



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102583583 B

(45) 授权公告日 2016.06.29

(21) 申请号 201210063660.5

(22) 申请日 2012.03.12

(73) 专利权人 中国科学院福建物质结构研究所  
地址 350002 福建省福州市杨桥西路 155 号

(72) 发明人 李莉萍 罗冬 余创 关翔锋  
李广社

(51) Int. Cl.

C01G 51/04(2006.01)

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

(56) 对比文件

Zhe Li et al..Low temperature properties of the Li[Li0.2Co0.4Mn0.4]O2 cathode material for Li-ion batteries.《Electrochemistry Communications》.2011, 第 13 卷第 1016-1019 页.

Y. J. Wei et al..Electrochemical kinetics and cycling performance of nano

Li[Li0.23Co0.3Mn0.47]O2 cathode material for lithium ion batteries.《Electrochemistry Communications》.2009, 第 11 卷第 2008 - 2011 页.

审查员 魏静

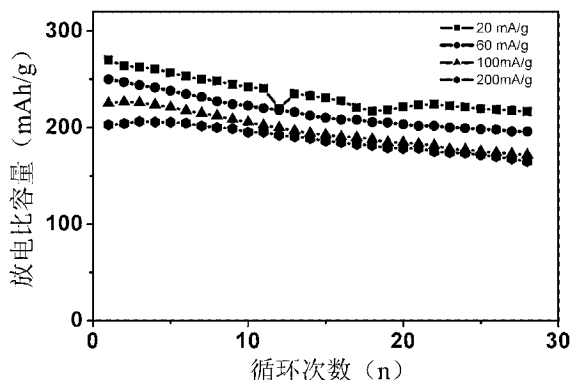
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种锂离子电池锰钴锂氧化物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锰钴锂氧化物正极材料及其制备方法。该正极材料的化学式可表示为:Li<sub>(3+x)/3</sub>Mn<sub>2x/3</sub>Co<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>,其中 0.1 ≤ x ≤ 0.9。该正极材料具有高比容量和高低温适用等优异的电化学性能。该制备方法的特征在于操作简单、生产成本低、合成周期短和可重复性高等;不引入杂质离子,使产品纯度大大提高;锂离子与过渡金属离子一起沉淀,各种离子混合更加均匀;该方法可广泛应用于锂离子电池氧化物正极材料的合成。



1. 一种锂离子电池锰钴锂氧化物正极材料的制备方法,包括下述步骤:

(1)首先称取锂盐、锰盐和钴盐,使金属离子Li:Mn:Co的比例为1.033:0.067:0.9~1.3:0.6:0.1,将称取的金属盐溶于无水乙醇,得到乙醇溶液;

(2)称取稍过量于化学计量比的草酸,并溶于无水乙醇中,并加入步骤(1)得到的乙醇溶液中,搅拌后抽滤并干燥,得到 $(\text{LiMnCo})_x\text{C}_2\text{O}_4$ 前驱体;

(3)将步骤(2)获得的 $(\text{LiMnCo})_x\text{C}_2\text{O}_4$ 前驱体进行热处理和冷却处理后,获得 $\text{Li}_{(3+x)}/_3\text{Mn}_{2x}/_3\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 正极材料粉末,其中 $0.1 \leq x \leq 0.9$ 。

2. 根据权利要求1所述的锂离子电池锰钴锂氧化物正极材料的制备方法,其特征在于:所述的锂盐为乙酸锂、硝酸锂、氯化锂中的一种或几种;所述的锰盐为乙酸锰、硝酸锰、氯化锰中的一种或几种;所述的钴盐为乙酸钴、硝酸钴、氯化钴中的一种或几种。

3. 根据权利要求1所述的锂离子电池锰钴锂氧化物正极材料的制备方法,其特征在于:所述的前驱体为锂离子与过渡金属离子的草酸盐共沉物,搅拌时间为0.5h~2h。

4. 根据权利要求1所述的锂离子电池锰钴锂氧化物正极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)中热处理温度为 $800^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ ,时间3~16h;冷却处理方式为室温下淬火、液氮中淬火、冰水混合物中淬火。

