



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102916169 B

(45) 授权公告日 2015.05.13

(21) 申请号 201210418983.1

CN 102386389 A, 2012.03.21,

(22) 申请日 2012.10.26

J.H.Kim et al. "Synthesis and electrochemical behavior of $\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.35-x}/2\text{Co}_x\text{Mn}_{0.55-x}/2]\text{O}_2$ cathode material". 《Solid State Ionics》. 2003, 第 164 卷 (第 1-2 期),

(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

审查员 焦玉娜

(72) 发明人 何金铎 张贤惠 黎军 王德宇 毕玉敬

(74) 专利代理机构 上海一平知识产权代理有限公司 31266

代理人 祝莲君 崔佳佳

(51) Int. Cl.

H01M 4/48(2010.01)

H01M 4/131(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

(56) 对比文件

CN 101937987 A, 2011.01.05,

权利要求书3页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

一种富锂锰基正极材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种富锂锰基正极材料及其制备方法,包括步骤:(a)提供含有(i)锂化合物、镍化合物和锰化合物,和任选的(ii)钛化合物、铁化合物、钴化合物或其组合的混合溶液;(b)向所述的混合溶液中加入用于形成预凝物的络合剂以及催化剂和表面活性剂,从而形成预凝物;其中,所述的络合剂含有间苯二酚和甲醛;(c)将所述的预凝物煅烧后,得到富锂锰基的正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{M}_{1-a-b-x}]_2\text{O}_2$, $\text{M}=\text{Ti}, \text{Fe}, \text{Co}$, 或其组合; $0 < x \leq 0.4, 0 < a \leq 0.5, 0.33 \leq b \leq 0.6$, 且 $1-a-b-x \geq 0$ 。本发明的富锂锰基正极材料为多隧道孔状结构,粒径较小,颗粒分布均匀,孔隙率发达,电化学性能稳定。

CN 102916169 B

1. 一种制备富锂锰基正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{M}_{1-a-b-x}]\text{O}_2$ 的方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

(a) 提供前体混合溶液, 所述的前体混合溶液含有 (i) 锂化合物、镍化合物和锰化合物, 和任选的 (i i) 钛化合物、铁化合物、钴化合物或其组合;

(b) 向所述的前体混合溶液中加入用于形成预凝物的络合剂以及催化剂和表面活性剂, 从而形成预凝物; 其中, 所述的络合剂含有间苯二酚和甲醛, 所述的表面活性剂为十六烷基三甲基溴化铵;

(c) 将所述的预凝物经过煅烧后, 得到富锂锰基的正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{M}_{1-a-b-x}]\text{O}_2$, 式中, $\text{M} = \text{Ti}, \text{Fe}, \text{Co}$, 或其组合; $0 < x \leq 0.4, 0 < a \leq 0.5, 0.33 \leq b \leq 0.6$, 且 $1-a-b-x \geq 0$;

且所述的富锂锰基正极材料的 XRD 衍射图谱具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构, 并在 $20^\circ \sim 25^\circ$ 之间出现富锂材料的主要特征峰。

2. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 步骤 (a) 中, 所述的前体混合溶液以锂、镍、锰、M 元素的摩尔比例为 $(1+x) : a : b : (1-a-b-x)$ 加入溶剂溶解形成, 其中, 所述的 M 元素即钛、铁、钴或其组合。

3. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述的锂化合物包括乙酸锂、硝酸锂、硫酸锂、碳酸锂或氢氧化锂。

4. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述的镍化合物包括乙酸镍、硝酸镍、硫酸镍。

5. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述的锰化合物包括乙酸锰、硝酸锰或硫酸锰。

6. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述的钛化合物包括钛酸丁酯、四氯化钛、三氯化钛。

7. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述的铁化合物包括乙酸铁、硝酸铁、硫酸铁、草酸铁。

8. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述的钴化合物包括乙酸钴、硝酸钴或硫酸钴。

9. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述的十六烷基三甲基溴化铵, 其物质的量与金属离子总量的比为 $1 : 20 \sim 1 : 50$

其中, 金属离子总量为以前体混合溶液中以锂、镍、锰、M 元素的摩尔数的总量计, 所述的 M 元素即钛、铁、钴或其组合。

10. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述的催化剂为碱性催化剂或酸性催化剂, 通过催化剂调节 pH 值在 $3 \sim 10$ 的范围内。

11. 如权利要求 10 所述的方法, 其特征在于, 所述的碱性催化剂选自氨水、氢氧化锂或其组合物, 其用量为调节溶液 pH 在 $6.0 \sim 10.0$ 的范围内即可。

12. 如权利要求 11 所述的方法, 其特征在于, 所述的酸性催化剂选自硫酸、盐酸、硝酸、柠檬酸、乙二酸、酒石酸或其组合物, 其用量为调节溶液 pH 在 $3.0 \sim 6.0$ 的范围内即可。

13. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述的间苯二酚、甲醛和金属离子的总量的摩尔比满足下式:

间苯二酚 : 甲醛 = 1 : 2, 间苯二酚 : 金属离子总量 = $0.5 \sim 5 : 1$;

其中,金属离子总量为以前体混合溶液中以锂、镍、锰、M 元素的摩尔数的总量计,所述 M 元素为即钛、铁、钴或其组合。

14. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 (b) 中的反应的时间为 2 ~ 120 小时,反应温度为 50 ~ 200℃。

15. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 (c) 中的煅烧为两步煅烧,其中,预烧温度为 300 ~ 500℃,预烧时间为 1 ~ 20 小时。

16. 如权利要求 15 所述的方法,其特征在于,二次煅烧的温度为 600 ~ 1200℃,二次煅烧的时间为 10 ~ 30 小时。

17. 一种富锂锰基正极材料,其特征在于,所述正极材料为根据权利要求 1 所述方法制得的多孔隧道结构的富锂锰基材料,分子式为 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{M}_{1-a-b-x}]_2\text{O}_2$, 其中, $\text{M} = \text{Ti}, \text{Fe}, \text{Co}$, 或其组合; $0 < x \leq 0.2, 0 < a \leq 0.5, 0.33 \leq b \leq 0.6$, 且 $1-a-b-x \geq 0$, 其首次放电比容量至少为 250mAh/g。

18. 如权利要求 17 所述的富锂锰基正极材料,其特征在于,所述的正极材料的首次放电比容量至少为 280mAh/g。

19. 一种用于制备权利要求 17 所述的富锂锰基正极材料的预凝物,其特征在于,所述的预凝物包括所述络合剂形成的高分子聚合物骨架以及嵌合在高分子聚合物骨架中的金属离子,且所述的预凝物通过以下方法制备:

