



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102856552 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201210383549. 4

CN 101635352 A, 2010. 01. 27,

(22) 申请日 2012. 10. 10

Jia-Yan Luo 等. Aqueous Lithium-ion Battery LiTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with High Power and Energy Densities as well as Superior Cycling Stability. 《Advanced Functional Materials》. 2007, 第 17 卷 (第 18 期), 第 3877-3884.

(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

(72) 发明人 夏永高 刘兆平 陈立鹏

审查员 苏佳

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 赵青朵 李玉秋

(51) Int. Cl.

H01M 4/58(2010. 01)

H01M 10/0525(2010. 01)

(56) 对比文件

CN 101200289 A, 2008. 06. 18,

CN 101284658 A, 2008. 10. 15,

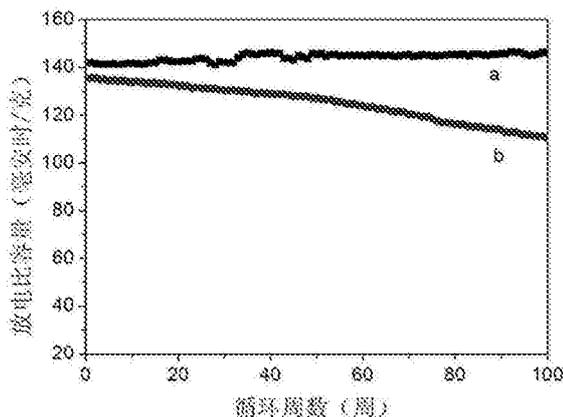
权利要求书1页 说明书7页 附图3页

(54) 发明名称

一种锂离子电池正极材料、其制备方法和锂离子电池

(57) 摘要

本发明提供了一种锂离子电池正极材料,包括具有通式(I)表示原子比组成的化合物和碳, LiMn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> · yLiTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(I);其中M为钛、钴、铁、镁、铝、铬、铌中的一种或几种,0 ≤ x ≤ 0.2, 0 < y ≤ 0.2。本发明提供了一种锂离子电池正极材料制备方法,包括以下步骤:将含锂化合物、含锰化合物、含M化合物、含钛化合物、含磷化合物和含碳化合物混合、球磨、得到浆料,所述M为钛、钴、铁、镁、铝、铬、铌中一种或几种;将所述浆料煅烧,得到锂离子电池正极材料。本发明还提供了一种锂离子电池,其正极由上述技术方案所述正极材料制备而成或由上述技术方案所述制备方法制备得到的正极材料制备而成。



1. 一种锂离子电池正极材料的制备方法,所述锂离子电池正极材料包括具有通式(I)表示的原子比组成的化合物和碳: $\text{LiMn}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4 \cdot y\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (I);其中,M为Mg、Al、Nb中的一种或几种; $0 < x \leq 0.2$ , $0 < y \leq 0.2$ ;所述碳占所述具有通式(I)表示的原子比组成的化合物的10wt%~30wt%,其特征在于,包括以下步骤:

A) 将含锂化合物、含锰化合物、含M化合物、含钛化合物、含磷化合物和含碳化合物混合、球磨,得到浆料,所述M为Mg、Al、Nb中的一种或几种;B) 将所述浆料煅烧,得到锂离子电池正极材料。

2. 根据权利要求1所述的正极材料的制备方法,其特征在于,所述步骤A中,所述含碳化合物占所述含锂化合物、含锰化合物、含M化合物、含钛化合物和含磷化合物总量的10wt%~30wt%。

3. 根据权利要求1所述的正极材料的制备方法,其特征在于,所述步骤A中,所述含锂化合物、含锰化合物、含M化合物、含钛化合物和含磷化合物中Li、Mn、M、Ti、P的摩尔比为(1.1~1.2):(0.9~1.0):(0.1~0.2):(0.2~0.4):(1.4~1.6)。

4. 根据权利要求1所述的正极材料的制备方法,其特征在于,所述步骤A中,所述浆料的固含量为20wt%~50wt%。

5. 根据权利要求1所述的正极材料的制备方法,其特征在于,所述步骤A中,所述球磨的时间为5~15小时。

6. 根据权利要求1所述的正极材料的制备方法,其特征在于,所述步骤B中,所述煅烧为在氮气条件下,所述煅烧的温度为600~800℃,所述煅烧的时间为2~16小时。

7. 根据权利要求1所述的正极材料的制备方法,其特征在于,所述含M化合物选自含掺杂元素M的氧化物、氢氧化物、硝酸盐、有机酸盐中的一种或几种;

所述含锂化合物选自碳酸锂、氢氧化锂、醋酸锂、草酸锂、磷酸锂、磷酸二氢锂、磷酸氢二锂中的一种或几种;

所述含锰化合物选自醋酸锰、硫酸锰、草酸锰、硝酸锰、二氧化锰、四氧化三锰、三氧化二锰、氢氧化锰中的一种或几种;

