



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114613959 B

(45) 授权公告日 2023. 11. 07

(21) 申请号 202210253399.9

H01M 4/58 (2010.01)

(22) 申请日 2022.03.15

H01M 10/0525 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114613959 A

(56) 对比文件

CN 105932248 A, 2016.09.07

CN 108448109 A, 2018.08.24

(43) 申请公布日 2022.06.10

CN 110323432 A, 2019.10.11

(73) 专利权人 北京理工大学

CN 111370686 A, 2020.07.03

地址 100081 北京市海淀区中关村南大街5号

CN 112072114 A, 2020.12.11

CN 112701273 A, 2021.04.23

专利权人 北京理工大学重庆创新中心

审查员 冯刚

(72) 发明人 陈来 苏岳峰 董锦洋 李宁

赵佳雨 郝佳男 李文博 卢赟

曹端云 黄擎 吴锋

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/505 (2010.01)

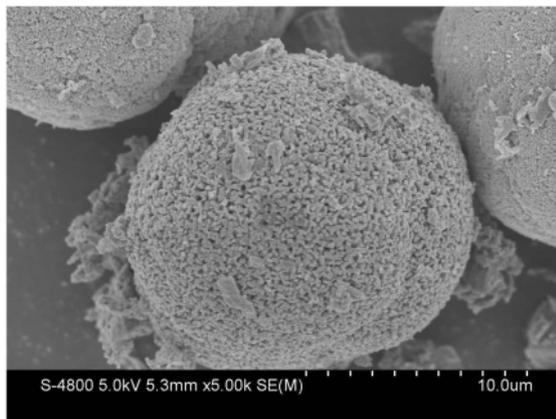
权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(54) 发明名称

一种阴阳离子共修饰富锂锰基复合材料、制备方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及一种阴阳离子共修饰富锂锰基复合材料、制备方法和应用,属于储能材料及电化学技术领域。所述复合材料将F⁻、BO₃³⁻和Al³⁺与富锂锰基正极材料复合,F⁻掺杂能够取代O,稳定层状结构,减少Li₂MnO₃相活化过程O的不可逆释放;BO₃³⁻富集在颗粒表面能够解决颗粒在循环过程中发生的相变和电解液分解问题;Al³⁺掺杂可以明显降低材料的电荷转移电阻和固相电解质界面电阻,提升材料的倍率性能。所述方法工艺简单,F⁻与Al³⁺在液相中反应分散更为均匀。所述材料适用于锂离子电池正极材料,阴阳离子共修饰有利于扩大锂层的晶面间距,减少了不可逆的氧释放,有利于提高首次库伦效率和循环稳定性。



1. 一种阴阳离子共修饰富锂锰基复合材料,其特征在于:所述复合材料将 F^- 阴离子、 BO_3^{3-} 聚阴离子和 Al^{3+} 金属阳离子与富锂锰基正极材料复合,所述复合材料结构通式为 $Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6-x}Al_x(BO_3)_yO_{2-3y-z}F_z$, $0.02 \leq x \leq 0.1$, $0.02 \leq y \leq 0.1$, $0.02 \leq z \leq 0.1$;所述复合材料具有层状结构。

2. 根据权利要求1所述一种阴阳离子共修饰富锂锰基复合材料,其特征在于:所述复合材料结构通式为 $Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6-x}Al_x(BO_3)_yO_{2-3y-z}F_z$, $0.05 \leq x \leq 0.06$, $0.04 \leq y \leq 0.05$, $0.03 \leq z \leq 0.05$ 。

3. 根据权利要求1或2所述一种阴阳离子共修饰富锂锰基复合材料,其特征在于:所述富锂锰基正极材料为采用共沉淀法合成的富锂锰基正极材料。

4. 一种如权利要求1~3中任意一项所述阴阳离子共修饰富锂锰基复合材料的制备方法,其特征在于:所述方法具体步骤如下:

(1) 将氟化铵和可溶性铝盐溶解于混合溶液中,搅拌条件下混合均匀得到含氟金属盐溶液;

所述含氟金属盐溶液中, F^- 的物质的量浓度为 $50\text{mmol/L} \sim 100\text{mmol/L}$;

所述含氟金属盐溶液中, Al^{3+} 的物质的量浓度为 $50\text{mmol/L} \sim 100\text{mmol/L}$;

所述混合溶液为无水乙醇和水的混合溶液,无水乙醇与水的体积比为 $(8 \sim 6):1$;

(2) 将富锂锰基正极材料分散于所得含氟金属盐溶液中, $60^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ 下混合搅拌至溶液全部挥发,得到固体粉末进行真空干燥;

所述富锂锰基正极材料在含氟金属盐溶液中的质量浓度为 $20\text{g/L} \sim 50\text{g/L}$;

(3) 将硼酸与真空干燥后的固体粉末混合,加入润湿量乙醇混合研磨均匀后在 $300^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 煅烧 $3\text{h} \sim 6\text{h}$,得到阴阳离子共修饰富锂锰基正极材料;

所述硼酸与富锂锰基正极材料质量比为 $0.01:1 \sim 0.02:1$ 。

5. 根据权利要求4所述一种阴阳离子共修饰富锂锰基复合材料的制备方法,其特征在于:所述可溶性铝盐为氯化铝或硝酸铝。

6. 根据权利要求4所述一种阴阳离子共修饰富锂锰基复合材料的制备方法,其特征在于: 120°C 下真空干燥过夜。

7. 根据权利要求4所述一种阴阳离子共修饰富锂锰基复合材料的制备方法,其特征在于:所述硼酸与富锂锰基正极材料质量比为 $0.012:1 \sim 0.015:1$ 。

