



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118974962 A

(43) 申请公布日 2024. 11. 15

(21) 申请号 202380031975.8

(22) 申请日 2023.04.06

(30) 优先权数据

63/362,616 2022.04.07 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/CA2023/050475 2023.04.06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/193111 FR 2023.10.12

(71) 申请人 魁北克电力公司

地址 加拿大

(72) 发明人 王跃生 J·特罗蒂尔 C·基姆

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

专利代理师 李颖 林柏楠

(51) Int.Cl.

H01M 4/131 (2006.01)

H01M 4/06 (2006.01)

H01M 4/14 (2006.01)

H01M 10/0525 (2006.01)

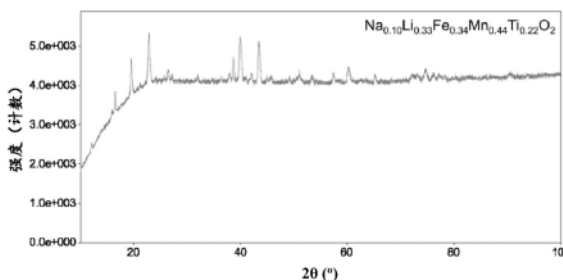
权利要求书2页 说明书13页 附图7页

(54) 发明名称

包含铁掺杂的钠、锂、锰和金属的隧道型氧化物的电极材料、包含所述电极材料的电极及其在电化学中的用途

(57) 摘要

本技术涉及电化学活性材料,其包含式 $\text{Na}_a\text{Li}_b\text{Fe}_c\text{Mn}_d\text{M}_e\text{O}_2$ 的锂取代铁掺杂的钠、锰和至少一种金属元素的隧道型氧化物,其中a是使得 $0 < a < 0.22$ 的数;b是使得 $0.18 < b < 0.40$ 的数并且使得 $a+b < 0.38$ 的数;c是使得 $0 < c \leq 0.40$ 的数;d是使得 $0.44 \leq d < 1$ 的数;e是使得 $c+d+e=1$ 的数;并且M选自锰(Mn)、钛(Ti)、钒(V)、镍(Ni)、钴(Co)、铬(Cr)、钼(Mo)、锆(Zr)、锡(Sn)、钌(Ru)、其它类似金属和其中至少两种的组合。还描述了包含所述电化学活性材料的电极材料、电极、电化学电池和电池组。



1. 一种电化学活性材料,其包含锂取代铁掺杂的钠、锰和至少一种金属元素的隧道型氧化物,该氧化物具有式 $\text{Na}_a\text{Li}_b\text{Fe}_c\text{Mn}_d\text{M}_e\text{O}_2$,其中a是使得 $0 < a < 0.22$ 的数;b是使得 $0.18 < b < 0.40$ 的数并且使得 $a+b$ 为 $0.38 < a+b < 0.62$;c是使得 $0 < c \leq 0.40$ 的数;d是使得 $0.44 \leq d < 1$ 的数;e是使得 $c+d+e=1$ 的数;并且M选自锰(Mn)、钛(Ti)、钒(V)、镍(Ni)、钴(Co)、铬(Cr)、钼(Mo)、锆(Zr)、锡(Sn)、钌(Ru)、其它类似金属和其中至少两种的组合。

2. 根据权利要求1所述的电化学活性材料,其中M选自锰(Mn)、钛(Ti)、钒(V)、镍(Ni)、钴(Co)、铬(Cr)、钼(Mo)、锆(Zr)、钌(Ru)、其它类似金属和其中至少两种的组合。

3. 根据权利要求1或2所述的电化学活性材料,其中M是钛(Ti)。

4. 根据权利要求1至3任一项所述的电化学活性材料,其中a是使得 $0.01 < a < 0.22$ 、或 $0.02 < a < 0.22$ 、或 $0.03 < a < 0.22$ 、或 $0.04 < a < 0.22$ 、或 $0.05 < a < 0.22$ 、或 $0.06 < a < 0.22$ 、或 $0.07 < a < 0.22$ 、或 $0.08 \leq a \leq 0.21$ 的数。

5. 根据权利要求4所述的电化学活性材料,其中a是使得 $0.08 \leq a \leq 0.21$ 的数。

6. 根据权利要求1至5任一项所述的电化学活性材料,其中b是使得 $0.19 < b < 0.40$ 、或 $0.20 \leq b < 0.40$ 、或 $0.20 \leq b < 0.39$ 、或 $0.20 \leq b \leq 0.38$ 的数。

7. 根据权利要求6所述的电化学活性材料,其中b是使得 $0.20 \leq b \leq 0.38$ 的数。

8. 根据权利要求1至7任一项所述的电化学活性材料,其中c是使得 $0.05 < c \leq 0.40$ 、或 $0.10 < c \leq 0.40$ 、或 $0.15 < c \leq 0.40$ 、或 $0.20 < c \leq 0.40$ 、或 $0.25 < c \leq 0.40$ 、或 $0.30 \leq c \leq 0.40$ 的数。

9. 根据权利要求8所述的电化学活性材料,其中c是使得 $0.30 \leq c \leq 0.40$ 的数。

10. 根据权利要求1至9任一项所述的电化学活性材料,其中d是使得 $0.44 \leq d < 1$ 、或 $0.44 \leq d < 0.95$ 、或 $0.44 \leq d < 0.90$ 、或 $0.44 \leq d < 0.85$ 、或 $0.44 \leq d < 0.80$ 、或 $0.44 \leq d < 0.75$ 、或 $0.44 \leq d < 0.70$ 、或 $0.44 \leq d < 0.65$ 、或 $0.44 \leq d < 0.60$ 、或 $0.44 \leq d \leq 0.55$ 的数。

11. 根据权利要求10所述的电化学活性材料,其中d是使得 $0.44 \leq d \leq 0.55$ 的数。

12. 根据权利要求1至11任一项所述的电化学活性材料,其中所述锂取代铁掺杂的钠、锰和至少一种金属元素的隧道型氧化物选自 $\text{Na}_{0.10}\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{0.34}\text{Mn}_{0.44}\text{Ti}_{0.22}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.08}\text{Li}_{0.38}\text{Fe}_{0.30}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.20}\text{Li}_{0.24}\text{Fe}_{0.34}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.21}\text{Li}_{0.20}\text{Fe}_{0.40}\text{Mn}_{0.50}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.10}\text{Li}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Mn}_{0.81}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ 和 $\text{Na}_{0.10}\text{Li}_{0.40}\text{Fe}_{0.11}\text{Mn}_{0.78}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ 。

