



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103779560 B

(45)授权公告日 2017.06.06

(21)申请号 201210410111.0

H01M 4/1397(2010.01)

(22)申请日 2012.10.24

H01M 10/0525(2010.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103779560 A

(56)对比文件

CN 1855584 A, 2006.11.01, 全文.

CN 1545743 A, 2004.11.10, 全文.

CN 1412872 A, 2003.04.23, 全文.

(43)申请公布日 2014.05.07

JP 特开2007-335325 A, 2007.12.27, 说明书0007-0019段.

(73)专利权人 华为技术有限公司

地址 518129 广东省深圳市龙岗区坂田华为总部办公楼

审查员 成慧明

(72)发明人 蒋建平

(74)专利代理机构 广州三环专利代理有限公司

44202

代理人 郝传鑫 熊永强

(51)Int.Cl.

H01M 4/58(2010.01)

H01M 4/136(2010.01)

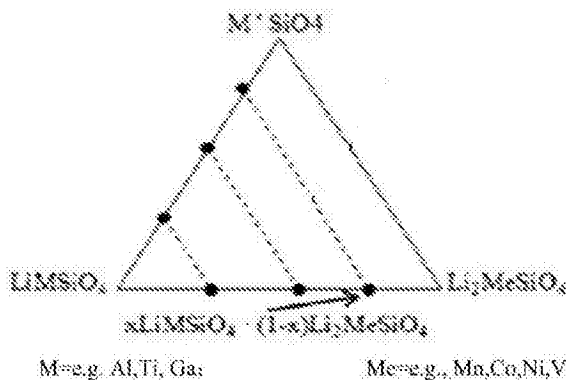
权利要求书1页 说明书11页 附图7页

(54)发明名称

一种富锂固溶体正极材料及其制备方法、锂离子电池正极材料和锂离子电池

(57)摘要

本发明实施例提供了一种富锂固溶体正极材料,所述富锂固溶体正极材料的化学表达式为  $x\text{LiMSiO}_4 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{MeSiO}_4$ , 其中,  $0 < x < 1$ ; M选自三价金属元素中的一种或几种; Me选自二价过渡金属元素中的一种或几种。该富锂固溶体正极材料,可提高锂离子电池的循环寿命、放电容量、倍率性能和首次充放电效率,适用于在4.6V以上高电压条件下使用。本发明实施例还提供了该富锂固溶体正极材料的制备方法、以及包含该富锂固溶体正极复合材料的锂离子电池正极材料和锂离子电池。



1. 一种富锂固溶体正极材料,其特征在于,所述富锂固溶体正极材料的化学表达式为  $x\text{LiMSiO}_4 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{MeSiO}_4$ ,其中,x的取值范围为  $0.2 \leq x \leq 0.4$ ;所述M选自Al和Ga中的一种或几种;所述Me选自Mn、Ni、Co和V中的一种或几种。

2. 一种富锂固溶体正极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 取锂源、M源、Me源和硅源按照  $x\text{LiMSiO}_4 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{MeSiO}_4$  的化学计量比混合,形成混合原料;其中,  $0.2 \leq x \leq 0.4$ ;

(2) 向所述混合原料中加入1~2倍质量的有机分散剂,以200~800r/min的转速研磨2~8小时,得到富锂固溶体正极材料前驱体浆料;

(3) 将上述富锂固溶体正极材料前驱体浆料在100~400℃下干燥,得到富锂固溶体正极材料前驱体;

(4) 将所述富锂固溶体正极材料前驱体在惰性气体保护下,于600~900℃焙烧6~24小时,冷却,即得到富锂固溶体正极材料,所述富锂固溶体正极材料的化学表达式为  $x\text{LiMSiO}_4 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{MeSiO}_4$ ,其中,  $0.2 \leq x \leq 0.4$ ;M选自Al和Ga中的一种或几种;Me选自Mn、Ni、Co和V中的一种或几种。

3. 如权利要求2所述的富锂固溶体正极材料的制备方法,其特征在于,所述有机分散剂为丙酮或有机醇类物质,所述有机醇类物质为甲醇、乙醇或丙三醇中的一种或几种。

4. 一种锂离子电池正极材料,其特征在于,包括如权利要求1所述的富锂固溶体正极材料,还包括导电添加剂,所述导电添加剂为无机或有机碳源。

5. 如权利要求4所述的一种锂离子电池正极材料,其特征在于,所述导电添加剂为碳、聚乙烯醇、聚苯乙烯、聚四氟乙烯、丁苯橡胶、沥青、蔗糖或葡萄糖;所述导电添加剂占所述锂离子电池正极材料总质量的0.1~5%。

6. 一种锂离子电池,其特征在于,所述锂离子电池包含如权利要求1所述的富锂固溶体正极材料。

## 一种富锂固溶体正极材料及其制备方法、锂离子电池正极材料和锂离子电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池领域,特别是涉及一种富锂固溶体正极材料及其制备方法、锂离子电池正极材料和锂离子电池。

### 背景技术

[0002] 近年来,锂离子电池在手机、笔记本电脑、电动工具、电动汽车(包括混合、插电式混合以及全电动汽车)、后备电源系统以及其他储能系统中得到了越来越广泛的应用。而锂离子电池的容量在很大程度上受到正极材料的限制,因此开发一种具有高容量、低成本的正极材料一直是研究者十分关注的课题。

[0003] 目前锂离子电池正极材料常用钴酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂,这三种材料比容量大都<160mAh/g,难以满足电池对材料的高容量要求,而且钴元素有毒性、价格高。近年来,作为安全廉价正极材料的重要选择,聚阴离子型的硅酸盐正极材料如 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ , $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 引起了科研工作者的广泛关注。

[0004] 21世纪初,在专利US6085015中,M. Armand等提出 $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ (M=Mn、Fe、Co等)材料可以作为锂离子电池正极材料。在此类材料的通式中,由于含有一个以上的活性锂离子,因此理论上具有较高的容量。例如, $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 的理论容量可高达333mAh/g。但 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 材料在充电脱去两个锂离子后表现出较差的首次循环效率:0.02C下首次放电容量达285mAh/g,但很快衰减至100mAh/g左右,有研究认为 $\text{Mn}^{3+}$ 的Jahn-Teller效应引起的体积效应导致材料结构被破坏可能是导致容量衰减的主要原因。此外,材料在合成过程中的氧化或引入的杂质也是导致该材料电化学性能较差的原因。另外,材料本身的电子电导和离子电导能力较低,也是硅酸盐正极材料电化学性能较差的原因之一。例如, $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 的电导率比 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的还要低两个数量级,在60℃两者的电导率分别为 $3 \times 10^{-14}\text{S/cm}$ 和 $2 \times 10^{-12}\text{S/cm}$ 。

[0005] 为了解决硅酸盐正极材料导电性低的问题,目前通常采用在材料中掺杂导电离子或是包覆碳材料的方法进行改善。但是,目前还未见从根本上改善硅酸盐正极材料循环性能的相关报道。

### 发明内容

[0006] 有鉴于此,本发明实施例第一方面提供了一种富锂固溶体正极材料,用以解决现有技术中聚阴离子型硅酸盐正极材料结构不稳定、导电率较差,导致的锂离子电池循环寿命较低,以及首次充放电效率较差、倍率性能不好的问题。本发明实施例第二方面提供了所述富锂固溶体正极材料的制备方法。本发明实施例第三方面提供了一种包含所述富锂固溶体正极材料的锂离子电池正极材料。本发明实施例第四方面提供了包含所述富锂固溶体正极材料的锂离子电池。

[0007] 第一方面,本发明实施例提供了一种富锂固溶体正极材料,所述富锂固溶体正极材料的化学表达式为 $x\text{LiMSiO}_4 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{MeSiO}_4$ ,其中, $0 < x < 1$ ;M选自三价金属元素中的一

