



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116639740 A

(43) 申请公布日 2023.08.25

(21) 申请号 202310617862.8

H01M 10/0525 (2010.01)

(22) 申请日 2023.05.29

(71) 申请人 格林美(无锡)能源材料有限公司
地址 214000 江苏省无锡市新吴区新东安
路50号

(72) 发明人 桑雨辰 汪浩波 王俊波 许开华
张翔 施杨 陈玉君 欧阳赛
谢军 周凌霄 唐尧 刘家利

(74) 专利代理机构 北京三聚阳光知识产权代理
有限公司 11250
专利代理师 张丹锡

(51) Int. Cl.

C01G 53/00 (2006.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

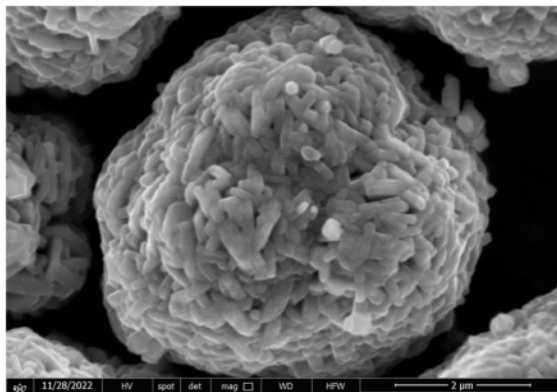
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

一种无钴富锂锰基正极材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开一种无钴富锂锰基正极材料的制备方法,包括:将镍锰氢氧化物前驱体与锂源混合后,加入锌元素添加剂和氟元素添加剂混合均匀,得到预混合材料;将预混合材料在氧化气氛下,升温至第一煅烧温度煅烧,然后继续升温至第二煅烧温度煅烧,自然冷却后得到所述无钴富锂锰基正极材料。本发明还公开了上述制备方法得到的无钴富锂锰基正极材料。本发明采用Zn离子锂位和过渡金属位双位点掺杂以及F离子氧位掺杂,提高首次库伦效率、促进锂离子传输、提高材料的倍率性能和循环性能,同时去除价格昂贵且有害的钴以简单的固相烧结方法制备出无钴富锂锰基正极材料,工艺流程简单、生产成本较低,更易实现产业化。



1. 一种无钴富锂锰基正极材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1:将镍锰氢氧化物前驱体与锂源混合后,加入锌元素添加剂和氟元素添加剂混合均匀,得到预混合材料;

S2:将预混合材料在氧化气氛下,升温至第一煅烧温度煅烧,然后继续升温至第二煅烧温度煅烧,自然冷却后得到所述无钴富锂锰基正极材料。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤S2中,所述具体煅烧为,以2~5°C/min的升温速率升温至450°C~550°C预煅烧4h~6h后,以2~5°C/min的升温速率升温至800°C~950°C煅烧8h~12h。

3. 根据权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于,步骤S1中,锂源中锂元素物质的量与镍锰氢氧化物前驱体中镍、锰元素的物质的量之和的比为1.1~1.6:1;

锌元素添加剂的质量为镍锰氢氧化物前驱体质量的0.08~1%;

氟元素添加剂的质量为镍锰氢氧化物前驱体质量的0.1~1%。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的制备方法,其特征在于,所述镍锰氢氧化物前驱体化学式为 $\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-y}(\text{OH})_2$, $0 < y \leq 0.5$ 。

5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述镍锰氢氧化物前驱体的比表面积 $20\text{m}^2/\text{g} \sim 30\text{m}^2/\text{g}$,振实密度为 $1.0\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.5\text{g}/\text{cm}^3$,中值粒径D50为3~7 μm 。

6. 根据权利要求1-5任一项所述的制备方法,其特征在于,锂源包括碳酸锂、氢氧化锂、乙酸锂中的至少一种;

锌元素添加剂包括氧化锌、碳酸锌、乙酸锌中的至少一种;

所述氟元素添加剂包括氟化锂。

7. 根据权利要求1-6任一项所述的制备方法,其特征在于,氧化气为空气或氧气。

8. 一种无钴富锂锰基正极材料,其特征在于,由权利要求1-7任一项所述的制备方法制得。

一种无钴富锂锰基正极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明专利属于锂离子电池正极材料领域,具体涉及一种无钴富锂锰基正极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 层状富锂锰基材料(LMR)凭借其高比容量(>250mAh/g)和低成本等优点,有望成为新一代锂离子电池用正极材料。从该材料发现至今已有将近30年的时间,却始终没有实现真正商业化应用,主要原因包括:循环过程中, Mn^{3+} 迁移进入锂空位,使层状结构向尖晶石结构转变,导致平均放电电压持续降低,造成能量损失严重且给电池管理带来巨大的挑战; Li_2MnO_3 低的电子电导率使LMR材料具有差的倍率性能;较低的电极密度,造成材料的体积能量密度较低;此外,LMR材料需要在高电压下(>4.55V)才能发挥高容量,但高电压下电解液容易氧化分解,同时伴随着晶格氧被氧化为 O_2 逸出,以上问题严重地影响了其商业化进程。