所述含钛化合物选自二氧化钛、四氯化钛、偏钛酸、硫酸钛中的一种或几种;

所述含磷化合物选自磷酸、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵、磷酸铵、磷酸锂、磷酸二氢锂、磷酸氢二锂中的一种或几种;

所述含碳化合物选自导电炭黑、碳纳米管、乙炔黑、乳糖、蔗糖、抗坏血酸、酚醛树脂、聚乙烯醇、葡萄糖、多聚糖中的一种或几种。

## 一种锂离子电池正极材料、其制备方法和锂离子电池

### 技术领域

[0001] 本发明主要涉及锂离子电池技术领域,尤其涉及一种锂离子电池正极材料、其制备方法和锂离子电池。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池作为电化学能源的一种,具有电压高、重量轻、比能量高、自放电小、循环寿命长、无记忆效应和环境污染少等优点。随着电子终端产品功能的不断扩展,对锂离子电池的要求也越来越高,其中,正极材料是影响锂离子电池性能的关键因素。

[0003] 以磷酸铁锂为代表的聚阴离子磷酸盐类正极材料具有结构稳定、安全性能优异、环境友好等优点而在动力电池和储能领域受到广泛关注。但是,磷酸铁锂相对金属锂的电压平台仅为 3.4V,其严重限制了锂离子电池能量密度的进一步提高。而磷酸锰锂材料相对金属锂的电压平台为 4.1V,比磷酸铁锂材料的电压高出 0.7V,并且此电压符合现有的商业化电解液体系的稳定电压窗口。由于这两种材料的理论容量相当,因此在同样容量发挥条件下,以磷酸锰锂为正极材料的锂离子电池的能量密度将比磷酸铁锂电池提高 20% 以上,且由于磷酸锰锂材料的成本较低,因而磷酸锰锂正极材料在动力电池和储能电池领域有很好的发展前景。但是,磷酸锰锂材料的电子电导率和锂离子扩散速率比磷酸铁锂材料低,从而导致其电化学性能较差,无法满足实际应用需要。

[0004] 目前,现有技术公开了多种提高磷酸锰锂正极材料电化学性能的方法,如通过包覆导电网络或者使材料颗粒纳米化来提高材料的电子电导率和缩短锂离子扩散路径等。张宝等人利用炭黑的导电性来改善磷酸锰锂的电导率,其将 10% 的炭黑与碳酸锂,碳酸锰和磷酸二氢铵混合球磨来制备磷酸锰锂材料,经电化学测试得该材料 0.1C 的放电容量为 95mAh/g (中南大学学报(自然科学版),2005,36(6):960-964),但该材料放电能力依然比较一般。研究人员也公开了控制焙烧温度来限制磷酸锰锂颗粒的长大,从而改善材料的电化学性能的方法(Journal of Power Sources 174(2007)949-953)。但是,降低焙烧温度会影响材料晶型的生长,导致材料的晶体结构不稳定以及存在杂质峰,从而影响材料的循环性能。

### 发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明要解决的技术问题在于提供一种锂离子电池正极材料及其制备方法,本发明提供的锂离子电池正极材料可以提高锂离子电池的放电容量和循环性能。

[0006] 本发明提供了一种锂离子电池正极材料,包括具有通式 (I) 表示的原子比组成的化合物和碳:

[0007]  $\text{LiMn}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4 \cdot y\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$

[0008] (I);

[0009] 其中,M 为 Ti、Co、Fe、Mg、Al、Cr、Nb 中的一种或几种; $0 \leq x \leq 0.2, 0 < y \leq 0.2$ 。

[0010] 优选的,所述碳占所述具有通式 (I) 表示的原子比组成的化合物的 10wt%~30wt%。

[0011] 本发明提供了一种锂离子电池正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0012] A) 将含锂化合物、含锰化合物、含 M 化合物、含钛化合物、含磷化合物和含碳化合物混合、球磨,得到浆料,所述 M 为 Ti、Co、Fe、Mg、Al、Cr、Nb 中一种或几种;

[0013] B) 将所述浆料煅烧,得到锂离子电池正极材料。

[0014] 优选的,所述步骤 A 中,所述含碳化合物占所述含锂化合物、含锰化合物、含 M 化合物、含钛化合物和含磷化合物总量的 10wt%~30wt%。

[0015] 优选的,所述步骤 A 中,所述含锂化合物、含锰化合物、含 M 化合物、含钛化合物和含磷化合物中 Li、Mn、M、Ti、P 的摩尔比为(1~1.2):(0.8~1.0):(0~0.2):(0~0.4):(1.0~1.6)。

[0016] 优选的,所述步骤 A 中,所述浆料的固含量为 20wt%~50wt%。

[0017] 优选的,所述步骤 A 中,所述球磨的时间为 5~15 小时。

[0018] 优选的,所述步骤 B 中,所述煅烧为在氮气条件下,所述煅烧的温度为 600~800℃,所述煅烧的时间为 2~16 小时。

[0019] 优选的,所述含 M 化合物选自含掺杂元素 M 的氧化物、氢氧化物、硝酸盐、有机酸盐中的一种或几种;

