



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 107240676 A

(43) 申请公布日 2017. 10. 10

(21) 申请号 201610181578. 0

H01M 10/0525(2010. 01)

(22) 申请日 2016. 03. 28

(71) 申请人 北京大学深圳研究生院

地址 518055 广东省深圳市南山区西丽深圳
大学城北大园区

(72) 发明人 邓文君 李锐 潘锋

(74) 专利代理机构 深圳鼎合诚知识产权代理有
限公司 44281

代理人 郭燕 彭家恩

(51) Int. Cl.

H01M 4/36(2006. 01)

H01M 4/505(2010. 01)

H01M 4/525(2010. 01)

H01M 4/62(2006. 01)

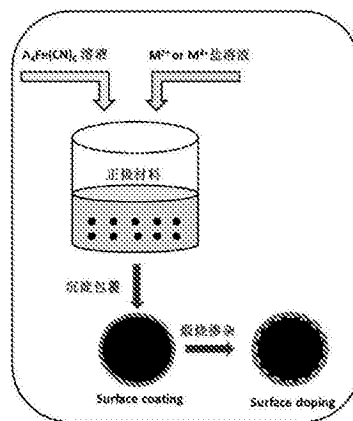
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

一种表面修饰的正极材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本申请公开了一种表面修饰的正极材料及其制备方法和应用。本申请的正极材料,由正极活性材料颗粒表面包覆纳米级普鲁士蓝类化合物而成,普鲁士蓝类化合物如式一所示,式一: $A_nM_x[Fe(CN)_6]_y$,A为碱金属、M为过渡金属,n、x和y的取值范围为0-2,且n和x不同时为0。本申请的正极材料,与现有的氧化物包覆相比,表面包覆普鲁士蓝类化合物,更不容易被HF侵蚀,能很好阻隔电解液,抑制过渡金属溶解,改善电极材料的界面性能,提高正极材料循环稳定性;并且,纳米级普鲁士蓝类化合物本身具有电化学活性,能提高正极材料容量。本申请的正极材料,制备方法简单、易调控,为制备高质量的锂离子电池奠定了基础。



1. 一种表面修饰的正极材料,其特征在于:所述正极材料由正极活性材料颗粒表面包覆纳米级的普鲁士蓝类化合物而形成,所述普鲁士蓝类化合物如式一所示,



其中,A为碱金属、M为过渡金属,n、x和y的取值范围为0-2,并且n和x不同时为0。

2. 根据权利要求1所述的正极材料,其特征在于:与正极活性材料颗粒表面直接接触的普鲁士蓝类化合物,掺杂于正极活性材料中,在包覆层和正极活性材料之间形成掺杂层。

3. 根据权利要求1所述的正极材料,其特征在于:所述普鲁士蓝类化合物的粒径为5-200nm;所述普鲁士蓝类化合物的质量为所述正极活性材料质量的0.1-20%。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的正极材料,其特征在于:所述正极活性材料为粒径0.02-5 μm 的一次颗粒,或粒径1-50 μm 的二次颗粒。

5. 根据权利要求1-3任一项所述的正极材料,其特征在于:所述正极活性材料为 $\text{Li}_{1+x'}\text{M}'_{1-x'}\text{O}_2$ 、 $\text{LiM}''_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $y'\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-y')\text{LiM}''_2\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_z\text{Y}'\text{Y}''\text{O}_4$ 中的至少一种;

$\text{Li}_{1+x'}\text{M}'_{1-x'}\text{O}_2$ 为层状结构的正极活性材料,其中, M' 为Ni、Co、Mn、Al中的一种或者多种, $0 \leq x' \leq 1/3$;

$\text{LiM}''_2\text{O}_4$ 和 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 为尖晶石结构的正极活性材料,其中, M'' 为Mn、Ti或V;

$y'\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-y')\text{LiM}''_2\text{O}_4$ 为富锂层状正极材料,其中, $0 \leq y' \leq 0.5$, M'' 为Ni、Mn或Co;

$\text{Li}_z\text{Y}'\text{Y}''\text{O}_4$ 为聚阴离子正极材料,其中, Y' 为Fe、Mn、Ni、Co或Cu, Y'' 为V、P或Si, $1 \leq z \leq 2$ 。

6. 一种采用权利要求1-5任一项所述的正极材料制备的锂离子电池。

7. 根据权利要求1-5任一项所述的正极材料的制备方法,其特征在于:包括将碱金属盐溶液 $\text{A}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和过渡金属盐溶液,缓慢滴加到正极活性材料的分散液中,碱金属盐溶液 $\text{A}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和过渡金属盐溶液反应生成纳米级的普鲁士蓝类化合物 $\text{A}_n\text{M}_x[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$,普鲁士蓝类化合物附着在正极活性材料的表面,形成包覆层;

其中,碱金属盐溶液 $\text{A}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和普鲁士蓝类化合物 $\text{A}_n\text{M}_x[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$ 中,A为碱金属,普鲁士蓝类化合物 $\text{A}_n\text{M}_x[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$ 中M为过渡金属,n、x和y的取值范围为0-2,并且n和x不同时为0。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于:还包括对包覆了普鲁士蓝类化合物的正极活性材料进行退火处理,所述退火处理的温度为200-1000 $^{\circ}\text{C}$,时间为0.5-20h。

