



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111224093 B

(45) 授权公告日 2022.05.27

(21) 申请号 201910967004.X

H01M 4/505 (2010.01)

(22) 申请日 2019.10.12

H01M 10/054 (2010.01)

H01M 4/36 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 111224093 A

(56) 对比文件

CN 108878818 A, 2018.11.23

CN 109686938 A, 2019.04.26

(43) 申请公布日 2020.06.02

(73) 专利权人 南方科技大学

地址 518055 广东省深圳市南山区西丽学苑大道1088号

审查员 郭彦焦

(72) 发明人 王军 邓永红 吴唯 池上森 王曼

(74) 专利代理机构 深圳中一联合知识产权代理有限公司 44414

专利代理师 张杨梅

(51) Int. Cl.

H01M 4/485 (2010.01)

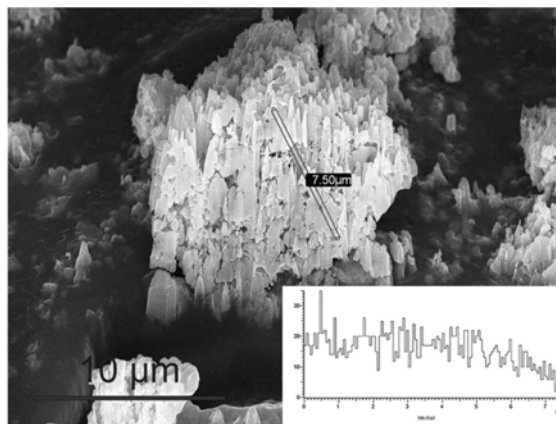
权利要求书1页 说明书11页 附图7页

(54) 发明名称

具有锰浓度梯度的电极材料及其制备方法和钠离子电池

(57) 摘要

本发明涉及钠离子电池技术领域,具体提供一种具有锰浓度梯度的电极材料及其制备方法和钠离子电池。所述具有锰浓度梯度的电极材料具有如下所示的通式:Na_xMn_aM_bM'_cO_{2+d};其中,0.44≤x≤1.1、a>0、b>0、c≥0、d≥0、a+b=1,M选自Ni、Co中的至少一种,M'选自Fe、Cu、Mg、Zn、Al、Ti中的至少一种;所述电极材料中锰离子从电极材料的表面到内部浓度逐渐降低。本发明的电极材料由于锰具有浓度梯度,可有效地提高材料的稳定性和倍率放电能力,因此作为钠离子电池正极材料时,可有效提高电池能量密度、电池容量以及倍率性能和循环性能。



1. 一种具有锰浓度梯度的电极材料,其特征在于,所述具有锰浓度梯度的电极材料具有如下所示的通式:



其中, $0.44 \leq x \leq 1.1$ 、 $a > 0$ 、 $b > 0$ 、 $c \geq 0$ 、 $d \geq 0$ 、 $a+b+c=1$, M选自Ni、Co中的至少一种, M'选自Fe、Cu、Mg、Zn、Al、Ti中的至少一种;

所述电极材料中锰离子从电极材料的表面到内部浓度逐渐降低;

所述具有锰浓度梯度的电极材料的制备过程,包括:

提供含M离子的溶液、含锰离子的溶液以及沉淀剂,采用共沉淀法将所述含M离子的溶液、含锰离子的溶液以及沉淀剂同时进行混合,反应初期所述含M离子溶液的加入速度快于所述含锰离子溶液的加入速度,反应后期所述含M离子浓度溶液的加入速度慢于所述含锰离子溶液的滴加速度,由此使得所得产物中锰离子的浓度从所述产物表面到内部逐渐降低;控制整个反应过程中反应体系中的pH值为7.5-13.5,得到具有锰浓度梯度的过渡金属盐沉淀前驱体;

按照化学计量比,将含钠化合物、M'盐与所述具有锰浓度梯度的过渡金属盐沉淀前驱体进行混料、加热处理,得到所述具有锰浓度梯度的电极材料。

2. 如权利要求1所述的具有锰浓度梯度的电极材料,其特征在于,所述具有锰浓度梯度的电极材料的晶体结构为P2晶体结构、P3晶体结构、O3晶体结构中的至少一种。

3. 如权利要求1所述的具有锰浓度梯度的电极材料,其特征在于,所述具有锰浓度梯度的电极材料为P2结构的 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 、P3结构的 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 、O3结构的 $\text{NaNi}_{0.45}\text{Cu}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{0.45}\text{O}_2$ 中的至少一种。

4. 如权利要求1所述的具有锰浓度梯度的电极材料,其特征在于,所述沉淀剂为碳酸钠和氢氧化钠中的至少一种与氨水形成的混合溶液,其中所述碳酸钠和氢氧化钠至少一种的浓度为(1-5) mol/L;所述氨水的浓度为(0.1-0.2) mol/L。

5. 如权利要求1所述的具有锰浓度梯度的电极材料,其特征在于,按照摩尔比,所述含钠化合物中的钠:具有锰浓度梯度的过渡金属盐沉淀前驱体:M'盐=(0.22~0.55):1:(0~0.2)。

6. 如权利要求1所述的具有锰浓度梯度的电极材料,其特征在于,所述加热条件为在(600~1000) °C中恒温烧结(1~20) h。

7. 如权利要求1所述的具有锰浓度梯度的电极材料,其特征在于,所述M离子来自硫酸M、乙酸M、硝酸M中的至少一种;

所述锰离子来自硫酸锰、乙酸锰、硝酸锰中的至少一种;

所述含钠化合物为氢氧化钠、草酸钠、碳酸氢钠、碳酸钠、乙酸钠中的至少一种。

8. 如权利要求1所述的具有锰浓度梯度的电极材料,其特征在于,所述M'离子来自含铁化合物、含铜化合物、含镁化合物、含锌化合物、含铝化合物、含钛化合物中的至少一种。

9. 一种钠离子电池,包括正极活性材料,其特征在于,所述正极活性材料包含权利要求1~8任一项所述的具有锰浓度梯度的电极材料。

具有锰浓度梯度的电极材料及其制备方法和钠离子电池

技术领域

[0001] 本发明属于钠离子电池技术领域,具体涉及一种具有锰浓度梯度的电极材料及其制备方法和钠离子电池。

背景技术

[0002] 由于部分锂离子电池原料依赖于进口,导致锂离子电池价格过高,因而需要探求能够在电动电池和大规模储能领域替代锂离子电池的产品。在众多电池体系中,钠离子电池被认为是最优希望的体系之一。对于电动汽车和大规模储能电池而言,低成本使钠离子电池大范围的应用成为可能。钠离子电池低成本的另一优势体现在集流体的利用上,由于钠离子不会与铝形成合金,因此可将锂离子电池中传统的铜负集流体在钠离子电池中换成价格便宜的铝箔。钠离子电池的主要组成部分包括正极、负极、电解液和隔膜。在充电过程中,钠离子从正极材料中脱出,经过电解液的传递,最终嵌到负极材料中,放电过程则相反。现今常用的负极材料为硬碳与含钛氧化物等。常用的正极材料则包括普鲁士蓝、磷酸盐体系以及层状钠过渡金属氧化物(化学通式为: Na_xTMO_2 ,其中TM代表Mn、Ni、Fe、Ti与V等过渡金属)等材料。相比锂离子电池正极材料,钠离子电池正极材料比容量及电压平台较低,导致对应的钠离子电池能量密度低于锂离子电池。制约钠离子电池能量密度的一个主要因素在于正极材料的开发与利用上。基于当今层状锂过渡金属氧化物 LiTMO_2 的成功应用,层状钠过渡金属氧化物 Na_xTMO_2 也成为钠离子电池研究领域最有前景的正极材料之一。目前钠离子电池仍存在的问题主要是正极材料体现出较低的能量密度以及较差的循环性能。

[0003] CN110112375A公开了一种 $\text{Na}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 钠离子电池正极材料,其中M为Ru、Ir、Nb、Bi、Sn、Ta或Sb,且 $0.3 \leq x \leq 1, 0 < y \leq 0.5$,通过引入第二过渡金属M,提高了材料的电子电导率和钠离子迁移率,抑制了高电压下钠离子脱嵌过程中的相变,从而使得该正极材料组装成钠离子电池时的倍率性能和循环性能都得到了有效的提高;CN109962215A公开了一种掺杂改性的P2型钠离子电池正极材料 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4-x-y}\text{A}_x\text{B}_y\text{O}_2, 0 < x \leq 0.1, 0 < y \leq 0.1$,掺杂的阳离子包括两部分:A为充放电过程中参与氧化还原反应的金属阳离子,B为充放电过程中惰性金属阳离子,通过双离子掺杂方式,可有效提高该正极材料的循环以及倍率性能;CN108987708A公开了一种 ZrO_2 包覆的 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.167}\text{Co}_{0.167}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 钠离子电池正极材料,有效地提高了循环性能;但是,通过惰性阴离子、阳离子掺杂或者包覆都会导致活性元素含量降低,最终导致钠离子电池能量密度降低。CN109742365A公开了一种钠离子电池正极材料 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3-x}\text{M}_x\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$,其中, $0 < x < 1/3$,M为Cu和/或Mg,所述正极材料为具有六角形和/或条形形貌的层状颗粒,该材料可有效抑制高电压下不利的P2-O2两相转变,同时在深度充电状态下可以缓解出现钠/空位有序对的现象,避免正极材料发生严重的电压和容量衰减;CN109638278A公开了一种钠离子电池正极材料为,含有颗粒状的 Na_xMnO_2 材料,其中 $0 < x \leq 1$, Na_xMnO_2 材料的各颗粒中含有随机堆积而成的 MnO_2 纳米片,多个 MnO_2 纳米片之间形成错层堆积的结构,这种错层堆积的结构特性可有效减少材料 Na_xMnO_2 在循环过程中的相变,提高材料 Na_xMnO_2 的循环稳定性,从而提高了钠离子传输速率,而 MnO_2 纳米结构特性也缩小了钠

