



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102683669 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 30

(21) 申请号 201110428134. X

CN 102282701 A, 2011. 12. 14,

(22) 申请日 2011. 12. 19

审查员 曹鹏

(73) 专利权人 中国科学院宁波材料技术与工程研究所

地址 315201 浙江省宁波市镇海区庄市大道519号

(72) 发明人 刘兆平 夏永高 赛喜雅勒图

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 逯长明

(51) Int. Cl.

H01M 4/505(2010. 01)

(56) 对比文件

CN 101152963 A, 2008. 04. 02,

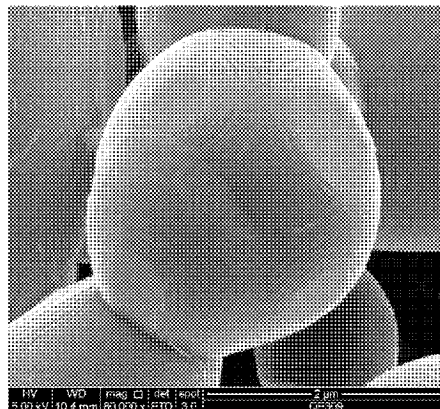
权利要求书1页 说明书10页 附图4页

(54) 发明名称

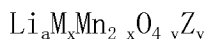
锂离子电池正极材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种锂离子电池正极材料,具有 $Li_aM_xMn_{2-x}O_4Z_y$ 的原子比组成,该锂离子电池正极材料的一次粒子具有类球形形貌,表面由2~120个多层晶体位错棱台构成。本发明还提供一种锂离子电池正极材料的制备方法,通过对所述锰酸锂前驱体采用多次改变焙烧温度的焙烧处理的方式,退火、冷却研磨后得到锂离子电池正极材料。本发明通过在焙烧过程中多次改变焙烧温度,使制备的锂离子电池正极材料具有位错结构,提高了离子和电子从材料内部到外部的迁移速率,从而提高了锰酸锂材料的倍率性能。由于该正极材料具有类球形形貌,减小了锰酸锂材料的比表面积,锰元素不易发生溶解,从而该锂离子电池正极材料具有良好的高温循环性能。



1. 一种锂离子电池正极材料,具有式(I)所示的原子比组成:



式(I);

其中, $0.8 \leq a \leq 1.2$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0.1$;

M为Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、Sn、La、Ce、Nd、Hf、Ta、W、Pt、Au、Ru和Pb中的一种或几种;

Z为F、Cl、Br、I和Se中的一种或几种;

所述锂离子电池正极材料的一次粒子具有类球形形貌,表面由2~120个多层晶体位错棱台构成,所述锂离子电池正极材料的一次粒子具有4~120个晶面。

2. 根据权利要求1所述的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一次粒子的粒径为 $0.2 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ 。

3. 一种权利要求1所述的锂离子电池正极材料的制备方法,包括以下步骤:

将锰源化合物、锂源化合物、M源化合物和Z源化合物混合均匀后预处理,冷却研磨后得到锰酸锂前驱体,M为Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、Sn、La、Ce、Nd、Hf、Ta、W、Pt、Au、Ru和Pb中的一种或几种,Z为F、Cl、Br、I和Se中的一种或几种;

将所述锰酸锂前驱体进行焙烧处理,冷却研磨后得到固体粉末,所述焙烧处理的方式为在焙烧过程中多次改变焙烧温度;

将所述固体粉末进行退火处理,冷却研磨后得到锂离子电池正极材料;

所述预处理的温度为 $300^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$,所述预处理的时间为1h~10h;

所述焙烧处理的温度为 $750^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$,所述焙烧处理的时间为1h~48h;

所述焙烧处理的方式为在焙烧过程中3~12次改变焙烧温度;

所述退火处理的温度为 $400^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$,所述退火处理的时间为1h~12h;

所述锰源化合物、锂源化合物、M源化合物和Z源化合物的摩尔比为 $(2-x):a:x:y$,其中, $0.8 \leq a \leq 1.2$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0.1$ 。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述锰源化合物为碳酸锰、硝酸锰、硫化锰、草酸锰、二氧化锰、三氧化二锰和四氧化三锰中的一种或几种。

5. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述锂源化合物为氢氧化锂、碳酸锂、硝酸锂、草酸锂、氯化锂和氟化锂中的一种或几种。

6. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述得到锰酸锂前驱体的混合方法包括机械混合法、喷雾干燥法、液相混合后烘干研磨法或冷冻干燥法。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述机械混合法为固相球磨法。

锂离子电池正极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池技术领域,更具体地说,涉及一种锂离子电池正极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池作为一种新型的储能系统,具有安全性好、电压和比能量高、充放电寿命长等优点,广泛用于手机、笔记本电脑等数码产品以及电动工具、电动自行车和电动汽车等动力产品的储能装置。尖晶石锰酸锂材料是一种具有三维锂离子通道的锂离子电池正极材料,具有价格低、电位高、环境友好、安全性高等优点,适合应用在电动工具和电动车的储能电池领域。目前的研究结果表明,锰酸锂材料的高温循环性能差是制约其在动力储能装置方面大规模应用的主要因素,同时,具有优异的倍率性能是锰酸锂材料在动力储能装置方面大规模应用的必要条件。

[0003] 影响锰酸锂材料高温循环性能的主要原因包括:(1) 锰酸锂材料中 Mn^{2+} 的溶解导致材料结构改变,降低材料的电化学活性;(2) Jahn-Teller 效应;(3) 锰酸锂材料中 Mn^{4+} 的高氧化性导致电解液发生分解。减小锰酸锂材料的比表面积是改善锂离子电池高温循环性能的重要手段之一,低的比表面积可以减少锰酸锂材料与电解液的接触,从而减少锰的溶解,提高锂离子电池的高温循环性能。现有技术对锰酸锂材料及其制备方法进行了广泛的报道,例如,公开号为 CN101764223A 的中国专利文献报道了一种掺杂型球形锰酸锂及其制备方法,该方法将水溶性锰盐与高锰酸盐或过硫酸盐在液相条件下反应,生成球形二氧化锰;再用球形二氧化锰与锂盐和掺杂剂混合反应得到掺杂型球形锰酸锂。该方法在液相条件下以高锰酸盐或过硫酸盐为原料,不符合环保的要求也不利于大规模工业化生产;同时,该方法报道的掺杂型球形锰酸锂并未涉及如何改善锰酸锂材料的倍率性能方面的内容。