## 一种锂离子电池锰钴锂氧化物正极材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池领域中的一种锰钴锂氧化物正极材料及其制备方法,该正极材料的化学式可表示为: $\text{Li}_{(3+x)/3}\text{Mn}_{2x/3}\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ,其中 $0.1 \leq x \leq 0.9$ 。

### 背景技术

[0002] 由于锂离子电池具有高电压、高容量、循环寿命长、安全性能好、绿色环保等优点,已广泛应用于便携式电子设备、动力装置、航空航天、空间技术等领域。共沉淀法在锂离子电池过渡金属氧化物正极材料的合成上,具有极大的优势:(1)产品颗粒分散均匀,粒径大小分布均一;(2)工艺过程简单,易于控制,易于大规模生产;(3)对生产设备要求简单,生产成本低等。虽然传统的共沉淀法(以NaOH为沉淀剂)具有诸多优势,但是还是存在着很大的不足之处。比如:(1)先制备过渡金属氢氧化物前驱物,再与锂盐混合的工艺,不但使生产复杂化,而且不利于产品的均匀性;(2)为了形成过渡金属共沉物,不得不在气体保护的条件下加入沉淀剂,这样一来又使得生产复杂化,提高了生产成本,且不利于大规模生产;(3)过渡金属氢氧化物之间不同的过饱和度导致前驱体相组成波动,使共沉淀过程重复性差;(4)以NaOH为沉淀剂不可避免的引入了杂质离子—— $\text{Na}^+$ ,提高了产品的吸水性,使正极材料的电化学性能恶化。然而,本发明采用的方法,完美的解决的上述不足,进一步简化了生产工艺,提高了产品的性能。采用本发明方法制备的材料,产品性能优异,工艺过程简单,易于控制,重复性好,成本低,具有大规模工业化应用前景。

### 发明内容

[0003] 本发明的目的在于提供一种锂离子电池锰钴锂氧化物正极材料及其制备方法,该正极材料的化学式可表示为: $\text{Li}_{(3+x)/3}\text{Mn}_{2x/3}\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ,其中 $0.1 \leq x \leq 0.9$ 。

[0004] 本发明所提供的 $\text{Li}_{(3+x)/3}\text{Mn}_{2x/3}\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 正极材料作为锂离子电池的正极材料,不但室温时具有优良的电化学性能,而且高低温条件下也具有优良的电化学性能。

[0005] 本发明提供的 $\text{Li}_{(3+x)/3}\text{Mn}_{2x/3}\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 正极材料的制备方法包括以下步骤:

[0006] (1)首先称取锂盐、锰盐和钴盐,使金属离子Li:Mn:Co的比例为1.033:0.067:0.9~1.3:0.6:0.1,将称取的金属盐溶于无水乙醇,得到乙醇溶液;

[0007] (2)称取稍过量于化学计量比的草酸,并溶于无水乙醇中,并加入步骤(1)得到的乙醇溶液中,搅拌后抽滤并干燥,得到 $(\text{LiMnCo})_x\text{C}_2\text{O}_4$ 前驱体;

[0008] (3)将步骤(2)获得的 $(\text{LiMnCo})_x\text{C}_2\text{O}_4$ 前驱体进行热处理和冷却处理后,获得 $\text{Li}_{(3+x)/3}\text{Mn}_{2x/3}\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 正极材料粉末。

[0009] 上述步骤(1)中的锂盐为乙酸锂、硝酸锂、氯化锂中的一种或几种;锰盐为乙酸锰、硝酸锰、氯化锰中的一种或几种;钴盐为乙酸钴、硝酸钴、氯化钴中的一种或几种;

[0010] 步骤(2)所得的前驱体为锂离子与过渡金属离子的共沉物,搅拌时间为0.5h~2h;

[0011] 步骤(3)中热处理温度为 $800^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ ,时间3~16h;冷却处理方式为室温下淬火、液氮中淬火、冰水混合物中淬火。

