



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115818738 A

(43) 申请公布日 2023. 03. 21

(21) 申请号 202310120936.7

H01M 4/525 (2010.01)

(22) 申请日 2023.02.16

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

(71) 申请人 国联汽车动力电池研究院有限责任公司

地址 101407 北京市怀柔区雁栖经济开发区兴科东大街11号

(72) 发明人 李国华 任志敏 张鑫 王建涛
卓浩翔 刘洋 王振尧 何昊城
吴艳龙 赵金玲 高振兴 马晨曦

(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002

专利代理师 张璐

(51) Int. Cl.

G01G 53/00 (2006.01)

H01M 4/505 (2010.01)

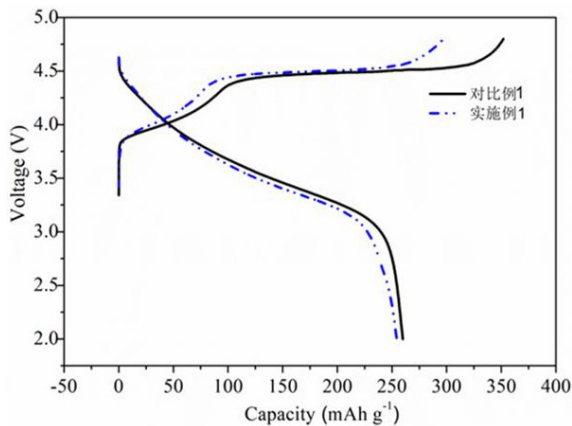
权利要求书1页 说明书6页 附图6页

(54) 发明名称

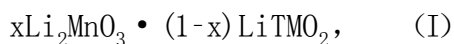
一种多元气体改性富锂锰基正极材料的方法

(57) 摘要

本发明涉及锂电池,具体涉及一种多元气体改性富锂锰基正极材料的方法,包括将富锂锰基正极材料在多元气体存在的条件下进行热处理;所述富锂锰基正极材料化学通式如下: $xLi_2MnO_3 \cdot (1-x)LiTMO_2$, (I) TM选自Sn、Mn、Ni、Co一种或多种; $0.3 < x \leq 0.55$;所述多元气体选自 CO_2 、 NH_4 、 SO_2 、HF中的至少二种或多种。本发明提供一种多元气体改性富锂锰基正极材料的方法,通过多元气体对富锂材料进行表面处理,不仅能实现多功能协同效果,而且能解决单一气体方案的不足,提高了便捷性,有效降低有害气体。



1. 一种改性富锂锰基正极材料的方法,其特征在于,包括:将富锂锰基正极材料在多元气体存在的条件下进行热处理;所述富锂锰基正极材料化学通式如下:



TM选自Sn、Mn、Ni、Co一种或多种; $0.3 < x \leq 0.55$;

所述多元气体选自 CO_2 、 NH_4 、 SO_2 、HF中的至少二种或多种。

2. 根据权利要求1所述改性富锂锰基正极材料的方法,其特征在于, $0.35 \leq x \leq 0.5$ 。

3. 根据权利要求1所述改性富锂锰基正极材料的方法,其特征在于,所述富锂锰基正极材料选自 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.58}\text{Ni}_{0.2}\text{Sn}_{0.02}\text{O}_2$ 。

4. 根据权利要求1-3任一项所述改性富锂锰基正极材料的方法,其特征在于,所述多元气体选自 SO_2 和HF中的任一种或两种,以及 CO_2 和 NH_4 中的任一种或两种。

5. 根据权利要求1-3任一项所述改性富锂锰基正极材料的方法,其特征在于,所述多元气体来源于二氧化硫脲、三聚氰胺、氟化铵、碳酸氢铵中一种或多种组合的热分解产物。

6. 根据权利要求1-3任一项所述改性富锂锰基正极材料的方法,其特征在于,所述热处理的方式为:升温速率 $1-10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升到 $150-350^\circ\text{C}$,保温 $0.5-12$ 小时;然后再以升温速率 $1-10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升到 $400-600^\circ\text{C}$,保温 $0.5-10$ 小时。

7. 根据权利要求1-3任一项所述改性富锂锰基正极材料的方法,其特征在于,还包括在所述热处理后降温的步骤;在降温后,再通入空气 $10-60\text{min}$ 以驱除未反应的有害气体分别到弱酸溶液除去多余的氨,再到弱碱性溶液中以除去多余的酸性气体。

8. 权利要求1-7任一项所述方法制备得到的富锂锰基正极材料。

9. 权利要求1-7任一项所述方法制备得到的富锂锰基正极材料在制备锂电池中的应用。

10. 一种锂电池,其特征在于,包括权利要求1-7任一项所述方法制备得到的富锂锰基正极材料。

一种多元气体改性富锂锰基正极材料的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂电池,具体涉及一种多元气体改性富锂锰基正极材料的方法。

背景技术

[0002] 目前镍基和钴基氧化还原体系正极材料已经基本达到了最高的能量密度,且面临着较为严峻的安全问题。为了满足下一代能量存储技术,在要求提高能量密度的同时还要降低成本和高安全性。这就对电极材料体系提出了更高的要求。高价氧化还原体系能在高电压下提供容量,如富锰型高氧化态正极材料,是一个有希望的解决方案。首先遇到的就是材料分解问题能否解决。而材料分解往往又是从表面开始向体相扩散的。表面表面对富锂材料在高电压应用是一种必要的手段。

[0003] 对富锂材料进行表面处理的众多改性方法中,气固反应法被认为是一种能够对材料一次颗粒进行均匀处理的有效策略。一般常采用 CO_2 、 SO_2 、 S 、 NH_3 和肼等气体物质进行气固表面处理。如文献Nature Communication 2016.1.12106采用 CO_2 处理富锂材料、产生了氧空位和尖晶石,提高了富锂的首效和容量,但循环性能并没有得到明显改善。如专利CN111081994B采用水热加热处理的方法,利用分解产生的碳源对富锂材料进行改性,提高的循环性能,但水热工艺过于复杂,不利工业生产。又如专利 CN201911333081.6的采用尿素热解产生了 CO_2 和 NH_3 气体,来进行表面处理,但是并没有形成表面包覆层,并不能进一步提升富锂材料的界面稳定性且 CO_2 可能在表面形成碳酸锂。而碳酸锂在高电压下分解产气,可能会导致产气增加。

