



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103855372 B

(45)授权公告日 2017.02.22

(21)申请号 201210501086.7

(22)申请日 2012.11.29

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103855372 A

(43)申请公布日 2014.06.11

(73)专利权人 国联汽车动力电池研究院有限责任公司

地址 101407 北京市怀柔区雁栖经济开发区雁栖路3号

(72)发明人 柏祥涛 庄卫东 卢世刚 沈雪玲 简旭宇

(74)专利代理机构 北京北新智诚知识产权代理有限公司 11100

代理人 程凤儒

(51)Int.Cl.

H01M 4/48(2010.01)

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/50(2010.01)

H01M 4/131(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

(56)对比文件

CN 102403496 A,2012.04.04,

US 20090123842 A1,2009.05.14,

US 20120225199 A1,2012.09.06,

CN 101562245 A,2009.10.21,

审查员 胡艳

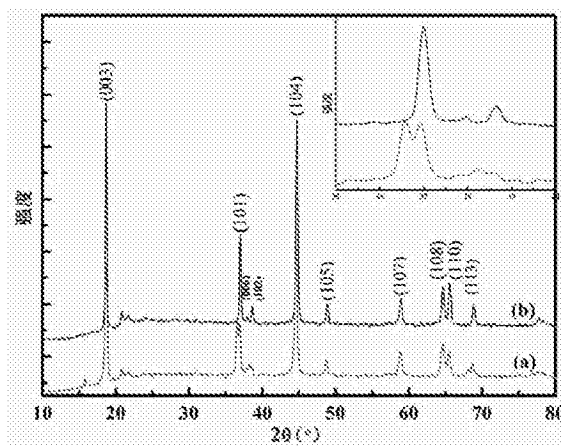
权利要求书3页 说明书8页 附图3页

(54)发明名称

一种高锰复合正极材料及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种高锰复合正极材料及其制备方法,所述复合正极材料为 $xLiNi_aM_1aO_2-(1-x)Li_2MnO_3-yMnO_2$,其中M为选自Mn、Co、Al三者中的至少一种, $0.35 \leq x \leq 0.75, 0 < y \leq 0.4, 0 < a \leq 1$.其制备方法为:1)合成含镍前驱体— MnO_2 复合物,所述含镍前驱体为不可溶性Ni盐或Ni和选自Co、Mn、Al中的至少一种元素所形成的不可溶性混合物;2)将含镍前驱体— MnO_2 复合物与锂源复配后进行第一次热处理,得到锂镍钴锰铝中间体;3)将锂镍钴锰铝中间体破碎,然后进行第二次热处理.这种方法工艺过程简单,易于工业化生产,并且采用这种方法制备的复合正极材料的放电比容量大,首次库仑效率高,循环性能和倍率性能也得到改善,制备的锂离子电池的比能量高,性能稳定.



1. 一种高锰复合正极材料,所述复合正极材料为 $x\text{LiNi}_a\text{M}_{1-a}\text{O}_2-(1-x)\text{Li}_2\text{MnO}_3-y\text{MnO}_2$,其中M为选自Mn、Co、Al三者中的至少一种, $0.35 \leq x \leq 0.75$, $0 < y \leq 0.4$, $0 < a \leq 1$,该复合正极材料的结构为 $\text{LiNi}_a\text{M}_{1-a}\text{O}_2$ 、 Li_2MnO_3 和 MnO_2 形成的一种复合结构;该高锰复合正极材料在采用 $\text{CuK}\alpha$ 射线的粉末X射线衍射测定中,衍射角 $2\theta = 36.9 \pm 0.5^\circ$ 处的(101)衍射峰发生劈裂。

2. 根据权利要求1所述的高锰复合正极材料,其组成为 $x\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2-(1-x)\text{Li}_2\text{MnO}_3-y\text{MnO}_2$,其中 $0.4 \leq x \leq 0.6$, $0 < y \leq 0.3$ 。

3. 根据权利要求1所述的高锰复合正极材料,其组成为 $x\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2-(1-x)\text{Li}_2\text{MnO}_3-y\text{MnO}_2$,其中 $0.5 \leq x \leq 0.7$, $0 < y \leq 0.4$ 。

4. 根据权利要求1所述的高锰复合正极材料,其组成为 $x\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2-(1-x)\text{Li}_2\text{MnO}_3-y\text{MnO}_2$,其中 $0.4 \leq x \leq 0.6$, $0 < y \leq 0.3$ 。

5. 一种权利要求1所述的高锰复合正极材料的制备方法,其特征在于,该方法至少含有以下3个步骤:

1) 合成含镍前驱体-MnO₂复合物,所述含镍前驱体为不可溶性Ni盐或Ni和选自Co、Mn、Al中的至少一种元素所形成的不可溶性混合物,所述复合物由这种含镍前驱体与MnO₂复合物形成;

2) 将含镍前驱体-MnO₂复合物与锂源复配后进行第一次热处理,得到含锂中间体;

3) 将含锂中间体破碎,然后进行第二次热处理,得到权利要求1所述的高锰复合正极材料。

6. 根据权利要求5所述的高锰复合正极材料制备方法,其特征在于,步骤1)中所述的合成含镍前驱体-MnO₂复合物,其方法为共沉淀法。

7. 根据权利要求6所述的高锰复合正极材料制备方法,其特征在于,在所述的共沉淀法中,其共沉淀法的过程是在含有可溶性镍盐、钴盐、锰盐、铝盐中至少一种的溶液中加入含有氨水的碱液进行共沉淀反应。

8. 根据权利要求7所述的高锰复合正极材料制备方法,其特征在于,所述的可溶性镍盐来自氯化镍、硫酸镍和硝酸镍中的至少一种。

9. 根据权利要求7所述的高锰复合正极材料制备方法,其特征在于,所述的可溶性钴盐来自氯化钴、硫酸钴和硝酸钴中的至少一种。

10. 根据权利要求7所述的高锰复合正极材料制备方法,其特征在于,所述的可溶性锰盐来自氯化锰、硫酸锰和硝酸锰中的至少一种。

11. 根据权利要求7所述的高锰复合正极材料制备方法,其特征在于,所述的可溶性铝盐来自硝酸铝和硫酸铝中的至少一种。

12. 根据权利要求7所述的高锰复合正极材料制备方法,其特征在于,所述的可溶性镍盐、钴盐、锰盐、铝盐的溶液中金属离子总浓度为 $1.0 \sim 3.0 \text{mol/L}$,其可溶性镍盐、钴盐、锰盐、铝盐的金属离子的加入量符合 $x\text{LiNi}_a\text{M}_{1-a}\text{O}_2-(1-x)\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 中Ni、Co、Mn、Al的化学计量比。

13. 根据权利要求7所述的高锰复合正极材料制备方法,其特征在于,共沉淀过程中同时加入MnO₂。

14. 根据权利要求13所述的高锰复合正极材料制备方法,其特征在于,所述的MnO₂的加入量符合 $x\text{LiNi}_a\text{M}_{1-a}\text{O}_2-(1-x)\text{Li}_2\text{MnO}_3-y\text{MnO}_2$ 中的MnO₂的化学计量比。