13. 一种电极材料,其包含根据权利要求1至12任一项所述的电化学活性材料。

14. 根据权利要求13所述的电极材料,其进一步包含电子导电材料。

15. 根据权利要求14所述的电极材料,其中所述电子导电材料选自炭黑、乙炔黑、石墨、石墨烯、碳纤维、碳纳米纤维、碳纳米管和其中至少两种的组合。

16. 根据权利要求15所述的电极材料,其中所述电子导电材料包含炭黑。

17. 根据权利要求16所述的电极材料,其中所述炭黑是Super P™碳。

18. 根据权利要求16所述的电极材料,其中所述炭黑是Ketjen™碳。

19. 根据权利要求15所述的电极材料,其中所述电子导电材料包含碳纤维。

20. 根据权利要求19所述的电极材料,其中所述碳纤维是气相生长碳纤维(VGCF)。

21. 根据权利要求13至20任一项所述的电极材料,其进一步包含粘合剂。

22. 根据权利要求21所述的电极材料,其中所述粘合剂选自聚醚型聚合物、含氟聚合物和水溶性粘合剂。

23. 根据权利要求22所述的电极材料,其中所述粘合剂是含氟聚合物。
24. 根据权利要求23所述的电极材料,其中所述含氟聚合物是聚偏二氟乙烯(PVDF)。
25. 根据权利要求13至24任一项所述的电极材料,其进一步包含添加剂。
26. 根据权利要求25所述的电极材料,其中所述添加剂选自离子导体、无机粒子、玻璃粒子、陶瓷粒子、盐和其它类似添加剂。
27. 一种电极,其在集流体上包含根据权利要求13至26任一项所述的电极材料。
28. 根据权利要求27所述的电极,所述电极是正极。
29. 一种电化学电池,其包含负极、正极和电解质,其中所述正极根据权利要求27或28所述。
30. 根据权利要求29所述的电化学电池,其中所述负极包含碱金属、含碱金属的合金或预锂化电化学活性材料。
31. 根据权利要求30所述的电化学电池,其中所述负极包含金属锂或含金属锂的合金。
32. 根据权利要求31所述的电化学电池,其中所述负极包含金属锂。
33. 根据权利要求29至32任一项所述的电化学电池,其中所述电解质是玻璃或陶瓷电解质。
34. 根据权利要求29至32任一项所述的电化学电池,其中所述电解质是包含在溶剂中的盐的液体电解质。
35. 根据权利要求29至32任一项所述的电化学电池,其中所述电解质是包含在溶剂中的盐和任选溶剂化聚合物的凝胶电解质。
36. 根据权利要求29至32任一项所述的电化学电池,其中所述电解质是包含在溶剂化聚合物中的盐的固体聚合物电解质。
37. 根据权利要求34至36任一项所述的电化学电池,其中所述盐是锂盐。
38. 根据权利要求37所述的电化学电池,其中所述锂盐选自六氟磷酸锂(LiPF_6)、双(三氟甲磺酰)亚胺锂(LiTFSI)、双(氟磺酰)亚胺锂(LiFSI)、2-三氟甲基-4,5-二氰基咪唑锂(LiTDI)、4,5-二氰基-1,2,3-三唑锂(LiDCTA)、双(五氟乙基磺酰)亚胺锂(LiBETI)、四氟硼酸锂(LiBF_4)、双(草酸)硼酸锂(LiBOB)、硝酸锂(LiNO_3)、氯化锂(LiCl)、溴化锂(LiBr)、氟化锂(LiF)、高氯酸锂(LiClO_4)、六氟砷酸锂(LiAsF_6)、三氟甲磺酸锂(LiSO_3CF_3) (LiTf)、氟烷基磷酸锂 $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ (LiFAP)、四(三氟乙酰氧基)硼酸锂 $\text{Li}[\text{B}(\text{OCOCF}_3)_4]$ (LiTFAB)、双(1,2-苯二醇(2-)-0,0')硼酸锂 $[\text{B}(\text{C}_6\text{O}_2)_2]$ (LiBBB)和其中至少两种的组合。
39. 根据权利要求38所述的电化学电池,其中所述锂盐是六氟磷酸锂(LiPF_6)。
40. 一种电池组,其包含至少一个根据权利要求29至39任一项所述的电化学电池。
41. 根据权利要求40所述的电池组,所述电池组选自锂电池组、锂离子电池组、钠电池组、钠离子电池组、钾电池组、钾离子电池组、镁电池组和镁离子电池组。
42. 根据权利要求40或41所述的电池组,其中所述电池组是锂电池组或锂离子电池组。

包含铁掺杂的钠、锂、锰和金属的隧道型氧化物的电极材料、 包含所述电极材料的电极及其在电化学中的用途

[0001] 相关申请

[0002] 本申请依据适用的法律要求2022年4月7日提交的美国临时专利申请号63/362,616的优先权,其内容整体出于各种目的经此引用并入本文。

技术领域

[0003] 本申请总体上涉及电化学活性材料的领域和它们在电化学应用中的用途。更特别地,本申请涉及包含部分被锂取代的钠、镁和至少一种金属的隧道型氧化物作为电化学活性材料的电极材料、包含它们的电极、它们的制造方法和它们在电化学电池中的用途。

背景技术

[0004] 目前在商业上用于锂离子电池组(LIB)和所谓全固态电池组的正极材料,如 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ (NMC 111)、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC 622)和 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC 811)的主要缺点之一是它们的生产成本高。在正极材料的制造中使用的原材料在电池组的总成本中变得越来越重要,这可能会对LIB和所谓全固态电池组的市场份额的增长造成问题。例如,钴的加权平均价格可能限制LIB和全固态电池组的未来应用。因此,钴含量减少的正极材料和无钴的正极材料引起极大的关注,特别是在大规模和高能量密度的储能系统中。例如,磷酸铁锂(LiFePO_4 或LFP)由于其材料的成本效益已经引起极大的关注。但是,LFP电池组的能量密度尚未充分改进到满足电动汽车市场的需求。

[0005] 因此,仍然需要开发不包括常规商业正极材料的一个或多个缺点的新型电极材料。例如,需要开发用于LIB和所谓全固态电池组的新型的低成本、高容量、高电压的正极材料。

发明内容

[0006] 根据一个方面,本技术涉及一种电化学活性材料,其包含锂取代铁掺杂的钠、锰和至少一种金属元素的隧道型氧化物,该氧化物具有式 $\text{Na}_a\text{Li}_b\text{Fe}_c\text{Mn}_d\text{M}_e\text{O}_2$,其中a是使得 $0 < a < 0.22$ 的数;b是使得 $0.18 < b < 0.40$ 的数并且使得 $a+b$ 为 $0.38 < a+b < 0.62$;c是使得 $0 < c \leq 0.40$ 的数;d是使得 $0.44 \leq d < 1$ 的数;e是使得 $c+d+e=1$ 的数;并且M选自锰(Mn)、钛(Ti)、钒(V)、镍(Ni)、钴(Co)、铬(Cr)、钼(Mo)、锆(Zr)、锡(Sn)、钌(Ru)、其它类似金属和其中至少两种的组合。

[0007] 根据一个实例,M选自锰(Mn)、钛(Ti)、钒(V)、镍(Ni)、钴(Co)、铬(Cr)、钼(Mo)、锆(Zr)、钌(Ru)、其它类似金属和其中至少两种的组合。根据一个相关实例,M是钛(Ti)。

[0008] 根据另一实例,a是使得 $0.01 < a < 0.22$ 、或 $0.02 < a < 0.22$ 、或 $0.03 < a < 0.22$ 、或 $0.04 < a < 0.22$ 、或 $0.05 < a < 0.22$ 、或 $0.06 < a < 0.22$ 、或 $0.07 < a < 0.22$ 、或 $0.08 \leq a \leq 0.21$ 的数。根据一个相关实例,a是使得 $0.08 \leq a \leq 0.21$ 的数。

[0009] 根据另一实例,b是使得 $0.19 < b < 0.40$ 、或 $0.20 \leq b < 0.40$ 、或 $0.20 \leq b < 0.39$ 、或

$0.20 \leq b \leq 0.38$ 的数。根据一个相关实例, b 是使得 $0.20 \leq b \leq 0.38$ 的数。

[0010] 根据另一实例, c 是使得 $0.05 < c \leq 0.40$ 、或 $0.10 < c \leq 0.40$ 、或 $0.15 < c \leq 0.40$ 、或 $0.20 < c \leq 0.40$ 、或 $0.25 < c \leq 0.40$ 、或 $0.30 \leq c \leq 0.40$ 的数。根据一个相关实例, c 是使得 $0.30 \leq c \leq 0.40$ 的数。

[0011] 根据另一实例, d 是使得 $0.44 \leq d < 1$ 、或 $0.44 \leq d < 0.95$ 、或 $0.44 \leq d < 0.90$ 、或 $0.44 \leq d < 0.85$ 、或 $0.44 \leq d < 0.80$ 、或 $0.44 \leq d < 0.75$ 、或 $0.44 \leq d < 0.70$ 、或 $0.44 \leq d < 0.65$ 、或 $0.44 \leq d < 0.60$ 、或 $0.44 \leq d \leq 0.55$ 的数。根据一个相关实例, d 是使得 $0.44 \leq d \leq 0.55$ 的数。