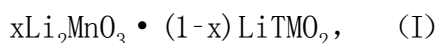
发明内容

[0004] 单一气体对富锂材料进行表面处理往往存在一些缺点,通常情况下可能只实现了单一的功能,也可能会引起其它的副作用。而且传统处理方法存在工艺复杂等特点,不利于规模化生产。另外,气体来源的便捷性也受到制约,如 SO_2 、氨气和氟化氢都存在采购困难,且易形成有害废气。

[0005] 本发明旨在至少在一定程度上解决相关技术中的技术问题之一,或者至少提供一种商业选择。

[0006] 本发明提供一种多元气体改性富锂锰基正极材料的方法,通过多元气体对富锂材料进行表面处理,不仅能实现多功能协同效果,而且能解决单一气体方案的不足,提高了便捷性,有效降低有害废气。

[0007] 一种改性富锂锰基正极材料的方法,包括:将富锂锰基正极材料在多元气体存在的条件下进行热处理;所述富锂锰基正极材料化学通式如下:



TM选自Sn、Mn、Ni、Co一种或多种; $0.3 < x \leq 0.55$;

所述多元气体选自 CO_2 、 NH_4 、 SO_2 、HF中的至少二种或多种。

[0008] 根据本发明实施例, $0.35 \leq x \leq 0.5$ 。

[0009] 根据本发明实施例,所述富锂锰基正极材料选自 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.58}\text{Ni}_{0.2}\text{Sn}_{0.02}\text{O}_2$ 。

[0010] 改性前的富锂锰基正极材料可按本领域常规方法制备,本发明不做限定。

[0011] 根据本发明实施例,所述多元气体选自 SO_2 和 HF 中的任一种或两种,以及 CO_2 和 NH_4 中的任一种或两种。

[0012] SO_2 和 HF 为酸性气体,能在富锂锰基正极材料形成表面包覆物。 CO_2 和 NH_4 能诱导富锂锰基正极材料表面形成氧空位和尖晶石。

[0013] 根据本发明实施例,所述多元气体来源于二氧化硫脲($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$)、三聚氰胺($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$)、氟化铵(H_4NF)、碳酸氢铵(H_4NHCO_3)中一种或多种组合的热分解产物。

[0014] 根据本发明实施例,所述热处理的方式为:升温速率 $1-10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升到 $150-350^\circ\text{C}$,保温 $0.5-12$ 小时;然后再以升温速率 $1-10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升到 $400-600^\circ\text{C}$,保温 $0.5-10$ 小时。

[0015] 根据本发明实施例,上述方法还包括在所述热处理后降温的步骤,通常可自然降温至常温。

[0016] 根据本发明实施例,上述方法还包括在降温后,再通入空气 $10-60\text{min}$ 以驱除未反应的有害气体分别到弱酸溶液除去多余的氨,再到弱碱性溶液中以除去多余的酸性气体。

[0017] 根据本发明实施例,当以上述化合物为多元气体来源时,先通入氮气 $0.5-2\text{h}$,以控制炉子内部的空气量;关闭气阀,使得炉子形成密封腔体。

[0018] 本发明还包括上述方法制备得到的富锂锰基正极材料。

[0019] 本发明还包括上述方法制备得到的富锂锰基正极材料在制备锂电池中的应用。

[0020] 本发明提供一种锂电池,包括上述方法制备得到的富锂锰基正极材料。

[0021] 所述锂电池包括富锂锰基体系电池。

[0022] 所述锂电池包括液态电池和固态电池。

[0023] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

本发明实施例利用二氧化硫脲、碳酸氢铵、三聚氰胺和氟化铵等化合物按一定的比例热分解产生的第一类气体 SO_2 和 HF ;第二类气体 CO_2 和 NH_4 等多元气体,对富锰型富锂材料进行复合气固表面处理。经此改性后,富锂材料表层转变为尖晶石结构,并在表面形成了额外的无定型层包覆层,由于这种复合表面层有效改善材料电导率/锂离子导率及表层晶面稳定性,因此改性材料的容量和循环性能得到极大的提升。

[0024] 1C 初始放电容量从 177.3mAh g^{-1} 提升至 207.7mAh g^{-1} ,500周循环后的容量保持率从 22.3% 提升至 87.0% 。提升了材料的循环稳定性、抑制了电压衰减和抑制了阻抗增加。提高了气源便捷性,利用气体源化合物分解产生的水蒸气与多余的有害气体反应,有效降低有害废气。

附图说明

[0025] 图1为实施例1和对比例1形貌图(SEM)。

[0026] 图2为实施例1样品物相结构图(XRD)。

[0027] 图3为实施例1样品的球差电镜图(TEM)。

[0028] 图4为实施例1和对比例1首次充放电容量-电压曲线。

[0029] 图5为实施例1和对比例1首次充放电 dQ/dV 曲线。

- [0030] 图6为实施例1和对比例1循环性能图。
- [0031] 图7为实施例1和对比例1富锂材料抑制电压衰减的效果图。
- [0032] 图8为实施例1和对比例1阻抗图谱。

具体实施方式

[0033] 以下实施例用于说明本发明,但不用来限制本发明的范围。

[0034] 对比例1

[0035] 富锂锰基正极材料制备:按化学计量 $Mn_{0.75}Ni_{0.25}(OH)_2$,称取前驱体和锂盐 Li_2CO_3 ,用高速混料机混合均匀。烧结工艺:以 $5^\circ C/min$ 升温速率在 $450^\circ C$ 烧结4 h,再以相同速率升温到 $850^\circ C$ 保温10 h,随后自然冷却至室温即可得到样品。

[0036] 对比例2

[0037] 富锂锰基正极材料制备:按化学计量 $Mn_{0.725}Ni_{0.25}Sn_{0.025}(OH)_2$ 称取前驱体和锂盐 Li_2CO_3 ,用高速混料机混合均匀。烧结工艺:以 $5^\circ C/min$ 升温速率在 $450^\circ C$ 烧结4 h,再以相同速率升温到 $900^\circ C$ 保温10 h,随后自然冷却至室温即可得到样品。

