



(21)申请号 201310448036.1

(22)申请日 2013.09.27

(73)专利权人 广州有色金属研究院

地址 510651 广东省广州市天河区长兴路
363号

(72)发明人 肖志平 王英 唐仁衡 肖方明
李伟 孙泰

(74)专利代理机构 广东世纪专利事务所 44216
代理人 千知化

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/58(2010.01)

(56)对比文件

CN 102427131 A, 2012.04.25, 说明书第
0008, 0034, 0047段.

CN 103066280 A, 2013.04.24, 说明书第
0004, 0008, 0025段.

CN 102412398 A, 2012.04.11, 说明书第
0008, 0029, 0032段.

US 2013/0071753 A1, 2013.03.21, 全文.

审查员 杜凯

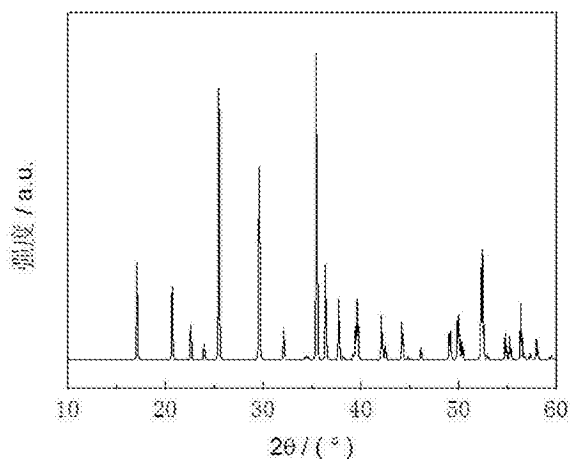
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

一种Li、Mn位共掺杂磷酸锰锂/碳复合材料
及其制备方法

(57)摘要

一种Li、Mn位共掺杂磷酸锰锂/碳复合材料,其特征 在于所述的Li、Mn位共掺杂磷酸锰锂/碳复合材料通式用 $Li_{1-x}A_xMn_{1-y}B_yPO_4/C$ 表示,其中 $0.01 \leq x \leq 0.15$, $0.01 \leq y \leq 0.15$ 且 $x=y$, A、B均为正二价金属离子。其制备方法:先将二价锰源及含有B金属元素化合物得到纳米级 $Mn_{1-y}B_yO$;然后将磷源、锂源、含有A金属元素化合物和纳米级 $Mn_{1-y}B_yO$ 得糊状物;最后将糊状物在氩气或氮气保护下焙烧,球磨,在 $400 \sim 600^\circ C$ 通入 C_{1-4} 正烷烃气体,获得所述Li、Mn位共掺杂磷酸锰锂 $Li_{1-x}A_xMn_{1-y}B_yPO_4/C$ 。本发明通过Li、Mn位共掺杂可有效提高材料内部的导电性,颗粒表面包覆的碳层充分均匀,所合成材料具有较好放电性能和循环稳定性,工艺简单,成本低廉,符合绿色化学发展要求。



1. 一种Li、Mn位共掺杂磷酸锰锂/碳复合材料的制备方法,其特征在于步骤如下:

1)将二价锰源及含有B金属元素化合物按摩尔比Mn:B元素为 $(1-y):y$ 的比例溶于溶剂中并搅拌0.5~6小时得乳浊液;对乳浊液进行闪干获得干燥混合粉末,混合粉末在氩气或氮气保护下于400~600℃焙烧1~4小时合成产物 $Mn_{1-y}ByO$,经过球磨得到纳米级 $Mn_{1-y}ByO$;

2)将磷源、锂源、含有A金属元素化合物和步骤1)制备的纳米级 $Mn_{1-y}ByO$ 按摩尔比P:Li:A元素:Mn为1.0~1.04:0.87~1.01:0.01~0.15:0.85~0.99的比例分散于溶剂中,并加入可溶性有机碳源,搅拌0.5~6小时形成乳浊液,将乳浊液于80℃干燥2~8小时得糊状物;

3)步骤2)的糊状物在氩气或氮气保护下于650~750℃焙烧6~12小时,经过焙烧后的产物再进行球磨,球磨后的产物置于管式炉中,先通入2小时的氩气或氮气,接着升温至400~600℃,以速率为20~200ml/分钟通入0.5~4小时的正烷烃甲烷、乙烷、丙烷或丁烷气体,自然冷却至室温,研磨过筛,最终获得所述Li、Mn位共掺杂磷酸锰锂 $Li_{1-x}AxMn_{1-y}ByPO_4/C$;

