



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112242510 A

(43) 申请公布日 2021.01.19

(21) 申请号 202011044506.4

H01M 10/0525 (2010.01)

(22) 申请日 2020.09.28

(71) 申请人 乳源东阳光磁性材料有限公司

地址 512721 广东省韶关市乳源县开发区

申请人 成都理工大学

(72) 发明人 吕根品 胡康慧 向伟 程正

温益凡

(74) 专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限公司

公司 44102

代理人 陈嘉毅

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 4/58 (2010.01)

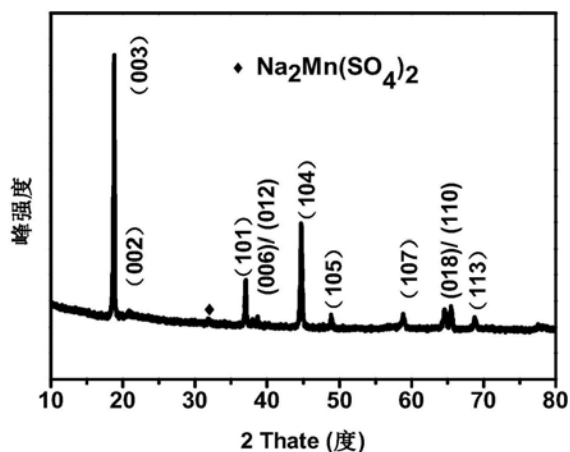
权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(54) 发明名称

一种外延生长层和硫钠晶格改性富锂锰基正极材料的制备方法及应用

(57) 摘要

本发明公开了一种外延生长层和硫钠晶格改性富锂锰基正极材料的制备方法及应用。本发明提供的外延生长层和硫钠晶格改性富锂锰基正极材料的制备方法简单,后处理容易,成本低,制备得到的正极材料的颗粒尺寸分布均匀,其0.1C首圈放电比容量为 304.69mAh g^{-1} ,5C的放电比容量为 129.43mAh g^{-1} ,1C循环200圈的容量保持率为93.31%,不仅首圈放电比容量、倍率性能和循环性能均有显著的提升,而且有效的缓解了电压的衰减;因此,本发明制备得到的外延生长层和硫钠晶格改性富锂锰基正极材料在制备锂离子电池中的应用前景广泛。



1. 一种外延生长层和硫钠晶格改性富锂锰基正极材料的制备方法, 其特征在于, 包括如下步骤:

S1. 将锰源、镍源和钴源充分溶解于去离子水中, 得到混合金属盐溶液;

S2. 在步骤S1所得混合金属盐溶液中加入氨水溶液后, 用无机碱调节pH为7~9, 搅拌进行共沉淀反应, 过滤, 洗涤, 干燥, 得到富锂锰基层状氧化物前驱体;

S3. 将步骤S2所得前驱体和锂源混合后, 于480℃~520℃煅烧5.5~6.5h后840℃~920℃煅烧11.5~12.5h, 研磨, 得到富锂锰基层状氧化物正极材料;

S4. 将步骤S3所得正极材料和Na₂S置于乙醇溶液中, 湿法研磨, 蒸干, 得到Na₂S包覆的富锂锰基层状氧化物正极材料;

S5. 在氩气环境下, 将步骤S4所得正极材料于300℃~700℃煅烧5.5~6.5h, 水洗3~5次, 即得外延生长层和硫钠晶格改性富锂锰基正极材料。

2. 根据权利要求1所述方法, 其特征在于, 步骤S2所述富锂锰基层状氧化物前驱体中锰源、镍源和钴源的摩尔比为50~60:10~15:10~15。

3. 根据权利要求1所述方法, 其特征在于, 步骤S2所述混合金属盐溶液中的金属和氨水的摩尔比为10:1~3。

4. 根据权利要求1所述方法, 其特征在于, 步骤S2所述氨水溶液的浓度为1~2mol/L。
1.2mol/L。

5. 根据权利要求1所述方法, 其特征在于, 步骤S3所述前驱体中的金属和锂源的摩尔比为1:1.41~1.5。

6. 根据权利要求1所述方法, 其特征在于, 步骤S4所述正极材料和Na₂S的质量比为0.01~0.06:1。

7. 根据权利要求1所述方法, 其特征在于, 步骤S1所述锰源为乙酸锰、硝酸锰或硫酸锰中的任意一种或几种; 所述镍源为乙酸镍、硝酸镍或硫酸镍中的任意一种或几种; 所述钴源为乙酸钴、硝酸钴或硫酸钴中的任意一种或几种。