离子的传输路径,提高钠离子电池导电率和倍率特性;CN109607624A公开了一种具有层状-隧道复合结构的 $\text{Na}_{0.6}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 钠离子电池正极材料,能够结合层状结构和隧道结构各自的优势,能够解决现有单一层状结构材料在容量等方面所存在的问题。但是上述六角形颗粒、纳米片或者层状-隧道复合结构的制备过程复杂,会带来钠离子电池生产成本的提高。

发明内容

[0004] 针对目前钠离子电池正极材料由于掺杂或者包覆导致活性元素含量低、电池能量密度低等问题,本发明提供一种具有锰浓度梯度的电极材料及其制备方法。

[0005] 进一步地,本发明还提供包含本发明具有锰浓度梯度的电极材料的钠离子电池。

[0006] 为实现上述发明目的,本发明的技术方案如下:

[0007] 一种具有锰浓度梯度的电极材料,所述具有锰浓度梯度的电极材料具有如下所示的通式:

[0008] $\text{Na}_x\text{Mn}_a\text{M}_b\text{M}'_c\text{O}_{2+d}$;

[0009] 其中, $0.44 \leq x \leq 1.1$ 、 $a > 0$ 、 $b > 0$ 、 $c \geq 0$ 、 $d \geq 0$ 、 $a+b=1$,M选自Ni、Co中的至少一种, M' 选自Fe、Cu、Mg、Zn、Al、Ti中的至少一种;

[0010] 所述电极材料中锰离子从电极材料的表面到内部浓度逐渐降低。

[0011] 相应地,一种具有锰浓度梯度的电极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0012] 步骤S01.提供含M离子的溶液、含锰离子的溶液以及沉淀剂,采用共沉淀法将所述含M离子的溶液、含锰离子的溶液以及沉淀剂同时进行混合,反应初期所述含M离子溶液的加入速度快于所述含锰离子溶液的加入速度,反应后期所述含M离子浓度溶液的加入速度慢于所述含锰离子溶液的滴加速度,由此使得所得产物中锰离子的浓度从所述产物表面到内部逐渐降低;控制整个反应过程中反应体系中的pH值为7.5-13.5,得到具有锰浓度梯度的过渡金属盐沉淀前驱体;

[0013] 或者,提供若干份包含锰离子以及M离子的混合溶液,且所述混合溶液的M离子、锰离子具有浓度差,若干份所述混合溶液中至少包括一份具有高M离子浓度、低锰离子浓度的第一混合溶液以及一份具有低M离子浓度、高锰离子浓度的第二混合溶液;

[0014] 采用共沉淀法按照先加入含有低锰离子浓度的混合溶液进行反应后再加入含有高锰离子浓度的混合溶液进行反应的顺序,同时加入沉淀剂溶液,控制反应体系中的pH值为7.5-13.5,得到具有锰浓度梯度的过渡金属盐沉淀前驱体;

[0015] 高、低在本发明中是相对概念,所述高M离子浓度、低锰离子浓度指的是在同一混合溶液体系中M离子的浓度高于锰离子的浓度;低M离子的浓度和高锰离子的浓度则指的是在同一混合溶液体系中M离子的浓度低于锰离子的浓度;

[0016] 步骤S02.按照化学计量比,将含钠化合物、 M' 盐与上述具有锰浓度梯度的过渡金属盐沉淀前驱体进行混料、加热处理,得到具有如下通式所示的具有锰浓度梯度的电极材料:

[0017] $\text{Na}_x\text{Mn}_a\text{M}_b\text{M}'_c\text{O}_{2+d}$;

[0018] 其中, $0.44 \leq x \leq 1.1$ 、 $a > 0$ 、 $b > 0$ 、 $c \geq 0$ 、 $d \geq 0$ 、 $a+b=1$,M选自Ni、Co中的至少一种, M' 选自Fe、Cu、Mg、Zn、Al、Ti中的至少一种。

[0019] 进一步地,一种钠离子电池,包括正极活性材料,所述正极活性材料包含上述所述

的具有锰浓度梯度的电极材料,或者包含上述所述的具有锰浓度梯度的电极材料的制备方法制备得到的具有锰浓度梯度的电极材料。

[0020] 本发明的技术效果为:

[0021] 相对于现有技术,本发明提供的具有锰浓度梯度的电极材料,由于锰具有浓度梯度,可以有效地维持活性元素的含量,提高材料的稳定性和倍率放电能力,因此作为钠离子电池正极材料时,可以有效提高电池能量密度、电池容量以及倍率性能和循环性能。

[0022] 本发明具有锰浓度梯度的电极材料的制备方法,通过共沉淀方式制备具有锰浓度梯度的前驱体,结合加热煅烧的方式即可得到,具有原料廉价易得,制备过程简单、产率高等特点,获得的具有锰浓度梯度的电极材料有纯度高特点。

[0023] 本发明的钠离子电池,由于其正极的活性物质为本发明提供的具有锰浓度梯度的电极材料,解决了传统掺杂或者包覆导致活性元素含量降低,导致用于钠电池时电池能量密度低等问题。

附图说明

[0024] 为了更清楚地说明本发明实施例中的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,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。

[0025] 图1为实施例1制备得到的P2结构的 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 的XRD图;

[0026] 图2为实施例2制备得到的P2结构的 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 的XRD图;

[0027] 图3为实施例3制备得到的P2结构的 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 的XRD图;

[0028] 图4为实施例4制备得到的P3结构的 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 的XRD图;

[0029] 图5为实施例5制备得到的P3结构的 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 的XRD图;

[0030] 图6为实施例6制备得到的P3结构的 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 的XRD图;

[0031] 图7为实施例7制备得到的O3结构的 $\text{NaNi}_{0.45}\text{Cu}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{0.45}\text{O}_2$ 的XRD图;

[0032] 图8为实施例6制备得到的P3结构的 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 的SEM界面图和Mn边EDS能谱分析;

[0033] 图9为常规方法制备得到的普通P3结构的 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 的SEM界面图和Mn边EDS能谱分析;

[0034] 图10为本发明应用例1的钠离子电池时首次充放电曲线图;

[0035] 图11为本发明应用例1的钠离子电池的倍率和循环性能曲线图;

[0036] 图12为本发明应用例2~4及对比例的钠离子电池的倍率曲线图;

[0037] 图13为本发明应用例4及对比例的钠离子电池的循环性能曲线图。

具体实施方式

[0038] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0039] 本发明的一方面,提供一种具有锰浓度梯度的电极材料。所述具有锰浓度梯度的

电极材料具有如下所示的通式：



[0041] 其中， $0.44 \leq x \leq 1.1$ 、 $a > 0$ 、 $b > 0$ 、 $c \geq 0$ 、 $d \geq 0$ 、 $a+b+c=1$ ，M选自Ni、Co中的至少一种，M'选自Fe、Cu、Mg、Zn、Al、Ti中的至少一种；

[0042] 上述具有锰浓度梯度的电极材料中，锰离子浓度从表面到内部降低。

[0043] 下面对本发明的技术方案做进一步的详细解释。

[0044] 本发明具有锰浓度梯度的电极材料可以是P2结构的钠过渡金属氧化物，也可以是P3结构的钠过渡金属氧化物，还可以是O3结构的钠过渡金属氧化物，或者所述三种结构的钠过渡金属氧化物形成的任一混合物，比如P2结构的钠过渡金属氧化物和P3结构的钠过渡金属氧化物两种氧化物的混合物；P2结构的钠过渡金属氧化物和O3结构的钠过渡金属氧化物两种氧化物的混合物；P3结构的钠过渡金属氧化物和O3结构的钠过渡金属氧化物两种氧化物的混合物；或者P2结构的钠过渡金属氧化物、P3结构的钠过渡金属氧化物及O3结构的钠过渡金属氧化物三种氧化物的混合物。

[0045] 具体来说，具有锰浓度梯度的电极材料可以是P2结构的 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 、P3结构的 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 、O3结构的 $\text{NaNi}_{0.45}\text{Cu}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{0.45}\text{O}_2$ 的至少一种。这几种具有锰浓度梯度的电极材料由于锰离子的浓度梯度差异，维持活性元素含量，提高材料稳定性和倍率放电能力，将其作为钠离子电池正极活性材料组装成钠离子电池时，能够有效提高电池的能量密度以及电池容量，还使得电池表现出良好的倍率性能和循环性能。

[0046] 由此，本发明的第二方面，提供上述具有锰浓度梯度的电极材料的一种制备方法，其包括以下步骤：

[0047] (a1). 提供若干份包含锰离子以及M离子的混合溶液，且所述混合溶液的M离子、锰离子具有浓度差，若干份所述混合溶液中至少包括一份具有高M离子浓度、低锰离子浓度的混合溶液以及一份具有低M离子浓度、高锰离子浓度的混合溶液；

