

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102751483 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 24

(21) 申请号 201210249508. 6

(22) 申请日 2012. 07. 18

(71) 申请人 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 张新会 余创 关翔锋
李广社

(51) Int. Cl.

H01M 4/505(2010. 01)

H01M 4/525(2010. 01)

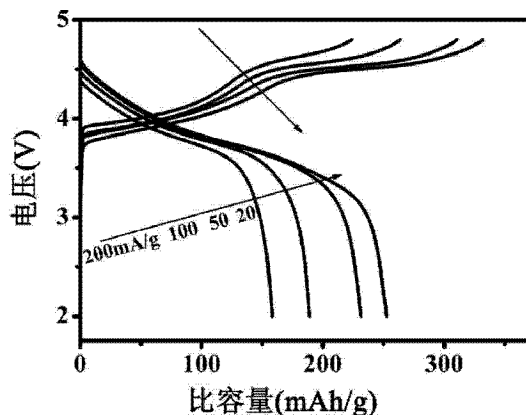
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54) 发明名称

锂离子电池层状富锂锰基固溶体正极材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开一种锂离子电池层状富锂锰基固溶体正极材料制备方法。该正极材料的化学式为： $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ($x=0.1 \sim 1.0$)。该正极材料采用对前驱体进行热处理和冷却处理的方法制备。该方法制备的正极材料具有高比容量和循环性能好等优异的电化学性能。



1. 锂离子电池层状富锂锰基固溶体正极材料, 该正极材料的化学式可表示为:
 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ($x=0.1 \sim 1.0$)。

2. 一种权利要求 1 所述的正极材料的制备方法, 包括下述步骤:

(1) 首先根据复合材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ($x=0.1 \sim 1.0$) 的组成, 按照化学计量比称取一定量的锂盐、锰盐、镍盐和钴盐, 将原料研磨混合均匀;

(2) 称取稍过量于化学计量比的草酸, 加入步骤(1)所得混合物研磨或球磨, 干燥处理, 得到米白色块状 $(\text{LiMnNiCo})_x\text{C}_2\text{O}_4$ 前驱体;

(3) 将步骤(2)获得的 $(\text{LiMnNiCo})_x\text{C}_2\text{O}_4$ 前驱体研磨充分后, 进行低温热处理、高温热处理和冷却处理, 获得 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 固溶体类复合正极材料。

3. 根据权利要求 2 所述的正极材料的制备方法, 其特征在于: 所述步骤(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; 镍盐为乙酸镍、硝酸镍、氯化镍中的一种或几种。

4. 根据权利要求 2 所述的正极材料的制备方法, 其特征在于: 所述步骤(2)中研磨或球磨处理的时间为 2 ~ 10h; 干燥处理的温度为 80°C ~ 150°C, 处理时间为 6 ~ 15h。

5. 根据权利要求 2 所述的正极材料的制备方法, 其特征在于: 所述步骤(3)中低温热处理温度为 300°C ~ 450°C, 时间 2 ~ 8h, 高温热处理温度为 800°C ~ 1000°C, 时间 8~20h。

锂离子电池层状富锂锰基固溶体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锂离子电池层状富锂锰基固溶体正极材料制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池具有电压高、体积小、质量轻、比能量大、循环寿命长、安全性能好等优点,已广泛应用于摄像机、移动电话、笔记本电脑、以及便携式测量仪器等电子设备中,并且在电动汽车、空间技术等领域中有广阔的应用前景。目前,富锂锰基固溶体材料的制备大多数采用共沉淀法,也有部分文献报道溶胶凝胶法、固相法、离子交换法和燃烧法等工艺。共沉淀法虽然使用广泛,但其工艺参数的调节和控制困难;溶胶凝胶法需要消耗大量的有机酸或醇使成本升高;离子交换法和燃烧法工艺繁琐,不适用于大规模生产;传统的固相烧结法混料均匀性较差、制备的材料重复性较差。本发明采用一种低温固相烧结法制备锂离子电池层状富锂锰基固溶体正极材料,该方法工艺过程简单,易于控制,重复性好,成本低,而且产品性能优异,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层状富锂锰基固溶体正极材料制备方法,该正极材料的化学式可表示为: $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ($x=0.1 \sim 1.0$)。