8. 根据权利要求1所述方法, 其特征在于, 步骤S3所述锂源为硝酸锂、碳酸锂、氢氧化锂或碳酸氢锂中的任意一种或几种。

9. 根据权利要求1所述方法, 其特征在于, 步骤S1所述混合金属盐溶液中的金属的浓度为1.8~2.2mol/L。

10. 权利要求1~9任一所述方法制备得到的外延生长层和硫钠晶格改性富锂锰基正极材料在制备锂离子电池中的应用。

一种外延生长层和硫钠晶格改性富锂锰基正极材料的制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明属于电池正极材料技术领域。更具体地,涉及一种外延生长层和硫钠晶格改性富锂锰基正极材料的制备方法及应用。

背景技术

[0002] 随着化石能源的加速消耗,全球变暖以及环境污染等问题对现代社会的发展形成了严重的挑战。发展可持续的清洁能源是未来社会发展的必由之路。由此,人们开始寻求新的清洁可再生能源来减少对化石能源的依赖。太阳能、水能、风能、地热能等清洁能源受到人们广泛的关注。新能源的发展不断的带动储能领域的进步。由于高的能量密度、优异的能量转换效率,长的循环寿命等优点,锂离子电池脱颖而出。然而,决定锂离子电池的性能的关键部件是正极材料。

[0003] 目前,已经出面了一系列锂离子正极材料,如 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA)、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (NCM; $x+y+z=1$)、尖晶石 LiMn_2O_4 以及橄榄石 LiFePO_4 ,已经得到广泛的商业应用。但是,这些材料仍然无法满足人们对锂离子电池能量密度日益增加的需求。富锂锰基层状氧化物正极材料, $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($0 < x < 1$, $M=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$),因其高比容量 ($> 250\text{mAh g}^{-1}$)、高电压和价格低廉等优点,引起了人们极大的研究兴趣,被认为是下一代最有潜力的锂离子电池正极材料之一(张一笛,层状富锂锰基锂离子电池正极材料的制备及其电化学性能,浙江大学,2016)。但是,这类材料具有低的首圈库伦效率、急剧衰减的容量和平均电压、较差的倍率性能,这些问题阻碍了这类材料的工业化及应用,亟需解决。因此,开发一种具有优异的放电比容量、较小的电压衰减、突出的稳定性和倍率性能的改性富锂锰基正极材料具有极其重要的研究意义和应用价值。

发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题是克服现有改性富锂锰基正极材料的循环性能差、快速的电压衰减、倍率性能低的缺陷和不足,提供一种外延生长层和硫钠晶格改性富锂锰基正极材料的制备方法及应用。

[0005] 本发明的目的是提供一种外延生长层和硫钠晶格改性富锂锰基正极材料的制备方法。

[0006] 本发明另一目的是提供所述方法制备得到的外延生长层和硫钠晶格改性富锂锰基正极材料在制备锂离子电池中的应用。

[0007] 本发明上述目的通过以下技术方案实现:

[0008] 本发明提供了一种外延生长层和硫钠晶格改性富锂锰基正极材料的制备方法,包括如下步骤:

[0009] S1. 将锰源、镍源和钴源充分溶解于去离子水中,得到混合金属盐溶液;

[0010] S2. 在步骤S1所得混合金属盐溶液中加入氨水溶液后,用无机碱调节pH为7~9,搅

拌进行共沉淀反应,过滤,洗涤,干燥,得到富锂锰基层状氧化物前驱体;

[0011] S3.将步骤S2所得前驱体和锂源混合后,于480℃~520℃煅烧5.5~6.5h后840℃~920℃煅烧11.5~12.5h,研磨,得到富锂锰基层状氧化物正极材料;

[0012] S4.将步骤S3所得正极材料和Na₂S置于乙醇溶液中,湿法研磨,蒸干,得到Na₂S包覆的富锂锰基层状氧化物正极材料;

[0013] S5.在氩气环境下,将步骤S4所得正极材料于300℃~700℃煅烧5.5~6.5h,水洗3~5次,即得外延生长层和硫钠晶格改性富锂锰基正极材料。

[0014] 本发明中,将富锂锰基层状氧化物正极材料和Na₂S进行湿法研磨,蒸干,然后在惰性气氛下煅烧后,在二次颗粒表面层Na₂Mn(SO₄)₂(C2/c)相,C2/c和R-3m/C2/m具有相似的氧框架,能够达到原子级别的结合,提高了其稳定性,同时可以避免二次颗粒与电解液的直接接触,减少了副反应的发生,从而提高了材料的循环寿命;与此同时,形成了较强的Mn-O-Na键,抑制Mn离子的扩散和溶解损失,从而阻止结构的转变(层状向尖晶石或岩盐结构的转变)。另一方面,在煅烧的过程中,部分Na⁺掺杂到了锂层,由于Na⁺的半径比Li⁺的半径大,这有助于扩大锂层晶面间距,提高倍率性能;同时,在材料表面,S²⁻取代了部分O²⁻,减少了表面的氧分压,在高电压充放电下,抑制了氧气的析出;除此之外,S²⁻具有较强的还原性,过渡金属元素部分还原,Mn⁴⁺的还原有利于活化Li₂MnO₃相,提高放电容量。与此同时,在材料表面形成了硫酸盐(表面的惰性Na₂SO₄水洗去掉),争夺体相的氧原子,在材料表面形成氧空位,这也有利于抑制氧气的释放,稳定材料的结构。