[0038] 实施例1

[0039] 100g的富锂材料($Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_2$)与1g二氧化硫脲用混料机混合均匀,其热分解产生的多元气体: $aSO_2:bHF:cCO_2:dNH_4:=1:0:1:2$ (摩尔比)。然后放入炉子,通入氮气20min,保留了一定的空气,并关闭气阀。采用程序升温方式进行烧结:升温速率 $5^\circ C/min$ 升到 $200^\circ C$,保温3小时;然后再以升温速率 $5^\circ C/min$ 升到 $500^\circ C$,保温6小时,自然降温,即得到性能优异的富锂材料。

[0040] 以本实施例的产品为例,改性前后的形貌变化是用SEM表征的。图1中,(a)为对比例1(改性前);(b)为实施例1(改性后)。图1显示,成品富锂材料的外观形貌也为近球球形,但一次颗粒由片层变为颗粒状,并且经过复合气体处理后,材料一次及二次颗粒形貌没有明显的改变。样品的物相结构由XRD来确定,如图2所示是典型富锂材料的结构,由复合气相改性前后材料的整体及表面结构分别采用XRD和拉曼来分析。如图2结果显示,目标富锂材料为 $R-3m$ 和 $C2/m$ 相的复合层状结构材料,改性后的(003)/(104)的峰强度及(006)/(012)和(018)/(110)峰的劈裂程度并没有发生明显改变,说明了表面改性对材料的整体层状结构无明显影响。

[0041] 表层结构是用HRTEM来确定的,如图3所示所制富锂材料的表层结构在经过硫脲处理后,如图3中的(a)的TEM结果所示,材料外表面出现了明显的无定型薄层。高分辨透射,如图3中的(a)所示,表面结构晶格清晰可见,同时表面层被覆盖了一层厚度为2-3 nm的无定型包覆层。为了进一步清晰地观察表面结构的变化,进行了球差测试。结果发现,材料表面形成了5-10 nm的尖晶石层,从傅里叶变换和原子强度分析可以得出是尖晶石相。

[0042] 具有此种结构的富锂材料的电化学性能将得到极大的改善:

首先是首次库仑效率,如图4所示(横坐标为容量,纵坐标为电压):使得未改性样品(对比例1)的首次充电容量高达 351.8 mAh g^{-1} ,但材料的首次放电容量仅有 268.8 mAh g^{-1} ,首次效率(76.5%);在经过复合气体表面处理后,实施例1的首次充电容量发生了明显的下降,为 297.2 mAh g^{-1} ,而首次放电容量略有减低,为 254.3 mAh g^{-1} ,因此改性材料的首次效率大幅提高至85.6%。

[0043] 图5为比较改性前后首次充放电过程的 dQ/dV 曲线(横坐标为电压)。可以看到在表面处理,材料在4.5V高电压区域的氧化峰强度明显下降,并且在低电压约2.5~2.8 V处出现了尖晶石相所对应的还原峰,这进一步证实材料表层中的 Li_2MnO_3 组分在复合气体处理过程中转变为尖晶石结构。

[0044] 其次是循环性能,如图6所示(横坐标为循环次数,纵坐标为比容量),原始样品(对比例1)的1 C初始放电容量为 177.3 mAh g^{-1} ,经过500周循环之后降至 40.4 mAh g^{-1} ,容量保持率仅为22.3%;而表面处理后的材料(实施例1)1 C放电容量基本不变,但是在循环500周后还有 202.3 mAh g^{-1} ,容量保持率高达115.6%。以上结果表明,硫脲的表面改性处理诱导了材料表层 Li_2MnO_3 组成提前向高充电态下更为稳定的尖晶石结构转变,进而使富锂材料的循环稳定性得到了显著提升。

[0045] 此外,改性后材料在循环过程中的电压衰减问题也得到了一定的改善。图7表示改性前后放电中压的变化(横坐标为循环次数,纵坐标为放电中压)。对于未改性样品(对比例1),刚开始时的放电中压都为3.5 V,但是经过500周循环之后未改性样品的放电中压已经衰减到2.46 V,每周衰减高达2.08 mV。可见未经过改性的样品,电压衰减十分迅速。然而改性之后样品(实施例1)的放电中压在循环500周后还有2.87 V,每周衰减1.26 mV。

[0046] 图8阻抗图谱也显示了,改性样品(实施例1)在经过500周长循环后,阻抗远小于对比例1。

[0047] 实施例2

[0048] 50g的富锂材料(分子式为 $Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_2$)与0.5g的二氧化硫脲和碳酸氢铵混合物(摩尔比为3:1)用混料机混合均匀,其热分解产生的复合气体为 $aSO_2:bHF:cCO_2:dNH_4:=3:0:4:7$ (摩尔比),用混料机混合均匀。然后放入炉子,通入氮气1小时。并关闭气阀。采用程序升温方式进行烧结:升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升到 200°C ,保温2小时;然后再以升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升到 500°C ,保温3小时,自然降温,即得到性能优异的富锂材料。

[0049] 实施例3

[0050] 1kg的富锂材料(分子式为 $Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_2$)与20g二氧化硫脲:碳酸氢铵(摩尔比为1:1)用混料机混合均匀,其热分解产生的复合气体为 $aSO_2:bHF:cCO_2:dNH_4:=1:0:2:3$ (摩尔比)。然后放入炉子,通入氮气2min。并关闭气阀。采用程序升温方式进行烧结:升温速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升到 200°C ,保温3小时;然后再以升温速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升到 500°C ,保温6小时,自然降温,即得到性能优异的富锂材料。

[0051] 实施例4

[0052] 1kg的富锂材料(分子式为 $Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_2$)与20g二氧化硫脲:碳酸氢铵:三聚氰胺(摩尔比为1:1)用混料机混合均匀,其热分解产生的复合气体为 $aCO_2:bNH_4:cSO_2=1:1.5:1$ (摩尔比)。然后放入炉子,通入氮气2min。并关闭气阀。采用程序升温方式进行烧结:升温速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升到 200°C ,保温3小时;然后再以升温速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升到 500°C ,保温6小时,自然降温,即得到性能优异的富锂材料。