[0020] 所述含锂化合物选自碳酸锂、氢氧化锂、醋酸锂、草酸锂、磷酸锂、磷酸二氢锂、磷酸氢二锂中的一种或几种;

[0021] 所述含锰化合物选自醋酸锰、硫酸锰、草酸锰、硝酸锰、二氧化锰、四氧化三锰、三氧化二锰、氢氧化锰中的一种或几种;

[0022] 所述含钛化合物选自二氧化钛、四氯化钛、偏钛酸、硫酸钛中的一种或几种;

[0023] 所述含磷化合物选自磷酸、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵、磷酸铵、磷酸锂、磷酸二氢锂、磷酸氢二锂中的一种或几种;

[0024] 所述含碳化合物选自导电炭黑、碳纳米管、乙炔黑、乳糖、蔗糖、抗坏血酸、酚醛树脂、聚乙烯醇、葡萄糖、多聚糖中的一种或几种。

[0025] 本发明还提供了一种锂离子电池,其正极由上述技术方案所述的正极材料制备而成或者由上述技术方案所述的制备方法制备得到的正极材料制备而成。

[0026] 与现有技术相比,本发明提供的锂离子电池正极材料包括具有通式 (I) 表示的原子比组成的化合物和碳,具有通式 (I) 表示的原子比组成的化合物为磷酸锰锂和磷酸钛锂的复合材料。本发明以碳掺杂的磷酸锰锂和磷酸钛锂的复合材料为锂离子电池正极材料,其中,磷酸锰锂具有较高的理论容量和电压平台,同时,磷酸钛锂是一种锂快离子导体,具有较高的锂离子的扩散速率,因此,磷酸锰锂和磷酸钛锂的复合材料具有较高的理论容量、电压平台和锂离子扩散速率,从而使得锂离子电池材料具有较高的能量密度和电化学性能,尤其具有良好的放电容量和循环性能;另外,本发明在磷酸锰锂和磷酸钛锂的复合材料中掺杂碳,能够提高得到的正极材料的电子电导率,从而提高其电化学性能;此外,所述锂离子电池正极材料还具有热稳定高、化学稳定性好、使用安全、原料成本低、制备工艺路线简单等优点,易工业化生产,具有广阔的应用前景。实验表明,本发明提供的锂离子电池正极材料在室温下 1C 倍率的放电比容量为 142mAh/g,常温循环 200 周,循环性能没有明显下降。

## 附图说明

- [0027] 图 1 为本发明实施例 1 所制备锂离子电池正极材料的 XRD 谱图；
- [0028] 图 2 为本发明实施例 1 所制备锂离子电池正极材料的扫描电镜照片图；
- [0029] 图 3 为本发明实施例 1 和比较例 1 制备的锂离子电池正极材料的电化学循环性能曲线图；
- [0030] 图 4 为本发明实施例 2 制备的锂离子电池正极材料的电化学循环性能曲线图；
- [0031] 图 5 为本发明实施例 3 制备的锂离子电池正极材料的电化学循环性能曲线图。

## 具体实施方式

[0032] 本发明提供了一种锂离子电池正极材料,包括具有通式 (I) 表示的原子比组成的化合物和碳:



[0034] (I);

[0035] 其中, M 为 Ti、Co、Fe、Mg、Al、Cr、Nb 中的一种或几种;  $0 \leq x \leq 0.2, 0 < y \leq 0.2$ 。

[0036] 本发明提供的锂离子电池正极材料包括具有通式 (I) 表示的原子比组成的化合物,该化合物是磷酸锰锂和磷酸钛锂的复合材料,其中,磷酸锰锂可以为掺杂有其他元素的磷酸锰锂,也可以不掺杂其他元素,具有式 (II) 的原子比:



[0038] (II);

[0039] 其中, M 为掺杂元素,可以为 Ti、Co、Fe、Mg、Al、Cr、Nb 中的一种或几种,优选为 Ti、Co、Fe、Mg、Al、Cr、Nb 中的一种,更优选为 Fe 或 Mg; x 为掺杂比例,其满足以下条件,  $0 \leq x \leq 0.2$ ,更优选满足  $0.1 \leq x \leq 0.2$ ;

[0040] 磷酸钛锂具有式 (III) 的原子比:



[0042] (III);

[0043] y 为磷酸钛锂和磷酸锰锂的摩尔比,其满足以下条件,  $0 < y \leq 0.2$ ,更优选满足  $0.1 < y \leq 0.2$ 。

[0044] 磷酸锰锂具有较高的理论容量和电压平台,同时,磷酸钛锂是一种锂快离子导体,具有较高的锂离子的扩散速率,因此,磷酸锰锂和磷酸钛锂的复合材料具有较高的理论容量、电压平台和锂离子扩散速率,从而使得锂离子电池材料具有较高的能量密度和电化学性能,尤其具有良好的放电容量和循环性能。

