



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107123789 A

(43)申请公布日 2017.09.01

(21)申请号 201610101040.4

(22)申请日 2016.02.24

(71)申请人 宁波富理电池材料科技有限公司

地址 315201 浙江省宁波市镇海区中官西路1818号

(72)发明人 袁国霞 何逸 夏永高 刘兆平

(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

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/58(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

一种富锂锰基复合材料、其制备方法及其应用

(57)摘要

本发明提供了一种如式(I)所示的富锂锰基复合材料,本申请还提供了所述富锂锰基复合材料的制备方法,包括以下步骤:将如式(II)所示的材料、如式(III)所示的富锂锰基材料与添加剂混合,得到混合材料,所述添加剂选自柠檬酸、葡萄糖、壳聚糖和蔗糖中的一种或多种;将所述混合材料进行热处理,得到如式(I)所示的富锂锰基复合材料。本申请制备的富锂锰基复合材料具有优异的循环性能及改善的电压降等特点。另外,本方法工艺工程简单,易于实现产业化; $\text{Li}_x\text{Zr}_y(\text{PO}_4)_z/\text{xLi}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2(\text{I})$ 。

1. 一种如式(I)所示的富锂锰基复合材料,
$$\text{Li}_\alpha\text{Z}_\beta(\text{PO}_4)_\gamma/x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2 \quad (\text{I});$$
其中, $1 \leq \alpha \leq 3, 1 \leq \beta \leq 2, 1 \leq \gamma \leq 3$, α 、 β 和 γ 为自然数;
Z选自Fe、Mn、Ni、Co和V中的一种或多种;
 $0 < x < 1$, M选自Ni、Co、Mn和Al中的一种或多种。
2. 根据权利要求1所述的富锂锰基复合材料, 其特征在于, 所述 $\text{Li}_\alpha\text{Z}_\beta(\text{PO}_4)_\gamma$ 与 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 的质量比为(0.01~0.8):(0.2~0.99)。
3. 根据权利要求1所述的富锂锰基复合材料, 其特征在于, 所述 $\text{Li}_\alpha\text{Z}_\beta(\text{PO}_4)_\gamma$ 选自单斜晶型 LiZPO_4 、三斜晶型 $\text{Li}_3\text{Z}_2(\text{PO}_4)_2$ 的一种或多种。
4. 根据权利要求1所述的富锂锰基复合材料, 其特征在于, 所述单斜晶型 LiZPO_4 选自 LiVPO_4 、 LiCoPO_4 或 LiNiPO_4 , 所述三斜晶型 $\text{Li}_3\text{Z}_2(\text{PO}_4)_2$ 选自 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2$ 。
5. 一种如式(I)所示的富锂锰基复合材料的制备方法, 包括以下步骤:
将如式(II)所示的材料、如式(III)所示的富锂锰基材料与添加剂混合, 得到混合材料, 所述添加剂选自柠檬酸、葡萄糖、壳聚糖和蔗糖中的一种或多种;
将所述混合材料进行热处理, 得到如式(I)所示的富锂锰基复合材料;
$$\text{Li}_\alpha\text{Z}_\beta(\text{PO}_4)_\gamma/x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2 \quad (\text{I});$$
$$\text{Li}_\alpha\text{Z}_\beta(\text{PO}_4)_\gamma \quad (\text{II});$$
$$x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2 \quad (\text{III});$$
其中, $1 \leq \alpha \leq 3, 1 \leq \beta \leq 2, 1 \leq \gamma \leq 3$, α 、 β 和 γ 为自然数;
Z选自V、Ni和Co中的一种或多种;
 $0 < x < 1$, M选自Ni、Co、Mn和Al中的一种或多种。
6. 根据权利要求5所述的制备方法, 其特征在于, 所述如式(II)所示的材料与所述如式(III)所示的富锂锰基材料的质量比为(0.01~0.8):(0.2~0.99)。
7. 根据权利要求5所述的制备方法, 其特征在于, 所述如式(II)所示的材料与所述如式(III)所示的富锂锰基材料的总质量与所述添加剂的质量的比例为1:(0.01~0.1), 优选为1:(0.02~0.05)。
8. 根据权利要求5所述的制备方法, 其特征在于, 所述热处理在保护性气氛下进行, 所述保护性气氛为氮气、氩气或二氧化碳, 所述热处理的温度为200~500℃, 所述热处理的时间为1~5h。
9. 根据权利要求5所述的制备方法, 其特征在于, 所述混合的方式为固相混合, 所述混合的时间大于1小于等于5h。
10. 权利要求1~4任一项所述的富锂锰基复合材料或权利要求5~9任一项所述的制备方法所制备的富锂锰基复合材料在锂离子电池正极材料上的应用。

