



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105958056 B

(45)授权公告日 2018.06.22

(21)申请号 201610523899.4

(22)申请日 2016.07.05

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105958056 A

(43)申请公布日 2016.09.21

(73)专利权人 哈尔滨工业大学

地址 150001 黑龙江省哈尔滨市南岗区西
大直街92号

(72)发明人 杜春雨 陈诚 尹鹤平 耿天凤

贺晓书 徐星 左朋建 程新群

马玉林 高云智

(74)专利代理机构 哈尔滨市松花江专利商标事

务所 23109

代理人 侯静

(51)Int.Cl.

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

H01M 4/131(2010.01)

H01M 4/1391(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

(56)对比文件

CN 103779554 A,2014.05.07,

KR 20140022310 A,2014.02.24,

US 2013089807 A1,2013.04.11,

CN 101783408 A,2010.07.21,

审查员 胡艳

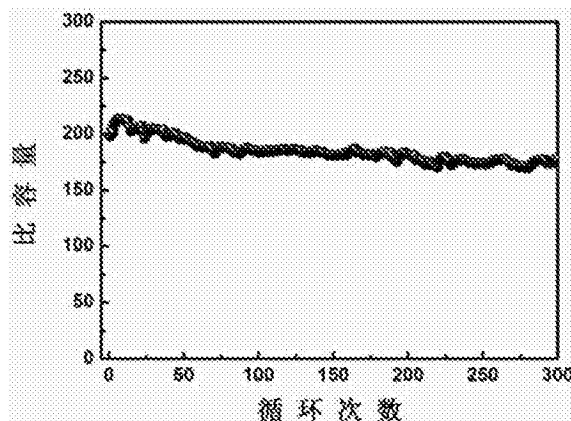
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

一种利用等离子氟化法制备的金属氟化物助熔剂合成锂金属氧化物正极材料的方法

(57)摘要

一种利用等离子氟化法制备的金属氟化物助熔剂合成锂金属氧化物正极材料的方法,本发明属于锂离子电池正极材料和电化学技术领域,具体涉及一种利用等离子氟化法制备的金属氟化物助熔剂合成锂金属氧化物正极材料的方法。本发明的目的是为了解决锂金属氧化物正极材料普遍存在的循环和倍率性能差、生产成本低和传统改性方法操作复杂的问题。本发明使用等离子氟化法在锂金属氧化物前驱体表面形成具有共掺杂作用的金属氟化物助熔剂,并将该助熔剂与锂源固相混合烧结制得锂金属氧化物正极材料。本发明的高效节能正极材料用于锂离子电池。



1. 一种利用等离子氟化法制备的金属氟化物助熔剂合成锂金属氧化物正极材料的方法,其特征在于:该方法按以下步骤进行:

一、将锂金属氧化物前驱体材料和助熔剂前驱体按照摩尔比为1:(0.001~0.2)溶于有机溶剂中,在60°C-200°C下进行搅拌,将溶剂蒸干后形成表面附着助熔剂前驱体的锂金属氧化物前驱体材料A;所述锂金属氧化物前驱体材料化学式为 $Ni_xCo_yMn_zM_{1-x-y-z}(OH)_2$ 或 $Ni_xCo_yMn_zM_{1-x-y-z}CO_3$,其中 $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq z \leq 1, x+y+z \leq 1$,M为Zr、Fe、Sm、Pr、Nb、Ga、Zn、Y、Mg、Al、Cr、Ca、Ti、Cu、Sr、Mo、Ce、Sn、Sb中的一种或几种;

二、将材料A放进等离子蚀刻机中,使用含氟气体进行表面处理,制备出表面附着金属氟化物助熔剂的锂金属氧化物前驱体材料B;

三、将材料B和锂源按照摩尔比为1:(1~1.25)的比例进行固相混合烧结,制得金属氟化物共掺杂的锂金属氧化物正极材料;反应条件如下:氧气气氛,烧结温度300°C-800°C,气体流速100mL/min-700mL/min,升温速率1°C/min-10°C/min,烧结时间3h-70h。

2. 根据权利要求1所述的一种利用等离子氟化法制备的金属氟化物助熔剂合成锂金属氧化物正极材料的方法,其特征在于:步骤一所述的助熔剂前驱体为硅酸钠、硅酸钾、硅酸钨、硅酸铅、硅酸铋、硅酸钡中的一种或几种的混合物。

3. 根据权利要求1所述的一种利用等离子氟化法制备的金属氟化物助熔剂合成锂金属氧化物正极材料的方法,其特征在于:步骤一所述的有机溶剂为醇类、芳香烃类、醚类、酮类中的一种或几种的混合物。