[0012] 根据另一实例, 所述锂取代铁掺杂的钠、锰和至少一种金属的隧道型氧化物选自 $\text{Na}_{0.10}\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{0.34}\text{Mn}_{0.44}\text{Ti}_{0.22}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.08}\text{Li}_{0.38}\text{Fe}_{0.30}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.20}\text{Li}_{0.24}\text{Fe}_{0.34}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.21}\text{Li}_{0.20}\text{Fe}_{0.40}\text{Mn}_{0.50}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.10}\text{Li}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Mn}_{0.81}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ 和 $\text{Na}_{0.10}\text{Li}_{0.40}\text{Fe}_{0.11}\text{Mn}_{0.78}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ 。

[0013] 根据另一个方面, 本技术涉及一种电极材料, 其包含如本文定义的电化学活性材料。

[0014] 根据一个实施方案, 所述电极材料进一步包含电子导电材料。根据一个实例, 所述电子导电材料选自炭黑、乙炔黑、石墨、石墨烯、碳纤维、碳纳米纤维、碳纳米管和其中至少两种的组合。根据一个相关实例, 所述电子导电材料包含炭黑。例如, 所述炭黑是Super P™碳或Ketjen™碳。根据另一个相关实例, 所述电子导电材料包含碳纤维。例如, 所述碳纤维是气相生长碳纤维(VGCF)。

[0015] 根据另一实施方案, 所述电极材料进一步包含粘合剂。根据一个实例, 所述粘合剂选自聚醚型聚合物粘合剂、氟化聚合物和水溶性粘合剂。根据一个相关实例, 所述粘合剂是氟化聚合物。例如, 所述含氟聚合物是聚偏二氟乙烯(PVDF)。

[0016] 根据另一实施方案, 所述电极材料进一步包含添加剂。根据一个实例, 所述添加剂选自离子导体、无机粒子、玻璃粒子、陶瓷粒子、盐和其它类似添加剂。

[0017] 根据另一个方面, 本技术涉及一种电极, 其在集流体上包含如本文定义的电极材料。

[0018] 根据一个实施方案, 所述电极是正极。

[0019] 根据另一个方面, 本技术涉及一种电化学电池, 其包含负极、正极和电解质, 其中所述正极如本文定义。

[0020] 根据一个实施方案, 所述负极包含碱金属、含碱金属的合金或预锂化电化学活性材料。根据一个实例, 所述负极包含金属锂或含金属锂的合金。根据一个相关实例, 所述负极包含金属锂。

[0021] 根据另一实施方案, 所述电解质是玻璃或陶瓷电解质。

[0022] 根据另一实施方案, 所述电解质是包含在溶剂中的盐的液体电解质。

[0023] 根据另一实施方案, 所述电解质是包含在溶剂中的盐和任选溶剂化聚合物的凝胶电解质。

[0024] 根据另一实施方案, 所述电解质是包含在溶剂化聚合物中的盐的固体聚合物电解质。

[0025] 根据一个实例, 所述盐是锂盐。例如, 所述锂盐选自六氟磷酸锂(LiPF_6)、双(三氟甲磺酰)亚胺锂(LiTFSI)、双(氟磺酰)亚胺锂(LiFSI)、2-三氟甲基-4,5-二氰基咪唑锂

(LiTDI)、4,5-二氰基-1,2,3-三唑锂(LiDCTA)、双(五氟乙基磺酰)亚胺锂(LiBETI)、四氟硼酸锂(LiBF_4)、双(草酸)硼酸锂(LiBOB)、硝酸锂(LiNO_3)、氯化锂(LiCl)、溴化锂(LiBr)、氟化锂(LiF)、高氯酸锂(LiClO_4)、六氟砷酸锂(LiAsF_6)、三氟甲磺酸锂(LiSO_3CF_3) (LiTf)、氟烷基磷酸锂 $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ (LiFAP)、四(三氟乙酰氧基)硼酸锂 $\text{Li}[\text{B}(\text{OCOCF}_3)_4]$ (LiTFAB)、双(1,2-苯二醇(2-)-0,0')硼酸锂 $[\text{B}(\text{C}_6\text{O}_2)_2]$ (LiBBB)和其中至少两种的组合。根据一个相关实例,所述锂盐是六氟磷酸锂(LiPF_6)。

[0026] 根据另一个方面,本技术涉及一种电池组,其包含至少一个如本文定义的电化学电池。

[0027] 根据一个实施方案,所述电池组选自锂电池组、锂离子电池组、钠电池组、钠离子电池组、钾电池组、钾离子电池组、镁电池组和镁离子电池组。根据一个实例,所述电池组是锂电池组或锂离子电池组。

附图说明

[0028] 图1是如实施例1(d)中所述的式 $\text{Na}_{0.08}\text{Li}_{0.36}\text{MnO}_2$ 的隧道型钠、锂和锰氧化物粉末的X射线衍射图

[0029] 图2是如实施例1(d)中所述的式 $\text{Na}_{0.10}\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{0.34}\text{Mn}_{0.44}\text{Ti}_{0.22}\text{O}_2$ 的隧道型钠、锂、铁、锰和钛氧化物粉末的X射线衍射图。

[0030] 图3是如实施例1(d)中所述的式 $\text{Na}_{0.08}\text{Li}_{0.38}\text{Fe}_{0.30}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 的隧道型钠、锂、铁、锰和钛氧化物粉末的X射线衍射图。

[0031] 图4是如实施例1(d)中所述的式 $\text{Na}_{0.20}\text{Li}_{0.24}\text{Fe}_{0.34}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ 的隧道型钠、锂、铁、锰和钛氧化物粉末的X射线衍射图。

[0032] 图5是如实施例1(d)中所述的式 $\text{Na}_{0.21}\text{Li}_{0.20}\text{Fe}_{0.40}\text{Mn}_{0.50}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ 的隧道型钠、锂、铁、锰和钛氧化物粉末的X射线衍射图。

[0033] 图6呈现如实施例2(b)中所述对电池1获得的充电和放电曲线,并且(1)记录的是在2.0V至4.8V vs. Li^+/Li 之间在0.1C的循环倍率下的曲线;和(2)记录的是在2.0V至4.6V vs. Li^+/Li 之间的曲线。给出的是第二个放电和充电周期的结果。

[0034] 图7呈现如实施例2(b)中所述对电池2获得并且在2.0V至4.6V vs. Li^+/Li 之间在0.1C的循环倍率下记录的充电和放电曲线。给出的是第二个放电和充电周期的结果。

[0035] 图8呈现如实施例2(b)中所述对电池3获得并且在2.0V至4.6V vs. Li^+/Li 之间在0.1C的循环倍率下记录的充电和放电曲线。给出的是第二个放电和充电周期的结果。

[0036] 图9呈现如实施例2(b)中所述对电池4获得并且在2.0V至4.8V vs. Li^+/Li 之间在0.1C的循环倍率下记录的充电和放电曲线。给出的是第二个(1)和第五个(2)充电/放电周期的结果。

[0037] 图10呈现如实施例2(b)中所述对电池5获得并且在2.5V至4.8V vs. Li^+/Li 之间在0.1C的循环倍率下记录的充电和放电曲线。给出的是第二个充电/放电周期的结果。

[0038] 图11呈现如实施例2(b)中所述对电池6获得的:(a)在2.0V至4.8V vs. Li^+/Li 之间在0.1C的循环倍率下记录的充电和放电曲线;和(b)表示容量vs.周期数的图。

[0039] 图12呈现如实施例2(b)中所述对电池7获得的:(a)在2.0V至4.8V vs. Li^+/Li 之间在0.1C的循环倍率下记录的充电和放电曲线;和(b)表示容量vs.周期数的图。