种或几种;Me选自二价过渡金属元素中的一种或几种。

[0008] 与现有技术相比较,本发明实施例提供的富锂固溶体正极材料由两种或两种以上正硅酸盐材料进行复合得到。该富锂固溶体正极材料的化学表达式为 $x\text{LiMSiO}_4 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{MeSiO}_4$ ,其中, $0 < x < 1$ ;M选自三价金属元素中的一种或几种;Me选自二价过渡金属元素中的一种或几种。

[0009] 优选地,所述M选自Ti、Al和Ga中的一种或几种;所述Me选自Mn、Ni、Co和V中的一种或几种。

[0010] 优选地,所述x的取值范围为 $0.2 \leq x \leq 0.4$ 。 $\text{LiMSiO}_4$ 的适合比例,能使富锂固溶体正极材料具有好的稳定性和更好的电化学性能。例如,当材料中含Mn元素时,可通过控制合成材料的比例控制Mn元素在材料中的含量,进而控制正极材料在完全脱锂状态下Mn元素价态在发生Jahn-Teller效应的极限价态(+3.5)以内。

[0011] 在 $\text{LiMSiO}_4$ 中,M为三价金属元素,该材料具有以下作用:一方面,含三价金属离子的硅酸盐较稳定,可以改善材料与电解液界面,使得富锂固溶体正极材料在完全脱去 $\text{Li}^+$ 后不与电解液反应而导致性能下降;另一方面,三价金属离子在富锂固溶体正极材料中可以起到稳定结构的作用,避免材料不因过度脱 $\text{Li}^+$ 而产生晶形改变,进而提高富锂固溶体正极材料的循环性能。

[0012] 在 $\text{Li}_2\text{MeSiO}_4$ 中,Me为二价过渡金属元素,由于 $\text{Li}_2\text{MeSiO}_4$ 含有两个可进行嵌脱的锂,因此,在高电压条件下,能完成另一个锂的脱出,从而使富锂固溶体正极材料具有高容量。同时, $\text{Li}_2\text{MeSiO}_4$ 也为 $\text{LiMSiO}_4$ 提供了充足的锂以补足其结构中的锂空位,从而使得 $\text{Li}_2\text{MeSiO}_4$ 在充放电过程中还起到稳定电极结构的作用。

[0013] 目前锂离子电池电解液的最基本的成分为 $\text{LiPF}_6$ ,且电解液中不可避免地含有少量水, $\text{LiPF}_6$ 的分解物质(如: $\text{PF}_5$ )与水作用生成易于腐蚀正极材料的HF。本发明实施例通过将 $\text{LiMSiO}_4$ 与 $\text{Li}_2\text{MeSiO}_4$ 进行复合,由于 $\text{MSiO}_4^-$ 较稳定,因此能够保护材料在完全脱去 $\text{Li}^+$ 后不与电解液反应,从而抑制电解液对富锂固溶体正极材料的腐蚀,提高富锂固溶体正极材料的循环寿命。同时,由于材料与电解液界面得到改善,也扩大了电解液的选择范围。

[0014] 本发明实施例第一方面提供一种富锂固溶体正极材料,成本低,容量高,安全稳定,可提高锂离子电池的循环寿命、放电容量、倍率性能和首次充放电效率,适用于在4.6V以上高电压条件下使用。

[0015] 第二方面,本发明实施例提供了一种富锂固溶体正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0016] (1)取锂源、M源、Me源和硅源按照 $x\text{LiMSiO}_4 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{MeSiO}_4$ 的化学计量比混合,形成混合原料;其中, $0 < x < 1$ ;

[0017] (2)向所述混合原料中加入1~2倍质量的有机分散剂,以200~800r/min的转速研磨2~8小时,得到富锂固溶体正极材料前驱体浆料;

[0018] (3)将上述富锂固溶体正极材料浆料在100~400℃下干燥,得到富锂固溶体正极材料前驱体;

[0019] (4)将所述富锂固溶体正极材料前驱体在惰性气体保护下,于600~900℃焙烧6~24小时,冷却,即得到富锂固溶体正极材料,所述富锂固溶体正极材料的化学表达式为 $x\text{LiMSiO}_4 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{MeSiO}_4$ ,其中, $0 < x < 1$ ;M选自三价金属元素中的一种或几种;Me选自二价

过渡金属元素中的一种或几种。

[0020] 优选地,所述M选自Ti、Al和Ga中的一种或几种;所述Me选自Mn、Ni、Co和V中的一种或几种。

[0021] 优选地,所述x的取值范围为 $0.2 \leq x \leq 0.4$ 。LiMSiO<sub>4</sub>在富锂固溶体正极材料中的适合比例,能使正极材料具有好的稳定性和更好的电化学性能。

[0022] 关于富锂固溶体正极材料 $x\text{LiMSiO}_4 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{MeSiO}_4$ 两组分的具体介绍如前文所述,此处不再赘述。

[0023] 所述锂源为可以提供锂元素的氧化物、氢氧化物、醋酸盐、碳酸盐等。优选地,所述锂源选自碳酸锂或醋酸锂。

[0024] 所述M源、Me源和硅源分别为可以提供M元素、Me元素和硅元素的氧化物、氢氧化物、醋酸盐、碳酸盐等。优选地,所述M源为M的氧化物。优选地,所述Me源为M的碳酸盐或醋酸盐。优选地,所述硅源为一氧化硅、二氧化硅或硅烷。

[0025] 所述有机分散剂为丙酮或有机醇类物质。优选地,所述有机醇类物质为甲醇、乙醇或丙三醇中的一种或几种。有机分散剂的加入能使各原料组分更好地分散,从而有利于后续机械研磨。

[0026] 优选地,惰性气体为氮气、氩气和氦气中的一种或几种。

[0027] 本发明第二方面提供的一种富锂固溶体正极材料的制备方法,操作简便,制得的富锂固溶体正极材料可提高锂离子电池的放电容量、循环寿命、倍率性能和首次充放电效率。

[0028] 第三方面,本发明实施例提供了一种锂离子电池正极材料,所述锂离子电池正极材料包括本发明实施例第一方面提供的富锂固溶体正极材料,还包括导电添加剂,所述导电添加剂为无机或有机碳源。

[0029] 优选地,所述导电添加剂为碳、石墨、乙炔黑、聚乙烯醇、聚苯乙烯、聚四氟乙烯、丁苯橡胶、沥青、蔗糖或葡萄糖。

[0030] 导电添加剂的加入,可以有效提高锂离子电池正极材料的导电性能。

[0031] 优选地,所述导电添加剂占所述锂离子电池正极材料总质量的0.1~5%。

[0032] 本发明实施例第三方面提供的一种锂离子电池正极材料,导电性强,容量高,安全稳定,可提高锂离子电池的循环寿命、放电容量、倍率性能和首次充放电效率,适用于在4.6V以上高电压条件下使用。

[0033] 第四方面,本发明实施例提供了锂离子电池,所述锂离子电池包含本发明实施例第一方面提供的富锂固溶体正极材料。

[0034] 本发明实施例第四方面提供的锂离子电池循环寿命长,并且具有优良的放电容量、倍率性能和首次充放电效率。

[0035] 本发明实施例的优点将会在下面的说明书中部分阐明,一部分根据说明书是显而易见的,或者可以通过本发明实施例的实施而获知。

## 附图说明

[0036] 图1为本发明具体实施方式中富锂固溶体正极材料的相图;