[0004] 相关研究人员发现,在锰离子所占据的晶格位置导入其他金属离子取代锰离子的方法,可以减小锰酸锂材料的晶格常数,抑制锰酸锂材料在循环过程的晶体结构应变,提高锰酸锂材料的循环性能,并且上述其他金属离子的掺杂也有利于电子在材料内部的迁移,从而提高锰酸锂材料的倍率性能。另一方面,在氧离子所占据的晶格位置导入其他非金属离子取代氧离子的方法,可以减少锰酸锂材料在高温烧结过程中氧原子的缺失,有利于高温烧结后冷却过程中取得可逆放出的氧,达到提高循环性能的效果。公开号为 CN102050496A 的中国专利文献报道了一种高温循环锰酸锂的制备方法,该方法在锰酸锂材料中掺杂了 Zn、Mg、Al、Cr、Nd 和 Ce 等金属元素的一种或多种以提高锰酸锂材料的高温循环性能。另外,公开号为 CN102054985A 的中国专利文献报道了一种锰酸锂材料及其制备方法,该方法在锰酸锂材料中同时掺杂了取代锰离子的金属离子和取代氧离子的非金属离子,并在锰酸锂材料表面形成包覆层,以提高锰酸锂材料的循环性能。但是,上述报道的锰酸锂材料的制备方法均未对锰酸锂材料的表面形貌进行控制,因此该锰酸锂材料的高温循环性能和倍率性能有待进一步提高。

发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明要解决的技术问题在于提供一种锂离子电池正极材料及其制备方法,该锂离子电池正极材料的高温循环性能和倍率性能良好。

[0006] 为了解决以上技术问题,本发明提供一种锂离子电池正极材料,具有式(I)所示的原子比组成:

[0007] $\text{Li}_a\text{M}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-y}\text{Z}_y$

[0008] 式(I);

[0009] 其中, $0.8 \leq a \leq 1.2, 0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 0.1$;

[0010] M 为 Li、Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、Sn、La、Ce、Nd、Hf、Ta、W、Pt、Au、Ru 和 Pb 中的一种或几种;

[0011] Z 为 F、Cl、Br、I 和 Se 中的一种或几种;

[0012] 所述锂离子电池正极材料的一次粒子具有类球形形貌,表面由 2 ~ 120 个多层晶体位错棱台构成,所述锂离子电池正极材料的一次粒子具有 4 ~ 120 个晶面。

[0013] 优选的,所述锂离子电池正极材料的一次粒子的粒径为 $0.2 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ 。

[0014] 相应的,本发明还提供一种锂离子电池正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0015] 将锰源化合物、锂源化合物、M 源化合物和 Z 源化合物混合均匀后预处理,冷却研磨后得到锰酸锂前驱体, M 为 Li、Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、Sn、La、Ce、Nd、Hf、Ta、W、Pt、Au、Ru 和 Pb 中的一种或几种, Z 为 F、Cl、Br、I 和 Se 中的一种或几种;

[0016] 将所述锰酸锂前驱体进行焙烧处理,冷却研磨后得到固体粉末,所述焙烧处理的方式为在焙烧过程中多次改变焙烧温度;

[0017] 将所述固体粉末进行退火处理,冷却研磨后得到锂离子电池正极材料。

[0018] 优选的,所述锰源化合物为碳酸锰、硝酸锰、硫化锰、草酸锰、二氧化锰、三氧化二锰和四氧化三锰中的一种或几种。

[0019] 优选的,所述锂源化合物为氢氧化锂、碳酸锂、硝酸锂、草酸锂、氯化锂和氟化锂中的一种或几种。

[0020] 优选的,所述得到锰酸锂前驱体的混合方法包括固相球磨法、机械混合法、喷雾干燥法、液相混合后烘干研磨法或冷冻干燥法。

[0021] 优选的,所述预处理的温度为 $300^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$,所述预处理的时间为 1h ~ 10h。

[0022] 优选的,所述焙烧处理的温度为 $750^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$,所述焙烧处理的时间为 1h ~ 48h。

[0023] 优选的,所述焙烧处理的方式为在焙烧过程中 2 ~ 12 次改变焙烧温度。

[0024] 优选的,所述退火处理的温度为 $400^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$,所述退火处理的时间为 1h ~ 12h。

[0025] 本发明提供一种锂离子电池正极材料,具有 $\text{Li}_a\text{M}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-y}\text{Z}_y$ 的原子比组成,该锂离子电池正极材料的一次粒子具有类球形形貌,表面由 2 ~ 120 个多层晶体位错棱台构成,所述锂离子电池正极材料的一次粒子具有 4 ~ 120 个晶面。与现有技术相比,由于本发明提供的锂离子电池正极材料具有类球形形貌,减小了锰酸锂材料的比表面积,因此与电解液的接触面积较小,材料中的锰元素不易发生溶解,从而该锂离子电池正极材料具有良好的高温循环性能。另一方面,本发明提供的正极材料颗粒表面由多层晶体位错棱台构成,在材

料表面萌生了表面晶体位错,增加了材料表面晶体空穴的数量,提高了离子和电子从材料内部到外部的迁移速率,从而提高了锰酸锂材料的倍率性能。

[0026] 本发明还提供一种锂离子电池正极材料的制备方法,将锰源化合物、锂源化合物、M源化合物和Z源化合物混合均匀后预处理,冷却研磨后得到锰酸锂前驱体;将所述锰酸锂前驱体进行焙烧处理,冷却研磨后得到固体粉末,所述焙烧处理的方式为在焙烧过程中多次改变焙烧温度;将所述固体粉末进行退火处理,冷却研磨后得到锂离子电池正极材料。与现有技术相比,本发明通过在焙烧过程中多次改变焙烧温度,使制备的锂离子电池正极材料具有位错结构,增加了材料表面晶体空穴的数量,提高了离子和电子从材料内部到外部的迁移速率,从而提高了锰酸锂材料的倍率性能。同时,由于本发明制备的锂离子电池正极材料具有类球形形貌,减小了锰酸锂材料的比表面积,从而与电解液的接触面积较小,材料中的锰元素不易发生溶解,因此,该方法制备的锂离子电池正极材料具有良好的高温循环性能。