一种富锂锰基复合材料、其制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池技术领域,尤其涉及一种富锂锰基复合材料、其制备方法及其应用。

背景技术

[0002] 锂离子电池具有高能量、长寿命以及无记忆效应等优点,被认为是最具有潜力的电动汽车用动力电池。然而,目前的动力锂电池的性能与成本还不能满足市场的需求,尤其是关键的性能指标之一高能量密度。提高电池的能量密度主要在于提高电极材料的能量密度,而提高电极材料的能量密度主要有提高材料的比容量及工作电压两个途径。至今商用的正极材料包括钴酸锂、锰酸锂、镍钴锰三元材料及磷酸铁锂,但是上述电极材料的实际比容量一般小于 200mAh g^{-1} ,达不到动力电池的要求,因此,迫切需要研究更高比容量、更低成本和更长寿命的新型正极材料。

[0003] 富锂锰基正极材料因其放电比容量可达 300mAh g^{-1} 以及较低的成本受到了极大的关注。但这种材料存在着首次充放电效率低、倍率性能差、循环性能差及电压降等缺点,需要通过包覆或掺杂的改性方法来解决。例如,申请号为201210194840.7和申请号为2014104001325.0的中国专利通过包覆金属氧化物改善了富锂锰基正极材料的循环性能及倍率性能;申请号为201410522684.1的中国专利通过在制备前驱体过程中掺杂铬后再包覆碳酸锂提高了放电容量、循环性能及倍率性能。

[0004] 磷酸盐体系正极材料相比富锂锰基正极材料虽然比容量较低,但具有无电压降等优点,Qiao等研究者采用喷雾干燥的方法将 LiMnPO_4 包覆到富锂锰基正极材料表面,得到的改性材料的倍率性能和循环性能得到改善。但该方法工艺较为复杂,对材料物相要求较高,且对富锂锰基正极材料的电压降没有明显改善。

发明内容

[0005] 本发明解决的技术问题在于提供一种富锂锰基复合材料,其作为锂离子电池的正极材料具有良好的循环性能和电压降。

[0006] 有鉴于此,本申请提供了一种如式(I)所示的富锂锰基复合材料,

[0007] $\text{Li}_\alpha\text{Z}_\beta(\text{PO}_4)_\gamma/\text{xLi}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-\text{x})\text{LiMO}_2$ (I);

[0008] 其中, $1 \leq \alpha \leq 3, 1 \leq \beta \leq 2, 1 \leq \gamma \leq 3, \alpha, \beta$ 和 γ 为自然数;

[0009] Z选自Fe、Mn、Ni、Co和V中的一种或多种;

[0010] $0 < \text{x} < 1$, M选自Ni、Co、Mn和Al中的一种或多种。

[0011] 优选的,所述 $\text{Li}_\alpha\text{Z}_\beta(\text{PO}_4)_\gamma$ 与 $\text{xLi}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-\text{x})\text{LiMO}_2$ 的质量比为 $(0.01 \sim 0.8):(0.2 \sim 0.99)$ 。

[0012] 优选的,所述 $\text{Li}_\alpha\text{Z}_\beta(\text{PO}_4)_\gamma$ 选自单斜晶型 LiZPO_4 、三斜晶型 $\text{Li}_3\text{Z}_2(\text{PO}_4)_2$ 的一种或多种。

[0013] 优选的,所述单斜晶型 LiZPO_4 选自 LiVPO_4 、 LiCoPO_4 或 LiNiPO_4 ,所述三斜晶型 Li_3Z_2

(PO₄)₂选自Li₃V₂(PO₄)₂。

[0014] 本申请还提供了一种如式(I)所示的富锂锰基复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0015] 将如式(II)所示的材料、如式(III)所示的富锂锰基材料与添加剂混合,得到混合材料,所述添加剂选自柠檬酸、葡萄糖、壳聚糖和蔗糖中的一种或多种;

[0016] 将所述混合材料进行热处理,得到如式(I)所示的富锂锰基复合材料;

[0017] $\text{Li}_\alpha\text{Z}_\beta(\text{PO}_4)_\gamma/x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ (I);