8. 一种如权利要求1~3中任意一项所述阴阳离子共修饰富锂锰基复合材料的应用,其特征在于:所述应用为锂离子电池正极材料。

一种阴阳离子共修饰富锂锰基复合材料、制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种阴阳离子共修饰富锂锰基复合材料、制备方法和应用,属于储能材料及电化学技术领域。

背景技术

[0002] 锂离子电池是当前最受欢迎的储能装置之一,在众多二次电池体系中脱颖而出,具有能量密度高、循环能力强、自放电小、环境友好等优点。为了顺应绿色交通运输的发展趋势,越来越多的研究者将锂离子电池作为电动汽车动力装置使用,因此锂离子电池需求量在过去十年内激增,从而满足电动汽车和电子产品对储能的需要。近几年随着国家对电动汽车的补贴政策加压,对新能源汽车续航里程的要求也提升到新高度,因此锂离子电池需要不断的优化性能,提高能量密度。

[0003] 为了满足提升续航能力的需求,具有高能量密度、高功率密度优势的富锂锰基正极材料成为当前研究热点之一。富锂材料通过将氧引入电化学反应中突破了传统层状氧化物正极材料只有过渡金属可以提供容量的限制,这是实现低成本,高能量密度电池的重要途径,阴离子氧化还原成为富锂材料研究的热点。然而,阴离子氧参与反应也会引发首周容量不可逆损失和库伦效率低下、循环性能差与电压衰退、倍率性能差等问题,限制其大规模实际应用。

[0004] 目前,作为改善材料的电化学性能和缓解电压衰减的有效途径,离子掺杂在富锂锰基正极材料中逐步受到广泛应用。其离子掺杂方式主要分为两种:一种是阳离子掺杂,这些阳离子没有多变的化合价,在掺杂中会优先取代与其化合价接近的位点从而稳定材料结构,然而在循环过程中难以解决氧空位造成的结构破坏和容量衰减,易导致循环性能变差,电压平台降低。另一种是阴离子掺杂,可掺杂的阴离子大致可分为单阴离子类(F^- 、 S^{2-})和聚阴离子类(SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 BO_3^{3-} 、 SiO_4^{4-}),通过改善阴离子氧化还原活性从而减少氧化物晶格氧损失,延缓表面副反应并且在循环时稳定表面/界面结构,然而在制备过程较为复杂,难以调控掺杂含量、掺杂深度以及掺杂均一性。

发明内容

[0005] 针对现有技术存在的缺陷,本发明的目的之一在于提供一种阴阳离子共修饰富锂锰基复合材料。

[0006] 本发明的目的之二在于提供一种阴阳离子共修饰富锂锰基复合材料的制备方法。

[0007] 本发明的目的之三在于提供一种阴阳离子共修饰富锂锰基复合材料的应用。

[0008] 为实现本发明的目的,提供以下技术方案。

[0009] 一种阴阳离子共修饰富锂锰基复合材料,所述复合材料将F-阴离子、 BO_3^{3-} 聚阴离子和 Al^{3+} 金属阳离子与富锂锰基正极材料($Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$)复合,其结构通式为 $Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6-x}Al_x(BO_3)_yO_{2-3y-z}F_z$, $0.02 \leq x \leq 0.1$, $0.02 \leq y \leq 0.1$, $0.02 \leq z \leq 0.1$;优选的, $0.05 \leq x \leq 0.06$, $0.04 \leq y \leq 0.05$, $0.03 \leq z \leq 0.05$;所述复合材料具有层状结构。

[0010] 优选的,所述富锂锰基正极材料为采用共沉淀法合成的富锂锰基正极材料。

[0011] 一种本发明所述阴阳离子共修饰富锂锰基复合材料的制备方法,所述方法具体步骤如下:

[0012] (1)将氟化铵(NH_4F)和可溶性铝盐溶解于混合溶液中,搅拌条件下混合均匀得到含氟金属盐溶液;

[0013] 所述含氟金属盐溶液中, F^- 的物质的量浓度为 $50\text{mmol/L}\sim 100\text{mmol/L}$;

[0014] 所述含氟金属盐溶液中, Al^{3+} 的物质的量浓度为 $50\text{mmol/L}\sim 100\text{mmol/L}$;

[0015] 优选的,所述可溶性铝盐为氯化铝(AlCl_3)或硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$);

[0016] 所述混合溶液为无水乙醇和水的混合溶液,无水乙醇与水的体积比为 $(8\sim 6):1$;

[0017] (2)将富锂锰基正极材料($\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$)分散于步骤(1)所得含氟金属盐溶液中, $60^\circ\text{C}\sim 90^\circ\text{C}$ 下混合搅拌至溶剂全部挥发,得到固体粉末进行真空干燥。

[0018] 所述富锂锰基正极材料在含氟金属盐溶液中的质量浓度为 $20\text{g/L}\sim 50\text{g/L}$;

[0019] 优选的,所述搅拌速率为 $200\text{r/min}\sim 500\text{r/min}$;

[0020] 优选的, 120°C 下真空干燥过夜。

[0021] (3)将硼酸(H_3BO_3)与步骤(2)所得真空干燥后的固体粉末混合,加入润湿量乙醇混合研磨均匀后在 $300^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$ 煅烧 $3\text{h}\sim 6\text{h}$,得到本发明所述阴阳离子共修饰富锂锰基正极材料。