[0037] 图2为本发明实施例一中富锂固溶体正极材料在0.5C下的首次放电曲线。

[0038] 图3、图4、图5、图6分别为本发明实施例一、实施例二、实施例三、实施例四中富锂固溶体正极材料在0.5C下的首次放电曲线；

[0039] 图7、图8分别为本发明实施例五、实施例六中锂离子电池正极材料在0.5C下的首次放电曲线；

[0040] 图9、图10、图11、图12分别为实施例七、实施例八、实施例九、实施例十中锂离子电池正极材料在0.5C下的首次放电曲线；

[0041] 图13为本发明对比例中正硅酸盐正极材料在0.5C下的首次放电曲线。

## 具体实施方式

[0042] 以下所述是本发明实施例的优选实施方式，应当指出，对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明实施例原理的前提下，还可以做出若干改进和润饰，这些改进和润饰也视为本发明实施例的保护范围。

[0043] 本发明实施例第一方面提供了一种富锂固溶体正极材料，用以解决现有技术中聚阴离子型硅酸盐正极材料结构不稳定、导电率较差，导致的锂离子电池循环寿命较低，以及首次充放电效率较差、倍率性能不好的问题。本发明实施例第二方面提供了所述富锂固溶体正极材料的制备方法。本发明实施例第三方面提供了包含所述富锂固溶体正极材料的锂离子电池正极材料。本发明实施例第四方面提供了包含所述富锂固溶体正极材料的锂离子电池。

[0044] 第一方面，本发明实施例提供了一种富锂固溶体正极材料，所述富锂固溶体正极材料的化学表达式为 $x\text{LiMSiO}_4 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{MeSiO}_4$ ，其中， $0 < x < 1$ ；M选自三价金属元素中的一种或几种；Me选自二价过渡金属元素中的一种或几种。

[0045] 与现有技术相比较，本发明实施例提供的富锂固溶体正极材料是由两种或两种以上正硅酸盐材料进行复合得到。该富锂固溶体正极材料的化学表达式为 $x\text{LiMSiO}_4 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{MeSiO}_4$ ，其中， $0 < x < 1$ ；M选自三价金属元素中的一种或几种；Me选自二价过渡金属元素中的一种或几种。

[0046] 本实施方式中，所述M选自Ti、Al和Ga中的一种或几种；所述Me选自Mn、Ni、Co和V中的一种或几种。

[0047] 本实施方式中，所述x的取值范围为 $0.2 \leq x \leq 0.4$ 。 $\text{LiMSiO}_4$ 在富锂固溶体正极材料中的适合比例，能使正极材料具有好的稳定性和更好的电化学性能。例如，当材料中含Mn元素时，可通过控制合成材料的比例控制Mn元素在材料中的含量，进而控制正极材料在完全脱锂状态下Mn元素价态在发生Jahn-Teller效应的极限价态(+3.5)以内。

[0048] 在 $\text{LiMSiO}_4$ 中，M为三价金属元素，该材料具有以下作用：一方面，含三价金属离子的硅酸盐较稳定，可以改善材料与电解液界面，使得富锂固溶体正极材料在完全脱去 $\text{Li}^+$ 后不与电解液反应而导致性能下降；另一方面，三价金属离子在富锂固溶体正极材料中可以起到稳定结构的作用，避免材料不因过度脱 $\text{Li}^+$ 而产生晶形改变，进而提高富锂固溶体正极材料的循环性能。

[0049] 在 $\text{Li}_2\text{MeSiO}_4$ 中，Me为二价过渡金属元素，由于 $\text{Li}_2\text{MeSiO}_4$ 含有两个可进行嵌脱的锂，因此，在高电压条件下，能完成另一个锂的脱出，从而使富锂固溶体正极材料具有高容量。同时， $\text{Li}_2\text{MeSiO}_4$ 也为 $\text{LiMSiO}_4$ 提供了充足的锂以补足其结构中的锂空位，从而使得

$\text{Li}_2\text{MeSiO}_4$ 在充放电过程中还起到稳定电极结构的作用。

[0050] 目前锂离子电池电解液的最基本的成分为 $\text{LiPF}_6$ ,且电解液中不可避免地含有少量水, $\text{LiPF}_6$ 的分解物质(如: $\text{PF}_5$ )与水作用生成易于腐蚀正极材料的 $\text{HF}$ 。本发明实施例通过将 $\text{LiMSiO}_4$ 与 $\text{Li}_2\text{MeSiO}_4$ 进行复合得到的富锂固溶体正极材料,由于 $\text{MSiO}_4^-$ 较稳定,因此能够保护材料在完全脱去 $\text{Li}^+$ 后不与电解液反应,从而抑制电解液对富锂固溶体正极材料的腐蚀,提高富锂固溶体正极材料 $x\text{LiMSiO}_4 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{MeSiO}_4$ 的循环寿命。同时,由于材料与电解液界面得到改善,也扩大了电解液的选择范围。

[0051] 本发明实施例第一方面提供的一种富锂固溶体正极材料,成本低,容量高,安全稳定,可提高锂离子电池的循环寿命、放电容量、倍率性能和首次充放电效率,适用于在4.6V以上高电压条件下使用。

[0052] 第二方面,本发明实施例提供了一种富锂固溶体正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0053] (1)取锂源、M源、Me源和硅源按照 $x\text{LiMSiO}_4 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{MeSiO}_4$ 的化学计量比混合,形成混合原料;其中, $0 < x < 1$ ;

[0054] (2)向所述混合原料中加入1~2倍质量的有机分散剂,以200~800r/min的转速研磨2~8小时,得到富锂固溶体正极材料前驱体浆料;

[0055] (3)将上述富锂固溶体正极材料浆料在100~400℃下干燥,得到富锂固溶体正极材料前驱体;

[0056] (4)将所述富锂固溶体正极材料前驱体在惰性气体保护下,于600~900℃焙烧6~24小时,冷却,即得到富锂固溶体正极材料,所述富锂固溶体正极材料的化学表达式为 $x\text{LiMSiO}_4 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{MeSiO}_4$ ,其中, $0 < x < 1$ ;M选自三价金属元素中的一种或几种;Me选自二价过渡金属元素中的一种或几种。

[0057] 优选地,所述M选自Ti、Al和Ga中的一种或几种;所述Me选自Mn、Ni、Co和V中的一种或几种。

[0058] 优选地,所述x的取值范围为 $0.2 \leq x \leq 0.4$ 。 $\text{LiMSiO}_4$ 在富锂固溶体正极材料中的适合比例,能使正极材料具有好的稳定性和更好的电化学性能。

[0059] 关于富锂固溶体正极材料 $x\text{LiMSiO}_4 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{MeSiO}_4$ 两组分的具体介绍如前文所述,此处不再赘述。

[0060] 所述锂源为可以提供锂元素的氧化物、氢氧化物、醋酸盐、碳酸盐等。优选地,所述锂源选自碳酸锂或醋酸锂。

[0061] 所述M源、Me源和硅源分别为可以提供M元素、Me元素和硅元素的氧化物、氢氧化物、醋酸盐、碳酸盐等。优选地,所述M源为M的氧化物。优选地,所述Me源为M的碳酸盐或醋酸盐。优选地,所述硅源为一氧化硅、二氧化硅或硅烷。

[0062] 所述有机分散剂为丙酮或有机醇类物质。优选地,所述有机醇类物质为甲醇、乙醇或丙三醇中的一种或几种。有机分散剂的加入能使各原料组分更好地分散,从而有利于后续机械研磨。

[0063] 优选地,惰性气体为氮气、氩气和氦气中的一种或几种。

[0064] 本发明第二方面提供的一种富锂固溶体正极材料的制备方法,操作简便,制得的富锂固溶体正极材料可提高锂离子电池的放电容量、循环寿命、倍率性能和首次充放电效

率。

[0065] 第三方面,本发明实施例提供了一种锂离子电池正极材料,所述锂离子电池正极材料包括本发明实施例第一方面提供的富锂固溶体正极材料,还包括导电添加剂,所述导电添加剂为无机或有机碳源。

