



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115286044 A

(43) 申请公布日 2022.11.04

(21) 申请号 202211230914.8

H01M 10/0525 (2010.01)

(22) 申请日 2022.10.10

(71) 申请人 星恒电源股份有限公司

地址 215000 江苏省苏州市高新区科技城
金沙江路181号

申请人 四川星恒青源新材料科技有限公司

(72) 发明人 王正伟 王永琛 李娜 朱华君
陈梦婷

(74) 专利代理机构 北京超凡宏宇专利代理事务
所(特殊普通合伙) 11463

专利代理师 郭莲梅

(51) Int. Cl.

C01G 49/00 (2006.01)

C01G 53/00 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

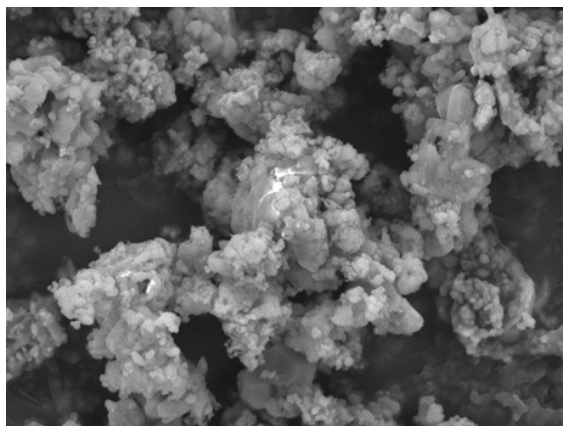
权利要求书1页 说明书8页 附图5页

(54) 发明名称

正极材料及其制备方法和电池

(57) 摘要

本申请公开了一种正极材料及其制备方法和电池,涉及电池技术领域。正极材料的制备方法,包括获取第一混合物,第一混合物包括锰源、Me源和碘源;将第一混合物进行固相烧结,获得掺杂碘的前驱体;获取第二混合物,第二混合物包括锂源或钠源中的一种以及前驱体;将第二混合物进行固相烧结,得到正极材料 $M_mMn_xMe_{1-x}O_{2-n}I_{2n}$ 。采用这种方式制得的正极材料在室温下呈现为弱磁性甚至无磁性。组装成电池使用后,正极中的碘易溶解于电解液中,与负极的死锂或死钠自发反应,能够抑制枝晶的生长。本申请提供的电池包含上述制备方法制得的正极材料,具有能量密度高、自放电小、循环寿命长的特点。



1. 一种正极材料的制备方法,其特征在于,包括:

获取第一混合物,所述第一混合物包括锰源、Me源和碘源,所述Me为铁、铜、镍、锌、钴、镁、铝、铬、钛、锆、钨、铋、碲、铟中的一种或多种;

将所述第一混合物进行固相烧结,获得掺杂碘的前驱体 $(\text{Mn}_x\text{Me}_{1-x})_y\text{O}_{a-n}\text{I}_{2n}$,其中, $0 < x, n < 1, 2 \leq y \leq 3, 3 \leq a \leq 4$;

获取第二混合物,所述第二混合物包括锂源或钠源中的一种以及所述前驱体;

将所述第二混合物进行固相烧结,得到所述正极材料 $\text{M}_m\text{Mn}_x\text{Me}_{1-x}\text{O}_{2-n}\text{I}_{2n}$,其中,M为锂或钠, $0 < m < 1.5$ 。

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,将所述第一混合物进行固相烧结的烧结温度为 $300 \sim 1200^\circ\text{C}$;将所述第二混合物进行固相烧结的烧结温度为 $350 \sim 900^\circ\text{C}$ 。

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,所述锰源包括硫酸锰、碳酸锰、醋酸锰、磷酸锰、硝酸锰、草酸锰、柠檬酸锰中的一种或多种。

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,所述锂源包括碳酸锂、氢氧化锂、磷酸锂、磷酸二氢锂、磷酸氢二锂、硝酸锂、硫酸锂、氯化锂、醋酸锂中的一种或多种。

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,所述钠源包括碳酸钠、碳酸氢钠、硫酸钠、亚硫酸钠、硝酸钠、磷酸钠、醋酸钠、氯化钠、羧甲基纤维素钠、草酸钠、柠檬酸钠、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠中的一种或多种。

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,所述碘源包括碘化亚铁、碘化钴、碘化镍、碘化亚铜、碘化钠、碘化钾、碘化铵、五氧化二碘、碘酸铁、碘化银中的一种或多种。

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,所述第一混合物和所述第二混合物还包含碳源。

8. 根据权利要求7所述的正极材料的制备方法,其特征在于,所述碳源为蔗糖、葡萄糖、果糖、柠檬酸、酚醛树脂、聚乙烯醇、聚乙二醇、淀粉、炭黑、乙炔黑、石墨、石墨烯、导电碳管、草酸、尿素、硬脂酸、聚苯胺、环糊精中的一种或多种。

9. 一种正极材料,其特征在于,由权利要求1-8中任一项所述的制备方法制得。

10. 一种电池,其特征在于,包括权利要求9所述的正极材料。

正极材料及其制备方法和电池

技术领域

[0001] 本申请涉及电池技术领域,具体而言,涉及正极材料及其制备方法和电池。

背景技术

[0002] 目前,锂离子电池已得到广泛的应用,锂离子电池的正极材料有三元、磷酸铁锂、锰酸锂、钴酸锂等,锂离子电池的负极材料通常为石墨。钠离子电池目前已具备商业可行性,其电芯生产工艺与锂电池工艺设备高度相似,部分材料如隔膜、铝箔一致,主要是正极材料变为钠离子电池正极材料,负极材料变为硬碳,负极集流体由铜箔变为铝箔,电解液变为六氟磷酸钠。但现有的锂离子电池或者钠离子电池往往具有明显磁性以及存在析出枝晶的问题。这将为电池性能带来负面影响。

[0003] 鉴于此,特提出本申请。

发明内容

[0004] 本申请的目的在于提供正极材料及其制备方法和电池。

[0005] 本申请是这样实现的:

第一方面,本申请提供一种正极材料的制备方法,包括:

获取第一混合物,第一混合物包括锰源、Me源和碘源,Me为铁、铜、镍、锌、钴、镁、铝、铬、钛、锆、镧、铈、锶中的一种或多种;

将第一混合物进行固相烧结,获得掺杂碘的前驱体 $(Mn_xMe_{1-x})_yO_{a-n}I_{2n}$,其中, $0 < x$, $n < 1$, $2 \leq y \leq 3$, $3 \leq a \leq 4$;

获取第二混合物,第二混合物包括锂源或钠源中的一种以及前驱体;

将第二混合物进行固相烧结,得到正极材料 $M_mMn_xMe_{1-x}O_{2-n}I_{2n}$,其中,M为锂或钠, $0 < m < 1.5$ 。

[0006] 在可选的实施方式中,将第一混合物进行固相烧结的烧结温度为300~1200℃;将第二混合物进行固相烧结的烧结温度为350~900℃。

[0007] 在可选的实施方式中,锰源包括硫酸锰、碳酸锰、醋酸锰、磷酸锰、硝酸锰、草酸锰、柠檬酸锰中的一种或多种。

[0008] 在可选的实施方式中,锂源包括碳酸锂、氢氧化锂、磷酸锂、磷酸二氢锂、磷酸氢二锂、硝酸锂、硫酸锂、氯化锂、醋酸锂中的一种或多种。

[0009] 在可选的实施方式中,钠源包括碳酸钠、碳酸氢钠、硫酸钠、亚硫酸钠、硝酸钠、磷酸钠、醋酸钠、氯化钠、羧甲基纤维素钠、草酸钠、柠檬酸钠、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠中的一种或多种。