[0015] 优选地,步骤S3所述煅烧条件为:450℃煅烧6h后850℃煅烧12h。

[0016] 优选地,步骤S5所述煅烧条件为:400℃煅烧6h。

[0017] 优选地,步骤S2所述富锂锰基层状氧化物前驱体中锰源、镍源和钴源的摩尔比为50~60:10~15:10~15。

[0018] 更优选地,步骤S2所述富锂锰基层状氧化物前驱体中锰源、镍源和钴源的摩尔比为54:13:13。

[0019] 优选地,步骤S2所述混合金属盐溶液中的金属和氨水的摩尔比为10:1~3。

[0020] 更优选地,步骤S2所述混合金属盐溶液中的金属和氨水的摩尔比为5:1。

[0021] 优选地,步骤S2所述氨水溶液的浓度为1~2mol/L。

[0022] 更优选地,步骤S2所述氨水溶液的浓度为1.2mol/L。

[0023] 优选地,步骤S3所述前驱体中的金属和锂源的摩尔比为1:1.41~1.5。

[0024] 更优选地,步骤S3所述前驱体中的金属和锂源的摩尔比为1:1.41。

[0025] 优选地,步骤S4所述正极材料和Na₂S的质量比为0.01~0.06:1。

[0026] 更优选地,步骤S4所述正极材料和Na₂S的质量比为0.03:1。

[0027] 常规的锰源、镍源和钴源均可用于本发明中。优选地,步骤S1所述锰源为乙酸锰、硝酸锰或硫酸锰中的任意一种或几种;所述镍源为乙酸镍、硝酸镍或硫酸镍中的任意一种或几种;所述钴源为乙酸钴、硝酸钴或硫酸钴中的任意一种或几种。

[0028] 更优选地,步骤S1所述锰源为乙酸锰;所述镍源为乙酸镍;所述钴源为乙酸钴。

[0029] 优选地,步骤S3所述锂源为硝酸锂、碳酸锂、氢氧化锂或碳酸氢锂中的任意一种或几种。

[0030] 更优选地,步骤S3所述锂源为硝酸锂。

- [0031] 优选地,步骤S1所述混合金属盐溶液中的金属的浓度为 $1.8\sim 2.2\text{mol/L}$ 。
- [0032] 更优选地,步骤S1所述混合金属盐溶液中的金属的浓度为 2mol/L 。
- [0033] 优选地,步骤S2所述混合金属盐溶液的pH为8。
- [0034] 优选地,步骤S2所述无机碱的浓度为 $1.8\sim 2.2\text{mol/L}$ 。
- [0035] 更优选地,步骤S2所述无机碱的浓度为 2mol/L 。
- [0036] 优选地,步骤S2所述无机碱为 Na_2CO_3 。
- [0037] 通过所述方法制备得到的外延生长层和硫钠晶格改性富锂锰基正极材料的颗粒尺寸分布均匀,利用该正极材料组装成的电池在在测试温度为 25°C 、测试电压范围为 $2.0\sim 4.8\text{V}$ 进行电性能测试, 0.1C 首圈放电比容量为 304.69mAh g^{-1} , 5C 的放电比容量为 129.43mAh g^{-1} , 1C 循环200圈的容量保持率为93.31%,电压保持率为88.20%,表明该正极材料具有优异的电化学性能;因此,所述方法制备得到的外延生长层和硫钠晶格改性富锂锰基正极材料在制备锂离子电池中的应用,也应在本发明的保护范围之内。
- [0038] 本发明具有以下有益效果:
- [0039] 本发明提供了一种外延生长层和硫钠晶格改性富锂锰基正极材料的制备方法及应用。本发明制备得到的外延生长层和硫钠晶格改性富锂锰基正极材料的颗粒尺寸分布均匀,其 0.1C 首圈放电比容量为 304.69mAh g^{-1} , 5C 的放电比容量为 129.43mAh g^{-1} , 1C 循环200圈的容量保持率为93.31%,不仅首圈放电比容量、倍率性能和循环性能均有显著的提升,而且有效的缓解了电压的衰减;且其制备方法简单,后处理容易,成本低;因此,本发明制备得到的外延生长层和硫钠晶格改性富锂锰基正极材料在制备锂离子电池中的应用前景广泛。