[0066] 本实施方式中,所述导电添加剂可以是碳、石墨、乙炔黑、聚乙烯醇、聚苯乙烯、聚四氟乙烯、丁苯橡胶、沥青、蔗糖或葡萄糖。

[0067] 导电添加剂的加入,可以有效提高锂离子电池正极材料的导电性能。所述导电添加剂在锂离子电池正极材料中的存在方式不限,所述导电添加剂可以是包覆在所述富锂固溶体正极材料的表面。

[0068] 所述导电添加剂占所述锂离子电池正极材料总质量的0.1~5%。

[0069] 除上述导电添加剂外,所述锂离子电池正极材料还可以包括其他有助于提高其性能的物质,例如,Mg、Al、Ti等的金属氧化物。

[0070] 本发明实施例第三方面提供的一种锂离子电池正极材料,导电性强,容量高,安全稳定,可提高锂离子电池的循环寿命、放电容量、倍率性能和首次充放电效率,适用于在4.6V以上高电压条件下使用。

[0071] 第四方面,本发明实施例提供了锂离子电池,所述锂离子电池包含本发明实施例第一方面提供的富锂固溶体正极材料。

[0072] 本发明实施例第四方面提供的锂离子电池循环寿命长,并且具有优良的放电容量、倍率性能和首次充放电效率。

[0073] 下面以扣式锂离子电池(型号为2025)的制作和测试为例,分多个实施例对本发明实施例进行进一步的说明。其中,本发明实施例不限于于以下的具体实施例。在不变更主权利的范围,可以适当的进行变更实施。

[0074] 实施例一

[0075] 一种富锂固溶体正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0076] (1)取碳酸锂、氧化铝、醋酸锰、二氧化硅按照物质的量Li:Al:Mn:Si=1.8:0.2:0.8:1混合,并分散于去离子水中,形成混合原料;

[0077] (2)向上述混合原料中加入2倍质量的丙酮作分散剂,搅拌均匀,以500r/min的转速机械研磨5小时,得到富锂固溶体正极材料前驱体浆料;

[0078] (3)将所述富锂固溶体正极材料前驱体浆料在100℃下,喷雾干燥,得到富锂固溶体正极材料前驱体;

[0079] (4)将所述富锂固溶体正极材料前驱体在氩气保护下,于600℃焙烧20小时,冷却,即得到富锂固溶体正极材料 $0.2\text{LiAlSiO}_4 \cdot 0.8\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 。

[0080] 锂离子电池的制备方法

[0081] 将上述富锂固溶体正极材料:导电石墨:CMC:水按质量比为8:1:1:100比例混合,用异丙醇调成均匀浆料,均匀涂布在铜片上,于120℃真空干燥18h,压片,制得锂离子电池正极片。将制得的锂离子电池正极片在Ar保护的手套箱中与Li金属负极组装成型号为2025的扣式电池,并进行电化学性能检测。

[0082] 实施例二

[0083] 一种富锂固溶体正极材料的制备方法,包括以下步骤:



[0084] (1)取碳酸锂、氧化铝、碳酸锰和硅烷按照物质的量 $\text{Li}:\text{Al}:\text{Mn}:\text{Si}=1.7:0.3:0.7:1$ 混合,并分散于去离子水中,形成混合原料;

[0085] (2)向上述混合原料中加入2倍质量的丙酮作分散剂,搅拌均匀,以800r/min的转速机械研磨5小时,得到富锂固溶体正极材料前驱体浆料;

[0086] (3)将所述富锂固溶体正极材料前驱体浆料在200℃下,气相干燥,得到富锂固溶体正极材料前驱体;

[0087] (4)将所述富锂固溶体正极材料前驱体在氮气保护下,于900℃焙烧12小时,冷却,即得到富锂固溶体正极材料 $0.3\text{LiAlSiO}_4 \cdot 0.7\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 。

[0088] 锂离子电池的制备方法

[0089] 将本实施例所述富锂固溶体正极材料组装成型号为2025的扣式电池,方法同实施例一,并进行电化学性能检测。

[0090] 实施例三

[0091] 一种富锂固溶体正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0092] (1)取碳酸锂、氧化铝、醋酸锰、二氧化硅按照物质的量 $\text{Li}:\text{Al}:\text{Mn}:\text{Si}=1.6:0.4:0.6:1$ 混合,并分散于去离子水中,形成混合原料;

[0093] (2)向上述混合原料中加入2倍质量的甲醇作分散剂,搅拌均匀,以800r/min的转速机械研磨3小时,得到富锂固溶体正极材料前驱体浆料;

[0094] (3)将所述富锂固溶体正极材料前驱体浆料在300℃下,喷雾干燥,得到富锂固溶体正极材料前驱体;

[0095] (4)将所述富锂固溶体正极材料前驱体在氩气保护下,于900℃焙烧8小时,冷却,即得到富锂固溶体正极材料 $0.4\text{LiAlSiO}_4 \cdot 0.6\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 。

[0096] 锂离子电池的制备方法

[0097] 将本实施例所述富锂固溶体正极材料组装成型号为2025的扣式电池,方法同实施例一,并进行电化学性能检测。

[0098] 实施例四

[0099] 一种富锂固溶体正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0100] (1)取碳酸锂、二氧化钛、草酸钴和硅烷按照物质的量 $\text{Li}:\text{Ti}:\text{Co}:\text{Si}=1.6:0.4:0.6:1$ 混合,形成混合原料;

[0101] (2)向上述混合原料中加入2倍质量的丙酮作分散剂,搅拌均匀,以600r/min的转速机械研磨5小时,得到富锂固溶体正极材料前驱体浆料;

[0102] (3)将所述富锂固溶体正极材料前驱体浆料在200℃下,气相干燥,得到富锂固溶体正极材料前驱体;

[0103] (4)将所述富锂固溶体正极材料前驱体在氮气保护下,于900℃焙烧12小时,冷却,即得到富锂固溶体正极材料 $0.4\text{LiTiSiO}_4 \cdot 0.6\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 。

[0104] 锂离子电池的制备方法

[0105] 将本实施例所述富锂固溶体正极材料组装成型号为2025的扣式电池,方法同实施例一,并进行电化学性能检测。

[0106] 实施例五

[0107] 一种锂离子电池正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0108] (1)取碳酸锂、氧化镓、醋酸镍、二氧化硅按照物质的量 $\text{Li}:\text{Ga}:\text{Ni}:\text{Si}=1.6:0.4:0.6:1$ 混合,加入聚乙烯醇,并分散于去离子水中,形成混合原料;

[0109] 其中,加入的聚乙烯醇的含碳量为锂离子电池正极材料总质量的3%;

[0110] (2)向上述混合原料中加入1.5倍质量的乙醇作分散剂,搅拌均匀,以200r/min的转速机械研磨8小时,然后在400℃下,喷雾干燥,得到锂离子电池正极材料前驱体;

[0111] (3)将所述锂离子电池正极材料前驱体在氩气保护下,于600℃焙烧20小时,冷却,即得到包覆有碳的 $0.4\text{LiGaSiO}_4 \cdot 0.6\text{Li}_2\text{NiSiO}_4$ 锂离子电池正极材料。

[0112] 锂离子电池的制备方法

[0113] 将本实施例所述锂离子电池正极材料组装成型号为2025的扣式电池,方法同实施例一,并进行电化学性能检测。

[0114] 实施例六

[0115] 一种锂离子电池正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0116] (1)取碳酸锂、氧化钛、醋酸锰、二氧化硅按照物质的量 $\text{Li}:\text{Ti}:\text{Mn}:\text{Si}=1.6:0.4:0.6:1$ 混合,加入乙炔黑,并分散于去离子水中,形成混合原料;其中,加入的炭黑的含碳量为锂离子电池正极材料总质量的2%;

[0117] (2)向上述混合原料中加入2倍质量的丙三醇作分散剂,搅拌均匀,以500r/min的转速机械研磨6小时,然后在200℃下,气相干燥,得到锂离子电池正极材料前驱体;