(i) 将锂化合物、镍化合物、锰化合物,和 M 元素化合物,按 $(1+x) : a : b : (1-a-b-x)$ 的摩尔比与去离子水混合并搅拌形成混合溶液;其中,所述的锂化合物包括乙酸锂、硝酸锂、硫酸锂、碳酸锂或氢氧化锂;

(i i) 向所述的混合溶液中加入用于形成预凝物的络合剂以及催化剂、表面活性剂,并进行干燥;

其中,所述的络合剂含有间苯二酚和甲醛;其中间苯二酚:甲醛的摩尔比 = 1:2, 间苯二酚:金属离子总量的摩尔比 = 0.5 ~ 5:1;

其中,所述的表面活性剂为十六烷基三甲基溴化铵,其物质的量与金属离子总量的摩尔比为 1:20 ~ 1:50;

所述金属离子总量为以前体混合溶液中以锂、镍、锰、M 元素的摩尔数的总量计,所述 M 元素化合物其即钛、铁、钴或其组合。

20. 如权利要求 19 所述的预凝物,其特征在于,所述的镍化合物包括乙酸镍、硝酸镍、硫酸镍。

21. 如权利要求 19 所述的预凝物,其特征在于,所述的锰化合物包括乙酸锰、硝酸锰或硫酸锰。

22. 如权利要求 19 所述的预凝物,其特征在于,所述的钛化合物包括钛酸丁酯、四氯化钛、三氯化钛。

23. 如权利要求 19 所述的预凝物,其特征在于,所述的铁化合物包括乙酸铁、硝酸铁、硫酸铁、草酸铁。

24. 如权利要求 19 所述的预凝物,其特征在于,所述的钴化合物包括乙酸钴、硝酸钴或硫酸钴。

25. 如权利要求 19 所述的预凝物,其特征在于,所述的催化剂为碱性催化剂或酸性催

化剂,通过催化剂调节 pH 值在 3.0 ~ 10.0 的范围内。

26. 如权利要求 25 所述的预凝物,其特征在于,所述的碱性催化剂选自氨水、氢氧化锂或其组合,其用量为调节溶液 pH 在 6.0 ~ 10.0 的范围内即可。

27. 如权利要求 19 所述的预凝物,其特征在于,所述的酸性催化剂选自硫酸、盐酸、硝酸、柠檬酸、乙二酸、酒石酸或其组合,其用量为调节溶液 pH 在 3.0 ~ 6.0 的范围内即可。

28. 如权利要求 19 所述的预凝物,其特征在于,步骤 (i) 的化学反应的时间为 2 ~ 120 小时,温度为 50 ~ 200℃。

29. 一种制备富锂锰基正极材料的方法,其特征在于,对权利要求 19 中的预凝物进行煅烧,从而形成富锂锰基正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{M}_{1-a-b-x}]_2\text{O}_2$, 式中, $\text{M} = \text{Ti}, \text{Fe}, \text{Co}$, 或其组合; $0 < x \leq 0.4, 0 < a \leq 0.5, 0.33 \leq b \leq 0.6$, 且 $1-a-b-x \geq 0$ 。

30. 一种锂离子电池正极,其特征在于,所述正极含有权利要求 17 所述的富锂锰基正极材料、导电剂、粘结剂聚偏氟乙烯,其中导电剂为导电碳黑、乙炔黑、石墨烯、碳纳米管。

31. 一种二次电池,其特征在于,所述的二次电池包含权利要求 17 所述富锂锰基正极材料、负极材料、隔膜、电解液和外壳。

32. 一种如权利要求 17 所述的富锂锰基正极材料的用途,其特征在于,用作制备锂离子二次电池正极材料的活性物质。

一种富锂锰基正极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于新能源材料制备工艺领域,具体涉及一种锂离子电池富锂锰基正极材料的制备方法,更确切地说是一种锂离子电池富锂锰基 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{M}_{1-a-b-x}]_2\text{O}_2$ 材料的制备方法。

背景技术

[0002] 在金属氧化物锂离子电池材料中, LiCoO_2 虽然是目前商业化最成熟的材料之一,但是存在安全性差、耐过充性差、成本高以及对环境的污染等问题;而 LiNiO_2 同样存在稳定性差,容易引起安全问题,并且需在氧气气氛下合成,合成过程中容易发生阳离子混排和生成非化学计量结构化合物。

[0003] 锰系 LiMnO_2 正极材料虽然价格低廉,资源丰富,理论容量高,但是属于一种热力学不稳定状态,在充放电过程中会发生层状结构向尖晶石型结构的转变,导致比容量衰减快,电化学性能不稳定。锰系 LiMn_2O_4 正极材料在循环过程中容易发生晶型转变以及锰离子的溶解和 Jahn-Teller 效应,导致电池容量衰减严重。

[0004] 而具有三种金属离子协同效应的层状三元材料 Li-Ni-Co-Mn-O 虽然有效弥补了 LiCoO_2 、 LiNiO_2 和 LiMnO_2 各自的不足,具有比容量高、循环性能好、合成制备工艺简单、安全稳定性能较好等特点,但是实际比容量与上述的金属氧化物一样,均在 200mAh/g 以下,所以在动力电池的应用上,都或多或少存在一定的局限。

[0005] 研究发现,在这类层状氧化物材料中如果添过量锂得到一种新固溶体富锂锰基正极材料,该材料可视为 Li_2MnO_3 和 LiMO_2 ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}, \text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}, \dots$) 的固溶体,具有更高的比容量(大于 200mAh/g ,是目前所用正极材料实际容量的 2 倍左右),良好的热稳定性,较宽的充放电电压范围以及低廉的价格(该材料中, Mn 元素的含量很高,使其在价格和安全性方面都具有潜在的优势)等优点,受到更为广泛关注,并且被众多学者视为下一代动力锂离子电池首选的正极材料。

[0006] 当前制备 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{M}_{1-a-b-x}]_2\text{O}_2$ 材料的方法很多,主要有固相法、溶胶凝胶法、共沉淀法以及其他制备方法如热解法等。

[0007] 关于 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{M}_{1-a-b-x}]_2\text{O}_2$ 材料固相法和沉淀法合成的研究比较多,相关的文献和专利报道已经有很多。例如,文献(锂离子电池正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]_2\text{O}_2$ 的合成及电化学性能研究. 化学学报, 2010, 68:1391 - 1398.) 通过高温固相烧结法制备的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]_2\text{O}_2$ 材料在 2.0—4.8V 电压范围内,首次比容量达到了 248.2mAh/g 。