[0004] 本发明所提供的方法制备的层状富锂锰基固溶体锂离子电池的正极材料,不但具有较高的比容量性能,而且具有良好的循环性能。

[0005] 本发明提供的层状富锂锰基固溶体正极材料的制备方法包括以下步骤:

[0006] (1) 首先根据复合材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ($x=0.1 \sim 1.0$) 的组成,按照化学计量比称取一定量的锂盐、锰盐、镍盐和钴盐,将原料研磨混合均匀;

[0007] (2) 称取稍过量于化学计量比的草酸,加入步骤(1)所得混合物研磨或球磨,干燥处理,得到米白色块状 $(\text{LiMnNiCo})_x\text{C}_2\text{O}_4$ 前驱体;

[0008] (3) 将步骤(2)获得的 $(\text{LiMnNiCo})_x\text{C}_2\text{O}_4$ 前驱体研磨充分后,进行低温热处理、高温热处理和冷却处理,获得 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 固溶体类复合正极材料。

[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;镍盐为乙酸镍、硝酸镍、氯化镍中的一种或几种;

[0010] 步骤(2)中研磨或球磨处理的时间为 2~10h;干燥处理的温度为 80℃~150℃,处理时间为 6~15h;

[0011] 步骤(3)中低温热处理温度为 300℃~450℃,时间 2~8h,高温热处理温度为 800℃~1000℃,时间 8~20h;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] 本发明采用低温固相法制备 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正极材料,利用金

属盐和草酸在室温下反应,实现了锂离子与其他过渡金属离子在分子水平上的均匀混合,解决了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,同时克服了传统的固相法原料混合不均匀的困难,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,工艺简单、操作方便,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,工艺设备简单,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 $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{LiMn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正极材料粉体的 X-射线衍射图谱。

[0014] 图2为实施例1用 $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{LiMn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正极材料粉体作为正极在室温下 $20\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$, $50\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$, $100\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$, $200\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时的充放电曲线。

[0015] 图3为实施例1用 $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{LiMn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正极材料粉体作为正极在室温下 $20\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$, $50\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$, $100\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$, $200\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时的循环性能曲线。

具体实施方式

[0016] 本发明的主要实施过程是:

[0017] (1) 首先根据复合材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ($x=0.1 \sim 1.0$) 的组成,按照化学计量比称取一定量的锂盐、锰盐、镍盐和钴盐,将原料研磨混合均匀;

[0018] (2) 称取稍过量于化学计量比的草酸,加入步骤(1)所得混合物研磨或球磨,干燥处理,得到米白色块状 $(\text{LiMnNiCo})_x\text{C}_2\text{O}_4$ 前驱体;

[0019] (3) 将步骤(2)获得的 $(\text{LiMnNiCo})_x\text{C}_2\text{O}_4$ 前驱体研磨充分后,进行低温热处理、高温热处理和冷却处理,获得 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 固溶体类复合正极材料。

[0020] 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。

[0021] 下述实施例中的实验方法,如无特别说明,均为常规方法。

[0022] 实施例1: $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{LiMn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正极材料

[0023] 以乙酸锂,乙酸锰,乙酸镍,乙酸钴及草酸为起始原料,称取 2.8431g 乙酸锰、1.3941g 乙酸镍、0.6977g 乙酸钴、2.9183g 乙酸锂以及 5.1895g 草酸。将称取的混合原料充分研磨 2h 后于 80°C 烘箱干燥 12h 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 350°C 下加热 3h,再以 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升温到 900°C 下加热 16h,并于室温下淬火,即可得到 $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{LiMn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 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。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 $2.0 \sim 4.8\text{V}$,充放电电流密度分别选取 $20\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $50\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $100\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $200\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$,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,在 $20\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $50\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $100\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $200\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的充放电电流

密度和 28℃下首次放电比容量分别为 $253\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $232\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $189\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $158\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ，如图 2 所示；经过 30 次充放电之后，它们的放电比容量分别为 $222\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $207\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $163\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $145\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ，如图 3 所示。

[0024] 实施例 2 : $0.4\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.6\text{LiMn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正极材料