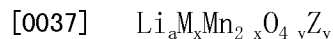
附图说明

- [0027] 图1为本发明实施例1制备的锰酸锂材料的X射线衍射图谱;
 [0028] 图2为本发明实施例1制备的锰酸锂材料的扫描电镜照片;
 [0029] 图3为本发明实施例2制备的锰酸锂材料的扫描电镜照片;
 [0030] 图4为本发明实施例3制备的锰酸锂材料的扫描电镜照片;
 [0031] 图5为本发明实施例4制备的锰酸锂材料的扫描电镜照片;
 [0032] 图6为本发明比较例1制备的锰酸锂材料的扫描电镜照片;
 [0033] 图7为本发明实施例1及比较例1制备的锂离子电池的高温循环比较曲线;
 [0034] 图8为本发明实施例1及比较例1提供的锂离子电池的倍率性能比较曲线。

具体实施方式

[0035] 下面对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0036] 本发明公开了一种锂离子电池正极材料,具有式(I)所示的原子比组成:



[0038] 式(I);

[0039] 其中, $0.8 \leq a \leq 1.2$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0.1$;

[0040] M为Li、Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、Sn、La、Ce、Nd、Hf、Ta、W、Pt、Au、Ru和Pb中的一种或几种;

[0041] Z为F、Cl、Br、I和Se中的一种或几种;

[0042] 所述锂离子电池正极材料的一次粒子具有类球形形貌,表面由2~120个多层晶体位错棱台构成,所述锂离子电池正极材料的一次粒子具有4~120个晶面。

[0043] 按照本发明,所述锂离子电池正极材料具有式(I)所示的原子比组成,其中:a满足以下条件: $0.9 \leq a \leq 1.1$;x优选满足以下条件: $0.01 \leq x \leq 0.5$;y满足以下条件:

$0.01 \leq y \leq 0.05$ 。M 作为掺杂金属元素,优选为上述元素中的一种或几种,更优选为 Mg、Al、Ti、V、Cr、Zr、Co、Ni、Ce 或 Ag;Z 优选为 F、Br 或 Se。

[0044] 所述正极材料的一次粒子的粒径优选为 $0.2 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$,更优选为 $2 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$,最优选为 $3 \mu\text{m} \sim 6 \mu\text{m}$ 。本发明所述锂离子电池正极材料为改性锰酸锂材料,其具有立方尖晶石 (FD-3m) 结构。

[0045] 本发明中,所述正极材料的一次粒子具有类球形形貌,表面没有明确的棱和尖锐的顶点,其颗粒表面由 2 ~ 120 个多层晶体位错棱台的结构构成,该锂离子电池正极材料的一次粒子具有 4 ~ 120 个晶面。优选的,晶面数量为 4 ~ 60 个,位错棱台数量为 2 ~ 60 个;更优选的,晶面数量为 8 ~ 28 个,位错棱台数量为 8 ~ 28 个。

[0046] 从上述方案可以看出,本发明提供的正极材料的一次颗粒具有类球形形貌,表面没有明确的棱和尖锐的顶点,而且一次粒子较大,减小了正极材料的比表面,该正极材料与电解液的接触面积很小,材料中的锰元素不易发生溶解,从而具有良好的高温循环性能。另外,本发明提供的正极材料具有较小的晶胞参数,能够提高锰酸锂在循环过程中的晶体结构稳定性,同时其他金属离子的掺杂也有利于电子在材料内部的迁移,提高锰酸锂材料的倍率性能。

[0047] 另一方面,本发明提供的正极材料颗粒表面由若干个多层晶体位错棱台的结构构成,在材料表面萌生了表面晶体位错,增加了材料表面晶体空穴的数量,提高了离子和电子从材料内部到外部的迁移速率,从而提高了锰酸锂材料的倍率性能。

[0048] 相应的,本发明还提供一种锂离子电池正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0049] 将锰源化合物、锂源化合物、M 源化合物和 Z 源化合物混合均匀后预处理,冷却研磨后得到锰酸锂前驱体,M 为 Li、Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、Sn、La、Ce、Nd、Hf、Ta、W、Pt、Au、Ru 和 Pb 中的一种或几种;Z 为 F、Cl、Br、I 和 Se 中的一种或几种;

[0050] 将所述锰酸锂前驱体进行焙烧处理,冷却研磨后得到固体粉末,所述焙烧处理的方式为在焙烧过程中多次改变焙烧温度;

[0051] 将所述固体粉末进行退火处理,冷却研磨后得到锂离子电池正极材料。

[0052] 本发明首先将锰源化合物、锂源化合物、M 源化合物和 Z 源化合物混合均匀后预处理,冷却研磨后得到锰酸锂前驱体;然后将锰酸锂前驱体多次焙烧,冷却研磨后得到固体粉末;再将得到的固体粉末进行退火处理,冷却研磨后得到本发明所述的锰酸锂材料。

[0053] 按照本发明,所述锰源化合物优选为碳酸锰、硝酸锰、硫化锰、草酸锰、二氧化锰、三氧化二锰和四氧化三锰中的一种或几种,更优选为碳酸锰、二氧化锰或四氧化三锰。所述锂源化合物优选为氢氧化锂、碳酸锂、硝酸锂、草酸锂、氯化锂和氟化锂中的一种或几种,更优选为氢氧化锂和碳酸锂。M 优选为 Mg、Al、Ti、V、Cr、Zr、Co、Ni、Ce 或 Ag。具体的,所述 M 源化合物为 Li 源化合物、Mg 源化合物、Al 源化合物、Ca 源化合物、Sc 源化合物、Ti 源化合物、V 源化合物、Cr 源化合物、Mn 源化合物、Fe 源化合物、Co 源化合物、Ni 源化合物、Cu 源化合物、Zn 源化合物、Ga 源化合物、Ge 源化合物、Zr 源化合物、Nb 源化合物、Mo 源化合物、Ag 源化合物、Sn 源化合物、La 源化合物、Ce 源化合物、Nd 源化合物、Hf 源化合物、Ta 源化合物、W 源化合物、Pt 源化合物、Au 源化合物、Ru 源化合物和 Pb 源化合物中的一种或几种,更优选为 Mg 源化合物、Al 源化合物、Ti 源化合物、V 源化合物、Cr 源化合物、Zr 源化合物、