[0018] $\text{Li}_\alpha\text{Z}_\beta(\text{PO}_4)_\gamma$ (II);

[0019] $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ (III);

[0020] 其中, $1 \leq \alpha \leq 3, 1 \leq \beta \leq 2, 1 \leq \gamma \leq 3$, α 、 β 和 γ 为自然数;

[0021] Z选自V、Ni和Co中的一种或多种;

[0022] $0 < x < 1$, M选自Ni、Co、Mn和Al中的一种或多种。

[0023] 优选的,所述如式(II)所示的材料与所述如式(III)所示的富锂锰基材料的质量比为(0.01~0.8):(0.2~0.99)。

[0024] 优选的,所述如式(II)所示的材料与所述如式(III)所示的富锂锰基材料的总质量与所述添加剂的质量的比例为1:(0.01~0.1),优选为1:(0.02~0.05)。

[0025] 优选的,所述热处理在保护性气氛下进行,所述保护性气氛为氮气、氩气或二氧化碳,所述热处理的温度为200~500℃,所述热处理的时间为1~5h。

[0026] 优选的,所述混合的方式为固相混合,所述混合的时间大于1小于等于5h。

[0027] 本申请还提供了上述方案所述的富锂锰基复合材料或上述方案所述的制备方法所制备的富锂锰基复合材料在锂离子电池正极材料上的应用。

[0028] 本申请提供了一种如式(I)所示的富锂锰基复合材料,其将如式(II)所示的磷酸盐体系材料、如式(III)所示的富锂锰基材料与添加剂混合后进行热处理,而得到了如式(I)所示的富锂锰基复合材料。在制备富锂锰基复合材料的过程中,在热处理条件下,含碳添加剂烧结形成导电碳,其分散于富锂锰基材料与磷酸盐体系之间,尤其是促使富锂材料的表层与磷酸钒锂的表层发生离子互换式的重排作用,使材料具有与表面包覆不同的特殊的性能,材料的电化学活性与体相锂离子的扩散速率,从而改善了富锂锰基复合材料的循环性能与电压衰减。

附图说明

[0029] 图1为本发明实施例1制备的富锂锰基复合材料与富锂锰基正极材料和Li₃V₂PO₄的循环性能比较图;

[0030] 图2为本发明实施例1制备的富锂锰基复合材料与富锂锰基正极材料和Li₃V₂PO₄的电压降比较图。

具体实施方式

[0031] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明权利要求的限制。

[0032] 本发明实施例公开了一种如式(I)所示的富锂锰基复合材料,

[0033] $\text{Li}_\alpha\text{Z}_\beta(\text{PO}_4)_\gamma/x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ (I);

[0034] 其中, $1 \leq \alpha \leq 3, 1 \leq \beta \leq 2, 1 \leq \gamma \leq 3$, α 、 β 和 γ 为自然数;

[0035] Z选自V、Ni和Co中的一种或多种;

[0036] $0 < x < 1$, M选自Ni、Co、Mn和Al中的一种或多种。

[0037] 本申请所述富锂锰基复合材料中的 $\text{Li}_\alpha\text{Z}_\beta(\text{PO}_4)_\gamma$ 为磷酸盐体系材料,其优选选自单斜晶型 Li_2ZPO_4 和三斜晶型 $\text{Li}_3\text{Z}_2(\text{PO}_4)_2$ 的一种或多种,在实施例中,所述 $\text{Li}_\alpha\text{Z}_\beta(\text{PO}_4)_\gamma$ 更优选为 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiVPO_4 、 LiNiPO_4 或 LiCoPO_4 。

[0038] 所述 $\text{Li}_\alpha\text{Z}_\beta(\text{PO}_4)_\gamma$ 与 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 的质量比优选为 $(0.01 \sim 0.8):(0.2 \sim 0.99)$,更优选为 $(0.1 \sim 0.6):(0.4 \sim 0.95)$,在实施例中,更优选为 $(0.1 \sim 0.5):(0.5 \sim 0.9)$ 。

[0039] 本申请还提供了一种如式(I)所示的富锂锰基复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0040] 将如式(II)所示的材料、如式(III)所示的富锂锰基材料与添加剂混合,得到混合材料,所述添加剂选自柠檬酸、葡萄糖、壳聚糖和蔗糖中的一种或多种;

[0041] 将所述混合材料进行热处理,得到如式(I)所示的富锂锰基复合材料;