[0012] 本发明采用共沉淀法制备 $\text{Li}_{(3+x)/3}\text{Mn}_{2x/3}\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 正极材料,以无水乙醇为溶剂,草酸为沉淀剂,使锂离子与过渡金属离子形成共沉物,解决了以往共沉淀法中锂离子未能与过渡金属离子形成共沉物的问题,大大提高了产品的分散均匀程度和均一性;本发明采用的方法没有引入杂质离子,很大程度上提高了产品的纯度,解决了杂质离子对材料性能造成危害的问题;此外,本发明采取的方法,极大的缩短了工艺步骤,节约了大量资源,有助于程序化生产,节约了生产成本。本发明采用的原料来源广泛,工艺工程简单,易于控制,重复性好,可以规模化合成。本发明采用的合成方法不局限于本发明公布的材料,还可以用于其他材料的合成,该方法具有广阔的应用前景。

### 附图说明

[0013] 图1为实施例1 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$ 正极材料粉体的X-射线衍射图谱。

[0014] 图2为实施例1 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$ 正极材料粉体的SEM图。

[0015] 图3为实施例1用 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$ 正极材料粉体作为正极在室温下 $20\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $60\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $100\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $200\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时的充放电曲线。

[0016] 图4为实施例1用 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$ 正极材料粉体作为正极在室温下 $20\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $60\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $100\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $200\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时的循环性能曲线。

### 具体实施方式

[0017] 本发明的主要实施过程是:

[0018] (1)首先称取一定量的锂盐、锰盐和钴盐,使金属离子Li:Mn:Co的比例为1.033:0.067:0.9~1.3:0.6:0.1,将称取的金属盐溶于无水乙醇,得到乙醇溶液;

[0019] (2)称取稍过量于化学计量比的草酸,并溶于无水乙醇中,并加入步骤(1)中得到的乙醇溶液中,搅拌一定时间后抽滤并干燥,得到 $(\text{LiMnCo})_x\text{C}_2\text{O}_4$ 前驱体;

[0020] (3)将步骤(2)获得的 $(\text{LiMnCo})_x\text{C}_2\text{O}_4$ 前驱体进行热处理并进行冷却处理后,获得 $\text{Li}_{(3+x)/3}\text{Mn}_{2x/3}\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 正极材料粉末。

[0021] 以下通过实例进一步阐明本发明的特点,但不局限于实施例。

[0022] 下述实施例中的实验方法,如无特别说明,均为常规方法。

[0023] 实施例1: $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$ 正极材料

[0024] 以乙酸锂,乙酸锰,乙酸钴及草酸为起始原料,将0.9804g乙酸锰、0.9964g乙酸钴、1.2855g乙酸锂溶于无水乙醇,得乙醇的金属盐溶液;再将比化学计量比过量20%的草酸2.1634g溶于无水乙醇;将草酸的乙醇溶液加入乙醇的金属盐溶液中,搅拌1h后抽滤并于 $100^\circ\text{C}$ 干燥3h后将其研磨成粉末装入坩埚;于箱式炉内以 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升温到 $900^\circ\text{C}$ 下加热12h,并于室温下退火,即可得到 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$ 粉体材料。粉体材料的XRD测试结果显示,合成的粉体具有层状岩盐结构(R3m),如图1所示。粉体材料的SEM测试结果显示,合成的粉体颗粒分布均匀,粒径大小为 $300\sim 500\text{nm}$ ,如图2所示。采用扣式电池进行测试,混合粉体、导电碳黑和粘结剂PVDF(聚偏氟乙烯)的质量比为8:1:1,金属锂片为对极, $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMC}$ (体积比1:1:1)为电解液,聚丙烯材料为隔膜,电池测试系统为NEWARE TC53,充放电电压窗口为 $2.0\sim 4.6\text{V}$ ,充放电电流密度分别选取 $20\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $60\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $100\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $200\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ ,该材料作为锂离子电池的正极时表现出良好的电化学性能。扣式