[0118] (3)将所述锂离子电池正极材料前驱体在氩气保护下,于600℃焙烧24小时,冷却,即得到包覆有碳的 $0.4\text{LiTiSiO}_4 \cdot 0.6\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 锂离子电池正极材料。

[0119] 锂离子电池的制备方法

[0120] 将本实施例所述锂离子电池正极材料组装成型号为2025的扣式电池,方法同实施例一,并进行电化学性能检测。

[0121] 实施例七

[0122] 一种富锂固溶体正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0123] (1)取碳酸锂、氧化铝、醋酸锰、二氧化硅按照物质的量 $\text{Li}:\text{Al}:\text{Mn}:\text{Si}=1.5:0.5:0.5:1$ 混合,并分散于去离子水中,形成混合原料;

[0124] (2)向上述混合原料中加入2倍质量的丙酮作分散剂,搅拌均匀,以500r/min的转速机械研磨5小时,得到富锂固溶体正极材料前驱体浆料;

[0125] (3)将所述富锂固溶体正极材料前驱体浆料在100℃下,喷雾干燥,得到富锂固溶体正极材料前驱体;

[0126] (4)将所述富锂固溶体正极材料前驱体在氩气保护下,于600℃焙烧20小时,冷却,即得到富锂固溶体正极材料 $0.5\text{LiAlSiO}_4 \cdot 0.5\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 。

[0127] 锂离子电池的制备方法

[0128] 将本实施例所述锂离子电池正极材料组装成型号为2025的扣式电池,方法同实施例一,并进行电化学性能检测。

[0129] 实施例八

[0130] 一种富锂固溶体正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0131] (1)取碳酸锂、氧化铝、醋酸锰、二氧化硅按照物质的量 $\text{Li}:\text{Al}:\text{Mn}:\text{Si}=1.3:0.7:0.3:1$ 混合,并分散于去离子水中,形成混合原料;

[0132] (2)向上述混合原料中加入2倍质量的丙酮作分散剂,搅拌均匀,以500r/min的转速机械研磨5小时,得到富锂固溶体正极材料前驱体浆料;

[0133] (3)将所述富锂固溶体正极材料前驱体浆料在100℃下,喷雾干燥,得到富锂固溶体正极材料前驱体;

[0134] (4)将所述富锂固溶体正极材料前驱体在氩气保护下,于600℃焙烧20小时,冷却,即得到富锂固溶体正极材料 $0.7\text{LiAlSiO}_4 \cdot 0.3\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 。

[0135] 锂离子电池的制备方法

[0136] 将本实施例所述锂离子电池正极材料组装成型号为2025的扣式电池,方法同实施例一,并进行电化学性能检测。

[0137] 实施例九

[0138] 一种富锂固溶体正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0139] (1)取碳酸锂、氧化铝、醋酸锰、二氧化硅按照物质的量 $\text{Li}:\text{Al}:\text{Mn}:\text{Si}=1.1:0.9:0.1:1$ 混合,并分散于去离子水中,形成混合原料;

[0140] (2)向上述混合原料中加入2倍质量的丙酮作分散剂,搅拌均匀,以500r/min的转速机械研磨5小时,得到富锂固溶体正极材料前驱体浆料;

[0141] (3)将所述富锂固溶体正极材料前驱体浆料在100℃下,喷雾干燥,得到富锂固溶体正极材料前驱体;

[0142] (4)将所述富锂固溶体正极材料前驱体在氩气保护下,于600℃焙烧20小时,冷却,即得到富锂固溶体正极材料 $0.9\text{LiAlSiO}_4 \cdot 0.1\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 。

[0143] 锂离子电池的制备方法

[0144] 将本实施例所述锂离子电池正极材料组装成型号为2025的扣式电池,方法同实施例一,并进行电化学性能检测。

[0145] 实施例十

[0146] 一种富锂固溶体正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0147] (1)取碳酸锂、氧化铝、醋酸锰、二氧化硅按照物质的量 $\text{Li}:\text{Al}:\text{Mn}:\text{Si}=1.9:0.1:0.9:1$ 混合,并分散于去离子水中,形成混合原料;

[0148] (2)向上述混合原料中加入2倍质量的丙酮作分散剂,搅拌均匀,以500r/min的转速机械研磨5小时,得到富锂固溶体正极材料前驱体浆料;

[0149] (3)将所述富锂固溶体正极材料前驱体浆料在100℃下,喷雾干燥,得到富锂固溶体正极材料前驱体;

[0150] (4)将所述富锂固溶体正极材料前驱体在氩气保护下,于600℃焙烧20小时,冷却,即得到富锂固溶体正极材料 $0.1\text{LiAlSiO}_4 \cdot 0.9\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 。

[0151] 锂离子电池的制备方法

[0152] 将本实施例所述锂离子电池正极材料组装成型号为2025的扣式电池,方法同实施例一,并进行电化学性能检测。

[0153] 对比例

[0154] 一种采用包覆的方法制备的正硅酸盐正极材料,其结构式为 $\text{Li}_2\text{MeSiO}_4$ ,以该材料为正极,组装成型号为2025的扣式电池,方法同实施例一,并进行电化学性能检测。

[0155] 以上实施例和对比例中制得的锂离子电池为实验电池,用于下述效果实施例性能

测试。

[0156] 效果实施例

[0157] 为对本发明实施例技术方案带来的有益效果进行有力支持,特提供以下性能测试:

[0158] 1.首次放电容量性能测试

[0159] 在充放电速率为0.1和0.5C,以及充放电电压范围1.5~4.9V的条件下测量实施例和对比例中制得的锂离子电池的首次放电容量。

[0160] 2.首次充放电效率性能测试

[0161] 在充放电速率为0.1和0.5C,以及充放电电压范围1.5~4.9V的条件下测量实施例和对比例中制得的锂离子电池的首次放电容量和充电容量,计算首次充放电效率,首次充放电效率=首次放电容量/首次充电容量。

[0162] 3.50次循环容量性能测试

[0163] 在充放电速率为0.1和0.5C,以及充放电电压范围1.5~4.9V的条件下测量实施例和对比例中制得的锂离子电池的循环50次后的放电容量保持率。

[0164] 表1为本发明实施例和对比例在0.1C充放电电流下首次放电容量性能测试、首次充放电效率性能测试和50次循环容量性能测试结果。

[0165] 表1在充放电电流为0.1C,充放电电压区间为1.5~4.9V的电化学性能比较

[0166]

锂离子电池	首次放电容量mAh/g	首次充放电效率%	50次循环容量mAh/g
实施例一	185.7	80.2%	146.8
实施例二	196.3	84.4%	159.0
实施例三	178.8	85.6%	150.5
实施例四	180.9	88.1%	148.9
实施例五	167.4	83.9%	140.4
实施例六	188.0	94.1%	171.3
实施例七	154.2	96.7%	140.2
实施例八	146.6	98.0%	138.6
实施例九	137.5	98.8%	133.7
实施例十	201.1	75.2%	145.3
对比例	198.2	75.3%	137.2

[0167] 表2为本发明实施例和对比例在0.5C充放电电流下首次放电容量性能测试、首次充放电效率性能测试和50次循环容量性能测试结果。

[0168] 表2在充放电电流为0.5C,1.5~4.9V条件下的电化学性能比较

[0169]

锂离子电池	首次放电容量mAh/g	首次充放电效率%	50次循环容量mAh/g
实施例一	173.4	79.2%	130.6
实施例二	181.2	80.9%	138.7
实施例三	165.0	83.3%	134.0
实施例四	195.1	90.5%	150.3

实施例五	177.4	85.6%	145.7
实施例六	197.0	95.8%	177.3
实施例七	150.8	93.4%	138.4
实施例八	141.3	95.7%	133.1
实施例九	133.5	96.1%	127.5
实施例十	199.7	73.9%	140.8
对比例	201.3	77.5%	145.2