附图说明

- [0040] 图1是本发明制备得到的外延生长层和硫钠晶格改性富锂锰基正极材料的XRD图。
- [0041] 图2是本发明制备得到的外延生长层和硫钠晶格改性富锂锰基正极材料的SEM图。
- [0042] 图3是本发明制备得到的外延生长层和硫钠晶格改性富锂锰基正极材料的TEM图。
- [0043] 图4是本发明制备得到的外延生长层和硫钠晶格改性富锂锰基正极材料在测试温度为 25°C 、测试电压为 $2.0\sim 4.8\text{V}$ 时 0.1C 的充放电曲线图。
- [0044] 图5是本发明制备得到的外延生长层和硫钠晶格改性富锂锰基正极材料在测试温度为 25°C 、测试电压为 $2.0\sim 4.8\text{V}$ 时 1C 的循环性能图。
- [0045] 图6是本发明制备得到的外延生长层和硫钠晶格改性富锂锰基正极材料在测试温度为 25°C 、测试电压为 $2.0\sim 4.8\text{V}$ 时 0.1C 、 0.5C 、 1C 、 3C 、 5C 的倍率性能图。
- [0046] 图7是本发明制备得到的外延生长层和硫钠晶格改性富锂锰基正极材料在测试温度为 25°C 、测试电压为 $2.0\sim 4.8\text{V}$ 时平均放电电压性能图。

具体实施方式

- [0047] 以下结合具体实施例来进一步说明本发明,但实施例并不对本发明做任何形式的限定。除非特别说明,本发明采用的试剂、方法和设备为本技术领域常规试剂、方法和设备。
- [0048] 除非特别说明,以下实施例所用试剂和材料均为市购。
- [0049] 实施例1外延生长层和硫钠晶格改性富锂锰基正极材料的制备

[0050] 一种外延生长层和硫钠晶格改性富锂锰基正极材料的制备方法,包括如下步骤:

[0051] S1.将乙酸锰、乙酸镍和乙酸钴充分溶解于去离子水中,得到混合金属盐溶液(混合金属盐溶液中的金属的浓度为 2mol/L);

[0052] S2.在步骤S1所得混合金属盐溶液中加入氨水溶液(混合金属盐溶液中的金属和氨水的摩尔比为 $5:1$,氨水溶液的浓度为 1.2mol/L)后,用 Na_2CO_3 (浓度为 2mol/L)调节pH为8,搅拌进行共沉淀反应,过滤,洗涤,干燥,得到富锂锰基层状氧化物前驱体(前驱体中乙酸锰、乙酸镍和乙酸钴的摩尔比为 $54:13:13$);

[0053] S3.将步骤S2所得前驱体和硝酸锂(前驱体中的金属和硝酸锂的摩尔比为 $1:1.41$)混合后,于 450°C 煅烧6h后 850°C 煅烧12h,研磨,得到富锂锰基层状氧化物正极材料;

[0054] S4.将步骤S3所得正极材料和 Na_2S (正极材料和 Na_2S 的质量比为 $0.03:1$)置于乙醇溶液中,湿法研磨,蒸干,得到 Na_2S 包覆的富锂锰基层状氧化物正极材料;

[0055] S5.在氩气环境下,将步骤S4所得正极材料于 400°C 煅烧6h,水洗4次,即得外延生长层和硫钠晶格改性富锂锰基正极材料。

[0056] 实施例2外延生长层和硫钠晶格改性富锂锰基正极材料的制备

[0057] 一种外延生长层和硫钠晶格改性富锂锰基正极材料的制备方法,包括如下步骤:

[0058] S1.将硝酸锰、硝酸镍和硝酸钴充分溶解于去离子水中,得到混合金属盐溶液(混合金属盐溶液中的金属的浓度为 1.8mol/L);

[0059] S2.在步骤S1所得混合金属盐溶液中加入氨水溶液(混合金属盐溶液中的金属和氨水的摩尔比为 $10:3$,氨水溶液的浓度为 1mol/L)后,用 Na_2CO_3 (浓度为 2.2mol/L)调节pH为7,搅拌进行共沉淀反应,过滤,洗涤,干燥,得到富锂锰基层状氧化物前驱体(前驱体中硝酸锰、硝酸镍和硝酸钴的摩尔比为 $4:1:1$);

[0060] S3.将步骤S2所得前驱体和碳酸锂(前驱体中的金属和碳酸锂的摩尔比为 $1:1.41$)混合后,于 520°C 煅烧5.5h后 920°C 煅烧11.5h,研磨,得到富锂锰基层状氧化物正极材料;

[0061] S4.将步骤S3所得正极材料和 Na_2S (正极材料和 Na_2S 的质量比为 $0.01:1$)置于乙醇溶液中,湿法研磨,蒸干,得到 Na_2S 包覆的富锂锰基层状氧化物正极材料;