[0022] 所述硼酸与富锂锰基正极材料的质量比为 $0.01:1\sim 0.02:1$,优选为 $0.012:1\sim 0.015:1$ 。

[0023] 一种本发明所述阴阳离子共修饰富锂锰基复合材料的应用,所述应用为锂离子电池正极材料。

[0024] 有益效果

[0025] 1.本发明提供了一种阴阳离子共修饰富锂锰基复合材料,所述复合材料将 F^- 阴离子、 BO_3^{3-} 聚阴离子和 Al^{3+} 金属阳离子与富锂锰基正极材料($\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$)复合, F^- 阴离子掺杂能够取代 O ,形成更稳定的 M-F 键($\text{M}=\text{Ni}、\text{Mn}$),稳定层状结构,减少 Li_2MnO_3 相活化过程的不可逆释放;在颗粒表面富集较多的 BO_3^{3-} 聚阴离子很好解决颗粒在循环过程中发生的相变和电解液分解等问题; Al^{3+} 金属阳离子掺杂可以明显降低材料的电荷转移电阻和固相电解质界面电阻,提升材料的倍率性能;阴阳离子之间的协同效应实现了优势互补,材料一致性好,性能可控,克服了现有技术所存在的不足。

[0026] 2.本发明提供了一种阴阳离子共修饰富锂锰基复合材料的制备方法,所述方法中 F^- 与 Al^{3+} 在液相中反应,分散更为均匀,避免引入杂质、造成组分偏差以及难以大规模制备等问题;所述方法工艺简单,容易控制,成本低,对环境友好,安全性高。

[0027] 3.本发明提供了一种阴阳离子共修饰富锂锰基复合材料的应用,所述应用为锂离子电池正极材料。所述复合材料中 F^- 阴离子、 BO_3^{3-} 聚阴离子和 Al^{3+} 金属阳离子共修饰有利于扩大锂层的晶面间距,促进锂离子快速扩散,提高了材料的倍率性能。阴阳离子表面共修饰还可以稳定共沉淀法合成的富锂氧化物正极材料中的过渡金属($\text{Ni}、\text{Mn}$)阳离子氧化还原反应和氧阴离子氧化还原反应,提升材料电化学性能。另外,表面共修饰增强了阴阳离子之间的结合能,减少了不可逆的氧释放,因此有利于提高材料的首次库伦效率,增强材料的循环稳定性。

附图说明

[0028] 图1为实施例1中制备的 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.55}\text{Al}_{0.05}(\text{BO}_3)_{0.05}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.05}$ 扫描电子显微镜(SEM)图。

[0029] 图2为实施例1中制备的 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.55}\text{Al}_{0.05}(\text{BO}_3)_{0.05}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.05}$ 的X射线能谱仪(EDS)面扫能谱图。

[0030] 图3为实施例1中制备的 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.55}\text{Al}_{0.05}(\text{BO}_3)_{0.05}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.05}$ 组装电池的电化学阻抗(EIS)图。

[0031] 图4为实施例2中制备的 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.55}\text{Al}_{0.05}(\text{BO}_3)_{0.04}\text{O}_{1.85}\text{F}_{0.03}$ 的X射线衍射(XRD)图。

[0032] 图5为实施例2中制备的 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.55}\text{Al}_{0.05}(\text{BO}_3)_{0.04}\text{O}_{1.85}\text{F}_{0.03}$ 组装电池的电池在0.1C倍率下首周充放电图。

[0033] 图6为实施例3中制备的 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Al}_{0.06}(\text{BO}_3)_{0.05}\text{O}_{1.82}\text{F}_{0.03}$ 组装的电池在1C倍率下循环性能图。

[0034] 图7为实施例3中制备的 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Al}_{0.06}(\text{BO}_3)_{0.05}\text{O}_{1.82}\text{F}_{0.03}$ 组装的电池在1C倍率下电压衰减图。

[0035] 图8为实施例3中制备的 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Al}_{0.06}(\text{BO}_3)_{0.05}\text{O}_{1.82}\text{F}_{0.03}$ 组装的电池在不同倍率下的倍率性能图。

具体实施方式

[0036] 下面结合附图和具体实施方式对本发明作进一步阐述,其中,所述方法如无特别说明均为常规方法,所述原材料如无特别说明均能从公开商业途径而得。

[0037] 以下实施例中:

[0038] 粉末X射线衍射(XRD)测试:使用的X射线衍射仪是日本理学公司生产的IV-185型号衍射仪;

[0039] 扫描电子显微镜(SEM)测试:使用的扫描电子显微镜是日本日立公司生产的Hitachi S-4800;

[0040] 元素含量测试:使用的离子色谱仪是美国赛默飞世尔公司生产的ICS-5000型离子色谱仪;

[0041] 电化学阻抗(EIS)测试:使用的电化学工作站是上海辰华公司生产的CHI-660E电化学工作站;

[0042] CR2025钮扣电池的组装:将实施例中所制备的阴阳离子共修饰富锂锰基复合材料、乙炔黑、聚偏氟乙烯(PVDF)按照8:1:1的质量比制成浆料并涂覆在铝箔上并进行干燥,随后裁剪成直径为10mm的小圆片,即得到正极极片;正极极片作正极,用金属锂片作负极,电解液是 LiPF_6 溶解在体积比为1:1的碳酸乙烯酯和碳酸二甲酯的混合溶剂中配制成的浓度为1mol/L的溶液,隔膜型号是Celgard 2500,在充满氩气的手套箱中组装成CR2025钮扣电池。

[0043] 共沉淀法合成的富锂锰基正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 的制备:

[0044] 按照富锂正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 组成摩尔比例3:1称取1.5mol硫酸锰和0.5mol硫酸镍并混合,加入5L蒸馏水配成金属盐溶液;然后称取2mol碳酸钠配成碳酸钠水溶液,使