[0170] 图2、图3为本发明实施例一中富锂固溶体正极材料在0.5C下的首次放电曲线。图13为本发明对比例中正硅酸盐正极材料在0.5C下的首次放电曲线。从图中可以看出，正硅酸盐固溶体材料 $x\text{LiMSiO}_4 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{MeSiO}_4$ 充电至4.6V以上，可进行一个以上的电子交换，材料的容量相对纯正硅酸盐正极材料有所提升，材料的稳定性增加。

[0171] 图4、图5、图6分别为本发明实施例二、实施例三、实施例四中富锂固溶体正极材料在0.5C下的首次放电曲线；图7、图8分别为本发明实施例五、实施例六中锂离子电池正极材料在0.5C下的首次放电曲线。图9、图10、图11、图12分别为实施例七、实施例八、实施例九、实施例十中锂离子电池正极材料在0.5C下的首次放电曲线。从图中可以看出，本发明所述的硅酸盐富锂固溶体材料随x值的增加其容量密度减小，同时对比50次循环容量数据可以知道，随着x值的增加材料的循环稳定性增加，综合二者考虑，x值优选在 $0.2 \leq x \leq 0.4$ 。

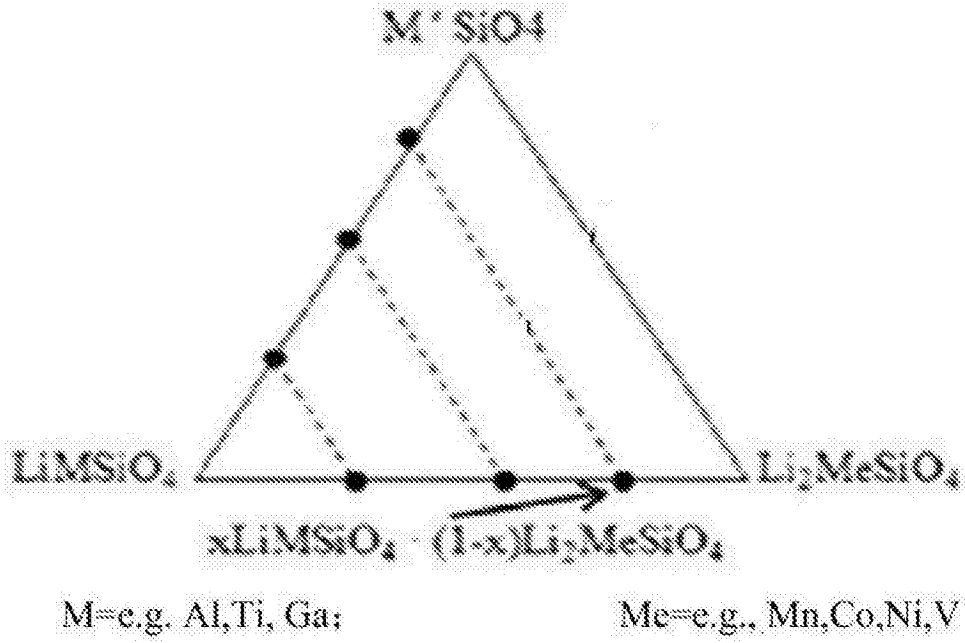


图1

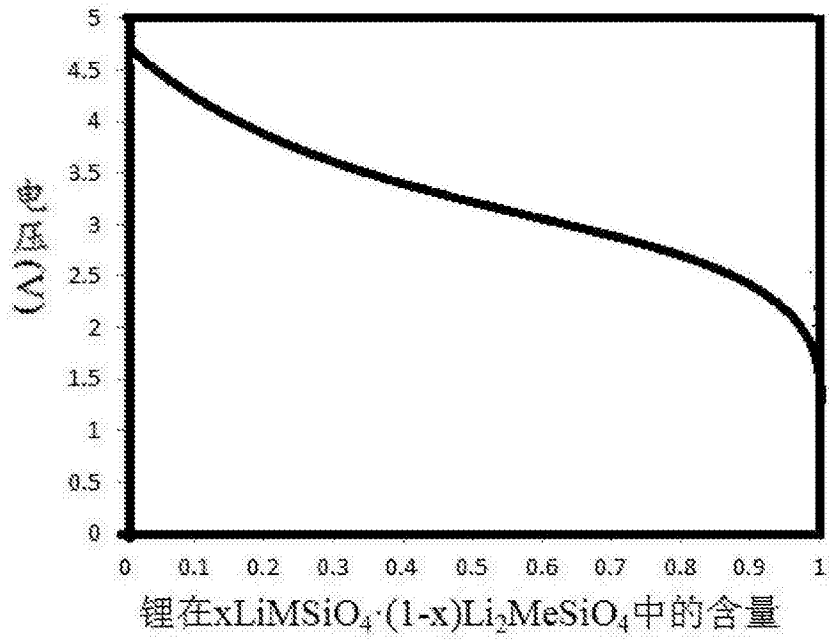


图2

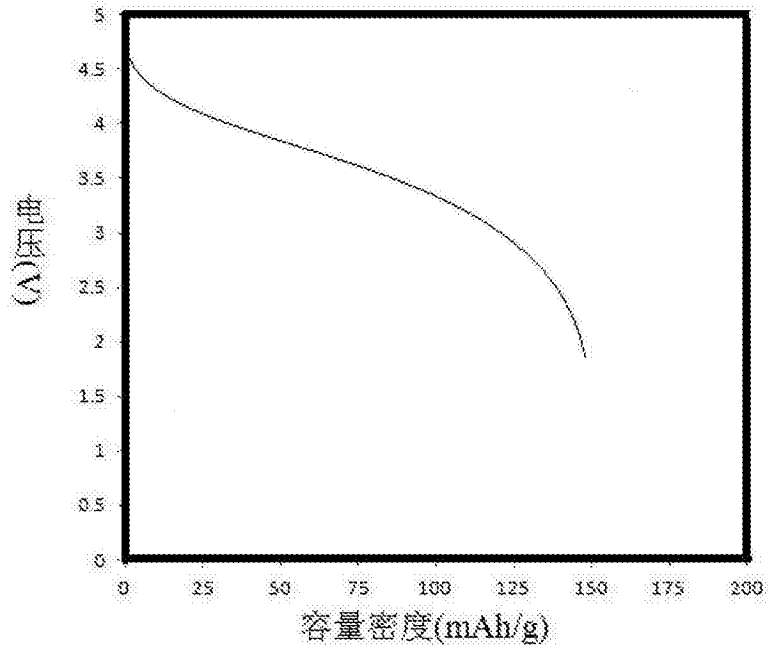


图3

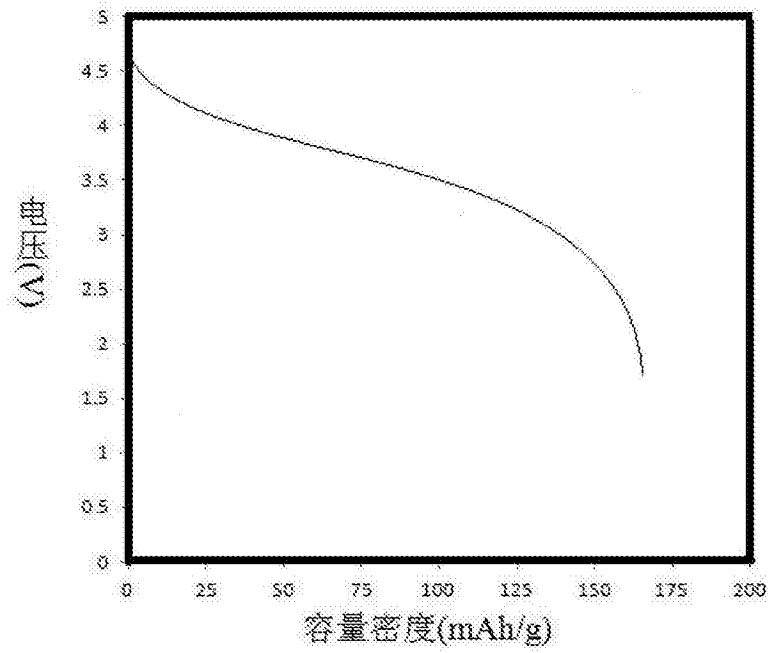


图4

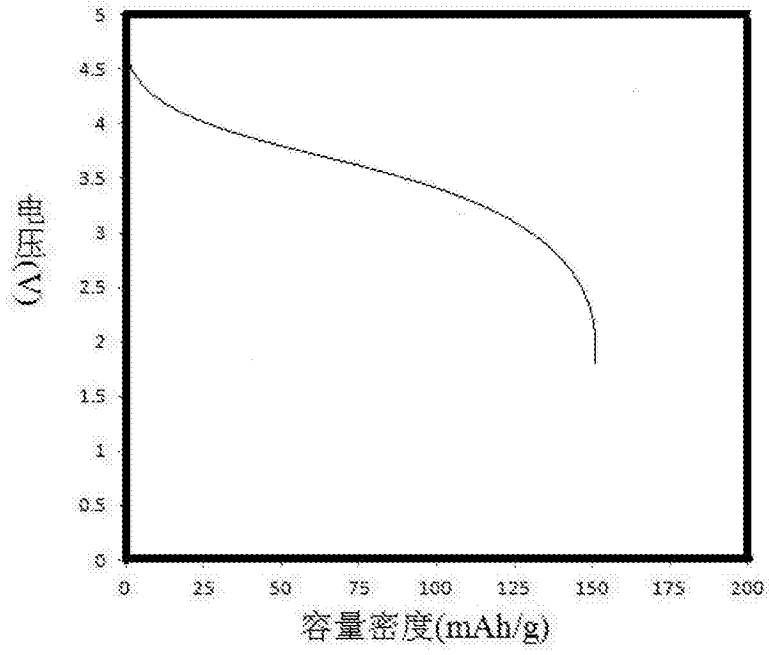


图5