[0025] 以乙酸锂，乙酸锰，乙酸镍，乙酸钴及草酸为起始原料，称取 3.1372g 乙酸锰、1.1944g 乙酸镍、0.5978g 乙酸钴、3.1422g 乙酸锂以及 5.3555g 草酸。将称取的混合原料充分研磨 2h 后于 80℃烘箱干燥 12h 后将其研磨成粉末装入坩埚；于箱式炉内以 4℃/min 的升温速度升温到 350℃下加热 3h，再以 4℃/min 的升温速度升温到 900℃下加热 16h，并于室温下淬火，即可得到 $0.4\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.6\text{LiMn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 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)。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 ~ 4.8V，充放电电流密度分别选取 $20\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $50\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $100\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $200\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ，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，在 $20\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $50\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $100\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $200\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的充放电电流密度和 28℃下首次放电比容量分别为 $234\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $201\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $169\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $137\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ；经过 30 次充放电之后，它们的放电比容量分别为 $201\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $185\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $150\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $120\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

[0026] 实施例 3 : $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正极材料

[0027] 以乙酸锂，乙酸锰，乙酸镍，乙酸钴及草酸为起始原料，称取 3.4313g 乙酸锰、0.9954g 乙酸镍、0.4982g 乙酸钴、3.3667g 乙酸锂以及 5.5219g 草酸。将称取的混合原料充分研磨 2h 后于 80℃烘箱干燥 12h 后将其研磨成粉末装入坩埚；于箱式炉内以 4℃/min 的升温速度升温到 350℃下加热 3h，再以 4℃/min 的升温速度升温到 900℃下加热 16h，并于室温下淬火，即可得到 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 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)。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 ~ 4.8V，充放电电流密度分别选取 $20\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $50\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $100\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $200\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ，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，在 $20\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $50\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $100\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $200\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的充放电电流密度和 28℃下首次放电比容量分别为 $230\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $205\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $173\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $145\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ；经过 30 次充放电之后，它们的放电比容量分别为 $199\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $187\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $152\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $123\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

[0028] 实施例 4 : $0.1\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.9\text{LiMn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正极材料

[0029] 以乙酸锂，乙酸锰，乙酸镍，乙酸钴及草酸为起始原料，称取 2.2548g 乙酸锰、1.7916g 乙酸镍、0.8967g 乙酸钴、2.4689g 乙酸锂以及 4.8562g 草酸。将称取的混合原料充分研磨 2h 后于 80℃烘箱干燥 12h 后将其研磨成粉末装入坩埚；于箱式炉内以 4℃/min 的升温速度升温到 350℃下加热 3h，再以 4℃/min 的升温速度升温到 900℃下加热 16h，并于室温下淬火，即可得到 $0.1\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.9\text{LiMn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 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)。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 ~ 4.8V，充放电电流密度分别选取 $20\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $50\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $100\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $200\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ，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，在 $20\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $50\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $100\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $200\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的充放电电流密度和 28℃下首次放电比容量分别为 $230\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $205\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $173\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $145\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ；经过 30 次充放电之后，它们的放电比容量分别为 $199\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $187\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $152\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $123\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

EC+DMC+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 ~ 4.8V, 充放电电流密度分别选取 $20\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $50\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $100\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $200\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$, 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, 在 $20\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $50\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $100\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $200\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的充放电电流密度和 28°C 下首次放电比容量分别为 $233\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $209\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $197\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $185\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; 经过 30 次充放电之后, 它们的放电比容量分别为 $195\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $189\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $177\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $168\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

[0030] 实施例 5 : $0.2\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.8\text{LiMn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正极材料

[0031] 以乙酸锂, 乙酸锰, 乙酸镍, 乙酸钴及草酸为起始原料, 称取 2.5489g 乙酸锰、1.5926g 乙酸镍、0.7971g 乙酸钴、2.6933g 乙酸锂以及 5.0226g 草酸。将称取的混合原料充分研磨 2h 后于 80°C 烘箱干燥 12h 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 350°C 下加热 3h, 再以 $4^\circ\text{C} / \text{min}$ 的升温速度升温到 900°C 下加热 16h, 并于室温下淬火, 即可得到 $0.2\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.8\text{LiMn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 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)。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, $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF_6 / EC+DMC+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 ~ 4.8V, 充放电电流密度分别选取 $20\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $50\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $100\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $200\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$, 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, 在 $20\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $50\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $100\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $200\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的充放电电流密度和 28°C 下首次放电比容量分别为 $245\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $208\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $197\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $180\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; 经过 30 次充放电之后, 它们的放电比容量分别为 $223\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $191\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $181\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $167\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