[0062] S5.在氩气环境下,将步骤S4所得正极材料于 700°C 煅烧5.5h,水洗5次,即得外延生长层和硫钠晶格改性富锂锰基正极材料。

[0063] 实施例3外延生长层和硫钠晶格改性富锂锰基正极材料的制备

[0064] 一种外延生长层和硫钠晶格改性富锂锰基正极材料的制备方法,包括如下步骤:

[0065] S1.将硫酸锰、硫酸镍和硫酸钴充分溶解于去离子水中,得到混合金属盐溶液(混合金属盐溶液中的金属的浓度为 2.2mol/L);

[0066] S2.在步骤S1所得混合金属盐溶液中加入氨水溶液(混合金属盐溶液中的金属和氨水的摩尔比为 $10:1$,氨水溶液的浓度为 2mol/L)后,用 Na_2CO_3 (浓度为 1.8mol/L)调节pH为9,搅拌进行共沉淀反应,过滤,洗涤,干燥,得到富锂锰基层状氧化物前驱体(前驱体中硫酸锰、硫酸镍和硫酸钴的摩尔比为 $5:1:1$);

[0067] S3.将步骤S2所得前驱体和氢氧化锂(前驱体中的金属和氢氧化锂的摩尔比为 $1:1.5$)混合后,于 480°C 煅烧6.5h后 840°C 煅烧12.5h,研磨,得到富锂锰基层状氧化物正极材料;

[0068] S4.将步骤S3所得正极材料和 Na_2S (正极材料和 Na_2S 的质量比为 $0.06:1$)置于乙醇

溶液中,湿法研磨,蒸干,得到 Na_2S 包覆的富锂锰基层状氧化物正极材料;

[0069] S5.在氩气环境下,将步骤S4所得正极材料于 300°C 煅烧6.5h,水洗3次,即得外延生长层和硫钠晶格改性富锂锰基正极材料。

[0070] 实施例4外延生长层和硫钠晶格改性富锂锰基正极材料的制备

[0071] 一种外延生长层和硫钠晶格改性富锂锰基正极材料的制备方法,包括如下步骤:

[0072] S1.将乙酸锰、硝酸镍和硫酸钴充分溶解于去离子水中,得到混合金属盐溶液(混合金属盐溶液中的金属的浓度为 1.8mol/L);

[0073] S2.在步骤S1所得混合金属盐溶液中加入氨水溶液(混合金属盐溶液中的金属和氨水的摩尔比为 $10:3$,氨水溶液的浓度为 2mol/L)后,用 Na_2CO_3 (浓度为 2.2mol/L)调节pH为9,搅拌进行共沉淀反应,过滤,洗涤,干燥,得到富锂锰基层状氧化物前驱体(前驱体中乙酸锰、硝酸镍和硫酸钴的摩尔比为 $54:13:13$);

[0074] S3.将步骤S2所得前驱体和碳酸氢锂(前驱体中的金属和碳酸氢锂的摩尔比为 $1:1.41$)混合后,于 480°C 煅烧5.5h后 840°C 煅烧11.5h,研磨,得到富锂锰基层状氧化物正极材料;

[0075] S4.将步骤S3所得正极材料和 Na_2S (正极材料和 Na_2S 的质量比为 $0.06:1$)置于乙醇溶液中,湿法研磨,蒸干,得到 Na_2S 包覆的富锂锰基层状氧化物正极材料;

[0076] S5.在氩气环境下,将步骤S4所得正极材料于 300°C 煅烧5.5h,水洗3次,即得外延生长层和硫钠晶格改性富锂锰基正极材料。

[0077] 应用例1外延生长层和硫钠晶格改性富锂锰基正极材料的性能测试

[0078] 1、实验方法

[0079] 以实施例1为例,将实施例1制备得到的外延生长层和硫钠晶格改性富锂锰基正极材料与乙炔黑,PVDF混合涂覆在铝箔上作为正极电极,金属锂片作为负极电极,微孔聚丙烯膜作为隔膜, 1mol L^{-1} 的 LiPF_6 (溶剂为 $V_{\text{EC}}:V_{\text{DEC}}=1:1$ 的混合液)作为电解液,按正极壳体、正极电极、隔膜、负极电极、负极壳体的顺序组装成锂离子电池(CR2025扣式电池),测试本发明制备得到的外延生长层和硫钠晶格改性富锂锰基正极材料的电化学性能。

[0080] 将实施例1制备得到的外延生长层和硫钠晶格改性富锂锰基正极材料进行X射线衍射分析、扫描电镜分析、透射电镜分析,在测试温度为 25°C 、测试电压为 $2.0\sim 4.8\text{V}$ 进行电性能测试。