[0053] 实施例5

[0054] 1kg的富锂材料(分子式为 $Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_2$)与20g二氧化硫脲:碳酸氢铵:氟化铵(摩尔比为1:1:1)用混料机混合均匀,其热分解产生的复合气体为 $aSO_2:bHF:cCO_2:dNH_4:=1:0:2:4$ (摩尔比)。然后放入炉子,通入氮气2min。并关闭气阀。采用程序升温方式进行烧

结:升温速率5℃/min升到200℃,保温3小时;然后再以升温速率5℃/min升到500℃,保温6小时,自然降温,即得到性能优异的富锂材料。

[0055] 实施例6

[0056] 1kg的富锂材料(分子式为 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$)与20g的二氧化硫脲:碳酸氢铵:氟化铵:三聚氰胺(摩尔比为1:1:1:1)用混料机混合均匀,其热分解产生的复合气体为 $a\text{SO}_2$: $b\text{HF}$: $c\text{CO}_2$: $d\text{NH}_4$: $=1:1:2:10$ (摩尔比)。然后放入炉子,通入氮气20min。并关闭气阀。采用程序升温方式进行烧结:升温速率5℃/min升到200℃,保温3小时;然后再以升温速率5℃/min升到500℃,保温3小时,自然降温,即得到性能优异的富锂材料。

[0057] 实施例7

[0058] 1kg的富锂材料(分子式为 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$)与10g的二氧化硫脲:碳酸氢铵:氟化铵:三聚氰胺(摩尔比为1:1:1:3)用混料机混合均匀,其热分解产生的复合气体为 $a\text{SO}_2$: $b\text{HF}$: $c\text{CO}_2$: $d\text{NH}_4$: $=1:1:2:22$ (摩尔比)。然后放入炉子,通入氮气20min。并关闭气阀。采用程序升温方式进行烧结:升温速率5℃/min升到200℃,保温3小时;然后再以升温速率5℃/min升到450℃,保温10小时,自然降温,即得到性能优异的富锂材料。

[0059] 实施例8

[0060] 1kg的富锂材料(分子式为 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$)与10g的二氧化硫脲:氟化铵:三聚氰胺(摩尔比为1:2:3)用混料机混合均匀,其热分解产生的复合气体为 $a\text{SO}_2$: $b\text{HF}$: $c\text{CO}_2$: $d\text{NH}_4$: $=1:2:1:22$ (摩尔比)。然后放入炉子,通入氮气10min。并关闭气阀。采用程序升温方式进行烧结:升温速率5℃/min升到150℃,保温3小时;然后再以升温速率5℃/min升到400℃,保温5小时,自然降温,即得到性能优异的富锂材料。

[0061] 实施例9

[0062] 1kg的富锂材料(分子式为 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$)与10g的二氧化硫脲:氟化铵:三聚氰胺(摩尔比为2:1:1)用混料机混合均匀,其热分解产生的复合气体为 $a\text{SO}_2$: $b\text{HF}$: $c\text{CO}_2$: $d\text{NH}_4$: $=2:1:2:9$ (摩尔比)。然后放入炉子,通入氮气10min。并关闭气阀。采用程序升温方式进行烧结:升温速率5℃/min升到150℃,保温3小时;然后再以升温速率5℃/min升到400℃,保温5小时,自然降温,即得到性能优异的富锂材料。

[0063] 实施例10

[0064] 1kg的富锂材料(分子式为 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$)与10g的二氧化硫脲:氟化铵:三聚氰胺(摩尔比为1:3:1)用混料机混合均匀,其热分解产生的复合气体为 $a\text{SO}_2$: $b\text{HF}$: $c\text{CO}_2$: $d\text{NH}_4$: $=1:3:1:22$ (摩尔比)。然后放入炉子,通入氮气10min。并关闭气阀。采用程序升温方式进行烧结:升温速率5℃/min升到150℃,保温3小时;然后再以升温速率5℃/min升到600℃,保温5小时,自然降温,即得到性能优异的富锂材料。

[0065] 实施例11

[0066] 1kg的富锂材料(分子式为 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.58}\text{Ni}_{0.2}\text{Sn}_{0.02}\text{O}_2$)与10g的二氧化硫脲:氟化铵:三聚氰胺(摩尔比为1:1:1)用混料机混合均匀,其热分解产生的复合气体为 $a\text{SO}_2$: $b\text{HF}$: $c\text{CO}_2$: $d\text{NH}_4$: $=1:1:1:8$ (摩尔比)。然后放入炉子,通入氮气10min。并关闭气阀。采用程序升温方式进行烧结:升温速率5℃/min升到150℃,保温3小时;然后再以升温速率5℃/min升到600℃,保温5小时,自然降温,即得到性能优异的富锂材料。

[0067] 测试方法

[0068] 对以上实施例和对比例进行电化学性能测试：所制富锂材料电化学性能评估是用扣电进行评估的。测试是在蓝电电池测试系统，充放电的电流设置 $1C=200\text{mAh/g}$ ，电压窗口为 $2.0\text{-}4.8\text{V}$ 。结果见下表。

	首周库仑效率 (%)	500 周循环保持率 (%)	压降 (mV/周)
对比例 1	76.5	22.3	2.08
对比例 2	78.2	35.8	1.94
实施例 1	85.6	115.6	1.26
实施例 2	82.4	94.0	1.30
实施例 3	87.2	94.6	1.21
实施例 4	81.3	91.2	1.35
[0069] 实施例 5	86.3	92.5	1.21
实施例 6	85.9	95.0	1.03
实施例 7	88.4	85.2	1.42
实施例 8	89.4	82.3	0.95
实施例 9	83.8	88.4	1.13
实施例 10	84.5	80.3	1.42
实施例 11	89.6	88.5	1.05