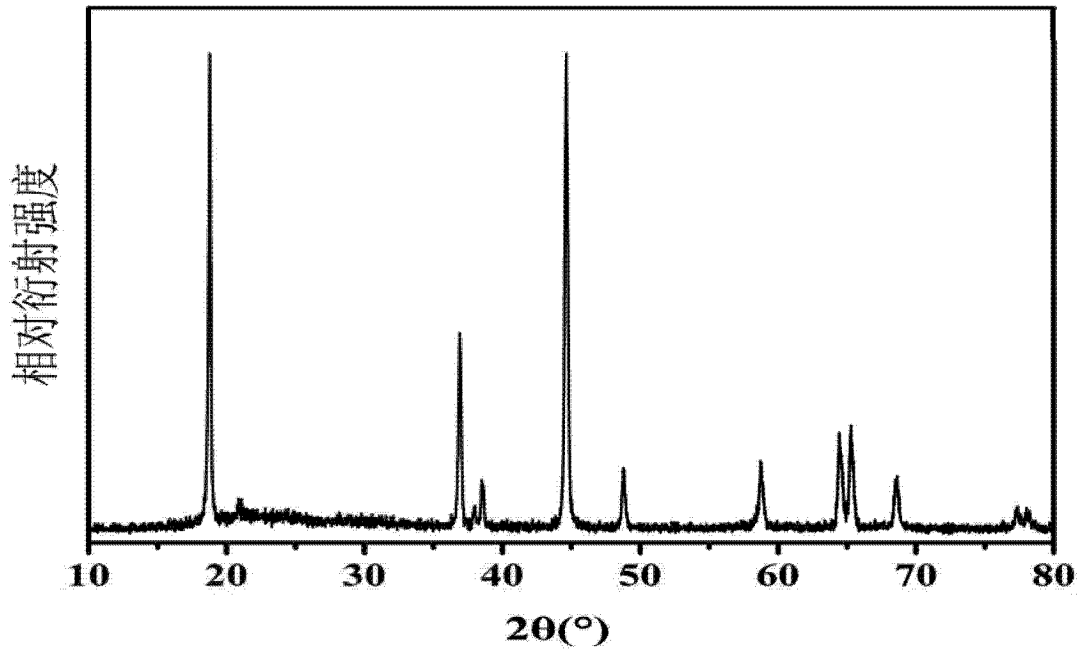


图 1

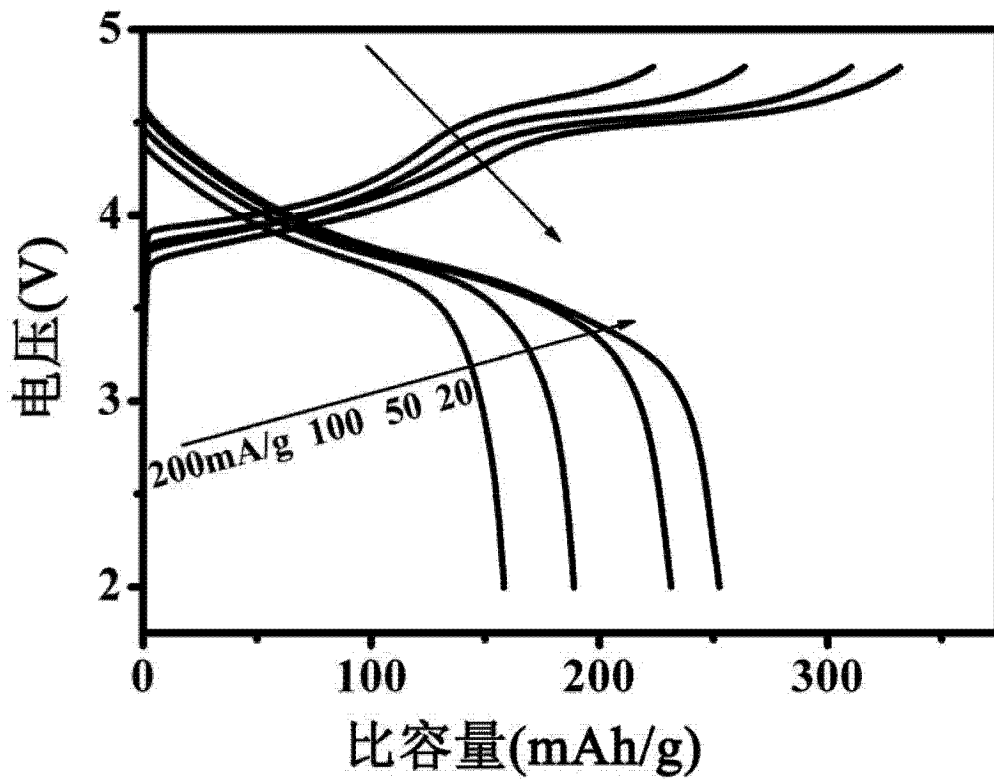