用氨水为络合剂控制溶液中金属离子的释放。将金属盐溶液、碳酸钠水溶液和氨水缓慢加入反应釜中在恒定pH=8下于60℃反应12h,过滤得到沉淀,真空干燥得到碳酸盐前驱体;将得到的碳酸盐前驱体和氢氧化锂混合在无水乙醇中,前驱体与氢氧化锂的摩尔比为1:1.05,以无水乙醇为溶剂,混合并搅拌直至溶剂挥发完全;然后将混合物转移到坩埚中,在马弗炉中以5℃/min升温至500℃,保温5h,再以相同的升温速率升至900℃,煅烧12h得到共沉淀法合成的富锂锰基正极材料。

[0045] 实施例1

[0046] 一种阴阳离子共修饰富锂锰基复合材料的制备方法,所述方法具体步骤如下:

[0047] (1)将5mmol NH_4F 和5mmol AlCl_3 溶于100mL的混合溶液中,所述混合溶液为无水乙醇和水的混合溶液,无水乙醇与水的体积比为8:1,搅拌条件下混合均匀得到含氟金属盐溶液;

[0048] (2)将2g共沉淀法合成的富锂锰基正极材料分散于步骤(1)所得含氟金属盐溶液中,70℃下采用磁力搅拌器以500r/min转速混合搅拌至溶液全部挥发,得到固体粉末,置于真空烘箱中于120℃下真空干燥过夜;

[0049] (3)将0.03g硼酸与步骤(2)所得真空干燥后的粉末混合,硼酸与共沉淀法合成的富锂锰基正极材料的质量比为0.015:1,加入润湿量乙醇混合研磨均匀后置于马弗炉中,350℃下煅烧4h,得到终产物。

[0050] 对实施例1制备得到的终产物进行SEM测试,结果如图1所示,实施例1制备得到的终产物颗粒分布均匀,由粒径约为10 μm 的类球形组成,所述制备方法没有改变共沉淀法合成的富锂锰基正极材料的形态。进一步进行EDS测试,结果如图2所示, F^- 阴离子、 BO_3^{3-} 聚阴离子和 Al^{3+} 金属阳离子均匀地分散在共沉淀法合成的富锂锰基正极材料表面中。进一步通过离子色谱对实施例1制备得到的终产物中Al、F和B的掺杂含量进行测试,Al含量为0.593mmol/g,B含量为0.593mmol/g,F含量为0.593mmol/g。

[0051] 对实施例1制备得到终产物进行XRD测试,位于37.9°和38.5°的衍射峰出现了比较明显的峰分裂,说明材料形成了良好的层状结构,结晶度也比较好。此外并未出现新的衍射峰,说明Al、F、B元素可以被均匀掺杂到共沉淀法合成的富锂锰基正极材料晶格中,不改变共沉淀法合成的富锂锰基正极材料原始的层状结构。

[0052] 以上测试说明,实施例1的终产物即为本实施例所述一种阴阳离子共修饰富锂锰基复合材料,其化学式为 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.55}\text{Al}_{0.05}(\text{BO}_3)_{0.05}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.05}$,具有层状结构。

[0053] 将实施例1制备得到的 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.55}\text{Al}_{0.05}(\text{BO}_3)_{0.05}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.05}$ 组装成CR2025钮扣电池进行电化学性能测试。EIS测试结果如图3所示,结果表明 F^- 阴离子、 BO_3^{3-} 聚阴离子和 Al^{3+} 金属阳离子复合阴阳离子共修饰能够减小电荷转移阻抗,促进了电极/电解质界面处的离子和电子传导,改善电化学性能。在首次充放电倍率为0.1C时,样品的首次放电容量最高为265.3mAh g^{-1} ,同时初始库仑效率为78.9%,表明其可逆阴离子氧化还原性能得到了改善。

[0054] 循环性能测试结果表明,测试截止电压为2V~4.6V。1C倍率循环100周后(1C=250mAh/g)容量保持率为83.7%,表明复合阴阳离子共修饰增强了阴阳离子之间的结合能,减少了不可逆的氧释放,表现出更突出的循环稳定性。循环100周后电压衰减为每周1.72mV,表明复合阴阳离子共修饰不会牺牲材料的电压稳定性。所制备样品展现出较好的倍率性能,在0.2、0.5、1、2和5C下的放电比容量分别为221.4、215.6、200.1、185.8和

158.5mAh g⁻¹,表明本实施例所述一种阴阳离子共修饰富锂锰基复合材料具有良好的电化学反应动力学和优异的结构稳定性。

[0055] 实施例2

[0056] 一种阴阳离子共修饰富锂锰基复合材料的制备方法,所述方法具体步骤如下:

[0057] (1) 将10mmol NH₄F和10mmol Al(NO₃)₃溶于100mL的混合溶液中,所述混合溶液为无水乙醇和水的混合溶液,无水乙醇与水的体积比为6:1,搅拌条件下混合均匀得到含氟金属盐溶液;

[0058] (2) 将5g共沉淀法合成的富锂锰基正极材料分散于步骤(1)所得含氟金属盐溶液中,并置于磁力搅拌器在500r/min转速下于60℃混合搅拌至溶液全部挥发,得到固体粉末。置于真空烘箱中于120℃下真空干燥过夜;

[0059] (3) 将0.06g硼酸与步骤(2)所得真空干燥后的粉末混合,硼酸与共沉淀法合成的富锂锰基正极材料质量比为0.012:1,加入润湿量乙醇混合研磨均匀后置于马弗炉中,500℃下煅烧3h,得到终产物。

[0060] 对实施例2制备得到的终产物进行SEM测试,测试结果表明,实施例2制备得到的终产物颗粒分布均匀,由粒径约为10μm的类球形组成,所述制备方法没有改变共沉淀法合成的富锂锰基正极材料的形态。进一步进行EDS测试,F⁻阴离子、BO₃³⁻聚阴离子和Al³⁺金属阳离子均匀地分散在共沉淀法合成的富锂锰基正极材料表面中。进一步通过离子色谱对实施例2制备得到的终产物中Al、F和B的掺杂含量进行测试,Al含量为0.594mmol/g,B含量为0.475mmol/g,F含量为0.356mmol/g。