[0070] 测试结果表明，经过多元复合气体表面处理富锂材料后，能极大改善其电化学性能，如首效、长循环保持率以及压降性能都得到改善。

[0071] 虽然，上文中已经用一般性说明及具体实施方案对本发明作了详尽的描述，但在本发明基础上，可以对之作一些修改或改进，这对本领域技术人员而言是显而易见的。因此，在不偏离本发明精神的基础上所做的这些修改或改进，均属于本发明要求保护的范围。

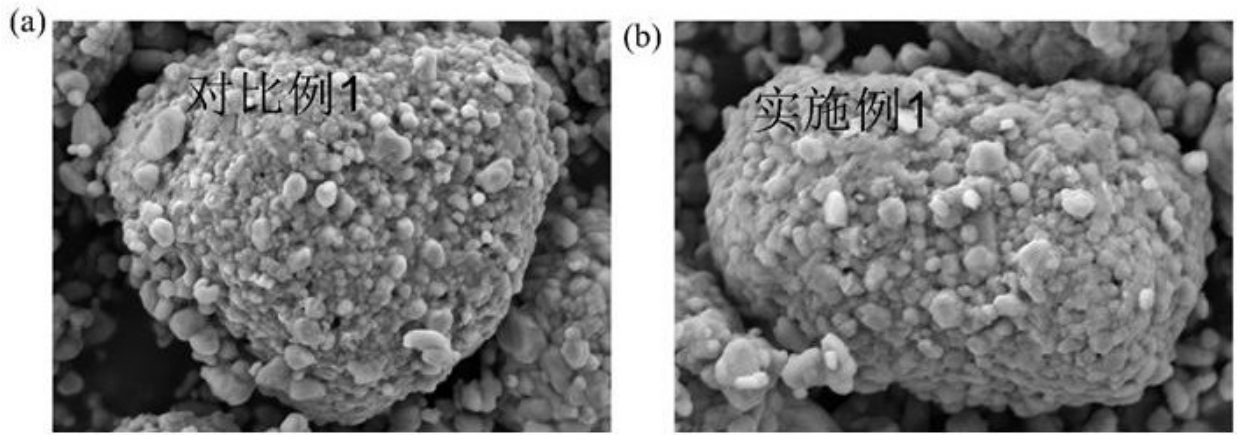


图 1

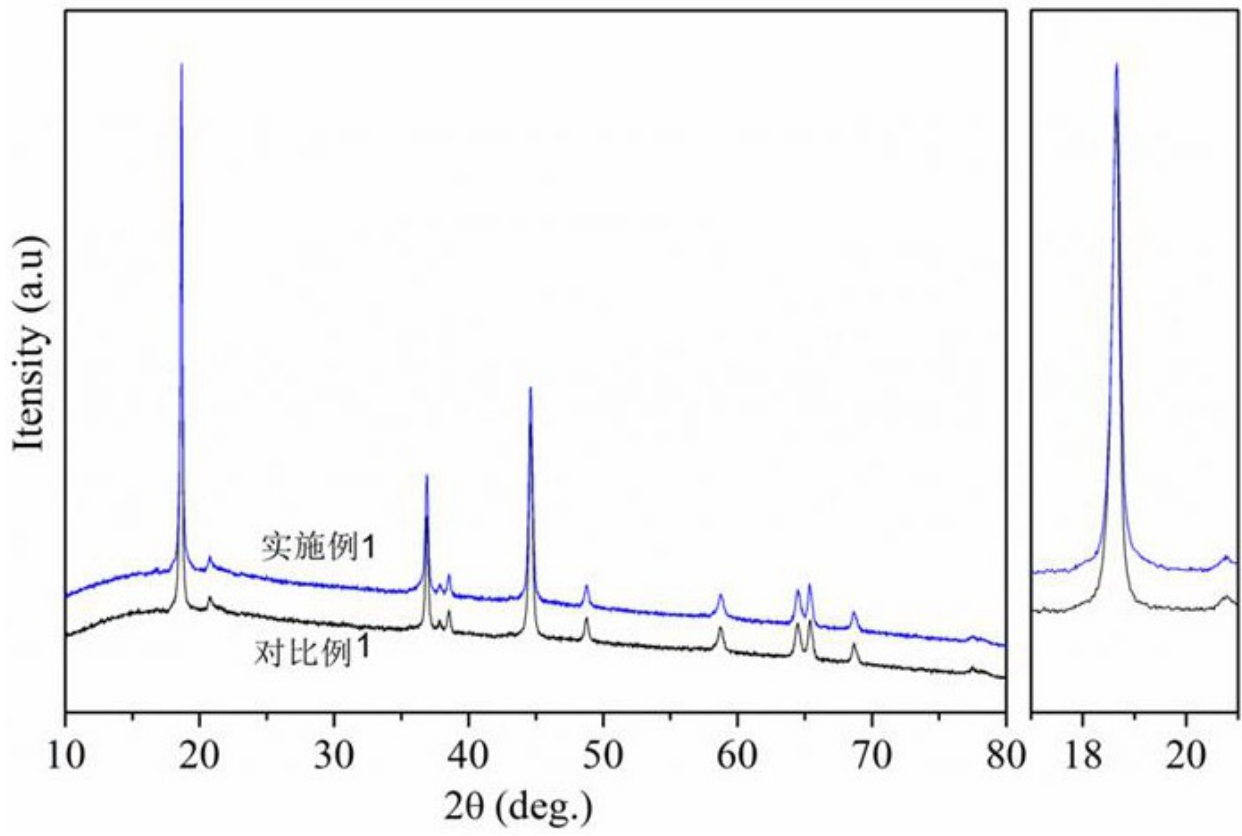


图 2