Co 源化合物、Ni 源化合物、Ce 源化合物或 Ag 源化合物。

[0054] 本发明中,所述 Z 优选为 F、Br 或 Se。具体的,所述 Z 源化合物为 F 源化合物、Cl 源化合物、Br 源化合物、I 源化合物和 Se 源化合物中的一种或几种,更优选为 F 源化合物、Br 源化合物或 Se 源化合物。

[0055] 在锰酸锂前驱体的制备过程中,所述得到锰酸锂前驱体的混合方法包括固相球磨法、机械混合法、喷雾干燥法、液相混合后烘干研磨法或冷冻干燥法。所述预处理的温度优选为 300℃~800℃,更优选为 400℃~700℃;所述预处理的时间优选为 1h~10h,更优选为 3h~8h。

[0056] 在对所述锰酸锂前驱体进行焙烧处理的过程中,所述焙烧处理的方式为在焙烧过程中多次改变焙烧温度,更优选为改变 2~12 次焙烧温度,更优选为改变 3~12 次焙烧温度,最优选为改变 3~6 次焙烧温度。所述焙烧处理的温度优选为 750℃~1200℃,更优选为 750℃~1100℃;所述焙烧处理的时间优选为 1h~48h,优选为 4h~48h,更优选为 8h~40h。

[0057] 本发明通过焙烧过程中多次改变焙烧温度,使制备的锂离子电池正极材料具有位错结构,增加了材料表面晶体空穴的数量,提高了离子和电子从材料内部到外部的迁移速率,从而提高了锰酸锂材料的倍率性能。同时,由于本发明制备的锂离子电池正极材料具有类球形形貌,减小了锰酸锂材料的比表面积,从而该正极材料与电解液的接触面积很小,材料中的锰元素不易发生溶解,该正极材料具有良好的高温循环性能。

[0058] 最后,本发明对所述固体粉末进行退火处理,所述退火处理的温度优选为 400℃~800℃,更优选为 500℃~700℃;所述退火处理的时间优选为 1h~12h,更优选为 3h~10h。

[0059] 本发明制备得到的锰酸锂材料具有立方尖晶石 (FD-3m) 的晶体结构和具有较小的晶胞参数,能够提高锰酸锂在循环过程中的晶体结构稳定性。同时,所述的锰酸锂材料的一次粒子为类球形形貌,表面没有明确的棱和尖锐的顶点,所以材料与电解液的接触面积较小,材料中的锰元素不易发生溶解,具有良好的高温循环性能,并且其他金属离子的掺杂也有利于电子在材料内部的迁移,提高锰酸锂材料的倍率性能。本发明制备的正极材料的一次粒子具有类球形形貌,表面没有明确的棱和尖锐的顶点,其颗粒表面由 2~120 个多层晶体位错棱台的结构构成,该锂离子电池正极材料的一次粒子具有 4~120 个晶面。优选的,晶面数量为 4~60 个,位错棱台数量为 2~60 个;更优选的,晶面数量为 8~28 个,位错棱台数量为 8~28 个。通过在正极材料表面萌生晶体位错,增加了材料表面晶体空穴的数量,提高了离子和电子从材料内部到外部的迁移速率,从而提高了锰酸锂材料的倍率性能。

[0060] 得到锂离子电池正极材料后,对所述正极材料进行 X 射线衍射分析,结果证明其具有标准的尖晶石 (FD-3M) 立方结构,且无杂质相,说明其可用作锂离子电池正极材料。

[0061] 得到锂离子电池正极材料后,对其进行电镜观察,结果表明,采用本发明提供的方法制备得到的锂离子电池正极材料的一次粒子具有类球形形貌,表面没有明确的棱和尖锐的顶点,其颗粒表面由若干个多层晶体位错棱台的结构构成,可观察的晶面数量大于 4 个小于 120 个,可观察的位错棱台数量大于 2 个小于 120 个。

[0062] 将所述正极、电解质和负极按照本领域熟知的方法进行组装,即可得到锂离子电池。

[0063] 得到锂离子电池后,采用高温测试仪对其进行高温循环性能测试,结果表明,本发明提供的锂离子电池在 60℃温度下具有良好的高温循环性能。

[0064] 为了进一步说明本发明的技术方案,下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明权利要求的限制。

[0065] 实施例 1 ~ 10

[0066] 按照表 1 所示的原料、用量及条件,按照以下步骤制备锰酸锂前驱体:

[0067] 将锰源化合物、锂源化合物、M 源化合物 M 源化合物和 Z 源化合物混合均匀后预处理,冷却研磨后得到锰酸锂前驱体。

[0068] 表 1 本发明实施例 1 ~ 10 制备锰酸锂前驱体配方及条件

实施例	锰源化合物		锂源化合物		M 源化合物		
	种类	用量 (mol)	种类	用量 (mol)	种类	用量 (mol)	
[0069]							
	1	MnCO ₃	1.98	LiOH	1.0	Al(OH) ₃	0.02
	2	MnCO ₃	1.98	LiOH	1.01	MgO	0.02
	3	MnNO ₃	1.97	LiNO ₃	1.0	CrNO ₃	0.03
	4	Mn ₃ O ₄	0.66	Li ₂ CO ₃	0.55	V ₂ O ₅	0.01
[0070]	5	Mn ₂ O ₃	0.95	LiOH	0.975	Nb ₂ O ₅	0.05
	6	Mn ₃ O ₄	0.66	LiOH	1.0	Co ₃ O ₄	0.02
	7	MnO ₂	1.5	Li ₂ CO ₃	0.5	Ni(OH) ₂	0.49
	8	MnS	1.98	LiOH	1.03	Al ₂ O ₃	0.01
	9	MnO ₂	1.86	LiOH	1.04	TiO ₂	0.08
	10	MnNO ₃	1.99	Li ₂ CO ₃	0.56	AgNO ₃	0.01