[0061] 对实施例2制备得到终产物进行XRD测试,如图4所示,位于37.9°和38.5°的衍射峰出现了比较明显的峰分裂,说明材料形成了良好的层状结构,结晶度也比较好。此外并未出现新的衍射峰,说明Al、F、B元素可以被均匀掺杂到晶格中,不改变原始的层状结构。

[0062] 以上测试表明,实施例2的终产物即为本实施例所述一种双阴离子共掺杂的富锂锰基复合材料,其化学式为Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.55}Al_{0.05}(BO₃)_{0.04}O_{1.85}F_{0.03},具有层状结构。

[0063] 将实施例2制备得到Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.55}Al_{0.05}(BO₃)_{0.04}O_{1.85}F_{0.03}组装成CR2025钮扣电池进行电化学性能测试。EIS测试结果表明F⁻阴离子、BO₃³⁻聚阴离子和Al³⁺金属阳离子复合阴阳离子共修饰能够减小电荷转移阻抗,促进了电极/电解质界面处的离子和电子传导,改善电化学性能。如图5所示,在首次充放电倍率为0.1C时,样品的首次放电容量最高为275.1mAh g⁻¹,同时初始库仑效率为74.2%,表明其可逆阴离子氧化还原性能得到了改善。

[0064] 循环性能测试结果表明,测试截止电压为2V~4.6V。1C倍率循环100周后(1C=250mAh/g)容量保持率为83.7%,表明复合阴阳离子共修饰增强了阴阳离子之间的结合能,减少了不可逆的氧释放,表现出更突出的循环稳定性。循环100周后电压衰减为每周1.72mV,表明复合阴阳离子共修饰不会牺牲材料的电压稳定性。所制备样品展现出较好的倍率性能,在0.2、0.5、1、2和5C下的放电比容量分别为221.4、215.6、200.1、185.8和158.5mAh g⁻¹,表明本实施例所述一种阴阳离子共修饰富锂锰基复合材料具有良好的电化学反应动力学和优异的结构稳定性。

[0065] 实施例3

[0066] 一种阴阳离子共修饰富锂锰基复合材料的制备方法,所述方法具体步骤如下:

[0067] (1) 将5mmol NH₄F和8mmol Al(NO₃)₃溶于100mL的混合溶液中,所述混合溶液为无

水乙醇和水的混合溶液,无水乙醇与水的体积比为6:1,搅拌条件下混合均匀得到含氟金属盐溶液;

[0068] (2) 将3g共沉淀法合成的富锂锰基正极材料分散于步骤(1)所得含氟金属盐溶液中,并置于磁力搅拌器在200r/min转速下于90℃混合搅拌至溶液全部挥发,得到固体粉末。置于真空烘箱中于120℃下真空干燥过夜;

[0069] (3) 将步骤(2)所得真空干燥后的粉末与0.04g硼酸混合,硼酸与共沉淀法合成的富锂锰基正极材料质量比为0.013:1,加入润湿量乙醇混合研磨均匀后置于马弗炉中,300℃下煅烧6h,得到终产物。

[0070] 对实施例3制备得到的终产物进行SEM测试,测试结果表明,实施例3制备得到的终产物颗粒分布均匀,由粒径约为10μm的类球形组成,所述制备方法没有改变共沉淀法合成的富锂锰基正极材料的形态。进一步进行EDS测试,F⁻阴离子、BO₃³⁻聚阴离子和Al³⁺金属阳离子均匀地分散在共沉淀法合成的富锂锰基正极材料表面中。通过离子色谱对实施例3制备得到的终产物中Al、F和B的掺杂含量进行测试,Al含量为0.713mmol/g,B含量为0.594mmol/g,F含量为0.356mmol/g。

[0071] 对实施例3制备得到终产物进行XRD测试,位于37.9°和38.5°的衍射峰出现了比较明显的峰分裂,说明材料形成了良好的层状结构,结晶度也比较好。此外并未出现新的衍射峰,说明Al、F、B元素可以被均匀掺杂到晶格中,不改变原始的层状结构。

[0072] 以上测试结果说明,实施例3所得终产物即为本实施例所述一种阴阳离子共修饰富锂锰基复合材料,其化学式为Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.56}Al_{0.06}(BO₃)_{0.05}O_{1.82}F_{0.03},具有层状结构。

[0073] 将实施例3制备得到Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.56}Al_{0.06}(BO₃)_{0.05}O_{1.82}F_{0.03}组装成CR2025钮扣电池进行电化学性能测试。EIS测试结果表明F⁻阴离子、BO₃³⁻聚阴离子和Al³⁺金属阳离子复合阴阳离子共修饰能够减小电荷转移阻抗,促进了电极/电解质界面处的离子和电子传导,改善电化学性能。在首次充放电倍率为0.1C时,样品的首次放电容量最高为272.6mAh g⁻¹,同时初始库仑效率为76.3%,表明其可逆阴离子氧化还原性能得到了改善。

[0074] 循环性能测试结果如图6所示,测试截止电压为2V~4.6V,1C倍率循环100周后(1C=250mAh/g)容量保持率为89.17%,表明复合阴阳离子共修饰增强了阴阳离子之间的结合能,减少了不可逆的氧释放,表现出更突出的循环稳定性。如图7所示,循环100周后电压衰减为每周1.719mV,表明复合阴阳离子共修饰不会牺牲材料的电压稳定性。如图8所示,所制备样品展现出较好的倍率性能,在0.2、0.5、1、2和5C下的放电比容量分别为232.9、228.2、212.6、193.6和176.2mAh g⁻¹,表明本实施例所述一种阴阳离子共修饰富锂锰基复合材料具有良好的电化学反应动力学和优异的结构稳定性。