15. 根据权利要求7所述的高锰复合正极材料制备方法,其特征在于,所述的含有氨水的碱液为氢氧化钠与氨水混合液、或碳酸钠与氨水混合液。

16. 根据权利要求15所述的高锰复合正极材料制备方法,其特征在于,所述的氢氧化钠与氨水混合液或碳酸钠与氨水混合液中的氢氧化钠或碳酸钠的浓度为 $1.0\sim 3.0\text{mol/L}$,氨水的浓度为 $0.1\sim 0.5\text{mol/L}$ 。

17. 根据权利要求15所述的高锰复合正极材料制备方法,其特征在于,所述的共沉淀反应中含有可溶性镍盐、钴盐、锰盐、铝盐的溶液与含有氨水的碳酸钠溶液的体积比例为 $1:1.1\sim 1.3$,反应pH值为 $7\sim 9$,温度为 $40\sim 60^\circ\text{C}$,反应时间为 $12\sim 24\text{h}$ 。

18. 根据权利要求15所述的高锰复合正极材料制备方法,其特征在于,所述的共沉淀反应中含有可溶性镍盐、钴盐、锰盐、铝盐的溶液与含有氨水的氢氧化钠溶液的体积比例为 $1:2.1\sim 2.3$,反应pH值为 $7\sim 11$,温度为 $40\sim 60^\circ\text{C}$,反应时间为 $12\sim 24\text{h}$ 。

19. 根据权利要求5所述的高锰复合正极材料制备方法,其特征在于,步骤1)中所述的合成含镍前驱体 -MnO_2 复合物,其方法为球磨法。

20. 根据权利要求19所述的高锰复合正极材料制备方法,其特征在于,所述的球磨法至少含有以下3个工序:

1) 以选自锰源、钴源、镍源、铝源中至少一种作为原料,按 $x\text{LiNi}_a\text{M}_{1-a}\text{O}_2-(1-x)\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 中Ni、Co、Mn、Al的化学计量比称取相应原料,再按 $x\text{LiNi}_a\text{M}_{1-a}\text{O}_2-(1-x)\text{Li}_2\text{MnO}_3-y\text{MnO}_2$ 中的 MnO_2 的化学计量比称取 MnO_2 ;

2) 在原料中加入液体,进行研磨,以形成颗粒的中值粒径 D_{50} 小于 $0.05\mu\text{m}$ 的浆料;

3) 将研磨好的浆料采用喷雾干燥的方式进行干燥,即得到含镍前驱体 -MnO_2 复合物。

21. 根据权利要求20所述的高锰复合正极材料制备方法,其特征在于,工序1)中所述的锰源为金属锰、一氧化锰、二氧化锰、碳酸锰中至少一种。

22. 据权利要求20所述的高锰复合正极材料制备方法,其特征在于,工序1)中所述的锰源为碳酸锰。

23. 根据权利要求20所述的高锰复合正极材料制备方法,其特征在于,工序1)中所述的镍源为金属镍、氧化亚镍、三氧化二镍、氢氧化镍、碳酸镍中至少一种。

24. 据权利要求20所述的高锰复合正极材料制备方法,其特征在于,工序1)中所述的镍源为氧化亚镍。

25. 根据权利要求20所述的高锰复合正极材料制备方法,其特征在于,工序1)中所述的钴源为金属钴、四氧化三钴、三氧化二钴、氧化亚钴、氢氧化钴、碳酸钴中至少一种。

26. 据权利要求20所述的高锰复合正极材料制备方法,其特征在于,工序1)中所述的钴源为四氧化三钴。

27. 根据权利要求20所述的高锰复合正极材料制备方法,其特征在于,工序1)中所述的铝源为金属铝、三氧化二铝、氢氧化铝中至少一种。

28. 根据权利要求20所述的高锰复合正极材料制备方法,其特征在于,工序2)中所述的液体为去离子水、蒸馏水中至少一种。

29. 根据权利要求20所述的高锰复合正极材料制备方法,其特征在于,工序2)中所述的液体的加入量与原料的质量比为 $90:10\sim 70:30$ 。

30. 根据权利要求20所述的高锰复合正极材料制备方法,其特征在于,工序3)中所述的

喷雾干燥为利用雾化器将研磨后的浆料分散为细小的雾滴,并在热介质中迅速干燥形成粉料的过程。

31.根据权利要求20所述的高锰复合正极材料制备方法,其特征在于,工序3)中所述的喷雾干燥后所得粉料为粒径小于 $0.05\mu\text{m}$ 的一次颗粒团聚形成 $3\sim 20\mu\text{m}$ 微米的球形二次颗粒。

32.根据权利要求5所述的高锰复合正极材料制备方法,其特征在于,步骤2)中所述的锂源为碳酸锂或氢氧化锂,其中,锂元素的加入量符合 $x\text{LiNi}_a\text{M}_{1-a}\text{O}_2-(1-x)\text{Li}_2\text{MnO}_3-y\text{MnO}_2$ 中Li的化学计量比。

33.根据权利要求5所述的高锰复合正极材料制备方法,其特征在于,步骤2)中所述的第一次热处理,其焙烧制度为:升温速度为 $2\sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$,保温温度为 $300\sim 500^\circ\text{C}$,保温时间为 $3\sim 10\text{h}$,随炉冷却。

34.根据权利要求5所述的高锰复合正极材料制备方法,其特征在于,步骤3)中所述的破碎,其方法为研磨,并过 $300\sim 400$ 目筛。

35.根据权利要求5所述的高锰复合正极材料制备方法,其特征在于,步骤3)中所述的第二次热处理,其焙烧工艺为两段焙烧,焙烧制度为:第一段升温速度为 $2\sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$,保温温度为 $600\sim 700^\circ\text{C}$,保温时间为 $5\sim 8\text{h}$;第二段升温速度为 $2\sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$,保温温度为 $800\sim 1000^\circ\text{C}$,保温时间为 $10\sim 36\text{h}$,随炉冷却。

36.一种锂离子电池的正极,其特征在于,将权利要求1-4任一项所述的高锰复合正极材料或如权利要求5~35任意一项所述的制备方法制备的高锰复合正极材料与导电碳和粘接剂进行混合,并将得到的混合物涂覆在支撑导电基体上形成所述的锂离子电池的正极。

37.一种锂离子电池,其特征在于,将权利要求36所述的正极与电相容的负极、隔膜、电解质置于容器中形成所述的锂离子电池。

一种高锰复合正极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种高锰复合正极材料及其制备方法,属于锂离子电池正极材料领域。

技术背景

[0002] 锂离子电池是手机、笔记本电脑等便携式电子产品的主要电源,高容量和良好的循环性能是对其基本的要求。应用于便携电动工具和电动汽车的电池还要求具有高能力的存储密度和可靠的安全性。

