/525(2010. 01)

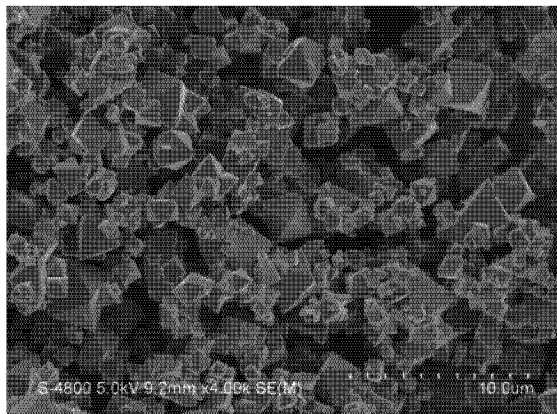
权利要求书2页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种改性的锂镍锰氧材料及其制备方法、锂离子
电池

(57) 摘要

本发明公开了一种改性的锂镍锰氧材料及其制备方法、锂离子电池,该改性的锂镍锰氧材料的分子式为 $\text{LiNi}_{0.5-x/2}\text{M}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{O}_{4-y}\text{F}_y$, 其中, $0.004 \leq x \leq 0.2, 0.002 \leq y \leq 0.1, \text{M}$ 为 Co、Al、Cr、Zr、Fe、Ti 中的一种。通过阴离子、阳离子的共掺杂有效地消除了 Mn^{3+} 离子的存在,可抑制姜泰勒效应的发生,并且使得锰的平均价态提高。氟的电负性比氧的大,吸引电子能力强,掺杂氟使 $\text{LiNi}_{0.43}\text{Ti}_{0.14}\text{Mn}_{1.43}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 材料结构更加稳定,且作为电极材料时可逆性增强,且改善了电极材料与电解液之间的界面特性,缓解了充放电过程中电解液对材料的溶解、侵蚀。



1. 一种改性的锂镍锰氧材料,其特征在于,该改性的锂镍锰氧材料的分子式为 $\text{LiNi}_{0.5-x/2}\text{M}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{O}_{4-y}\text{F}_y$,其中, $0.004 \leq x \leq 0.2$, $0.002 \leq y \leq 0.1$,M 为 Co、Al、Cr、Zr、Fe、Ti 中的一种。

2. 根据权利要求 1 所述的改性的锂镍锰氧材料,其特征在于,所述改性的锂镍锰氧材料的累计粒度分布百分数达到 50% 时所对应的粒径为 $7 \sim 20 \mu\text{m}$,比表面积为 $0.12 \sim 0.8 \text{m}^2/\text{g}$ 。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的改性的锂镍锰氧材料,其特征在于,所述的 $\text{LiNi}_{0.5-x/2}\text{M}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{O}_{4-y}\text{F}_y$ 材料为完整的尖晶石八面体结构。

4. 一种改性的锂镍锰氧材料的制备方法,其特在于,包括以下步骤:

按照物质的量比例 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{M}:\text{Mn}:\text{F}=(1.02 \sim 1.06) \times (1-y):(0.5-x/2):x:(1.5-x/2):y$ 分别称取锂的前驱体、镍的前驱体、M 的前驱体、锰的前驱体、氟化锂,将混合后得到的混合前驱体进行灼烧得到所述的改性的锂镍锰氧材料 $\text{LiNi}_{0.5-x/2}\text{M}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{O}_{4-y}\text{F}_y$,其中, $0.004 \leq x \leq 0.2$, $0.002 \leq y \leq 0.1$,M 为 Co、Al、Cr、Zr、Fe、Ti 中的一种。

5. 根据权利要求 4 所述的改性的锂镍锰氧材料的制备方法,其特征在于,

所述锂的前驱体为碳酸锂、氢氧化锂、醋酸锂、硝酸锂、氧化锂中的一种或几种;

所述镍的前驱体为硝酸镍、醋酸镍、氢氧化镍、碳酸镍、氯化镍、氧化镍、氧化亚镍中的一种或几种;

所述 M 的前驱体为氯化铝、硝酸铝、氧化铝、氢氧化铝、硝酸钴、氯化钴、氧化钴、氧化铬、氯化铬、硝酸铬、氢氧化铬、氧化铁、碳酸亚铁、氯化铁、硝酸铁、氢氧化铁、氧化钛、氯化钛、钛酸四丁酯、钛酸四异丙酯、氢氧化钛、氧化锆、氢氧化锆、硝酸锆、氯化锆中的一种;

所述锰的前驱体为硝酸锰、醋酸锰、碳酸锰、氢氧化锰、二氧化锰、四氧化三锰、氯化锰中的一种或几种。

6. 根据权利要求 4 所述的改性的锂镍锰氧材料的制备方法,其特征在于,所述混合的具体步骤包括:将所述锂的前驱体、所述镍的前驱体、所述 M 的前驱体、所述锰的前驱体、所述氟化锂通过球磨的方法混合。