[0048] (b1). 采用共沉淀法按照先加入含有低锰离子浓度的混合溶液进行反应后再加入含有高锰离子浓度的混合溶液进行反应的顺序，同时加入沉淀剂溶液，控制反应体系中的pH值为7.5-13.5，得到具有锰浓度梯度的过渡金属盐沉淀前驱体；

[0049] (c1). 按照化学计量比，将含钠化合物、M'盐与上述具有锰浓度梯度的过渡金属盐沉淀前驱体进行混料、加热处理，得到具有锰浓度梯度的电极材料。

[0050] 高、低在本发明中是相对概念，所述高M离子浓度、低锰离子浓度指的是在同一混合溶液体系中M离子浓度高于锰离子浓度；低M离子浓度和高锰离子浓度则指的是在同一混合溶液体系中M离子浓度低于锰离子浓度，同时相邻高锰离子浓度的混合溶液中锰离子的浓度高于低锰离子浓度的混合溶液中的锰离子的浓度。

[0051] 步骤(a1)中涉及的M离子来源于M盐，具体可以来源于硫酸M、乙酸M、硝酸M中的至少一种；所述锰离子可以来源于锰盐，具体可以是硫酸锰、乙酸锰、硝酸锰中的至少一种；

[0052] 步骤(b1)中，进行共沉淀反应时，需要有沉淀剂。本发明所使用的沉淀剂是碳酸钠、氢氧化钠中的至少一种与氨水的混合溶液，通过滴加沉淀剂溶液调节反应体系的pH值在7.5~13.5之间，该pH范围内可以使得盐类发生共沉淀生成具有锰浓度梯度的过渡金属盐沉淀前驱体。

[0053] 步骤(c1)中，含钠化合物与过渡金属盐沉淀前驱体进行混料时，按照摩尔比，所述

含钠化合物中的钠:具有锰浓度梯度的过渡金属盐沉淀前驱体:M'盐=(0.22~0.55):1:(0~0.2),按照摩尔比为0.22:1至0.55:1的效果差异不大,其目的都是引入钠离子;所述M'离子来自含铁化合物、含铜化合物、含镁化合物、含锌化合物、含铝化合物、含钛化合物中的至少一种,这些M'盐的加入,起到进一步掺杂的作用。优选地,所述含钠化合物为碳酸钠、乙酸钠、碳酸氢钠、草酸钠、氢氧化钠中的至少一种,这几种含钠化合物在反应结束后,不引入新的杂质,有利于进一步提高产物的纯度。

[0054] 将含钠化合物与具有锰浓度梯度的过渡金属盐沉淀前驱体、M'盐进行混料处理时,可以采用机械研磨的方式,也可以将两者制成悬浊液,混合并经过超声震荡处理制成浆料,并经过干燥、球磨等方式,混料的目的是使得含钠化合物与具有锰浓度梯度的过渡金属盐沉淀前驱体混合均匀。

[0055] 步骤(c1)中,加热烧结条件如下:在(600~1000)°C中恒温(1~20)h。如可以升温至800°C,保温10h;或者升温至900°C,保温10h;升温至1000°C,保温10h;或者升温至600°C,保温20h;或者升温至700°C,保温15h等等,经过加热烧结后,自然冷却至室温即可。

[0056] 本发明还提供另一种制备方法,其包括以下步骤:

[0057] (a2).提供含M离子的溶液以及含锰离子的溶液;

[0058] (b2).采用共沉淀法同时滴加上述溶液,反应初期所述含M离子的溶液的滴加速度快于所述含锰离子的溶液滴的加速度,反应后期所述含M离子浓度的溶液的滴加速度慢于所述含锰离子的溶液的滴加速度,以确保所得产物中锰离子的浓度从表面到内部逐渐降低,通过沉淀剂控制反应体系中的pH值为7.5-13.5,得到具有锰浓度梯度的过渡金属盐沉淀前驱体;

[0059] (c2).按照化学计量比,将含钠化合物、M'盐与所述具有锰浓度梯度的过渡金属盐沉淀前驱体进行混料、加热烧结处理,得到具有锰浓度梯度的电极材料。

[0060] 其中,步骤(a2)中涉及的M离子来源于M盐,具体可以来源于硫酸M、乙酸M、硝酸M中的至少一种;所述锰离子可以来源于锰盐,具体可以是硫酸锰、乙酸锰、硝酸锰中的至少一种;

[0061] 步骤(b2)中,进行共沉淀反应时,需要有沉淀剂。本发明所使用的沉淀剂是碳酸钠、氢氧化钠中的至少一种与氨水的混合溶液,通过滴加沉淀剂溶液调节反应体系的pH值在7.5~13.5之间,该pH范围内可以使得盐类发生共沉淀生成具有锰浓度梯度的过渡金属盐沉淀前驱体。

[0062] 步骤(c2)中,含钠化合物与过渡金属盐沉淀前驱体进行混料时,按照摩尔比,所述含钠化合物中的钠:具有锰浓度梯度的过渡金属盐沉淀前驱体:M'盐=(0.22~0.55):1:(0~0.2),按照摩尔比为0.22:1至0.55:1的效果差异不大,其目的都是引入钠离子;所述M'离子来自含铁化合物、含铜化合物、含镁化合物、含锌化合物、含铝化合物、含钛化合物中的至少一种,这些M'盐的加入,起到进一步掺杂的作用。

[0063] 优选地,所述含钠化合物为碳酸钠、乙酸钠、碳酸氢钠、草酸钠、氢氧化钠中的至少一种,这几种含钠化合物在反应结束后,不引入新的杂质,有利于进一步提高产物的纯度。

[0064] 将含钠化合物与具有锰浓度梯度的过渡金属盐沉淀前驱体进行混料处理时,可以采用机械研磨的方式,也可以将两者制成悬浊液,混合并经过超声震荡处理制成浆料,并经过干燥、球磨等方式,混料的目的是使得含钠化合物与具有锰浓度梯度的过渡金属盐沉淀

前驱体混合均匀。

[0065] 步骤(c2),加热烧结条件如下:在(600~1000)℃中恒温(1~20)h。如可以升温至800℃,保温10h;或者升温至900℃,保温10h;升温至1000℃,保温10h;或者升温至600℃,保温20h;或者升温至700℃,保温15h等等,经过加热烧结后,自然冷却至室温即可。

[0066] 本发明的制备方法原料廉价易得,制备工艺简单、产率高等特点,获得的具有锰浓度梯度的电极材料有纯度高等特点。

[0067] 本发明还提正极活性材料包含具有锰浓度梯度的电极材料的正极片、钠离子电池。

[0068] 其中,正极片以具有锰浓度梯度的电极材料作为正极活性物质,同时还含有导电剂和粘结剂。具体是将具有锰浓度梯度的电极材料与导电剂、粘结剂及溶剂混合制成正极浆料,涂覆于正极集流体铝箔等表面,经干燥、辊压、裁片制成正极片。正极片中具有锰浓度梯度的电极材料、导电剂、粘结剂的质量比为80:10:10或者90:5:5。在制备正极浆料时,溶剂可以是N-甲基吡咯烷酮(NMP)。

[0069] 钠离子电池包括上述正极片,或者正极活性材料中含有本发明具有锰浓度梯度的电极材料。

[0070] 本发明提供的钠离子电池,使用的负极活性材料为硬碳或者含钛的氧化物。

[0071] 电解液为1M NaPF₆/(EC:DMC=1:1)的电解液、1M NaPF₆/PC的电解液、1M NaClO₄/(EC:PC=1:1)的电解液中的任一种,其中EC:DMC=1:1表示碳酸乙烯酯与碳酸甲乙酯按照体积比为1:1形成的溶剂,PC表示碳酸丙烯酯,EC:PC表示碳酸乙烯酯与碳酸丙烯酯按照体积比为1:1形成的溶剂。

[0072] 本发明提供的钠离子电池,使用的隔膜为聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃类微孔膜,如Celgard隔膜。

[0073] 为更有效的说明本发明的技术方案,下面通过多个具体实施例说明。

[0074] 实施例1

[0075] 一种P2结构的Na_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O₂的制备方法,包括如下步骤:

[0076] (a).配置200mL 1mol/L的硫酸镍溶液和400mL 1mol/L的硫酸锰溶液,同时配置沉淀剂,所述沉淀剂中含有1mol/L的碳酸铵和0.1mol/L的氨水。

[0077] (b).将步骤(a)得到的硫酸镍溶液、硫酸锰溶液与沉淀剂同时滴加进行共沉淀反应,反应第一阶段硫酸镍溶液的滴定速度为100mL/h,硫酸锰溶液的滴定速度为50mL/h;反应第二阶段硫酸镍溶液的滴定速度为100mL/h,硫酸锰溶液的滴定速度为350mL/h;始终控制pH值约为8.0,得到具有锰浓度梯度的碳酸盐前驱体,分子式为Ni_{0.33}Mn_{0.67}CO₃。