所述Li、Mn位共掺杂磷酸锰锂/碳复合材料通式用 $Li_{1-x}AxMn_{1-y}ByPO_4/C$ 表示,其中 $0.01 \leq x \leq 0.15$, $0.01 \leq y \leq 0.15$ 且 $x = y$, A、B均为正二价镁、锌、铜、镍、铁或钙离子。

2. 根据权利要求1所述的磷酸锰锂/碳复合材料的制备方法,其特征在于所述的二价锰源为草酸锰、碳酸锰、醋酸锰或氢氧化锰。

3. 根据权利要求1所述的磷酸锰锂/碳复合材料的制备方法,其特征在于所述的含有B金属元素化合物为醋酸镍、氢氧化镍、草酸亚铁、碳酸钙或氢氧化钙。

4. 根据权利要求1所述的磷酸锰锂/碳复合材料的制备方法,其特征在于所述的溶剂为去离子水、30.0wt%草酸溶液或50.0vol%乙醇溶液。

5. 根据权利要求1所述的磷酸锰锂/碳复合材料的制备方法,其特征在于所述的磷源为磷酸氢二铵、磷酸二氢铵、磷酸氢二钠或磷酸氢二钾。

6. 根据权利要求1所述的磷酸锰锂/碳复合材料的制备方法,其特征在于所述的锂源为碳酸锂、氢氧化锂、醋酸锂或草酸锂。

7. 根据权利要求1所述的磷酸锰锂/碳复合材料的制备方法,其特征在于所述的含有A金属元素化合物为氢氧化镁、氧化镁、醋酸镁、氢氧化锌或醋酸铜。

8. 根据权利要求1所述的磷酸锰锂/碳复合材料的制备方法,其特征在于所述的可溶性有机碳源为葡萄糖、蔗糖、淀粉或柠檬酸,加入量为磷源、锂源、含有A金属元素化合物和 $Mn_{1-y}ByO$ 所组成混合物总质量的5.0~20.0wt%。

一种Li、Mn位共掺杂磷酸锰锂/碳复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于能源材料制备技术领域,具体涉及到一种Li、Mn位共掺杂磷酸锰锂/碳复合材料及其制备方法

背景技术

[0002] 随着电子设备的高度集成及环境问题的日益突出,发展高能量密度的新型化学电源已经成为社会可持续发展的迫切要求。锂离子电池以高能量密度、长寿命、安全可靠、绿色环保等特点,在新兴的便携式电子产品如移动电话、笔记本电脑以及摄像机等方面得到了广泛应用,在空间技术领域也发挥了重要作用。然而,电极材料是制约锂离子电池规模化应用的一个重要因素。目前技术成熟且商业化的正极材料主要为 LiCoO_2 ,但该材料生产成本高,热稳定性差及污染环境,不满足绿色化学发展的要求。近年来以磷酸铁锂(LiFePO_4)为代表的聚阴离子磷酸盐类材料 LiMPO_4 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}$)由于成本低廉,安全可靠,循环稳定等优点受到了产业界和学术界的高度关注,但 LiFePO_4 仅为3.4V vs. Li/Li^+ 的电压平台限制了电池能量密度的提高,市场竞争力减弱。相比之下,磷酸锰锂(LiMnPO_4)电压平台高出磷酸铁锂0.7V,且位于现有电解液体系的稳定电压窗口之内,假设二者在容量发挥相同的情况下,磷酸锰锂的能量密度将比 LiFePO_4 高20%以上。尽管磷酸锰锂在成本和能量密度上具有显著优势,但其导电性很差,电导率较磷酸铁锂还低三个数量级。因此,未经改性的磷酸锰锂较难满足实际应用要求。现有技术主要采用离子掺杂并结合碳包覆,以及颗粒纳米化等手段提高材料的电子传导能力和锂离子扩散速率,进而改善电化学性能。CN102185146A公开了一种稀土掺杂的磷酸锰锂正极材料及其制备方法,所述方法是以锂源化合物、锰源化合物、磷源化合物和稀土掺杂物为原料采用固相法合成分子式为 $\text{LiT}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ (其中T代表稀土元素)