[0008] 专利 [200910303612.7] 公开了利用固相球磨烧结制备工艺制备了富锂锰基正极材料的方法;文献(Understanding the anomalous capacity of $\text{Li}/\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}]_2\text{O}_2$ cells using in situ X-ray diffraction and electrochemical studies[J]. Z. H. Lu, J. R. Dahn. J. Electrochem. Soc., 2002, 149(7):A815-A822.) 采用氢氧化物沉淀法制备前驱体,再与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合烧结生成 $\text{Li}/\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}]_2\text{O}_2$ 材料,其放电容量在小电流密度下能稳定在 230mAh/g 左右。

[0009] 专利 [200610150194.9] 公开了采用强碱共沉淀法制备前驱体后再与含锂化合物烧结生成富锂锰基正极材料的方法。

[0010] 专利 [201110155151.0] 公开了利用水热辅助草酸盐沉淀法制备稳定的前驱体后,再与含锂的化合物烧结生成富锂锰基正极材料;该方法的优点是避免了二价锰在溶液中被空气氧化的同时采用原位还原氧化石墨烯的方法,在富锂锰基材料的表面均匀包覆了一层具有高导电率的石墨烯材料来提高材料的电化学性能。虽然沉淀法和固相法合成具有很多优点,但是固相法合成时间长、热量利用率低、颗粒分布不均匀,而沉淀法合成工艺繁琐、化学计量不易控制、对设备要求较高、容易造成环境污染等缺点。

[0011] 其他制备方法如热解法 (Improved electrochemical performances of nanocrystalline $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ cathode material for Li-ion batteries [J]. W. He, J. F. Qian, Y. L. Cao, X. P. Ai, H. X. Yang. RSC Adv., 2012, 2, 3423-3429.) 也不同程度的存在很多缺点,如水热法合成的量比较少,大量工业生产较难等。

[0012] 溶胶凝胶法则很好的弥补了上述方法的缺点,它的优点在于其前驱体溶液均匀性好、凝胶热处理温度低、化学计量比容易控制、纯度高、对设备的要求较低,获得的粉体材料性能优异等。凝胶体系不同,对所制备得到的锂离子电池富锂锰基正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{M}_{1-a-b-x}]\text{O}_2$ 的性能与结构会有一些影响。

[0013] 文献 (Synthesis and electrochemical behavior of $\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.35-x/2}\text{Co}_x\text{Mn}_{0.55-x/2}]\text{O}_2$ cathode material [J], J. H. Kim, C. W. Park, Y. K. Sun. Solid State Ionics. 164(2003)43-49) 采用乙醇酸作为金属离子络合剂制备得到 $\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.35-x/2}\text{Co}_x\text{Mn}_{0.55-x/2}]\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.3$) 正极材料在 2.5 ~ 4.6V 之间充放电,放电比容量达 184 ~ 195mAh/g,表现出较好的电化学性质。

[0014] 文献 (锂离子电池正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 的制备及表征. 物理化学学报, 2012, 28(4), 823-830) 利用柠檬酸作为金属离子的络合剂,制备得到系列 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 材料,在小电流密度下首次放电容量可达 260mAh/g。

[0015] 专利 [201010266916.3] 公开了采用天然生物质材料为模板剂,利用柠檬酸为络合剂制备 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{M}_{1-a-b-x}]\text{O}_2$ 材料的方法,可见对于不同的凝胶体系所制备的富锂锰基锂离子电池正极材料,其性能上存在不同程度的差别。

[0016] 因此,为了获得一种颗粒大小分布均匀、孔隙率发达和电化学性能良好的富锂锰基锂离子电池正极材料,本领域迫切需要开发一种能使金属元素混合均匀、构架均一的凝胶体系和方法。

发明内容

[0017] 本发明的第一方面,提供了一种制备富锂锰基正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{M}_{1-a-b-x}]\text{O}_2$ 的方法,包括以下步骤:

[0018] (a) 提供前体混合溶液,所述的混合溶液含有 (i) 锂化合物、镍化合物和锰化合物,和任选的 (ii) 钛化合物、铁化合物、钴化合物或其组合;

[0019] (b) 向所述的前体混合溶液中加入用于形成预凝物的络合剂以及催化剂和表面活性剂,从而形成预凝物;其中,所述的络合剂含有间苯二酚和甲醛;

[0020] (c) 将所述的预凝物经过煅烧后,得到富锂锰基的正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{M}_{1-a-b-x}] \text{O}_2$, 式中, $\text{M}=\text{Ti}, \text{Fe}, \text{Co}$, 或其组合; $0 < x \leq 0.4, 0 < a \leq 0.5, 0.33 \leq b \leq 0.6$, 且 $1-a-b-x \geq 0$ 。

[0021] 在另一优选例中,得到的富锂锰基的正极材料具有多孔隧道结构。

[0022] 在另一优选例中,在步骤 (b) 中,在向所述的前体混合溶液中加入用于形成预凝物的络合剂以及催化剂和表面活性剂之后,搅拌混匀,并在一定温度 ($70 \sim 160^\circ\text{C}$) 下反应一段时间 ($6 \sim 96$ 小时) 后,并干燥,从而形成预凝物。

[0023] 在另一优选例中,所述的络合剂由或基本上由间苯二酚和甲醛构成。

[0024] 在另一优选例中,步骤 (a) 中,所述的前体混合溶液以锂、镍、锰、M 元素 (钛、铁、钴或其组合) 的摩尔比例为 $(1+x) : a : b : (1-a-b-x)$ 加入溶剂溶解形成;

[0025] 在另一优选例中, $0 < x \leq 0.2$; 和 / 或

[0026] 所述的搅拌为磁力搅拌、电动搅拌或气动搅拌;搅拌时间为 $20 \sim 60$ 分钟,更佳地, $30 \sim 50$ 分钟;搅拌温度为室温至 80°C ,更佳地,为 $30 \sim 70^\circ\text{C}$ 。

[0027] 在另一优选例中,所述的锂化合物包括乙酸锂、硝酸锂、硫酸锂、碳酸锂或氢氧化锂;和 / 或

[0028] 所述的镍化合物包括乙酸镍、硝酸镍、硫酸镍;和 / 或

[0029] 所述的锰化合物包括乙酸锰、硝酸锰或硫酸锰;和 / 或

[0030] 所述的钛化合物包括钛酸丁酯、四氯化钛、三氯化钛;和 / 或

[0031] 所述的铁化合物包括乙酸铁、硝酸铁、硫酸铁、草酸铁;和 / 或

[0032] 所述的钴化合物包括乙酸钴、硝酸钴或硫酸钴;和 / 或

[0033] 所述的表面活性剂为 CTAB (十六烷基三甲基溴化铵),其物质的量与金属离子总量的比为 $1 : 20 \sim 1 : 50$;和 / 或

[0034] 所述的催化剂为碱性催化剂或酸性催化剂,通过催化剂调节 pH 值在 $3 \sim 10$ 的范围内;其中,所述的碱性催化剂选自氨水、氢氧化锂或其组合物,其用量为调节溶液 pH 在 $6.0 \sim 10.0$ 的范围内即可;和 / 或