7. 根据权利要求 6 所述的改性的锂镍锰氧材料的制备方法,其特征在于,所述混合的具体步骤还包括:将通过球磨的方法混合后得到的混合物再加入溶剂,其中,所述溶剂与所述混合物的量的比例为 $0.5 \sim 2 \text{ml/g}$,调制成交变浆糊状,干燥后得到所述混合前驱体。

8. 根据权利要求 4 所述的改性的锂镍锰氧材料的制备方法,其特征在于,所述灼烧的具体步骤为:

(1) 将所述混合前驱体以 $0.5 \sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速度加热到 $400 \sim 600^\circ\text{C}$,保温 $2 \sim 20 \text{h}$;

(2) 取出所述步骤(1)得到的材料,使得所述材料进行破碎,得到破碎后的材料的粒径为 $0.4 \sim 20 \mu\text{m}$;

(3) 将步骤(2)得到的材料以 $0.5 \sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速度加热到 $750 \sim 950^\circ\text{C}$,灼烧 $2 \sim 24 \text{h}$;

(4) 将步骤(3)得到的材料以 $0.5 \sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ 降温速度降至 $600 \sim 700^\circ\text{C}$,退火 $2 \sim 24 \text{h}$;降温至室温,得到所述的改性的锂镍锰氧材料 $\text{LiNi}_{0.5-x/2}\text{M}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{O}_{4-y}\text{F}_y$ 材料。

9. 一种锂离子电池,其特征在于,其正极包含有权利要求 1 ~ 3 任意一项所述的改性的

鋰鎳錳氧材料。

一种改性的锂镍锰氧材料及其制备方法、锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池技术领域,具体涉及一种改性的锂镍锰氧材料及其制备方法、锂离子电池。

背景技术

[0002] 随着石化燃料的日益枯竭,新能源技术被公认为当今高新技术,电池行业作为新能源领域的重要组成部分,已成为全球经济发展的热点。其中,锂离子电池由于具有能量密度高、电压平台高、使用寿命长、自放电小、无记忆效应、工作温度范围宽、对环境无污染等诸多优点,已得到广泛应用。就锂离子电池的组成来说,主要由正极、负极、隔膜、电解液、外壳及其它零部件构成,其中,正、负极材料为活性物质,通常负极材料为石墨,比容量为 320mAh/g ~ 370mAh/g,远大于正极材料的比容量,因此正极材料性能能否提升是锂离子电池性能提高的决定因素。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 充放电过程中主要存在 4.7V 的平台,对应 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 的氧化-还原过程,理论比容量为 146.7mAh/g,比 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 具有更高的能量密度,有希望作为动力电池得到应用,故成为当今锂离子电池研究的热点。

[0003] 但是,目前 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料的循环性能、倍率性能等并不能令人满意,制备过程中往往产生 Mn^{3+} 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ 等杂质,较难制备出化学计量比的产物,在电池循环过程中这些杂质会造成循环性能差。且 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 充放电过程中电压高,使得电极表面的电解液部分被氧化分解,这些都限制了其商业化应用。为了解决这个问题很多学者对其进行掺杂改性,但是 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料的性能改变较少,且存在掺杂量控制不准等问题,制备的材料性能不佳。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是针对现有技术中存在的上述不足,提供了一种改性的锂镍锰氧材料及其制备方法、锂离子电池,通过阴离子、阳离子的共掺杂有效地消除了 Mn^{3+} 离子的存在,可抑制姜泰勒效应的发生,并且使得锰的平均价态提高。

[0005] 解决本发明技术问题所采用的技术方案是提供一种改性的锂镍锰氧材料,该改性的锂镍锰氧材料的分子式为 $\text{LiNi}_{0.5-x/2}\text{M}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{O}_{4-y}\text{F}_y$,其中, $0.004 \leq x \leq 0.2$, $0.002 \leq y \leq 0.1$,M 为 Co、Al、Cr、Zr、Fe、Ti 中的一种。

[0006] 优选的是,所述改性的锂镍锰氧材料的累计粒度分布百分数达到 50% 时所对应的粒径为 7 ~ 20 μm ,比表面积为 0.12 ~ 0.8 m^2/g 。

[0007] 优选的是,所述的 $\text{LiNi}_{0.5-x/2}\text{M}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{O}_{4-y}\text{F}_y$ 材料为完整的尖晶石八面体结构。

[0008] 本发明还提供一种改性的锂镍锰氧材料的制备方法,包括以下步骤:

[0009] 按照物质的量比例 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{M}:\text{Mn}:\text{F}=(1.02 \sim 1.06) \times (1-y):(0.5-x/2):x:(1.5-x/2):y$ 分别称取锂的前驱体、镍的前驱体、M 的前驱体、锰的前驱体、氟化锂,将混合后得到的混合前驱体进行灼烧得到所述的改性的锂镍锰氧材料 $\text{LiNi}_{0.5-x/2}\text{M}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{O}_{4-y}\text{F}_y$,其中, $0.004 \leq x \leq 0.2$, $0.002 \leq y \leq 0.1$,M 为 Co、Al、Cr、Zr、Fe、Ti 中的一种。

[0010] 优选的是,所述锂的前驱体为碳酸锂、氢氧化锂、醋酸锂、硝酸锂、氧化锂中的一种或几种;

[0011] 所述镍的前驱体为硝酸镍、醋酸镍、氢氧化镍、碳酸镍、氯化镍、氧化镍、氧化亚镍中的一种或几种;

[0012] 所述 M 的前驱体为氯化铝、硝酸铝、氧化铝、氢氧化铝、硝酸钴、氯化钴、氧化钴、氧化铬、氯化铬、硝酸铬、氢氧化铬、氧化铁、碳酸亚铁、氯化铁、硝酸铁、氢氧化铁、氧化钛、氯化钛、钛酸四丁酯、钛酸四异丙酯、氢氧化钛、氧化锆、氢氧化锆、硝酸锆、氯化锆中的一种;

[0013] 所述锰的前驱体为硝酸锰、醋酸锰、碳酸锰、氢氧化锰、二氧化锰、四氧化三锰、氯化锰中的一种或几种。

[0014] 优选的是,所述混合的具体步骤包括:将所述锂的前驱体、所述镍的前驱体、所述 M 的前驱体、所述锰的前驱体、所述氟化锂通过球磨的方法混合。

[0015] 优选的是,所述混合的具体步骤还包括:将通过球磨的方法混合后得到的混合物再加入溶剂,其中,所述溶剂与所述混合物的量的比例为 0.5 ~ 2ml/g,调制成交变态浆糊状,干燥后得到所述混合前驱体材料。

[0016] 优选的是,所述灼烧的具体步骤为:

[0017] (1)将所述混合前驱体以 0.5 ~ 10°C/min 升温速度加热到 400 ~ 600°C,保温 2 ~ 20h;

[0018] (2)取出所述步骤(1)得到的材料,使得所述材料进行破碎,得到破碎后的材料的粒径为 0.4 ~ 20 μm;

[0019] (3)将步骤(2)得到的材料以 0.5 ~ 10°C/min 升温速度加热到 750 ~ 950°C,灼烧 2 ~ 24h;

[0020] (4)将步骤(3)得到的材料以 0.5 ~ 10°C/min 降温速度降至 600 ~ 700°C,退火 2 ~ 24h;降温至室温,得到所述的改性的锂镍锰氧材料 $\text{LiNi}_{0.5-x/2}\text{M}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{O}_{4-y}\text{F}_y$ 材料。

[0021] 本发明还提供一种锂离子电池,其正极包含有上述的改性的锂镍锰氧材料。

[0022] 将 $\text{LiNi}_{0.5-x/2}\text{M}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{O}_{4-y}\text{F}_y$ 材料作为电池正极材料,在充放电过程中,通过阴离子、阳离子的共掺杂有效地抑制 Jahn-Teller 效应的发生。氟的电负性比氧的大,吸引电子能力强,掺杂氟使 $\text{LiNi}_{0.5-x/2}\text{M}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{O}_{4-y}\text{F}_y$ 材料结构更加稳定, $\text{LiNi}_{0.5-x/2}\text{M}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{O}_{4-y}\text{F}_y$ 材料作为电极材料时可逆性增强,且改善了电极材料与电解液之间的界面特性,缓解了充放电过程中电解液对 $\text{LiNi}_{0.5-x/2}\text{M}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{O}_{4-y}\text{F}_y$ 材料的溶解、侵蚀。该材料的制备工艺简单,成本低,易于工业化生产。

附图说明

[0023] 图 1 本发明实施例 1 所制备的 $\text{LiNi}_{0.43}\text{Ti}_{0.14}\text{Mn}_{1.43}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 材料的扫描电镜照片;

[0024] 图 2 为现有技术中的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的扫描电镜照片;

[0025] 图 3 为本发明实施例 1 所制备的 $\text{LiNi}_{0.43}\text{Ti}_{0.14}\text{Mn}_{1.43}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 材料的首次充放电循环性能曲线;

[0026] 图 4 为本发明实施例 1 所制备的 $\text{LiNi}_{0.43}\text{Ti}_{0.14}\text{Mn}_{1.43}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 材料的放电循环性能曲线。