[0045] 本发明提供的锂离子电池还包括碳,碳掺杂在上述复合物中,可以形成包覆物,也可以形成共掺物,本发明并无特殊限制。所述碳占所述具有通式 (I) 表示的原子比组成的化合物的质量百分比优选为 10%~30%,更优选为 15%~25%。

[0046] 在锂离子电池正极材料中掺杂碳,能够提高正极材料的电子电导率,从而提高其电化学性能。

[0047] 本发明还提供了上述技术方案所述的锂离子电池正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0048] A) 将含锂化合物、含锰化合物、含 M 化合物、含钛化合物、含磷化合物和含碳化合

物混合、球磨、得到浆料,所述 M 为 Ti、Co、Fe、Mg、Al、Cr、Nb 中一种或几种;

[0049] B) 将所述浆料煅烧,得到锂离子电池正极材料。

[0050] 本发明首先将含锂化合物、含锰化合物、含 M 化合物、含钛化合物、含磷化合物和含碳化合物混合和含碳化合物混合,得到混合物,其中所述 M 为 Ti、Co、Fe、Mg、Al、Cr、Nb 中一种或几种,更优选为 Ti、Co、Fe、Mg、Al、Cr、Nb 中的一种,最优选为 Fe 或 Mg;本发明对混合方式并无限制,可以是机械混合,搅拌混合等。

[0051] 按照本发明,所述含 M 化合物选自含掺杂元素 M 的氧化物、氢氧化物、硝酸盐、有机酸盐中的一种或几种,优选为含掺杂元素 M 的氧化物、氢氧化物、硝酸盐、有机酸盐中的一种,更优选为 M 的氧化物。

[0052] 按照本发明,所述含锂化合物选自碳酸锂、氢氧化锂、醋酸锂、草酸锂、磷酸锂、磷酸二氢锂、磷酸氢二锂中的一种或几种,优选为碳酸锂、氢氧化锂、醋酸锂、草酸锂、磷酸锂、磷酸二氢锂、磷酸氢二锂中的一种,更优选为氢氧化锂、醋酸锂或碳酸锂。

[0053] 按照本发明,所述含锰化合物选自醋酸锰、硫酸锰、草酸锰、硝酸锰、碳酸锰、二氧化锰、四氧化三锰、三氧化二锰、氢氧化锰中的一种或几种,优选为醋酸锰、硫酸锰、草酸锰、硝酸锰、二氧化锰、四氧化三锰、三氧化二锰、氢氧化锰中的一种,更优选为氢氧化锰、醋酸锰或碳酸锰。

[0054] 按照本发明,所述含钛化合物选自二氧化钛、四氯化钛、偏钛酸、硫酸钛中的一种或几种,优选为二氧化钛、四氯化钛、偏钛酸、硫酸钛中的一种,更优选为二氧化钛或硫酸钛;

[0055] 按照本发明,所述含磷化合物选自磷酸、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵、磷酸铵、磷酸锂、磷酸二氢锂、磷酸氢二锂中的一种或几种,优选为磷酸、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵、磷酸铵、磷酸锂、磷酸二氢锂、磷酸氢二锂中的一种,更优选为磷酸二氢铵、磷酸氢二铵或磷酸铵;

[0056] 按照本发明,所述含碳化合物选自导电炭黑、碳纳米管、乙炔黑、乳糖、蔗糖、抗坏血酸、酚醛树脂、聚乙烯醇、葡萄糖、多聚糖中的一种或几种,优选为导电炭黑、碳纳米管、乙炔黑、乳糖、蔗糖、抗坏血酸、酚醛树脂、聚乙烯醇、葡萄糖、多聚糖中的一种,更优选为葡萄糖、酚醛树脂或蔗糖。

[0057] 所述含碳化合物占所述含锂化合物、含锰化合物、含 M 化合物、含钛化合物、含磷化合物优选为 10wt%~30wt%,更优选为 15wt%~25wt%;所述含锂化合物、含锰化合物,含 M 化合物,含钛化合物和含磷化合物中 Li、Mn、M、Ti、P 的摩尔比优选为(1~1.2):(0.8~1.0):(0~0.2):(0~0.4):(1.0~1.6),更优选为(1.1~1.2):(0.9~1.0):(0.1~0.2):(0.2~0.4):(1.4~1.6)。

[0058] 将混合后的原料分散后对其进行本领域技术人员熟知的球磨,得到浆料。本发明对分散剂并无限制,优选为去离子水;本发明所述球磨的时间为优选为 5~15 小时,更优选为 8~15 小时,最优选为 10~15 小时;所述球磨的浆料的固含量为优选为 20wt%~50wt%,更优选为 25wt%~45wt%,最优选为 30wt%~40wt%。