[0035] 所述的酸性催化剂选自硫酸、盐酸、硝酸、柠檬酸、乙二酸、酒石酸或其组合物,其用量为调节溶液 pH 在 $3.0 \sim 6.0$ 的范围内即可。

[0036] 在另一优选例中,所述的间苯二酚、甲醛和金属离子的总量的摩尔比满足下式:

[0037] 间苯二酚:甲醛 = $1 : 2$, 间苯二酚:金属离子总量 = $0.5 \sim 5 : 1$,更佳地,间苯二酚与金属离子总量比为 $1 \sim 5 : 1$;

[0038] 其中,金属离子总量为以前体混合溶液中以锂、镍、锰、M 元素 (钛、铁、钴或其组合) 的摩尔数的总量计。

[0039] 在另一优选例中,步骤 (b) 中的反应的时间为 $2 \sim 120$ 小时,更佳地为 $6 \sim 96$ 小时,反应温度为 $50 \sim 200^\circ\text{C}$,更佳地为 $70 \sim 160^\circ\text{C}$,最佳地为 $80 \sim 150^\circ\text{C}$ 。

[0040] 在另一优选例中,步骤 (c) 中的煅烧为两步煅烧,其中,预烧温度为 $300 \sim 500^\circ\text{C}$,更佳地为 $350 \sim 450^\circ\text{C}$,预烧时间为 $1 \sim 20$ 小时,更佳地为 $2 \sim 15$ 小时;和 / 或

[0041] 二次煅烧的温度为 $600 \sim 1200^\circ\text{C}$,更佳地为 $700 \sim 1050^\circ\text{C}$,二次煅烧的时间为 $10 \sim 30$ 小时。

[0042] 本发明的第二方面,提供了一种富锂锰基正极材料,所述正极材料为根据本发明第一方面所提供的方法制得的多孔隧道结构的富锂锰基材料,分子式

为 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{M}_{1-a-b-x}]\text{O}_2$, 其中, $\text{M}=\text{Ti}, \text{Fe}, \text{Co}$, 或其组合; $0 < x \leq 0.2, 0 < a \leq 0.5, 0.33 \leq b \leq 0.6$, 且 $1-a-b-x \geq 0$, 其首次放电比容量至少为 250mAh/g , 更佳地至少为 280mAh/g 。

[0043] 本发明的第三方面, 提供了一种本发明第二方面所述的富锂锰基正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{M}_{1-a-b-x}]\text{O}_2$ 的预凝物, 所述的预凝物包括所述络合剂形成的高分子聚合物骨架以及嵌合在高分子聚合物骨架中的金属离子。

[0044] 在另一优选例中, 所述的预凝物是通过以下步骤制得的:

[0045] (i) 将锂化合物、镍化合物、锰化合物, 和 / 或钛或铁或钴化合物按 $(1+x) : a : b : (1-a-b-x)$ 的摩尔比与去离子水混合并搅拌形成混合溶液; 其中, 所述的锂化合物包括乙酸锂、硝酸锂、硫酸锂、碳酸锂或氢氧化锂; 和 / 或

[0046] 所述的镍化合物包括乙酸镍、硝酸镍、硫酸镍; 和 / 或

[0047] 所述的锰化合物包括乙酸锰、硝酸锰或硫酸锰; 和 / 或

[0048] 所述的钛化合物包括钛酸丁酯、四氯化钛、三氯化钛; 和 / 或

[0049] 所述的铁化合物包括乙酸铁、硝酸铁、硫酸铁、草酸铁; 和 / 或

[0050] 所述的钴化合物包括乙酸钴、硝酸钴或硫酸钴;

[0051] (ii) 向所述的前体混合溶液中加入用于形成预凝物的络合剂以及催化剂、表面活性剂, 并进行干燥;

[0052] 其中, 所述的络合剂含有间苯二酚和甲醛; 其中间苯二酚: 甲醛 = 1:2, 间苯二酚: 金属离子总量 = 0.5 ~ 5:1, 更佳地, 间苯二酚与金属离子总量比为 1 ~ 5:1;

[0053] (iii) 表面活性剂、催化剂; 其中, 所述的表面活性剂为 CTAB, 其物质的量与金属离子总量的比为 1:20 ~ 1:50; 和 / 或

[0054] 所述的催化剂为碱性催化剂或酸性催化剂, pH 值为 3 ~ 10; 其中, 所述的碱性催化剂选自氨水、氢氧化锂或其组合, 其用量为调节溶液 pH 在 6.0 ~ 10.0 的范围内即可; 和 / 或

[0055] 所述的酸性催化剂选自硫酸、盐酸、硝酸、柠檬酸、乙二酸、酒石酸或其组合, 其用量为调节溶液 pH 在 3.0 ~ 6.0 的范围内即可; 和 / 或

[0056] 所述的化学反应的时间为 2 ~ 120 小时, 更佳地为 6 ~ 96 小时, 温度为 50 ~ 200°C, 更佳地为 70 ~ 160°C, 最佳地为 80 ~ 150°C。

[0057] 本发明的第四方面, 提供了一种本发明第三发明中所述的预凝物的方法, 步骤包括本发明第一方面的步骤 (a) 和 (b)。

[0058] 本发明第五方面, 提供了一种制备富锂锰基正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{M}_{1-a-b-x}]\text{O}_2$ 的方法, 对本发明第四方面提供的预凝物进行煅烧, 从而形成富锂锰基正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{M}_{1-a-b-x}]\text{O}_2$, 式中, $\text{M}=\text{Ti}, \text{Fe}, \text{Co}$, 或其组合; $0 < x \leq 0.4, 0 < a \leq 0.5, 0.33 \leq b \leq 0.6$, 且 $1-a-b-x \geq 0$ 。

[0059] 在另一优选例中, 所述的煅烧为两步煅烧, 包括先进行预烧, 然后在高于预烧的温度下进行二次煅烧。

[0060] 在另一优选例中, 预烧的温度为 350 ~ 450°C, 更佳地为 300 ~ 400°C, 预烧时间为 1 ~ 20 小时, 更佳地为 2 ~ 15 小时; 和 / 或

[0061] 二次煅烧的温度为 650 ~ 1200°C, 更佳地为 700 ~ 1050°C, 二次煅烧的时间为

10 ~ 30 小时。

[0062] 本发明的第六方面,提供了一种锂离子电池正极,所述正极为本发明第二方面中所述的富锂锰基正极材料、导电剂、粘结剂 PVDF(聚偏氟乙烯),其中导电剂为 Super P、乙炔黑、石墨烯、碳纳米管。