[0003] 的磷酸锰锂正极材料,并在颗粒表面实行碳包覆,经电化学性能测试得0.1C首次放电比容量为127mAh/g,20次循环后容量保有率为98.4%,该方法制备简单且效果较好,但其所制备的材料颗粒粗大,粒径分布宽,同时存在生产成本高和碳包覆不均等问题,这将会严重影响高倍率和高低温性能,较难实现商业应用。为了降低成本,Huihua.Yi (Electrochimica Acta,2011,56(11):4052-4057)以醋酸镁、草酸亚铁作为掺杂源同时部分取代Mn原子位,磷酸二氢锂为锂源和磷源,醋酸锰为锰源,蔗糖为碳源,将以上原料混合均匀后球磨6h,在氩气保护气氛下采用高温固相法合成了组成式为 $\text{LiMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ 的正极材料,该材料在0.1C倍率下的首次放电比容量高达140mAh/g,尽管在掺杂离子的选择上有所改进,电化学性能也确有明显改善,但上述方法同样没有克服固相合成过程中颗粒长大、团聚的缺陷,且颗粒表面的碳包覆层将厚薄不一,不利于锂离子在大电流条件下的快速脱嵌。CN102769138A公开了一种掺杂其它金属离子的磷酸锰锂溶胶-凝胶合成方法制备纳米颗粒,它是将锂源化合物、锰源化合物、金属离子化合物、碳源化合物、磷源化合物及络合剂按一定比例溶解于去离子水中,经干燥、粉碎并球磨所得的混合物粉末于500~800℃煅烧1~24h,制成纳米级掺杂金属离子的磷酸锰锂材料,该方法减少颗粒尺寸一定程度上改

善了材料的电化学性能,但影响材料晶型的完整生长,导致材料晶体结构不稳定,放电比容量低,循环性能不理想。降低颗粒度及增强颗粒之间的电接触对提高磷酸锰锂导电率有积极作用,但磷酸锰锂导电性差的本质是由于其晶体内部结构的限制。所以,为了进一步改善材料导电能力,CN102263263A公开了一种锌和氟掺杂的碳包覆磷酸锰锂正极材料的制备方法,所述材料以锂源化合物、锌源化合物、锰源化合物、磷源化合物、氟源化合物和碳源化合物为原料制成,其组成表示为 $\text{LiZn}_x\text{Mn}_{1-x}(\text{PO}_4)_{(1-y)}\text{F}_{3y}/\text{C}$ 。该方法制备工艺简单、通过体相多位掺杂能大幅度地提高材料的导电能力和电化学性能,可是其选用的氟源化合物为毒性物质且在热分解过程中释放有害气体,这违背了锂离子电池作为绿色化学

[0004] 电源的设计理念,难于推广应用。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于解决现有磷酸锰锂正极材料导电性差、放电比容量低、循环不稳定等问题,并克服现有制备技术即传统固相反应产物的颗粒度及其分布难以控制,碳包覆不均等缺陷,提供一种Li、Mn位共掺杂磷酸锰锂/碳复合材料及其制备方法。

[0006] 本发明所述的Li、Mn位共掺杂磷酸锰锂/碳复合材料通式用 $\text{Li}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{PO}_4/\text{C}$ 表示,其中 $0.01 \leq x \leq 0.15$, $0.01 \leq y \leq 0.15$ 且 $x = y$, A、B均为正二价金属离子。

[0007] 所述正二价金属离子为镁、锌、铜、镍、铁或钙离子。

[0008] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案按照以下步骤进行:1)将二价锰源及含有B金属元素化合物按摩尔比Mn:B元素为 $(1-y):y$ 的比例溶于溶剂中并搅拌0.5~6小时得乳浊液;对乳浊液进行闪干获得干燥混合粉末,混合粉末在氩气或氮气保护下于400~600℃焙烧1~4小时合成产物 $\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{O}$,经过球磨得到纳米级 $\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{O}$;2)将磷源、锂源、含有A金属元素化合物和步骤1)制备的纳米级 $\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{O}$ 按摩尔比P:Li:A元素:Mn为1.0~1.04:0.87~1.01:0.01~0.15:0.85~0.99的比例分散于溶剂中,并加入可溶性有机碳源,搅拌0.5~6小时形成乳浊液,将乳浊液于80℃干燥2~8小时得糊状物;3)步骤2)的糊状物在氩气或氮气保护下于650~750℃焙烧6~12小时,经过焙烧后的产物再进行球磨,球磨后的产物置于管式炉中,先通入2小时的氩气或氮气,接着升温至400~600℃,以速率为20~200ml/分钟通入0.5~4小时的 C_{1-4} 的正烷烃气体,自然冷却至室温,研磨过筛,最终获得所述Li、Mn位共掺杂磷酸锰锂 $\text{Li}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{PO}_4/\text{C}$ 。