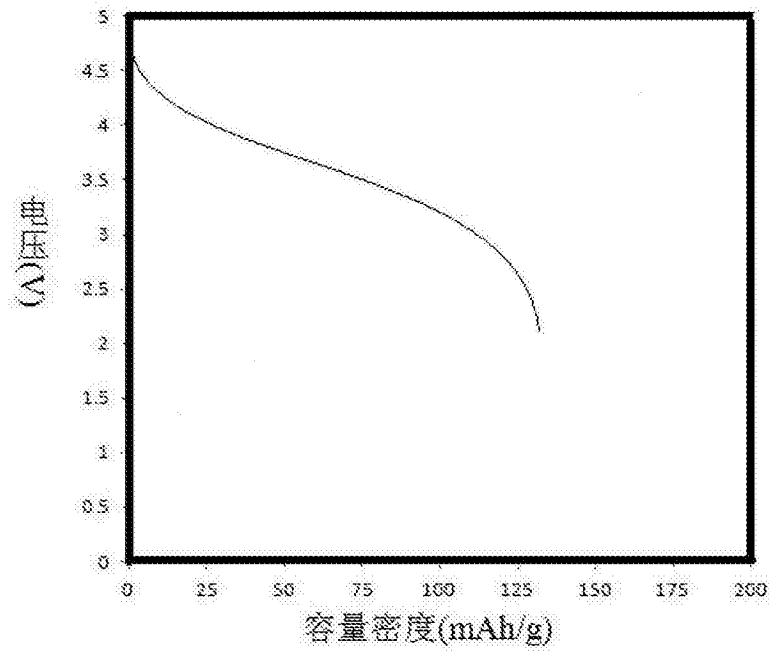


图6



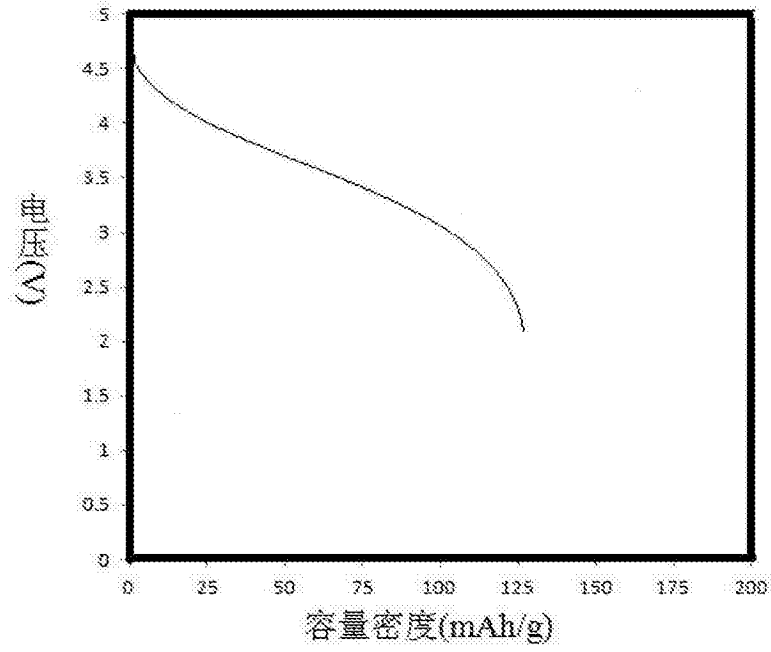


图7

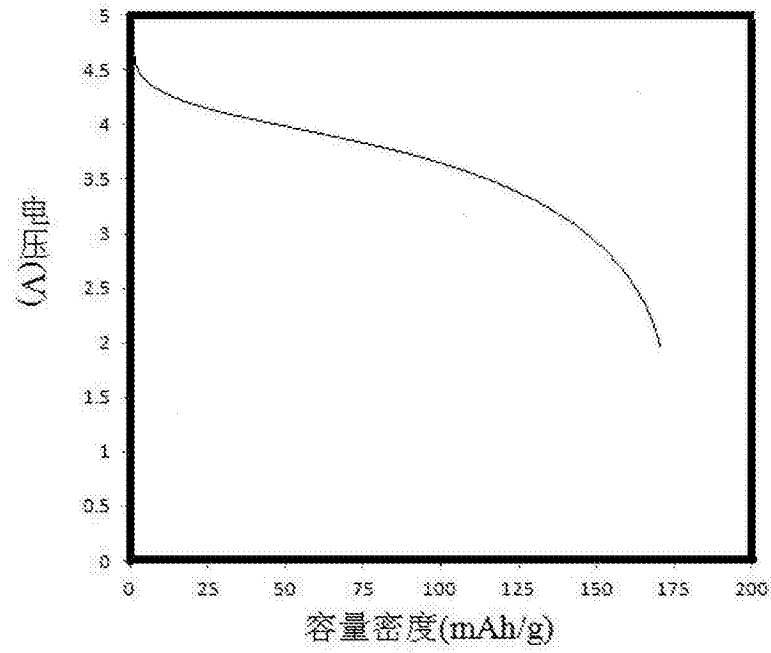


图8

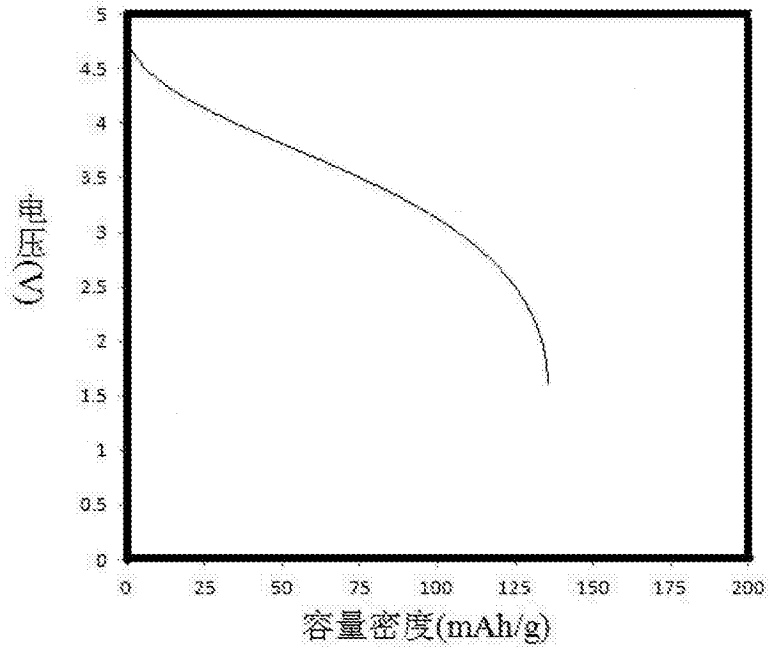


图9

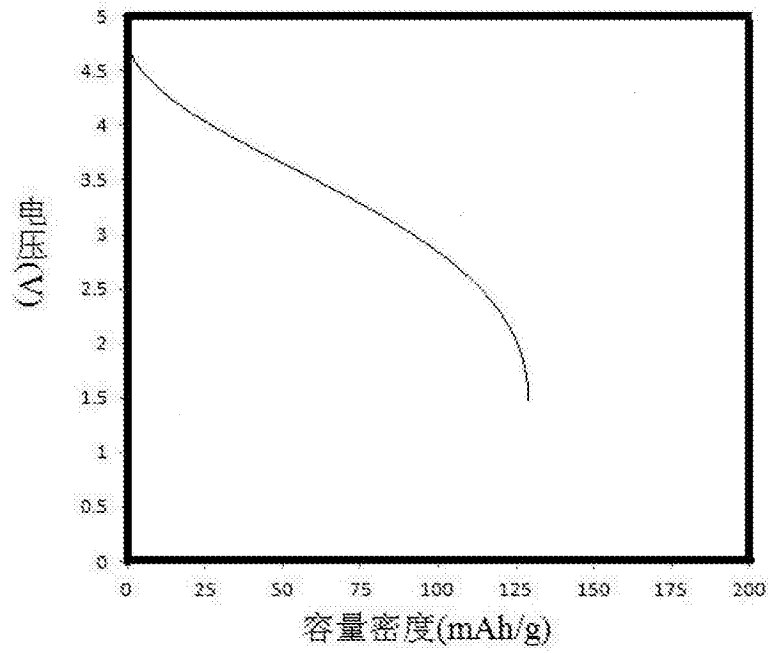


图10

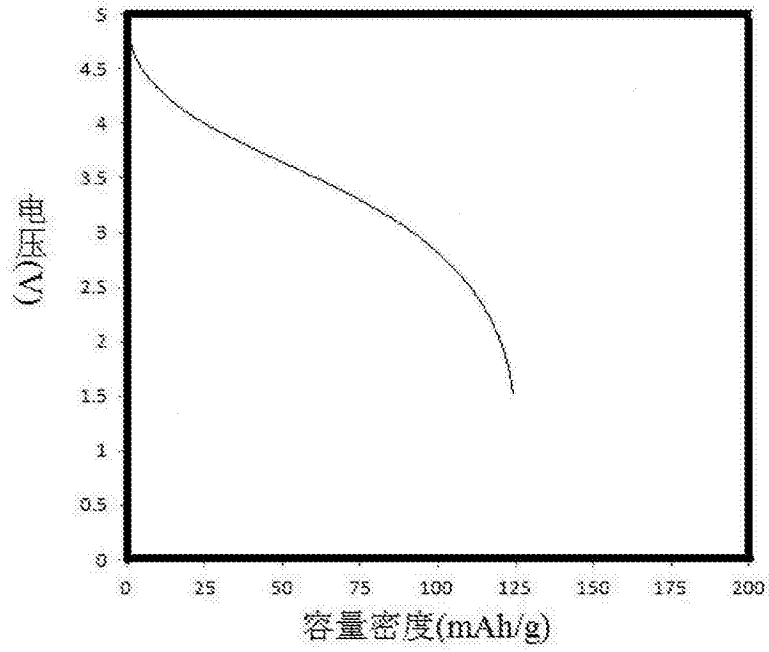


图11

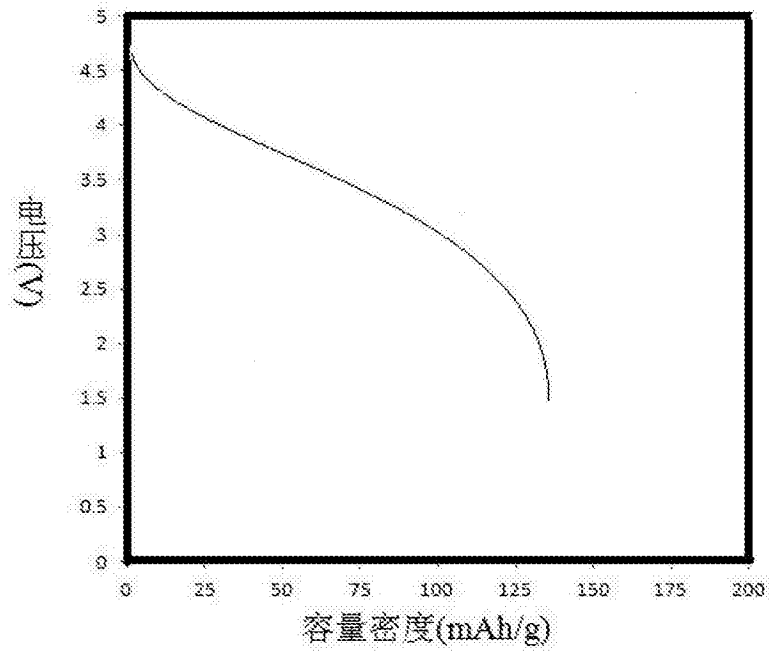


图12

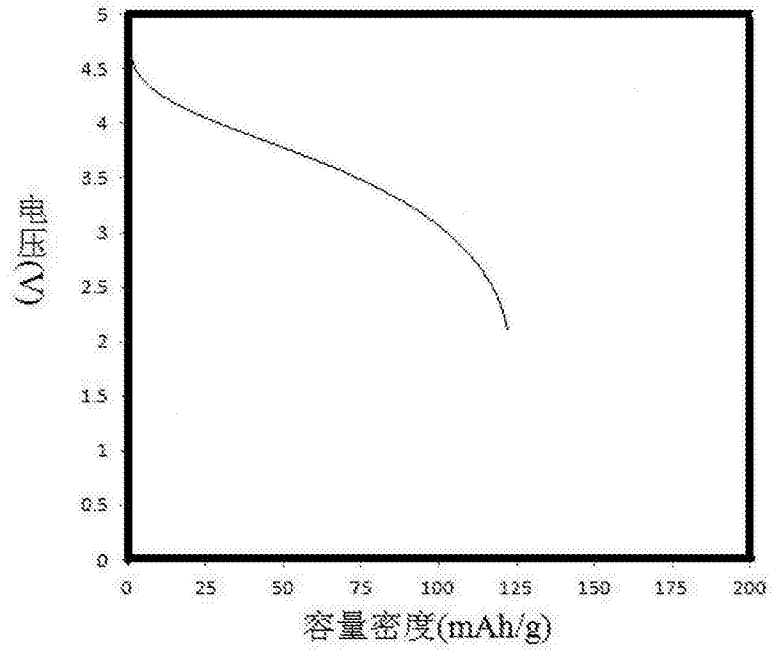


图13