具体实施方式

[0027] 为使本领域技术人员更好地理解本发明的技术方案,下面结合附图和具体实施方式对本发明作进一步详细描述。

[0028] 实施例 1

[0029] 本实施例提供一种 Ti、F 掺杂改性的锂镍锰氧材料,该改性的锂镍锰氧材料的分子式为 $\text{LiNi}_{0.43}\text{Ti}_{0.14}\text{Mn}_{1.43}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$,该改性的锂镍锰氧材料的制备方法包括以下步骤:

[0030] (1) 按照物质的量比例 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Ti}:\text{Mn}:\text{F}=0.9975:0.43:0.14:1.43:0.05$ 分别称取碳酸锂和硝酸锂、醋酸镍、钛酸四丁酯、醋酸锰、氟化锂,加入行星式球磨机,以 350r/min 的转速球磨 6h,球磨混合均匀。加入一定量的乙醇,乙醇与上述混合物的量比例为 1 (mL/g),调制成流变态浆糊状,干燥,得到混合前驱体。采用该流变相法制备前驱体,比较容易精确控制阴离子氟离子和阳离子钛离子的掺杂度。

[0031] (2) 将上述前驱体以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速度加热到 500°C ,保温 6h,进行预处理;取出材料进行破碎,球磨混合均匀,得到粉体材料,该粉体材料的粒径范围为 $10\sim 18\mu\text{m}$;然后程序控温,在空气气氛下烧结,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速度加热到 800°C ,灼烧 2h;再 $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的降温速度降至 600°C ,退火 15h;最后自然降温至室温,即得到 $\text{LiNi}_{0.43}\text{Ti}_{0.14}\text{Mn}_{1.43}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 材料,比表面积为 $0.2\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0032] 如图 1 所示,该 $\text{LiNi}_{0.43}\text{Ti}_{0.14}\text{Mn}_{1.43}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 材料的扫描电镜的照片表明:此材料为完整的尖晶石八面体结构,颗粒大小均匀,粒径大小为 $1\sim 5\mu\text{m}$ 。 $\text{LiNi}_{0.43}\text{Ti}_{0.14}\text{Mn}_{1.43}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 材料的尖晶石八面体结构属于热力学稳定结构,充放电过程中具有三维快速脱嵌锂离子隧道,脱嵌锂时结构稳定,不会出现塌陷或相变,具有较好的循环稳定性、倍率性能。如图 2 所示,现有技术中的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的结构不完整,或者没有接近理想状态,颗粒大小不均匀,形貌不规则或者是多面体状态,因此其电化学性能远远没有本实施例中的 $\text{LiNi}_{0.43}\text{Ti}_{0.14}\text{Mn}_{1.43}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 材料的电化学性能优异。

[0033] 电池极片的制备方法:

[0034] 将 $\text{LiNi}_{0.43}\text{Ti}_{0.14}\text{Mn}_{1.43}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 材料、导电剂乙炔黑、粘结剂 PVDF (聚偏氟乙烯)按照质量比 8:1:1 混合均匀,用 NMP (1-甲基-2-吡咯烷酮)将此混合物调制成浆料,均匀涂覆于铝箔上,放入烘箱中,在 110°C 下烘干 3h,取出冲成极片,再在 85°C 下真空干燥 12 小时,进行压片,然后再在 85°C 下真空干燥 12 小时,制得实验电池用极片。以锂片为对电极,电解液为 1.2mol/L 的 LiPF_6 的 EC (乙基碳酸酯)+DMC (二甲基碳酸酯) (体积比 1:1)溶液,隔膜为 celgard2400 膜,在充满氩气气氛的手套箱内装配成 CR2025 型扣式电池。

[0035] 如图 3 所示,对该扣式电池进行充放电循环测试:充放电电压范围为 $3.5\sim 4.9\text{V}$,第 1~5 次充放电电流为 0.1C,第 6~10 次充放电电流为 0.2C,第 11~110 次充放电电流为 1C (1C=130mA/g)。充放电电流均为 0.1C 时,首次充放电比容量分别为 150.595mAh/g 、 128.182mAh/g ,库仑效率为 85.12%,另外在充放电过程中,在 4V 左右没有出现平台,而 4V 平台对应于 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的氧化-还原过程,说明在充放电过程中没有 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的氧化-还原过程,即通过阴离子氟离子、阳离子钛离子的共掺杂有效地消除了 Mn^{3+} 离子的存在,可抑制 Jahn-Teller 效应的发生,并且使得锰的平均价态提高。氟的电负性比氧的大,吸引电子能力强,掺杂氟使 $\text{LiNi}_{0.43}\text{Ti}_{0.14}\text{Mn}_{1.43}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 材料结构更加稳定, $\text{LiNi}_{0.43}\text{Ti}_{0.14}\text{Mn}_{1.43}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 材料作为电极材料时可逆性增强,且改善了电极材料与电解液之间的界面特性,缓解了充放