[0009] 所述的二价锰源为草酸锰、碳酸锰、醋酸锰或氢氧化锰。

[0010] 所述的含有B金属元素化合物为醋酸镍、氢氧化镍、草酸亚铁、碳酸钙或氢氧化钙。

[0011] 所述的溶剂为去离子水、30.0wt%草酸溶液或50.0vol%乙醇溶液。

[0012] 所述的磷源为磷酸氢二铵、磷酸二氢铵、磷酸氢二钠或磷酸氢二钾。

[0013] 所述的锂源为碳酸锂、氢氧化锂、醋酸锂或草酸锂。

[0014] 所述的含有A金属元素化合物为氢氧化镁、氧化镁、醋酸镁、氢氧化锌、氧化铜或醋酸铜。

[0015] 所述的可溶性有机碳源为葡萄糖、蔗糖、淀粉或柠檬酸,加入量为磷源、锂源、含有A金属元素化合物和 $\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{O}$ 所组成混合物总质量的5.0~20.0wt%。

[0016] 所述的 C_{1-4} 正烷烃气体为甲烷、乙烷、丙烷或丁烷。

[0017] 本发明通过导电性优良的二价金属部分取代晶体结构内部的Mn原子,一方面可以

降低晶体中的姜-泰勒形变效应,另一方面改变Mn原子附近的电子能带结构,缩小禁带宽度,提高电子在磷酸锰锂正极材料中发生跃迁的能力;同时,以二价金属部分取代Li位,晶格内部空穴数量将增加,加快锂离子脱嵌速率。Li、Mn位共掺杂从实质上改善磷酸锰锂导电率,对提高材料容量和循环稳定性有积极影响。当然,本发明所得的 $\text{Li}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{PO}_4/\text{C}$ 通式中当 $x>0.15$ 且 $y>0.15$ 时,过多的掺杂金属原子不能进入晶体结构中,而是以杂质相偏析于微晶界面处,这样不仅阻碍了锂离子的迁移并降低磷酸锰锂正极材料的纯度,严重影响材料的放电比容量;但掺杂量过少如 $x<0.01$ 且 $y<0.01$ 时,在离子取代过程中不能产生足够数量空穴,这样起不到明显改善离子迁移速率的效果。因此,只有当 x 、 y 的取值适当时才能获得优异电性能。

[0018] 本发明的优势及有益效果:本发明制备方法成本低廉、操作容易、适合工业化生产,有如下特点:

[0019] (1)采用液相分散各原料,使原料在分子水平上充分混合均匀,有利于形成纯度较高的磷酸锰锂。

[0020] (2)首先合成纳米掺杂氧化亚锰 $\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{O}$,在生成磷酸锰锂的反应过程中增加反应接触面积,有利于加快参加反应离子的扩散速率,从而减少反应时间,抑制固相合成的颗粒团聚现象。

[0021] (3)采用同价态的不同掺杂金属同时取代部分Li、Mn位,显著改善

[0022] 材料导电率。

[0023] (4)采用二次碳包覆技术,首先球磨已包覆碳的磷酸锰锂至纳米级,然后采用气相沉积在纳米级颗粒表面包覆薄而均匀的碳层,克服现有技术

[0024] 碳包覆不完整的缺陷,这样颗粒与颗粒之间的电接触更加充分,缩短锂离子在颗粒内部的脱嵌路径。

附图说明

[0025] 图1是实施例2的 $\text{Li}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{PO}_4/\text{C}$ 的X衍射图谱;

[0026] 图2是实施例2的 $\text{Li}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{PO}_4/\text{C}$ 在0.2C倍率下第二次放电曲线;

[0027] 图3是实施例2的 $\text{Li}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{PO}_4/\text{C}$ 在0.2C倍率下前50次的循环性能曲线。