[0003] 另外由于Co价格高且具有毒性,不像Ni、Mn元素在我国储量丰富、价格低廉,推动了正极材料向低钴和无钴化发展,因而无钴富锂锰基正极材料受到广泛关注。然而,目前由于其存在的诸多缺陷如首次充放电库伦效率低,倍率性能较差,长循环电压衰减等问题限制了它的应用。为了改善无钴富锂锰基材料的缺陷问题,利用离子掺杂、表面包覆等手段来提升材料稳定性的工艺已经相对成熟。传统的元素掺杂、表面包覆以及液相或气相后处理对LMR材料的电化学性能提升均有一定的作用,但不同的改性方式产生的改善效果会有所不同,目前单一的改性方式仍不能很好地从根本上解决LMR材料所面临的问题,因此有必要采用多种改性方法相结合的方式以及开发新型的结构(如单晶结构、复合结构、组成调控和梯度结构等)解决LMR材料所面临的问题。

[0004] 文献Ceramics International 41(2015)11396-11401以Zn元素为掺杂剂,采用共沉淀法合成了 $Li[Li_{0.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O_2$ 富锂层状正极材料,结果表明Zn掺杂有利于提高材料的结构稳定性,同时较低的充放电电阻提高了反应动力学,促使材料具有良好的循环性能,但由于共沉淀法工艺繁琐,工业生产难度较大,难以实现工业化应用。中国专利文献CN112701273A公开了一种氟掺杂富锂锰基正极材料的制备方法,所述制备方法包括以下步骤:采用可溶性金属盐、沉淀剂、可溶性含氟化合物和水,通过沉淀反应制备氟掺杂富锂锰基前驱体;将氟掺杂富锂锰基前驱体与锂盐均匀混合,经过预烧、高温烧结即可得到氟掺杂富锂锰基正极材料。该方法在制备前驱体阶段进行氟元素掺杂,掺杂均匀性较好,能一定程度上提高富锂层状氧化物材料的循环性能,但首次库伦效率偏低,明显低于未改性样品,单一氟元素掺杂不能较好地抑制首圈不可逆容量的损失。中国专利文献CN114420920A公开了一种氟离子梯度掺杂富锂锰基正极材料及其制备方法和应用,包括以下步骤:A、按照现有方法制备富锂锰基正极材料;B、将氟盐置于溶剂中溶解,然后搅拌加入富锂锰基正极材料,超声分散;C、研磨蒸干后,将得到的粉末转移至马弗炉中煅烧,煅烧温度为250—350℃,煅烧时间为3—4h,煅烧后即得。该发明通过直接对富锂锰基本体材料进行二次处理,在颗粒表面包覆氟元素得到一种由颗粒表面向内部的氟梯度掺杂的改性材料,但其得到的是在颗

粒表面浅层上实现的梯度掺杂,颗粒内部未得到改性,随着充放电循环的进行,电解液逐步浸润到内部或者颗粒破碎后内部未改性的部分暴露在电解液中,发生各种复杂的副反应,会导致电化学性能受到影响。

发明内容

[0005] 因此,本发明要解决的技术问题在于现有技术用共沉淀方法制备富锂锰基正极材料,需要调节pH、温度、反应速率等条件,工艺过程复杂,不易实现产业化以及现有技术中采用单一元素掺杂的缺陷,从而提供一种无钴富锂锰基正极材料及其制备方法。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案如下:

[0007] 本发明提供一种无钴富锂锰基正极材料的制备方法,包括如下步骤:

[0008] S1:将镍锰氢氧化物前驱体与锂源混合后,加入锌元素添加剂和氟元素添加剂混合均匀,得到预混合材料;

[0009] S2:将预混合材料在氧化气氛下,升温至第一煅烧温度煅烧,然后继续升温至第二煅烧温度煅烧,自然冷却后得到所述无钴富锂锰基正极材料。

[0010] 进一步地,步骤S2中,所述具体煅烧为,以2~5°C/min的升温速率升温至450°C~550°C预煅烧4h~6h后,以2~5°C/min的升温速率升温至800°C~950°C煅烧8h~12h。

[0011] 步骤S1中,锂源中锂元素物质的量与镍锰氢氧化物前驱体中镍、锰元素的物质的量之和的比为1.1~1.6:1;

[0012] 锌元素添加剂的质量为镍锰氢氧化物前驱体质量的0.08~1%;

[0013] 氟元素添加剂的质量为镍锰氢氧化物前驱体质量的0.1~1%。

[0014] 所述镍锰氢氧化物前驱体化学式为 $\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-y}(\text{OH})_2$, $0 < y \leq 0.5$ 。

[0015] 优选地,所述镍锰氢氧化物前驱体的比表面积 $20\text{m}^2/\text{g} \sim 30\text{m}^2/\text{g}$,振实密度为 $1.0\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.5\text{g}/\text{cm}^3$,中值粒径D50为 $3 \sim 7\mu\text{m}$ 。

[0016] 所述锂源包括碳酸锂、氢氧化锂、乙酸锂中的至少一种;

[0017] 所述锌元素添加剂包括氧化锌、碳酸锌、乙酸锌中的至少一种;

[0018] 所述氟元素添加剂包括氟化锂。

[0019] 所述氧化气为空气或氧气。

[0020] 本发明还提供一种无钴富锂锰基正极材料,由上述制备方法制得。

[0021] 本发明技术方案,具有如下优点:

[0022] (1) 本发明采用Zn离子锂位和过渡金属位双位点掺杂以及F离子氧位掺杂,通过多位点掺杂减少首圈不可逆氧的释放,提高首次库伦效率;降低充放电内阻,促进锂离子传输,提高材料的倍率性能;抑制层状到尖晶石的转变来稳定晶格结构,改善循环过程中的电压衰减,提高材料的循环性能;同时去除价格昂贵且有害的钴以简单的固相烧结方法制备出无钴富锂锰基正极材料,工艺流程简单、生产成本较低,更易实现产业化。

[0023] (2) 本发明通过固相烧结将 Zn^{2+} 阳离子掺杂进入过渡金属层,由于 Zn^{2+} 半径(0.74\AA)大于 Ni^{2+} (0.69\AA)与 Mn^{4+} (0.53\AA)半径,掺杂后层间距增大,晶胞体积增大,晶格的膨胀可以为锂的脱嵌提供更多的晶格空间,促进锂离子的嵌入和脱出,降低了活性电极的 R_{ct} ,促进活性电极中的电荷转移反应,降低充放电电阻,提高了正极材料的倍率性能;同时半径大的 Zn^{2+} 不参与变价反应,在层间起到支撑作用,稳定层状结构并提高结构稳

定性,电化学性能上表现为循环性能的提高;另外部分 Zn^{2+} 不可逆地插入到富锂锰基正极材料的锂位,锂位中的 Li^+ 被 Zn^{2+} 选择性地取代,与Li-O键相比,键能更强的Zn-O键的形成可以抑制 Li^+ 和 O_2 从 Li_2MnO_3 组分中分离出来,同时在锂位点的 Zn^{2+} 掺杂不会降低富锂锰基正极材料的可逆容量,在循环过程中Li位点的 Zn^{2+} 减少了阳离子紊乱和电解质的分解,从而提高了循环稳定性。通过 Zn^{2+} 在过渡金属位和锂位的双位点掺杂,共同作用提高了富锂正极材料的倍率性能和循环性能。

[0024] F^- 作为正极材料常用的掺杂离子,常被用来取代材料中的氧离子, F 与过渡金属之间化学键的结合力远远大于其他阴离子与过渡金属形成的化学键强度, F 取代部分O后可以缓解材料表面层状结构向尖晶石结构的转变,改善循环过程中的电压衰减,提高材料的循环性能;同时 F 掺杂能够形成更稳定的SEI层来提高 Li^+ 扩散速率,减少过渡金属的溶解和降低循环过程中的内阻,显著提高富锂锰基正极材料的循环稳定性。

[0025] 可见, Zn 和 F 的作用机理不同, Zn 掺杂进入锂位和过渡金属位, F 掺杂进入氧位,两种元素的不同位点的掺杂带来的协同作用,共同作用能够提升富锂锰基材料的电化学性能。因此通过 Zn 、 F 阴阳离子多位点掺杂的协同作用,能够有效提升富锂锰基正极材料的综合性能。 Zn 掺入正极材料主要取代锂离子、过渡金属离子, F 掺杂是取代氧离子,由于 Zn 与阴离子结合的键能明显大于 Ni 、 Mn 过渡金属与阴离子结合的键能, F 与过渡金属结合的键能大于O与过渡金属结合的键能,而 Zn 或 F 的单独掺杂带来的结合力大小远小于 Zn 、 F 共掺杂,所以 Zn 、 F 共掺杂对于稳定正极材料结构、增大层间距、减少不可逆氧的氧化还原、提升电化学性能的效果更明显。

[0026] (3) Zn 和 F 两者同时掺杂时会出现 Zn 、 F 离子难以进入材料晶格结构的情况,因此,本申请采用特定的升温速率,在高温固相烧结时 Zn 、 F 离子能够更有效地攻击锂、过渡金属和氧位点,同时,采用过快的升温速率不利于消除正极材料中的热应力,进而诱导本征微观结构缺陷(如点缺陷甚至位错)的增加,其中富锂锰基材料体相中的氧空位浓度会增加,晶格氧的损失增加,导致材料结构有序性降低,正极材料在电化学脱嵌锂过程中结构稳定性变差,进而影响电池的循环寿命;而过慢的升温速度,会使烧结时间大幅增长,同样会使体相氧空位浓度增加和晶格氧的流失,诱导材料从层状结构向尖晶石相的不可逆转变,导致富锂锰基正极材料晶体结构和循环寿命的降低,另外过长的烧结时间会带来烧结成本的增加。

[0027] (4) 本申请采用梯度烧结的方法制备正极材料,采用 $450^{\circ}C \sim 550^{\circ}C$ 平台预煅烧的目的是将镍锰氢氧化物和锂盐进行脱水分解形成氧化物,在后续高温段能够更充分地反应,防止制得正极材料晶体结构稳定性变差;;设置 $800^{\circ}C \sim 950^{\circ}C$ 作为煅烧温度,其中较低的煅烧温度会导致反应不充分,不利于材料层状结构的形成,而过高的烧结温度会导致材料结构产生不纯相,XRD显示, $2\theta = 42^{\circ} \sim 44^{\circ}$ 之间与 $62^{\circ} \sim 65^{\circ}$ 之间有尖晶石相和 Mn_3O_4 杂相产生。