[0059] 得到浆料后,将所述浆料进行干燥,本发明对干燥方式并无限制,本领域技术人员熟知的干燥方式均可,优选为喷雾干燥。

[0060] 将干燥的粉体进行煅烧,所述煅烧为在保护气条件下,优选为惰性气体,更优选为

氮气；所述煅烧的温度优选为 600~800℃，更优选为 700~800℃；所述煅烧的时间为优选为 2~16 小时，更优选为 5~16 小时，最优选为 8~15 小时；

[0061] 将煅烧后的产物进行粉碎，得到锂离子电池的正极材料，本发明对于粉碎方式并无限制，本领域技术人员熟知的粉碎方式均可。

[0062] 本发明还提供了一种锂离子电池，所述锂离子电池为常规锂离子电池，包括正极、负极、电解液和隔离膜，其中，所述正极由上述技术方案所述的正极材料制备而成或者由上述技术方案所述制备方法制备得到的正极材料制备而成。

[0063] 本发明对所述负极、电解液、隔离膜均无特殊限制，本领域技术人员熟知的常规锂离子电池的负极材料、电解液、隔离膜即可，如负极可以为锂、石墨等；所述电解液可以为六氟磷酸锂，优选为 1mol/L 的六氟磷酸锂；电解液中的溶剂优选为碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯和碳酸甲基乙基酯的一种或几种，更优选为碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯和碳酸甲基乙基酯的混合物；所述隔离膜可以为 Celgard 2400 等。

[0064] 本发明对所述锂离子电池的制备工艺没有特殊限制，按照常规工业制备即可。

[0065] 为了进一步说明本发明，以下结合实施例对本发明提供的锂离子电池正极材料进行详细描述。

[0066] 实施例 1

[0067] 称取 46.156g 氢氧化锂、78.246g 二氧化锰、7.98g 三氧化二铁、15.97g 二氧化钛、171.678g 磷酸氢二铵和 64g 葡萄糖，将上述原料分散于 0.715kg 的去离子水中，配成固含量为 35% 的悬浮液，进行球磨，球磨时间为 10 小时，球磨结束后将浆料进行喷雾干燥，将干燥粉体在氮气保护下进行高温煅烧，煅烧温度为 700℃，煅烧时间为 9 小时，将煅烧产物进行粉碎得锂离子电池正极材料。

[0068] 采用日本岛津 XRD-6000 型 X 射线粉末衍射仪 (XRD) 对实施例 1 所制备的锂离子电池正极材料进行表征，结果如图 1 所示，图 1 为本发明实施例 1 所制备锂离子电池正极材料的 XRD 谱图，横坐标为角度  $2\theta$ ，单位为：度 (°)，纵坐标为衍射强度，单位为：绝对单位 (a. u.)，正极材料的 XRD 谱图中不仅表现出来磷酸锰锂 (●) 的特征峰，还出现了磷酸钛锂 (◆) 的特征峰，说明实施例 1 所制备的是一种碳掺杂的磷酸锰锂和磷酸钛锂正极材料。

[0069] 采用日本日立公司 S-4800 型场发射扫描电镜 (SEM) 对实施例 1 所制备的碳掺杂的磷酸锰锂和磷酸钛锂正极材料进行表征，结果如图 2 所示，图 2 为本发明实施例 1 所制备锂离子电池正极材料的扫描电镜照片图。由图 2 可知，实施例 1 制备的锂离子电池正极材料的颗粒形貌规则均一。

[0070] 将实施例 1 制备的正极材料分别与乙炔黑导电剂和聚偏氟乙烯粘结剂按 90:5:5 质量比混合，涂于铝箔集流体上，80℃ 烘干后用冲片机制得直径为 1cm 的电极片，锂片为负极，隔膜为 Celgard 2400，电解液为 1mol/L 的 LiPF<sub>6</sub>，电解质溶剂为碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯和碳酸甲基乙基酯的混合物，在德国布劳恩公司 UN1ab 型惰性气体手套箱 (O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 的含量均小于 1ppm) 内组装成 CR2032 扣式半电池。

[0071] 采用武汉蓝电 CT 2001A 型电池测试系统对上述 CR2032 扣式半电池进行电化学性能测试，电压范围为 2.0~4.5V，电流密度按 1C=170mA/g 进行换算，测试结果见图 3，图 3 为本发明实施例 1 和比较例 1 制备的锂离子电池正极材料的电化学循环性能曲线图，其中，曲线 a 为本发明实施例 1 制备的锂离子电池正极材料的电化学循环性能曲线图，曲线 a 表明