[0078] (c).将具有锰浓度梯度的碳酸盐前驱体与碳酸钠按摩尔比为1:0.335进行混合后置于电阻式加热空气气氛炉中500℃下恒温烧结5h,然后950℃下恒温烧结20h,自然冷却至室温得到具有锰浓度梯度的材料样品电极。

[0079] 对实施例1得到的材料样品进行XRD测试,具体测试结果详见图1。

[0080] 图1所示的XRD谱图中与P2的标准XRD谱一致,证明获得的材料为P2结构,因此可以确定实施例1制备得到的材料为P2结构的Na_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O₂。

[0081] 实施例2

[0082] 一种P2结构的Na_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O₂的制备方法,包括如下步骤:

[0083] (a).配置200mL 1mol/L的硫酸镍溶液,400mL 1mol/L的硫酸锰溶液,同时配置沉淀剂,所述沉淀剂中含有1mol/L的碳酸铵和0.1mol/L的氨水。

[0084] (b).将步骤(a)得到的硫酸镍溶液、硫酸锰溶液与沉淀剂同时滴加进行共沉淀反应,反应第一阶段硫酸镍溶液的滴定速度为50mL/h,硫酸锰溶液的滴定速度为25mL/h,第一阶段时长1h;反应第二阶段硫酸镍溶液滴定速度为50mL/h,硫酸锰滴定速度为50mL/h,第二阶段时长1h;反应第三阶段硫酸镍溶液的滴定速度为50mL/h,硫酸锰溶液的滴定速度为125mL/h,第三阶段时长1h;反应第四阶段硫酸镍溶液的滴定速度为50mL/h,硫酸锰溶液的滴定速度为200mL/h,第四阶段时长1h;始终控制pH值约为8.0,得到具有锰浓度梯度的碳酸盐前驱体,该具有锰浓度梯度的碳酸盐前驱体的分子式为 $\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{CO}_3$ 。

[0085] (c).具有锰浓度梯度的碳酸盐前驱体与碳酸钠按摩尔比为1:0.335进行混合后置于电阻式加热空气气氛炉中500℃下恒温烧结5h,然后950℃下恒温烧结20h,自然冷却至室温得到具有锰浓度梯度的材料样品。

[0086] 对实施例2得到的材料样品进行XRD测试,具体测试结果详见图2。

[0087] 图2所述的XRD谱图与P2的标准XRD谱图一致,证明获得的材料为P2结构,因此可以确定实施例2制备得到的材料为P2结构的 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 。

[0088] 实施例3

[0089] 一种P2结构的 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 的制备方法,包括如下步骤:

[0090] (a).配置200mL 1mol/L的硫酸镍溶液,400mL 1mol/L的硫酸锰溶液,同时配制沉淀剂,所述沉淀剂中含有1mol/L的碳酸钠和0.1mol/L的氨水。

[0091] (b).将步骤(a)得到的硫酸镍溶液、硫酸锰溶液与沉淀剂同时滴加进行共沉淀反应,反应第一小时硫酸镍溶液的滴定速度为100mL/h,硫酸锰溶液的滴定速度为50mL/h;反应第二小时硫酸镍溶液的滴定速度为75mL/h,硫酸锰溶液的滴定速度为100mL/h;反应第三小时硫酸镍溶液的滴定速度为25mL/h,硫酸锰溶液的滴定速度为250mL/h;始终控制pH值约为8.0,得到具有锰浓度梯度的碳酸盐前驱体,该具有锰浓度梯度的碳酸盐前驱体的分子式为 $\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{CO}_3$ 。

[0092] (c).具有锰浓度梯度的碳酸盐前驱体与碳酸钠按摩尔比为1:0.335进行混合后置于电阻式加热空气气氛炉中500℃下恒温烧结5h,然后950℃下恒温烧结20h,自然冷却至室温得到具有锰浓度梯度的材料样品。

[0093] 对实施例3得到的样品进行XRD测试,具体测试结果详见图3。

[0094] 图3所述的XRD谱图与P2的标准XRD谱图一致,证明获得的材料为P2结构,因此可以确定实施例3制备得到的材料为P2结构的 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 。

[0095] 实施例4

[0096] 一种P3结构的 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 的制备方法,包括如下步骤:

[0097] (a).将硫酸镍与硫酸锰按照摩尔比为2:1的比例混合溶解于水中,配置成过渡金属离子总浓度为1mol/L的第一混合溶液;将硫酸镍与硫酸锰按照摩尔比为1:2的比例混合溶解于水中,配置成过渡金属离子总浓度为1mol/L的第二混合溶液;将硫酸镍与硫酸锰按照摩尔比为1:5的比例混合溶解于水中,配置成过渡金属离子总浓度为1mol/L的第三混合溶液;配制沉淀剂,所述沉淀剂中含有1mol/L的碳酸钠和0.1mol/L的氨水。

[0098] (b).将步骤(a)得到的混合溶液滴与沉淀剂同时滴加进行共沉淀反应,以确保反

应体系的pH值为8.0,在反应的第一阶段中加入的第一混合溶液为100mL;第二阶段加入的第二混合溶液100mL;第三阶段加入的第三混合溶液200mL,始终控制pH值约为8.0,得到具有锰浓度梯度的碳酸盐前驱体,该具有锰浓度梯度的碳酸盐前驱体的分子式为 $\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{CO}_3$ 。

[0099] (c).具有锰浓度梯度的碳酸盐前驱体与碳酸钠按摩尔比为1:0.335进行混合后置于电阻式加热空气气氛炉中500℃下恒温烧结5h,然后800℃下恒温烧结10h,自然冷却至室温得到具有锰浓度梯度的材料样品。

[0100] 对实施例4得到的样品进行XRD测试,具体测试结果详见图4。

[0101] 图4所述的XRD谱图与P3的XRD谱图一致,证明获得的材料为P3结构,因此可以确定实施例4制备得到的材料为P3结构的 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 。

[0102] 实施例5

[0103] 一种P3结构的 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 的制备方法,包括如下步骤:

[0104] (a).将硫酸镍与硫酸锰按照摩尔比为3:1的比例混合溶解于水中,配置成过渡金属离子总浓度为1mol/L的第一混合溶液;将硫酸镍与硫酸锰按照摩尔比为1:3的比例混合溶解于水中,配置成过渡金属离子总浓度为1mol/L的第二混合溶液;将硫酸镍与硫酸锰按照摩尔比为1:6的比例混合溶解于水中,配置成过渡金属离子总浓度为1mol/L的第三混合溶液;同时配制沉淀剂,沉淀剂中含有1mol/L的碳酸钠和0.1mol/L的氨水。

[0105] (b).将步骤(a)得到的混合溶液与沉淀剂同时滴加进行共沉淀反应,以确保反应体系的pH值,反应第一阶段加入的第一混合溶液的体积为100mL;反应第二阶段加入的第二混合溶液100mL;反应的第三阶段加入的第三混合溶液175mL,控制pH值约为8.0,得到具有锰浓度梯度的碳酸盐前驱体,该具有锰浓度梯度的碳酸盐前驱体的分子式为 $\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{CO}_3$ 。

[0106] (c).具有锰浓度梯度的碳酸盐前驱体与碳酸钠按摩尔比为1:0.335进行混合后置于电阻式加热空气气氛炉中500℃下恒温烧结5h,然后800℃下恒温烧结10h,自然冷却至室温得到具有锰浓度梯度的材料样品。

[0107] 对实施例5得到的样品进行XRD测试,具体测试结果详见图5。

[0108] 图5所示的XRD谱图与P3的XRD谱图一致,证明获得的材料为P3结构,因此可以确定实施例5制备得到的材料为P3结构的 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 。

[0109] 实施例6

[0110] 一种P3结构的 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 的制备方法,包括如下步骤:

[0111] (a).将硫酸镍与硫酸锰按照摩尔比为4:1的比例混合溶解于水中,配置成过渡金属离子总浓度为1mol/L的第一混合溶液;将硫酸镍与硫酸锰按照摩尔比为1:4的比例混合溶解于水中,配置成过渡金属离子总浓度为1mol/L的第二混合溶液;将硫酸镍与硫酸锰按照摩尔比为1:7的比例混合溶解于水中,配置成过渡金属离子总浓度为1mol/L的第三混合溶液;同时配制沉淀剂,所述沉淀剂中含有1mol/L的碳酸钠和0.1mol/L的氨水。

[0112] (b).将步骤(a)得到的混合溶液与沉淀剂同时滴加,以确保反应体系的pH值,反应的第一阶段加入的第一混合溶液为100mL;反应第二阶段加入的第二混合溶液100mL;反应第三阶段加入的第三混合溶液为160mL,控制pH值约为8.0,得到具有锰浓度梯度的碳酸盐前驱体,该具有锰浓度梯度的碳酸盐前驱体的分子式为 $\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{CO}_3$ 。

[0113] (c).具有锰浓度梯度的碳酸盐前驱体与碳酸钠按摩尔比为1:0.335进行混合后置于电阻式加热空气气氛炉中500℃下恒温烧结5h,然后800℃下恒温烧结15h,自然冷却至室温得到具有锰浓度梯度的材料样品。

[0114] 对实施例6得到的样品进行XRD测试,具体测试结果详见图6。

[0115] 图6所示的XRD谱图与P3的XRD谱图一致,证明获得的材料为P3结构,因此可以确定实施例6制备得到的材料为P3结构的 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 。