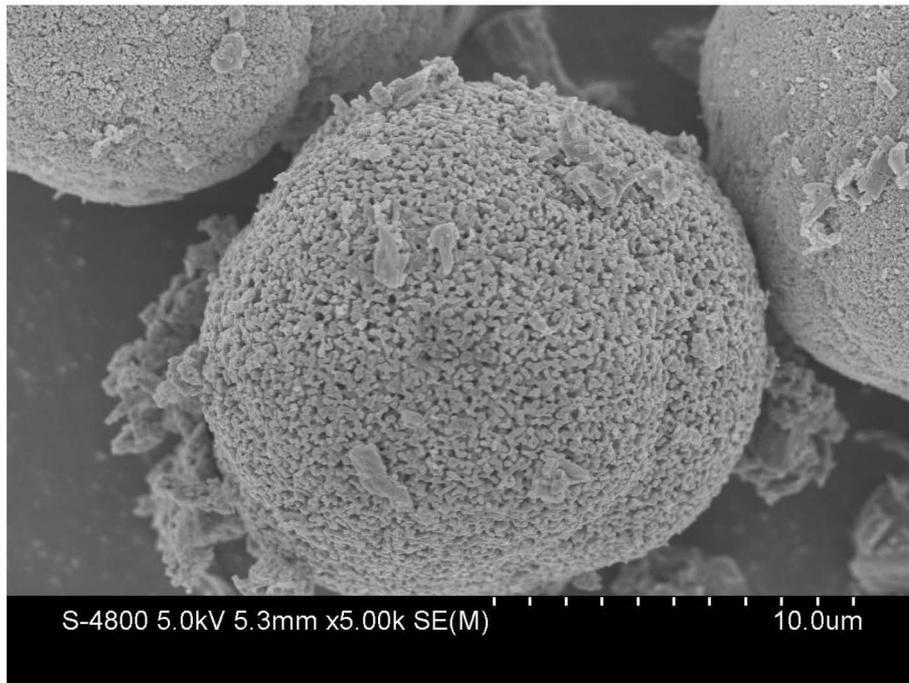


图1

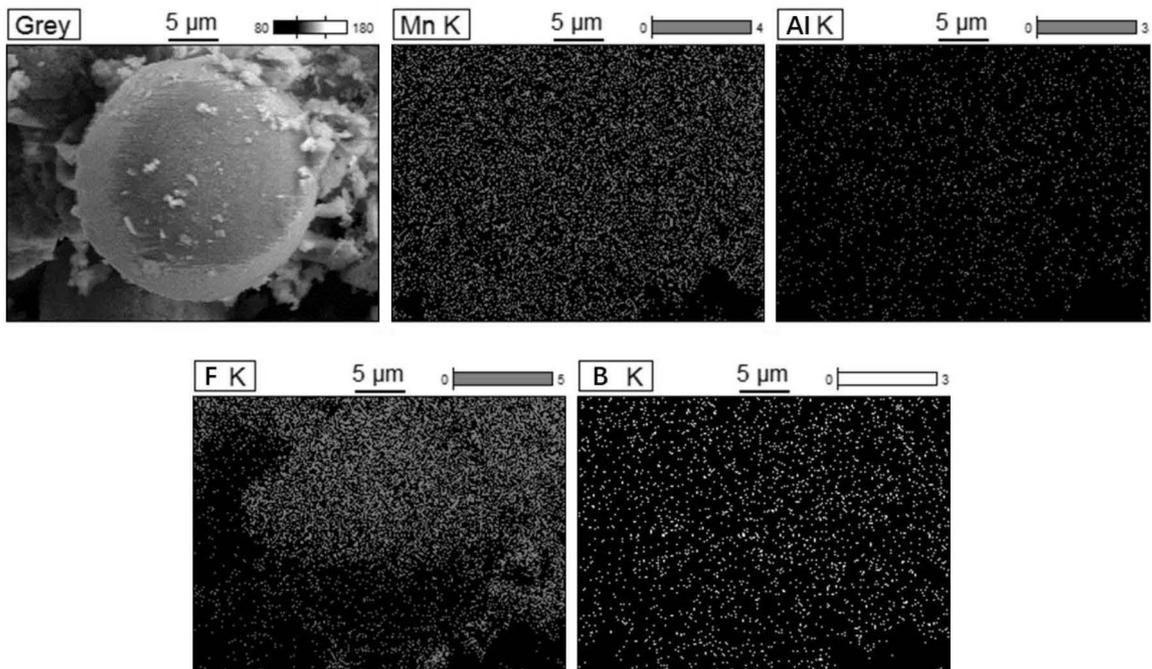


图2

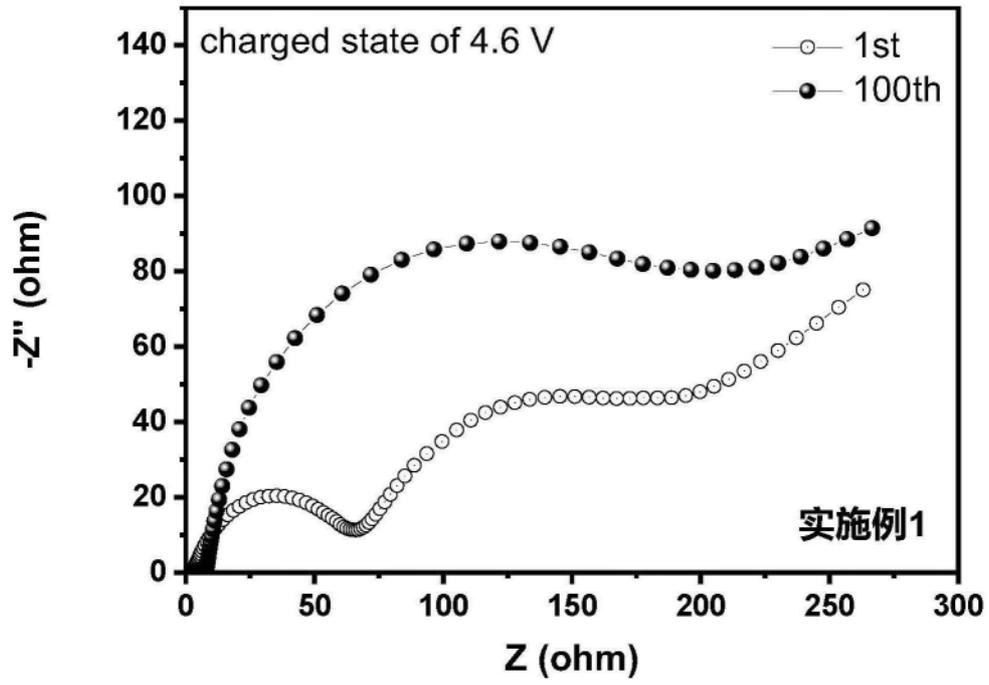