[0071] 续表 1 本发明实施例 1 ~ 10 制备锰酸锂前驱体配方及条件

[0072]

实施例	Z 源化合物		预处理		前驱体原子比组成
	种类	用量 (mol)	温度 (°C)	时间 (h)	
1	LiF	0.005	500	6	$\text{Li Al}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_{3.995}\text{F}_{0.005}$
2	LiBr	0.01	550	8	$\text{Li}_{1.02}\text{Mg}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_{3.998}\text{Br}_{0.01}$
3	LiF	0.01	600	10	$\text{LiCr}_{0.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_{3.99}\text{F}_{0.01}$
4	---	---	650	8	$\text{Li}_{1.1}\text{V}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$
5	LiF	0.005	700	6	$\text{Li}_{0.98}\text{Nb}_{0.1}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_{3.995}\text{F}_{0.005}$
6	NaF	0.002	750	4	$\text{LiCo}_{0.02}\text{Na}_{0.002}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_{3.998}\text{F}_{0.002}$
7	$\text{Mg}(\text{SeO}_3)_2$	0.01	800	3	$\text{Li Ni}_{0.49}\text{Mg}_{0.01}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{3.98}\text{Se}_{0.02}$
8	---	---	550	8	$\text{Li Al}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$
9	LiBr	0.01	650	6	$\text{Li}_{1.05}\text{Ti}_{0.16}\text{Mn}_{1.84}\text{O}_{3.99}\text{Br}_{0.01}$

[0073]

10	LiF	0.001	750	4	$\text{Li}_{1.12}\text{Ag}_{0.01}\text{Mn}_{1.99}\text{O}_{3.999}\text{F}_{0.001}$
----	-----	-------	-----	---	--

[0074] 按照表 2 所示的原料、用量及条件,按照以下步骤制备锰酸锂材料:

[0075] 将锰酸锂前驱体多次焙烧,冷却研磨后得到固体粉末;再将得到的固体粉末进行退火处理,冷却研磨后得到锰酸锂材料。

[0076] 表 2 本发明实施例 1 ~ 10 制备锰酸锂材料配方及条件

[0077]

实施例	锰酸锂前驱体	焙烧					
	种类	温度 (°C)	时间 (h)	温度 (°C)	时间 (h)	温度 (°C)	时间 (h)
1	$\text{Li Al}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_{3.995}\text{F}_{0.005}$	750	16	900	4	800	12
2	$\text{Li}_{1.02}\text{Mg}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_{3.998}\text{Br}_{0.01}$	800	12	950	3	850	8
3	$\text{LiCr}_{0.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_{3.99}\text{F}_{0.01}$	850	10	1000	2	800	10
4	$\text{Li}_{1.1}\text{V}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$	900	8	750	6	950	4
5	$\text{Li}_{0.98}\text{Nb}_{0.1}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_{3.995}\text{F}_{0.005}$	950	6	800	8	900	6
6	$\text{LiCo}_{0.02}\text{Na}_{0.002}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_{3.998}\text{F}_{0.002}$	1000	4	850	6	950	4
7	$\text{Li Ni}_{0.49}\text{Mg}_{0.01}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{3.98}\text{Se}_{0.02}$	1050	3	750	10	850	8
8	$\text{Li Al}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$	1100	2	850	8	750	10
9	$\text{Li}_{1.05}\text{Ti}_{0.16}\text{Mn}_{1.84}\text{O}_{3.99}\text{Br}_{0.01}$	850	6	950	4	800	6
10	$\text{Li}_{1.12}\text{Ag}_{0.01}\text{Mn}_{1.99}\text{O}_{3.999}\text{F}_{0.001}$	800	8	900	6	750	8

[0078] 续表 2 本发明实施例 1 ~ 10 制备锰酸锂材料配方及条件

实施例	退火		产物原子比组成
	温度 (°C)	时间 (h)	
[0079]			

[0080]	1	500	12	$\text{Li Al}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_{3.995}\text{F}_{0.005}$
	2	550	12	$\text{Li}_{1.02}\text{Mg}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_{3.998}\text{Br}_{0.01}$
	3	600	8	$\text{LiCr}_{0.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_{3.99}\text{F}_{0.01}$
	4	650	10	$\text{Li}_{1.1}\text{V}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$
	5	700	10	$\text{Li}_{0.98}\text{Nb}_{0.1}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_{3.995}\text{F}_{0.005}$
	6	750	8	$\text{LiCo}_{0.02}\text{Na}_{0.002}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_{3.998}\text{F}_{0.002}$
	7	800	4	$\text{Li Ni}_{0.49}\text{Mg}_{0.01}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{3.98}\text{Se}_{0.02}$
	8	550	8	$\text{Li Al}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$
	9	600	6	$\text{Li}_{1.05}\text{Ti}_{0.16}\text{Mn}_{1.84}\text{O}_{3.99}\text{Br}_{0.01}$
	10	650	10	$\text{Li}_{1.12}\text{Ag}_{0.01}\text{Mn}_{1.99}\text{O}_{3.999}\text{F}_{0.001}$

[0081] 使用德国布鲁克公司的多晶衍射仪对本发明各个实施例制备的锰酸锂材料进行 X 射线衍射分析,以 $\text{CuK}\alpha$ 线为光源,衍射角 2θ 从 10° 到 90° ,结果参见图 1。图 1 为本发明实施例 1 制备的锰酸锂材料的 X 射线衍射图谱,由图 1 可知,本发明实施例 1 制备得到的锰酸锂材料具有标准的尖晶石 (FD-3M) 立方结构,且无杂质相。实施例 2 ~ 10 制备得到的锰酸锂材料均具有标准的尖晶石 (FD-3M) 立方结构,且无杂质相。