9. 根据权利要求7或8所述的制备方法,其特征在于:所述碱金属盐溶液 $\text{A}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 为 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和/或 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 。

10. 根据权利要求7或8所述的制备方法,其特征在于:所述过渡金属盐溶液为 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 FeCl_3 、 FeCl_2 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 、 FeSO_4 、 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 CoCl_2 、 CoSO_4 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 NiCl_2 、 NiSO_4 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 MnSO_4 、 MnCl_2 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 CuCl_2 、 CuSO_4 、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 ZnCl_2 、 ZnSO_4 和 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 中的至少一种;优选的,过渡金属盐溶液为 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 和 FeCl_3 中的至少一种。

一种表面修饰的正极材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本申请涉及锂离子电池正极材料领域,特别是涉及一种表面修饰的正极材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 锂离子电池是性能卓越的新一代绿色储能装置,近些年来得到了迅猛发展,然而随着科技的进步,人们生活水平的改善,对这种储能装置提出了更高的要求。在锂离子电池的组成中,正极材料占据着最为重要的地位,正极材料性能的优劣将直接决定最终的锂离子电池产品的性能指标。

[0003] 目前应用在锂离子电池的正极材料中,最具应用前景的主要是镍钴锰三元材料(化学式 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$,其中M为Ni、Co、Mn)、磷酸铁锂(化学式 LiFePO_4)、高电压型钴酸锂(化学式 LiCoO_2),以及改性锰酸锂(化学式 LiMn_2O_4)。但是这些材料都存在相应的问题,限制其发展;例如,三元材料结构热稳定性差,钴酸锂和锰酸锂高温性能不好;磷酸铁锂容量低、一致性较难控制等。针对不同正极材料的自身性质及其存在的缺点,人们进行了大量的探索来改善其性能。研究表明,正极材料的表面化学性质很大程度上决定着正极材料的性能发挥,适当的对正极材料表面进行修饰能有效改善其结构的稳定性和电解液的相容性,从而提高材料的循环稳定性、高温性能、和倍率等性能。

[0004] 因此,目前很多文献报道都采用了氧化物对正极材料进行表面包覆,如氧化锌、氧化铝、氧化镁、氧化钛等。虽然这些方法在一定程度上都能改善正极材料的循环性能,但是这些氧化物大都无活性、导电性差,以至于牺牲了正极材料的部分容量和倍率性能;并且,长期循环氧化物层也易被电解液中的HF侵蚀。

发明内容

[0005] 本申请的目的是提供一种新的表面修饰的正极材料及其制备方法和应用。

[0006] 本申请采用了以下技术方案:

[0007] 本申请的一方面公开了一种表面修饰的正极材料,本申请的正极材料由正极活性材料颗粒表面包覆至少一层纳米级的普鲁士蓝类化合物而形成,其中,普鲁士蓝类化合物为式一所示化学式,

[0008] 式一: $\text{A}_n\text{M}_x[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$

[0009] 其中,A为碱金属、M为过渡金属,n、x和y的取值范围为0-2,并且n和x不同时为0。

[0010] 需要说明的是,本申请的关键在于在正极活性材料的颗粒表面包覆至少一层纳米级的普鲁士蓝类化合物,与现有的氧化物包覆相比,普鲁士蓝类化合物包覆更不容易被HF侵蚀,能很好的阻隔材料表面和电解液接触,有效抑制过渡金属的溶解,改善电极材料的界面性能,从而提高正极材料的循环稳定性。并且,纳米普鲁士蓝类化合物 $\text{A}_n\text{M}_x[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$ 本身具有电化学活性,能提高正极材料的容量。

[0011] 还需要说明的是,本申请的优选实现方式中,A碱金属优选为钠和/或钾,M过渡金

属优选为铁、亚铁、钴、镍、锰、铜和锌中的至少一种。本申请的普鲁士蓝类化合物包括但不限于几种常见的化合物,如 $K_2NiFe(CN)_6$ 、 $NaFe_2(CN)_6$ 、 $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ 、 $Na_2CuFe(CN)_6$ 等。

[0012] 优选的,本申请的正极材料中,与正极活性材料颗粒表面直接接触的普鲁士蓝类化合物,掺杂于正极活性材料中,在包覆层和正极活性材料之间形成掺杂层。

[0013] 需要说明的是,本申请不仅在正极活性材料的颗粒表面包覆普鲁士蓝类化合物,表面的包覆层可以有效阻止电解液和活性材料直接接触,降低正极材料中金属元素的溶解,如 $Li_2Mn_2O_4$ 材料中 Mn^{2+} 的溶出,三元材料中Mn、Ni元素的溶解等;而且通过特殊的方法,如高温热处理,可以将包覆层材料中的元素掺杂到正极活性材料表面,甚至是体相中,利用元素掺杂,可以调节活性材料中元素的价态组成以及材料的结构,从而进一步优化活性材料的电化学性能,例如 $Li_2Mn_2O_4$ 材料中进行适当的阳离子掺杂可以改善Jahn-Teller效应,提高循环稳定性,三元材料中掺杂适当的阳离子也能调节其在容量和结构的稳定性。