[0116] 同时对实施例6得到的材料进行SEM扫描和EDS分析,结果如图8所示。

[0117] 从图8可知,Mn具有明显的浓度梯度变化,并且从材料的表面到材料的内部,Mn浓度逐渐降低。

[0118] 实施例7

[0119] 一种O3结构的 $\text{NaNi}_{0.45}\text{Cu}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{0.45}\text{O}_2$ 的制备方法,包括如下步骤:

[0120] (a).将硫酸镍与硫酸锰按照摩尔比为4:1的比例混合溶解于水中,配置成过渡金属离子总浓度为2mol/L的第一混合溶液;将硫酸镍与硫酸锰按照摩尔比为1:1的比例混合溶解于水中,配置成过渡金属离子总浓度为2mol/L的第二混合溶液;将硫酸镍与硫酸锰按照摩尔比为1:4的比例混合溶解于水中,配置成过渡金属离子总浓度为2mol/L的第三混合溶液;同时配制沉淀剂,所述沉淀剂中含2mol/L的氢氧化钠和0.2mol/L的氨水。

[0121] (b).将步骤(a)得到的混合溶液与沉淀剂同时滴加,以确保反应体系的pH值,反应第一阶段加入的第一混合溶液为100mL;反应第二阶段加入的第二混合溶液为100mL;反应第三阶段加入的第三混合溶液为100mL,控制沉淀剂的pH值约为12.0,得到具有锰浓度梯度的氢氧化物前驱体,该具有锰浓度梯度的氢氧化物前驱体的分子式为 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}(\text{OH})_2$ 。

[0122] (c).具有锰浓度梯度的氢氧化物前驱体与碳酸钠、乙酸镁、乙酸铜按摩尔比为18:10:1:1进行混合后置于电阻式加热空气气氛炉中500℃下恒温烧结5h,然后900℃下恒温烧结20h,自然冷却至室温得到具有锰浓度梯度的材料样品。

[0123] 对实施例7得到的样品进行XRD测试,具体测试结果详见图7。

[0124] 图7所示的XRD谱图与O3的标准XRD谱图一致,证明获得的材料为O3结构,并由此可以确定实施例7制备得到的材料样品为O3结构的 $\text{NaNi}_{0.45}\text{Cu}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{0.45}\text{O}_2$ 。

[0125] 实施例8

[0126] 一种P3结构的 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 的制备方法,包括如下步骤:

[0127] (a).将硫酸镍与硫酸锰按照摩尔比为1:2的比例混合溶解于水中,配置成过渡金属离子总浓度为1mol/L的混合溶液;以含有3mol/L的碳酸钠和0.3mol/L的氨水的溶液为沉淀剂。

[0128] (b).将步骤(a)得到的混合溶液滴与沉淀剂同时滴加,控制pH值约为8.0,得到普通的碳酸盐前驱体,分子式为 $\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{CO}_3$ 。

[0129] (c).将碳酸盐前驱体与碳酸钠按摩尔比为1:0.335进行混合后置于电阻式加热空气气氛炉中500℃下恒温烧结5h,然后800℃下恒温烧结10h,自然冷却至室温得到普通的P3结构的钠过渡金属氧化物。

[0130] 对实施例8得到的样品进行SEM及EDS测试,具体测试结果详见图9。从图9中可以看出,Mn在材料内部分布均匀,没有出现浓度梯度的变化。

[0131] 为了证明本发明获得的材料性能,下面将实施例3、4、5、6及实施例8制备得到的

材料分别作为钠离子电池正极材料,组装成钠离子电池,并进行相应性能的测试。

[0132] 应用例1

[0133] 一种钠离子电池,其制备方法包括以下步骤:

[0134] (1).将实施例3得到的P2结构的 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 作为正极活性材料,与导电炭黑、聚偏氟乙烯(PVdF)粘结剂按照质量比为8:1:1的比例混合后溶于N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂中制成正极浆料,并涂布在铝箔上经干燥、裁剪得到正极片。

[0135] (2).将步骤(1)得到的正极片与钠金属、Celgard隔膜组装成钠离子电池,该钠离子电池的电解液为1M NaPF_6 溶解于EC(碳酸乙烯酯)和DMC(碳酸二甲酯)混合物(按照体积比EC:DMC=1:1)中形成的电解液。组装后静置24h使得电压稳定,对其进行充放电测试,测试结果如图10所示。

[0136] 具体地,测试方式为:以 20mA g^{-1} 的电流密度在2.0-4.1V电压范围内进行充电与放电。由首次充放电曲线图10可知,所得具有锰浓度梯度的P2 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 正极材料展现出约 92mAh g^{-1} 的高放电比容量。

[0137] 同时对其进行倍率性能和循环性能测试,具体结果如图11所示。

[0138] 具体地,测试方式为:以 20mA g^{-1} 的电流密度在2.0-4.1V电压范围内进行充电,并以20、40、100、200、400、1000、2000以及4000 mA g^{-1} 的电流密度依次放电5圈进行倍率性能测试。由倍率性能图11可知,所得具有锰浓度梯度的P2 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 正极材料在40C放电电流密度下容量保持率高达80%以上,展现出非常优异的倍率放电性能。

[0139] 应用例2

[0140] 一种钠离子电池,其制备方法包括以下步骤:

[0141] (1).将实施例4得到的P3结构的 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 作为正极活性材料,与导电炭黑、PVdF粘结剂按照质量比为8:1:1的比例混合后溶于N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂中制成正极浆料,并涂布在铝箔上经干燥、裁剪得到正极片。

[0142] (2).将步骤(1)得到的正极片与钠金属、Celgard隔膜组装成钠离子电池,该钠离子电池的电解液为1M NaPF_6 溶解于EC(碳酸乙烯酯)和DMC(碳酸二甲酯)混合物(按照体积比EC:DMC=1:1)中形成的电解液。静置24h电压稳定后,待测试。

[0143] 应用例3

[0144] 一种钠离子电池,其制备方法包括以下步骤:

[0145] (1).将实施例5得到的P3结构的 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 作为正极活性材料,与导电炭黑、PVdF粘结剂按照质量比为8:1:1的比例混合后溶于N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂中制成正极浆料,并涂布在铝箔上经干燥、裁剪得到正极片。

[0146] (2).将步骤(1)得到的正极片与钠金属、Celgard隔膜组装成钠离子电池,该钠离子电池的电解液为1M NaPF_6 溶解于EC(碳酸乙烯酯)和DMC(碳酸二甲酯)混合物(按照体积比EC:DMC=1:1)中形成的电解液,静置24h电压稳定后,待测试。

[0147] 应用例4

[0148] 一种钠离子电池,其制备方法包括以下步骤:

[0149] (1).将实施例6得到的P3结构的 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 作为正极活性材料,与导电炭黑、PVdF粘结剂按照质量比为8:1:1的比例混合后溶于N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂中制成正极浆料,并涂布在铝箔上经干燥、裁剪得到正极片。

[0150] (2).将步骤(1)得到的正极片与钠金属、Celgard隔膜组装成钠离子电池,该钠离子电池的电解液为1M NaPF_6 溶解于EC(碳酸乙烯酯)和DMC(碳酸二甲酯)混合物(按照体积比EC:DMC=1:1)中形成的电解液,静置24h电压稳定后,待测试。

[0151] 对比例

[0152] 一种钠离子电池,其制备方法包括以下步骤:

[0153] (1).将实施例8得到的普通P3结构的 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 作为正极活性材料,与导电炭黑、PVdF粘结剂按照质量比为8:1:1的比例混合后溶于N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂中制成正极浆料,并涂布在铝箔上经干燥、裁剪得到正极片。

[0154] (2).将步骤(1)得到的正极片与钠金属、Celgard隔膜组装成钠离子电池,该钠离子电池的电解液为1M NaPF_6 溶解于EC(碳酸乙烯酯)和DMC(碳酸二甲酯)混合物(按照体积比EC:DMC=1:1)中形成的电解液,静置24h电压稳定后,待测试。

[0155] 对应用例2~4及对比例得到的钠离子电池进行倍率性能的测试,测试方式为:以 20mA g^{-1} 的电流密度在2.0-4.1V电压范围内进行充电,并以20、40、100、200、400、1000、2000以及4000 mA g^{-1} 的电流密度依次放电5圈进行倍率性能测试,测试结果如图12所示。

[0156] 由倍率性能图12可知,所得具有锰浓度梯度的P3 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 正极材料应用例2,3和4均展现出较对比例更加优异的倍率放电性能。

[0157] 图13为应用例4和对比例的循环性能曲线,从图13可以看出,在电压范围为2.0~4.1V,充电电流密度为 10mA g^{-1} (0.1C),放电电流密度为 2000mA g^{-1} (20C)的条件下,经过200次循环,应用例4的电池容量保持率仍然高达75%以上;而对比例的容量保持率低于40%。