4. 根据权利要求1所述的一种利用等离子氟化法制备的金属氟化物助熔剂合成锂金属氧化物正极材料的方法,其特征在于:步骤二所述的含氟气体为四氟化碳、三氟化氮、六氟乙烷、全氟丙烷、六氟化硫、三氟甲烷、二氟乙烷、八氟环丁烷、 C_4F_6 、 C_5F_8 中的一种或几种的混合物。

5. 根据权利要求1所述的一种利用等离子氟化法制备的金属氟化物助熔剂合成锂金属氧化物正极材料的方法,其特征在于:步骤三固相混合方式为球磨、磁力搅拌、研磨、机械振动中的一种或几种的混合物。

6. 根据权利要求1所述的一种利用等离子氟化法制备的金属氟化物助熔剂合成锂金属氧化物正极材料的方法,其特征在于:所述锂源为氢氧化锂、硝酸锂、硫酸锂、氯化锂、草酸锂、磷酸锂、磷酸氢锂、碳酸锂中的一种或几种的混合物。

7. 根据权利要求1所述的一种利用等离子氟化法制备的金属氟化物助熔剂合成锂金属氧化物正极材料的方法,其特征在于:所述金属氟化物共掺杂的锂金属氧化物正极材料化学方程式为 $Li_{1+a}M'_bF_cO_{(2-c/2)}$,其中 $0 \leq a \leq 1, 0 < b \leq 1, 0.001 \leq c \leq 0.2$,M'为Ni、Co、Mn、Zr、Fe、Sm、Pr、Nb、Ga、Zn、Y、Mg、Al、Cr、Ca、Ti、Cu、Sr、Mo、Ce、Sn、Sb、Mg、Na、K、Mo、Ba、Bi、Pb、W中的一种或几种。

一种利用等离子氟化法制备的金属氟化物助熔剂合成锂金属氧化物正极材料的方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池正极材料和电化学技术领域,具体涉及一种利用等离子氟化法制备的金属氟化物助熔剂合成锂金属氧化物正极材料的方法。

背景技术

[0002] 在锂离子电池的革新和进步中,新型电极材料的应用起到了至关重要的作用。在过去20多年的发展过程中,锂离子电池整体性能的提升主要得益于负极材料的改善。锂离子电池负极材料经历了软碳、硬碳和石墨化碳材料三个发展阶段,其比容量已经超过 300mAh g^{-1} 。相比于负极材料,正极材料对锂离子电池比能量的影响更大。但是目前常用的正极材料比容量不超过 200mAh g^{-1} ,正极材料发展的滞后,已经严重制约了锂离子电池性能的进一步提升,正极材料已成为锂离子电池领域研究重点。目前,锂离子电池正极材料按照结构大致可以分为三类:层状结构、尖晶石结构、橄榄石结构。

[0003] 层状结构 LiCoO_2 正极材料理论比容量为 274mAh g^{-1} ,但在实际的充放电过程中,当 Li^+ 脱出超过0.5个后, $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 结构会变得极不稳定,容易发生结构坍塌,在循环过程中其可逆容量也会迅速衰减。因此钴酸锂实际容量一般只能达到 140mAh g^{-1} ,除此之外, LiCoO_2 正极材料中钴元素成本相对较高且剧毒、能量密度和安全性较差,这些问题都限制了 LiCoO_2 正极材料在动力电池领域的应用。 LiNiO_2 与 LiCoO_2 相比,其具有相同的层状结构,相当于Ni取代了钴酸锂中Co的位置。因此成本更加低廉,并且可以有0.7个 Li^+ 进行可逆的脱嵌,其实际比容量可以达到 $190\text{--}210\text{mAh g}^{-1}$ 。但是 LiNiO_2 必须在富氧气氛下合成,工艺条件复杂苛刻,纯相 LiNiO_2 正极材料较难合成并且在充放电过程中结构稳定性差,具有严重的安全隐患,因此 LiNiO_2 正极材料仍无法商业化应用。采用Co、Mn、Al等过渡金属离子进行掺杂,可以有效的解决 LiNiO_2 的稳定性差的问题。较为典型的是Ni、Co、Al组成的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ (NCA)和Ni、Co、Mn组成的 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ (NCM)正极材料。虽然这些材料容量更高,稳定性更好;但同时依然存在着Li/Ni混排、循环过程中过渡金属离子溶出、热稳定性差等问题。并且这些材料的比容量都没有超过 200mAh g^{-1} ,在实际应用中依然存在着诸多限制。