[0003] 钴酸锂(LiCoO_2)材料自20世纪80年代被美国学者J.B.Goodenough等人发现以来,受到广泛关注,是目前商业上广泛使用的锂离子电池正极材料。随着电子产品用大容量锂离子电池和动力型锂离子电池的发展,需要正极材料具有高可逆比容量、低成本、长循环寿命以及良好的安全性能。钴酸锂由于其可逆比容量有限、成本高、热稳定性差等缺点,不适合作为新一代高性能锂离子电池正极材料。

[0004] 近年来,复合正极材料由于具有较高的电压和较高的充放电容量受到广泛关注。复合正极材料是由层状的 Li_2MnO_3 和 LiMO_2 ($M=\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$)按不同比例形成的固溶体,其化学式可以写成 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 或 $x\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{MO}_b$ ($x/y > 0.51$)。然而,复合正极材料偏低的库仑效率和倍率性能严重阻碍了其大规模应用,而其循环性能也有待进一步提高。日本专利(JP2011181235A)报道,通过在复合正极材料中添加NiO可以提高材料的放电比容量及充放电性能,但Ni含量增加后会给材料的安全性带来一系列的问题;同时,该制备方法难以使NiO在正极材料中达到均匀分布的程度。赵煜娟等人(CN 101562245A)报道了一种利用 MnO_2 对复合正极材料进行表面包覆的方法,该方法降低了材料的首次不可逆容量损失,改善了材料在高倍率下的循环性能,但改性后的材料在小电流下(0.2C)的放电容量较低($< 200\text{mAh/g}$)。张海郎等人(CN102403496A)首先制备出Li与过渡金属元素的氧化物,然后再将该氧化物与 $\gamma\text{-MnO}_2$ 混合后球磨均匀,得到一种复合正极材料,但该制备方法得到是两种材料的混合物,二难以使 MnO_2 在Li与过渡金属元素的氧化物中达到均匀分布的程度,因此材料的稳定性和生产过程中的一致性难以保证。

[0005] 因此,寻找一种复合正极材料的掺杂改性方法,使掺杂改性后的材料既具有高的放电容量和库仑效率,又具有良好的循环容量保持率和倍率特性,并且适合于工业化大规模生产,是目前研究的一个重要方向。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种高锰复合正极材料及其制备方法。通过共沉淀法制备复合正极材料前驱体后,然后进行配锂,在通过高温焙烧在材料中均匀掺杂一定量的锰的氧化物,实现对材料性能的提升。相对于通常采用的表面包覆 MnO_2 只能改善正极材料的部分电学性能而言,本发明的方法能综合提升复合正极材料的各项电学性能,包括提高材料的首次放电比容量和库仑效率,同时改善其循环性能与倍率特性;相对于通常采用的干混

球磨将 MnO_2 混合入Li与过渡金属元素氧化物的方法,本发明的方法能够实现 MnO_2 在正极材料中的均匀分布,实现真正意义上的“复合”,并且简化了操作步骤。该方法工艺简单,操作易行,成本低廉,环境友好,适合于大规模的工业生产。

[0007] 为实现以上目的,本发明提供了一种高锰复合正极材料,其通式为 $xLiNi_aM_{1-a}O_2-(1-x)Li_2MnO_3-yMnO_2$,其中M为选自Mn、Co、Al三者中的至少一种, $0.35 \leq x \leq 0.75$, $0 < y \leq 0.4$, $0 < a \leq 1$ 。

[0008] 在本发明的高锰复合正极材料中,该复合正极材料的结构为 $LiNi_aM_{1-a}O_2$ 、 Li_2MnO_3 和 MnO_2 形成的一种复合结构。

[0009] 在本发明的高锰复合正极材料中,该高锰复合正极材料在采用CuK α 射线的粉末X射线衍射测定中,衍射角 $2\theta=36.9 \pm 0.5^\circ$ 处的(101)衍射峰发生劈裂。

[0010] 在本发明的高锰复合正极材料中,其优选的组成为 $xLiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2-(1-x)Li_2MnO_3-yMnO_2$,其中 $0.4 \leq x \leq 0.6$, $0 < y \leq 0.3$ 。

[0011] 在本发明的高锰复合正极材料中,其更优选的组成为 $xLiNi_{0.4}Co_{0.4}Mn_{0.2}O_2-(1-x)Li_2MnO_3-yMnO_2$,其中 $0.5 \leq x \leq 0.7$, $0 < y \leq 0.4$ 。

[0012] 在本发明的高锰复合正极材料中,其更优选的组成为 $xLiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2-(1-x)Li_2MnO_3-yMnO_2$,其中 $0.4 \leq x \leq 0.6$, $0 < y \leq 0.3$ 。

[0013] 本发明还提供了一种上述的高锰复合正极材料的制备方法,其包含以下具体步骤:

[0014] 1)以共沉淀法制备含镍前驱体— MnO_2 复合物,所述含镍前驱体为不可溶性Ni盐或Ni和选自Co、Mn、Al中的至少一种元素所形成的不可溶性混合物,所述复合物由这种含镍前驱体与 MnO_2 复合形成;其包含以下具体步骤:

[0015] a)配制金属离子溶液:将含有金属离子的可溶性盐溶于去离子水中,配制成浓度为1~3mol/L的金属离子溶液;

[0016] b)配制沉淀剂溶液:将作为沉淀剂使用的碱溶于去离子水中,再加入氨水,配制成碱的浓度为1~3mol/L、氨水的浓度为0.1~0.5mol/L的沉淀剂溶液;

[0017] c)将金属离子溶液和沉淀剂碳酸钠溶液同时加入反应器中,二者加入的体积比为1:1.1~1.3,控制反应pH值在7~9,同时加入设计量的 MnO_2 ;或者,将金属离子溶液和沉淀剂氢氧化钠溶液同时加入反应器中,二者加入的体积比为1:2.1~2.3,控制反应pH值在7~11,同时加入设计量的 MnO_2 ;

[0018] d)反应完全后,抽滤并洗涤沉淀,得到前驱体— MnO_2 复合物滤饼;或者,以球磨法制备含镍前驱体— MnO_2 复合物,其包含以下具体步骤:

[0019] a)按 $xLiNi_aM_{1-a}O_2-(1-x)Li_2MnO_3$ 中锰、钴、镍、铝的化学计量比称取相应的锰源、钴源、镍源、铝源原料,按 $xLiNi_aM_{1-a}O_2-(1-x)Li_2MnO_3-yMnO_2$ 中 MnO_2 的化学计量比称取 MnO_2 ;

[0020] b)在称量好的原料中加入去离子水,进行研磨,以形成颗粒的中值粒径 D_{50} 小于0.05 μm 的浆料;

[0021] c)将研磨好的浆料采用喷雾干燥的方式进行干燥,得到前驱体— MnO_2 复合物粉体;

[0022] 2)将干燥后的前驱体— MnO_2 复合物滤饼或喷雾干燥后的前驱体— MnO_2 复合物粉体与锂源混合进行配锂;