[0010] 在可选的实施方式中,碘源包括碘化亚铁、碘化钴、碘化镍、碘化亚铜、碘化钠、碘化钾、碘化铵、五氧化二碘、碘酸铁、碘化银中的一种或多种。

[0011] 在可选的实施方式中,第一混合物和第二混合物还包含碳源。

[0012] 在可选的实施方式中,碳源为蔗糖、葡萄糖、果糖、柠檬酸、酚醛树脂、聚乙烯醇、聚

乙二醇、淀粉、炭黑、乙炔黑、石墨、石墨烯、导电碳管、草酸、尿素、硬脂酸、聚苯胺、环糊精中的一种或多种。

[0013] 第二方面,本申请提供一种正极材料,由前述实施方式中任一项的制备方法制得。

[0014] 第三方面,本申请提供一种电池,包括前述实施方式的正极材料。

[0015] 本申请具有以下有益效果:

本申请实施例提供的正极材料的制备方法,包括获取第一混合物,第一混合物包括锰源、Me源和碘源,Me为铁、铜、镍、锌、钴、镁、铝、铬、钛、锆、镧、铈、锶中的一种或多种;将第一混合物进行固相烧结,获得掺杂碘的前驱体 $(\text{Mn}_x\text{Me}_{1-x})_y\text{O}_{a-n}\text{I}_{2n}$,其中, $0 < x, n < 1, 2 \leq y \leq 3, 3 \leq a \leq 4$;获取第二混合物,第二混合物包括锂源或钠源中的一种以及前驱体;将第二混合物进行固相烧结,得到正极材料 $\text{M}_m\text{Mn}_x\text{Me}_{1-x}\text{O}_{2-n}\text{I}_{2n}$,其中,M为锂或钠, $0 < m < 1.5$ 。采用这种方式制得的正极材料为锰基层状材料,其振实密度高、压实密度高、比表面小,由其制作的电池具有能量密度高、自放电小、循环寿命长的特点。而且该正极材料中碘的引入,可以极大的降低正极材料的居里温度,在室温下呈现为弱磁性甚至无磁性。组装成电池使用后,正极中的碘易溶解于电解液中,与负极的死锂或死钠自发反应,能够抑制枝晶的生长。

[0016] 本申请实施例提供的电池包含上述制备方法制得的正极材料,具有能量密度高、自放电小、循环寿命长的特点,并且枝晶的生长可得到抑制。

附图说明

[0017] 为了更清楚地说明本申请实施例的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,应当理解,以下附图仅示出了本申请的某些实施例,因此不应被看作是对范围的限定,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他相关的附图。

[0018] 图1是本申请实施例1制备得到的正极材料的XRD图;

图2是本申请实施例1制备得到的正极材料的SEM图;

图3是本申请实施例1制备得到的正极材料的扣电化成曲线图;

图4是本申请实施例2制备得到的正极材料的XRD图;

图5是本申请实施例2制备得到的正极材料的SEM图;

图6是本申请实施例2制备得到的正极材料的扣电化成曲线图;

图7是本申请实施例3制备得到的正极材料的XRD图;

图8是本申请实施例3制备得到的正极材料的SEM图;

图9是本申请实施例3制备得到的正极材料的扣电化成曲线图。

具体实施方式

[0019] 钠离子电池从物料成本看,能够低于锂离子电池约20%。钠的丰度高,碳酸钠价格仅为碳酸锂的1/50,且不用铜箔,电池成本大幅下降,能量密度可比拼磷酸铁锂,循环寿命可达3000次。钠离子电池少用或者几乎不用稀有金属;可以尽可能降低其他稍微贵一点的金属,降低到一个极低含量,用一些铁铝、锰等金属,这些元素就是非常一个廉价的元素,支持可持续发展,支撑巨大的市场需求。

[0020] 钠离子电池的工作原理类似于Armand(即西班牙CIC Energigune研究所的Michel

Armand教授)等在1980年提出的摇椅式锂离子电池工作原理,也是利用 Na^+ 在正负极材料之间的可逆脱嵌而实现充放电的。充电时 Na^+ 在电势差的驱动下从正极材料的晶体结构中脱出经过电解质而进入负极材料,同时电子也经外电路流入负极与经过电解质过来的 Na^+ 结合发生氧化还原反应;而放电过程与之相反,电子从负极流入正极,将过渡金属还原到低价, Na^+ 也从负极材料中脱出经过电解质而嵌回正极材料中。但相比于锂离子(0.76\AA),钠离子的半径(1.02\AA)更大,扩散动力学更迟缓,使之在能量密度和循环特性上具有本征劣势,解决钠离子电池能量密度及循环特性是钠离子电池能走多远的关键。

[0021] 目前正在研究发展中的钠离子电池正极材料主要包括过渡金属氧化物材料、聚阴离子类材料、普鲁士蓝类材料等。层状结构过渡金属氧化物具有合适的离子通道,适合钠离子在其中扩散,电化学极化小、循环稳定性好等优点,且多以铁、锰、铜元素为主构筑电极活性材料,具有廉价、绿色、资源丰富等优点,是非常具有发展潜力正极材料,层状氧化物结构是良好的离子通道,循环性能有短板,平均成熟度相对高。过渡金属氧化物是一种嵌入或插层型化合物。在理论上具有较高的放电比容量,但循环性能较差。但通过引入活性或惰性元素进行掺杂或取代,可以改善其缺点。层状氧化物主要分为 O2、O3、P2 和 P3 型,其中“O”或“P”表示 Na^+ 在八面体或棱镜中的位置,数字表示不同氧化层的重复排列单元,目前过渡金属氧化物体系是成熟度相对高的路线。聚阴离子型材料具有开放的框架使其具有开阔的钠离子扩散通道和较高的工作电压。同时较强的共价键使得材料的热稳定性较好,以及在高电压时的抗氧化性。目前研究比较多的聚阴离子型材料主要有磷酸盐、氟磷酸盐和硫酸盐。聚阴离子型电极材料通常可以看作,一类含有一系列四面体阴离子结构单元及其衍生物的化合物,结构的稳定性以及多样性是它的一大优势,但是较低的本征电子电导率限制了这类材料的实际应用。普鲁士类材料具有较好的电化学性能,成本优势明确,通过表面改性处理之后,增加了循环寿命、活性材料的利用率,增强了电池的热稳定性和可逆比容量。晶体结构为面心立方,过渡金属离子与 CN^- 形成六配位,碱金属离子处于三维通道结构和配位孔隙中。这种大的三维多通道结构可实现碱金属离子的嵌脱。不同的过渡金属离子,会使材料结构体系发生改变,储钠性能也就有所不同。制备过程中存在配位水含量难以控制等问题,结合水会阻碍 Na^+ 的迁移,空位还会引起晶格扭曲,甚至造成 $\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Fe}$ 桥键的塌陷,从而降低材料的比容量和库仑效率,最终导致钠离子电池性能的退化。