[0063] 本发明的第七方面,提供了一种二次电池,所述的二次电池包含本发明第二方面中所述的富锂锰基 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{M}_{1-a-b-x}]_2\text{O}_2$ 正极材料、负极材料、隔膜、电解液和外壳。

[0064] 本发明的第八方面,提供了本发明第二方面所述的富锂锰基正极材料的用途,即用做制备锂离子二次电池正极材料的活性物质。

[0065] 应理解,在本发明范围内中,本发明的上述各技术特征和在下文(如实施例)中具体描述的各技术特征之间都可以互相组合,从而构成新的或优选的技术方案。限于篇幅,在此不再一一累述。

附图说明

[0066] 图 1 显示的是实施例 1 制备的富锂锰基正极材料的 XRD 衍射图谱,由图可见:所制备的材料具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构,属于 R-3m 空间群,样品中 (108) 和 (110) 峰劈裂很明显,在 $20^\circ \sim 25^\circ$ 之间出现富锂材料的主要特征峰,此外,晶体的结晶性很好,无明显的杂质峰存在。

[0067] 图 2 显示的是实施例 2 制备的富锂锰基正极材料的扫描电镜照片,由图可见:材料具有多孔隧道结构,并且颗粒大小分布比较均匀,孔隙率发达。

[0068] 图 3 显示的是测试例 1 中富锂锰基正极材料的首次充放电曲线,由图可见:样品首次充电和放电容量分别为 337mAh/g 和 279mAh/g,首次充放电效率为 83%,并且充电出现两个平台。

[0069] 图 4 显示的是测试例 1 中富锂锰基正极材料的循环性能曲线,由图可见:此材料具有较好的循环性能,50 圈之后,容量的保持率较为平稳,其保持率约为 95%,没有出现大幅度的下降,表明此材料具有很好的循环性能。

具体实施方式

[0070] 本发明人经过广泛而深入地研究后首次发现,将间苯二酚和甲醛作为络合剂所制备的富锂锰基锂离子电池正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{M}_{1-a-b-x}]_2\text{O}_2$,具有颗粒大小分布均匀、粒径较小、孔隙率发达且电化学性能佳等非常优异的特点。在此基础上,完成了本发明。

[0071] 富锂锰基正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{M}_{1-a-b-x}]_2\text{O}_2$ 的制备步骤

[0072] 本发明提供的富锂锰基正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{M}_{1-a-b-x}]_2\text{O}_2$ 的制备包括以下步骤:

[0073] (a) 提供前体混合溶液,所述的混合溶液含有 (i) 锂化合物、镍化合物和锰化合物,和任选的 (ii) 钛化合物、铁化合物、钴化合物或其组合;

[0074] (b) 向所述的前体混合溶液中加入用于形成预凝物的络合剂以及催化剂和表面活性剂,从而形成预凝物;其中,所述的络合剂含有间苯二酚和甲醛;

[0075] (c) 将所述的预凝物经过煅烧后,得到富锂锰基的正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{M}_{1-a-b-x}]_2\text{O}_2$,式中, $\text{M}=\text{Ti}, \text{Fe}, \text{Co}$, 或其组合; $0 < x \leq 0.4, 0 < a \leq 0.5, 0.33 \leq b \leq 0.6$, 且 $1-a-b-x \geq 0$ 。

[0076] 前体混合溶液

[0077] 可用于本发明的前体混合溶液是由(i)锂化合物、镍化合物、锰化合物,和任选的(ii)钛化合物、铁化合物、钴化合物或其组合按一定比例在去离子水中混合并搅拌而形成的。其中,构成本发明富锂锰基正极材料的 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{M}_{1-a-b-x}]_2\text{O}_2$ 中, M 元素为包括钛、铁、钴化合物中的其中一种化合物或其组合。

[0078] 1. (i) 锂化合物、镍化合物、锰化合物

[0079] 可用于本发明的锂化合物、镍化合物、锰化合物没有特别限制,可以为任

[0080] 何可溶于水的锂盐、镍盐、锰盐、以及含有锂、镍、锰元素的其他化合物。

[0081] 所述的锂化合物包括乙酸锂、硝酸锂、硫酸锂、碳酸锂或氢氧化锂;

[0082] 所述的镍化合物包括乙酸镍、硝酸镍、硫酸镍;和/或

[0083] 所述的锰化合物包括乙酸锰、硝酸锰或硫酸锰;和/或

[0084] 所述的钴化合物包括乙酸钴、硝酸钴或硫酸钴;和/或

[0085] 2. (ii) 钛化合物、铁化合物、钴化合物或其组合

[0086] 即 M 元素化合物,为任选的钛化合物、铁化合物、钴化合物或其组合。

[0087] 可用于本发明的钛化合物、铁化合物、钴化合物或其组合没有特别限制,可以为任选的可溶于水的钛盐、铁盐、钴盐及其组合或含有钛、铁、钴元素其他化合物及其组合。

[0088] 所述的钛化合物包括钛酸丁酯、四氯化钛、三氯化钛;和/或

[0089] 所述的铁化合物包括乙酸铁、硝酸铁、硫酸铁、草酸铁;和/或

[0090] 所述的钴化合物包括乙酸钴、硝酸钴或硫酸钴。

[0091] 在另一优选例中,本发明中富锂锰基正极材料的 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{M}_{1-a-b-x}]_2\text{O}_2$ 不含 M 元素化合物。

[0092] 3. 比例及溶剂

[0093] 可用于本发明的锂化合物、镍化合物、锰化合物,和任选的 M 元素(钛化合物、铁化合物、钴化合物或其组合)按照锂、镍、锰和任选的 M 元素的摩尔比例为 $(1+x):a:b:(1-a-b-x)$ 混合并搅拌形成前体混合溶液,其中, $0 < x \leq 0.4, 0 < a \leq 0.5, 0.33 \leq b \leq 0.6$,更佳地, $0 < x \leq 0.2$;

[0094] 可用于本发明的溶剂没有特别限制,可以来自各种市售的用于化学工业的水(包括但不限于):蒸馏水、去离子水、反渗透水、超纯水。

[0095] 预凝物

[0096] 本发明所用的预凝物,为以下方法制得:向所述的前体混合溶液中加入催化剂、表面活性剂以及间苯二酚和甲醛的组合物作为金属离子的络合剂,并经缩聚反应、干燥等后形成金属离子分布均匀的预凝物。预凝物中络合剂、催化剂、表面活性剂能够经过煅烧去除。

[0097] 1. 络合剂

[0098] 可用于本发明的络合剂含有间苯二酚和甲醛,间苯二酚和甲醛的摩尔量满足下式:

[0099] 间苯二酚:甲醛 = 1:2, 间苯二酚:金属离子总量 = 0.5 ~ 5:1,更佳地,间苯二酚与金属离子总量比为 1 ~ 5:1;

[0100] 其中,金属离子总量为前体混合溶液中以锂、镍、锰和 M 元素的摩尔数的总量计。

[0101] 2. 表面活性剂和催化剂

[0102] 可用于本发明的表面活性剂为 CTAB, 其物质的量与金属离子总量的比为 1:20 ~ 1:50。

[0103] 可用于本发明的催化剂没有特别限制, 可以为任何 pH 值为 3 ~ 10 碱性催化剂或酸性催化剂。在另一优选例中, 所述的碱性催化剂选自氨水、氢氧化锂或其组合, 其用量为调节 pH 在 6.0 ~ 10.0 的范围内即可; 所述的酸性催化剂选自硫酸、盐酸、硝酸、柠檬酸、乙二酸、酒石酸或其组合, 其用量为调节 pH 在 3.0 ~ 6.0 的范围内即可。

[0104] 3. 络合剂、表面活性剂和催化剂的加入顺序

[0105] 用于形成预凝物的络合剂、表面活性剂和催化剂的加入顺序没有特别限制, 可以为同时或先后加入, 维持该混合溶液 pH 值在 3 ~ 10 的范围内即可。

[0106] 在另一优选例中, 所述的加入顺序为: 间苯二酚、CTAB、催化剂、甲醛, 所得混合溶液的 pH 值为 3.0。

[0107] 搅拌

[0108] 可用于本发明的搅拌条件没有特别限制, 可以为任何使金属化合物快速均匀溶解于溶剂的搅拌方法, 在另一优选例中, 所述的搅拌为磁力搅拌、电动搅拌或气动搅拌; 搅拌时间为 20 ~ 60 分钟, 更佳地, 30 ~ 50 分钟; 搅拌温度为室温至 90℃, 更佳地, 为 30 ~ 80℃。

[0109] 煅烧

[0110] 可用于本发明的煅烧方法没有特别限制, 可以为任何能够使络合剂、催化剂及表面活性剂在煅烧中去除的方法。

[0111] 在另一优选例中, 所述的煅烧为两步煅烧。分为预烧和温度高于预烧温度的二次煅烧(又称高温煅烧)。

[0112] 预烧的温度为 350 ~ 450℃, 更佳地为 300 ~ 400℃, 预烧时间为 1 ~ 20 小时, 更佳地为 2 ~ 15 小时;

[0113] 二次煅烧的温度为 500 ~ 1200℃, 更佳地为 700 ~ 1050℃, 二次煅烧的时间为 10 ~ 30 小时。

[0114] 电池正极

[0115] 本发明所述的电池正极含有本发明的富锂锰基正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{M}_{1-a-b-x}]_2\text{O}_2$;

[0116] 本发明所述的电池正极还含有导电剂和粘结剂, 其中所述导电剂为 SuperP、乙炔黑、石墨烯、碳纳米管; 所述粘结剂为 PVDF;

[0117] 优选的制备方法包括步骤:

[0118] 将富锂锰基正极材料分别与导电剂、粘结剂在溶液(如氮甲基吡咯烷酮(NMP))中均匀混合, 调节合适的富锂锰基正极材料、导电剂和粘结剂的质量比(如 85:10:5), 然后涂覆压片在铝箔上, 通过真空干燥后制得正极片。

[0119] 锂离子二次电池

[0120] 本发明提供的锂离子二次电池, 包含正极材料、负极材料、隔膜、电解液和外壳。其中, 所述正极材料包含本发明的富锂锰基正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{M}_{1-a-b-x}]_2\text{O}_2$; 所述负极材料为天然石墨、人工石墨、中间相碳微球、碳化硅、合金材料、金属锂片或钛酸锂材料, 所述隔膜为 PP&PE 隔膜或玻璃纤维隔膜, 所述电解液为锂离子电池用高压电解液。

[0121] 本发明的有益效果:

[0122] 本发明方法及其制备的富锂锰基正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{M}_{1-a-b-x}]_2\text{O}_2$ 具有以下优异特

性：

[0123] 1. 预凝物结构均一、细腻：本发明使用含有间苯二酚和甲醛的混合物作为制备富锂锰基正极材料的络合剂，使金属离子能够均匀嵌合在甲醛和间苯二酚缩聚所构成的高分子聚合材料中，且空隙较小，从而能得到结构均一的产物。

[0124] 2. 产物结构均匀：本发明所制备的富锂锰基正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{M}_{1-a-b-x}]_2\text{O}_2$ 为多孔状隧道结构，较现有材料而言，粒径较小，颗粒分布均匀，孔隙率发达。

[0125] 2. 电化学性能优异：可逆容量高，循环性稳定，倍率性能好，首次不可逆容量低。

[0126] 下面结合具体实施例，进一步阐述本发明。应理解，这些实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围。下列实施例中未注明具体条件的实验方法，通常按照常规条件，或按照制造厂商所建议的条件。除非另外说明，否则百分比和份数是重量百分比和重量份数。

[0127] 实施例 1

[0128] 1. 1. 按照摩尔比为 1.2:0.13:0.13:0.54 的比例分别称取乙酸锂、乙酸镍、乙酸钴和乙酸锰，并加入到去离子水中并在磁力搅拌下温度控制在 30℃ 使其充分溶解；

[0129] 1. 2. 然后加入 2 倍总金属离子质量的间苯二酚和加入 1/20 倍总金属离子质量的 CTAB；加入盐酸催化剂，调节 pH 为 3.0，并 30℃ 下磁力搅拌溶解混合均匀；加入甲醛，按照甲醛与间苯二酚的摩尔比为 2:1 的比例量取甲醛溶液，磁力搅拌 30 分钟；

[0130] 1. 3. 将 1.2 中所得到的混合溶液转入恒温干燥箱中于 80℃ 下反应 24h 后，得到高分子聚合物的预凝物，并将高分子聚合物的预凝物 120℃ 下真空干燥得到干预凝物；将所述干预凝物在空气中先 400℃ 下预烧 5h，然后再升温至 900℃ 煅烧 20h，自然冷却至室温即可得到性能优异的粉体 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 材料。

[0131] 实施例 2

[0132] 2. 1. 按照摩尔比为 1.2:0.17:0.07:0.56 的比例分别称取乙酸锂、乙酸镍、乙酸钴和乙酸锰加入到去离子水中并在磁力搅拌下温度控制在 80℃ 使其充分溶解；