具体实施方式

[0040] 本文使用的所有技术和科学术语和措辞具有如本技术领域的技术人员通常理解的相同定义。尽管如此,下面提供所用的一些术语和措辞的定义。

[0041] 当在本文中使用术语“大约”时,其是指近似、在左右或在附近。例如,当关于数值使用术语“大约”时,其修饰该数值为在标称值以上和以下变动10%。这一术语也可虑及例如测量装置的实验误差或四舍五入。

[0042] 当在本申请中提到数值区间时,除非另有说明,该区间的下限和上限始终包括在该定义中。当在本申请中提到数值区间时,所有中间区间和子区间以及包括在这些数值区间中的单个值也包括在该定义中。

[0043] 当在本申请中使用冠词“a”介绍一要素时,其并不具有“仅一”的含义,而是“一或多”的含义。当然,当说明书指出“可能”或“可以”包括特定步骤、组件、元素或特征时,该特定步骤、组件、元素或特征不需要包括在每个实施方案中。

[0044] 本技术总体上涉及电化学活性材料、它们的制造方法和它们在电化学电池中的用途。更特别地,本技术涉及一种电化学活性材料,其包含锂取代铁掺杂的钠、锰和至少一种金属元素的隧道型氧化物。

[0045] 根据一个实例,锂取代铁掺杂的钠、锰和至少一种金属元素的隧道型氧化物的金属元素可以是过渡金属、后过渡金属、准金属、非锂或钠的碱金属、碱土金属或在相容时它们的组合。例如,该金属可以是选自锰(Mn)、钛(Ti)、钒(V)、镍(Ni)、钴(Co)、铬(Cr)、钼(Mo)、锆(Zr)、锡(Sn)、钌(Ru)和其它类似金属元素的过渡金属或后过渡金属,或在相容时它们的组合。

[0046] 根据另一实例,电化学活性材料包含锂取代铁掺杂的钠、锰和至少一种金属元素的隧道型氧化物,该氧化物具有式 $\text{Na}_a\text{Li}_b\text{Fe}_c\text{Mn}_d\text{M}_e\text{O}_2$,其中a是使得 $0 < a < 0.22$ 的数;b是使得 $0.18 < b < 0.40$ 的数并且使得 $a+b$ 为 $0.38 < a+b < 0.62$;c是使得 $0 < c \leq 0.40$ 的数;d是使得 $0.44 \leq d < 1$ 的数;e是使得 $c+d+e=1$ 的数;并且M选自锰(Mn)、钛(Ti)、钒(V)、镍(Ni)、钴(Co)、铬(Cr)、钼(Mo)、锆(Zr)、锡(Sn)、钌(Ru)和其它类似金属元素、或在相容时它们的组合。

[0047] 要理解的是,当金属元素(M)是锰(Mn)时,锂取代铁掺杂的钠、锰和至少一种金属元素的隧道型氧化物包括具有至少两种不同氧化态的锰。

[0048] 根据一些实例,金属元素(M)是选自锰(Mn)、钛(Ti)、钒(V)、镍(Ni)、钴(Co)、铬(Cr)、钼(Mo)、锆(Zr)、钌(Ru)和其它类似过渡金属的过渡金属、或在相容时它们的组合。根据一些相关实例,该金属元素是钛(Ti)。

[0049] 根据一些实例,a是使得 $0.01 < a < 0.22$ 、或 $0.02 < a < 0.22$ 、或 $0.03 < a < 0.22$ 、或 $0.04 < a < 0.22$ 、或 $0.05 < a < 0.22$ 、或 $0.06 < a < 0.22$ 、或 $0.07 < a < 0.22$ 、或 $0.08 \leq a \leq 0.21$ 的数。根据一些相关实例,a是使得 $0.08 \leq a \leq 0.21$ 的数。

[0050] 根据一些实例,b是使得 $a+b$ 为 $0.38 < a+b < 0.61$ 、或 $0.38 < a+b < 0.60$ 、或 $0.38 < a+b < 0.59$ 、或 $0.38 < a+b < 0.58$ 、或 $0.38 < a+b < 0.57$ 、或 $0.38 < a+b < 0.56$ 、或 $0.38 < a+b < 0.55$ 、或 $0.38 < a+b < 0.54$ 、或 $0.38 < a+b < 0.53$ 、或 $0.38 < a+b < 0.52$ 、或 $0.38 < a+b < 0.51$ 、或 $0.38 < a+b < 0.50$ 、或 $0.38 < a+b < 0.49$ 、或 $0.38 < a+b < 0.48$ 、或 $0.38 < a+b < 0.47$ 、或 $0.39 < a+b < 0.47$ 、或 $0.40 < a+b < 0.47$ 的数。根据一些相关实例,b是使得 $a+b$ 为 $0.40 < a+b$

<0.47 的数。例如, b 可以是使得 $0.19 < b < 0.40$ 、或 $0.20 \leq b < 0.40$ 、或 $0.20 \leq b < 0.39$ 、或 $0.20 \leq b \leq 0.38$ 的数。根据一些相关实例, b 是使得 $0.20 \leq b \leq 0.38$ 的数。

[0051] 根据一些实例, c 是使得 $0.05 < c \leq 0.40$ 、或 $0.10 < c \leq 0.40$ 、或 $0.15 < c \leq 0.40$ 、或 $0.20 < c \leq 0.40$ 、或 $0.25 < c \leq 0.40$ 、或 $0.30 \leq c \leq 0.40$ 的数。根据一些相关实例, c 是使得 $0.30 \leq c \leq 0.40$ 的数。

[0052] 根据一些实例, d 是使得 $0.44 \leq d < 1$ 、或 $0.44 \leq d < 0.95$ 、或 $0.44 \leq d < 0.90$ 、或 $0.44 \leq d < 0.85$ 、或 $0.44 \leq d < 0.80$ 、或 $0.44 \leq d < 0.75$ 、或 $0.44 \leq d < 0.70$ 、或 $0.44 \leq d < 0.65$ 、或 $0.44 \leq d < 0.60$ 、或 $0.44 \leq d \leq 0.55$ 的数。根据一些相关实例, d 是使得 $0.44 \leq d \leq 0.55$ 的数。

[0053] 锂取代铁掺杂的钠、锰和至少一种金属元素的隧道型氧化物的非限制性实例包括 $\text{Na}_{0.10}\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{0.34}\text{Mn}_{0.44}\text{Ti}_{0.22}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.08}\text{Li}_{0.38}\text{Fe}_{0.30}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.20}\text{Li}_{0.24}\text{Fe}_{0.34}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.21}\text{Li}_{0.20}\text{Fe}_{0.40}\text{Mn}_{0.50}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.10}\text{Li}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Mn}_{0.81}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ 和 $\text{Na}_{0.10}\text{Li}_{0.40}\text{Fe}_{0.11}\text{Mn}_{0.78}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ 。

[0054] 根据另一实例, 电化学活性材料可以进一步包括可以以较小的量包括的至少一种掺杂元素, 例如以调节或优化其电化学性质。例如, 可以通过用至少一种其它元素部分取代所述金属元素而掺杂电化学活性材料。例如, 电化学活性材料可以被选自过渡金属(例如铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、锰(Mn)、钛(Ti)、铬(Cr)、铜(Cu)、钒(V)、锌(Zn)和/或钇(Y))、后过渡金属(例如Al)、碱土金属(例如Mg)和/或准金属(例如Sb)的至少一种掺杂元素轻微掺杂。

[0055] 根据另一实例, 电化学活性材料可为粒子(例如微粒和/或纳米粒子)形式, 其可能是新鲜形成的并且可能另外包括涂层材料。涂层材料可以是电子导电材料, 例如碳涂层。