[0014] 优选的,普鲁士蓝类化合物的粒径为5-200nm;普鲁士蓝类化合物的质量为所述正极活性材料质量的0.1-20%。

[0015] 优选的,正极活性材料为粒径0.02-5 μm 的一次颗粒,或粒径1-50 μm 的二次颗粒。

[0016] 需要说明的是,本申请的普鲁士蓝类化合物包覆,可以是对正极活性材料的一次颗粒进行包覆,也可以是对正极活性材料的二次颗粒进行包覆。

[0017] 优选的,正极活性材料为 $Li_{1-x}M'_{1-x}O_2$ 、 LiM''_2O_4 、 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 、 $y'Li_2MnO_3 \cdot (1-y')LiM''O_2$ 和 $Li_zY'Y''O_4$ 中的至少一种;

[0018] $Li_{1-x}M'_{1-x}O_2$ 为层状结构的正极活性材料,其中, M' 为Ni、Co、Mn、Al中的一种或者多种, $0 \leq x' \leq 1/3$;

[0019] LiM''_2O_4 和 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 为尖晶石结构的正极活性材料,其中, M'' 为Mn、Ti或V;

[0020] $y'Li_2MnO_3 \cdot (1-y')LiM''O_2$ 为富锂层状正极材料,其中, $0 \leq y' \leq 0.5$, M'' 为Ni、Mn或Co;

[0021] $Li_zY'Y''O_4$ 为聚阴离子正极材料,其中, Y' 为Fe、Mn、Ni、Co或Cu, Y'' 为V、P或Si, $1 \leq z \leq 2$ 。

[0022] 需要说明的是,本申请的普鲁士蓝类化合物包覆,适用于现有的各种需要进行表面包覆修饰的正极活性材料,包括但不限于以上几种。

[0023] 本申请的另一面公开了一种采用本申请的正极材料制备的锂离子电池。

[0024] 可以理解,本申请的正极材料具有良好的界面性能和循环稳定性能,因此,用于锂离子电池可以提高锂离子电池的循环稳定性,并且本申请包覆了普鲁士蓝类化合物的正极活性材料能提高正极材料的容量,为制备更高容量的锂离子电池奠定了基础。

[0025] 本申请的另一面公开了本申请的正极材料的制备方法,包括将碱金属盐溶液 $A_4Fe(CN)_6$ 和过渡金属盐溶液,缓慢滴加到正极活性材料的分散液中,碱金属盐溶液 $A_4Fe(CN)_6$ 和过渡金属盐溶液反应生成纳米级的普鲁士蓝类化合物 $A_nM_x[Fe(CN)_6]_y$,普鲁士蓝类化合物附着在正极活性材料的表面,形成包覆层;

[0026] 其中,碱金属盐溶液 $A_4Fe(CN)_6$ 和普鲁士蓝类化合物 $A_nM_x[Fe(CN)_6]_y$ 中,A为碱金属,普鲁士蓝类化合物 $A_nM_x[Fe(CN)_6]_y$ 中M为过渡金属,n、x和y的取值范围为0-2,并且n和x不同时为0。

[0027] 需要说明的是,本申请通过化学反应生成沉淀的方式,让普鲁士蓝类化合物沉积

在正极活性材料的颗粒表面；其中，包覆层的厚度可以通过反应时间和各反应液的浓度来调整，可以理解，反应时间越长，包覆层越厚；各反应液的浓度越大，特别是碱金属盐溶液 $A_4Fe(CN)_6$ 和过渡金属盐溶液的浓度越大，单位时间内反应生成的普鲁士蓝类化合物沉淀就越多；具体的反应时间和各反应液的浓度根据生产所需的包覆层的厚度进行调整，在此不做具体限定。但是，其中反应液的浓度直接影响沉淀的生成速度，为了使普鲁士蓝类化合物能够更加均匀的生成、并均匀的沉积在正极活性材料的表面，本申请的优选实现方式中，对碱金属盐溶液 $A_4Fe(CN)_6$ 和过渡金属盐溶液的浓度进行了特别限定，优选的，碱金属盐溶液 $A_4Fe(CN)_6$ 的浓度为0.001-5mol/L，过渡金属盐溶液的浓度为0.001~5mol/L。

[0028] 还需要说明的是，缓慢滴加碱金属盐溶液 $A_4Fe(CN)_6$ 和过渡金属盐溶液，是为了方便生成的沉淀能够有充分的时间沉积到正极活性材料表面，以保障包覆层的均匀性；在实际生产中，一边缓慢滴加碱金属盐溶液 $A_4Fe(CN)_6$ 和过渡金属盐溶液，一边搅拌，使其充分接触反应，也使生成的沉淀均匀分散沉积，并且，为了提高反应效果，整个反应包括正极活性材料的分散液都是置于50℃水浴槽中的。至于碱金属盐溶液 $A_4Fe(CN)_6$ 和过渡金属盐溶液的加入顺序，本申请优选的实现方式中，两者是同时滴加到正极活性材料分散液中的，当然，也可以事先将其中一种加入到正极活性材料分散液中，分散均匀，然后再缓慢滴加另外一种，在此不做具体限定。