[0023] 3)第一次焙烧,随炉冷却后过300~400目筛;

[0024] 4)第二次焙烧,得到高锰复合正极材料;

[0025] 上述共沉淀之可溶性镍盐、钴盐、锰盐、铝盐为来自氯化镍、氯化钴、氯化锰,硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰、硫酸铝,硝酸镍、硝酸钴、硝酸锰、硝酸铝中的一种或数种,金属离子总浓度为1.0~3.0mol/L,其镍盐、钴盐、锰盐、铝盐的金属离子的比例为 $x\text{LiNi}_a\text{M}_{1-a}\text{O}_2-(1-x)\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 中的化学计量比。

[0026] 上述含有氨水的碱液为氢氧化钠/氨水混合液或碳酸钠/氨水混合液,其组成为氢氧化钠或碳酸钠的浓度为1.0~3.0mol/L,氨水的浓度为0.1~0.5mol/L。

[0027] 上述共沉淀反应中含有可溶性镍盐、钴盐、锰盐的溶液与含有氨水的碱液的体积比例为1:1.1~1.3,反应pH值为7~9,温度为40~60°C,反应时间为12~24h。

[0028] 上述球磨之锰源、钴源、镍源、铝源原料为来自金属锰、一氧化锰、二氧化锰、碳酸锰,金属钴、四氧化三钴、三氧化二钴、氧化亚钴、氢氧化钴、碳酸钴,金属镍、氧化亚镍、三氧化二镍、氢氧化镍、碳酸镍,金属铝、三氧化二铝、氢氧化铝中的一种或数种。

[0029] 上述喷雾干燥为利用雾化器将研磨后的浆料分散为细小的雾滴,并在热介质中迅速干燥形成粉料的过程。

[0030] 上述喷雾干燥后所得粉料为由粒径小于0.05 μm 的一次颗粒团聚形成3~20 μm 微米的球形二次颗粒。

[0031] 上述锂源为碳酸锂或氢氧化锂。其中,锂元素的加入量符合 $x\text{LiNi}_a\text{M}_{1-a}\text{O}_2-(1-x)\text{Li}_2\text{MnO}_3-y\text{MnO}_2$ 中Li的化学计量比。

[0032] 上述两次焙烧工艺为:

[0033] 第一次焙烧制度:升温速度为2~5°C/min,保温温度为300~500°C,保温时间为3~10h。

[0034] 第二次焙烧制度:两段焙烧,第一段升温速度为2~5°C/min,保温温度为600~700°C,保温时间为5~8h;第二段升温速度为2~5°C/min,保温温度为800~1000°C,保温时间为10~36h,随炉冷却。

[0035] 用本发明方法所制备的高锰复合正极材料与导电剂、粘结剂混合,溶解在有机溶剂中,形成正极浆料,涂覆在支撑体上,制成锂离子电池的正极。

[0036] 采用此正极,并选择与本发明制备的表面改性的复合正极材料电相容的负极作为锂离子电池的负极,加入隔膜、电解液,组成锂离子电池。

[0037] 本发明的优点是:

[0038] 相对于通常采用的氧化物掺杂或表面改性方法只能改善复合正极材料的部分电学性能而言,采用本发明的表面改性方法对复合正极材料进行处理,能综合提升材料的各项电学性能,包括提高材料的首次放电比容量和库仑效率,同时改善其循环性能与倍率特性,使其能够满足高功率电子设备如电动汽车的发展要求。相对于通常采用的干混球磨将 MnO_2 混合入Li与过渡金属元素氧化物的方法,本发明的方法能够实现 MnO_2 在正极材料中的均匀分布,实现真正意义上的“复合”,并且简化了操作步骤。此外,本发明工艺流程简单,操作易行,无毒无害,成本低廉,环境友好,适合于大规模的工业生产。

附图说明

[0039] 图1为本发明采用所述方法制备的实施例1[图1中的(a)]和本发明对比例1[图1中的(b)]正极材料的X射线衍射图谱。

[0040] 图2为本发明采用所述方法制备的实施例1的场发射扫描电镜图片。

[0041] 图3为本发明采用所述方法制备的实施例1和对比例1,在0.1C,4.8~2.0V,材料的首次充放电曲线图。

[0042] 图4为本发明采用所述方法制备的实施例1和对比例1,在4.8~2.0V,材料的倍率性能图。

具体实施方式

[0043] 以下用实施例对本发明的技术方案作进一步的说明,将有助于对本发明的制备方法作进一步的理解,本发明的保护范围不受这些实施例的限定,本发明的保护范围由权利要求书来决定。

[0044] 实施例1:

[0045] 首先按分子式 $0.5\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2-0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 中Mn、Ni、Co的比例配制 MnSO_4 、 NiSO_4 、 CoSO_4 混合溶液,阳离子浓度为 2.0mol/L ,然后按 $0.5\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2-0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3-0.3\text{MnO}_2$ 中 MnO_2 的比例加入 MnO_2 粉体,形成悬浊液;

[0046] 配制 Na_2CO_3 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合溶液, Na_2CO_3 浓度为 2.0mol/L , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度为 0.24mol/L ;

[0047] 用蠕动泵将上述两溶液共同滴加到反应容器中,并控制pH值在7.5左右,水浴加热 50°C ,含有 MnO_2 的悬浊液与碱液的体积比为1:1.1,反应24h。反应完毕后,抽滤、洗涤,在 120°C 真空烘箱内干燥12h后得到 $\text{MCO}_3-\text{MnO}_2$ 复合物($\text{M}=\text{Mn}、\text{Ni}、\text{Co}$);

[0048] 将 $\text{MCO}_3-\text{MnO}_2$ 复合物与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 按分子式 $0.5\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2-0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3-0.3\text{MnO}_2$ 的比例混合均匀后,在空气气氛下,以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升温至 400°C ,保温5h,随炉冷却至室温后过300目筛,然后进行第二次焙烧,首先以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升温至 650°C ,保温6h,再以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升温至 900°C ,保温12h,随炉冷却到室温,得到高锰复合正极材料 $0.5\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2-0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3-0.3\text{MnO}_2$ 。

[0049] 实施例2:

[0050] 首先按分子式 $0.5\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2-0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 中Mn、Ni、Co的比例配制 MnSO_4 、 NiSO_4 、 CoSO_4 混合溶液,阳离子浓度为 2.0mol/L ,然后按 $0.5\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2-0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3-0.2\text{MnO}_2$ 中 MnO_2 的比例加入 MnO_2 粉体,形成悬浊液;

[0051] 配制 Na_2CO_3 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合溶液, Na_2CO_3 浓度为 2.0mol/L , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度为 0.24mol/L ;

[0052] 用蠕动泵将上述两溶液共同滴加到反应容器中,并控制pH值在7.5左右,水浴加热 50°C ,含有 MnO_2 的悬浊液与碱液的体积比为1:1.1,反应24h。反应完毕后,抽滤、洗涤,在 120°C 真空烘箱内干燥12h后得到 $\text{MCO}_3-\text{MnO}_2$ 复合物($\text{M}=\text{Mn}、\text{Ni}、\text{Co}$);