[0056] 例如, 钠离子被锂离子部分取代可以显著改进包含本电化学活性材料的电化学电池的电化学性能。

[0057] 根据一些实例, 在锂取代铁掺杂的钠、锰和至少一种金属元素的隧道型氧化物中钠离子被锂离子部分取代可以显著改进电化学活性材料的电化学性质。不希望受制于理论, 钠离子被锂离子部分取代可以稳定基于铁掺杂的钠、锰和至少一种金属元素的隧道型氧化物的电化学活性材料的结构, 并因此显著改进其电化学性能。例如, 可以通过改变锂取代度来调节电化学活性材料的电化学性质。

[0058] 根据一些实例, 铁离子掺杂锂取代的钠、锰和至少一种金属元素的隧道型氧化物也可以显著改进电化学活性材料的电化学性质。例如, 铁离子部分取代锰可以显著提高电化学活性材料的平均工作电压。例如, 可以通过改变铁取代度来调节电化学活性材料的电化学性质。

[0059] 根据一些实例, 过渡金属或后过渡金属(如上述那些)对锂取代铁掺杂的钠、锰和至少一种金属元素的隧道型氧化物的阳离子掺杂也可以显著改进电化学活性材料的电化学性质。例如, 锰被钛部分取代可以显著改进电化学活性材料的电化学性质。例如, 可以通过改变所述过渡金属或所述后过渡金属在锂取代铁掺杂的钠、锰和至少一种金属元素的隧道型氧化物中的组成来调节电化学活性材料的电化学性质。

[0060] 本技术还涉及一种制造如本文定义的电化学活性材料的方法, 所述方法包括以下步骤:

[0061] (i) 制备铁掺杂的钠、锰和至少一种金属元素的隧道型氧化物; 和

[0062] (ii) 用锂离子部分取代铁掺杂的钠、锰和至少一种金属元素的隧道型氧化物的钠

离子以获得电化学活性材料。

[0063] 根据一个实例,在步骤(i)中制备的铁掺杂的钠、锰和至少一种金属元素的隧道型氧化物具有式 $\text{Na}_a\text{Fe}_c\text{Mn}_d\text{M}_e\text{O}_2$,其中a是使得 $0.38 < a < 0.62$ 的数;c是使得 $0 < c \leq 0.40$ 的数;d是使得 $0.44 \leq d < 1$ 的数;e是使得 $c+d+e=1$ 的数;并且M选自锰(Mn)、钛(Ti)、钒(V)、镍(Ni)、钴(Co)、铬(Cr)、钼(Mo)、锆(Zr)、锡(Sn)、钌(Ru)和其它类似金属、或在相容时它们的组合。

[0064] 根据一些实例,金属元素(M)是选自锰(Mn)、钛(Ti)、钒(V)、镍(Ni)、钴(Co)、铬(Cr)、钼(Mo)、锆(Zr)、钌(Ru)和其它类似过渡金属的过渡金属、或在相容时它们的组合。根据一些相关实例,该金属元素是钛(Ti)。

[0065] 根据一些实例,a是使得 $0.38 < a < 0.62$ 、或 $0.38 < a < 0.60$ 、或 $0.38 < a < 0.58$ 、或 $0.38 < a < 0.56$ 、或 $0.38 < a < 0.54$ 、或 $0.38 < a < 0.52$ 、或 $0.38 < a < 0.50$ 、或 $0.38 < a < 0.48$ 、或 $0.38 < a \leq 0.46$ 、或 $0.40 < a \leq 0.46$ 、或 $0.41 \leq a \leq 0.46$ 的数。根据一些相关实例,a是使得 $0.41 \leq a \leq 0.46$ 的数。

[0066] 铁掺杂的钠、锰和至少一种金属元素的隧道型氧化物的非限制性实例包括 $\text{Na}_{0.44}\text{Fe}_{0.34}\text{Mn}_{0.44}\text{Ti}_{0.22}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.43}\text{Fe}_{0.34}\text{Mn}_{0.44}\text{Ti}_{0.22}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.46}\text{Fe}_{0.30}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.44}\text{Fe}_{0.34}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.44}\text{Fe}_{0.40}\text{Mn}_{0.50}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.41}\text{Fe}_{0.40}\text{Mn}_{0.50}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.50}\text{Fe}_{0.08}\text{Mn}_{0.81}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ 和 $\text{Na}_{0.50}\text{Fe}_{0.11}\text{Mn}_{0.78}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ 。

[0067] 根据一个实例,铁掺杂的钠、锰和至少一种金属元素的隧道型氧化物可以通过固态合成技术或通过湿合成技术制备。例如,湿合成技术可以是溶胶-凝胶法。

[0068] 根据一些实例,铁掺杂的钠、锰和至少一种金属元素的隧道型氧化物可以通过固态合成法制备。固态合成法可涉及以所选量混合和研磨适当的前体(金属氧化物或金属碳酸盐)以获得具有所需化学计量的铁掺杂的钠、锰和至少一种金属元素的隧道型氧化物。混合和研磨步骤可以相继、同时或彼此在时间上部分重叠进行。

[0069] 根据一些实例,混合和研磨步骤同时进行。设计了所有相容的混合和研磨方法。例如,固体前体可以手动或通过任何相容的机械方法(如机械研磨)混合和研磨。固态合成法还可以包括加热混合和研磨的前体以获得所需的铁掺杂的钠、锰和至少一种金属元素的隧道型氧化物。加热步骤可以在足以获得铁掺杂的钠、锰和至少一种金属元素的隧道型氧化物的粉末的温度和持续时间下进行。加热步骤可以例如在炉中在大约 800°C 至大约 1000°C 之间(包括界限)的温度下进行。加热步骤可以进行例如大约3小时至大约24小时的时间,包括上限和下限。加热步骤可以在任何合适的条件下进行以获得铁掺杂的钠、锰和至少一种金属元素的隧道型氧化物的所需粉末。例如,加热步骤可以在空气或氧气气氛下进行,但设计了任何其它相容的气氛。

[0070] 根据一些实例,铁掺杂的钠、锰和至少一种金属元素的隧道型氧化物可以通过湿化学合成法,如溶胶-凝胶法制备。溶胶-凝胶法可以在水性介质中使用无机盐前体和螯合剂进行。例如,无机盐前体可以是金属碳酸盐、乙酸盐、草酸盐或醇盐前体,螯合剂可以是有机酸如柠檬酸。溶胶-凝胶法可以包括将适当量的无机盐前体溶解在水中并且 $(\text{Na}+\text{Mn})$:螯合剂的摩尔比为大约10。例如,溶解步骤可以在搅拌下进行。由此获得的溶液然后可以在搅拌下加热至足以形成溶胶-凝胶前体的温度和持续时间。例如,然后将该溶液加热至大约 80°C 的温度直至形成溶胶-凝胶前体。由此获得的溶胶-凝胶前体然后可以在足以分解有机和无机内容物的温度和持续时间下煅烧。例如,溶胶-凝胶前体然后可以在炉中在大约

400°C的温度下煅烧大约6小时。由此获得的粉末然后可以在足以获得铁掺杂的钠、锰和至少一种金属元素的隧道型氧化物的所需粉末的温度和时间下研磨和煅烧。例如,煅烧步骤可以在炉中在大约900°C的温度下进行大约9小时。煅烧步骤可以在任何合适的条件下进行以获得铁掺杂的钠、锰和至少一种金属元素的隧道型氧化物的所需粉末。例如,煅烧步骤可以在空气或氧气气氛下进行,但设计了任何其它相容的气氛。

[0071] 根据一些实例,钠离子被锂离子的部分取代可以通过一步或两步离子交换法进行。离子交换反应可以通过将步骤(i)中制备的铁掺杂的钠、锰和至少一种金属元素的隧道型氧化物的粉末与过量的锂盐或锂盐组合物混合进行。锂盐组合物可以是硝酸锂(LiNO_3)和氯化锂(LiCl)或氢氧化锂(LiOH)的混合物,例如摩尔比大约2:1的 LiNO_3 : LiCl 或 LiOH 的混合物。例如,步骤(i)中制备的粉末可以与至多20倍摩尔过量的锂盐或锂盐组合物混合。该混合物然后可以在足以获得电化学活性材料,即所需化学计量的锂取代铁掺杂的钠、锰和至少一种金属元素的隧道型氧化物的温度和持续时间下加热。例如,可以将该混合物加热至大约240°C至大约400°C之间的温度,加热大约4小时至大约15小时一次,或加热大约2小时至大约10小时两次。