[0004] 尖晶石 LiMn_2O_4 正极材料的理论比容量为 148mAh g^{-1} ,实际放电比容量可以达到 $110\text{--}120\text{mAh g}^{-1}$ 左右,深度放电时,可以看到3V和4V左右两个电压平台,由于锰酸锂中没有使用Co和Ni金属,因此价格相对低廉,对环境污染小,加之优异的倍率特性,锰酸锂正极材料一直被认为是理想的功率型动力电池,是很有发展潜力的正极材料之一。尖晶石 LiMn_2O_4 在实际应用中仍然存在着突出的缺点,主要是理论容量较低,循环性能较差,在高温下容量衰减更为严重;究其原因是由于在充放电过程中,由于 Mn^{3+} 发生的Jahn-Teller效应,是材料晶体结构发生畸变,引起容量衰减;并且在高温下 LiMn_2O_4 和电解液会发生副反应形成易于溶解的 Mn^{2+} ,导致锰元素流失,破坏晶体结构。

[0005] 橄榄石型 LiFePO_4 属于空间群为Pnma的正交晶系结构,其空间骨架由八面体 FeO_6 和

四面体 PO_4 组成, Li、P、Fe分别占据共边八面体空隙、四面体位以及共角八面体空隙位置。在 LiFePO_4 中 Li^+ 只能沿着b轴方向进行迁移, 因此橄榄石型正极材料的离子导电性和电子导电性都较差。为了提升磷酸铁锂材料的电化学性能, 研究人员使用元素掺杂、表面包覆等方法来改善 LiFePO_4 导电性来提高其电化学性能; Chung S Y等使用 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 等金属离子掺杂, 使磷酸铁锂的导电率提高了8~9个数量级。Sun等利用石墨烯三维导电网络, 复合在磷酸铁锂表面, 显著提高了电子电导率。橄榄石型 LiFePO_4 材料其理论比容量为 170mAh g^{-1} , 目前实际的容量可以达到 160mAh g^{-1} 以上, 但改性后的磷酸铁锂振实密度只有 $1.0\sim 1.2\text{g cm}^{-3}$, 严重限制了其在小型电池领域方面的应用。

[0006] 目前针对正极材料一般采取的都是表面修饰、金属离子掺杂、材料纳米化、酸处理、合成梯度材料等方法提高材料的电化学性能, 其中金属离子掺杂相对来说更加有效和具有产业化潜力, 但依然无法获得整体电化学性能优异的正极材料; 反而由于改性产生了包括生产制备成本升高、倍率和循环性能差、体积比能量低等新的问题, 所以找到一种简易的方法来提高材料整体的电化学性能、促进正极材料合成过程中的接触混合进而实现快速反应、抑制离子混排, 同时降低生产成本, 且不影响材料的产业化应用, 一直是研究的热点。

发明内容

[0007] 本发明的目的是为了解决锂金属氧化物正极材料普遍存在的循环和倍率性能差、生产成本低和传统改性方法操作复杂的问题, 提供了一种利用等离子氟化法制备的金属氟化物助熔剂合成锂金属氧化物正极材料的方法。

[0008] 本发明主要通过将制备好的锂金属氧化物前驱体材料和助熔剂前驱体进行液相混合, 并且干燥后在等离子蚀刻机中使用含氟气体进行氟化处理, 制备出表面附着金属氟化物助熔剂的锂金属氧化物前驱体材料, 然后将其与Li源机械混合后进行高温固相烧结, 利用金属氟化物助熔剂降低烧结温度的特性, 降低锂金属氧化物正极材料固相烧结温度, 促进锂金属氧化物前驱体材料和Li源的接触混合进而实现快速反应、抑制离子混排, 同时结合金属氟化物助熔剂中离子迁移能力, 对锂金属氧化物正极材料进行掺杂来提高材料的循环性能和倍率性能, 最终在低温下合成了金属氟化物共掺杂的锂金属氧化物正极材料。

[0009] 本发明使用等离子氟化法在锂金属氧化物前驱体表面形成具有共掺杂作用的金属氟化物助熔剂, 并将该表面附着具有共掺杂作用的金属氟化物助熔剂的锂金属氧化物前驱体与锂源固相混合烧结制得锂金属氧化物正极材料。

[0010] 本发明的一种利用等离子氟化法制备的金属氟化物助熔剂合成锂金属氧化物正极材料的方法按以下步骤进行:

[0011] 一、将锂金属氧化物前驱体材料和助熔剂前驱体按照摩尔比为1:(0.001~0.2)溶于有机溶剂中, 在 60°C ~ 200°C 下进行搅拌, 将溶剂蒸干后形成表面附着助熔剂前驱体的锂金属氧化物前驱体材料A; 所述锂金属氧化物前驱体材料化学式为 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_{1-x-y-z}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_{1-x-y-z}\text{CO}_3$, 其中 $0\leq x\leq 1$, $0\leq y\leq 1$, $0\leq z\leq 1$, $x+y+z\leq 1$, M为Zr、Fe、Sm、Pr、Nb、Ga、Zn、Y、Mg、Al、Cr、Ca、Ti、Cu、Sr、Mo、Ce、Sn、Sb中的一种或几种。