[0133] 2. 2. 然后加入 1.5 倍总金属离子质量的间苯二酚和加入 1/30 倍总金属离子质量的 CTAB；加入乙二酸催化剂调节 pH 为 4.5，然后 80℃ 下磁力搅拌溶解混合均匀；加入甲醛，按照甲醛与间苯二酚的摩尔比为 2:1 的比例量取甲醛溶液加入上述溶液中，磁力搅拌 30 分钟；

[0134] 2. 3. 将 2.2 得到的混合溶液转入恒温干燥箱中于 90℃ 下反应 48h 后，得到高分子聚合物的预凝物，然后将高分子聚合物的预凝物 130℃ 下真空干燥得到干预凝物；将所述的干预凝物在空气中先 400℃ 下预烧 5h，然后再在氧气环境下升温至 950℃ 煅烧 15h，自然冷却至室温即可得到性能优异的粉体 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$ 材料。

[0135] 实施例 3

[0136] 3. 1. 按照摩尔比为 1.17:0.25:0.58 的比例分别称取乙酸锂、乙酸镍和乙酸锰加入到去离子水中并在磁力搅拌下温度控制在 50℃ 使其充分溶解；

[0137] 3. 2. 然后加入 3 倍总金属离子质量的间苯二酚和加入 1/40 总金属离子质量的 CTAB；加入氢氧化锂催化剂调节 pH 为 9.5，然后 50℃ 下磁力搅拌溶解混合均匀，按照甲醛与间苯二酚的摩尔比为 2:1 的比例量取甲醛溶液加入上述溶液中，磁力搅拌 30 分钟；

[0138] 3. 3. 将 3.2 得到的混合溶液转入恒温干燥箱中于 100℃ 下反应 96h 后，得到高分

子聚合物的预凝物,然后将高分子聚合物的预凝物 150℃下真空干燥得到干预凝物,将干预凝物在空气中先 400℃下预烧 5h,然后再升温至 1000℃煅烧 10h,自然冷却至室温即可得到性能优异的粉体 $\text{Li}_{1.17}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.58}\text{O}_2$ 材料。

[0139] 实施例 4

[0140] 4.1. 按照摩尔比为 1.1:0.3:0.2:0.4 的比例分别称取乙酸锂、乙酸镍、乙酸钴和乙酸锰加入到去离子水中并在磁力搅拌下温度控制在 40℃使其充分溶解;

[0141] 4.2. 然后加入 5 倍总金属离子物质的量的间苯二酚和加入 1/50 总金属离子物质量的 CTAB,并且接着加入氢氧化锂催化剂调节 pH 为 7.5,然后 40℃下磁力搅拌溶解混合均匀,按照甲醛与间苯二酚的摩尔比为 2:1 的比例量取甲醛溶液加入上述溶液中,磁力搅拌 30 分钟;

[0142] 4.3. 将 4.2 得到的混合溶液转入恒温干燥箱中于 150℃下反应 12h 后,得到高分子聚合物的预凝物,然后将高分子聚合物的预凝物 130℃下真空干燥得到干预凝物,将干预凝物在空气中先 400℃下预烧 5h,然后在氧气氛围下升温至 850℃煅烧 20h,自然冷却至室温即可得到性能优异的粉体 $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 材料。

[0143] 测试例 1

[0144] 对实施例 1 所制备的材料按照下述方法制作电极片,组装扣式半电池,并进行充放电测试。

[0145] 按照 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 活性材料:Super P:PVDF=85%:10%:5% 的质量比准确称取,研磨混合均匀,接着加入 NMP 溶剂混合成糊状物,并将其涂覆在预处理过的铝箔上,120℃真空干燥 24h,冷却取出极片,用大约 10Mp 的压力压实后,用切片器切成所需大小的锂离子电池用正极片。用上述得到的极片作为扣式电池的正极,纯锂片作为负极,1mol/L LiPF_6 (溶剂:EC/DMC=1:1),隔膜为 Celgard。在充满氩气的手套箱中组装型号为 CR2032 的扣式电池。

[0146] 组装的扣式电池在 2.0 ~ 4.8V (相对于 Li/Li⁺电极) 的电压范围内于充放电测试系统进行恒流充放电测试,其中测试温度保持在室温。

[0147] 其测试结果:首次充放电容量分别为 337mAh/g 和 279mAh/g,首次充放电效率为 83%,容量保持率为 95%。

[0148] 测试例 2

[0149] 对实施例 2 所制备的材料按照测试例 1 方法制作电极片,并组装扣式电池,进行充放电测试。

[0150] 测试结果:首次充放电容量分别为 341mAh/g 和 286mAh/g,首次充放电效率为 84%,容量保持率为 92%。

[0151] 测试例 3

[0152] 对实施例 3 所制备的材料按照测试例 1 方法制作电极片,并组装扣式电池,进行充放电测试。

[0153] 测试结果:首次充放电容量分别为 325mAh/g 和 268mAh/g,首次充放电效率为 82%,容量保持率为 96%。

[0154] 测试例 4

[0155] 对实施例 4 所制备的材料按照测试例 1 方法制作电极片,并组装扣式电池,进行充

放电测试。

[0156] 测试结果：首次充放电容量分别为 315mAh/g 和 255mAh/g，首次充放电效率为 81%，容量保持率为 88%。

[0157] 在本发明提及的所有文献都在本申请中引用作为参考，就如同每一篇文献被单独引用作为参考那样。此外应理解，在阅读了本发明的上述讲授内容之后，本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改，这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