[0072] 本技术还涉及包含如本文定义的电化学活性材料或通过如本文定义的方法制备的电化学活性材料的电极材料。

[0073] 根据一个实例,如本文定义的电极材料可进一步包括电子导电材料。电子导电材料的非限制性实例包括碳源,如炭黑(例如KetjenTM碳和Super PTM碳)、乙炔黑(例如Shawinigan碳和DenkaTM炭黑)、石墨、石墨烯、碳纤维(例如气相生长碳纤维(VGCF))、碳纳米纤维、碳纳米管(CNT)和其中至少两种的组合。根据一个相关变体,电子导电材料选自KetjenTM碳、Super PTM碳、VGCF和其中至少两种的组合。根据一个相关实例,电子导电材料是VGCF和炭黑的混合物。

[0074] 根据另一实例,如本文定义的电极材料可进一步包括粘合剂。例如,粘合剂可以基于其与电化学电池的各种元件的相容性来选择。考虑任何已知的相容粘合剂。例如,粘合剂可以是聚醚型聚合物粘合剂、氟化聚合物和水溶性粘合剂。根据一个实例,粘合剂是氟化聚合物,如聚偏二氟乙烯(PVDF)和聚四氟乙烯(PTFE)。根据另一实例,粘合剂是水溶性粘合剂,如苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)、氢化NBR(HNBR)、表氯醇橡胶(CHR)或丙烯酸酯橡胶(ACM),并且任选包含增稠剂,如羧甲基纤维素(CMC),或酸性聚合物,如聚(丙烯酸)(PAA)、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)或其组合。根据另一实例,粘合剂是任选交联的聚醚型聚合物粘合剂。例如,聚醚型聚合物粘合剂是线性、支化和/或交联的,并且基于聚(环氧乙烷)(PEO)、聚(环氧丙烷)(PPO)或两者的组合(如作为EO/PO共聚物),并且任选包括可交联单元。根据一个相关变体,粘合剂是聚偏二氟乙烯(PVDF)。

[0075] 根据另一实例,如本文定义的电极材料可进一步任选包括至少一种附加添加剂,如离子导体、无机粒子、玻璃或陶瓷粒子、纳米陶瓷(例如氧化铝(Al_2O_3)、二氧化钛(TiO_2)、二氧化硅(SiO_2)和其它类似化合物)、盐(例如锂盐)和其它类似添加剂。例如,附加添加剂可以是选自结晶和/或无定形形式的NASICON、LISICON、硫代-LISICON、石榴石、硫化物、硫卤化物、磷酸盐、硫代磷酸盐和其中至少两种的组合的离子导体。

[0076] 根据另一个方面,本技术涉及一种电极,其在集流体(例如铝或铜箔)上包含如本文定义的电极材料。该电极也可以是自支撑电极。根据一个相关实例,该电极是正极。

[0077] 根据另一个方面,本技术涉及一种电化学电池,其包含负极、正极和电解质,其中正极如本文定义。

[0078] 根据一个实例,负极(对电极)包括选自所有已知的相容电化学活性材料的电化学活性材料。例如,负极的电化学活性材料可以基于其与如本文定义的电化学电池的各种元件的电化学相容性来选择。电化学活性负极材料的非限制性实例包括碱金属、碱金属合金和预锂化电化学活性材料。根据一个相关实例,负极的电化学活性材料可以是金属锂膜或包括金属锂的合金。

[0079] 根据另一实例,电解质可以基于其与电化学电池的各种元件的相容性来选择。考虑任何类型的相容电解质。例如,电解质可以是包含在溶剂中的盐的液体电解质。电解质也可以是包含在溶剂中的盐和任选溶剂化聚合物的凝胶电解质。电解质也可以是包含在溶剂化聚合物中的盐的固体聚合物电解质。电解质也可以是玻璃或陶瓷电解质。

[0080] 如果存在于电解质中,盐可以是离子盐,如锂盐。锂盐的非限制性实例包括六氟磷酸锂(LiPF_6)、双(三氟甲磺酰)亚胺锂(LiTFSI)、双(氟磺酰)亚胺锂(LiFSI)、2-三氟甲基-4,5-二氰基咪唑锂(LiTDI)、4,5-二氰基-1,2,3-三唑锂(LiDCTA)、双(五氟乙基磺酰)亚胺锂(LiBETI)、四氟硼酸锂(LiBF_4)、双(草酸)硼酸锂(LiBOB)、硝酸锂(LiNO_3)、氯化锂(LiCl)、溴化锂(LiBr)、氟化锂(LiF)、高氯酸锂(LiClO_4)、六氟砷酸锂(LiAsF_6)、三氟甲磺酸锂(LiSO_3CF_3)(LiTf)、氟烷基磷酸锂 $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ (LiFAP)、四(三氟乙酰氧基)硼酸锂 $\text{Li}[\text{B}(\text{OCOCF}_3)_4]$ (LiTFAB)、双(1,2-苯二醇(2-)-0,0')硼酸锂 $[\text{B}(\text{C}_6\text{O}_2)_2]$ (LiBBB)和其中至少两种的组合。根据一个相关实例,锂盐是六氟磷酸锂(LiPF_6)。

[0081] 如果存在于电解质中,溶剂优选是非水溶剂。非水溶剂的非限制性实例包括环状碳酸酯,如碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)和碳酸亚乙烯酯(VC);无环碳酸酯,如碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸乙基甲基酯(EMC)和碳酸二丙酯(DPC);内酯,如 γ -丁内酯(γ -BL)和 γ -戊内酯(γ -VL);无环醚,如1,2-二甲氧基乙烷(DME)、1,2-二乙氧基乙烷(DEE)、乙氧基甲氧基乙烷(EME)、三甲氧基甲烷、四乙二醇二甲醚或四甘醇二甲醚(TEGDME)和乙基单乙二醇二甲醚;环醚,如四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧戊环和二氧戊环衍生物;和其它溶剂,如二甲亚砜、甲酰胺、乙酰胺、二甲基甲酰胺、乙腈、丙腈、硝基甲烷、磷酸三酯、环丁砜、甲基环丁砜、碳酸亚丙酯衍生物及其混合物。根据一些相关实例,非水溶剂是至少两种碳酸酯的混合物,例如碳酸亚乙酯和碳酸乙基甲基酯的混合物(EC/EMC)。根据一个相关实例,电解质是液体电解质,并且包含在具有5%氟代碳酸亚乙酯(FEC)的EC/EMC混合物([3:7]体积比)中的 LiPF_6 。

[0082] 根据一些实例,电解质是液体电解质,并且电极材料包含如本文定义的电化学活性材料或通过如本文定义的方法制备的电化学活性材料、作为粘合剂的PVDF和选自KetjenTM碳、Super PTM碳和VGCF的电子导电材料。

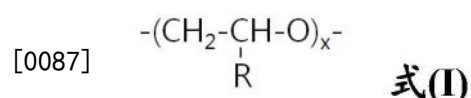
[0083] 根据一些实例,电解质是凝胶电解质或凝胶聚合物电解质。凝胶聚合物电解质可以包含例如聚合物前体、盐(例如如先前定义的盐)、溶剂(例如如先前定义的溶剂)和如果必要,聚合和/或交联引发剂。凝胶电解质的非限制性实例包括但不限于如公开号为W02009/111860(Zaghib等人)和W02004/068610(Zaghib等人)的PCT专利申请中描述的凝胶电解质。