电池测试结果显示,(1)在 $20\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $60\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $100\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $200\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的充放电电流密度和 $28^\circ\text{C}$ 下首次放电比容量分别为 $270\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $250\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $238\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $202\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,如图3所示;经过28次充放电之后,它们的放电比容量分别为 $224\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $198\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $173\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $164\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,如图4所示。(2)在 $20\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $60\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $100\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $200\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的充放电电流密度和 $-10^\circ\text{C}$ 下首次放电比容量分别为 $189\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $162\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $141\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $123\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,经过28次充放电之后,它们的放电比容量分别为 $175\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $152\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $129\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $117\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。(3)在 $20\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $60\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $100\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $200\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的充放电电流密度和 $45.4^\circ\text{C}$ 下首次放电比容量分别为 $293\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $250\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $248\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $211\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ;经过28次充放电之后,它们的放电比容量分别为 $235\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $198\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $199\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $159\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

[0025] 实施例2: $\text{Li}_{1.033}\text{Mn}_{0.067}\text{Co}_{0.9}\text{O}_2$ 正极材料

[0026] 以乙酸锂,乙酸锰,乙酸钴及草酸为起始原料,将 $0.3270\text{g}$ 乙酸锰、 $4.4836\text{g}$ 乙酸钴、 $2.5305\text{g}$ 乙酸锂溶于无水乙醇,得乙醇的金属盐溶液;再将比化学计量比过量20%的草酸 $4.8021\text{g}$ 溶于无水乙醇;将草酸的乙醇溶液加入乙醇的金属盐溶液中,搅拌1h后抽滤并于 $100^\circ\text{C}$ 干燥3h后将其研磨成粉末装入坩埚;于箱式炉内以 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升温到 $900^\circ\text{C}$ 下加热12h,并于室温下退火,即可得到 $\text{Li}_{1.033}\text{Mn}_{0.067}\text{Co}_{0.9}\text{O}_2$ 粉体材料。粉体材料的XRD测试结果显示,合成的粉体具有层状岩盐结构(R3m)。粉体材料的SEM测试结果显示,合成的粉体颗粒分布均匀,粒径大小为 $300\sim 500\text{nm}$ 。采用扣式电池进行测试,混合粉体、导电碳黑和粘结剂PVDF(聚偏氟乙烯)的质量比为 $8:1:1$ ,金属锂片为对极, $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMC}$ (体积比 $1:1:1$ )为电解液,聚丙烯材料为隔膜,电池测试系统为NEWARE TC53,充放电电压窗口为 $2.0\sim 4.6\text{V}$ ,充放电电流密度分别选取 $20\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $60\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $100\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $200\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ,该材料作为锂离子电池的正极时表现出良好的电化学性能。扣式电池测试结果显示,(1)在 $20\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $60\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $100\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $200\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的充放电电流密度和 $28^\circ\text{C}$ 下首次放电比容量分别为 $205\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $185\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $166\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $143\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ;经过28次充放电之后,它们的放电比容量分别为 $186\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $162\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $149\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $131\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。(2)在 $20\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $60\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $100\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $200\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的充放电电流密度和 $-10^\circ\text{C}$ 下首次放电比容量分别为 $173\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $155\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $136\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $121\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,经过28次充放电之后,它们的放电比容量分别为 $165\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $146\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $127\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $114\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。(3)在 $20\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $60\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $100\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $200\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的充放电电流密度和 $45.4^\circ\text{C}$ 下首次放电比容量分别为 $236\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $212\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $196\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $178\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ;经过28次充放电之后,它们的放电比容量分别为 $204\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $188\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $172\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $152\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

[0027] 实施例3: $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ 正极材料

[0028] 以乙酸锂,乙酸锰,乙酸钴及草酸为起始原料,将 $0.9804\text{g}$ 乙酸锰、 $3.4873\text{g}$ 乙酸钴、 $2.4689\text{g}$ 乙酸锂溶于无水乙醇,得乙醇的金属盐溶液;再将比化学计量比过量20%的草酸 $6.3842\text{g}$ 溶于无水乙醇;将草酸的乙醇溶液加入乙醇的金属盐溶液中,搅拌1h后抽滤并于 $100^\circ\text{C}$ 干燥3h后将其研磨成粉末装入坩埚;于箱式炉内以 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升温到 $900^\circ\text{C}$ 下加热12h,并于室温下退火,即可得到 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ 粉体材料。粉体材料的XRD测试结果显示,合成的粉体具有层状岩盐结构(R3m)。粉体材料的SEM测试结果显示,合成的粉体颗粒分布均匀,粒径大小为 $300\sim 500\text{nm}$ 。采用扣式电池进行测试,混合粉体、导电碳黑和粘结剂