具体实施方式

[0028] 下面结合实施例,对本发明作进一步详细说明,但不能将它们理解为对本发明保护范围的限定。

[0029] 实施例1

[0030] 将碳酸锰及草酸亚铁按摩尔比Mn:Fe为0.88:0.12的比例,分散在30.0wt%草酸溶液中,搅拌0.5小时形成2.0mol/L的乳浊液。对乳浊液进行闪干获得干燥混合粉末,混合粉末在氩气保护下于600℃焙烧2小时合成产物 $\text{Mn}_{0.88}\text{Fe}_{0.12}\text{O}$,经过球磨得到纳米级 $\text{Mn}_{0.88}\text{Fe}_{0.12}\text{O}$ 。接下来将磷酸氢二铵、氢氧化锂、氢氧化镁和纳米级 $\text{Mn}_{0.88}\text{Fe}_{0.12}\text{O}$ 按摩尔比P:Li:Mg:Mn为1.04:0.9:0.12:0.88的比例分散于30.0wt%草酸溶液中并加入蔗糖,蔗糖加入量为磷酸二氢铵、氢氧化锂、氢氧化镁以及纳米级 $\text{Mn}_{0.88}\text{Fe}_{0.12}\text{O}$ 所组成混合物总质量的20.0wt%,搅拌3小时形成2.0mol/L的乳浊液,该乳浊液于80℃干燥8小时得糊状物,糊状物

在氩气保护下于650℃焙烧12小时,经过焙烧后的产物再进行球磨,球磨后的产物置于管式炉中,先通入2小时的氩气,接着升温至400℃并通入2小时的甲烷气体,气体速率为100ml/分钟,然后切断电源和气源,自然冷却至室温,研磨过筛最终获得颗粒细小均匀的 $\text{Li}_{0.88}\text{Mg}_{0.12}\text{Mn}_{0.88}\text{Fe}_{0.12}\text{PO}_4/\text{C}$ 。

[0031] 实施例2

[0032] 将草酸锰及醋酸镍按摩尔比Mn:Ni为0.92:0.08的比例,分散在30.0wt%草酸溶液中,搅拌4小时形成2.5mol/L的乳浊液。对乳浊液进行闪干获得干燥混合粉末,混合粉末在氮气保护下于550℃焙烧4小时合成

[0033] 产物 $\text{Mn}_{0.92}\text{Ni}_{0.08}\text{O}$,经过球磨得到纳米级 $\text{Mn}_{0.92}\text{Ni}_{0.08}\text{O}$ 。接下来将磷酸二氢铵、醋酸锂、醋酸镁和纳米级 $\text{Mn}_{0.92}\text{Ni}_{0.08}\text{O}$ 按摩尔比P:Li:Mg:Mn为1.02:0.94:0.08:0.92的比例分散于30.0wt%草酸溶液中并加入柠檬酸,柠檬酸加入量为磷酸二氢铵、醋酸锂、醋酸镁、纳米级 $\text{Mn}_{0.92}\text{Ni}_{0.08}\text{O}$ 所组成混合物总质量的10.0wt%,搅拌4小时形成2.5mol/L的乳浊液,该乳浊液于80℃干燥6小时得糊状物,糊状物在氮气保护下于700℃焙烧10小时,经过焙烧后的产物再进行球磨,球磨后的产物置于管式炉中,先通入2小时氮气,接着升温至600℃并通入4小时的乙烷气体,气体速率为150ml/分钟,然后切断电源和气源,自然冷却至室温,研磨过筛最终获得颗粒细小均匀的 $\text{Li}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{Mn}_{0.92}\text{Ni}_{0.08}\text{PO}_4/\text{C}$ 。

[0034] 实施例3

[0035] 将醋酸锰及氢氧化镍按摩尔比Mn:Ni为0.85:0.15的比例,分散在50vol%乙醇溶液中,搅拌6小时形成1.0mol/L的乳浊液。对乳浊液进行闪干获得干燥混合粉末,混合粉末在氩气保护下于400℃焙烧3小时合成产物 $\text{Mn}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}$,经过球磨得到纳米级 $\text{Mn}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}$ 。接下来将磷酸氢二钠、草酸锂、醋酸铜和纳米级 $\text{Mn}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}$ 按摩尔比P:Li:Cu:Mn为1.03:0.87:0.15:0.85的比例分散于50.0vol%乙醇溶液中并加入葡萄糖,葡萄糖加入量为磷酸氢二钠、草酸锂、醋酸铜、纳米级 $\text{Mn}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}$ 所组成混合物总质量的15.0wt%,搅拌0.5小时形成1.0mol/L的乳浊液,该乳浊液于80℃干燥2小时得糊状物,糊状物在氩气保护下于750℃焙烧8小时,经过焙烧后的产物再进行球磨,球磨后的产物置于管式炉中,先通入2小时氩气,接着升温至600℃并通入3小时的丙烷气体,气体速率为200ml/分钟,然后切断电源和气源,自然冷却至室温,研磨过筛最终获得颗粒细小均匀的 $\text{Li}_{0.85}\text{Cu}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{PO}_4/\text{C}$ 。