图 2

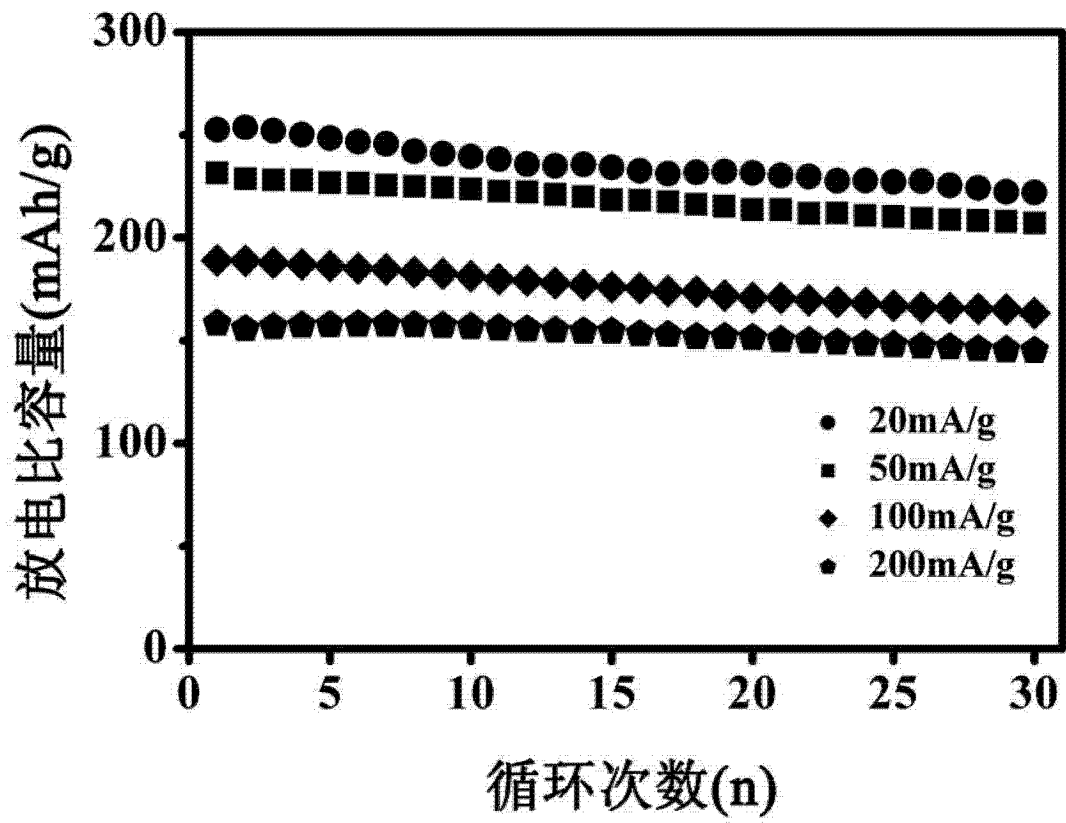


图 3