[0084] 根据一些实例,如先前定义的液体电解质或凝胶电解质也可以浸渍隔膜。隔膜的

实例包括但不限于如Whatman™玻璃纤维GF过滤器之类的隔膜。

[0085] 根据一些实例,电解质是包括在溶剂聚合物中的盐的固体聚合物电解质。例如,固体聚合物电解质可以选自所有已知的固体聚合物电解质,并且可以基于其与电化学电池的各种元件的相容性来选择。例如,固体聚合物电解质基于其与锂的相容性来选择。固体聚合物电解质可以通常包括一种或多种任选交联的固体极性聚合物和盐(例如如先前定义的盐)。可以使用聚醚型聚合物,如基于PEO的那些,但也已知几种其它相容聚合物用于制备固体聚合物电解质并且也被考虑使用。聚合物可以是交联的。这样的聚合物的实例包括支化聚合物,例如星形聚合物或梳形聚合物,如美国专利公布号7,897,674B2(Zaghib等人)(US' 674)中描述的那些。

[0086] 根据一些实例,固体聚合物电解质可以包括由至少一种锂离子溶剂化链段和任选至少一种可交联链段组成的嵌段共聚物。优选地,锂离子溶剂化链段选自具有式I的重复单元的均聚物或共聚物:



[0088] 其中,

[0089] R选自氢原子、C₁-C₁₀烷基或-(CH₂-O-R^aR^b)基团;

[0090] R^a是(CH₂-CH₂-O)_y;

[0091] R^b选自氢原子和C₁-C₁₀烷基;

[0092] x是选自10至200,000的范围的整数;和

[0093] y是选自0至10的范围的整数。

[0094] 根据另一实例,可交联链段可以是包含至少一种可通过辐照或热处理进行多维交联的官能团的聚合物链段。

[0095] 根据一些实例,电解质是包括LiPF₆和PEO基溶剂化聚合物的固体聚合物电解质。根据一些实例,电解质是如先前定义的固体聚合物电解质,并且电极材料包含本文定义的电化学活性材料或通过如本文定义的方法制备的电化学活性材料,和选自Ketjen™碳、Super P™碳和VGCFs的电子导电材料。

[0096] 在其中电解质是固体聚合物电解质的实例中,电极材料可以例如包括大约80重量%至大约90重量%的电化学活性材料、大约1重量%至大约5重量%的电子导电材料和大约5重量%至大约19重量%的固体聚合物电解质。

[0097] 根据一些实例,电解质是玻璃或陶瓷电解质。例如,玻璃或陶瓷电解质可以包括结晶离子导电陶瓷或无定形离子导电陶瓷、无定形离子导电玻璃或离子导电玻璃陶瓷。玻璃或陶瓷电解质的非限制性实例包括位点缺乏的钙钛矿型电解质、石榴石型电解质、NASICON型玻璃陶瓷电解质、LISICON型电解质、锂稳定化钠离子(Na⁺)传导性氧化铝(Al₂O₃)和其它类似的玻璃或陶瓷电解质。

[0098] 根据一些实例,电解质还可以任选包括至少一种附加添加剂,如离子导电材料、无机粒子、玻璃或陶瓷粒子,例如纳米陶瓷(例如氧化铝(Al₂O₃)、二氧化钛(TiO₂)、二氧化硅(SiO₂)和类似化合物),和其它这样的添加剂。例如,附加添加剂可以选自结晶和/或无定形形式的NASICON、LISICON、硫代-LISICON、石榴石、硫化物、硫卤化物、磷酸盐、硫代磷酸盐及其组合。根据一个实例,附加添加剂可以基本分散在电解质中。附加添加剂也可以存在于单

独的层中。

[0099] 本技术还涉及一种电池组,其包含至少一个如本文定义的电化学电池。例如,该电池组可以是锂电池组或锂离子电池组、钠电池组或钠离子电池组、镁电池组或镁离子电池组、或钾电池组或钾离子电池组。根据一个相关变体,该电池组是锂电池组或锂离子电池组。根据另一个相关变体,该电池组是钠电池组或钠离子电池组。

[0100] 实施例

[0101] 以下实施例仅用于举例说明并且不应被解释为进一步限制如预期的本发明的范围。参考附图更好地理解这些实施例。

[0102] 除非另有说明,本文使用的表示组分量、制备条件、浓度、性质等的所有数值应理解为在所有情况下都被术语“大约”修饰。至少,各数值参数应该根据所报道的有效位数和通过应用普通舍入技术来解释。因此,除非另有说明,本说明书中给出的数值参数是可随所需性质而变的近似值。尽管事实上界定实施方案的范围的数值范围和参数是近似值,但以下实施例中给出的数值尽可能精确地报道。但是,任何数值固有地含有由实验、试验测量、统计分析等中的变异引起的一定误差。

[0103] 实施例1:电化学活性材料合成

[0104] a) 铁掺杂的钠、锰和至少一种金属元素的隧道型氧化物的固态合成

[0105] 通过简单的固态反应合成具有下列化学式的铁掺杂的钠、锰和至少一种金属元素的隧道型氧化物: $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.43}\text{Fe}_{0.34}\text{Mn}_{0.44}\text{Ti}_{0.22}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.46}\text{Fe}_{0.30}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.44}\text{Fe}_{0.34}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.41}\text{Fe}_{0.40}\text{Mn}_{0.50}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.50}\text{Fe}_{0.08}\text{Mn}_{0.81}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ 和 $\text{Na}_{0.50}\text{Fe}_{0.11}\text{Mn}_{0.78}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ 。将各自的前体碳酸钠(Na_2CO_3)、氧化锰(III) (Mn_2O_3)、氧化铁(III) (Fe_2O_3) 和二氧化钛(TiO_2) 称重以获得所需化学计量。通过研磨和混合前体粉末而制备样品。然后将研磨和混合的前体粉末置于炉中并在空气或氧气气氛下加热至大约700°C至大约1000°C之间的温度2至24小时。

[0106] b) 铁掺杂的钠、锰和至少一种金属元素的隧道型氧化物的湿化学合成

[0107] 或者,也使用溶胶-凝胶法制备具有下列化学式的铁掺杂的钠、锰和至少一种金属元素的隧道型氧化物: $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.43}\text{Fe}_{0.34}\text{Mn}_{0.44}\text{Ti}_{0.22}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.46}\text{Fe}_{0.30}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.44}\text{Fe}_{0.34}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.41}\text{Fe}_{0.40}\text{Mn}_{0.50}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.50}\text{Fe}_{0.08}\text{Mn}_{0.81}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ 和 $\text{Na}_{0.50}\text{Fe}_{0.11}\text{Mn}_{0.78}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ 。使用柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) 作为螯合剂合成溶胶-凝胶粉末。将各自的前体碳酸钠(Na_2CO_3)、乙酸锰(III) ($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mn}$)、草酸铁(II) 和四丁醇钛($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}_2$) (都来自Sigma-Aldrich, $\geq 99.99\%$) 称重以获得所需化学计量,并在磁搅拌下与 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 一起以 $(\text{Na}+\text{Mn})/\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7=10$ 的摩尔比溶解在蒸馏水中。然后将由此获得的溶液在搅拌下加热至大约80°C的温度,直至获得透明溶胶-凝胶前体。

[0108] 然后将由此获得的溶胶-凝胶前体在炉中在大约400°C的温度下煅烧大约6小时以分解有机和无机内容物(包括阴离子盐和 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)。

[0109] 最后,将由此获得的粉末在研钵中研磨,并在炉中在空气或氧气气氛中在大约900°C的温度下煅烧大约9小时以获得最终溶胶-凝胶粉末 $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.43}\text{Fe}_{0.34}\text{Mn}_{0.44}\text{Ti}_{0.22}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.46}\text{Fe}_{0.30}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.44}\text{Fe}_{0.34}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.41}\text{Fe}_{0.40}\text{Mn}_{0.50}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.50}\text{Fe}_{0.08}\text{Mn}_{0.81}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ 和 $\text{Na}_{0.50}\text{Fe}_{0.11}\text{Mn}_{0.78}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ 。