[0022] 由于钠离子的半径(1.02\AA)大,扩散动力学更迟缓,即便使用层间距大的硬碳做负极,也存在析钠形成的钠枝晶现象。钠比锂活泼,所以抑制钠枝晶的生长,避免内短路,提高电池的安全性能值得警惕。钠离子电池能量密度低,为了提高电池的能量密度,提高材料的振实密度和压实密度成为方案之一。固相反应相比于液相法,合成的前驱体具有更高的材料振实密度和压实密度,主要得益于合成材料时更高的烧结温度;除了成本高外,液相反应合成的前驱体蓬松,所以振实密度和压实密度低。另外一个问题是,合成的前驱体锰铁氧化物是尖晶石结构的铁氧体,具有亚铁磁性,转化为顺磁性的居里温度 T_c 远高于常温,这意味着常温下该物质为强磁体。磁性前驱体锰铁氧化物合成出的层状氧化物钠离子电池材料仍然具有一定的磁性。由于电池行业在材料合成、配料涂布时都需要除磁来将磁性物质杂质去除掉,以此来减少杂质对电池的影响。如何让层状钠离子电池材料不具有磁性,成为另一个需要解决的问题。

[0023] 锂离子电池中最常见的三元正极材料镍钴锰酸锂,一般采用液相合成镍钴锰氧化

物作为前驱体,液相法成本高同时合成的材料蓬松,振实密度和压实密度低。镍、钴为磁性材料,磁性前驱体锰铁氧化物合成出的层状三元镍钴锰酸锂材料仍然具有一定的磁性。磁性及锂枝晶是层状三元镍钴锰酸锂和过渡金属氧化物钠离子正极材料的共性问题。

[0024] 为了改善现有的锂离子电池和钠离子电池正极材料存在的上述至少一个问题,本申请实施例提供一种正极材料及其制备方法,通过固相烧结以及掺入碘的方式,来改善磁性和析出枝晶的问题。本申请实施例还提供一种包含有该正极材料的电池。

[0025] 为使本申请实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0026] 本申请实例提供正极材料的制备方法包括:

步骤S1,获取第一混合物,第一混合物包括锰源、Me源和碘源,Me为铁、铜、镍、锌、钴、镁、铝、铬、钛、锆、镧、铈、铟中的一种或多种。

[0027] 在本申请实施例中,第一混合物的混合方式为固相混合。可选的,锰源包括硫酸锰、碳酸锰、醋酸锰、磷酸锰、硝酸锰、草酸锰、柠檬酸锰中的一种或多种,可含有结晶水或者不含有结晶水。可选的,碘源包括碘化亚铁、碘化钴、碘化镍、碘化亚铜、碘化钠、碘化钾、碘化铵、五氧化二碘、碘酸铁、碘化银中的一种或多种。

[0028] 步骤S2,将第一混合物进行固相烧结,获得掺杂碘的前驱体 $(\text{Mn}_x\text{Me}_{1-x})_y\text{O}_{a-n}\text{I}_{2n}$,其中, $0 < x, n < 1, 2 \leq y \leq 3, 3 \leq a \leq 4$ 。

[0029] 在本申请可选的实施例中,将第一混合物进行固相烧结的烧结温度为300~1200℃。应当理解,当化学式中Me为两种以上的元素时,其下标数字1-x为这两种以上的元素在该化学式中原子数之和。通过固相烧结得到的前驱体,振实密度和压实密度较高,这也有利于使后续制作的电池具有较高的能量密度。

[0030] 金属镍、铁、钴的居里温度分别为358℃、770℃、1150℃, Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 MnFe_2O_4 的居里温度分别为580℃、590~675℃、300℃,而 FeI_2 、 CoI_2 、 NiI_2 的奈尔温度分别为-264℃、-261℃、-198℃。

[0031] 步骤S3,获取第二混合物,第二混合物包括锂源或钠源中的一种以及前驱体。

[0032] 在本申请实施例中,将步骤S2得到的前驱体与锂源或者钠源进行固相混合,以获得第二混合物。

[0033] 可选的,锂源或者钠源可以是碳酸盐、氢氧化物、磷酸盐、草酸盐、醋酸盐、硫酸盐、硝酸盐、氯化物或其结晶水中的一种或多种。比如,锂源包括碳酸锂、氢氧化锂、磷酸锂、磷酸二氢锂、磷酸氢二锂、硝酸锂、硫酸锂、氯化锂、醋酸锂中的一种或多种;钠源包括碳酸钠、碳酸氢钠、硫酸钠、亚硫酸钠、硝酸钠、磷酸钠、醋酸钠、氯化钠、羧甲基纤维素钠、草酸钠、柠檬酸钠、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠中的一种或多种。

[0034] 步骤S4,将第二混合物进行固相烧结,得到正极材料 $\text{M}_m\text{Mn}_x\text{Me}_{1-x}\text{O}_{2-n}\text{I}_{2n}$,其中,M为锂或钠, $0 < m < 1.5$ 。

[0035] 由于在制备前驱体时引入了碘,可以极大的降低材料的居里温度,在室温下实现材料的弱磁性甚至无磁性。该正极材料应用到电池中后,正极材料中的碘易溶解于电解液中,与负极的死锂或死钠自发反应,抑制枝晶的生长。

[0036] 在可选的实施例中,第一混合物和第二混合物中可以加入一定量的碳,即第一混合物和第二混合物中包含碳源。碳源可以为蔗糖、葡萄糖、果糖、柠檬酸、酚醛树脂、聚乙烯醇、聚乙二醇、淀粉、炭黑、乙炔黑、石墨、石墨烯、导电碳管、草酸、尿素、硬脂酸、聚苯胺、环糊精中的一种或多种。类似于磷酸铁锂包覆碳,在加入碳源的情况下,得到的前驱体和正极材料为 $(\text{Mn}_x\text{Me}_{1-x})_y\text{O}_{a-n}\text{I}_{2n}/\text{C}$ 和 $\text{M}_m\text{Mn}_x\text{Me}_{1-x}\text{O}_{2-n}\text{I}_{2n}/\text{C}$, 提高前驱体的导电性,最终形成的正极材料也具有更高的导电性。

[0037] 本申请实施例提供的电池包含上述制备方法制得的正极材料。

[0038] 与现有技术中的正极材料相比,本申请实施例的制备方法制得的正极材料具有以下优势:

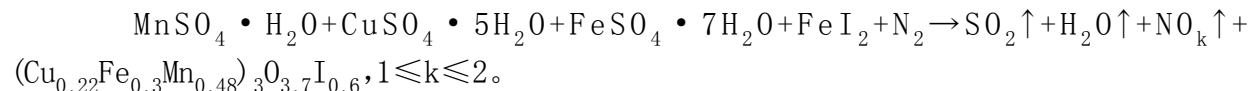
1、通过对合成工艺方法的改进,提供了一种锰基层状锂/钠离子电池正极材料的制备方法,该制备方法合成出的正极材料呈弱磁性甚至无磁性,并且振实密度高、压实密度高、比表面小,由其制备的电池,具有能量密度高、自放电小、循环寿命长的特点。

[0039] 2、本申请实施例的制备方法制得的正极材料,在应用于电池时能够抑制枝晶的生长。

[0040] 以下结合具体实施例对本申请的特征和性能作进一步的详细描述,并结合对比例对本申请实施例的效果进行论述。

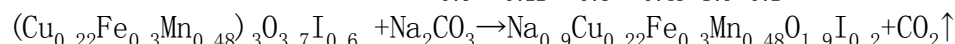
[0041] 实施例1

采用 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作为锰源,铜源和铁源共同作为 Me 源。具体的, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 作为铜源, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 作为铁源, FeI_2 作为碘源。随后进行固相混料;氮气作为反应气体,将混合均匀的料升温至 1100°C 进行高温固相烧结,获得掺杂碘的前驱体 $(\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.48})_3\text{O}_{3.7}\text{I}_{0.6}$ 。化学反应关系式为:



[0042] 获得的前驱体 $(\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.48})_3\text{O}_{3.7}\text{I}_{0.6}$ 的居里温度约为 -200°C , 而 $(\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.48})_3\text{O}_4$ 的居里温度在 300°C 以上。

[0043] 将前驱体 $(\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.48})_3\text{O}_{3.7}\text{I}_{0.6}$ 、碳酸钠(钠源)固相混合砂磨, 800°C 高温固相烧结,获得锰基层状结构的正极材料 $\text{Na}_{0.9}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.48}\text{O}_{1.9}\text{I}_{0.2}$ 。化学反应关系式为:



获得的正极材料可以作为钠离子电池的正极材料。图1是本申请实施例1中制得的正极材料的XRD(X射线衍射)图。由图1中黑色粗线可以看到,含有钠离子电池O3相层状氧化物特征峰 $\sim 16.5^\circ$ 的(003)和 $\sim 41^\circ$ 的(104)衍射峰。由 $(\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.48})_3\text{O}_{3.7}\text{I}_{0.6}$ 合成的 $\text{Na}_{0.9}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.48}\text{O}_{1.9}\text{I}_{0.2}$ 的居里温度可进一步降低,使得锰基层状钠离子电池材料 $\text{Na}_{0.9}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.48}\text{O}_{1.9}\text{I}_{0.2}$ 常温下具有无磁性。组装成电池使用后,正极中的碘易溶解于电解液中,与负极的死钠自发反应,抑制枝晶的生长。

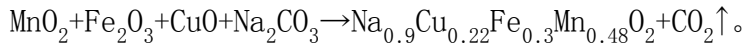
[0044] 图2是本申请实施例1制备得到的正极材料的SEM(扫描电镜)图。可以看到该正极材料为一种均一的物质,形貌较好。测试材料的粒径和振实密度, D50为 $11\mu\text{m}$, 振实密度高达 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$, 比表面积为 $0.30\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0045] 图3是本申请实施例1制备得到的正极材料的扣电化成曲线图。如图3所示,该正极材料在应用于电池时,首充 $129\text{mAh}/\text{g}$, 首放 $118\text{mAh}/\text{g}$, 首效 91.47% 。将该扣电进行1C循环测

试,循环100圈时保持率92%。

[0046] 对比例1

采用二氧化锰作为锰源,氧化铁作为铁源,氧化铜作为铜源,碳酸钠作为钠源,随后进行固相混料;将混合均匀的料升温至900℃进行高温固相烧结,获得锰基层状钠离子电池材料 $\text{Na}_{0.9}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.48}\text{O}_2$ 。化学反应关系式为:

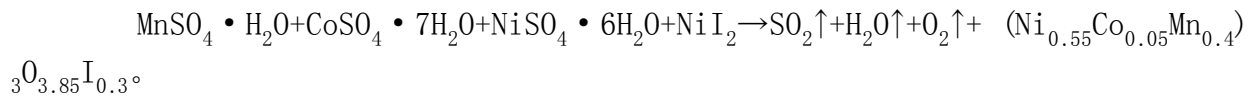


[0047] 测试该传统方法制备的 $\text{Na}_{0.9}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.48}\text{O}_2$ 材料的粒径、比表面积、振实密度,结果显示,该材料的D50为10 μm ,比表面积0.34 m^2/g ,振实密度为2.2 g/cm^3 。使用该材料组装扣电进行0.1C化成及1C循环测试,首充127 mAh/g ,首放115 mAh/g ,首效90.55%,1C循环100圈时保持率90%。

[0048] 相比于对比例1传统方法制备的 $\text{Na}_{0.9}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.48}\text{O}_2$,实施例1制备的 $\text{Na}_{0.9}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.48}\text{O}_{1.9}\text{I}_{0.2}$,粒径略大,比表面积更小,振实密度更高。更高的压实密度可以使得极片辊压密度做的高,极片薄后使得给定的电池壳内可以容纳更多的极片,最终使得电池具有更高的能量密度。同时低比表面积可以降低粘结剂的含量,使得活性物质的占比更高,进一步提高电池的能量密度;并且低比表面积使得材料与电解液的副反应更少,提高电池的首效和循环寿命。

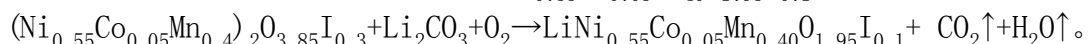
[0049] 实施例2

采用 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作为锰源,采用钴源和镍源共同作为Me源。具体的,采用 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 作为钴源, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为镍源。 NiI_2 作为碘源。随后进行固相混料,将混合均匀的料升温至1000℃进行高温固相烧结,获得掺杂碘的前驱体 $(\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.4})_3\text{O}_{3.85}\text{I}_{0.3}$ 。化学反应关系式为:



[0050] 其中,前驱体 $(\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.4})_3\text{O}_{3.85}\text{I}_{0.3}$ 的居里温度约为100℃,而 $(\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.4})_3\text{O}_4$ 的居里温度为300℃以上。

[0051] 将前驱体 $(\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.4})_3\text{O}_{3.85}\text{I}_{0.3}$ 、碳酸锂固相混合砂磨,空气气氛下,800℃高温固相烧结,获得锰基层状结构的正极材料 $\text{LiNi}_{0.55}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.40}\text{O}_{1.95}\text{I}_{0.1}$ 。化学反应关系式为:



[0052] 获得的正极材料可以作为锂离子电池的正极材料。图4是本申请实施例2制备得到的正极材料的XRD图。从图4中黑色粗线可以看出,含有锂离子电池三元层状氧化物特征峰~18.8°的(003)和~44.4°的(104)衍射峰,同时~64.5°的(018)和~64.7°的(110)两衍射峰强度尖锐且分裂明显,说明该正极材料的层状结构规整。由 $(\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.4})_3\text{O}_{3.85}\text{I}_{0.3}$ 合成的 $\text{LiNi}_{0.55}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.40}\text{O}_{1.95}\text{I}_{0.1}$ 的居里温度可进一步降低,使得正极材料 $\text{LiNi}_{0.55}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.40}\text{O}_{1.95}\text{I}_{0.1}$ 常温下具有弱磁性的特点。组装成电池使用后,正极中的碘易溶解于电解液中,与负极的死锂自发反应,抑制枝晶的生长。

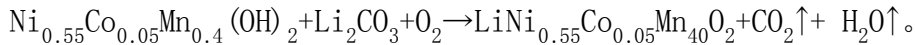
[0053] 图5是本申请实施例2制备得到的正极材料的SEM图。从图5可以看到该正极材料为一种均一的物质,形貌较好。测试材料的粒径和振实密度,D50为5.2 μm ,振实密度高达1.8 g/cm^3 ,比表面积为0.67 m^2/g 。

[0054] 图6是本申请实施例2制备得到的正极材料的扣电化成曲线图。如图6所示,该正极

材料在应用于锂离子电池时,首充196.5mAh/g,首放177mAh/g,首效90.08%。将该扣电进行1C循环测试,循环100圈时保持率94%。

[0055] 对比例2

采用 $\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.4}(\text{OH})_2$ 作为前驱体,碳酸锂作为锂源,随后进行固相混料,空气气氛下,将混合均匀的料升温至800℃进行高温固相烧结,获得锰基层状锂离子电池材料 $\text{LiNi}_{0.55}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{40}\text{O}_2$ 。化学反应关系式为:

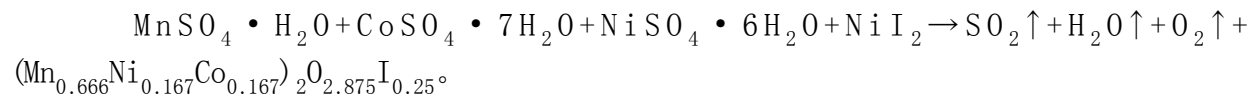


[0056] 测试该传统方法制备的 $\text{LiNi}_{0.55}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{40}\text{O}_2$ 材料的粒径、比表面积、振实密度,结果显示,材料的D50为4.8 μm ,比表面积0.80 m^2/g ,振实密度为1.77 g/cm^3 。使用该材料组装扣电进行0.1C化成及1C循环测试,首充192mAh/g,首放171mAh/g,首效89.06%,1C循环100圈时保持率91%。

[0057] 相比于对比例2传统方法制备的 $\text{LiNi}_{0.55}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{40}\text{O}_2$,实施例2制备的 $\text{LiNi}_{0.55}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{40}\text{I}_{0.1}$,粒径略大,比表面积更小,振实密度更高。更高的压实密度可以使得极片辊压密度做的高,极片薄后使得给定的电池壳内可以容纳更多的极片,最终使得电池具有更高的能量密度。同时低比表面积可以降低粘结剂的含量,使得活性物质的占比更高,进一步提高电池的能量密度;并且低比表面积使得材料与电解液的副反应更少,提高电池的首效和循环寿命。

[0058] 实施例3

采用 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作为锰源,钴源和镍源共同作为Me源。具体的, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 作为钴源, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为镍源, NiI_2 作为碘源。随后进行固相混料,得到第一混合物。将第一混合物升温至1000℃进行高温固相烧结,获得掺杂碘的前驱体 $(\text{Mn}_{0.666}\text{Ni}_{0.167}\text{Co}_{0.167})_2\text{O}_{2.875}\text{I}_{0.25}$ 。化学反应关系式为:



[0059] 获得的前驱体 $(\text{Mn}_{0.666}\text{Ni}_{0.167}\text{Co}_{0.167})_2\text{O}_{2.875}\text{I}_{0.25}$ 的居里温度约为-200℃,而 $(\text{Mn}_{0.666}\text{Ni}_{0.167}\text{Co}_{0.167})_2\text{O}_3$ 的居里温度在300℃以上。

[0060] 将 $(\text{Mn}_{0.666}\text{Ni}_{0.167}\text{Co}_{0.167})_2\text{O}_{2.875}\text{I}_{0.25}$ 、碳酸锂固相混合砂磨,空气气氛下,800℃高温固相烧结,获得富锂锰基层状的正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.534}\text{Ni}_{0.133}\text{Co}_{0.133}\text{O}_{1.95}\text{I}_{0.1}$ 。化学反应关系式为:

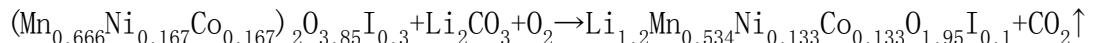


图7是本申请实施例3制备得到的正极材料的XRD图。从图7可以看到,含有锂离子电池富锂锰材料特征峰~21°衍射峰,说明该正极材料具有C2/m空间对称性的 Li_2MnO_3 结构。由 $(\text{Mn}_{0.666}\text{Ni}_{0.167}\text{Co}_{0.167})_2\text{O}_{2.875}\text{I}_{0.25}$ 合成的 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.534}\text{Ni}_{0.133}\text{Co}_{0.133}\text{O}_{1.95}\text{I}_{0.1}$ 的居里温度可进一步降低,使得正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.534}\text{Ni}_{0.133}\text{Co}_{0.133}\text{O}_{1.95}\text{I}_{0.1}$ 常温下具有无磁性。组装成电池使用后,正极中的碘易溶解于电解液中,与负极的死锂自发反应,抑制枝晶的生长。

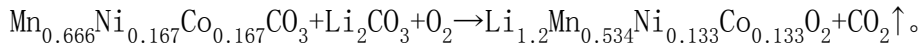
[0061] 图8是本申请实施例3制备得到的正极材料的SEM图。从图8可以看出,该正极材料为一种均一的物质,形貌较好。测试材料的粒径和振实密度,D50为9 μm ,振实密度高达2.24 g/cm^3 ,比表面积为0.3 m^2/g 。

[0062] 图9是本申请实施例3制备得到的正极材料的扣电化成曲线图。如图9所示,该正极

材料在应用于锂离子电池时,首充258mAh/g,首放235.4mAh/g,首效91.24%。将该扣电进行1C循环测试,循环100圈时保持率88%。

[0063] 对比例3

采用 $\text{Mn}_{0.666}\text{Ni}_{0.167}\text{Co}_{0.167}\text{CO}_3$ 作为前驱体,碳酸锂作为锂源,随后进行固相混料,空气气氛下,将混合均匀的料升温至800℃进行高温固相烧结,获得富锂锰基层状锂离子电池材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.534}\text{Ni}_{0.133}\text{Co}_{0.133}\text{O}_2$ 。化学反应关系式为:



[0064] 测试该传统方法制备的 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.534}\text{Ni}_{0.133}\text{Co}_{0.133}\text{O}_2$ 材料的粒径、比表面积、振实密度,结果显示,材料的D50为8 μm ,比表面积0.36 m^2/g ,振实密度为1.8 g/cm^3 。使用该材料组装扣电进行01C循环测试,首充253mAh/g,首放229mAh/g,首效90.51%,1C循环100圈时保持率86%。

[0065] 相比于对比例3传统方法制备的 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.534}\text{Ni}_{0.133}\text{Co}_{0.133}\text{O}_2$,实施例3制备的正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.534}\text{Ni}_{0.133}\text{Co}_{0.133}\text{O}_{1.95}\text{I}_{0.1}$,粒径略大,比表面积更小,振实密度更高。

[0066] 以上所述仅为本申请的优选实施例而已,并不用于限制本申请,对于本领域的技术人员来说,本申请可以有各种更改和变化。凡在本申请的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本申请的保护范围之内。