[0029] 优选的，本申请的制备方法中，还包括对包覆了普鲁士蓝类化合物的正极活性材料进行退火处理，退火处理的温度为200-1000℃，时间为0.5-20h。

[0030] 更优选的，退火温度为500-1000℃。

[0031] 需要说明的是，本申请通过退火处理，使得普鲁士蓝类化合物的过渡金属掺杂到正极活性材料中，提高了正极活性材料的性能，不同的正极活性材料，可以选择使用含有其需要掺杂的元素的过渡金属盐溶液，与碱金属盐溶液反应。可以理解，退火处理的目的是使普鲁士蓝类化合物中的元素掺杂到正极活性材料中，因此，根据不同的普鲁士蓝类化合物，以及不同的正极活性材料，只要退火处理的温度能够激活普鲁士蓝类化合物中的金属元素，使之掺杂到正极活性材料的结构中即可，在此不做具体限定。至于退火处理的时间，可以理解，在温度确定的情况下，时间越长，元素掺杂越多，具体的，可以根据不同的生产或使用需求而定，在此不做具体限定。

[0032] 优选的，碱金属盐溶液 $A_4Fe(CN)_6$ 为 $Na_4Fe(CN)_6$ 和/或 $K_4Fe(CN)_6$ 。

[0033] 优选的，过渡金属盐溶液为 $Fe(NO_3)_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $FeCl_2$ 、 $Fe(NO_3)_2$ 、 $FeSO_4$ 、 $Fe(CH_3COO)_2$ 、 $Co(NO_3)_2$ 、 $CoCl_2$ 、 $CoSO_4$ 、 $Co(CH_3COO)_2$ 、 $Ni(NO_3)_2$ 、 $NiCl_2$ 、 $NiSO_4$ 、 $Ni(CH_3COO)_2$ 、 $Mn(NO_3)_2$ 、 $MnSO_4$ 、 $MnCl_2$ 、 $Mn(CH_3COO)_2$ 、 $Cu(NO_3)_2$ 、 $CuCl_2$ 、 $CuSO_4$ 、 $Cu(CH_3COO)_2$ 、 $Zn(NO_3)_2$ 、 $ZnCl_2$ 、 $ZnSO_4$ 和 $Zn(CH_3COO)_2$ 中的至少一种；优选的，过渡金属盐溶液为 $Ni(NO_3)_2$ 、 $Cu(NO_3)_2$ 、 $Co(NO_3)_2$ 和 $FeCl_3$ 中的至少一种。

[0034] 需要说明的是，如前面提到的，不同的正极活性材料，需要掺杂不同的过渡金属元素，过渡金属元素的掺杂，可以是单一的过渡金属元素，也可以是多个过渡金属元素，因此，参与沉淀反应的过渡金属盐溶液也相应的是单独的一种或多种，以满足不同的正极活性材料的元素掺杂需求，在此不做具体限定。

[0035] 本申请的有益效果在于：

[0036] 本申请的正极材料，在正极活性材料的颗粒表面包覆普鲁士蓝类化合物，与现有

的氧化物包覆相比,普鲁士蓝类化合物包覆的正极材料,更不容易被HF所侵蚀,能很好的阻隔电解液,抑制过渡金属溶解,改善电极材料的界面性能,从而提高正极材料的循环稳定性;并且,纳米级的普鲁士蓝类化合物本身具有电化学活性,能提高正极材料的容量。本申请的正极材料,制备方法简单、易调控,为制备高质量的锂离子电池奠定了基础。

附图说明

[0037] 图1是本申请实施例中普鲁士蓝类化合物包覆正极活性材料的制备过程示意图;

[0038] 图2是本申请实施例中 LiMn_2O_4 正极活性材料包覆普鲁士蓝类化合物前和包覆后的扫描电镜图;

[0039] 图3是本申请实施例中,包覆普鲁士蓝类化合物的 LiMn_2O_4 正极活性材料的放电比容量和循环次数曲线图,其中,方形点曲线是作为对比的未包覆的 LiMn_2O_4 的放电比容量和循环次数曲线,圆形点曲线是直接普鲁士蓝类化合物包覆 LiMn_2O_4 但没有进行退火处理的正极材料的放电比容量和循环次数曲线,三角形点曲线是包覆普鲁士蓝类化合物的 LiMn_2O_4 进行退火处理后的正极材料的放电比容量和循环次数曲线;

[0040] 图4是本申请实施例中,包覆普鲁士蓝类化合物的 $\text{Li}(\text{NiCoMn})_{1/3}\text{O}_2$ 正极活性材料的放电比容量和循环次数曲线图,其中,曲线1是包覆普鲁士蓝类化合物的 $\text{Li}(\text{NiCoMn})_{1/3}\text{O}_2$ 进行退火处理后的正极材料的放电比容量和循环次数曲线,曲线2是作为对比的未包覆的 $\text{Li}(\text{NiCoMn})_{1/3}\text{O}_2$ 的放电比容量和循环次数曲线。