[0081] 2、实验结果

[0082] 本发明制备得到的了外延生长层和硫钠晶格改性富锂锰基正极材料。该材料的XRD图、SEM图和TEM图依次如图1~3所示。图1是引入 $3\%\text{Na}_2\text{S}$ 的富锂锰基正极材料材的XRD图,比对数据库为 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构,含有空间组群为 $R\text{-}3\text{m}$ 的六方层状结构,当 $2\theta\approx 20^\circ\sim 30^\circ$ 对应于单斜为 $\text{C}2/\text{m}$ 晶相。在XRD图中在大约在 $2\theta\approx 32^\circ$ 的位置有一个微弱的异常峰,比对标准卡片,为 $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ 晶相。改性后的富锂正极材料的SEM图,二次颗粒表面出现一层致密的包覆层,结合XRD的结论,确定为 $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ 包覆层。从更微观的HRTEM讨论,一次颗粒表面出现了不同晶相,从内部的 $R\text{-}3\text{m}$ 晶像,经过过渡层,到表面的 $\text{C}2/\text{c}$ 相, $\text{C}2/\text{c}$ 晶相对应于 $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ 晶相。这些综合证明本发明制备得到的了外延生长层和硫钠晶格改性富锂锰基正极材料。

[0083] 本发明制备得到的外延生长层和硫钠晶格改性富锂锰基正极材料在测试温度为

25℃、测试电压为2.0~4.8V时0.1C的充放电曲线图如图4所示,可以看出,正极材料的0.1C首圈放电比容量为304.69mAh g⁻¹。

[0084] 本发明制备得到的外延生长层和硫钠晶格改性富锂锰基正极材料在测试温度为25℃、测试电压为2.0~4.8V时1C的循环性能图如图5所示,可以看出,正极材料在1C循环200圈容量保持率为93.31%。

[0085] 本发明制备得到的外延生长层和硫钠晶格改性富锂锰基正极材料在测试温度为25℃、测试电压为2.0~4.8V时0.1C、0.5C、1C、3C、5C的倍率性能图如图6所示,可以看出,正极材料在5C的比容量分别为129.43mAh g⁻¹。

[0086] 本发明制备得到的外延生长层和硫钠晶格改性富锂锰基正极材料在测试温度为25℃、测试电压为2.0~4.8V时平均放电电压性能图如图7所示,可以看出,正极材料的放电平均电压保持率为88.20%。