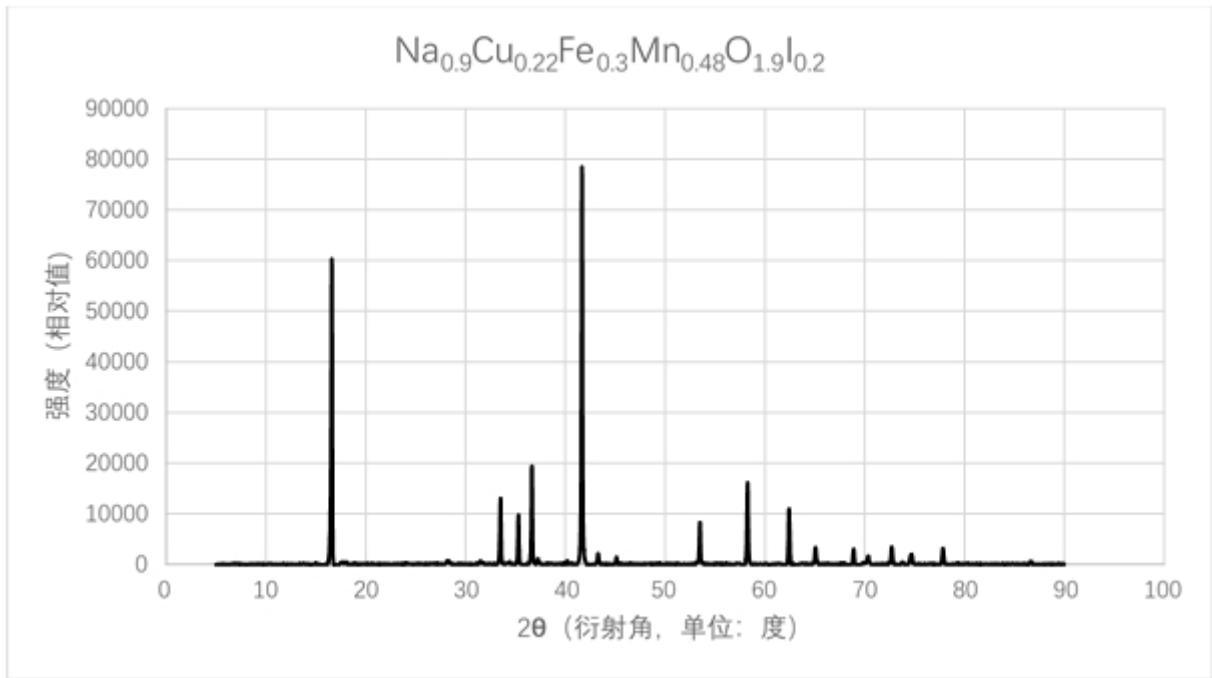


图1

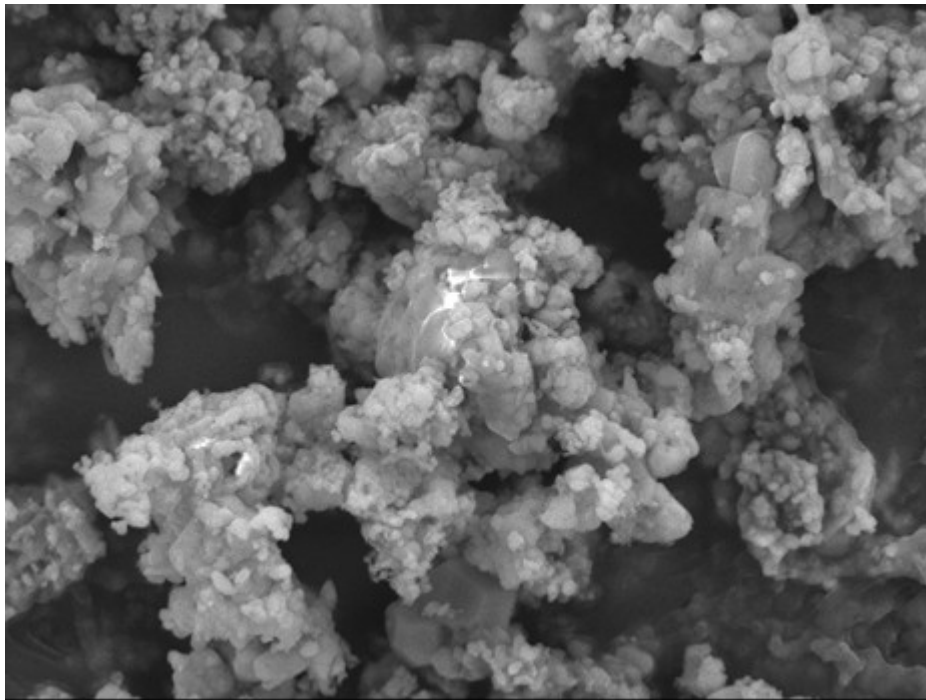


图2

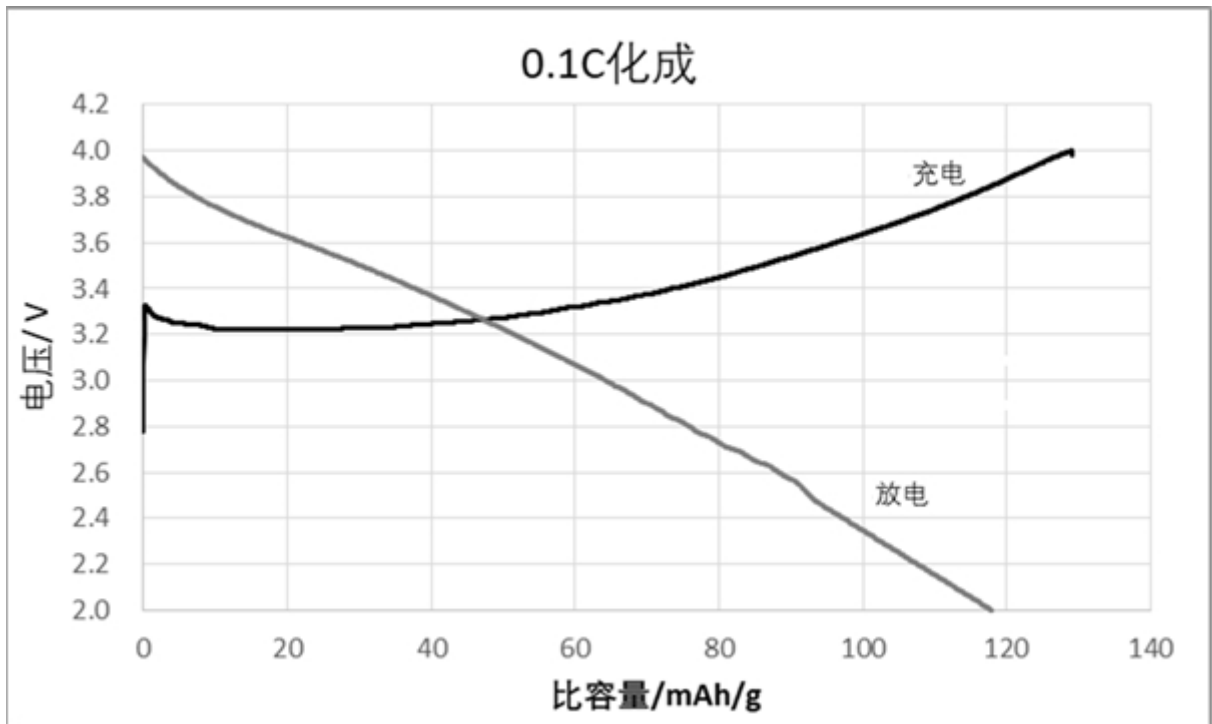


图3