[0082] 对本发明实施例制备的锰酸锂材料进行电镜扫描,结果参见图 2、图 3、图 4 和图 5。图 2 为本发明实施例 1 制备的锰酸锂材料的扫描电镜照片,图 3 为本发明实施例 2 提供的锰酸锂材料的扫描电镜照片,图 4 为本发明实施例 3 提供的锰酸锂材料的扫描电镜照片,图 5 为本发明实施例 4 提供的锰酸锂材料的扫描电镜照片。由图 2、图 3、图 4 和图 5 可以看出,本发明制备得到的锰酸锂材料为类球形晶体结构,表面没有明确的棱和尖锐的顶点,其颗粒表面由若干个多层晶体位错棱台的结构构成,可观察的晶面数量大于 4 个小于 120 个,可观察的位错棱台数量大于 2 个小于 120 个。

[0083] 比较例 1

[0084] 将 9.7g 电解二氧化锰、0.58g 氢氧化铝、2.24g 氢氧化锂放入混料机中,加入 2 倍重量的混料球混合,将得到的混合物料在 850°C 的电阻炉中焙烧 20h,冷却至室温、研磨、过筛后继续在 550°C 的电阻炉中退火 10h,冷却至室温后得到锰酸锂材料,所述锰酸锂材料具有如下原子比: $\text{Li}_{1.01}\text{Al}_{0.05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 。

[0085] 对所述比较例 1 锰酸锂材料进行电镜扫描,结果参见图 5。图 5 为本发明比较例 1

制备的锰酸锂材料的扫描电镜照片,由图 5 可知,比较例 1 制备得到的锰酸锂材料为八面体形状,具有尖锐的棱和顶点。

[0086] 将 9g 实施例 1 制备的锰酸锂材料、1g 乙炔黑、1g 聚偏氟乙烯和 30gN-甲基吡咯烷酮在常温常压下混合形成浆料,均匀涂覆在铝箔表面制得极片;将所述极片在 80℃ 下烘干后压紧,裁剪成面积为 1.32cm²的圆形薄片作为正极,以纯锂片为负极,以 1mol/L 的 LiPF₆ 的碳酸乙烯酯 (EC) 和碳酸二甲酯 (DMC) 溶液为电解液,其中,EC 和 DMC 的体积比为 1 : 1,在充满氩气的手套箱中组装成锂离子电池。

[0087] 将 9g 比较例 1 制备的锰酸锂材料、1g 乙炔黑、1g 聚偏氟乙烯和 30gN-甲基吡咯烷酮在常温常压下混合形成浆料,均匀涂覆在铝箔表面制得极片;将所述极片在 80℃ 下烘干后压紧,裁剪成面积为 1.32cm²的圆形薄片作为正极,以纯锂片为负极,以 1mol/L 的 LiPF₆ 的碳酸乙烯酯 (EC) 和碳酸二甲酯 (DMC) 溶液为电解液,其中,EC 和 DMC 的体积比为 1 : 1,在充满氩气的手套箱中组装成锂离子电池。

[0088] 使用高温测试仪对所述实施例 1 和比较例 1 制备的锰酸锂材料为正极的锂离子电池进行循环性能测试,测试温度为 60℃,充放电电流为 0.4mA/cm²,充电上限电压为 4.35V,放电下限电压为 3.0V,结果参见图 7。图 7 为本发明实施例 1 及比较例 1 提供的锂离子电池的高温循环曲线,其中,曲线 1 为本发明实施例 1 制备的锰酸锂材料为正极的锂离子电池的高温循环曲线,曲线 2 为本发明比较例 1 制备的锰酸锂材料为正极的锂离子电池的高温循环曲线。由图 7 可以看出,本发明实施例 1 制备的锰酸锂材料为正极的锂离子电池的高温循环性能优于比较例 1 制备的锰酸锂材料为正极的锂离子电池的高温循环性能。

[0089] 使用大电流测试仪对所述实施例 1 和比较例 1 制备的锰酸锂材料为正极的锂离子电池进行倍率性能测试,测试温度为 25℃,充放电电流为 0.4mA/cm²、0.8mA/cm²、1.2mA/cm²、2.0mA/cm²、4.0mA/cm²,充电上限电压为 4.35V,放电下限电压为 3.0V,结果参见图 8。图 8 为本发明实施例 1 及比较例 1 制备的锰酸锂材料为正极的锂离子电池的倍率曲线,其中,曲线 1 为本发明实施例 1 制备的锰酸锂材料为正极的锂离子电池的倍率曲线,曲线 2 为本发明比较例 1 制备的锰酸锂材料为正极的锂离子电池的倍率曲线。由图 8 可知,本发明实施例 1 制备的锰酸锂材料为正极的锂离子电池的倍率性能优于比较例 2 制备的锰酸锂材料为正极的锂离子电池的倍率性能。

[0090] 由上述实施例及比较例可知,本发明提供的制备方法可制备得到类球形结构、颗粒表面由若干个多层晶体位错棱台的结构构成的锰酸锂材料,其具有良好的高温循环性能和倍率性能。