[0053] 将 $\text{MCO}_3-\text{MnO}_2$ 复合物与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 按分子式 $0.5\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2-0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3-0.2\text{MnO}_2$ 的比例混合均匀后,在空气气氛下,以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升温至 400°C ,保温5h,随炉冷却至室温后过300目筛,然后进行第二次焙烧,首先以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升温至 650°C ,保温6h,再以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升温至 900°C ,保温12h,随炉冷却到室温,得到高锰复合

正极材料 $0.5\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2-0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3-0.2\text{MnO}_2$ 。

[0054] 实施例3:

[0055] 首先按分子式 $0.5\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2-0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 中Mn、Ni、Co的比例配制 MnSO_4 、 NiSO_4 、 CoSO_4 混合溶液,阳离子浓度为 1.5mol/L ,然后按 $0.5\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2-0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3-0.3\text{MnO}_2$ 中 MnO_2 的比例加入 MnO_2 粉体,形成悬浊液;

[0056] 配制 NaOH 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合溶液, NaOH 浓度为 3.0mol/L , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度为 0.24mol/L ;

[0057] 用蠕动泵将上述两溶液共同滴加到反应容器中,并控制pH值在11左右,水浴加热 50°C 含有 MnO_2 的悬浊液与碱液的体积比为1:2.1,反应24h。反应完毕后,抽滤、洗涤,在 120°C 真空烘箱内干燥12h后得到 $\text{M}(\text{OH})_2-\text{MnO}_2$ 复合物($\text{M}=\text{Mn},\text{Ni},\text{Co}$);

[0058] 将 $\text{M}(\text{OH})_2-\text{MnO}_2$ 复合物与 Li_2CO_3 按分子式 $0.5\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2-0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3-0.3\text{MnO}_2$ 的比例混合均匀后,在空气气氛下,以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升温至 500°C ,保温5h,随炉冷却至室温后过300目筛,然后进行第二次焙烧,首先以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升温至 650°C ,保温6h,再以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升温至 900°C ,保温12h,随炉冷却到室温,得到高锰复合正极材料 $0.5\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2-0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3-0.3\text{MnO}_2$;

[0059] 实施例4:

[0060] 首先按分子式 $0.6\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2-0.4\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 中Mn、Ni、Co的比例配制 MnSO_4 、 NiSO_4 、 CoSO_4 混合溶液,阳离子浓度为 2.0mol/L ,然后按 $0.6\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2-0.4\text{Li}_2\text{MnO}_3-0.3\text{MnO}_2$ 中 MnO_2 的比例加入 MnO_2 粉体,形成悬浊液;

[0061] 配制 Na_2CO_3 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合溶液, Na_2CO_3 浓度为 2.0mol/L , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度为 0.24mol/L ;

[0062] 用蠕动泵将上述两溶液共同滴加到反应容器中,并控制pH值在7.5左右,水浴加热 50°C ,含有 MnO_2 的悬浊液与碱液的体积比为1:1.1,反应24h。反应完毕后,抽滤、洗涤,在 120°C 真空烘箱内干燥12h后得到 $\text{MCO}_3-\text{MnO}_2$ 复合物($\text{M}=\text{Mn},\text{Ni},\text{Co}$);

[0063] 将 $\text{MCO}_3-\text{MnO}_2$ 复合物与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 按分子式 $0.6\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2-0.4\text{Li}_2\text{MnO}_3-0.3\text{MnO}_2$ 的比例混合均匀后,在空气气氛下,以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升温至 400°C ,保温5h,随炉冷却至室温后过300目筛,然后进行第二次焙烧,首先以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升温至 650°C ,保温6h,再以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升温至 900°C ,保温12h,随炉冷却到室温,得到高锰复合正极材料 $0.6\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2-0.4\text{Li}_2\text{MnO}_3-0.3\text{MnO}_2$ 。

[0064] 实施例5:

[0065] 首先按分子式 $0.7\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2-0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 中Mn、Ni、Co的比例配制 MnSO_4 、 NiSO_4 、 CoSO_4 混合溶液,阳离子浓度为 2.0mol/L ,然后按 $0.7\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2-0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3-0.4\text{MnO}_2$ 中 MnO_2 的比例加入 MnO_2 粉体,形成悬浊液;

[0066] 配制 Na_2CO_3 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合溶液, Na_2CO_3 浓度为 2.0mol/L , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度为 0.24mol/L ;

[0067] 用蠕动泵将上述两溶液共同滴加到反应容器中,并控制pH值在7.5左右,水浴加热 50°C ,含有 MnO_2 的悬浊液与碱液的体积比为1:1.1,反应24h。反应完毕后,抽滤、洗涤,在 120°C 真空烘箱内干燥12h后得到 $\text{MCO}_3-\text{MnO}_2$ 复合物($\text{M}=\text{Mn},\text{Ni},\text{Co}$);

[0068] 将 $\text{MCO}_3-\text{MnO}_2$ 复合物与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 按分子式 $0.7\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2-0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3-0.4\text{MnO}_2$ 的比例混合均匀后,在空气气氛下,以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升温至 400°C ,保温5h,随

炉冷却至室温后过300目筛,然后进行第二次焙烧,首先以3°C/min的升温速度升温至650°C,保温6h,再以3°C/min的升温速度升温至900°C,保温12h,随炉冷却到室温,得到高锰复合正极材料 $0.7\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2-0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3-0.4\text{MnO}_2$ 。

[0069] 实施例6:

[0070] 首先按分子式 $0.5\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2-0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 中Mn、Ni、Co的比例配制 MnSO_4 、 NiSO_4 、 CoSO_4 混合溶液,阳离子浓度为2.0mol/L,然后按 $0.5\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2-0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3-0.3\text{MnO}_2$ 中 MnO_2 的比例加入 MnO_2 粉体,形成悬浊液;

[0071] 配制 Na_2CO_3 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合溶液, Na_2CO_3 浓度为2.0mol/L, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度为0.24mol/L;

[0072] 用蠕动泵将上述两溶液共同滴加到反应容器中,并控制pH值在7.5左右,水浴加热50°C,含有 MnO_2 的悬浊液与碱液的体积比为1:1.1,反应24h。反应完毕后,抽滤、洗涤,在120°C真空烘箱内干燥12h后得到 $\text{MCO}_3-0.3\text{MnO}_2$ 复合物(M=Mn、Ni、Co);

[0073] 将 $\text{MCO}_3-\text{MnO}_2$ 复合物与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 按分子式 $0.5\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2-0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3-0.3\text{MnO}_2$ 的比例混合均匀后,在空气气氛下,以3°C/min的升温速度升温至400°C,保温5h,随炉冷却至室温后过300目筛,然后进行第二次焙烧,首先以3°C/min的升温速度升温至650°C,保温6h,再以3°C/min的升温速度升温至900°C,保温12h,随炉冷却到室温,得到高锰复合正极材料 $0.5\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2-0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3-0.3\text{MnO}_2$ 。