[0158] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包括在本发明的保护范围之内。

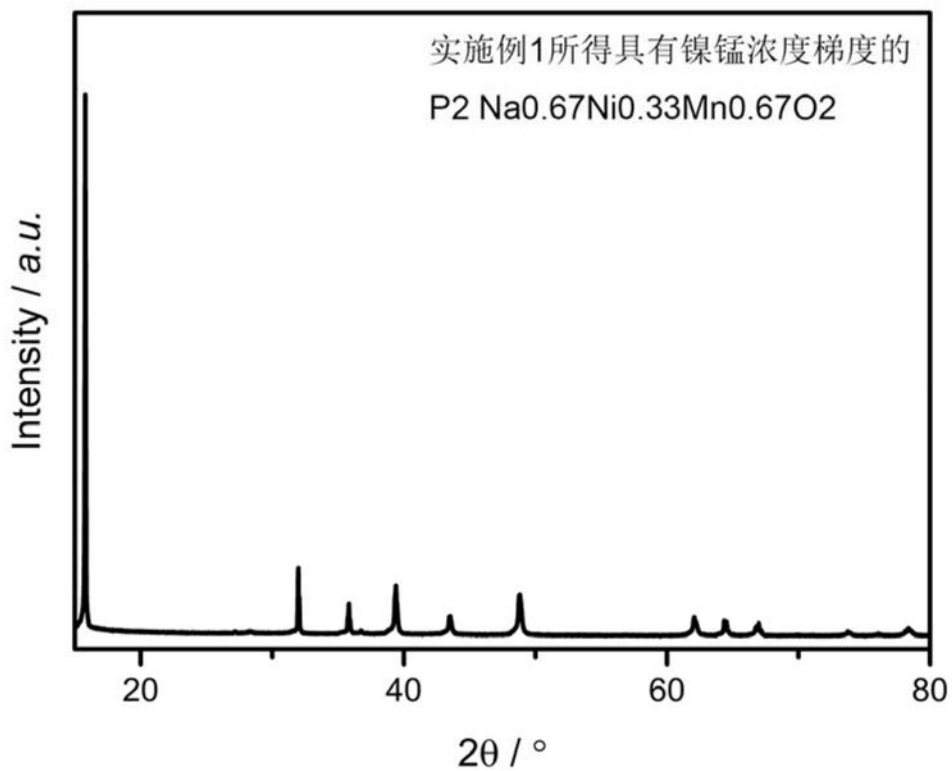


图1

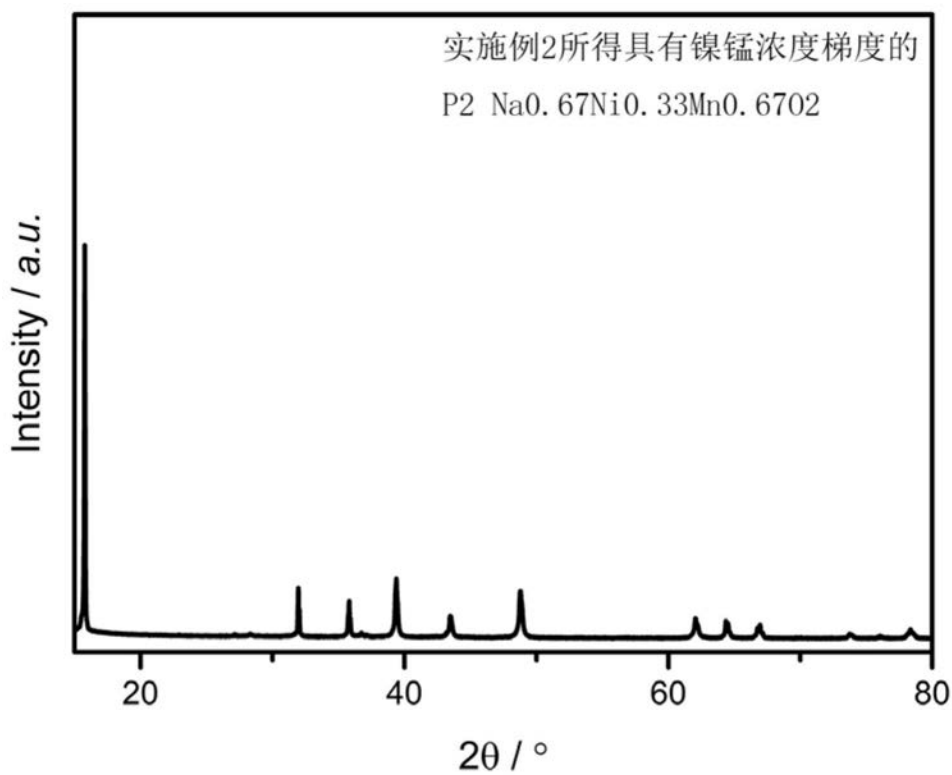


图2

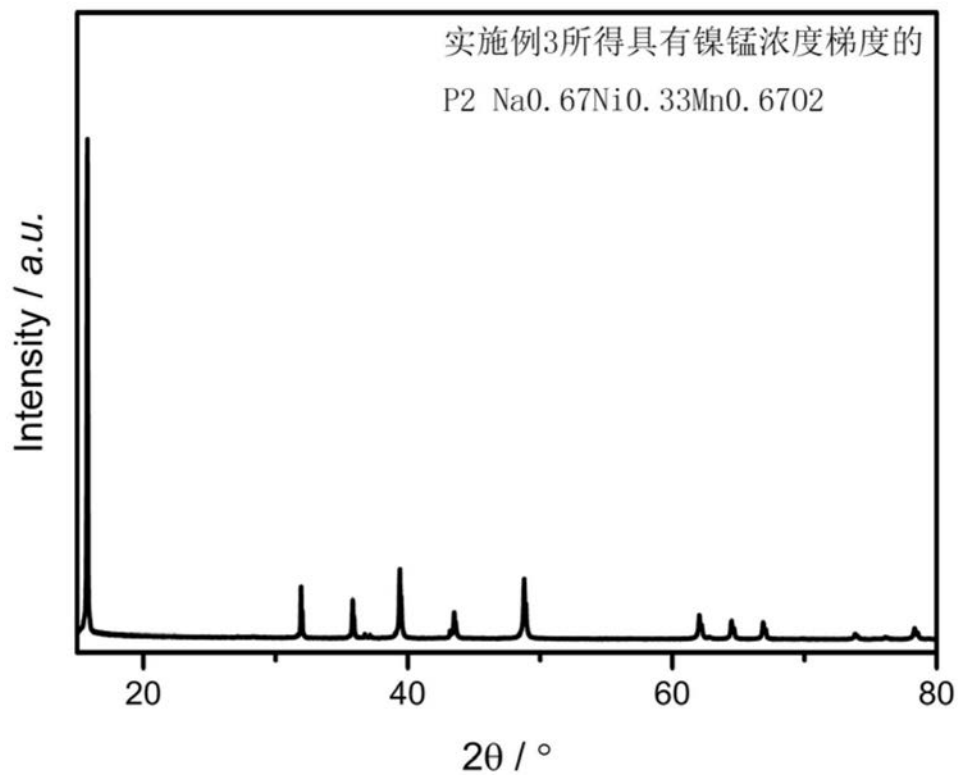


图3