[0012] 二、将材料A放进等离子蚀刻机中, 使用含氟气体进行表面处理, 制备出表面附着金属氟化物助熔剂的锂金属氧化物前驱体材料B;

[0013] 三、将材料B和锂源按照摩尔比为1:(1~1.25)的比例进行固相混合烧结, 制得金

属氟化物共掺杂的锂金属氧化物正极材料；反应条件如下：烧结温度300℃-800℃，气体流速100mL/min-700mL/min，升温速率1℃/min-10℃/min，烧结时间3h-70h。

[0014] 所述金属氟化物共掺杂的锂金属氧化物正极材料化学方程式为 $Li_{1+a}M'_bF_cO_{(2-c/2)}$ ，其中 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 < b \leq 1$ 、 $0.001 \leq c \leq 0.2$ ， M' 为Ni、Co、Mn、Zr、Fe、Sm、Pr、Nb、Ga、Zn、Y、Mg、Al、Cr、Ca、Ti、Cu、Sr、Mo、Ce、Sn、Sb、Mg、Na、K、Mo、Ba、Bi、Pb、W中的一种或几种。

[0015] 所述助熔剂前驱体为硅酸钠、硅酸钾、硅酸钨、硅酸铅、硅酸铋、硅酸钡中的一种或几种。

[0016] 所述有机溶剂为醇类、芳香烃类、醚类、酮类中的一种或几种的混合物。

[0017] 含氟气体为四氟化碳、三氟化氮、六氟乙烷、全氟丙烷、六氟化硫、三氟甲烷、二氟乙烷、八氟环丁烷、 C_4F_6 、 C_5F_8 中的一种或几种。

[0018] 固相混合方式为磁力搅拌、研磨、机械振动混合其中的一种或多种。

[0019] 所述锂源为氢氧化锂、硝酸锂、硫酸锂、氯化锂、草酸锂、磷酸锂、磷酸氢锂、碳酸锂中的一种或其中几种的混合物。

[0020] 上述锂离子电池用正极材料可以与负极、隔膜、电解质等组成锂离子电池。

[0021] 本发明的原理：首先将锂金属氧化物正极材料前驱体和助熔剂前驱体通过液相混合均匀，蒸干后将表面附着助熔剂前驱体的锂金属氧化物前驱体材料在等离子蚀刻机中进行氟化处理，形成表面附着金属氟化物助熔剂的锂金属氧化物前驱体材料，最后和锂源机械混合后进行高温固相烧结，合成金属氟化物共掺杂的锂金属氧化物正极材料；等离子氟化法使用的含氟气体对助熔剂前驱体中硅元素有很强的选择性可以在锂金属氧化物前驱体表面形成一层具有助熔剂特性的金属氟化物，而具有助熔剂特性的金属氟化物在高温固相反应中可以极大的降低锂金属氧化物正极材料固相烧结温度，促进锂金属氧化物前驱体材料和Li源的接触混合进而实现快速反应、抑制离子混排；同时金属离子和氟离子可以通过高温固相反应对锂金属氧化物正极材料进行共掺杂，金属离子的掺杂可以稳定锂金属氧化物正极材料的内部结构，对于提高材料的循环性能有很大帮助，而氟离子的掺杂可以提高正极材料表面电子分布有利于提高材料的倍率性能，因此将等离子氟化法制备的金属氟化物助熔剂应用到锂金属氧化物正极材料的合成中，可以通过低温烧结制备出金属氟化物共掺杂的锂金属氧化物正极材料，该正极材料合成工艺简单、节能环保、循环性能和倍率性能优异。

[0022] 本发明相对于现有技术的优点：

[0023] 1、本发明中通过等离子氟化法合成的金属氟化物具有助熔剂特性，可以极大的降低降低锂金属氧化物正极材料固相烧结温度，促进锂金属氧化物前驱体材料和Li源的接触混合进而实现快速反应、抑制离子混排；同时金属离子和氟离子通过高温固相反应对锂金属氧化物正极材料进行共掺杂，可以提高材料的循环性能和倍率性能。

[0024] 2、采用本发明的方法制备的金属氟化物共掺杂的锂金属氧化物正极材料比表面积1-10m²/g，对此正极材料进行电化学性能测试，在30mA/g的电流密度下首次放电比容量超过240mAh/g，首次库伦效率超过81%；本发明的正极材料300mA/g比容量为180mAh/g-220mAh/g之间，循环300次容量保持率超过89%。