[0091] 对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。

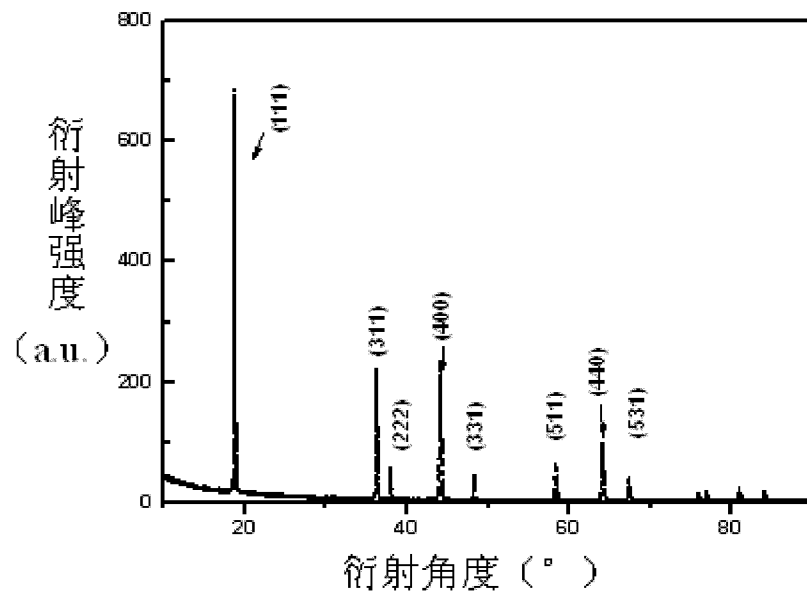


图 1

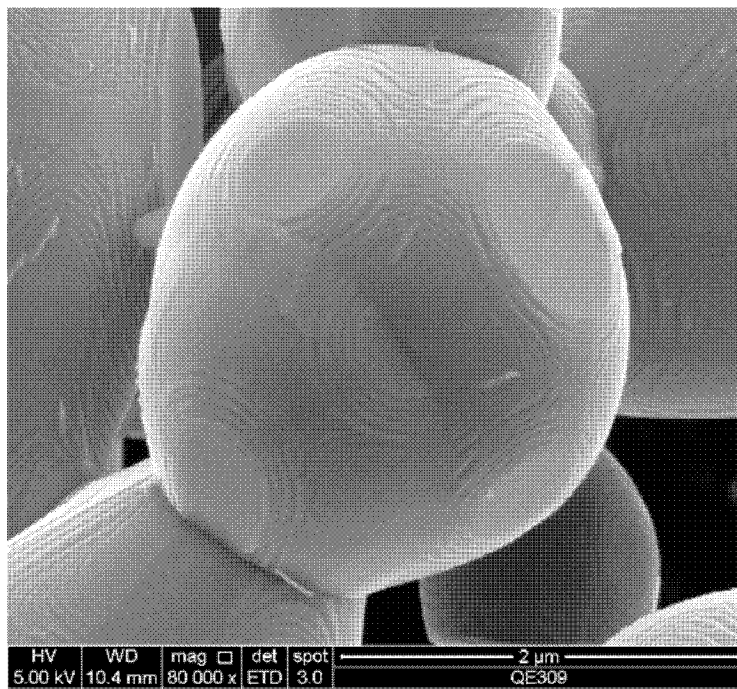


图 2

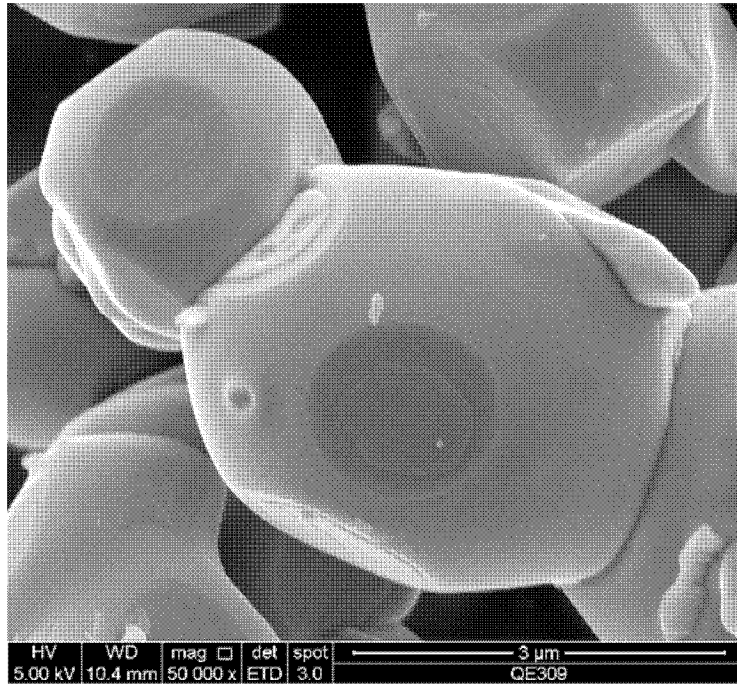


图 3