PVDF(聚偏氟乙烯)的质量比为8:1:1,金属锂片为对极,  $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMC}$ (体积比1:1:1)为电解液,聚丙烯材料为隔膜,电池测试系统为NEWARE TC53,充放电电压窗口为2.0~4.6V,充放电电流密度分别选取  $20\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $60\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $100\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $200\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ,该材料作为锂离子电池的正极时表现出良好的电化学性能。扣式电池测试结果显示,(1)在  $20\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $60\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $100\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $200\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的充放电电流密度和  $28^\circ\text{C}$ 下首次放电比容量分别为  $219\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $206\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $187\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $168\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ;经过28次充放电之后,它们的放电比容量分别为  $188\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $177\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $164\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $147\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。(2)在  $20\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $60\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $100\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $200\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的充放电电流密度和  $-10^\circ\text{C}$ 下首次放电比容量分别为  $176\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $159\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $142\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $118\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,经过28次充放电之后,它们的放电比容量分别为  $168\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $149\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $131\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $112\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。(3)在  $20\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $60\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $100\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $200\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的充放电电流密度和  $45.4^\circ\text{C}$ 下首次放电比容量分别为  $240\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $226\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $201\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $186\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ;经过28次充放电之后,它们的放电比容量分别为  $206\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $194\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $176\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $165\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

[0029] 实施例4:  $\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.55}\text{O}_2$ 正极材料

[0030] 以乙酸锂,乙酸锰,乙酸钴及草酸为起始原料,将1.4705g乙酸锰、2.7400g乙酸钴、2.5811g乙酸锂溶于无水乙醇,得乙醇的金属盐溶液;再将比化学计量比过量20%的草酸6.3993g溶于无水乙醇;将草酸的乙醇溶液加入乙醇的金属盐溶液中,搅拌1h后抽滤并于  $100^\circ\text{C}$ 干燥3h后将其研磨成粉末装入坩埚;于箱式炉内以  $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升温到  $900^\circ\text{C}$ 下加热12h,并于室温下退火,即可得到  $\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.55}\text{O}_2$ 粉体材料。粉体材料的XRD测试结果显示,合成的粉体具有层状岩盐结构(R3m)。粉体材料的SEM测试结果显示,合成的粉体颗粒分布均匀,粒径大小为300~500nm。采用扣式电池进行测试,混合粉体、导电碳黑和粘结剂PVDF(聚偏氟乙烯)的质量比为8:1:1,金属锂片为对极,  $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMC}$ (体积比1:1:1)为电解液,聚丙烯材料为隔膜,电池测试系统为NEWARE TC53,充放电电压窗口为2.0~4.6V,充放电电流密度分别选取  $20\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $60\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $100\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $200\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ,该材料作为锂离子电池的正极时表现出良好的电化学性能。扣式电池测试结果显示,(1)在  $20\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $60\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $100\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $200\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的充放电电流密度和  $28^\circ\text{C}$ 下首次放电比容量分别为  $248\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $229\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $206\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $188\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ;经过28次充放电之后,它们的放电比容量分别为  $215\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $198\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $181\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $165\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。(2)在  $20\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $60\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $100\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $200\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的充放电电流密度和  $-10^\circ\text{C}$ 下首次放电比容量分别为  $170\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $153\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $139\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $119\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,经过28次充放电之后,它们的放电比容量分别为  $162\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $143\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $128\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $108\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。(3)在  $20\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $60\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $100\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $200\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的充放电电流密度和  $45.4^\circ\text{C}$ 下首次放电比容量分别为  $268\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $244\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $217\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $191\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ;经过28次充放电之后,它们的放电比容量分别为  $235\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $212\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $193\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $170\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

[0031] 实施例5:  $\text{Li}_{1.3}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料