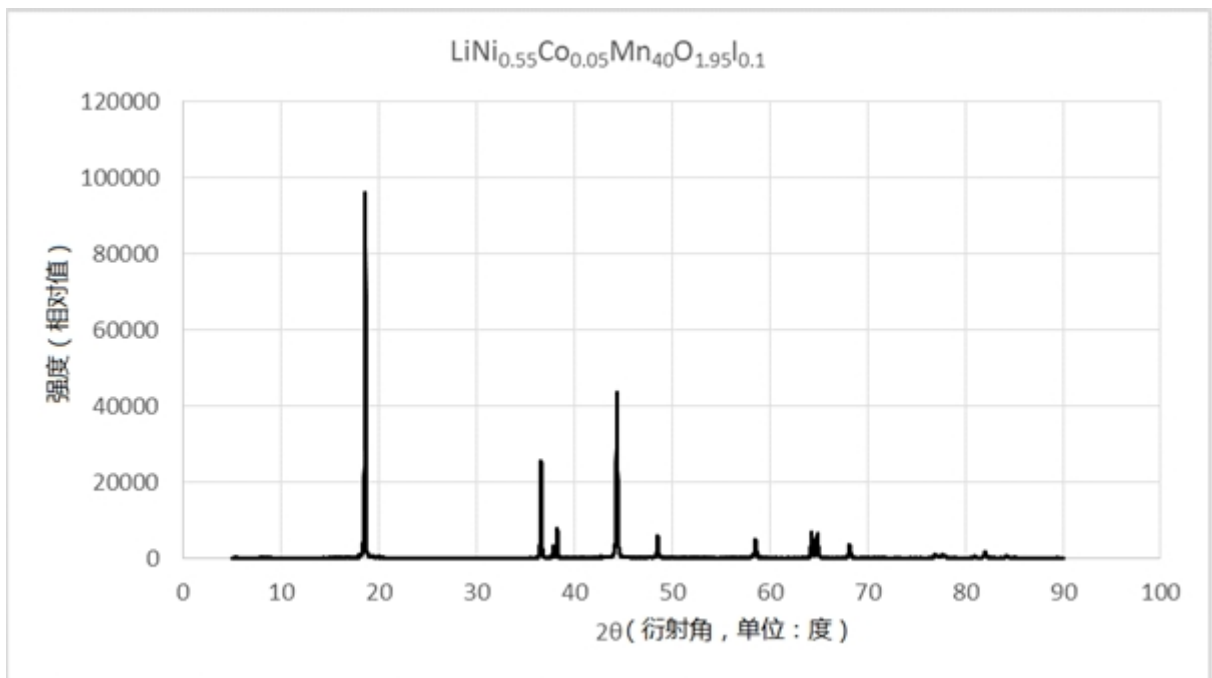


图4

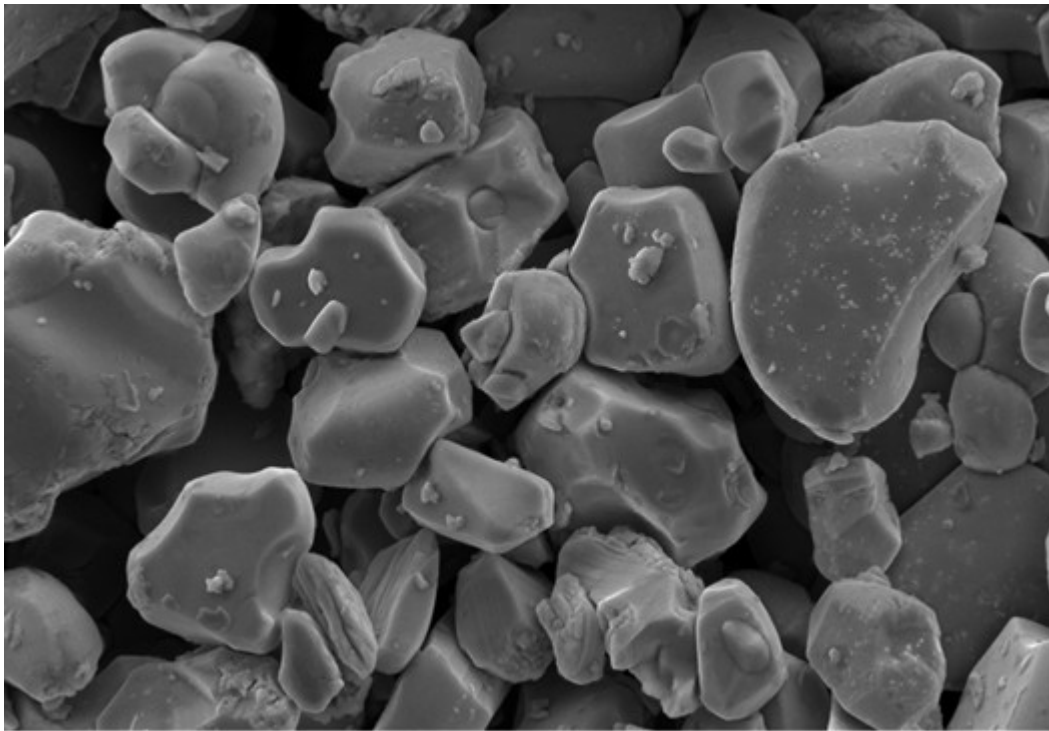


图5

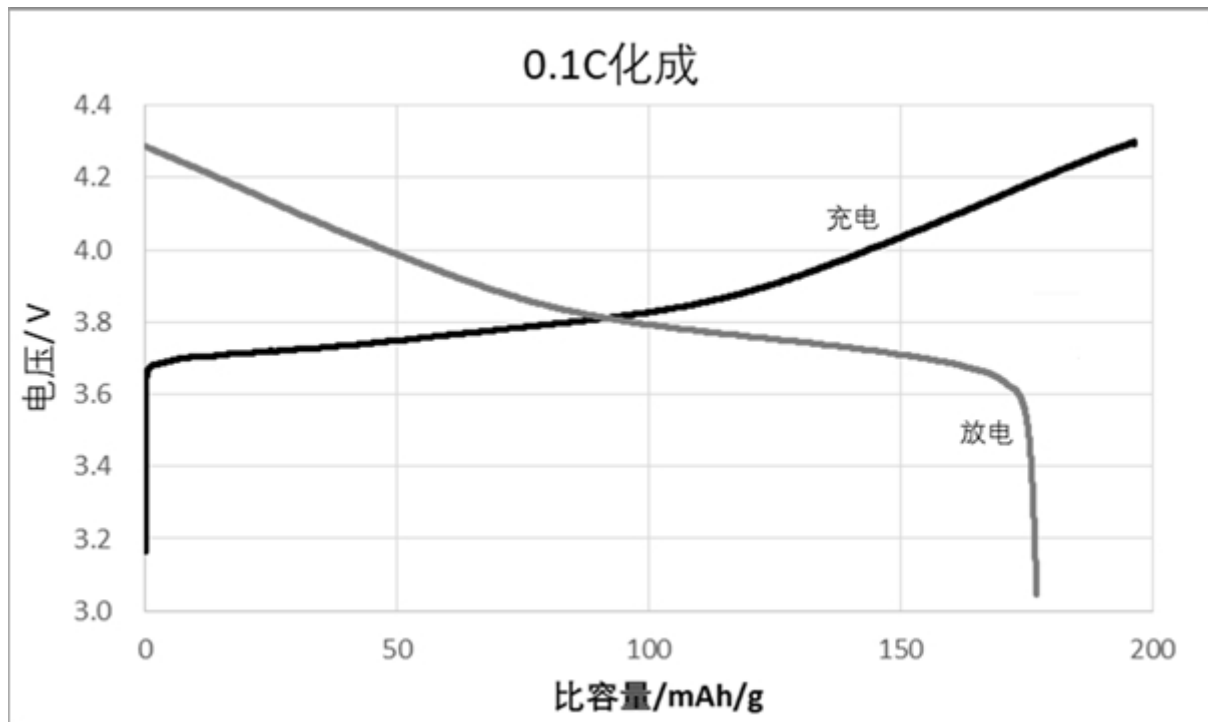


图6