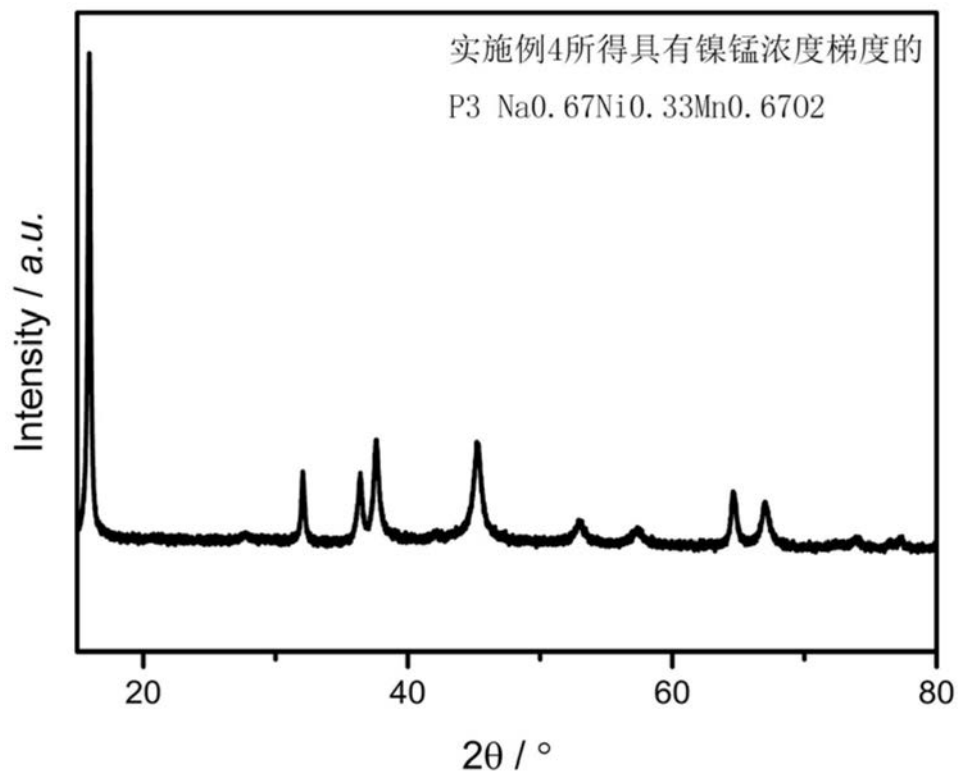


图4

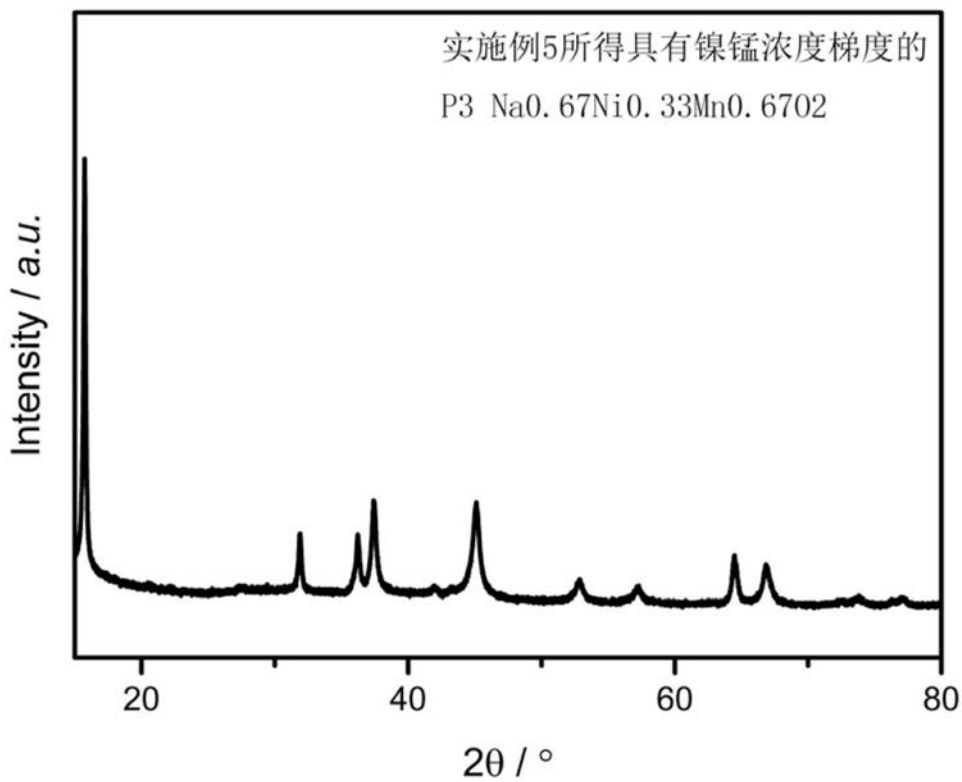


图5

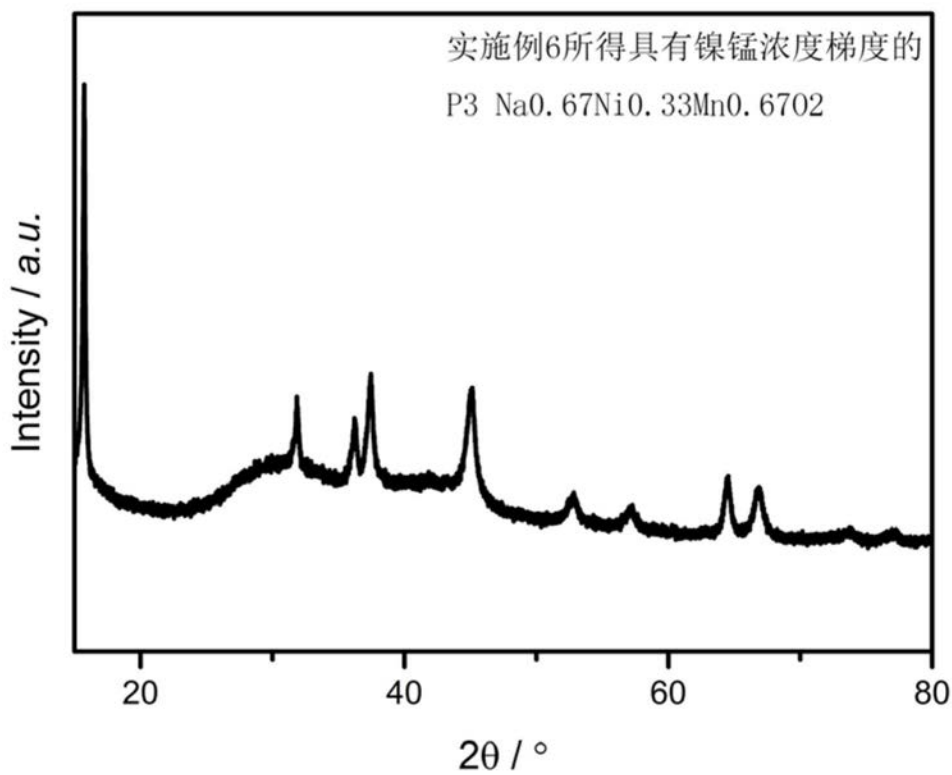


图6

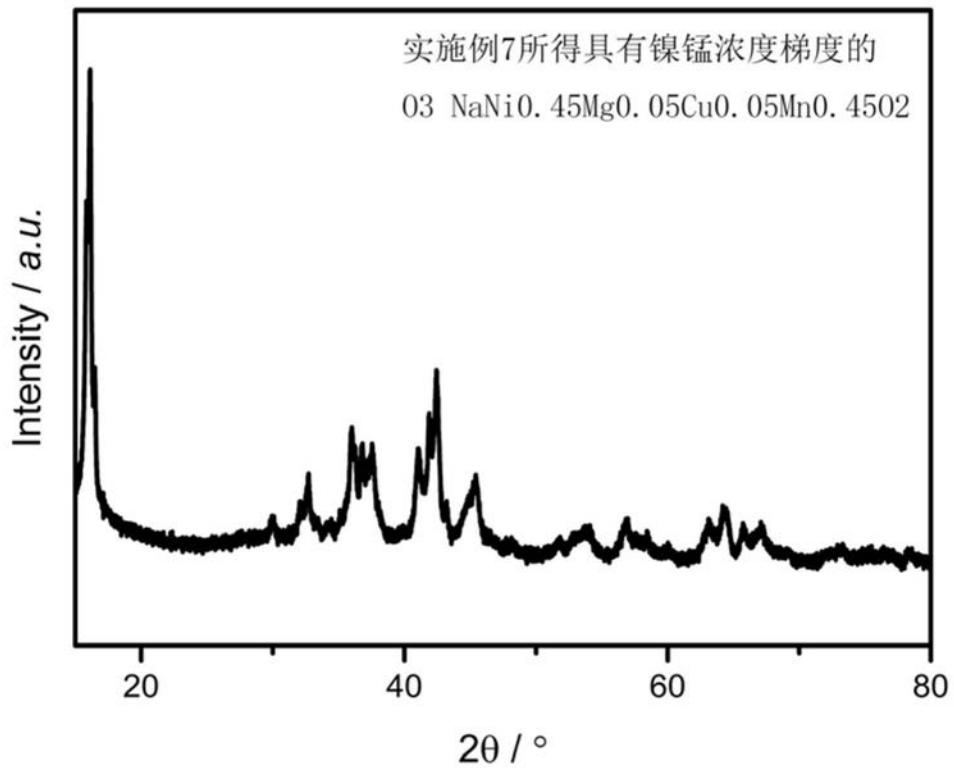


图7

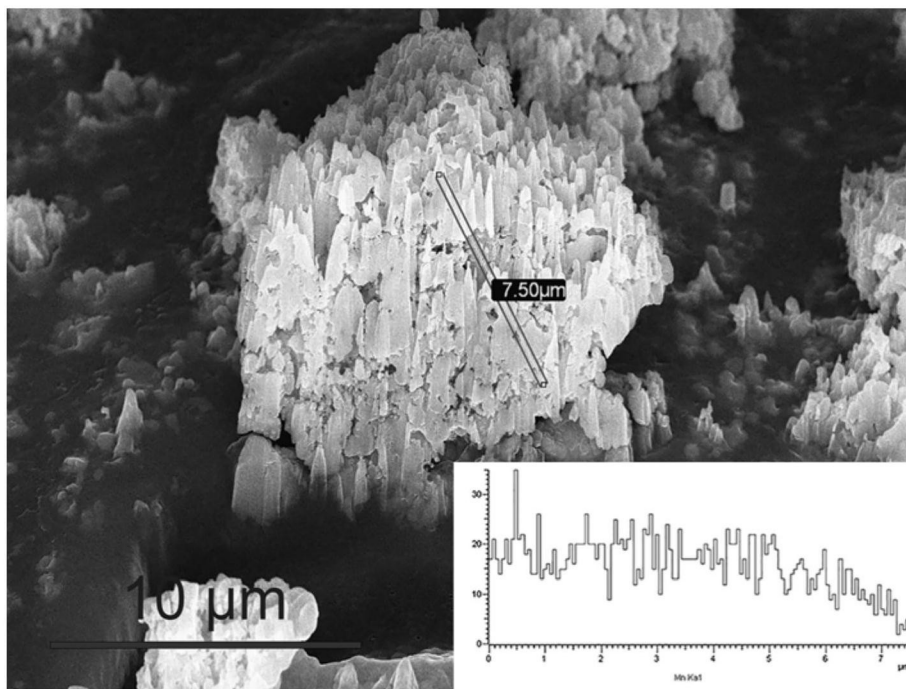


图8