[0087] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。

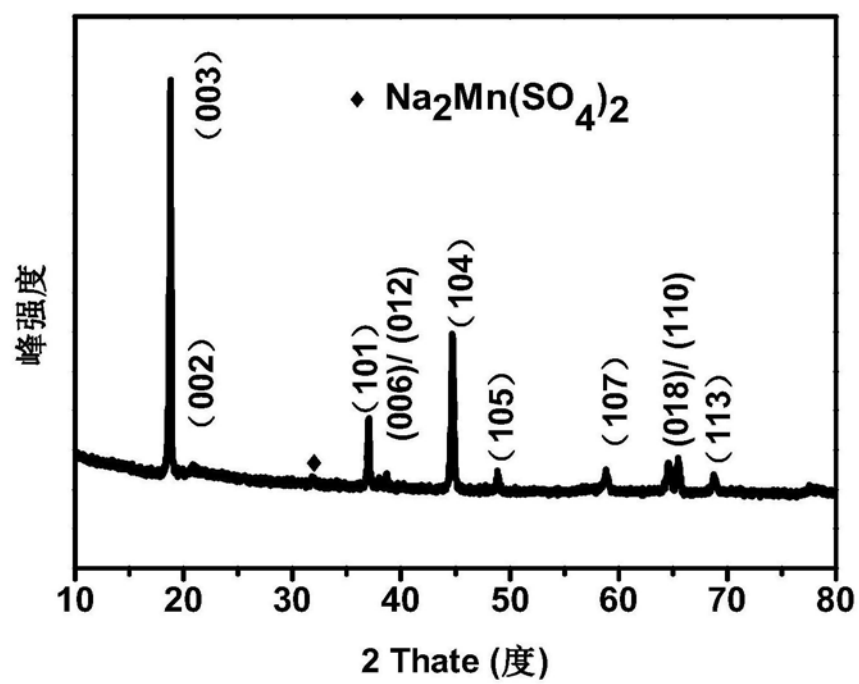


图1

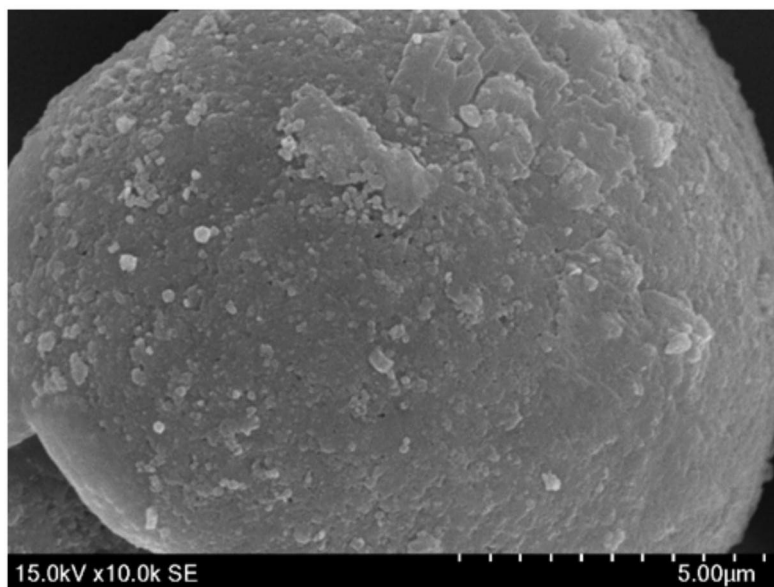


图2

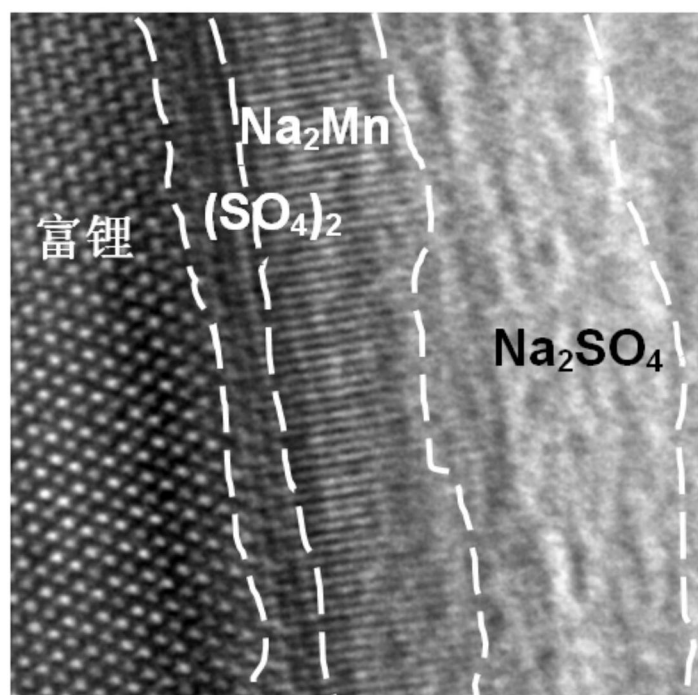