电过程中电解液对 $\text{LiNi}_{0.43}\text{Ti}_{0.14}\text{Mn}_{1.43}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 材料的溶解、侵蚀。该材料的制备工艺简单，成本低，易于工业化生产。

[0036] 如图4所示，在充放电电流均为1C的条件下，首次放电比容量为121.159mAh/g，循环100次比容量为118.015mAh/g，容量保持率为97.4%，该电池的循环稳定性较好。

[0037] 实施例2

[0038] 本实施例提供一种Cr、F掺杂改性的锂镍锰氧材料，该改性的锂镍锰氧材料的分子式为 $\text{LiNi}_{0.45}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_{3.98}\text{F}_{0.02}$ ，该改性的锂镍锰氧材料的制备方法包括以下步骤：

[0039] (1) 按照物质的量比例Li:Ni:Cr:Mn:F=0.9996:0.45:0.1:1.45:0.02分别称取醋酸锂、氧化镍和氯化镍、硝酸铬、氢氧化锰、氟化锂，加入行星式球磨机，以400r/min的转速球磨4h，球磨混合均匀。加入一定量的乙醇和蒸馏水，乙醇和蒸馏水与上述混合物的量比例为0.8(mL/g)，调制成交变态浆糊状，干燥，得到混合前驱体。

[0040] (2) 将上述前驱体以4°C/min升温速度加热到400°C，保温20h，进行预处理；取出材料进行破碎，球磨混合均匀，得到粉体材料，该粉体材料的粒径范围为15~20μm；然后程序控温，在空气气氛下烧结，以3°C/min升温速度加热到900°C，灼烧6h；再5°C/min的降温速度降至700°C，退火2h；最后自然降温至室温，即得到 $\text{LiNi}_{0.45}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_{3.98}\text{F}_{0.02}$ 材料，该材料的累计粒度分布百分数达到50%时所对应的粒径为7μm，比表面积为0.12m²/g。

[0041] 使用上述 $\text{LiNi}_{0.45}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_{3.98}\text{F}_{0.02}$ 材料作为正极材料进行锂离子电池组装，电池的组装和测试方法如同实施例1，在充放电电流均为1C的条件下，首次放电比容量为126.007mAh/g，循环100次后的比容量为120.463mAh/g，容量保持率为95.6%，该电池的循环稳定性较好。

[0042] 实施例3

[0043] 本实施例提供一种Co、F掺杂改性的锂镍锰氧材料，该改性的锂镍锰氧材料的分子式为 $\text{LiNi}_{0.498}\text{Co}_{0.004}\text{Mn}_{1.498}\text{O}_{3.9}\text{F}_{0.1}$ ，该改性的锂镍锰氧材料的制备方法包括以下步骤：

[0044] (1) 按照物质的量比例Li:Ni:Co:Mn:F=0.954:0.498:0.004:1.498:0.1分别称取氢氧化锂、硝酸镍、硝酸钴、氯化锰、氟化锂，加入行星式球磨机，以300r/min的转速球磨8h，球磨混合均匀。加入一定量的水，水与上述混合物的量比例为2(mL/g)，调制成交变态浆糊状，干燥，得到混合前驱体。

[0045] (2) 将上述前驱体以5°C/min升温速度加热到600°C，保温5h，进行预处理；取出材料进行破碎，球磨混合均匀，得到粉体材料，该粉体材料的粒径范围为0.4~1.0μm；然后程序控温，在空气气氛下烧结，以0.5°C/min升温速度加热到950°C，灼烧24h；再10°C/min的降温速度降至650°C，退火10h；最后自然降温至室温，即得到 $\text{LiNi}_{0.498}\text{Co}_{0.004}\text{Mn}_{1.498}\text{O}_{3.9}\text{F}_{0.1}$ 材料，该材料的累计粒度分布百分数达到50%时所对应的粒径为20μm，比表面积为0.8m²/g。

[0046] 使用上述 $\text{LiNi}_{0.498}\text{Co}_{0.004}\text{Mn}_{1.498}\text{O}_{3.9}\text{F}_{0.1}$ 材料作为正极材料进行锂离子电池组装，电池的组装和测试方法如同实施例1，在充放电电流均为1C的条件下，首次放电比容量为121.25mAh/g，循环100次后的比容量为114.218mAh/g，容量保持率为94.2%，该电池的循环稳定性较好。

[0047] 实施例4

[0048] 本实施例提供一种Al、F掺杂改性的锂镍锰氧材料，该改性的锂镍锰氧材料的分

子式为 $\text{LiNi}_{0.47}\text{Al}_{0.06}\text{Mn}_{1.47}\text{O}_{3.96}\text{F}_{0.04}$, 该改性的锂镍锰氧材料的制备方法包括以下步骤:

[0049] (1) 按照物质的量比例 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Al}:\text{Mn}:\text{F}=0.9984:0.47:0.06:1.47:0.04$ 分别称取硝酸锂、醋酸镍、氢氧化铝、醋酸锰和二氧化锰、氟化锂, 加入行星式球磨机, 以 350r/min 的转速球磨 6h, 球磨混合均匀。加入一定量的乙醇, 乙醇与上述混合物的量比例为 0.5(mL/g), 调制成流变态浆糊状, 干燥, 得到混合前驱体。

[0050] (2) 将上述前驱体以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速度加热到 400°C , 保温 9h, 进行预处理; 取出材料进行破碎, 球磨混合均匀, 得到粉体材料, 该粉体材料的粒径范围为 $5\sim 10\mu\text{m}$; 然后程序控温, 在空气气氛下烧结, 以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速度加热到 750°C , 灼烧 12h; 再 $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的降温速度降至 600°C , 退火 24h; 最后自然降温至室温, 即得到 $\text{LiNi}_{0.47}\text{Al}_{0.06}\text{Mn}_{1.47}\text{O}_{3.96}\text{F}_{0.04}$ 材料, 该材料的累计粒度分布百分数达到 50% 时所对应的粒径为 $10\mu\text{m}$, 比表面积为 $0.4\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0051] 使用上述 $\text{LiNi}_{0.47}\text{Al}_{0.06}\text{Mn}_{1.47}\text{O}_{3.96}\text{F}_{0.04}$ 材料作为正极材料进行锂离子电池组装, 电池的组装和测试方法如同实施例 1, 在充放电电流均为 1C 的条件下, 首次放电比容量为 114.162mAh/g, 循环 100 次后的比容量为 110.876mAh/g, 容量保持率为 97.1%, 该电池的循环稳定性较好。

[0052] 实施例 5

[0053] 本实施例提供一种 Zr、F 掺杂改性的锂镍锰氧材料, 该改性的锂镍锰氧材料的分子式为 $\text{LiNi}_{0.44}\text{Zr}_{0.12}\text{Mn}_{1.44}\text{O}_{3.97}\text{F}_{0.03}$, 该改性的锂镍锰氧材料的制备方法包括以下步骤:

[0054] (1) 按照物质的量比例 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Zr}:\text{Mn}:\text{F}=0.9991:0.44:0.12:1.44:0.03$ 分别称取碳酸锂、醋酸镍、硝酸锆、醋酸锰、氟化锂, 加入行星式球磨机, 以 600r/min 的转速球磨 3h, 球磨混合均匀。加入一定量的乙醇, 乙醇与上述混合物的量比例为 0.8 (mL/g), 调制成流变态浆糊状, 干燥, 得到混合前驱体。

[0055] (2) 将上述前驱体以 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速度加热到 550°C , 保温 2h, 进行预处理; 取出材料进行破碎, 球磨混合均匀, 得到粉体材料, 该粉体材料的粒径范围为 $4\sim 8\mu\text{m}$; 然后程序控温, 在空气气氛下烧结, 以 $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速度加热到 800°C , 灼烧 15h; 再 $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的降温速度降至 620°C , 退火 18h; 最后自然降温至室温, 即得到 $\text{LiNi}_{0.44}\text{Zr}_{0.12}\text{Mn}_{1.44}\text{O}_{3.97}\text{F}_{0.03}$ 材料, 该材料的累计粒度分布百分数达到 50% 时所对应的粒径为 $15\mu\text{m}$, 比表面积为 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0056] 使用上述 $\text{LiNi}_{0.44}\text{Zr}_{0.12}\text{Mn}_{1.44}\text{O}_{3.97}\text{F}_{0.03}$ 材料作为正极材料进行锂离子电池组装, 电池的组装和测试方法如同实施例 1, 在充放电电流均为 1C 的条件下, 首次放电比容量为 118.762mAh/g, 循环 100 次后的比容量为 109.974mAh/g, 容量保持率为 92.6%, 该电池的循环稳定性较好。

[0057] 实施例 6

[0058] 本实施例提供一种 Fe、F 掺杂改性的锂镍锰氧材料, 该改性的锂镍锰氧材料的分子式为 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_{3.998}\text{F}_{0.002}$, 该改性的锂镍锰氧材料的制备方法包括以下步骤:

[0059] (1) 按照物质的量比例 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Fe}:\text{Mn}:\text{F}=1.029:0.4:0.2:1.4:0.002$ 分别称取碳酸锂、醋酸镍、硝酸铁、醋酸锰、氟化锂, 加入行星式球磨机, 以 300r/min 的转速球磨 8h, 球磨混合均匀。加入一定量的乙醇, 乙醇与上述混合物的量比例为 1.2(mL/g), 调制成流变态浆糊状, 干燥, 得到混合前驱体。

[0060] (2) 将上述前驱体以 $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速度加热到 450°C , 保温 10h, 进行预处理; 取出材料进行破碎, 球磨混合均匀, 得到粉体材料, 该粉体材料的粒径范围为 $7\sim 12\mu\text{m}$; 然后程

序控温,在空气气氛下烧结,以 8°C/min 升温速度加热到 900°C,灼烧 10h;再 2°C/min 的降温速度降至 680°C,退火 20h;最后自然降温至室温,即得到 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_{3.998}\text{F}_{0.002}$ 材料,该材料的累计粒度分布百分数达到 50% 时所对应的粒径为 12 μm ,比表面积为 0.6 m^2/g 。

[0061] 使用上述 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_{3.998}\text{F}_{0.002}$ 材料作为正极材料进行锂离子电池组装,电池的组装和测试方法如同实施例 1,在充放电电流均为 1C 的条件下,首次放电比容量为 125.819mAh/g,循环 100 次后的比容量为 115.502mAh/g,容量保持率为 91.8%,该电池的循环稳定性较好。

[0062] 可以理解的是,以上实施方式仅仅是为了说明本发明的原理而采用的示例性实施方式,然而本发明并不局限于此。对于本领域内的普通技术人员而言,在不脱离本发明的精神和实质的情况下,可以做出各种变型和改进,这些变型和改进也视为本发明的保护范围。