[0025] 3、本发明中使用等离子氟化法可以形成比表面积较大的金属氟化物助熔剂，反应过程可控，且选择性强对本体材料影响较小，制备出的比表面积较大的金属氟化物有利于

高温固相反应中金属离子和氟离子的掺杂。相比于传统助熔剂助熔后还需要通过洗涤去除掉不参与反应的助熔剂杂质来说,本发明中的改性方法操作更加简单、效果更为显著且绿色环保,适于工业化生产。

[0026] 4、本发明中使用等离子氟化法形成的金属氟化物助熔剂在固相合成锂金属氧化物正极材料中可以降低固相烧结温度进而降低能耗,最终实现产业化成本的降低。

附图说明

[0027] 图1为实施例1中使用具有金属氟化物共掺杂作用的助熔剂制备的锂金属氧化物正极材料SEM图样,放大倍数10K。

[0028] 图2为对比例1中金属氟化物正极材料SEM图样,放大倍数10K。

[0029] 图3为实施例1和对比例1中锂金属氧化物正极材料XRD测试图,其中1、2分别代表锂金属氧化物正极材料和金属氟化物共掺杂的锂金属氧化物正极材料的XRD图谱。

[0030] 图4为实施例1和对比例1中锂金属氧化物正极材料在30mA/g电流密度下的首次充放电曲线图,其中1、2分别代表锂金属氧化物正极材料和金属氟化物共掺杂的锂金属氧化物正极材料的首次充放电曲线图。

[0031] 图5为实施例1中金属氟化物共掺杂的锂金属氧化物正极材料在300mA/g电流密度下的循环性能图。

具体实施方式

[0032] 本发明技术方案不局限于以下所列举具体实施方式,还包括各具体实施方式间的任意组合。

[0033] 具体实施方式一:本实施方式的利用等离子氟化法制备的金属氟化物助熔剂合成锂金属氧化物正极材料的方法按以下步骤进行:

[0034] 一、将锂金属氧化物前驱体材料和助熔剂前驱体按照摩尔比为1:(0.001~0.2)溶于有机溶剂中,在60℃-200℃下进行搅拌,将溶剂蒸干后形成表面附着助熔剂前驱体的锂金属氧化物前驱体材料A;所述锂金属氧化物前驱体材料化学式为 $Ni_xCo_yMn_zM_{1-x-y-z}(OH)_2$ 或 $Ni_xCo_yMn_zM_{1-x-y-z}CO_3$,其中 $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq z \leq 1, x+y+z \leq 1$,M为Zr、Fe、Sm、Pr、Nb、Ga、Zn、Y、Mg、Al、Cr、Ca、Ti、Cu、Sr、Mo、Ce、Sn、Sb中的一种或几种。

[0035] 二、将材料A放进等离子蚀刻机中,使用含氟气体进行表面处理,制备出表面附着金属氟化物助熔剂的锂金属氧化物前驱体材料B;

[0036] 三、将材料B和锂源按照摩尔比为1:(1~1.25)的比例进行固相混合烧结,制得金属氟化物共掺杂的锂金属氧化物正极材料;反应条件如下:烧结温度300℃-800℃,气体流速100mL/min-700mL/min,升温速率1℃/min-10℃/min,烧结时间3h-70h。

[0037] 具体实施方式二:本实施方式与具体实施方式一不同的是,步骤一所述的助熔剂前驱体为硅酸钠、硅酸钾、硅酸钨、硅酸铅、硅酸铋、硅酸钡中的一种或几种的混合物。其他步骤与参数与具体实施方式一相同。

[0038] 具体实施方式三:本实施方式与具体实施方式一不同的是,步骤一所述的有机溶剂为醇类、芳香烃类、醚类、酮类中的一种或几种的混合物。其他步骤与参数与具体实施方式一相同。

[0039] 具体实施方式四：本实施方式与具体实施方式一不同的是，步骤二所述的含氟气体为四氟化碳、三氟化氮、六氟乙烷、全氟丙烷、六氟化硫、三氟甲烷、二氟乙烷、八氟环丁烷、 C_4F_6 、 C_5F_8 中的一种或几种的混合物。其他步骤与参数与具体实施方式一相同。

[0040] 具体实施方式五：本实施方式与具体实施方式一不同的是，步骤三固相混合方式为球磨、磁力搅拌、研磨、机械振动中的一种或几种的混合物。其他步骤与参数与具体实施方式一相同。

[0041] 具体实施方式六：本实施方式与具体实施方式一不同的是，所述锂源为氢氧化锂、硝酸锂、硫酸锂、氯化锂、草酸锂、磷酸锂、磷酸氢锂、碳酸锂中的一种或几种的混合物。其他步骤与参数与具体实施方式一相同。