具体实施方式

[0041] 现有技术中已经有很多纳米粒子包覆正极活性材料的研究和报道,但是,尚未有普鲁士蓝类化合物纳米粒子包覆正极活性材料的相关研究和制备方法。特别是本申请的一种实现方式中,将普鲁士蓝类化合物中的过渡金属元素,以原子形式掺杂到正极活性材料中,使得包覆层与正极活性材料更有效的融合在一起,提高了包覆正极材料的整体性能,为锂离子电池提供了一种新的循环稳定性强和容量高的正极材料。

[0042] 下面通过具体实施例对本申请作进一步详细说明。以下实施例仅对本申请进行进一步说明,不应理解为对本申请的限制。

[0043] 实施例一

[0044] 本例的正极材料以普鲁士蓝类化合物 $\text{K}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$ 对 LiMn_2O_4 进行包覆而成,其制备方法如图1所示,包括分别配置碱金属盐溶液和过渡金属盐溶液,然后将两者同时缓慢滴加到正极活性材料的分散液中,获得普鲁士蓝类化合物物理包覆的正极活性材料,然后再进行退火处理,获得元素掺杂的正极材料。

[0045] 详细制备方法如下:

[0046] 称取0.1689g $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和0.1163g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,分别溶入50ml的去离子水中,配成溶液。另将 LiMn_2O_4 粉末5g和分散剂0.2g配置成质量分数10%的正极活性材料分散液,将正极活性材料分散液置于50℃的水浴槽中,不断搅拌的同时,将配好的 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液同时缓慢的滴加到 LiMn_2O_4 的分散液中,加入完毕后,在搅拌下继续反应1h,将产物过滤洗涤干燥,即得到本例的表面物理包覆纳米级普鲁士蓝类化合物的 LiMn_2O_4 。经ICP检测普鲁士蓝类化合物的包覆量为 LiMn_2O_4 质量的1.5%。将表面物理包覆纳米级普鲁士蓝

类化合物的 LiMn_2O_4 在 800°C 下,空气氛中进行退火处理3h,即获得本例的正极材料,该正极材料除了表面包覆普鲁士蓝类化合物以外,在 LiMn_2O_4 粉末的表面还掺杂了Ni、 Fe^{3+} 、K元素。

[0047] 采用电镜扫描对正极材料进行观察,本例分别比较观察了包覆前的 LiMn_2O_4 正极活性材料、包覆后但没有进行退火处理的 LiMn_2O_4 ,以及包覆并进行退火处理后的 LiMn_2O_4 。电镜扫描结果如图2所示,从SEM图中可以清楚看到包覆后没有退火处理的锰酸锂材料,其颗粒表面相比包覆前的表面有明显区别,包覆后的材料表面变的粗糙,有许多纳米颗粒附着在活性材料上,且分布均匀,说明包覆效果良好。经过对其退火处理后,包覆层从电镜图上已经消失,锰酸锂颗粒表面又变回和包覆前一样光滑,说明包覆的 $\text{K}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$ 已经分解,金属元素已经掺杂进入到锰酸锂中。

[0048] 需要说明的是,本例中,根据对搅拌速度和反应速度的调控,退火处理前,正极活性材料表面包覆的普鲁士蓝类化合物的粒径在5-200nm之间,搅拌速度越慢,反应越快,包覆在正极活性材料表面的普鲁士蓝类化合物颗粒越大,反之则颗粒越小。此外,为了达到不同的改善效果,本例对最终包覆普鲁士蓝类化合物的质量进行了研究,结果显示,普鲁士蓝类化合物包覆量为正极活性材料质量的0.1-20%为佳,包覆量的多少,与 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的添加量直接相关。

[0049] 实施例二

[0050] 本例的正极材料以普鲁士蓝类化合物 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 对 $\text{Li}(\text{NiCoMn})_{1/3}\text{O}_2$ 进行包覆而成,详细制备方法如下:

[0051] 称取0.1267g $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$,溶于50ml的去离子水中,配成溶液。另将3g $\text{Li}(\text{NiCoMn})_{1/3}\text{O}_2$ 粉末、0.0649g FeCl_3 和0.5g分散剂加入100ml去离子水中配置成含有正极材料的混合分散液,将混合分散液置于 50°C 水浴槽中,不断搅拌的同时,将配好的 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液缓慢的加入到混合分散液中,加入完毕后,继续反应1h,将产物过滤洗涤干燥,即得到本例的表面物理包覆纳米级普鲁士蓝类化合物的 $\text{Li}(\text{NiCoMn})_{1/3}\text{O}_2$ 。经ICP检测普鲁士蓝类化合物的包覆量为 $\text{Li}(\text{NiCoMn})_{1/3}\text{O}_2$ 质量的2%。将本例制备的表面物理包覆纳米级普鲁士蓝类化合物的 $\text{Li}(\text{NiCoMn})_{1/3}\text{O}_2$ 在 800°C 下,空气氛中进行退火处理5h,即获得本例的正极材料,该正极材料除了表面包覆普鲁士蓝类化合物以外,在 $\text{Li}(\text{NiCoMn})_{1/3}\text{O}_2$ 粉末的表面还掺杂了 Fe^{3+} 元素。