[0074] 实施例7:

[0075] 首先按分子式 $0.5\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2-0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 中Mn、Ni、Co的比例称量碳酸锰、氧化亚镍和四氧化三钴,然后按 $0.5\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2-0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3-0.3\text{MnO}_2$ 中 MnO_2 的比例加入 MnO_2 粉体,混合后按液体与原料的质量比为80:20加入适量去离子水,于细磨机中细磨后,经测试, D_{50} 为0.09微米,然后取出,加入到超细磨机器进行超细磨,超细磨之后的 D_{50} 为0.045微米。将所得浆料进行喷雾干燥,喷雾干燥后的一次颗粒的 D_{50} 为0.046微米,形成的球形二次颗粒3~15微米。

[0076] 将前驱体- MnO_2 复合物与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 按分子式 $0.5\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2-0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3-0.3\text{MnO}_2$ 的比例混合均匀后,在空气气氛下,以3°C/min的升温速度升温至400°C,保温5h,随炉冷却至室温后过300目筛,然后进行第二次焙烧,首先以3°C/min的升温速度升温至650°C,保温6h,再以3°C/min的升温速度升温至900°C,保温12h,随炉冷却到室温,得到高锰复合正极材料 $0.5\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2-0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3-0.3\text{MnO}_2$ 。

[0077] 实施例8:

[0078] 首先按分子式 $0.5\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2-0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 中Mn、Ni、Al的比例配制 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 NiSO_4 、 CoSO_4 混合溶液,阳离子浓度为1.5mol/L,然后按 $0.5\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2-0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3-0.3\text{MnO}_2$ 中 MnO_2 的比例加入 MnO_2 粉体,形成悬浊液;

[0079] 配制 NaOH 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合溶液, NaOH 浓度为3.0mol/L, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度为0.30mol/L;

[0080] 用蠕动泵将上述两溶液共同滴加到反应容器中,并控制pH值在10左右,水浴加热50°C含有 MnO_2 的悬浊液与碱液的体积比为1:2.1,反应24h。反应完毕后,抽滤、洗涤,在120°C真空烘箱内干燥12h后得到 $\text{M}(\text{OH})_2-\text{MnO}_2$ 复合物(M=Al、Ni、Co);

[0081] 将 $\text{M}(\text{OH})_2-\text{MnO}_2$ 复合物与 Li_2CO_3 按分子式 $0.5\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2-0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3-0.3\text{MnO}_2$ 的比例混合均匀后,在空气气氛下,以3°C/min的升温速度升温至500°C,保温5h,随

炉冷却至室温后过300目筛,然后进行第二次焙烧,首先以3°C/min的升温速度升温至650°C,保温6h,再以3°C/min的升温速度升温至900°C,保温12h,随炉冷却到室温,得到高锰复合正极材料 $0.5\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2-0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3-0.3\text{MnO}_2$;

[0082] 对比例1:

[0083] 首先按分子式 $0.5\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2-0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 中Mn、Ni、Co的比例配制 MnSO_4 、 NiSO_4 、 CoSO_4 混合溶液,阳离子浓度为2.0mol/L;

[0084] 配制 Na_2CO_3 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合溶液, Na_2CO_3 浓度为2.0mol/L, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度为0.24mol/L;

[0085] 用蠕动泵将上述两溶液共同滴加到反应容器中,并控制pH值在7.5左右,水浴加热50°C, MnSO_4 、 NiSO_4 、 CoSO_4 混合溶液与碱液的体积比为1:1.1,反应24h。反应完毕后,抽滤、洗涤,在120°C真空烘箱内干燥12h后得到前驱体 MCO_3 (M=Mn、Ni、Co);

[0086] 将前驱体与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 按分子式 $0.5\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2-0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 的比例混合均匀后,在空气气氛下,以3°C/min的升温速度升温至400°C,保温5h,随炉冷却至室温后过300目筛,然后进行第二次焙烧,首先以3°C/min的升温速度升温至650°C,保温6h,再以3°C/min的升温速度升温至900°C,保温12h,随炉冷却到室温,得到高锰复合正极材料 $0.5\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2-0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 。

[0087] 对比例2:

[0088] 将对比例1中得到的高锰复合正极材料 $0.5\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2-0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 分散在 MnSO_4 溶液中超声1h,剧烈搅拌2h,然后将 Na_2CO_3 溶液用蠕动泵滴入到上述溶液中,滴完后将溶液抽滤、洗涤,在120°C真空烘箱内干燥12h;然后在400°C烧结6h,得到 MnO_2 表面改性的高锰复合正极材料 $0.5\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2-0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3/0.3\text{MnO}_2$ 。

[0089] 对比例3:

[0090] 在对比例1中得到的高锰复合正极材料 $0.5\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2-0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 中按 $0.5\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2-0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3/0.3\text{MnO}_2$ 的比例加入 MnO_2 ,进行干混后得到高锰复合正极材料 $0.5\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2-0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3/0.3\text{MnO}_2$ 。

[0091] 图1是本发明所述复合正极材料实施例1[图1中的(a)]和对比例1[图1中的(b)]正极材料的X射线衍射图谱(其它具体实施例制备材料的XRD图谱相似,省略),从图1中可以看出,复合正极材料的晶体结构为典型的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构,在 2θ 角度 $20\sim 25^\circ$ 出现了固溶体材料具有的超晶格结构特征峰,特别的是衍射角 $2\theta=36.9\pm 0.5^\circ$ 处的(101)衍射峰发生劈裂,显著区别于对比例1,从而证明实施例1得到的为 LiMO_2 、 Li_2MnO_3 和 MnO_2 形成的一种复合结构。

[0092] 图2为本发明所述复合正极材料实施例1的场发射扫描电镜图片。从扫描电镜图片中可以看出,该复合正极材料的一次颗粒十分均匀,为多面体形,颗粒间的堆积十分密实,这样的结构有利于锂离子的嵌入与脱出,提高其放电比容量和倍率性能。一次颗粒的一致性很好,不存在明显差异,从而可以说明 LiMO_2 、 Li_2MnO_3 和 MnO_2 形成的一种复合结构,而非一种简单的混合。

[0093] 正极制备

[0094] 采用实施例1和对比例1制备的材料作为活性物质,与导电剂(SP)、粘结剂(PVDF)按照8:1:1的配比称量,先将活性物质和导电剂干混4h,将PVDF溶解在N-甲基吡咯烷酮中,

然后将混合好的活性物质和导电剂加入其中,搅拌均匀,形成正极浆料,将正极浆料涂覆在铝箔上,在干燥箱中烘干。

[0095] 材料测试用半电池制备

[0096] 将烘干好的极片用冲孔机裁剪成直径为14mm的圆片,然后辊压,在真空干燥箱中干燥,作为电池的正极,电池的负极采用金属锂,电解液的成分主要是1.0M的LiPF₆的DMC/EC/DEC(1:1:1)溶液,将正极、负极和电解液置于容器中组成测试电池。