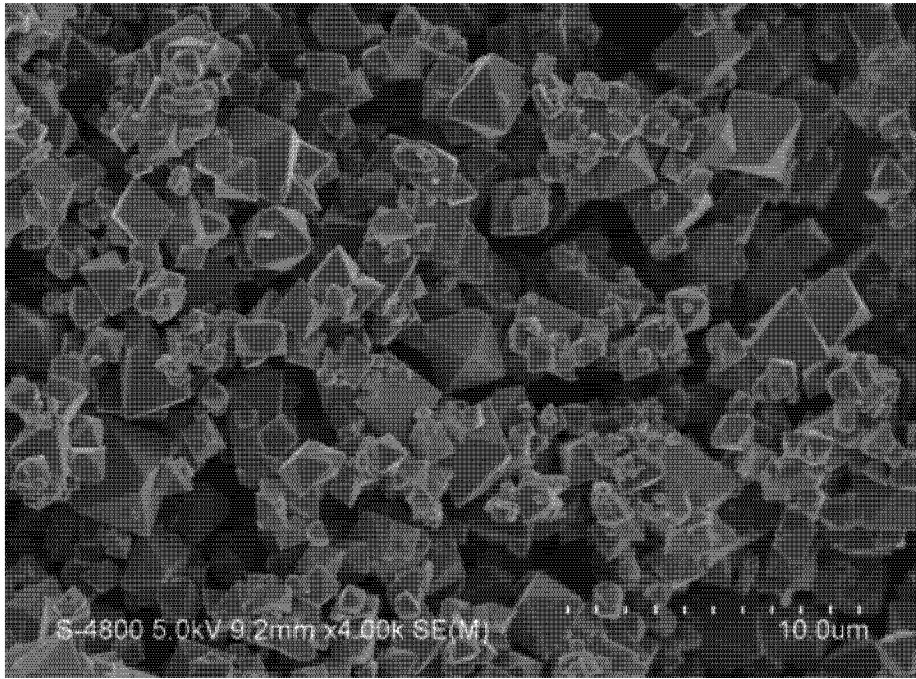


图 1

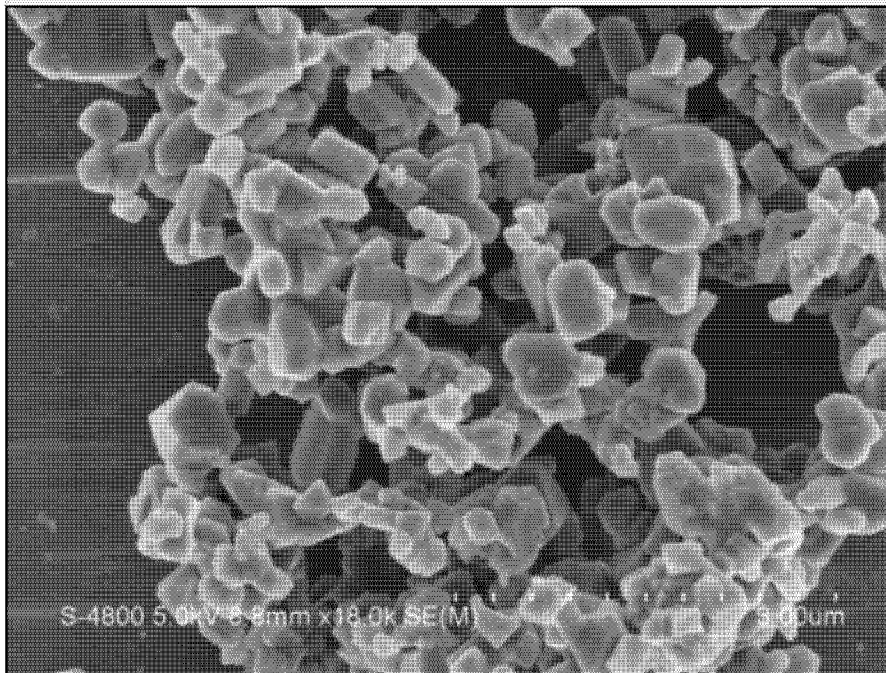


图 2

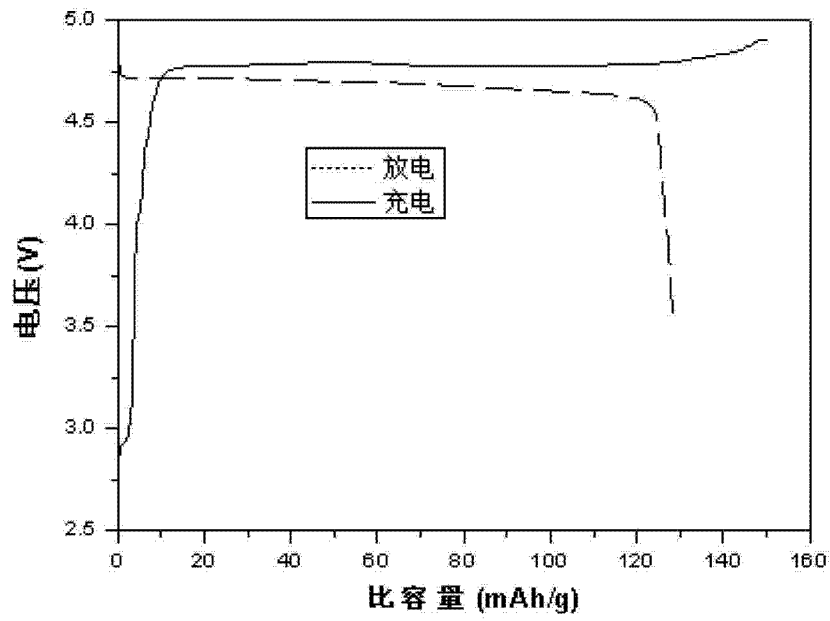


图 3

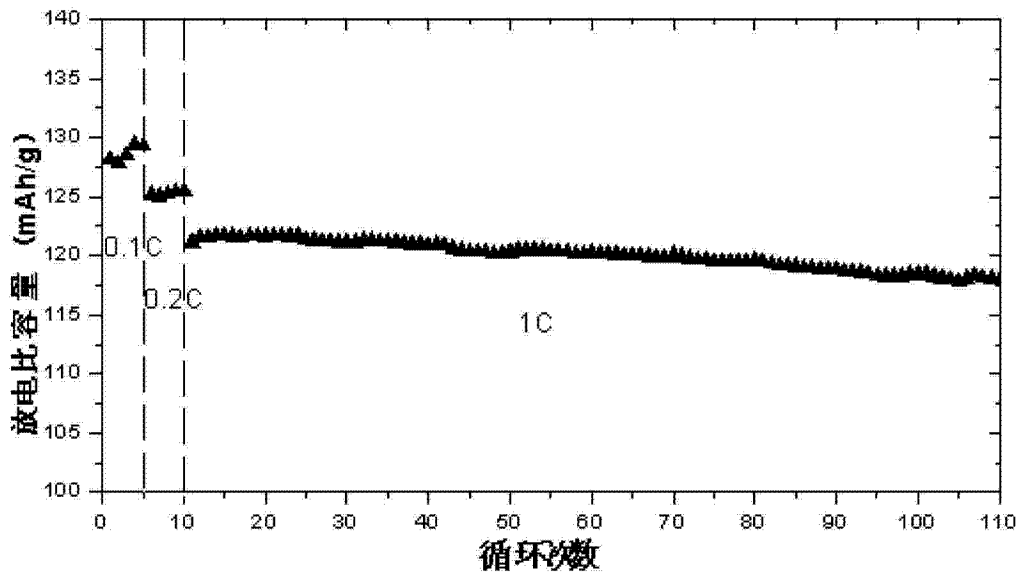


图 4