[0036] 实施例4

[0037] 将氢氧化锰及氢氧化钙按摩尔比Mn:Ca为0.99:0.01的比例,分散在去离子水中,搅拌2小时形成3.0mol/L的乳浊液。对乳浊液进行闪干获得干燥混合粉末,混合粉末在氮气保护下于500℃焙烧1小时合成产物

[0038] $\text{Mn}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{O}$,经过球磨得到纳米级 $\text{Mn}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{O}$ 。接下来将磷酸氢二钾、醋酸锂、氢氧化锌和纳米级 $\text{Mn}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{O}$ 按摩尔比P:Li:Zn:Mn为1.0:1.01:0.01:0.99的比例分散于去离子水中并加入淀粉,淀粉加入量为磷酸氢二钾、醋酸锂、氢氧化锌、纳米级 $\text{Mn}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{O}$ 所组成混合物总质量的5.0wt%,搅拌2小时形成3.0mol/L的乳浊液,该乳浊液于80℃干燥4小时得糊状物,糊状物在氮气保护下于700℃焙烧6小时,经过焙烧后的产物再进行球磨,球磨后的产物置于管式炉中,先通入2小时氮气,接着升温至500℃并通入3小时的丁烷气体,气体速率为20ml/分钟,自然冷却至室温,研磨过筛最终获得颗粒细小均匀的 $\text{Li}_{0.99}\text{Zn}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$ 。

[0039] 实施例5

[0040] 将醋酸锰及碳酸钙按摩尔比Mn:Ca为0.96:0.04的比例,分别分散在50.0vol%乙醇溶液,搅拌3小时形成1.5mol/L的乳浊液。对乳浊液进行闪干获得干燥混合粉末,混合粉末在氮气保护下于550℃焙烧2小时合成产物 $\text{Mn}_{0.96}\text{Ca}_{0.04}\text{O}$,经过球磨得到纳米级 $\text{Mn}_{0.96}\text{Ca}_{0.04}\text{O}$ 。接下来将磷酸二氢铵、碳酸锂、氧化镁和纳米级 $\text{Mn}_{0.96}\text{Ca}_{0.04}\text{O}$ 按摩尔比P:Li:Mg:Mn为1.01:0.98:0.04:0.96的比例分散于50.0vol%乙醇溶液中并加入葡萄糖,葡萄糖加入量为磷酸二氢铵、碳酸锂、氧化镁、纳米级 $\text{Mn}_{0.96}\text{Ca}_{0.04}\text{O}$ 所组成混合物总质量的15.0wt%,搅拌6小时形成1.5mol/L的乳浊液,该乳浊液于80℃干燥6小时得糊状物,糊状物在氮气保护下于650℃焙烧10小时,经过焙烧后的产物再进行球磨,球磨后的产物置于管式炉中,先通入2小时的氮气,接着升温至450℃并通入4小时的乙烷气体,气体速率为60ml/分钟,然后切断电源和气源,自然冷却至室温,研磨过筛最终获得颗粒细小均匀的 $\text{Li}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{Mn}_{0.96}\text{Ca}_{0.04}\text{PO}_4/\text{C}$ 。

[0041] 实施例6

[0042] 将草酸锰及醋酸镍按摩尔比Mn:Ni为0.9:0.1的比例,分散在去离子水中,搅拌6小时形成3.0mol/L的乳浊液。对乳浊液进行闪干获得干燥混合粉末,混合粉末在氩气保护下于600℃焙烧3小时合成产物 $\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}$,经过球磨得到纳米级 $\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}$ 。接下来将磷酸二氢铵、氢氧化锂、氧化

[0043] 亚铜、纳米级 $\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}$ 按摩尔比P:Li:Cu:Mn为1.02:0.92:0.1:0.9的比例分散于去离子水中并加入柠檬酸,柠檬酸加入量为磷酸二氢铵、氢氧化锂、氧化亚铜和纳米级 $\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}$ 所组成混合物总质量的10.0wt%,搅拌5小时形成3.0mol/L的乳浊液,该乳浊液于80℃干燥8小时得糊状物,糊状物在氩气保护下于750℃焙烧8小时,经过焙烧后的产物再进行球磨,球磨后的产物置于管式炉中,先通入2小时氩气,接着升温至550℃并通入3小时的甲烷气体,气体速率为150ml/分钟,自然冷却至室温,研磨过筛最终获得颗粒细小均匀的 $\text{Li}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{PO}_4/\text{C}$ 。