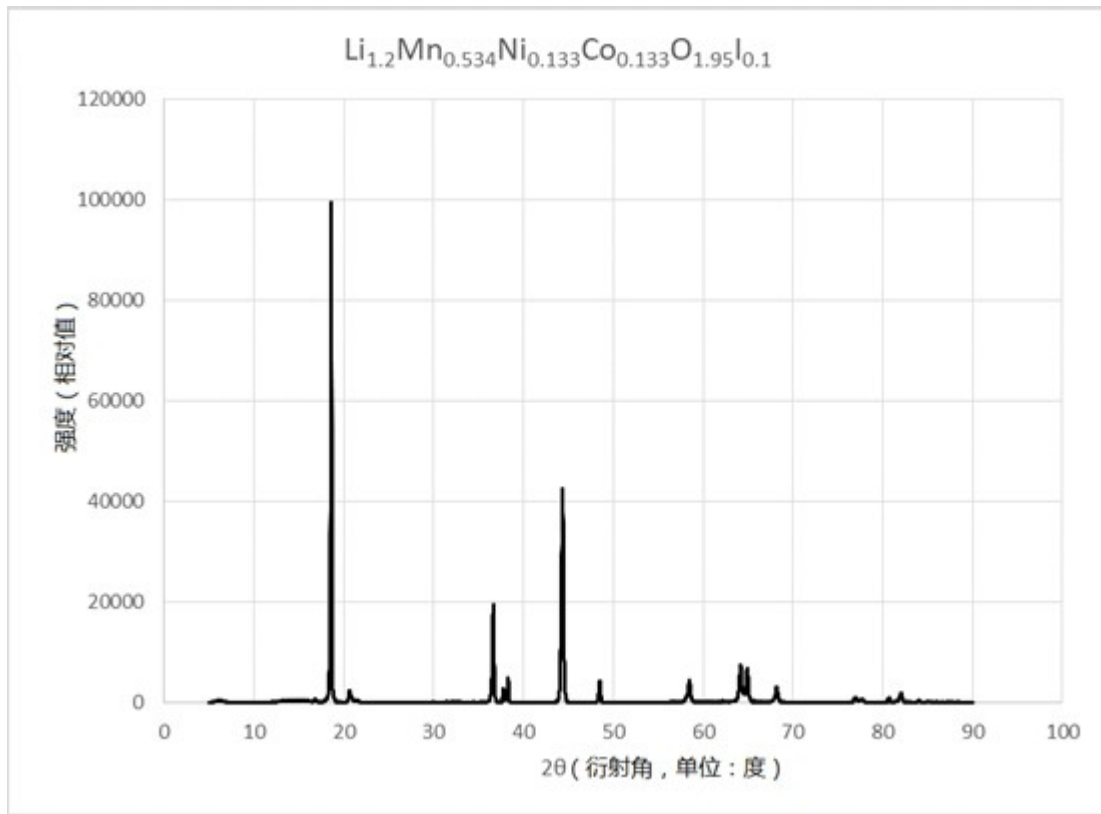


图7

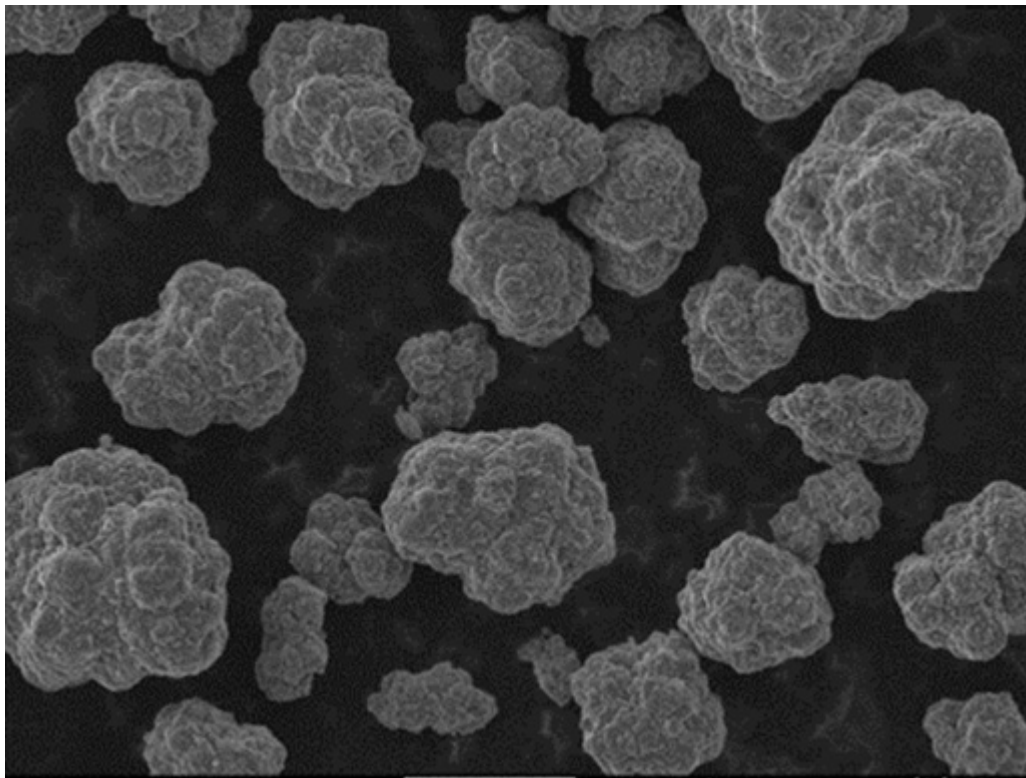


图8

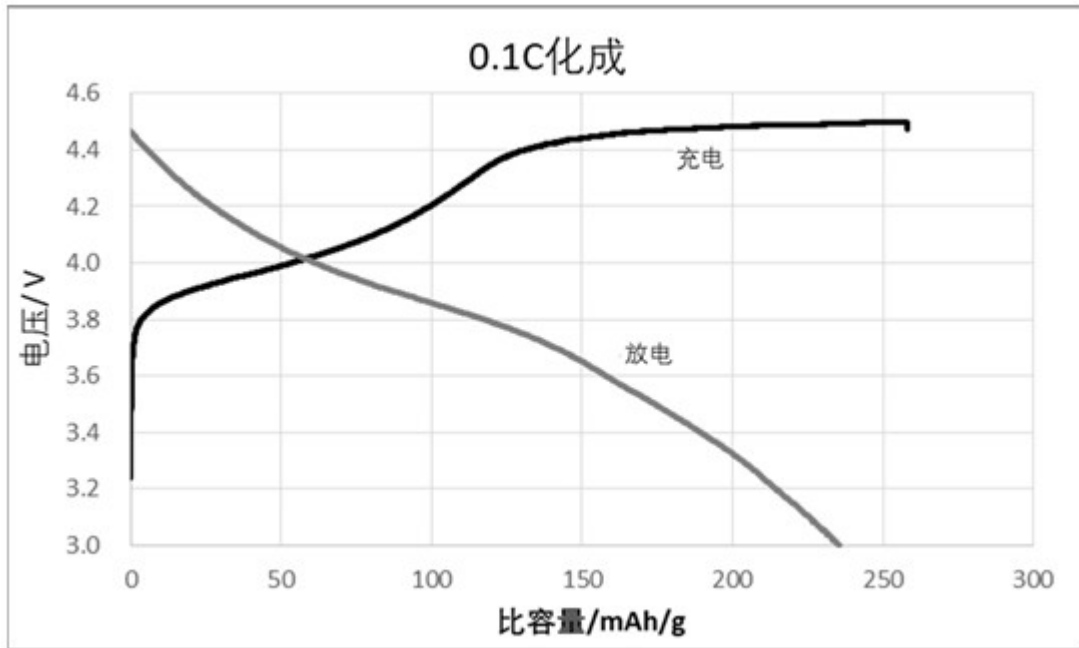


图9