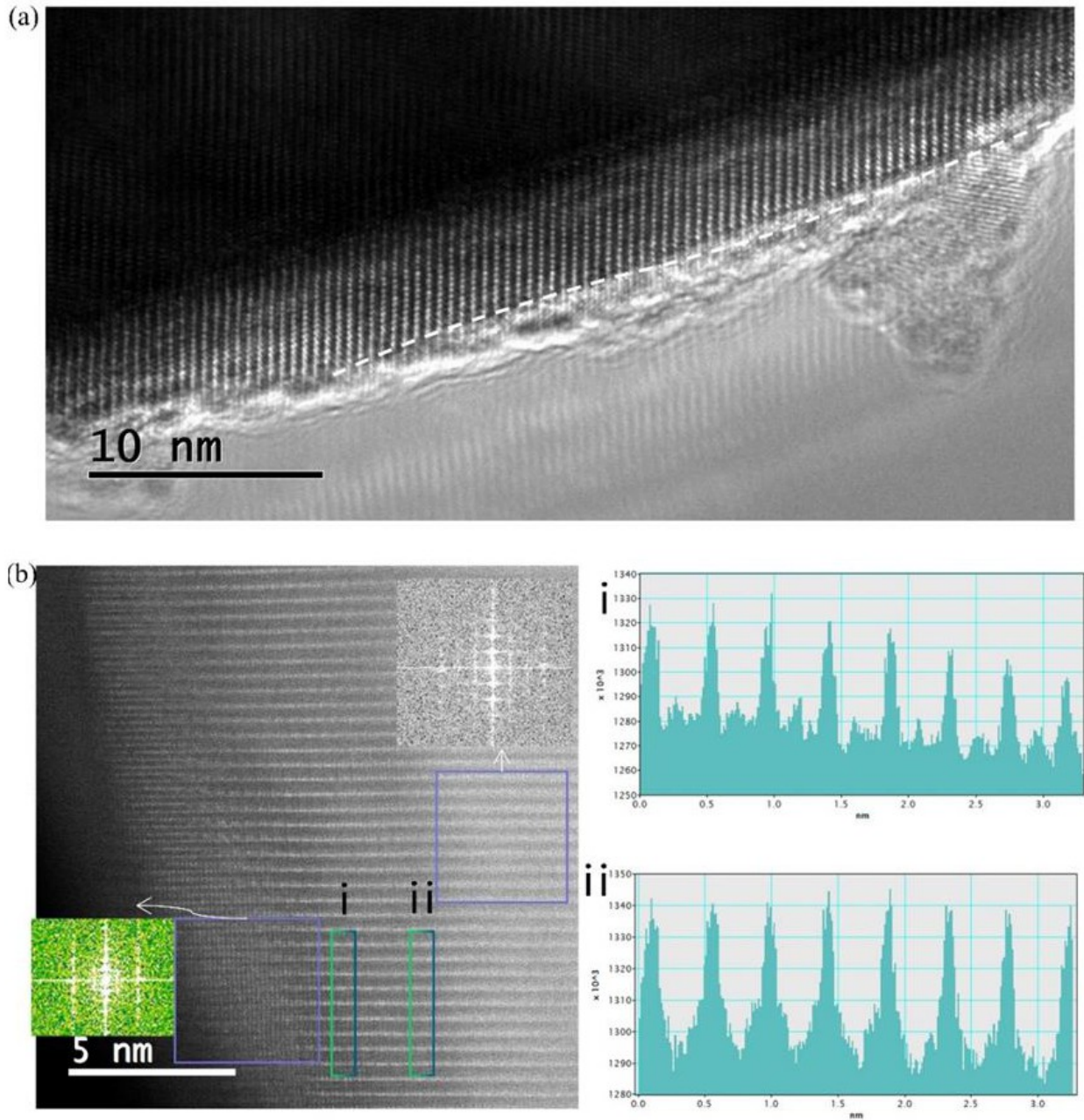


图 3

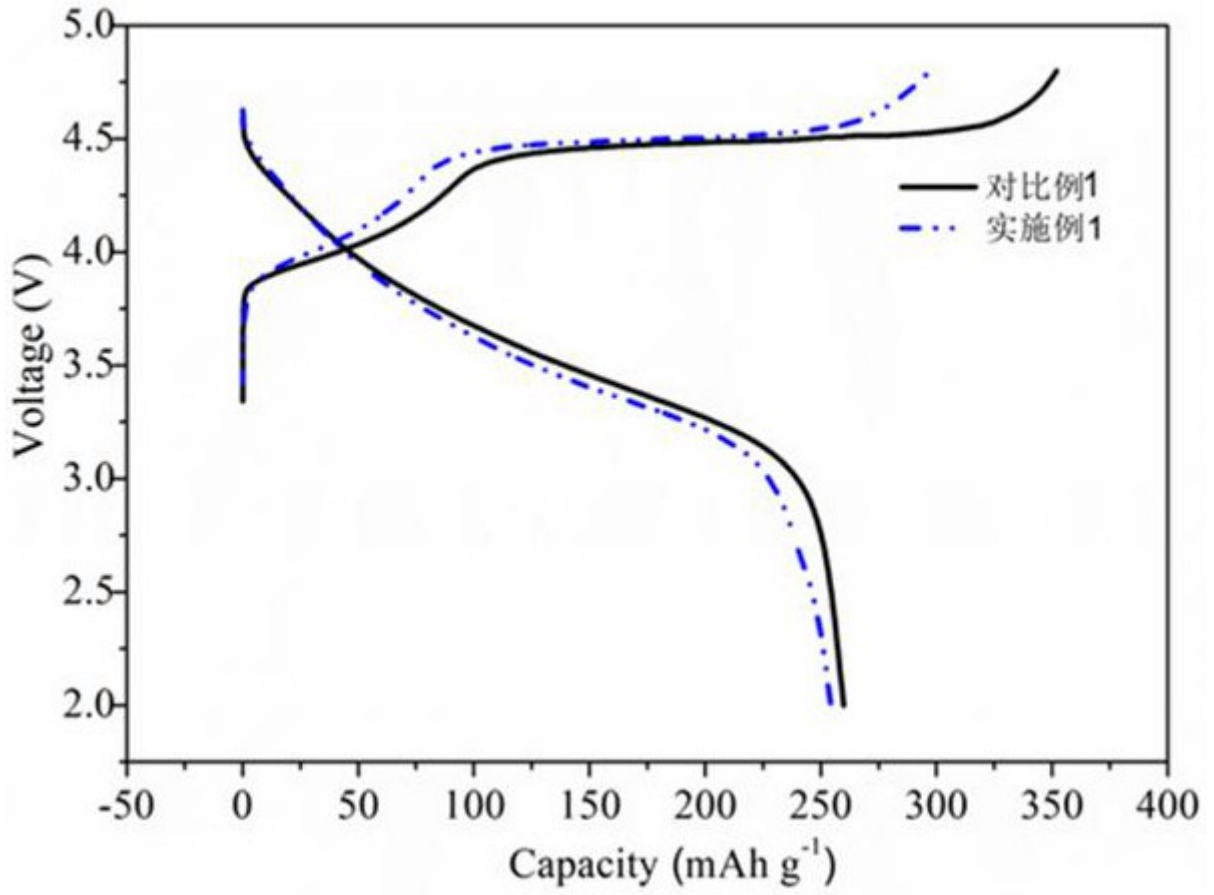


图 4

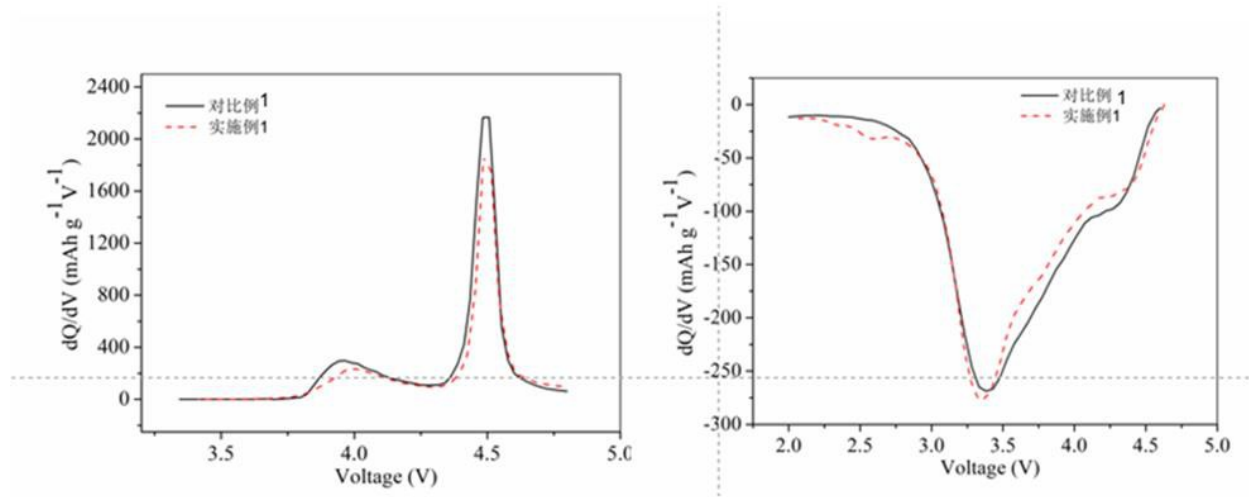


图 5