[0044] 电化学性能测试:将实施例1~6所制得的 $\text{Li}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{PO}_4/\text{C}$ 、聚偏二氟乙烯(PVDF)及乙炔黑按质量比80:10:10充分混合并进行数小时研磨,以N-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂,快速搅拌形成浆料。将浆料均匀地涂覆于20μm厚、直径为14mm的铝箔圆片上制成湿电极,湿电极置于60℃下进行干燥,待烘至半干后,使用压片机压实电极,随后在120℃下真空干燥12h,制得工作电极。在充满氩气的真空手套箱内将工作电极、金属锂片、Celgard2400隔膜、1mol/L LiPF_6 的EC+DEC(体积比1:1)电解液组装成2032型扣式电池,扣式电池静置24小时之后进行电性能测试,测试结果如表1。

[0045] 表1 实施例样品性能比较

[0046]

实施例	第二次放电比容量 (mAh/g)		充放电循环 50 次之后的 比容量保有率(%)	
	0.1C	0.2C	0.1C	0.2C
1	137.9	132.9	97.1	95.9
2	149.8	143.0	99.0	97.6
3	132.3	126.8	97.9	96.6
4	110.5	101.7	96.2	94.1
5	112.2	104.0	96.8	95.0
6	120.0	111.2	97.4	96.9

[0047] 将实施例2所制得的 $\text{Li}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{Mn}_{0.92}\text{Ni}_{0.08}\text{PO}_4/\text{C}$ 装成扣式电池在0.2C倍率下进行前50次循环充放电,电压范围2.0~4.5V,测试结果如图3所示。本发明的 $\text{Li}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{Mn}_{0.92}\text{Ni}_{0.08}\text{PO}_4/\text{C}$ 在0.1C、0.2C倍率下第二次放电比容量分别为149.8、143.0mAh/g,50次循环之后仍保持较高比容量,与现有技术相比,0.1C倍率比容量提高了17.9%,且表现出优异的倍率循环稳定性。