[0042] 具体实施方式七：本实施方式与具体实施方式一不同的是，所述金属氟化物共掺杂的锂金属氧化物正极材料化学方程式为 $Li_{1+a}M'_bF_cO_{(2-c/2)}$ ，其中 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 < b \leq 1$ 、 $0.001 \leq c \leq 0.2$ ， M' 为Ni、Co、Mn、Zr、Fe、Sm、Pr、Nb、Ga、Zn、Y、Mg、Al、Cr、Ca、Ti、Cu、Sr、Mo、Ce、Sn、Sb、Mg、Na、K、Mo、Ba、Bi、Pb、W中的一种或几种。其他步骤与参数与具体实施方式一相同。

[0043] 实施例1

[0044] 将锂金属氧化物前驱体材料 $Mn_{2/3}Ni_{1/6}Co_{1/6}CO_3$ 、硅酸钠按摩尔比为1:0.01溶于异丙醇溶液中，在80℃下进行搅拌至异丙醇全部蒸干，然后将混合物放在等离子刻蚀机中使用三氟化氮进行表面氟化反应，最后将得到的表面附着氟化钠的锂金属氧化物前驱体材料和氢氧化锂按摩尔比为1:1.1用磁力搅拌器混合均匀，将混合均匀的样品在氧气气氛下进行固相烧结，制得金属氟化物共掺杂的锂金属氧化物正极材料；反应条件如下：氧气，烧结温度500℃，气体流速200mL/min，升温速率5℃/min，烧结时间15h。

[0045] 经测试，采用本发明的方法制备的金属氟化物共掺杂的锂金属氧化物正极材料比表面积 $5.24m^2/g$ ，对此正极材料进行电化学性能测试，在30mA/g的电流密度下首次放电比容量为240mAh/g，首次库伦效率81.2%，300mA/g的电流密度下比容量198.4mAh/g，循环300次保持率89.9%。

[0046] 由图1可以看出，本实施例制备出的金属氟化物共掺杂的锂金属氧化物正极材料为球形结构，大小在15μm左右，表面孔隙分布较多。

[0047] 图5锂金属氧化物正极复合材料300mA/g的循环性能曲线表明，材料在大倍率充放电下循环性能也较为优异。

[0048] 对比例1

[0049] 将锂金属氧化物前驱体材料 $Mn_{2/3}Ni_{1/6}Co_{1/6}CO_3$ 、氢氧化锂按摩尔比为1:1.1用磁力搅拌器混合均匀，将混合均匀的样品在氧气气氛下进行固相烧结，制得高效节能金属氟化物共掺杂的锂金属氧化物正极材料；反应条件如下：氧气，烧结温度500℃，气体流速200mL/min，升温速率5℃/min，烧结时间15h。经测试，采用本发明的方法制备的金属氟化物共掺杂的锂金属氧化物正极材料比表面积 $4.38m^2/g$ ，对此正极材料进行电化学性能测试，在30mA/g的电流密度下首次放电比容量为216.1mAh/g，首次库伦效率77.7%。

[0050] 由图2可以看出，本对比例制备出的锂金属氧化物正极材料为球形结构，大小在15μm左右，表面孔隙分布较实施例1中较少。

[0051] 由图3的XRD测试结果可以看出，实施例1和对比例1中都出现了富锂相 Li_2MnO_3 超晶格结构，但是实施例1中较对比例1中发生了角度偏移，这是由于金属氟化物共掺杂引起的