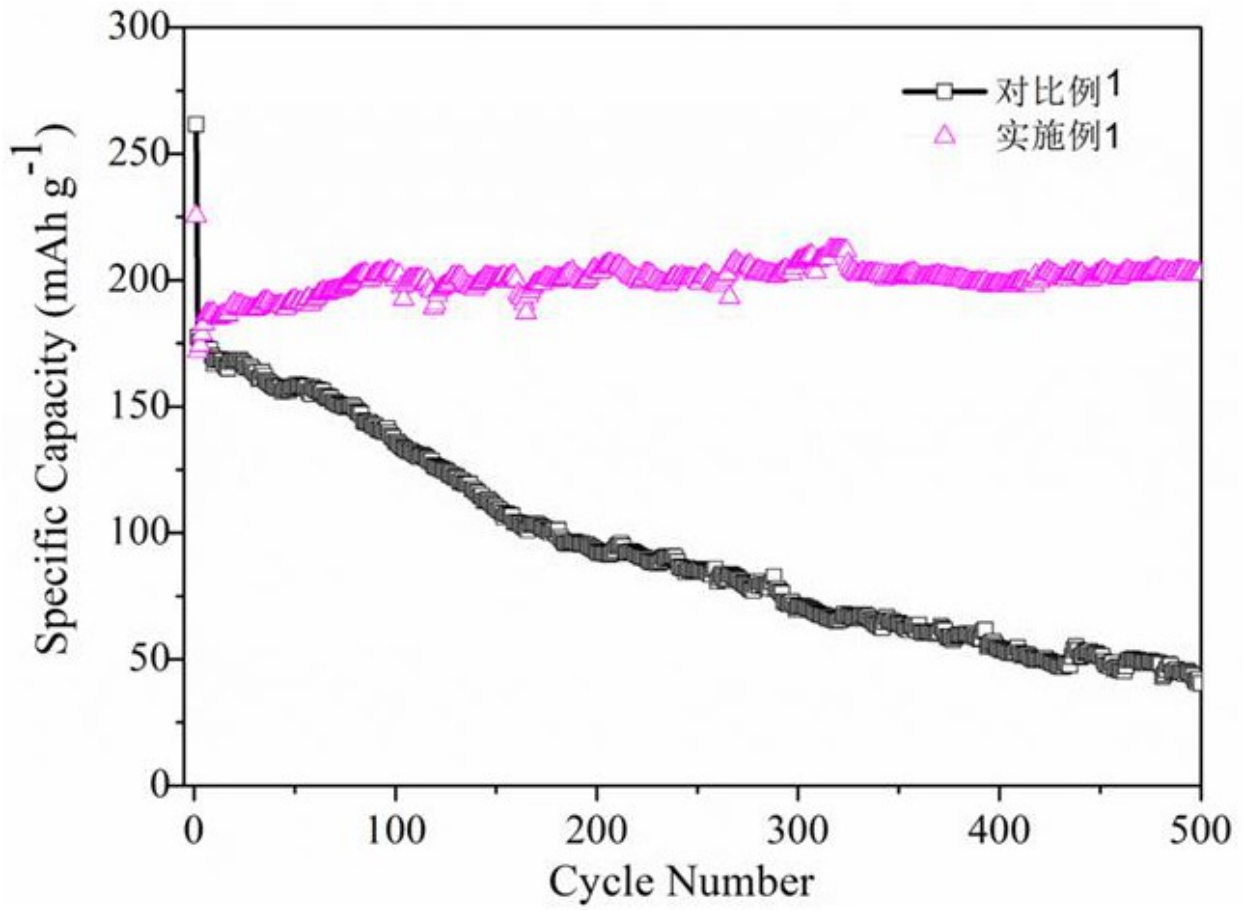


图 6

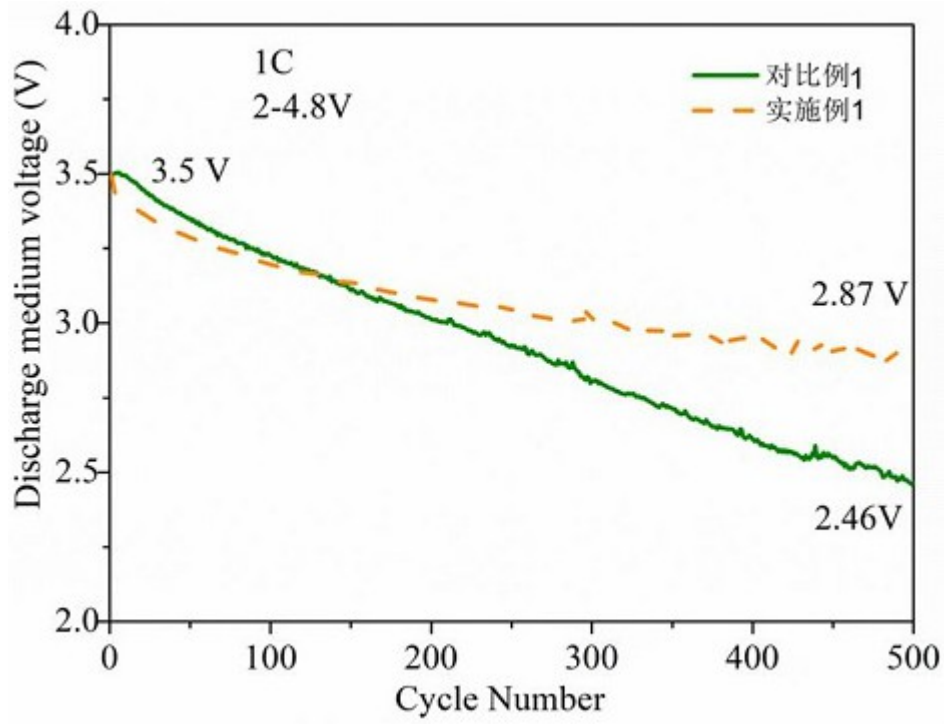


图 7

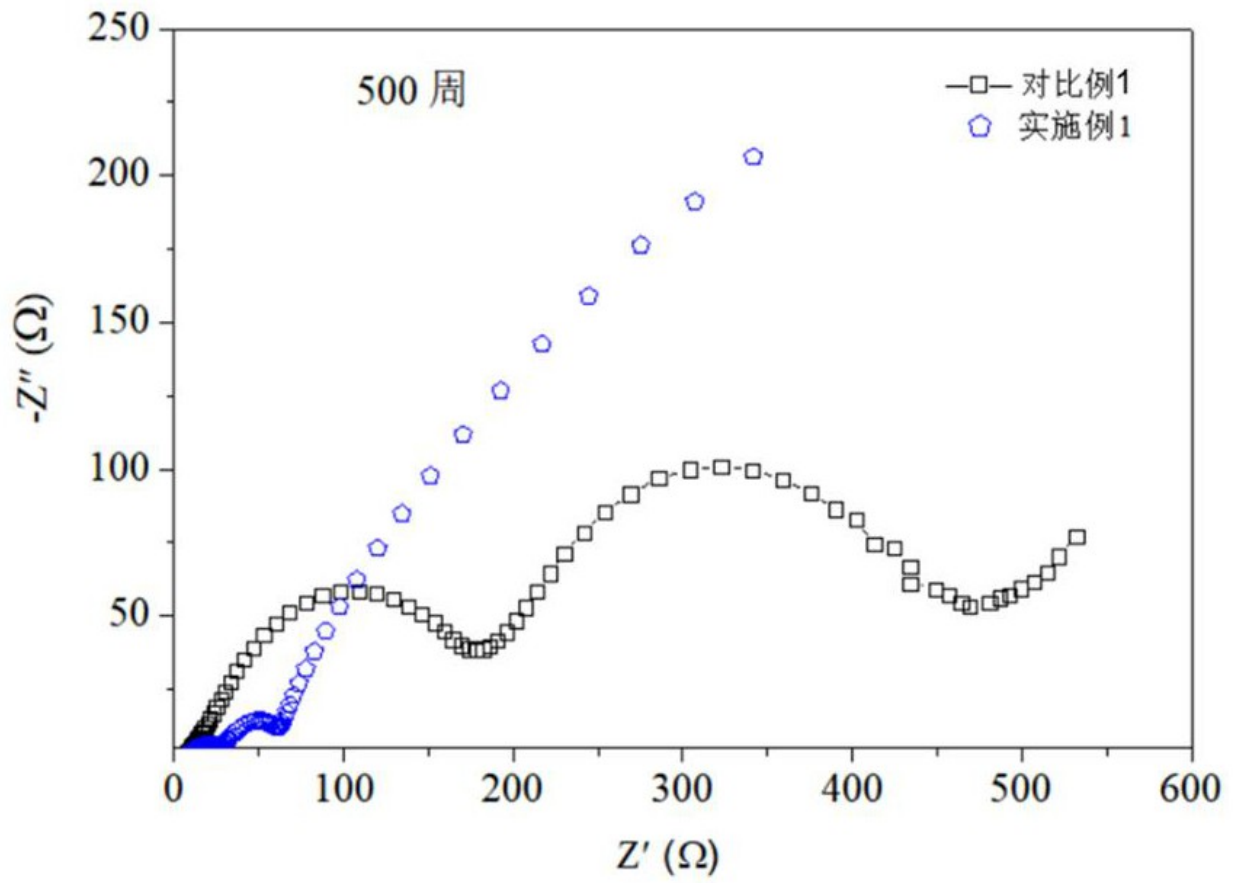


图 8