图3

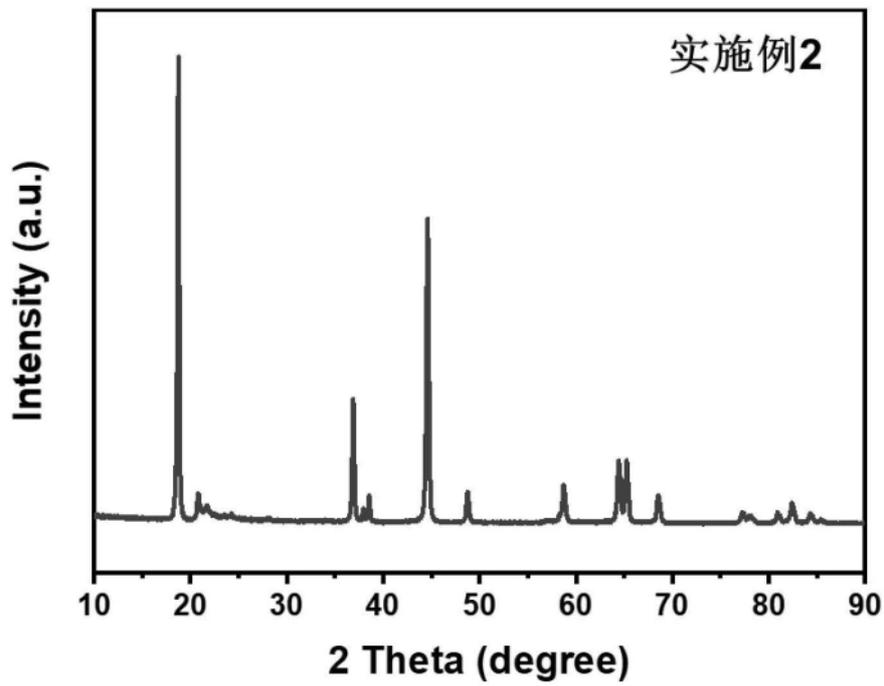


图4

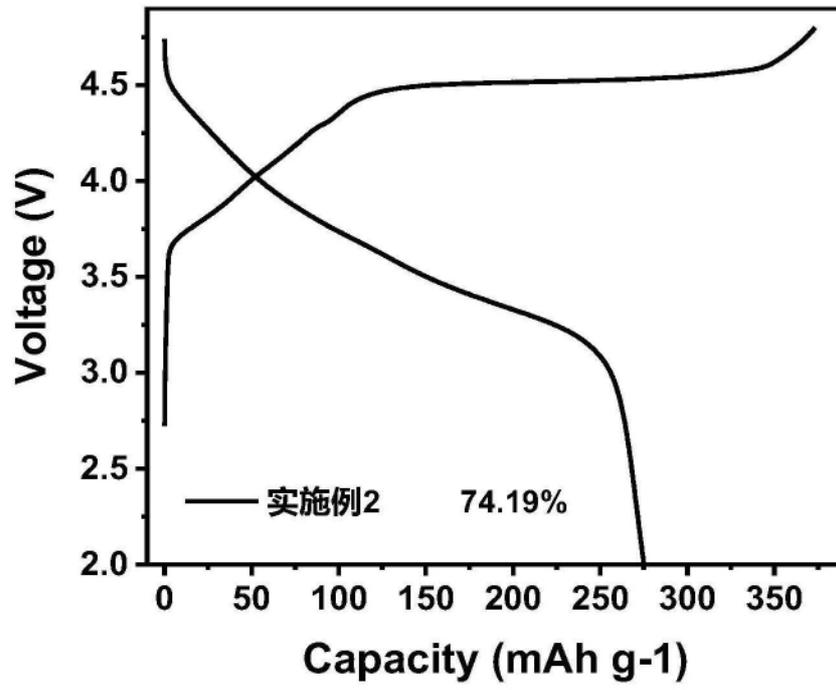


图5