晶格变化。

[0052] 由图4可知,30mA/g首次充放电曲线结果显示,实施例1相对于对比例1,材料首次比容量和库伦效率都较高。

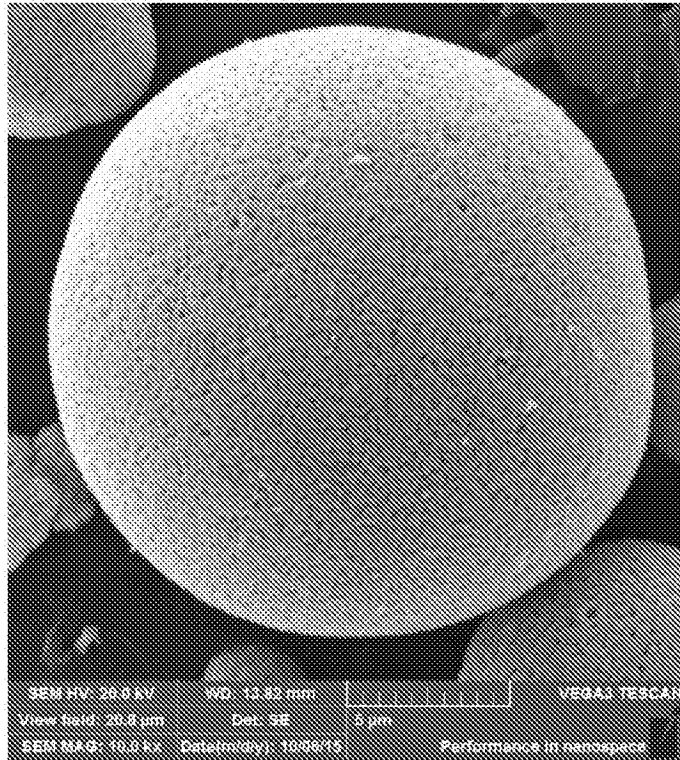


图1

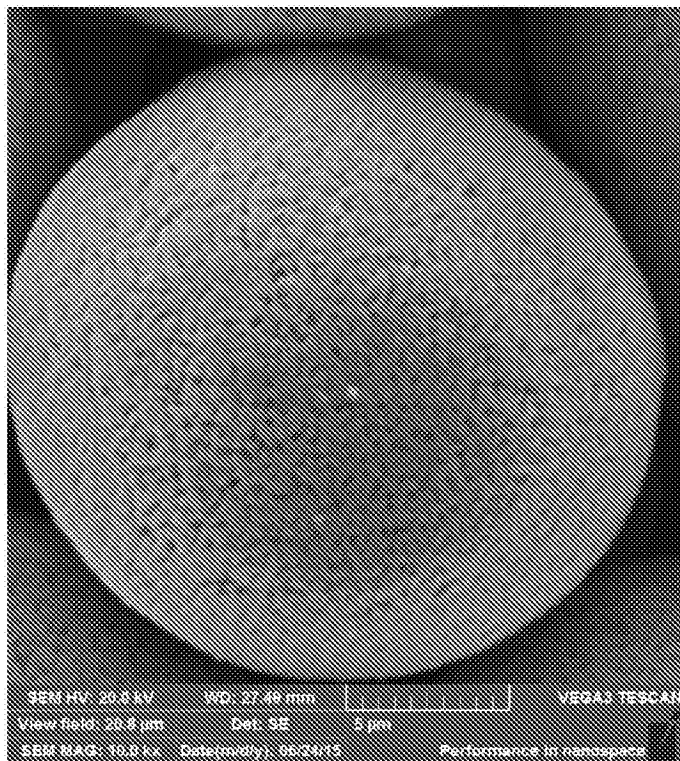