[0052] 实施例三

[0053] 本例以实施例一为基础,分别配置碱金属盐溶液和过渡金属溶液,然后同时将两者缓慢滴加到正极活性材料分散液中。本例的制备方法与实施例一相同,只是具体的金属盐溶液、过渡金属溶液,和具体被包覆的正极活性材料有所不同,同时,具体的退火处理温度和时间也有所不同,其它条件和各组分用量均与实施例一相同。本例各试验所采用的材料和退火处理如表1所示。

[0054] 表1 试验材料和退火处理

[0055]

	碱金属溶液	过渡金属溶液	正极活性材料	退火温度	退火时间
试验1	$\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	800°C	2h
试验2	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Li}(\text{NiCoMn})_{1/3}\text{O}_2$	750°C	4h
试验3	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	LiCuVO_4	600°C	8h
试验4	$\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	LiCoO_2	200°C	5h

试验5	$\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Li}(\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.26})\text{O}_2$	900°C	2h
-----	-------------------------------------	----------------------------	--	-------	----

[0056] 电化学性能测试

[0057] 对实施例1-3所制备的正极材料进行电化学性能测试,具体测试方法包括:将正极材料、乙炔黑和PVDF按质量比80:10:10的比例混合,并分散在NMP中,搅拌均匀制成浆料,将制备的浆料涂覆在铝箔上,制成电极,并组装成电池进行测试,充放电电压为3.0-4.3V,充放电倍率为1C。

[0058] 本试验测试了实施例1中,包覆前的 LiMn_2O_4 正极活性材料、包覆后未进行退火处理的 LiMn_2O_4 正极活性材料,以及包覆后退火处理后的 LiMn_2O_4 正极活性材料;未进行退火处理,即纳米级的普鲁士蓝类化合物对 LiMn_2O_4 是简单的物理包覆;退火处理后,即掺杂了Ni、Fe、K元素的 LiMn_2O_4 粉末。测试结果如图3所示,图中,由上至下的曲线依序为包覆后退火处理的正极材料(即三角形点曲线)、包覆后未进行退火处理的正极材料(即圆形点曲线)、未包覆的正极材料(即方形点曲线);结果显示,包覆后并进行退火处理的样品,其循环稳定性最好,其次是只进行表面包覆处理的样品,最差的是未进行任何处理的样品,这说明表面包覆 $\text{K}_2\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 以及进一步的退火处理都能有效改善锰酸锂的循环性能,且表面包覆并进行表面掺杂的效果最好,因为表面包覆只是有效的阻止了锰酸锂表面Mn元素的溶解,而进一步的元素掺杂,还能改善其结构稳定性进一步提高循环性能。

[0059] 本试验测试了实施例2中,包覆前的 $\text{Li}(\text{NiCoMn})_{1/3}\text{O}_2$ 正极活性材料,以及包覆后退火处理的 $\text{Li}(\text{NiCoMn})_{1/3}\text{O}_2$ 正极活性材料。测试结果如图4所示,图中,由上至下的曲线依序为包覆后退火处理的正极材料(即曲线1)、未包覆的正极材料(即曲线2);结果显示,包覆后的三元材料循环也同样得到一定的改善,主要是由于包覆层起到了对三元材料的保护作用,包覆层可能对三元材料在充放电过程中形成的SEI有一定的改善。

[0060] 本试验测试了实施例3中五个试验制备的包覆、并经过退火处理后的正极材料,测试结果如表2所示,结果表明,不同的正极活性材料,采用普鲁士蓝类化合物包覆,并经过退火处理后,其100次循环后容量保持率都有所提高,特别是试验4,其容量保持率提高了11%。可见,本申请的普鲁士蓝类化合物包覆和元素掺杂的正极材料循环稳定性强。

[0061] 表2 100次循环后的容量保持率

	包覆物	正极活性材料	包覆前100次循环保持率	包覆并退火处理后100次循环保持率
[0062] 试验1	$\text{Na}_2\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	85%	92%
试验2	$\text{K}_2\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{Li}(\text{NiCoMn})_{1/3}\text{O}_2$	90%	98%
试验3	$\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	LiCuVO_4	83%	94%
试验4	$\text{Na}_2\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	LiCoO_2	88%	96%
[0063] 试验5	$\text{Na}_2\text{Zn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{Li}(\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.26})\text{O}_2$	91%	96%

[0064] 在实施例3的基础上,本申请对过渡金属盐溶液进行了研究,结果显示,只要是能够与碱金属盐溶液 $\text{A}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 反应生成普鲁士蓝类化合物的过渡金属盐都可以用于本申请,具体的,除了试验1-5中的过渡金属硝酸盐以外,还可以采用 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$,或者使用Fe、Co、Ni、