附图说明

[0028] 为了更清楚地说明本发明具体实施方式或现有技术中的技术方案,下面将对具体实施方式或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图是本发明的一些实施方式,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的附图。

- [0029] 图1为实施例2中得到的无钴富锂锰基正极材料的电镜照片;
[0030] 图2为实施例2和对比例1中得到的无钴富锂锰基正极材料的XRD谱图;
[0031] 图3为对比例6中得到的无钴富锂锰基正极材料的XRD谱图;
[0032] 图4为实施例2和对比例1的正极材料制得的电池50周循环容量保持率曲线图。

具体实施方式

[0033] 提供下述实施例是为了更好地进一步理解本发明,并不局限于所述最佳实施方式,不对本发明的内容和保护范围构成限制,任何人在本发明的启示下或是将本发明与其他现有技术的特征进行组合而得出的任何与本发明相同或相近似的产品,均落在本发明的保护范围之内。

[0034] 实施例中未注明具体实验步骤或条件者,按照本领域内的文献所描述的常规实验步骤的操作或条件即可进行。

[0035] 实施例1

[0036] 本实施例提供一种无钴富锂锰基正极材料,具体制备方法如下:

[0037] (1) 按锂源中锂元素物质的量与 $\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}(\text{OH})_2$ 前驱体中镍、锰元素的物质的量之和的比为1.35称取 $\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}(\text{OH})_2$ 前驱体与碳酸锂,其中 $\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}(\text{OH})_2$ 前驱体的比表面积为 $23\text{m}^2/\text{g}$,振实密度为 $1.35\text{g}/\text{cm}^3$,中值粒径D50为 $4.2\mu\text{m}$,同时称取质量为 $\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}(\text{OH})_2$ 前驱体质量的0.2%的ZnO和质量为镍锰氢氧化物前驱体质量的0.2%的LiF,将上述原料采用高混机混合均匀,得到预混合材料;

[0038] (2) 将预混合材料在箱式炉中以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 450°C 预煅烧5h后,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 950°C 高温煅烧9h,烧结气氛为压缩空气,空气流量为 $4\text{L}/\text{min}$,自然降温至室温,325目筛网过筛后即得到锌、氟共掺杂的无钴富锂锰基正极材料。

[0039] 实施例2

[0040] 本实施例提供一种无钴富锂锰基正极材料,具体制备方法如下:

[0041] (1) 按锂源中锂元素物质的量与 $\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}(\text{OH})_2$ 前驱体中镍、锰元素的物质的量之和的比为1.35称取 $\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}(\text{OH})_2$ 前驱体与碳酸锂,其中 $\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}(\text{OH})_2$ 前驱体的比表面积为 $23\text{m}^2/\text{g}$,振实密度为 $1.35\text{g}/\text{cm}^3$,中值粒径D50为 $4.2\mu\text{m}$,同时称取质量为 $\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}(\text{OH})_2$ 前驱体质量的0.3%的ZnO和质量为镍锰氢氧化物前驱体质量的0.25%的LiF,将上述原料采用高混机混合均匀,得到预混合材料;

[0042] (2) 将预混合材料在箱式炉中以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 500°C 预煅烧5h后,以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 900°C 高温煅烧10h,烧结气氛为压缩空气,空气流量为 $4\text{L}/\text{min}$,自然降温至室温,325目筛网过筛后即得到锌、氟共掺杂无钴富锂锰基正极材料。

[0043] 如图1所示,为实施例2得到的无钴富锂锰基正极材料的SEM照片,可以看到所制备的富锂锰基正极材料为一次颗粒堆叠形成的二次类球形颗粒。

[0044] 对比例1

[0045] 本对比例提供一种无钴富锂锰基正极材料,具体制备方法如下:

[0046] (1) 按锂源中锂元素物质的量与 $\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}(\text{OH})_2$ 前驱体中镍、锰元素的物质的量之和的比为1.35称取 $\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}(\text{OH})_2$ 前驱体与碳酸锂,其中 $\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}(\text{OH})_2$ 前驱体的比表

面积为 $23\text{m}^2/\text{g}$,振实密度为 $1.35\text{g}/\text{cm}^3$,中值粒径D50为 $4.2\mu\text{m}$,得到预混合材料;

[0047] (2)将预混合材料在箱式炉中以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 500°C 预煅烧5h后,以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 900°C 高温煅烧10h,烧结气氛为压缩空气,空气流量为 $4\text{L}/\text{min}$,自然降温至室温,325目筛网过筛后即得到无钴富锂锰基正极材料。

[0048] 如图2所示,为实施例2与对比例1制备得到的正极材料的XRD谱图,可以看出为典型的富锂锰基材料结构,主相为 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构,其中 $2\theta=20\sim 23^\circ$ 对应 Li_2MnO_3 超晶格结构的衍射峰。实施例2与对比例1相比XRD谱图中出峰位置大致相同,说明Zn、F共掺杂没有改变富锂锰基正极材料的晶体结构,掺杂后衍射峰向低角度偏移,层间距增大,促进锂离子的脱嵌,提升了材料的倍率性能;另外掺杂后峰强度增大,结晶性更好。