图3

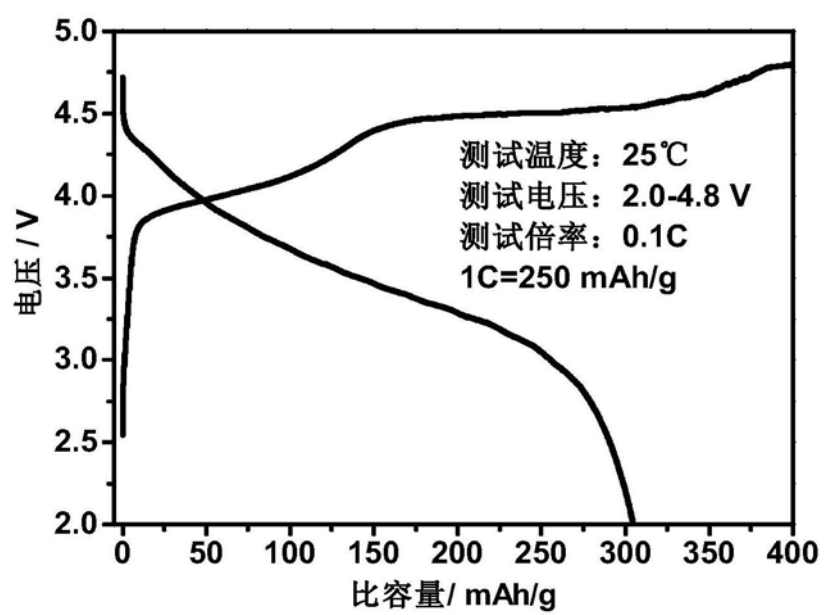


图4

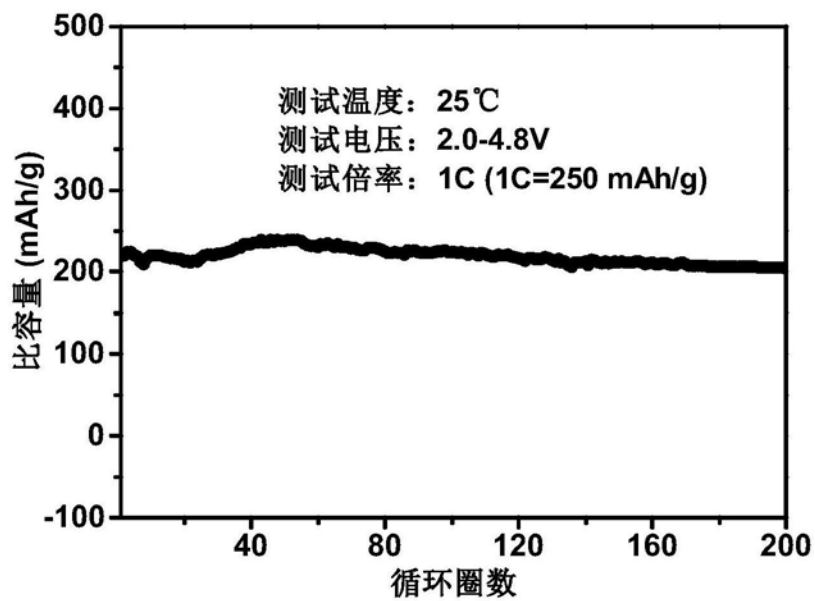


图5

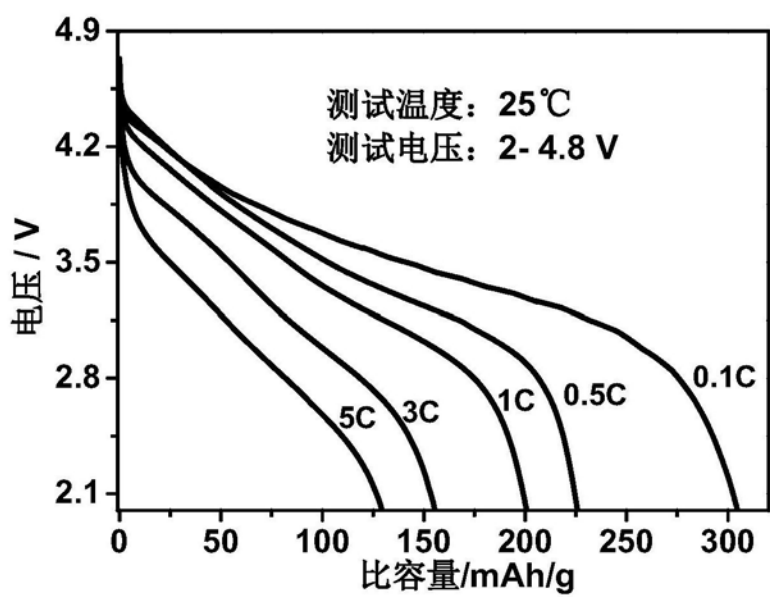


图6

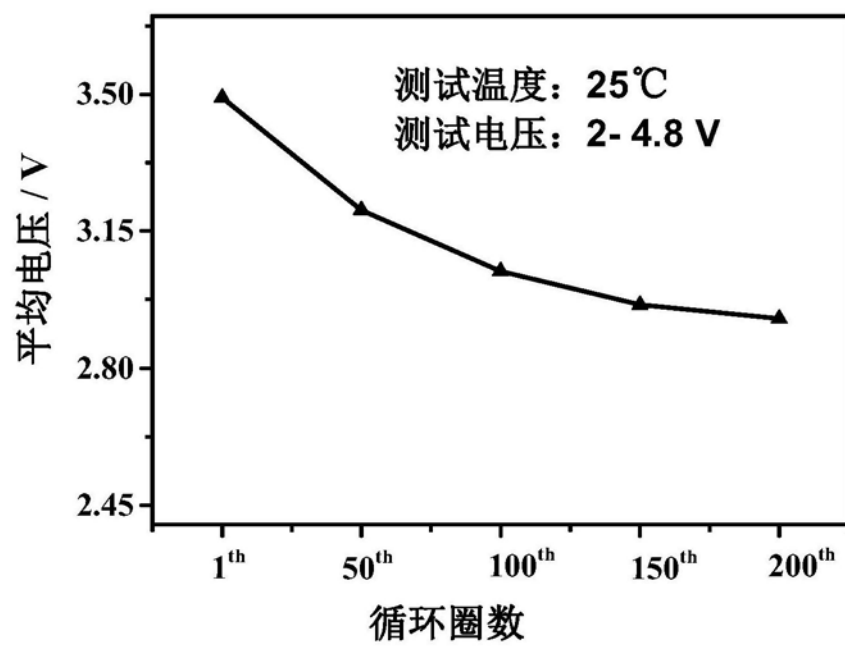


图7