实施例 1 所制备的正极材料室温下 1C 倍率的放电比容量达到 142mAh/g, 常温循环 200 周容量不衰减。

[0072] 比较例 1

[0073] 称取 41.96g 氢氧化锂、78.246g 二氧化锰、7.98g 三氧化二铁、132.06g 磷酸氢二铵和 52g 葡萄糖, 将上述原料分散于 580g 的去离子水中, 配成固含量为 35% 的悬浮液, 进行球磨, 球磨时间为 10 小时, 球磨后将浆料进行喷雾干燥, 将干燥粉体在氮气气氛保护下进行高温煅烧, 煅烧温度为 700℃, 煅烧时间为 9 小时, 将煅烧产物进行粉碎得锂离子电池正极材料。

[0074] 将比较例 1 制备的正极材料分别与乙炔黑导电剂和聚偏氟乙烯粘结剂按 90 : 5 : 5 质量比混合, 涂于铝箔集流体上, 80℃ 烘干后用冲片机制得直径为 1cm 的电极片, 锂片为负极, 隔膜为 Celgard 2400, 电解液为 1mol/L 的 LiPF<sub>6</sub>, 电解质溶剂为碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯和碳酸甲基乙基酯的混合物, 在德国布劳恩公司 UNlab 型惰性气体手套箱 (O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 的含量均小于 1ppm) 内组装成 CR2032 扣式半电池。

[0075] 采用武汉蓝电 CT 2001A 型电池测试系统对上述 CR2032 扣式半电池进行电化学性能测试, 电压范围为 2.0~4.5V, 电流密度按 1C=170mA/g 进行换算, 测试结果见图 3, 图 3 为本发明实施例 1 和比较例 1 制备的锂离子电池正极材料的电化学循环性能曲线图, 其中, 曲线 b 为本发明比较例 1 制备的锂离子电池正极材料的电化学循环性能曲线图。曲线 b 表明比较例 1 所制备的正极材料室温下 1C 倍率的放电比容量达到 136mAh/g, 常温循环 200 周容量明显下降。

[0076] 实施例 2

[0077] 称取 79.188g 醋酸锂、114.95g 碳酸锰、160.856g 硫酸钛、325.008g 磷酸铵和 204g 酚醛树脂, 将上述原料分散于 0.884kg 的去离子水中, 配成固含量为 50% 的悬浮液, 进行球磨, 球磨时间为 15 小时, 球磨后将浆料进行喷雾干燥, 将干燥粉体在氮气气氛保护下进行高温煅烧, 煅烧温度为 800℃, 煅烧时间为 16 小时, 将煅烧产物进行粉碎得锂离子电池正极材料。

[0078] 将实施例 2 所制备的正极材料分别与乙炔黑导电剂和聚偏氟乙烯粘结剂按 90 : 5 : 5 质量比混合, 涂于铝箔集流体上, 80℃ 烘干后用冲片机制得直径为 1cm 的电极片, 锂片为负极, 隔膜为 Celgard 2400, 电解液为 1mol/L 的 LiPF<sub>6</sub>, 电解质溶剂为碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯和碳酸甲基乙基酯的混合物, 在德国布劳恩公司 UNlab 型惰性气体手套箱 (O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 的含量均小于 1ppm) 内组装成 CR2032 扣式半电池。

[0079] 采用武汉蓝电 CT 2001A 型电池测试系统对上述 CR2032 扣式半电池进行电化学性能测试, 电压范围为 2.0~4.5V, 电流密度按 1C=170mA/g 进行换算, 测试结果见图 4, 图 4 为本发明实施例 2 制备的锂离子电池正极材料的电化学循环性能曲线图, 图 4 表明实施例 2 所制备的锂离子电池正极材料室温下 1C 倍率的放电比容量达到 140mAh/g, 常温循环 200 周容量不衰减。

[0080] 实施例 3

[0081] 称取 73.89g 碳酸锂、196.072g 醋酸锰、8.06g 氧化镁、115.03g 磷酸二氢铵和 39.3g 蔗糖, 将上述原料分散于 1.73kg 的去离子水中, 配成固含量为 20% 的悬浮液, 进行球磨, 球磨时间为 5 小时, 球磨后将浆料进行喷雾干燥, 将干燥粉体在氮气气氛保护下进行高

温煅烧,煅烧温度为 600℃,煅烧时间为 2 小时,将煅烧产物进行粉碎得锂离子电池正极材料。

[0082] 将实施例 3 所制备的正极材料分别与乙炔黑导电剂和聚偏氟乙烯粘结剂按 90 :5 :5 质量比混合,涂于铝箔集流体上,80℃烘干后用冲片机制得直径为 1cm 的电极片,锂片为负极,隔膜为 Celgard 2400,电解液为 1mol/L 的  $\text{LiPF}_6$ ,电解质溶剂为碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯和碳酸甲基乙基酯的混合物,在德国布劳恩公司 UNlab 型惰性气体手套箱( $\text{O}_2$ 和  $\text{H}_2\text{O}$  的含量均小于 1ppm)内组装成 CR2032 扣式半电池。