[0049] 对比例2

[0050] 本对比例提供一种无钴富锂锰基正极材料,具体制备方法如下:

[0051] (1)按锂源中锂元素物质的量与 $\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}(\text{OH})_2$ 前驱体中镍、锰元素的物质的量之和的比为1.35称取 $\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}(\text{OH})_2$ 前驱体与碳酸锂,其中 $\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}(\text{OH})_2$ 前驱体的比表面积为 $23\text{m}^2/\text{g}$,振实密度为 $1.35\text{g}/\text{cm}^3$,中值粒径D50为 $4.2\mu\text{m}$,同时称取质量为 $\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}(\text{OH})_2$ 前驱体质量的0.3%的 ZnO ,将上述原料采用高混机混合均匀,得到预混合材料;

[0052] (2)将预混合材料在箱式炉中以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 500°C 预煅烧5h后,以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 900°C 高温煅烧10h,烧结气氛为压缩空气,空气流量为 $4\text{L}/\text{min}$,自然降温至室温,325目筛网过筛后即得到锌掺杂无钴富锂锰基正极材料。

[0053] 对比例3

[0054] 本对比例提供一种无钴富锂锰基正极材料,具体制备方法如下:

[0055] (1)按锂源中锂元素物质的量与 $\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}(\text{OH})_2$ 前驱体中镍、锰元素的物质的量之和的比为1.35称取 $\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}(\text{OH})_2$ 前驱体与碳酸锂,其中 $\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}(\text{OH})_2$ 前驱体的比表面积为 $23\text{m}^2/\text{g}$,振实密度为 $1.35\text{g}/\text{cm}^3$,中值粒径D50为 $4.2\mu\text{m}$,同时称取质量为镍锰氢氧化物前驱体质量的0.25%的 LiF ,将上述原料采用高混机混合均匀,得到预混合材料;

[0056] (2)将预混合材料在箱式炉中以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 500°C 预煅烧5h后,以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 900°C 高温煅烧10h,烧结气氛为压缩空气,空气流量为 $4\text{L}/\text{min}$,自然降温至室温,325目筛网过筛后即得到氟掺杂无钴富锂锰基正极材料。

[0057] 对比例4

[0058] 本对比例提供一种无钴富锂锰基正极材料,具体制备方法如下:

[0059] (1)按照对比例1中所述方法步骤制备得到无掺杂无钴富锂锰基正极材料。

[0060] (2)在常温下,配置 250mL $0.1\text{mol}/\text{L}$ 包含不同化合物乙酸锌、氟化铵的混合溶液,其中乙酸锌和氟化铵的摩尔比为1:1,取 20g 步骤S1合成的富锂锰基正极材料分散其中,磁力搅拌3h使固体材料表面的离子吸附脱附达到平衡,磁力搅拌速率为 400rpm ,之后将得到的以上悬浊液转移到容积为 400mL 的不锈钢反应釜中,使反应釜芯的填充率为 64.0% ,加盖拧紧使其密闭,将反应釜置于鼓风干燥箱中, 120°C 保温6h,待自然冷却后取出,将水热反应后得到的产物过滤,用蒸馏水洗涤三次,并置于真空干燥箱中 100°C 干燥12h;

[0061] (3)将干燥后的富锂锰基正极材料置于马弗炉中于空气状态以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率升温至 450°C 焙烧6h,进一步去除材料中的水分,冷却,过筛后即可得到水热法掺杂锌、氟的无钴富锂锰基正极材料。

[0062] 对比例5

[0063] 本对比例提供一种无钴富锂锰基正极材料,具体制备方法如下:

[0064] (1) 按照摩尔比为33:67称取六水合硫酸镍、一水合硫酸锰,溶解于去离子水中配制2mol/L的金属盐溶液A;碳酸钠溶于水配制2mol/L的沉淀剂溶液B,再加入七水硫酸锌、氟化铵,搅拌至完全溶解,即可得到溶液C,其中,控制七水硫酸锌与碳酸钠的摩尔比为5:100,氟化铵与碳酸钠的摩尔比为5:100;在500rpm/min搅拌条件下,将溶液A和C缓慢滴加至去离子水中,控制反应体系pH值为8,体系温度为55℃,反应20h后将得到的沉淀洗涤、抽滤、干燥,即可得到锌、氟共掺杂的镍锰氢氧化物前驱体。

[0065] (2) 按锂源中锂元素物质的量与锌、氟共掺杂的镍锰氢氧化物前驱体中镍、锰元素的物质的量之和的比为1.35称取锌、氟共掺杂的富锂锰基前驱体与碳酸锂混合,将混合粉在箱式炉中以3℃/min的升温速率升温至500℃预煅烧5h后,以2℃/min的升温速率升温至900℃高温煅烧10h,烧结气氛为压缩空气,空气流量为4L/min,自然降温至室温,325目筛网过筛后即得到共沉淀法Zn、F共掺杂无钴富锂锰基正极材料。

[0066] 对比例6

[0067] 本对比例提供一种无钴富锂锰基正极材料,具体制备方法如下:

[0068] (1) 按锂源中锂元素物质的量与 $\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}(\text{OH})_2$ 前驱体中镍、锰元素的物质的量之和的比为1.35称取 $\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}(\text{OH})_2$ 前驱体与碳酸锂,其中 $\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}(\text{OH})_2$ 前驱体的比表面积为 $23\text{m}^2/\text{g}$,振实密度为 $1.35\text{g}/\text{cm}^3$,中值粒径D50为 $4.2\mu\text{m}$,同时称取质量为 $\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}(\text{OH})_2$ 前驱体质量的0.3%的ZnO和质量为镍锰氢氧化物前驱体质量的0.25%的LiF,将上述原料采用高混机混合均匀,得到预混合材料;

[0069] (2) 将预混合材料在箱式炉中以5℃/min的升温速率直接升温至980℃高温煅烧10h,烧结气氛为压缩空气,空气流量为4L/min,自然降温至室温,325目筛网过筛后即得到锌、氟共掺杂无钴富锂锰基正极材料。

[0070] 其XRD谱图如图3所示, $2\theta=42^\circ\sim 44^\circ$ 之间与 $62^\circ\sim 65^\circ$ 之间有尖晶石相和 Mn_3O_4 杂相产生。

[0071] 对比例7

[0072] 本对比例提供一种无钴富锂锰基正极材料,具体制备方法如下:

[0073] (1) 按锂源中锂元素物质的量与 $\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}(\text{OH})_2$ 前驱体中镍、锰元素的物质的量之和的比为1.35称取 $\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}(\text{OH})_2$ 前驱体与碳酸锂,其中 $\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}(\text{OH})_2$ 前驱体的比表面积为 $23\text{m}^2/\text{g}$,振实密度为 $1.35\text{g}/\text{cm}^3$,中值粒径D50为 $4.2\mu\text{m}$,同时称取质量为 $\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}(\text{OH})_2$ 前驱体质量的0.3%的ZnO和质量为镍锰氢氧化物前驱体质量的0.25%的LiF,将上述原料采用高混机混合均匀,得到预混合材料;

[0074] (2) 将预混合材料在箱式炉中以3℃/min的升温速率升温至500℃预煅烧5h后,以8℃/min的升温速率升温至900℃高温煅烧10h,烧结气氛为压缩空气,空气流量为4L/min,自然降温至室温,325目筛网过筛后即得到锌、氟共掺杂无钴富锂锰基正极材料。

[0075] 对比例8

[0076] 本对比例提供一种无钴富锂锰基正极材料,具体制备方法如下:

[0077] (1) 按锂源中锂元素物质的量与 $\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}(\text{OH})_2$ 前驱体中镍、锰元素的物质的量之和的比为1.35称取 $\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}(\text{OH})_2$ 前驱体与碳酸锂,其中 $\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}(\text{OH})_2$ 前驱体的比表

面积为 $23\text{m}^2/\text{g}$,振实密度为 $1.35\text{g}/\text{cm}^3$,中值粒径D50为 $4.2\mu\text{m}$,同时称取质量为 $\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}(\text{OH})_2$ 前驱体质量的0.3%的ZnO和质量为镍锰氢氧化物前驱体质量的0.25%的LiF,将上述原料采用高混机混合均匀,得到预混合材料;

[0078] (2) 将预混合材料在箱式炉中以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率直接升温至 900°C 高温煅烧10h,烧结气氛为压缩空气,空气流量为 $4\text{L}/\text{min}$,自然降温至室温,325目筛网过筛后即得到锌、氟共掺杂无钴富锂锰基正极材料。

[0079] 试验例

[0080] 将实施例和对比例得到的正极材料制备扣式电池,具体制备方法为:按90(主材):5(聚偏氟乙烯PVDF):5(导电剂乙炔黑)的比例进行匀浆涂布制成极片,以金属锂片作为对电极,隔膜型号为Celgard 2500,以 $1\text{mol}/\text{L}$ 六氟磷酸锂的碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC)溶液(EC与DMC的体积比为1:1)为电解液,在氩气手套箱(其中水 $<0.01\text{ppm}$ 、氧 $<0.01\text{ppm}$)中装配成CR2032扣式电池,最后将电池放入蓝电测试系统进行电性能测试。电性能测试条件为:充放电电压范围 $2.0\text{V}-4.8\text{V}$,测试温度为 25°C , $0.1\text{C}/0.1\text{C}$ 循环1周测试电池的首次充放电性能, $1\text{C}/1\text{C}$ 循环50周测试电池的循环性能,结果如下表1和图4所示。

[0081] 表1实施例和对比例得到的正极材料制备扣式电池性能

编号	0.1C 首次放电容量(mAh/g)	首次库伦效率 (%)	50 周容量保持率
实施例 1	270.3	87.2	97.1
实施例 2	272.5	87.7	97.6
对比例 1	252.9	84.3	95.1
对比例 2	260.8	85.5	95.8
对比例 3	262.6	86.1	96.4
对比例 4	259.3	84.0	93.8
对比例 5	261.6	85.0	96.0
对比例 6	236.5	83.8	90.1
对比例 7	240.3	84.0	89.3
对比例 8	245.4	84.2	91.3