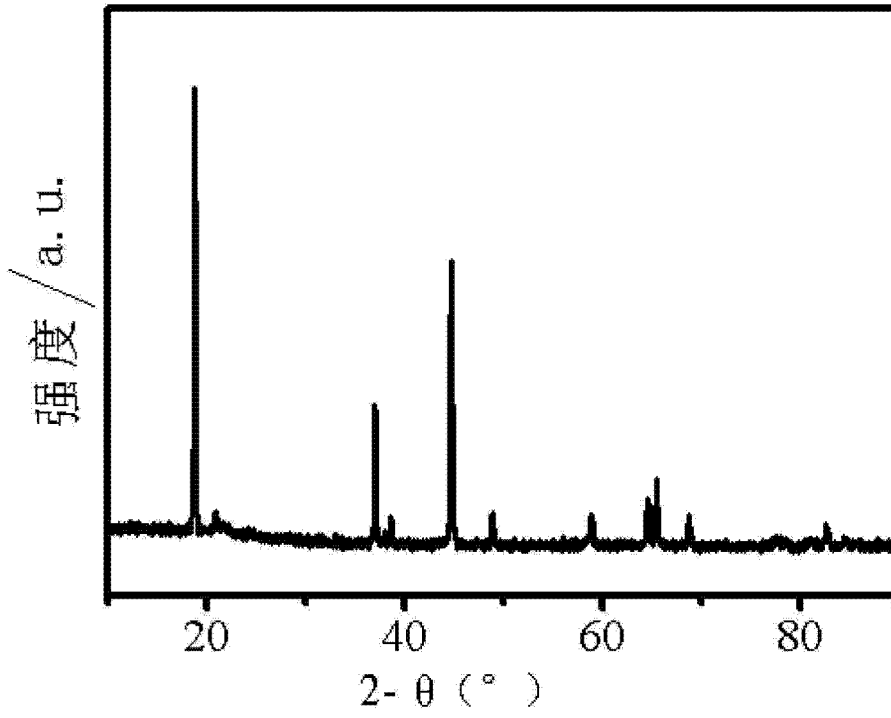


图 1

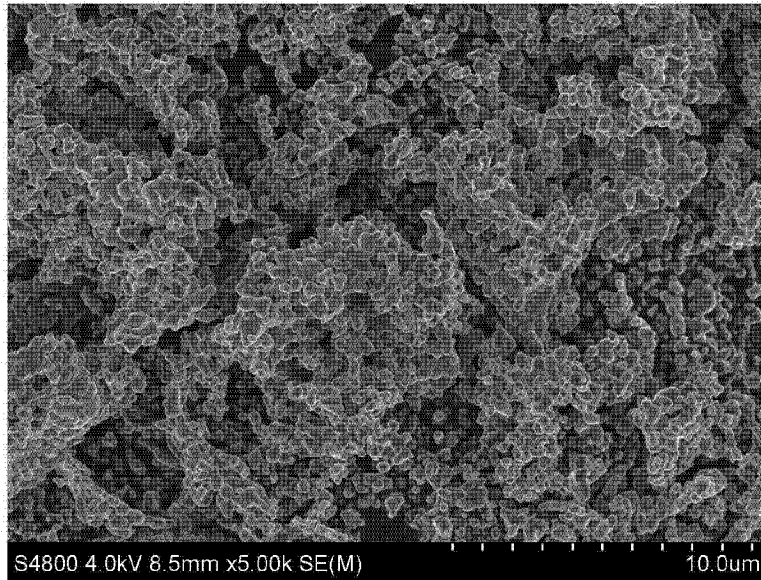


图 2

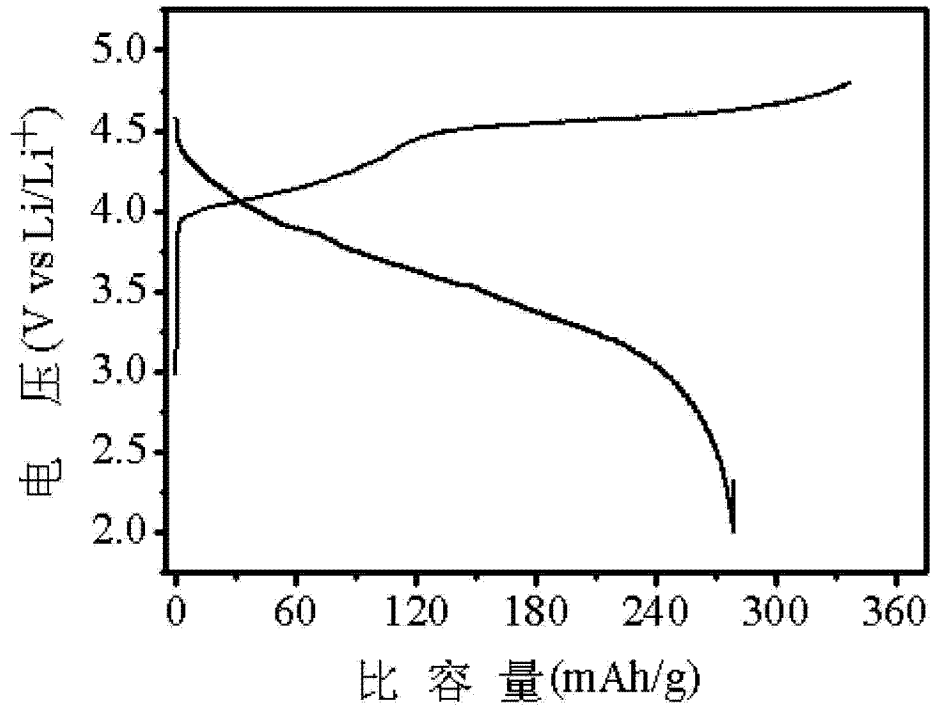


图 3

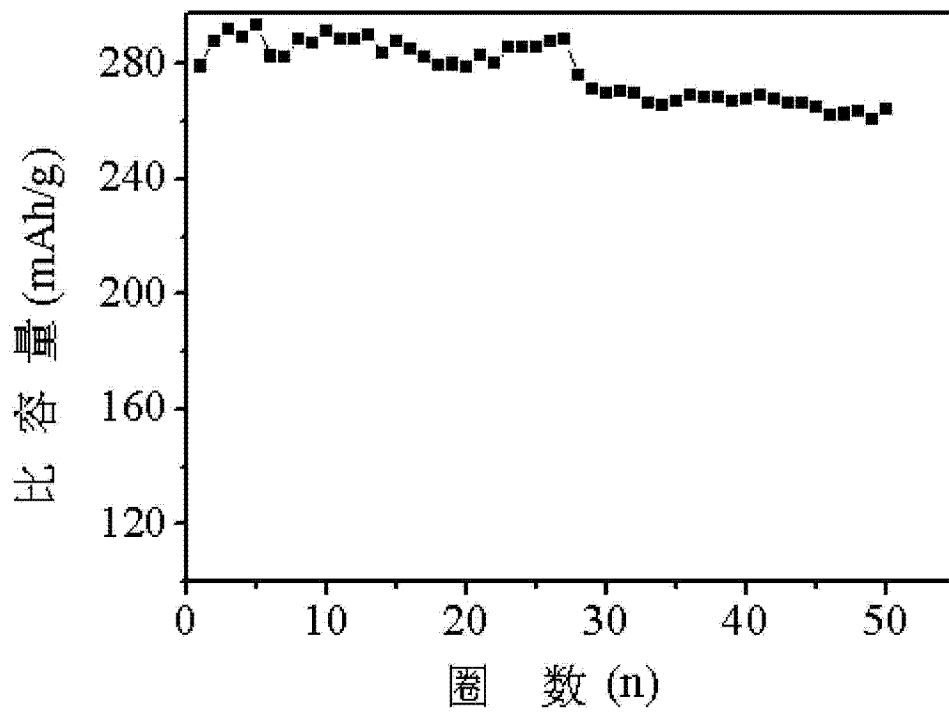


图 4