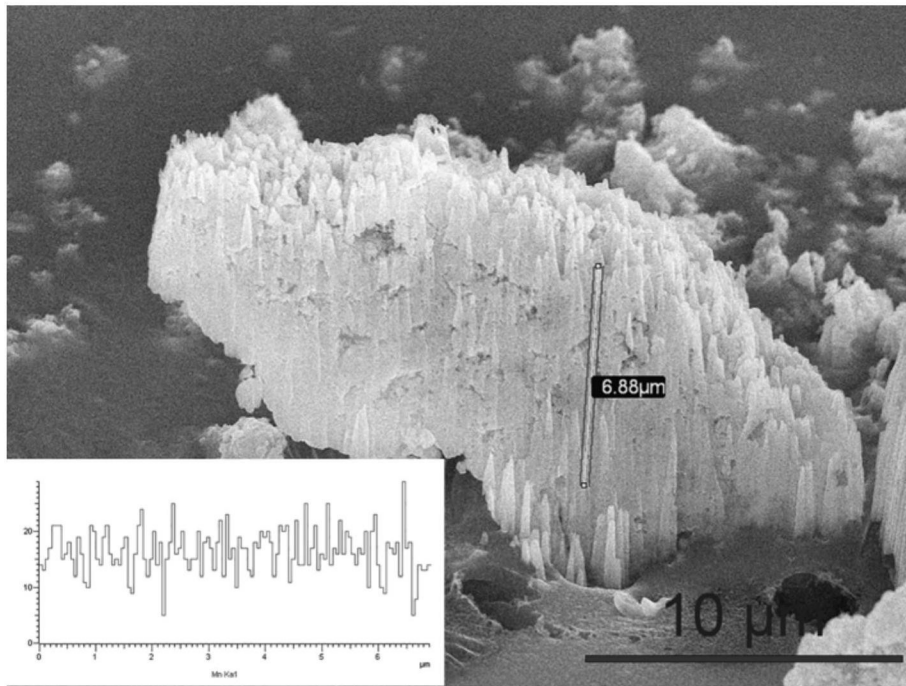


图9

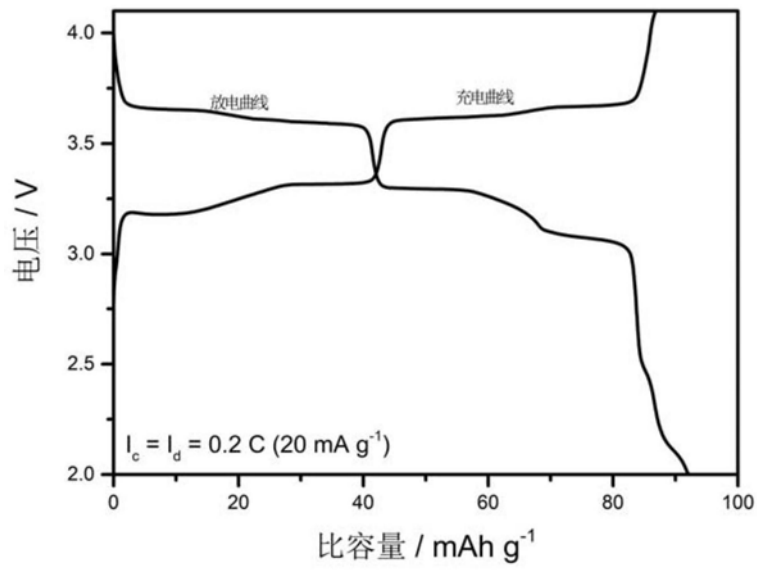


图10

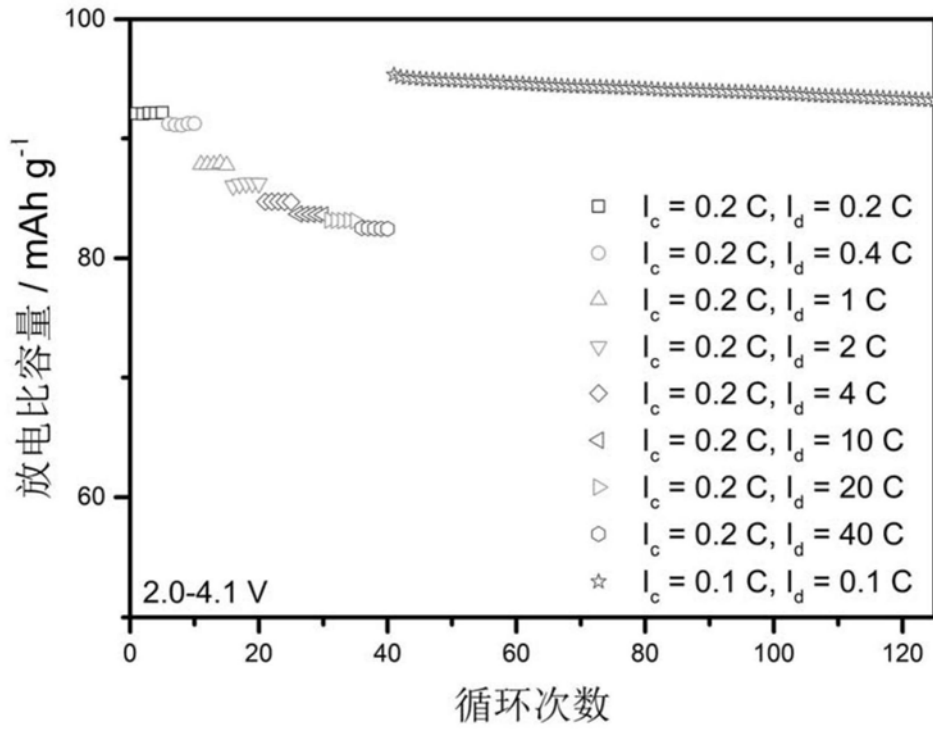


图11

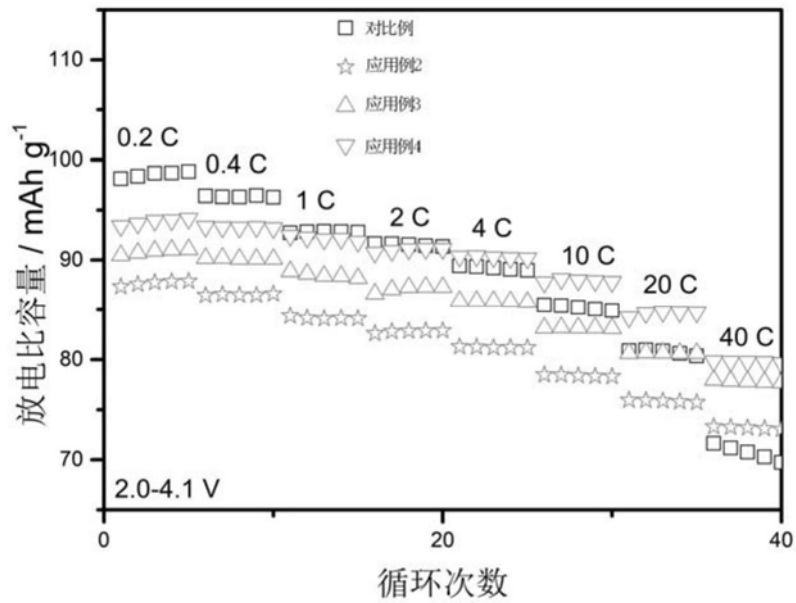


图12

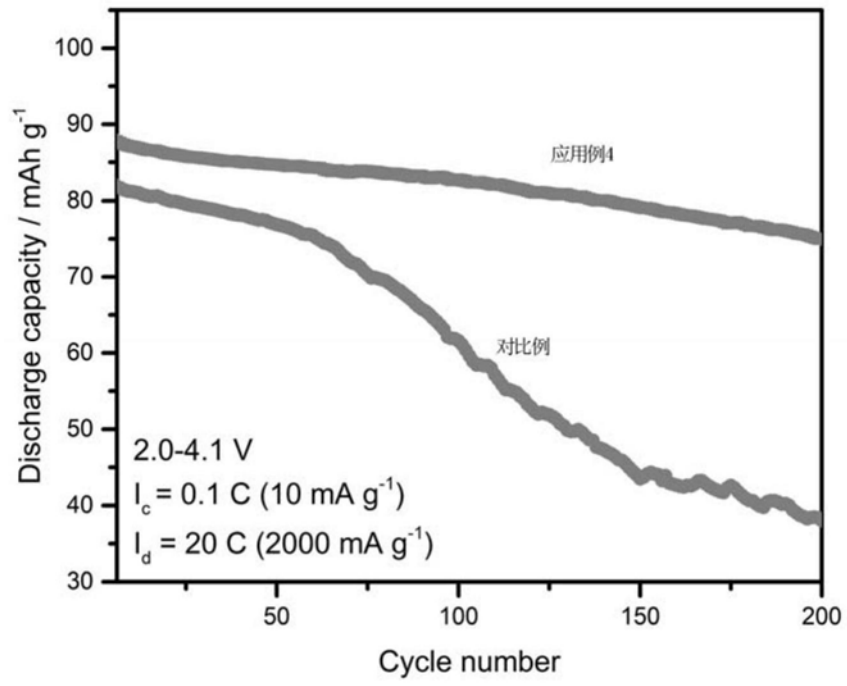


图13