[0032] 以乙酸锂,乙酸锰,乙酸钴及草酸为起始原料,将2.9411g乙酸锰、0.4982g乙酸钴、2.7851g乙酸锂溶于无水乙醇,得乙醇的金属盐溶液;再将比化学计量比过量20%的草酸4.1830g溶于无水乙醇;将草酸的乙醇溶液加入乙醇的金属盐溶液中,搅拌1h后抽滤并于  $100^\circ\text{C}$ 干燥3h后将其研磨成粉末装入坩埚;于箱式炉内以  $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升温到  $900^\circ\text{C}$

下加热12h,并于室温下退火,即可得到 $\text{Li}_{1.3}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 粉体材料。粉体材料的XRD测试结果显示,合成的粉体具有层状岩盐结构(R3m)。粉体材料的SEM测试结果显示,合成的粉体颗粒分布均匀,粒径大小为300~500nm。采用扣式电池进行测试,混合粉体、导电碳黑和粘结剂PVDF(聚偏氟乙烯)的质量比为8:1:1,金属锂片为对极, $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMC}$ (体积比1:1:1)为电解液,聚丙烯材料为隔膜,电池测试系统为NEWARE TC53,充放电电压窗口为2.0~4.6V,充放电电流密度分别选取 $20\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $60\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $100\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $200\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ ,该材料作为锂离子电池的正极时表现出良好的电化学性能。扣式电池测试结果显示,(1)在 $20\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $60\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $100\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $200\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的充放电电流密度和 $28^\circ\text{C}$ 下首次放电比容量分别为 $192\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $173\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $155\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $129\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ;经过28次充放电之后,它们的放电比容量分别为 $164\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $148\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $140\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $117\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。(2)在 $20\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $60\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $100\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $200\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的充放电电流密度和 $-10^\circ\text{C}$ 下首次放电比容量分别为 $121\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $107\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $96\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $83\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,经过28次充放电之后,它们的放电比容量分别为 $113\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $99\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $86\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $79\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。(3)在 $20\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $60\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $100\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $200\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的充放电电流密度和 $45.4^\circ\text{C}$ 下首次放电比容量分别为 $208\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $185\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $174\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $153\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ;经过28次充放电之后,它们的放电比容量分别为 $181\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $166\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $154\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $137\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