图2

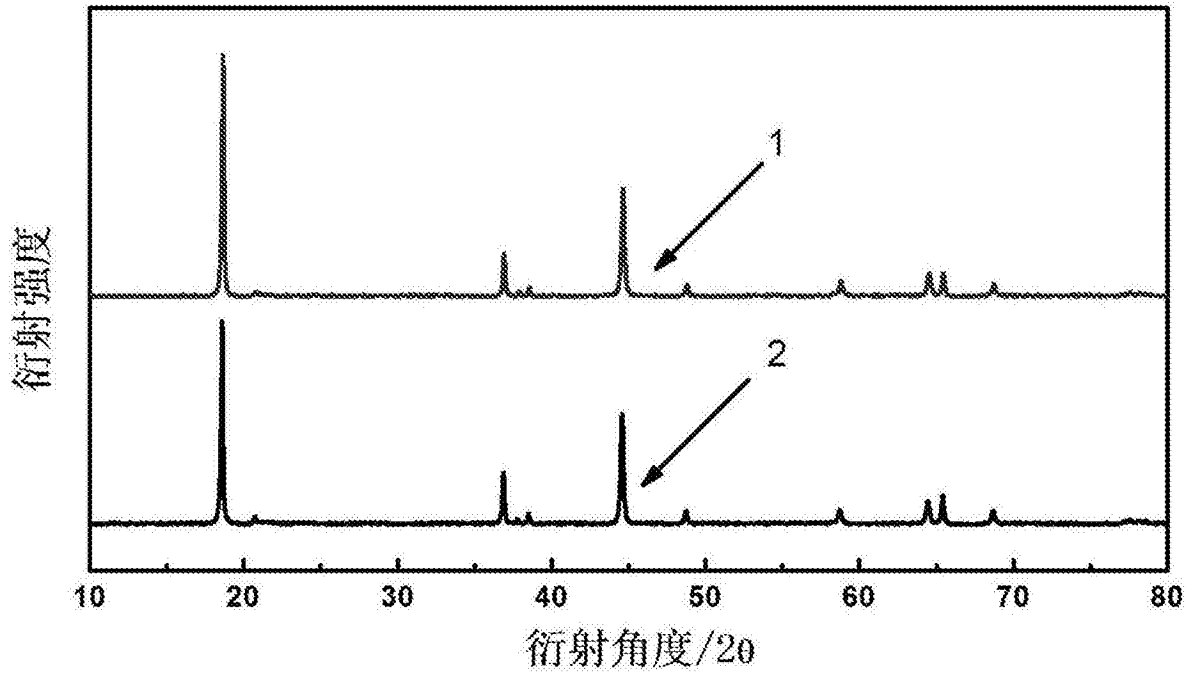


图3

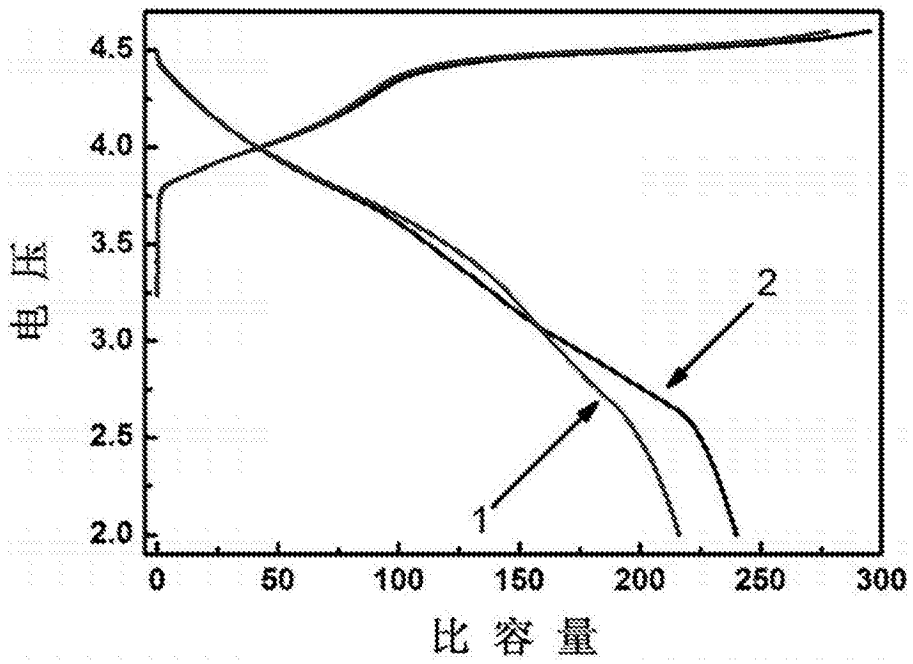


图4

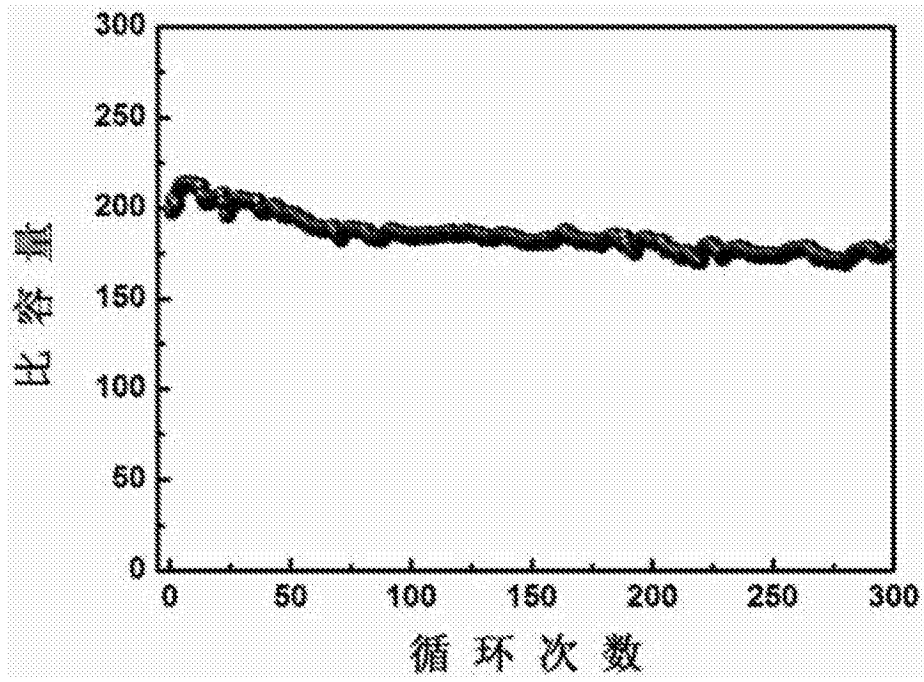


图5