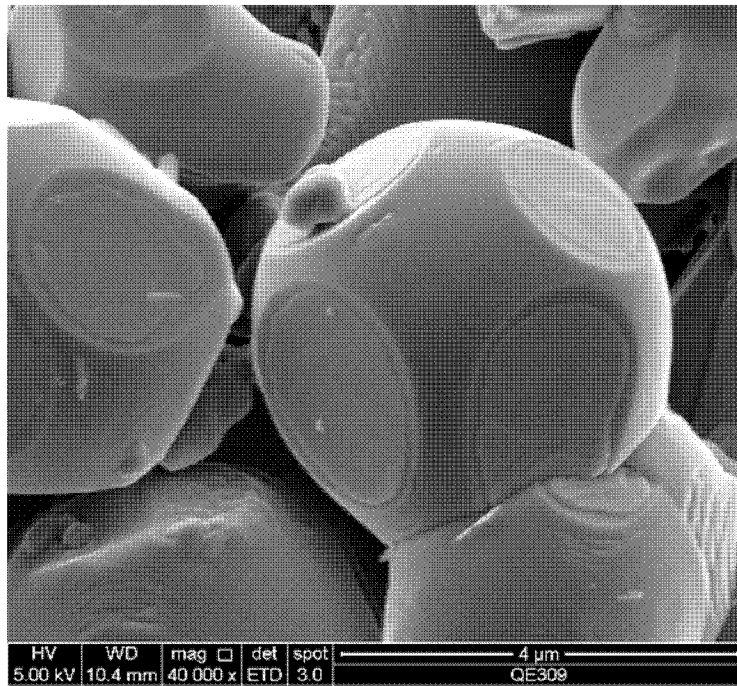


图 4

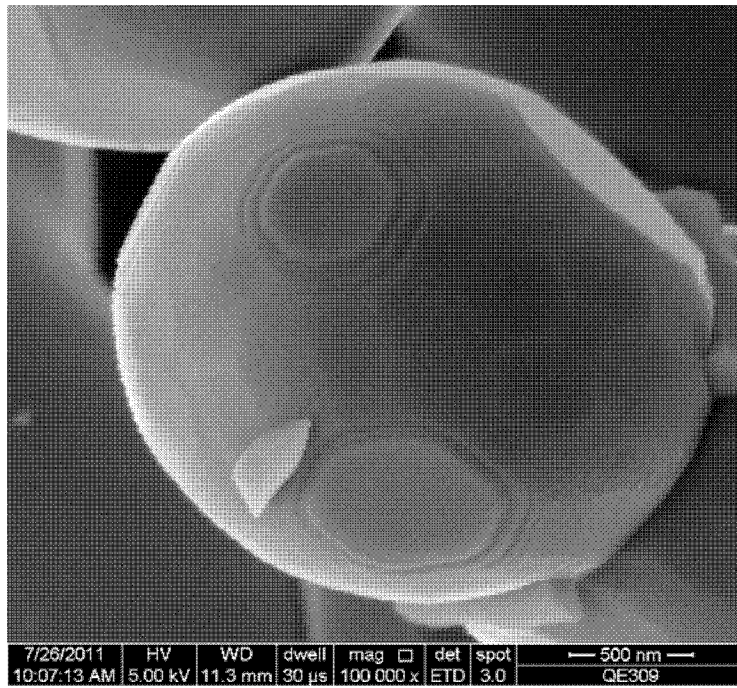


图 5

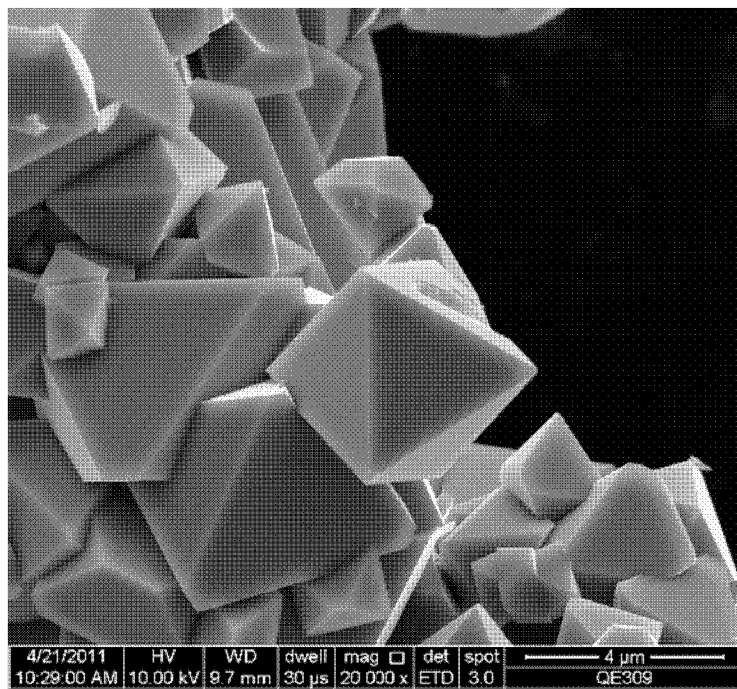


图 6

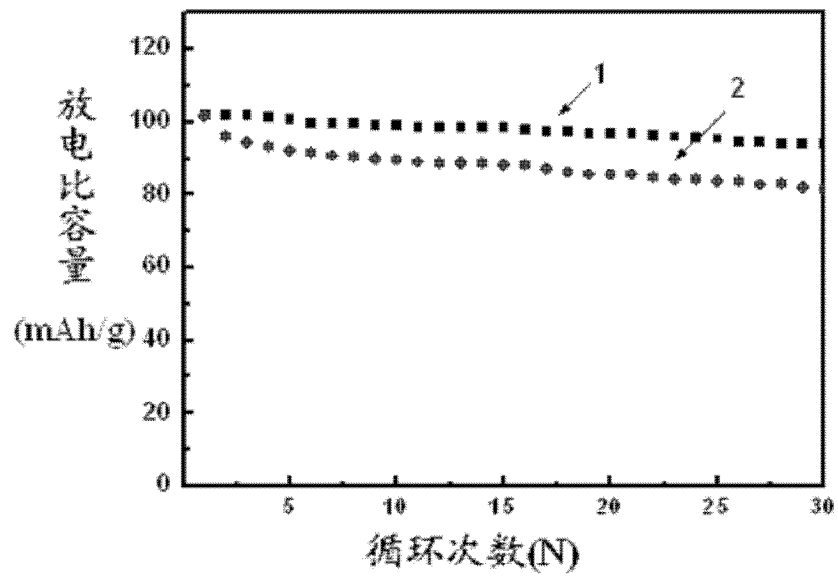


图 7

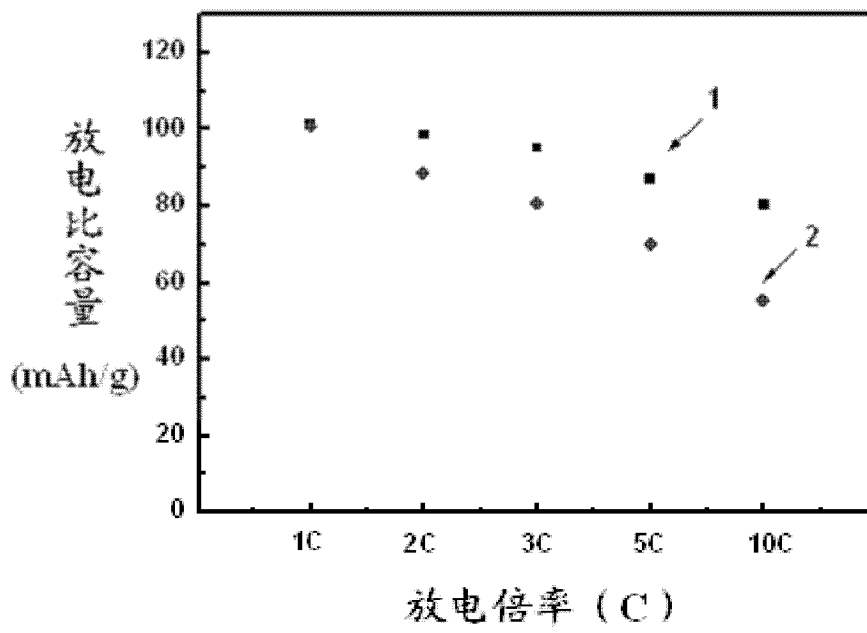


图 8