[0042] $\text{Li}_\alpha\text{Z}_\beta(\text{PO}_4)_\gamma/x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ (I);

[0043] $\text{Li}_\alpha\text{Z}_\beta(\text{PO}_4)_\gamma$ (II);

[0044] $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ (III);

[0045] 其中, $1 \leq \alpha \leq 3, 1 \leq \beta \leq 2, 1 \leq \gamma \leq 3$, α 、 β 和 γ 为自然数;

[0046] Z选自V、Ni和Co中的一种或多种;

[0047] $0 < x < 1$, M选自Ni、Co、Mn和Al中的一种或多种。

[0048] 本申请所述 $\text{Li}_\alpha\text{Z}_\beta(\text{PO}_4)_\gamma$ 与 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 均按照现有方法制备。

[0049] 在制备富锂锰基复合材料的过程中,首先将如式(II)所示的材料、如式(III)所示的富锂锰基材料与添加剂混合,得到混合材料。所述混合为固相混合,所述混合的时间大于0小于等于5h。所述 $\text{Li}_\alpha\text{Z}_\beta(\text{PO}_4)_\gamma$ 优选选自单斜晶型 Li_2ZPO_4 和三斜晶型 $\text{Li}_3\text{Z}_2(\text{PO}_4)_2$ 的一种或多种,在实施例中,所述 $\text{Li}_\alpha\text{Z}_\beta(\text{PO}_4)_\gamma$ 更优选为 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiVPO_4 、 LiNiPO_4 或 LiCoPO_4 ;所述如式(II)所述的富锂锰基材料中的x优选为0.4或0.5,所述M选自Ni、Co、Mn和Al中的一种或多种,其中M选自不同元素时,各元素的下角标之和等于1;在实施例中所述富锂锰基材料更优选为 $0.4\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.6\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 、 $0.4\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.6\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $0.4\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.6\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 或 $0.4\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.6\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.13}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。

[0050] 按照本发明,所述如式(II)所示的材料与所述如式(III)所示的富锂锰基材料的质量比为 $(0.01 \sim 0.8):(0.99 \sim 0.2)$ 。上述两种材料的比容量差别较大则会对富锂锰基正极材料的容量产生影响,但是如式(II)所示的材料的加入会提高复合材料的循环性能以及降低循环过程中的电压降。所述如式(II)所示的材料与所述如式(III)所示的富锂锰基材料的总质量与所述添加剂的质量的比例为 $1:(0.01 \sim 0.1)$,在实施例中,更优选为 $1:(0.02 \sim 0.05)$ 。

[0051] 本申请所述添加剂选自柠檬酸、葡萄糖、壳聚糖和蔗糖中的一种或多种,在实施例

中,所述添加剂更优选为葡萄糖、壳聚糖、蔗糖或柠檬酸;其在高温作用下裂解成导电碳分散于富锂锰基材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 与 $\text{Li}_a\text{Nb}(\text{PO}_4)_\gamma$ 颗粒内部及颗粒之间,从而提高了复合材料表面的电化活性及体相锂离子的扩散速率。

[0052] 本申请然后将得到的混合材料进行热处理,得到富锂锰基复合材料。所述热处理即将所述混合材料进行高温烧结,使其中的添加剂裂解形成导电碳,分散于富锂锰基正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 与 $\text{Li}_a\text{Nb}(\text{PO}_4)_\gamma$ 颗粒内部及颗粒之间,以提高富锂锰基复合材料的性能。所述热处理的温度优选为 $200\sim 500^\circ\text{C}$,所述热处理的时间为 $1\sim 5\text{h}$ 。所述热处理优选在保护性气氛下进行,所述保护性气氛优选为氮气、氩气或二氧化碳。

[0053] 本申请还提供了所述富锂锰基复合材料或所制备的富锂锰基复合材料在锂离子电池正极材料上的应用。

[0054] 本申请在制备富锂锰基复合材料的过程中,首先将富锂锰基材料、 $\text{Li}_a\text{Nb}(\text{PO}_4)_\gamma$ 与添加剂混合,再进行热处理;在高温烧结过程中,富锂锰基正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 与 $\text{Li}_a\text{Nb}(\text{PO}_4)_\gamma$ 两相之间相互作用,形成固相离子导体,添加剂裂解得到导电碳,分散于富锂锰基正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 与 $\text{Li}_a\text{Nb}(\text{PO}_4)_\gamma$ 颗粒内部及颗粒之间,从而提高了富锂锰基复合材料表面的电化活性及体相锂离子的扩散速率。