[0097] 材料的电化学性能测试

[0098] 将组成的测试电池,在电流密度为20mA/g(0.1C),充放电电压范围为4.8~2.0V,测试电池的首次充放电性能。在0.1C、0.2C、0.5C、1C、3C倍率下测试电池的倍率性能。

[0099] 利用实施例1和对比例1制备的正极材料,组装的电池的首次充放电曲线如图3所示。从图3中可以看出,实施例1的首次充电比容量为345.6mAh/g,放电比容量为271.6mAh/g,库伦效率为78.6%,而对比例1的首次充电比容量为348.7mAh/g,放电比容量为251.0mAh/g,库伦效率为72.0%。实施例1的首次放电曲线明显比对比例1多出一个放电平台,提升了材料的放电比容量,从而说明本发明的有效性。

[0100] 图4是实施例1和对比例1制备的正极材料组装的锂离子电池的倍率性能图。实施例1制备的正极材料,组装锂离子电池,电池在0.1C的平均放电比容量为270.2mAh/g,0.2C的平均放电比容量为258.2mAh/g,0.5C的平均放电比容量为238.2mAh/g,1C的平均放电比容量为220.3mAh/g,3C的平均放电比容量为181.2mAh/g,再回到0.1C的平均放电比容量为266.4mAh/g。对比例1制备的正极材料,组装锂离子电池,电池在0.1C的平均放电比容量为250.2mAh/g,0.2C的平均放电比容量为229.0mAh/g,0.5C的平均放电比容量为215.5mAh/g,1C的平均放电比容量为197.3mAh/g,3C的平均放电比容量为122.7mAh/g,再回到0.1C的平均放电比容量为240.0mAh/g。

[0101] 实施例2~6制备的复合正极材料,组装锂离子电池,在电压范围4.8~2.0V,不同倍率下的放电性能数据如下表所示。

实施例	0.1C 平均放电比容量 (mAh/g)	0.5C 平均放电比容量 (mAh/g)	3C 平均放电比容量 (mAh/g)
2	265.7	231.0	167.8
3	268.9	233.4	169.3
4	267.5	231.1	168.7
[0102] 5	263.3	227.9	164.6
6	264.0	230.3	165.1
7	269.3	235.5	170.1
8	263.4	233.1	167.8
对比例 2	260.5	219.8	147.6
对比例 3	261.2	220.7	152.2

[0103] 结合上述的数据,本发明提供的高锰复合正极材料全面而明显的提升了传统富锂正极材料的性能,特别是大电流放电性能,且优于仅在表面包覆MnO₂和与MnO₂物理混合,达到了动力电池的要求,这种方法可以应用于工业生产上。