[0083] 采用武汉蓝电 CT 2001A 型电池测试系统对上述 CR2032 扣式半电池进行电化学性能测试,电压范围为 2.0~4.5V,电流密度按  $1\text{C}=170\text{mA/g}$  进行换算,测试结果见图 5,图 5 为本发明实施例 3 制备的锂离子电池正极材料的电化学循环性能曲线图,图 5 表明实施例 3 所制备的锂离子电池正极材料室温下 1C 倍率的放电比容量达到 142mAh/g,常温循环 200 周容量不衰减。

[0084] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

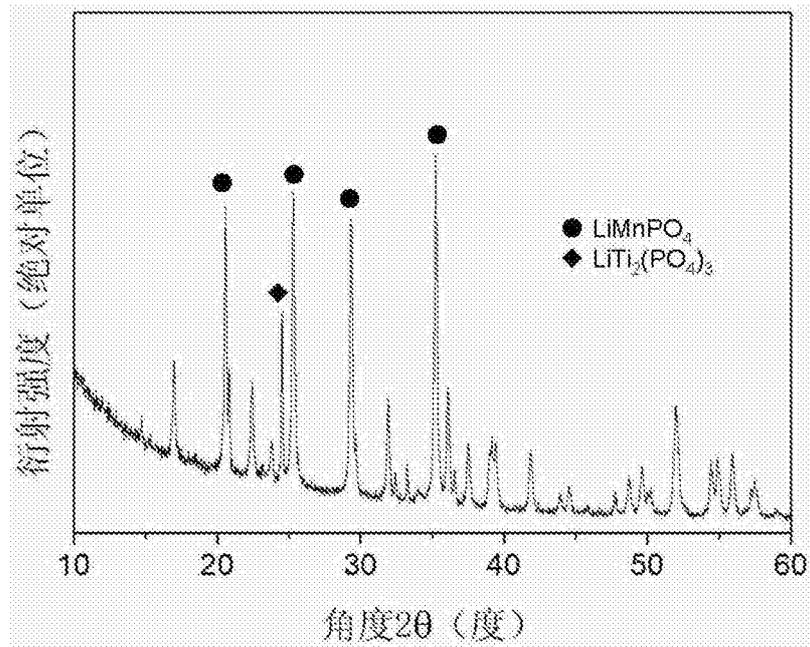


图 1

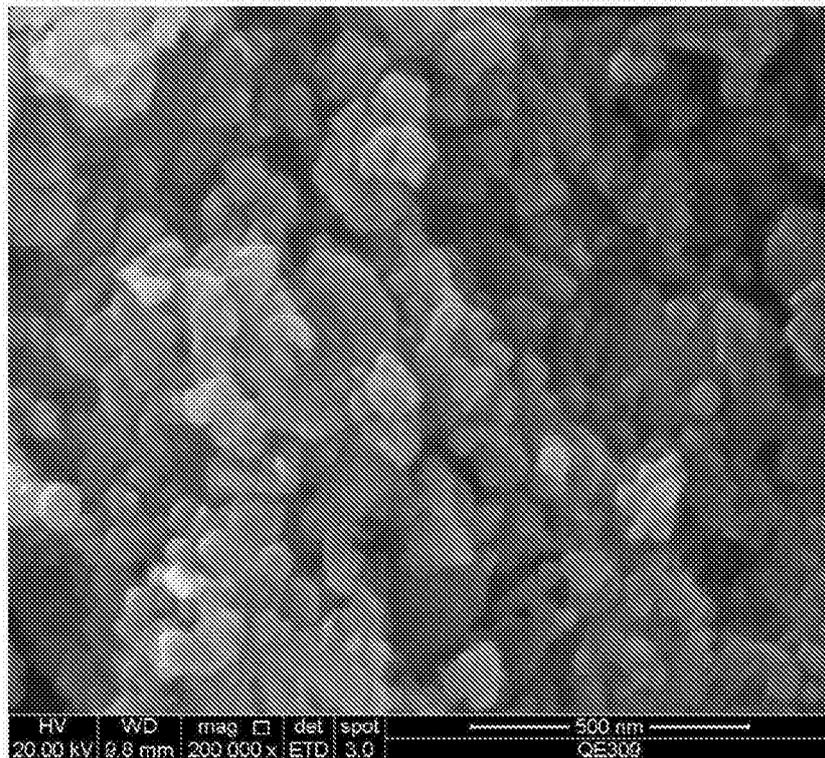


图 2

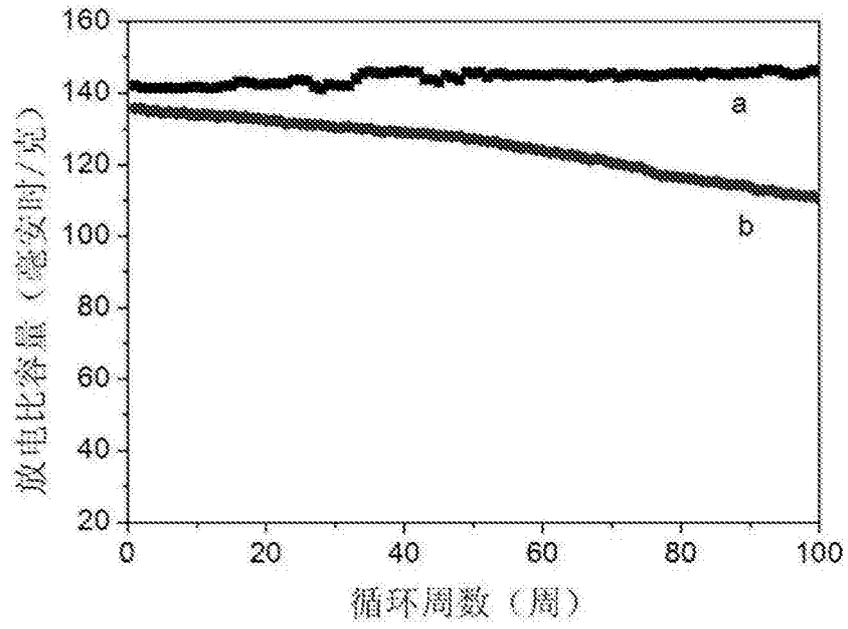


图 3

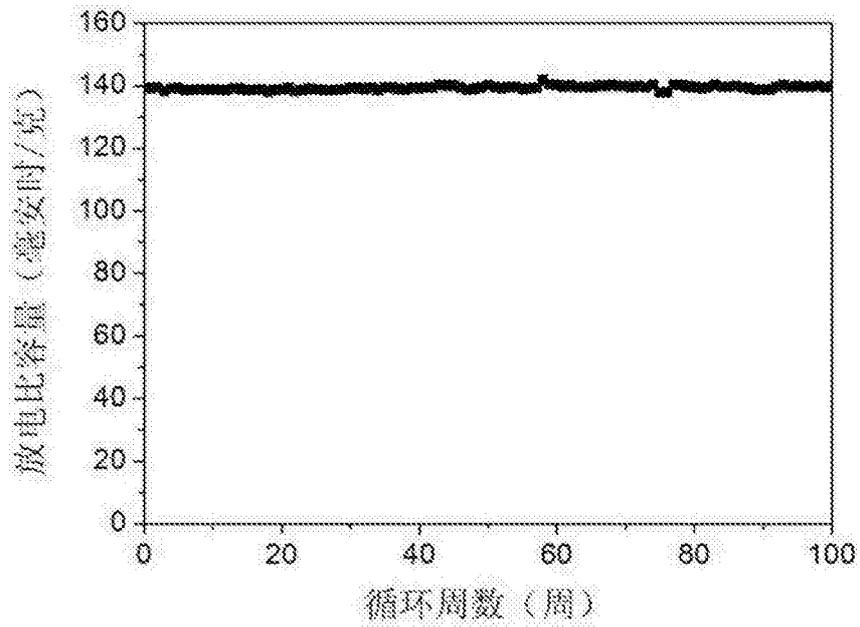


图 4

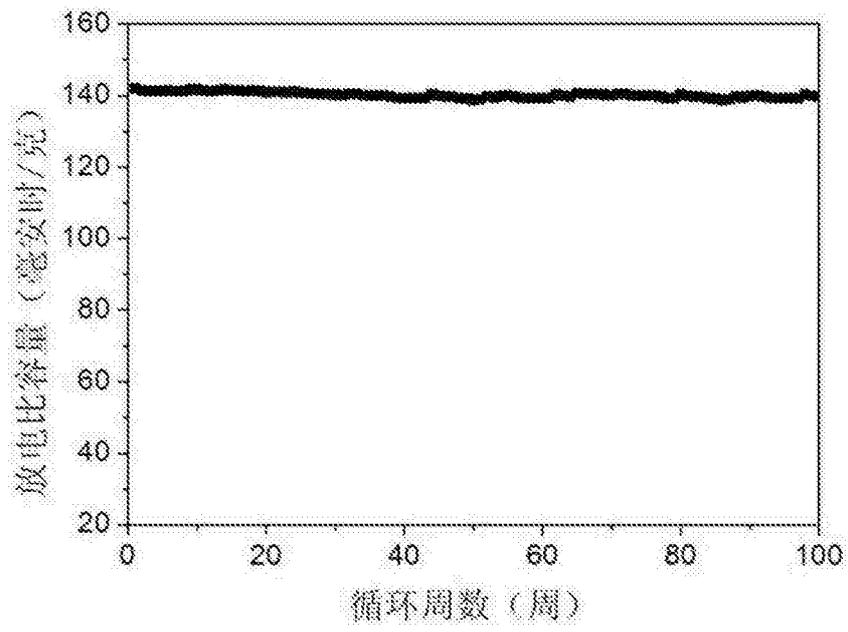


图 5