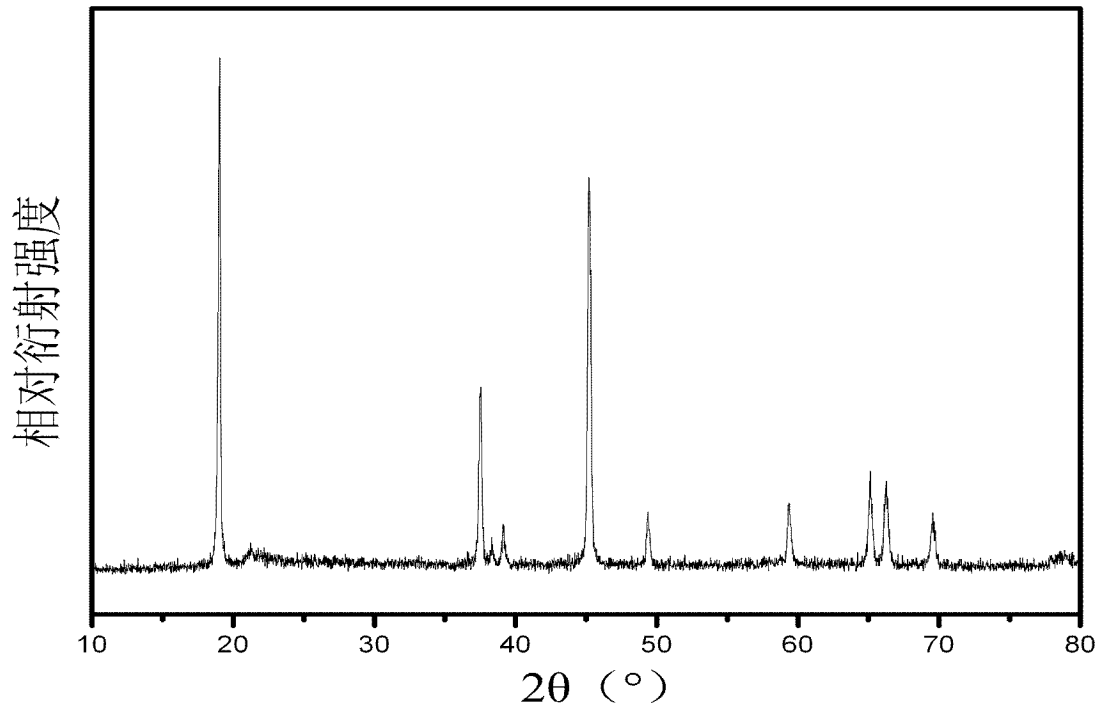


图1

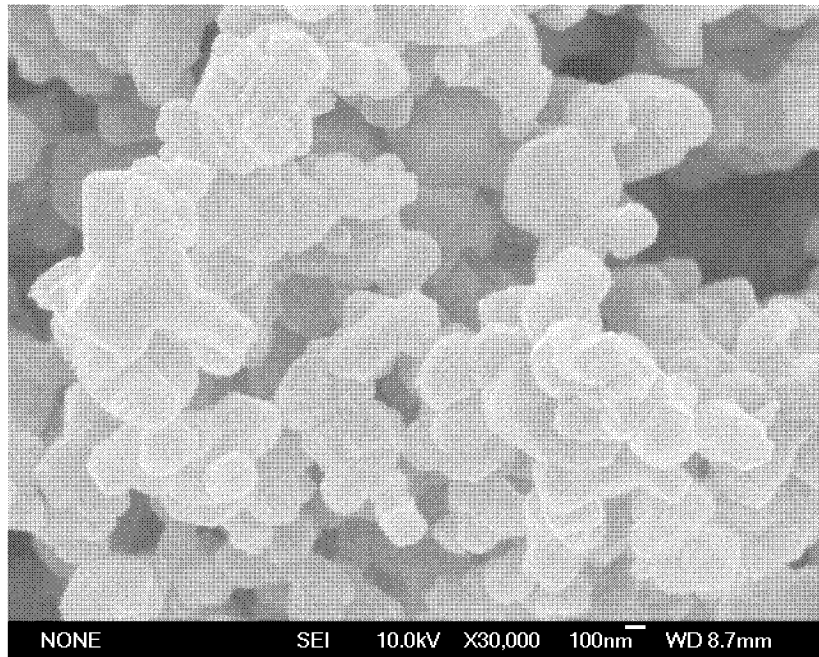


图2