Mn、Cu、Zn的硫酸盐、醋酸盐、氯化物,如 FeCl_2 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 、 FeSO_4 、 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 CoCl_2 、 CoSO_4 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 NiCl_2 、 NiSO_4 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 MnSO_4 、 MnCl_2 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 CuCl_2 、 CuSO_4 、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 ZnCl_2 、 ZnSO_4 和 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 等。

[0065] 以上内容是结合具体的实施方式对本申请所作的进一步详细说明,不能认定本申请的具体实施只局限于这些说明。对于本申请所属技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本申请构思的前提下,还可以做出若干简单推演或替换,都应当视为属于本申请的保护范围。

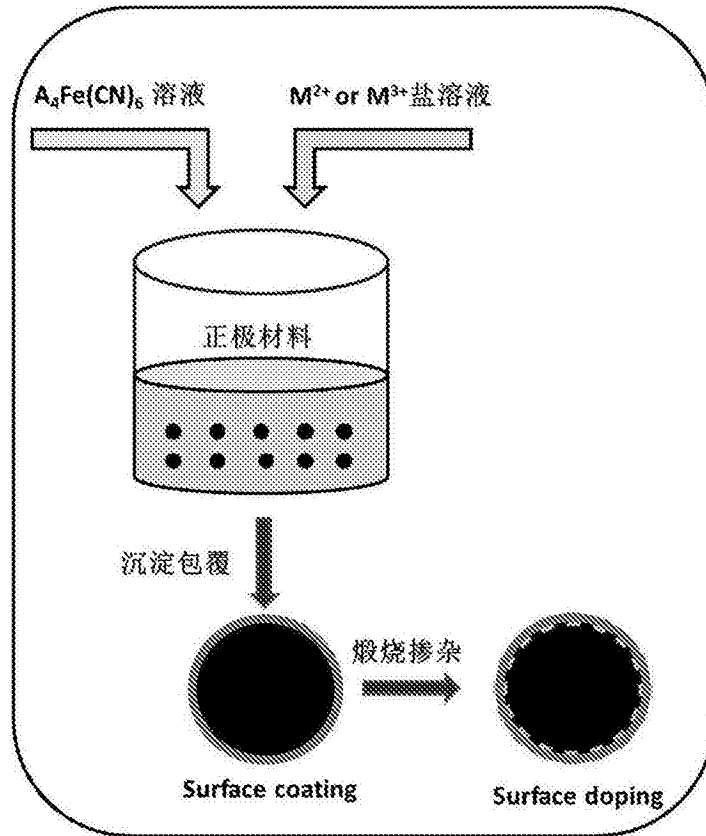


图1

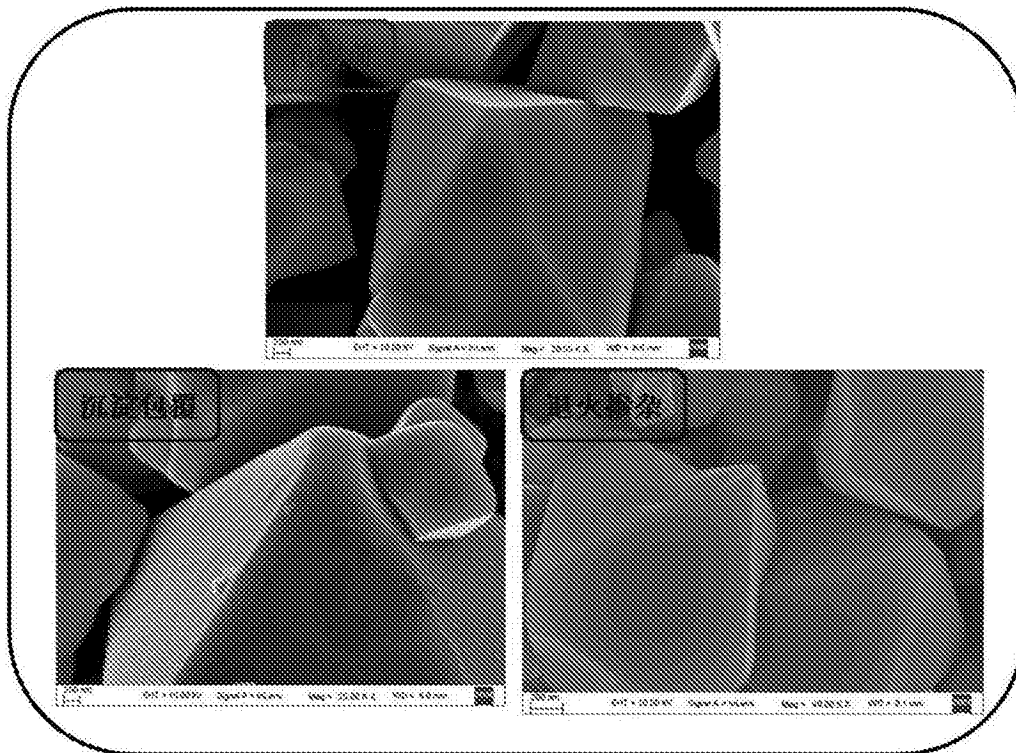


图2

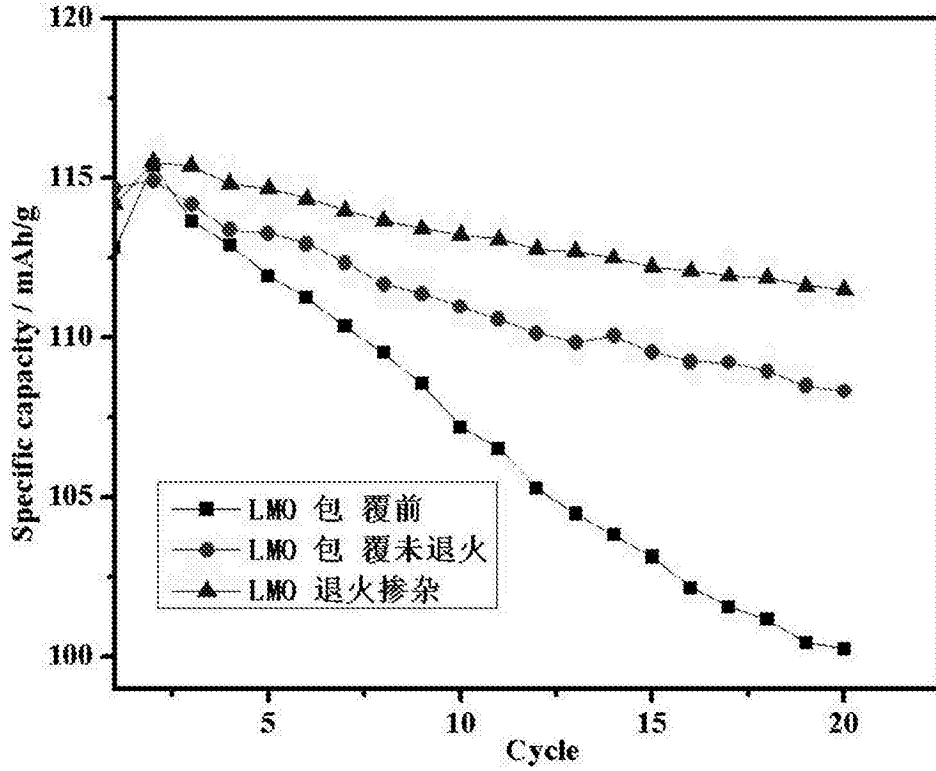


图3

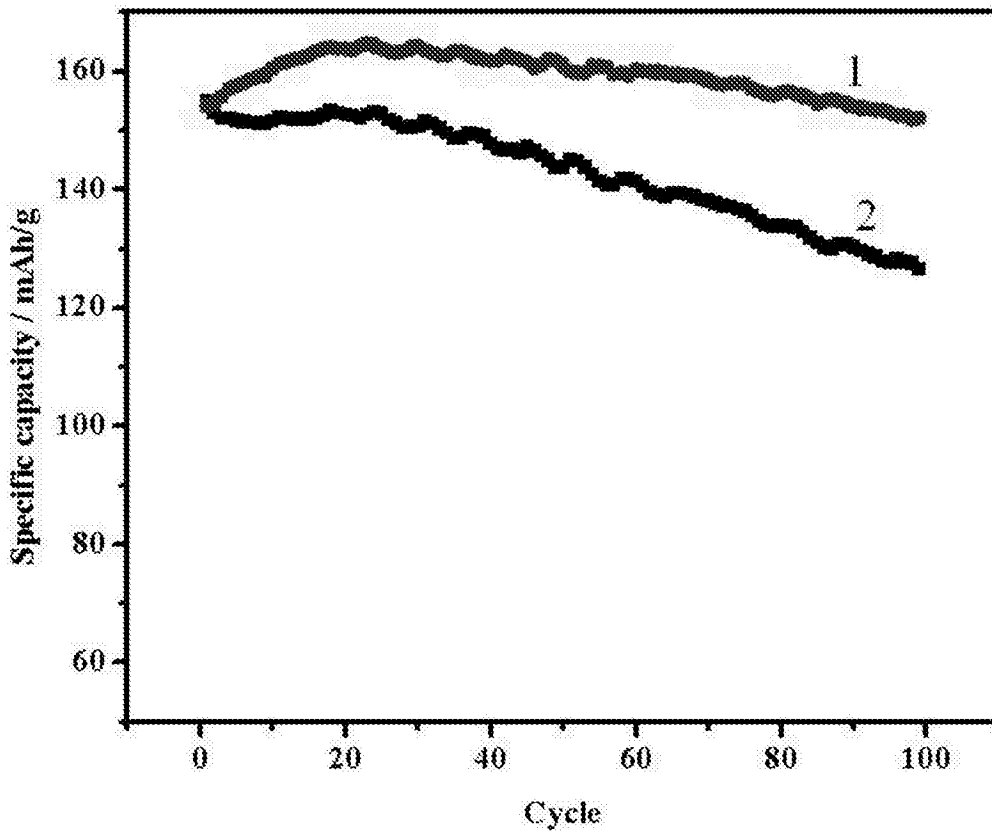


图4