[0082] 通过对比实施例和对比例可以看到,采用本申请技术方案Zn、F多位点掺杂得到的无钴富锂锰基正极材料0.1C首圈放电容量、首次库伦效率及循环性能均有明显的提升。对比例1为未掺杂,对比例2和3分别为单一元素的掺杂,其性能明显不如本申请实施例;对比例4和5没有采用共同烧结的方法进行掺杂,同时对比例4和5都没有进行体相掺杂,其中的Zn和F只是单独起作用,而在掺杂后依然需要进行固相烧结,不但性能不如本申请技术方案,还存在步骤繁琐的问题。对比例6中,采用较高的烧结温度直接升温到 980°C 高温煅烧10h,导致其产生不纯相,同时过高的温度和过快的加热速度影响里最终得到的电池性能。对比例7中采用较快的升温速率,不可逆氧的氧化还原增加,最终导致其循环稳定性变差。对比例8中,采用较慢的升温温度直接升温到 900°C 高温煅烧10h,烧结时间过长,诱导材料从层状结构到尖晶石结构的不可逆转变,最终导致其循环稳定性降低。

[0084] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。

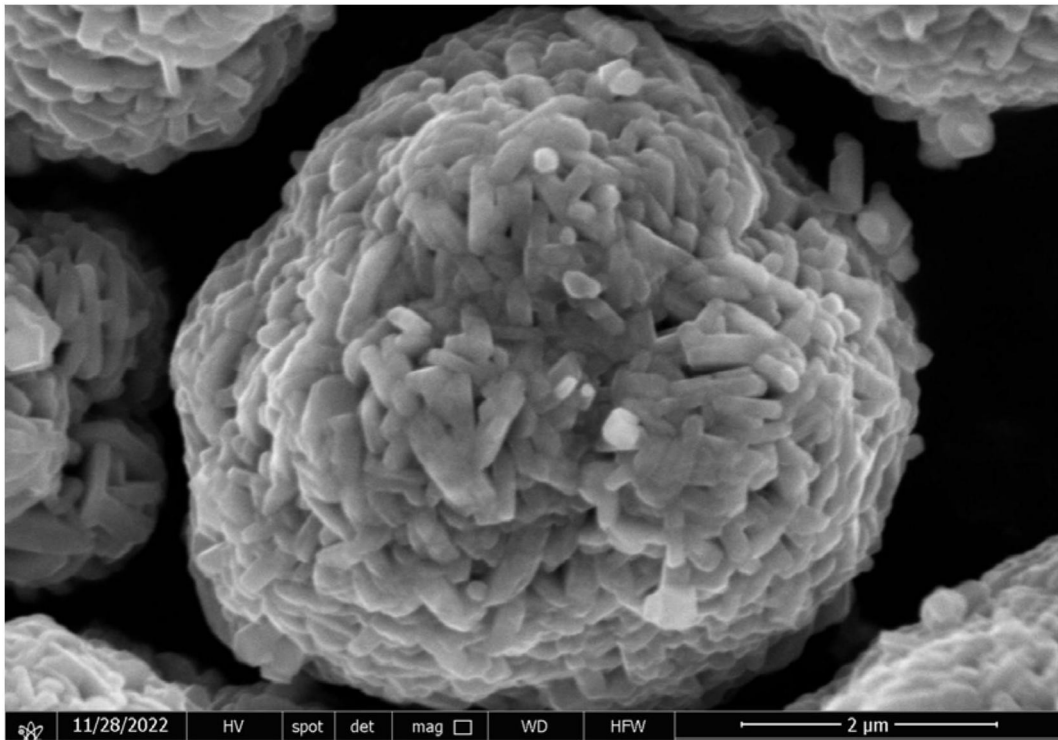


图1

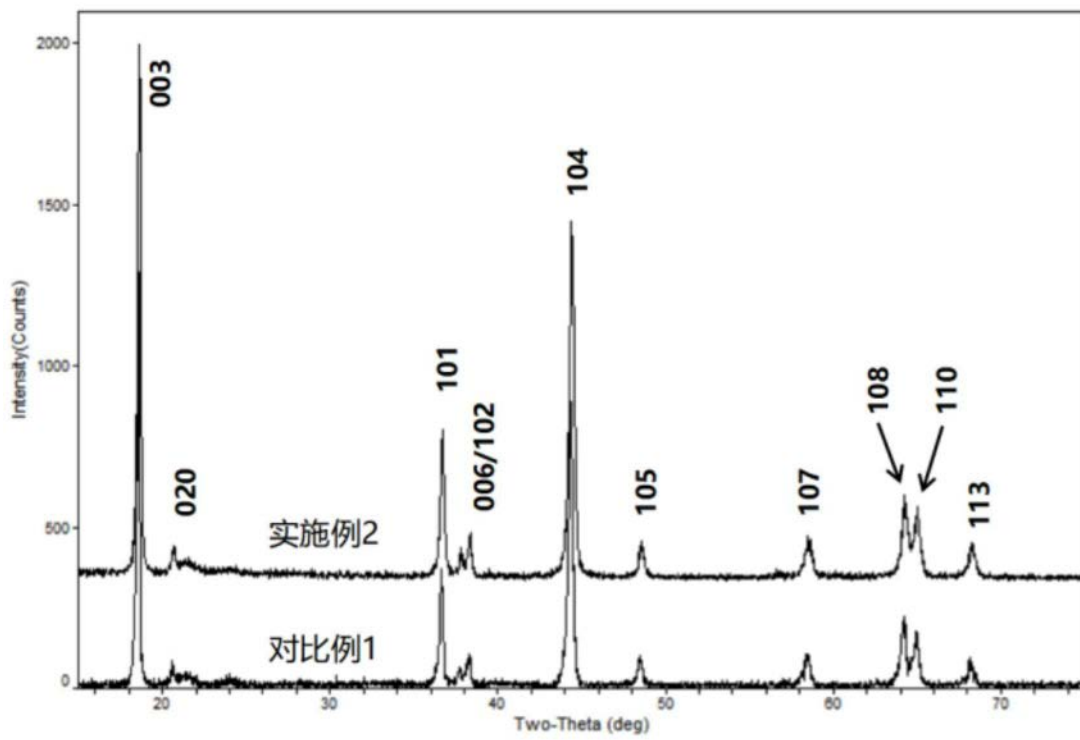


图2

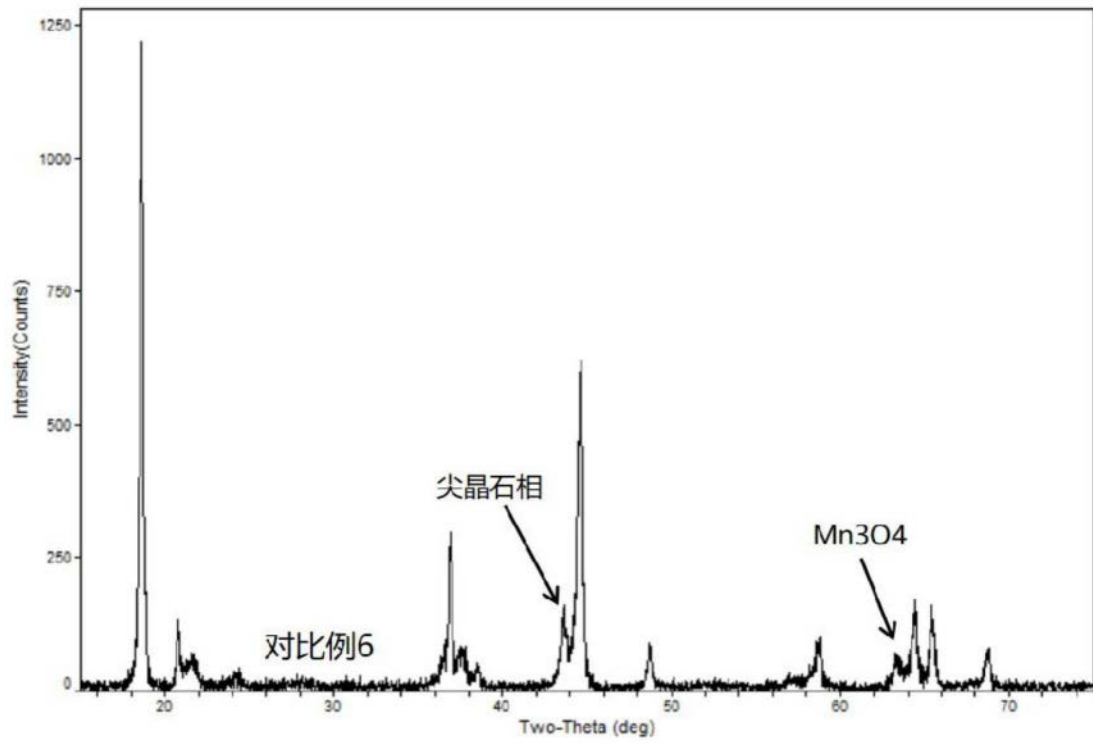


图3

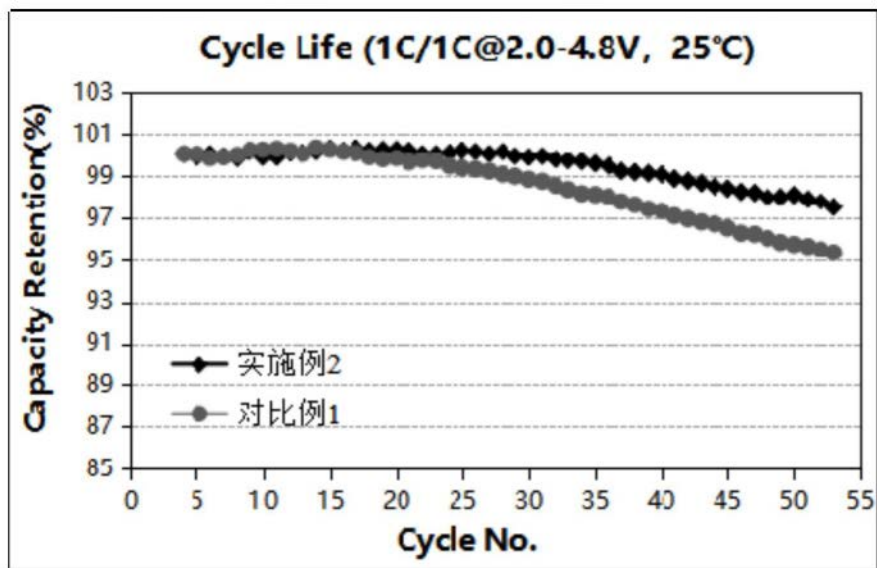


图4