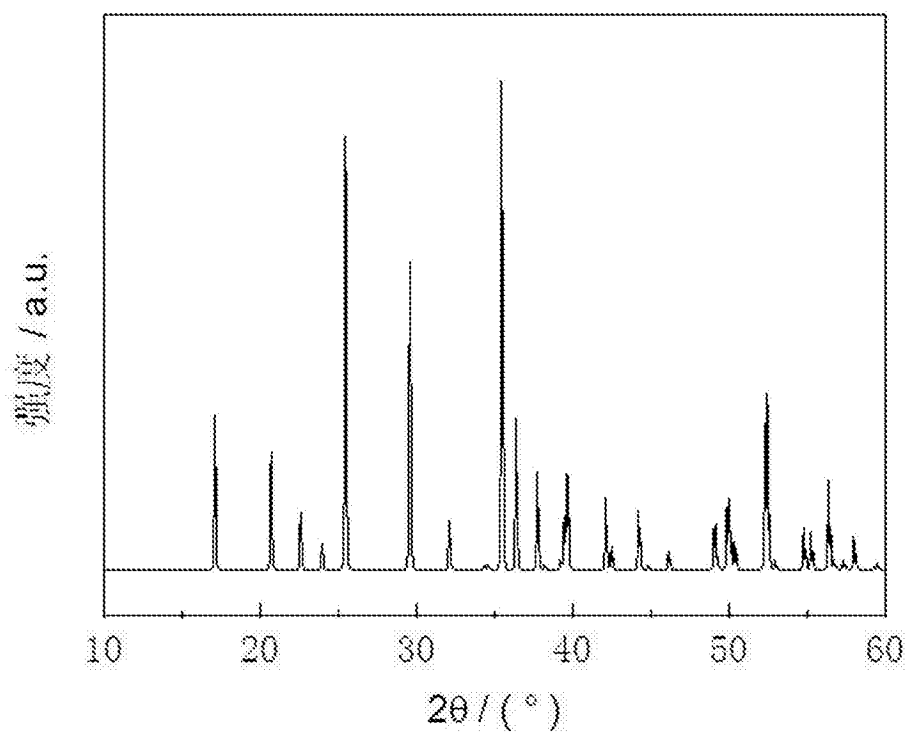


图1

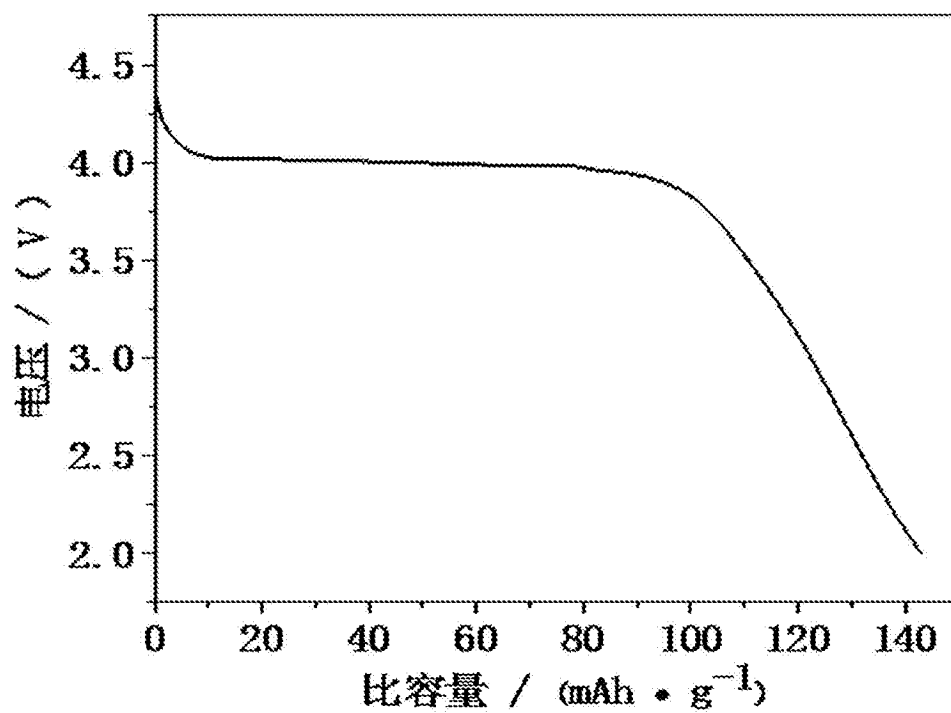


图2

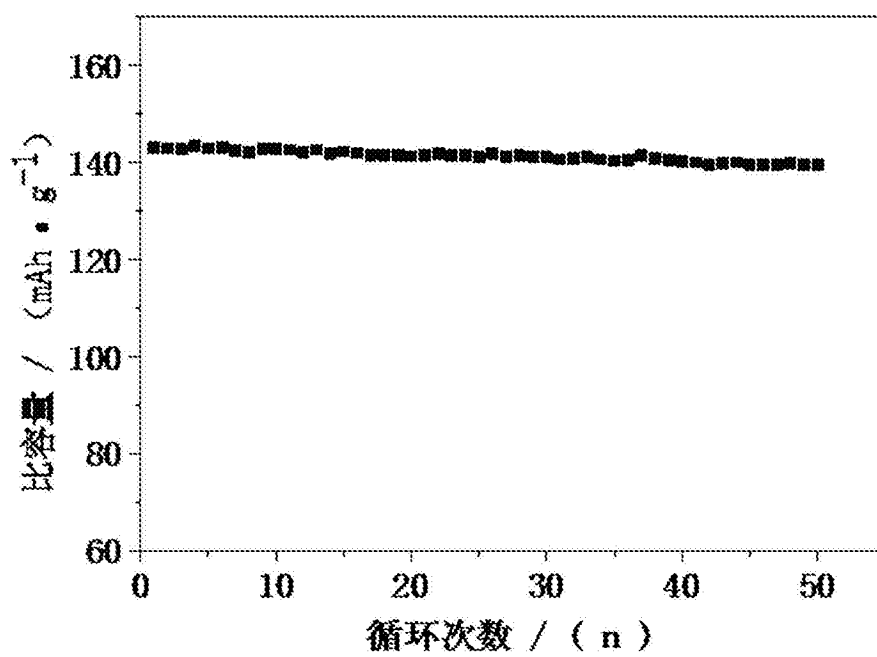


图3