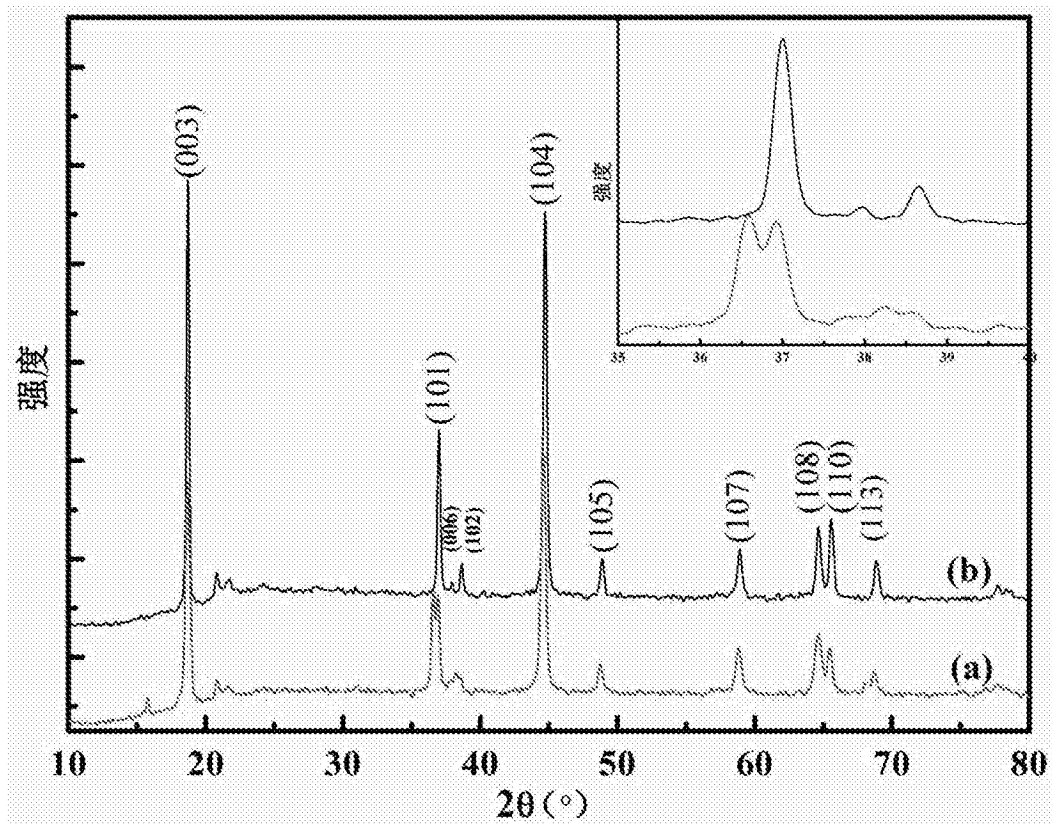


图1

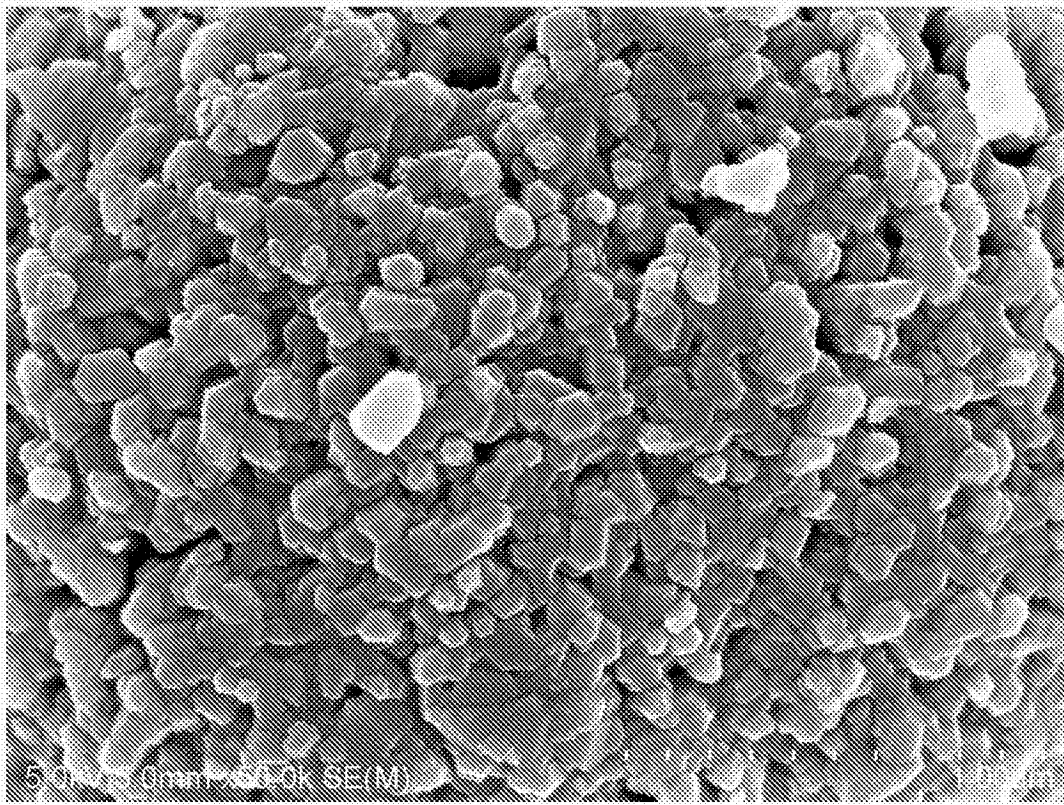


图2

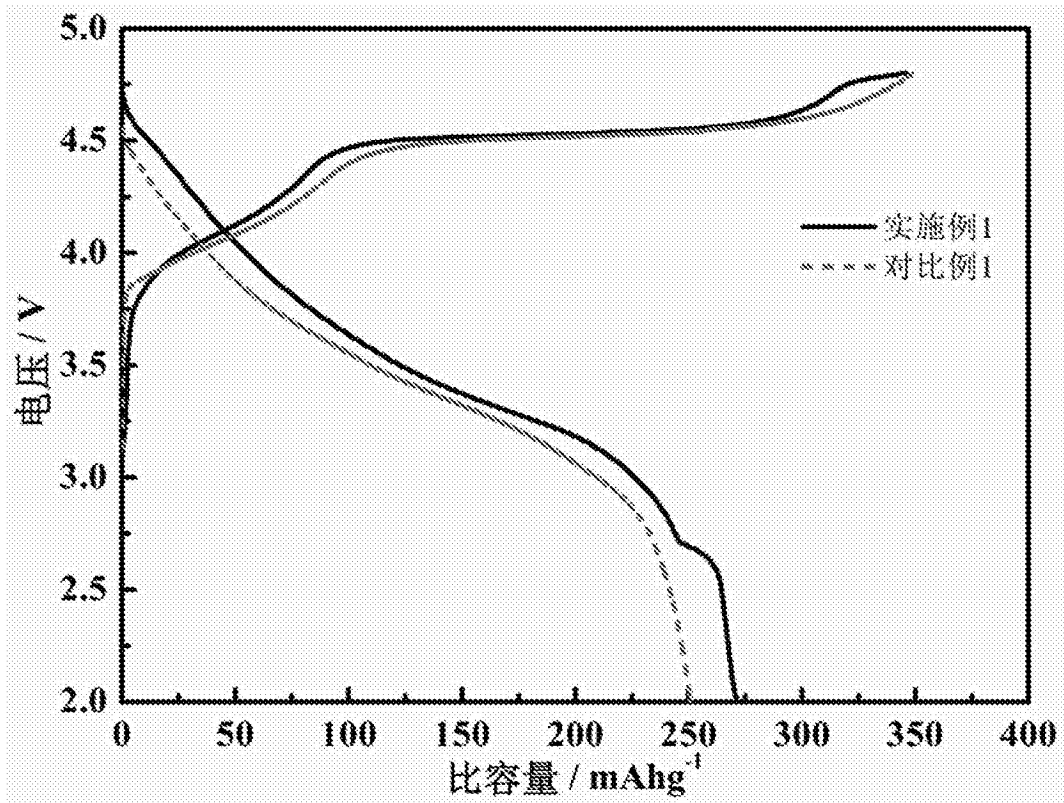


图3

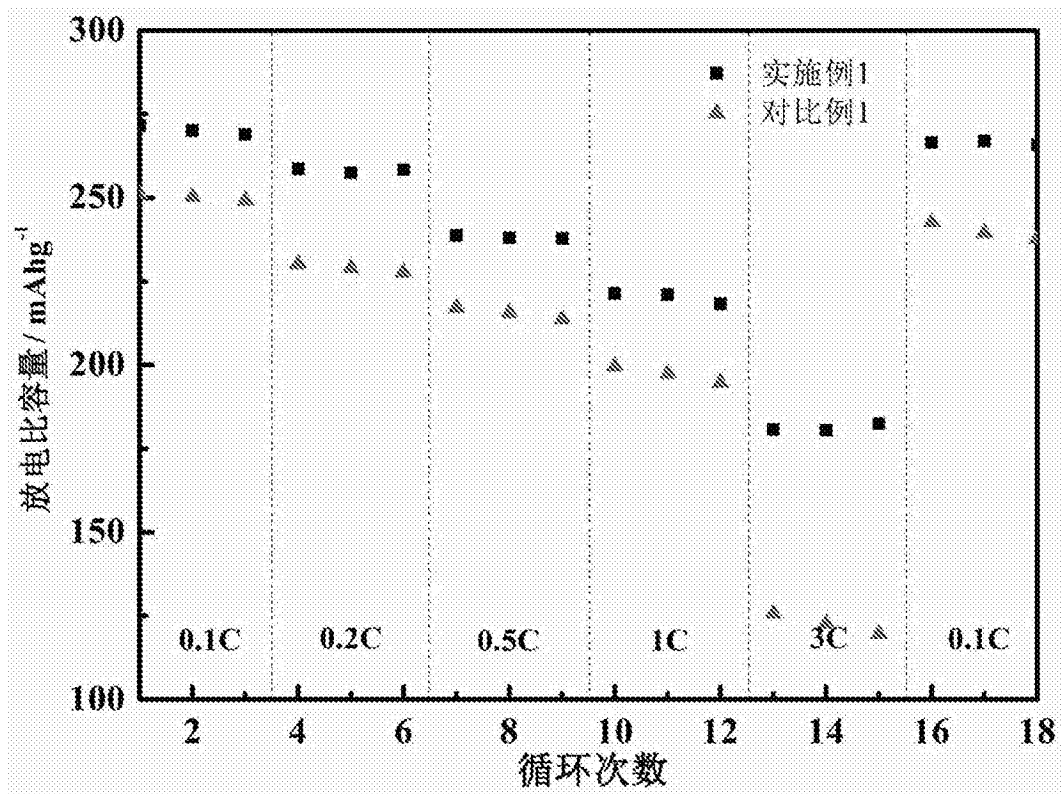


图4