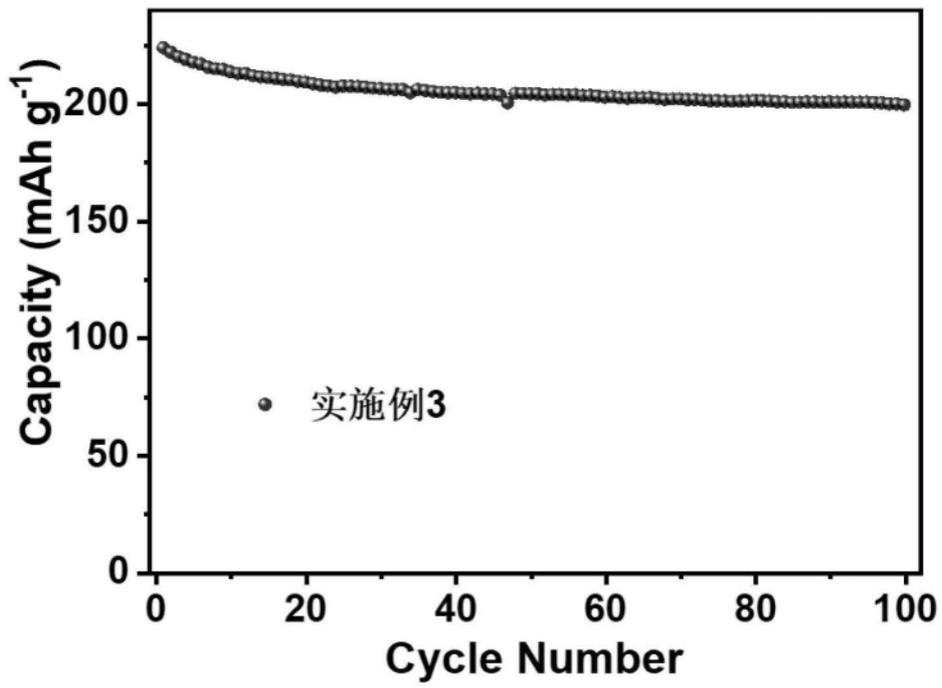


图6

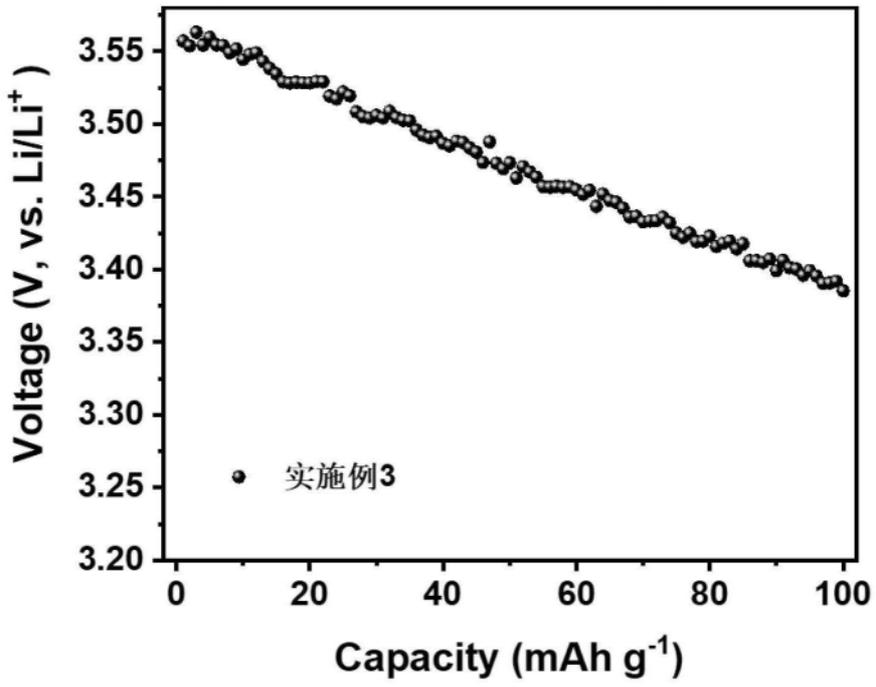


图7

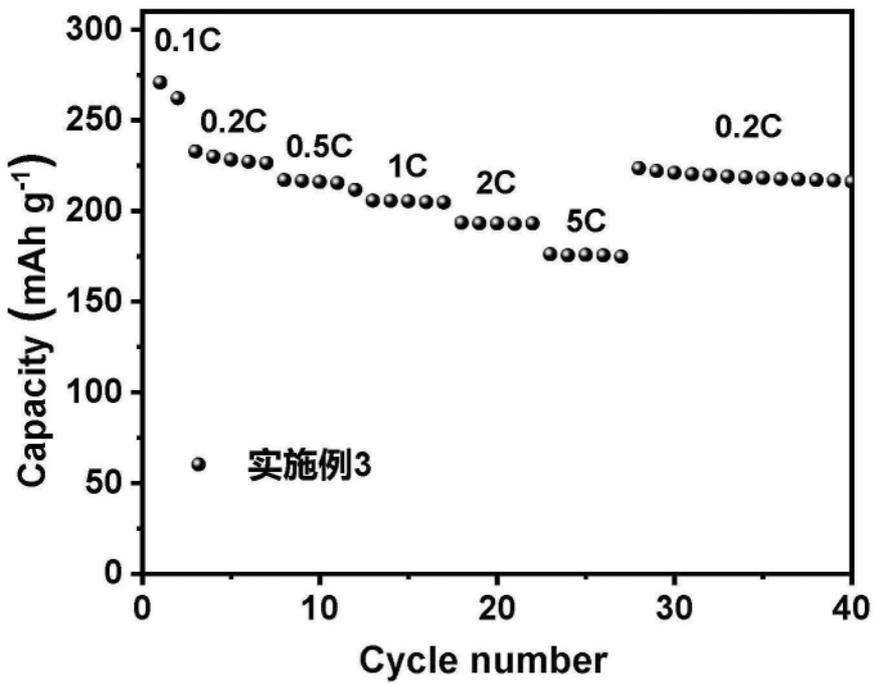


图8