[0055] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明提供的富锂锰基复合材料、其制备方法及其应用进行详细说明,本发明的保护范围不受以下实施例的限制。

[0056] 实施例1

[0057] (1)将0.7kg富锂锰基材料 $0.4\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.6\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、0.3kg三斜晶型 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 与30g葡萄糖采用混磨机混料3h,得到混合材料;

[0058] (2)将上述混合材料置于氩气保护气氛中,于 400°C 退火3h,得到通式为(IV)的富锂锰基复合正极材料;

[0059] $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/0.4\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.6\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (IV)。

[0060] 实施例2

[0061] (1)将0.5kg富锂锰基材料 $0.4\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.6\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、0.5kg三斜晶型 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 与40g壳聚糖用混磨机混料3h,得到混合材料;

[0062] (2)将上述混合材料置于氩气保护气氛中,于 450°C 退火3h,得到通式为(IV)的富锂锰基复合正极材料;

[0063] $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/0.4\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.6\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (IV)。

[0064] 实施例3

[0065] (1)将0.6kg富锂锰基材料 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、0.4kg单斜晶型 LiVPO_4 与30g葡萄糖用混磨机混料2h,得到混合材料;

[0066] (2)将上述混合材料置于氩气保护气氛中,于 400°C 退火4h,得到通式为(V)的富锂锰基复合正极材料;

[0067] $\text{LiVPO}_4/0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (V)。

[0068] 实施例4

[0069] (1)将0.8kg富锂锰基材料 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 、0.2kg橄榄石晶型 LiNiPO_4 与40g蔗糖用混磨机混料4h,得到混合材料;

[0070] (2)将上述混合材料置于氩气保护气氛中,于 450°C 退火3h,得到通式为(VI)的富

锂锰基复合正极材料；

[0071] $\text{LiNiPO}_4/0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ (VI)。

[0072] 实施例5

[0073] (1)将0.5kg富锂锰基材料 $0.4\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.6\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、0.5kg橄榄石晶型 LiCoPO_4 与50g柠檬酸用混磨机混料3h,得到混合材料；

[0074] (2)将混合材料置于氩气保护气氛中,于470℃退火3h,得到通式为(VII)的富锂锰基复合正极材料；

[0075] $\text{LiCoPO}_4/0.4\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.6\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (VII)。

[0076] 实施例6

[0077] (1)将0.9kg富锂锰基材料 $0.4\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.6\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、0.1kg三斜晶型 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 与20g蔗糖用混磨机混料4h,得到混合材料；

[0078] (2)将上述混合材料置于氩气保护气氛中,于390℃退火4h,得到通式为(VIII)的富锂锰基复合正极材料；

[0079] $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/0.4\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.6\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (VIII)。

[0080] 实施例7

[0081] (1)将0.8kg富锂锰基材料 $0.4\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.6\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.13}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、0.2kg单斜晶型 LiVPO_4 与30g葡萄糖用混磨机混料2h,得到混合材料；

[0082] (2)将上述混合材料置于氩气保护气氛中,于400℃退火3h,得到通式为(IX)的富锂锰基复合正极材料；

[0083] $\text{LiVPO}_4/0.4\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.6\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.13}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (IX)。

[0084] 比较例1

[0085] 将0.7kg富锂锰基复合材料 $0.4\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.6\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、0.3kg三斜晶型 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 用混磨机混料3h,得到通式为(II)富锂锰基复合正极材料；

[0086] $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/0.4\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.6\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (IV)。

[0087] 将实施例1制备的富锂锰基复合正极材料0.8g、导电碳黑0.5g、聚偏氟乙烯0.5g和N-甲基吡咯烷酮30g在常温常压下混合形成浆料,均匀涂覆在铝箔表面,得到极片；将所述极片在80℃下烘干后压紧,裁剪成面积为 1.32cm^2 的圆形薄片作为正极,以纯锂片为负极,以1mol/L的 LiPF_6 的碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC)溶液为电解液,其中,EC和DMC的体积比为7:3,在充满氩气的手套箱中组装成扣式锂离子电池。将比较例1中制得的富锂锰基复合材料按同样方法制得锂离子电池。