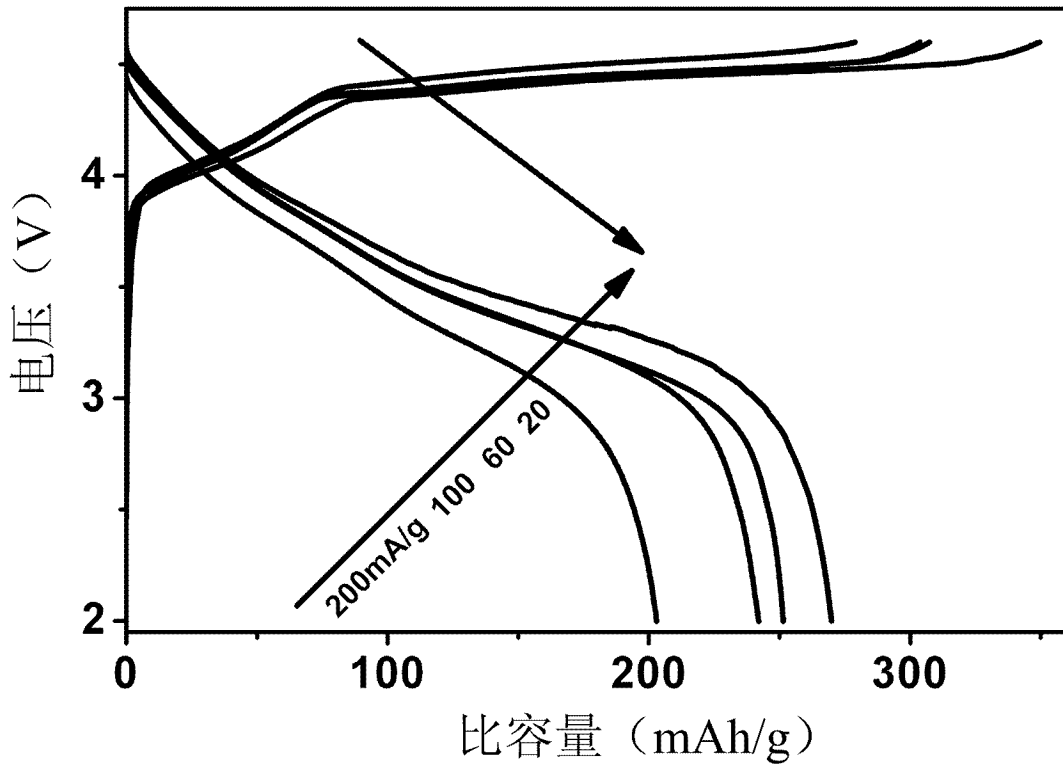


图3

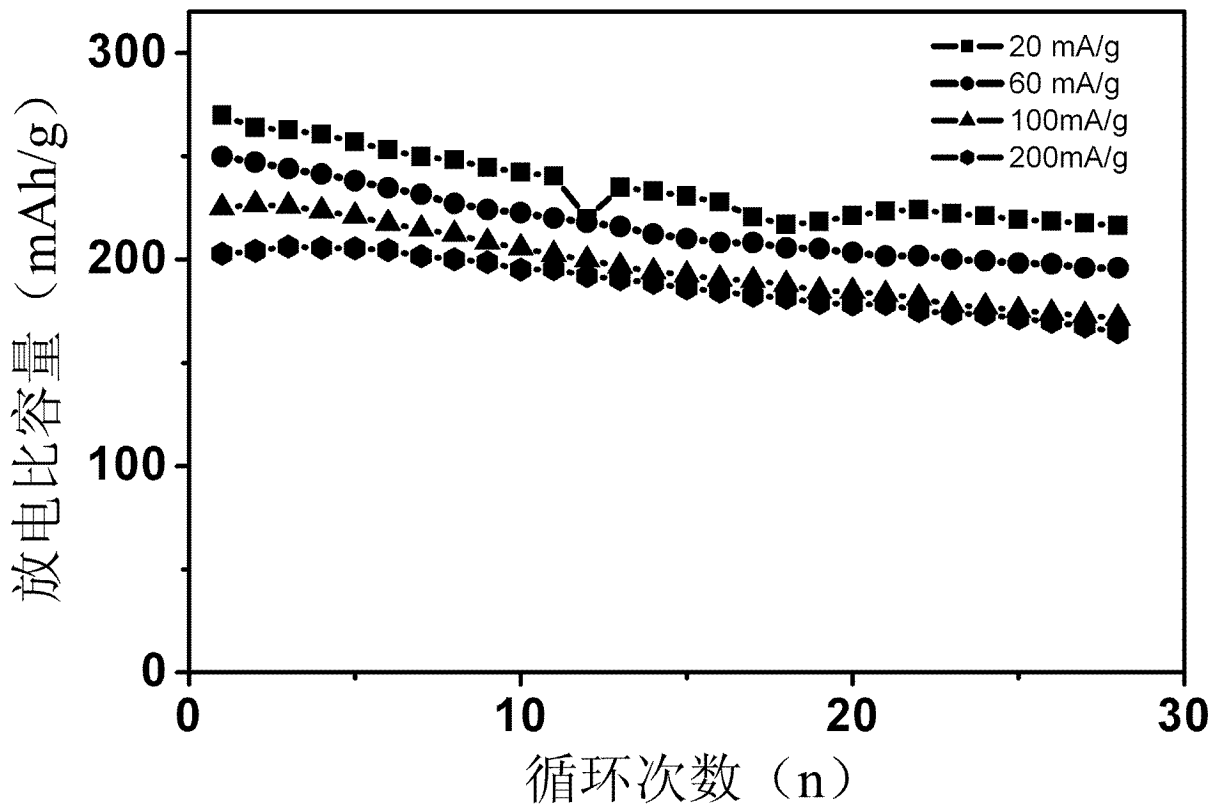


图4