[0088] 使用LAND测试仪对所述锂离子电池进行循环性能测试,测试温度为25℃,充放电电流为50mA/g,充电截止电压为4.8V,放电截止电压为2.0V,结果参见附图1与附图2。图1中■曲线为富锂锰基材料的循环性能曲线,●曲线为实施例1制备的富锂锰基复合材料的循环性能曲线,○曲线为对比例1制备的富锂锰基复合材料的循环性能曲线,△曲线为 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的循环性能曲线；由图1可知,本发明制备的富锂锰基复合正极材料的循环性能明显优于富锂锰基正极材料和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料。图2中■曲线为富锂锰基材料的压降曲线,●曲线为实施例1制备的富锂锰基复合材料的压降曲线,○曲线为对比例1制备的富锂锰基复合材料的压降曲线,△曲线为 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的压降曲线；由图2可知,在充放电循环过程中,制备的富锂锰基复合正极材料产生的电压降要小于富锂锰基正极材料和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料。因此

本发明制备的富锂锰基复合材料的循环性能得到了提高,电压降得到了抑制。

[0089] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。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,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

[0090] 对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。

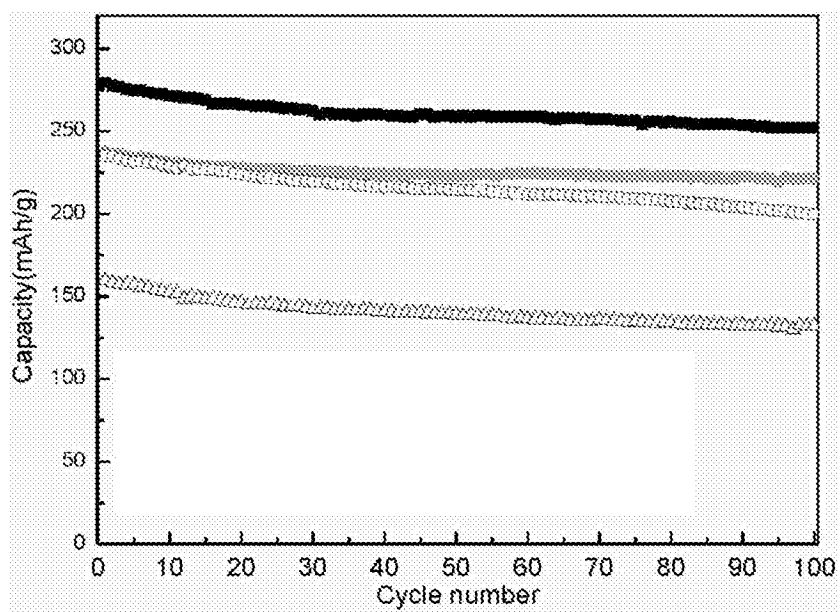


图1

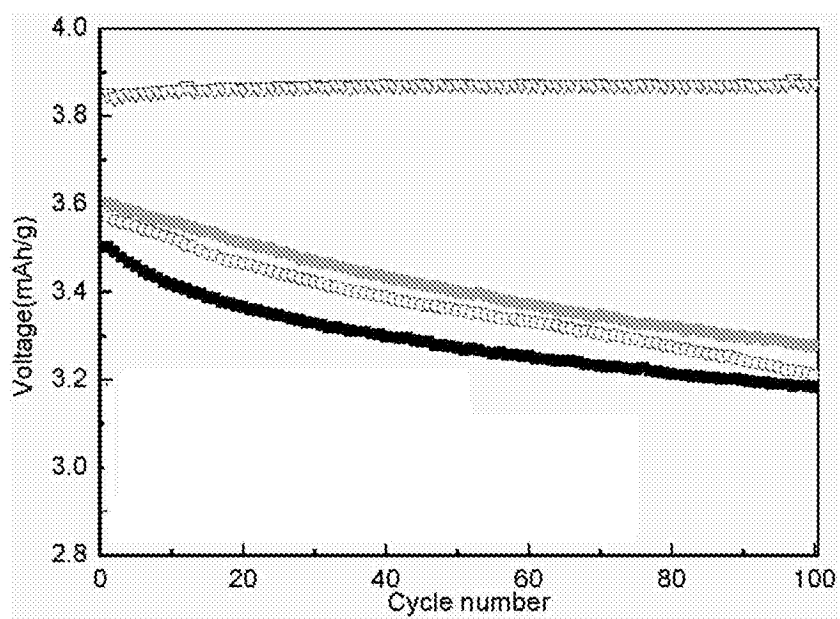


图2