[0110] c) 铁掺杂的钠、锂、锰和至少一种金属元素的隧道型氧化物的合成

[0111] 使用一步或两步离子交换法用锂离子部分替代钠离子来制备具有下列化学式的铁掺杂的钠、锂、锰和至少一种金属元素的隧道型氧化物： $\text{Na}_{0.10}\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{0.34}\text{Mn}_{0.44}\text{Ti}_{0.22}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.08}\text{Li}_{0.38}\text{Fe}_{0.30}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.20}\text{Li}_{0.24}\text{Fe}_{0.34}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.21}\text{Li}_{0.20}\text{Fe}_{0.40}\text{Mn}_{0.50}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.10}\text{Li}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Mn}_{0.81}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ 和 $\text{Na}_{0.10}\text{Li}_{0.40}\text{Fe}_{0.11}\text{Mn}_{0.78}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ 。

[0112] 通过将实施例1 (a) 和1 (b) 中制备的粉末与20倍摩尔过量的硝酸锂 (LiNO_3) 和氯化锂 (LiCl) 或氢氧化锂 (LiOH) 的锂共晶盐组合物 ($\text{LiNO}_3:\text{LiCl}$ 或 $\text{LiOH}=1:1$ 摩尔比) 混合来进行离子交换反应。然后将该混合物加热至大约120°C至大约400°C之间的温度, 加热大约0.5小时至大约10小时一次, 或加热大约0.25小时至大约5小时两次, 以获得所需化学计量。

[0113] 最后, 为了比较, 还制备式 $\text{Na}_{0.08}\text{Li}_{0.36}\text{MnO}_2$ 的钠、锂、锰和至少一种金属元素的隧道型氧化物。使用如PCT专利申请公开号W02021/195778 (Wang等人) 中描述的式 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 的隧道型钠和锰氧化物通过本实施例的离子交换反应获得这种材料。

[0114] d) 对样品的X射线衍射 (XRD)

[0115] 电化学活性材料的原子和分子结构通过对如实施例1 (c) 中制备的铁掺杂的钠、锂、锰和至少一种金属元素的隧道型氧化物的粉末进行的X射线衍射研究。图1至图5分别显示隧道型 $\text{Na}_{0.08}\text{Li}_{0.36}\text{MnO}_2$ 、 $\text{Na}_{0.10}\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{0.34}\text{Mn}_{0.44}\text{Ti}_{0.22}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.08}\text{Li}_{0.38}\text{Fe}_{0.30}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.20}\text{Li}_{0.24}\text{Fe}_{0.34}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ 和 $\text{Na}_{0.21}\text{Li}_{0.20}\text{Fe}_{0.40}\text{Mn}_{0.50}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ 粉末的X射线衍射图。

[0116] 实施例2: 电化学性质

[0117] a) 电化学电池配置

[0118] 研究实施例1 (c) 中制备的电化学活性材料的电化学性质。所有电池组装在2032型纽扣电池外壳中, 其具有表1中所示的组件和包含在铝集流体上的金属锂膜的负极。所有电池用Whatman™玻璃纤维GF滤纸隔膜组装, 该隔膜用 LiPF_6 在EC/EMC ([3:7] 体积比) 和5% FEC的非水溶剂混合物中的1M溶液作为液体电解质浸渍。电子导电材料是Ketjen™碳和SuperP™碳的混合物 ([1:1] 重量比)。

[0119] 表1. 电化学电池配置

电池	正极材料组成			电解质	负极
	电化学活性材料	电子导电材料	粘合剂		
电池 1 (对比电池)	$\text{Na}_{0.08}\text{Li}_{0.36}\text{MnO}_2$ (85 重量%)	10wt %	PVDF (5wt %)	$\text{LiPF}_6 /$ EC:EMC ([3:7]体积比) + 5 重量% FEC	金属 锂
电池 2	$\text{Na}_{0.10}\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{0.34}\text{Mn}_{0.44}\text{Ti}_{0.22}\text{O}_2$ (85 重量%)				
电池 3	$\text{Na}_{0.08}\text{Li}_{0.38}\text{Fe}_{0.30}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ (85 重量%)				
电池 4	$\text{Na}_{0.20}\text{Li}_{0.24}\text{Fe}_{0.34}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ (85 重量%)				
电池 5	$\text{Na}_{0.21}\text{Li}_{0.20}\text{Fe}_{0.40}\text{Mn}_{0.50}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ (85 重量%)				
电池 6	$\text{Na}_{0.10}\text{Li}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Mn}_{0.81}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ (85 重量%)				
电池 7	$\text{Na}_{0.10}\text{Li}_{0.40}\text{Fe}_{0.11}\text{Mn}_{0.78}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ (85 重量%)				

[0121] b) 电化学行为

[0122] 这一实施例例示如实施例2(a)中所述的电化学电池的电化学行为。

[0123] 图6呈现对比电池(电池1)的两个充电和放电曲线。(1)在大约2.0V至大约4.8V vs. Li^+/Li 之间在0.1C的循环倍率下,和(2)在大约2.0V至大约4.6V vs. Li^+/Li 之间,进行充电和放电。在大约25°C的温度下进行充电和放电。给出的是第二个放电和充电周期的结果。

[0124] 图7呈现电池2的第二充电和放电曲线。在大约2.0V至大约4.8V vs. Li^+/Li 之间在0.1C的循环倍率下进行充电和放电。在大约25°C的温度下进行充电和放电。

[0125] 图8呈现电池3的充电和放电曲线。在大约2.0V至大约4.8V vs. Li^+/Li 之间在0.1C的循环倍率下进行充电和放电。在大约25°C的温度下进行充电和放电。给出的是第二个放电和充电周期的结果。

[0126] 图9呈现电池4的充电和放电曲线。在大约2.0V至大约4.8V vs. Li^+/Li 之间在0.1C的循环倍率下进行充电和放电。在大约25°C的温度下进行充电和放电。给出的是第二个(1)和第五个(2)充电和放电周期的结果。

[0127] 图10呈现电池5的充电和放电曲线。在大约2.0V至大约4.8V vs. Li^+/Li 之间在0.1C的循环倍率下进行充电和放电。在大约25°C的温度下进行充电和放电。给出的是第二个放电和充电周期的结果。

[0128] 图11(a)呈现电池6的充电和放电曲线。在大约2.0V至大约4.8V vs. Li^+/Li 之间在0.1C的循环倍率下进行充电和放电。在大约25°C的温度下进行充电和放电。图11(b)是显示对电池6获得的容量vs.周期数的图。

[0129] 图12(a)呈现电池7的充电和放电曲线。在大约2.0V至大约4.8V vs. Li^+/Li 之间在

0.1C的循环倍率下进行充电和放电。在大约25°C的温度下进行充电和放电。图12(b)是显示对电池7获得的容量vs.周期数的图。

[0130] 电池1至5的容量、电压和比能量显示在表2中。

[0131] 表2.由表1中的电化学电池提供的容量、电压和比能量

[0132]

电池	容量 (mAh.g ⁻¹)		电压 (V)	比能量 (Wh/kg)
电池 1 (对比电池)	第二次放电 265		3.26	864
电池 2	第二次放电 192		3.78	726
电池 3	第二次放电 220		3.51	772
电池 4	第二次放电 169	第五次放电 160	3.69	621
电池 5	第二次放电 165		3.81	624
电池 6	第二次放电 177		3.32	587
电池 7	第二次放电 203		3.33	676

[0133] 如表2中可以观察到,铁离子的存在显著提高电化学活性材料的平均工作电位。表2还表明,通过钠离子被锂离子部分取代和/或锰离子被钛离子部分取代,可以显著改进电化学活性材料的电化学性质。

[0134] 可以对上述任一实施方案作出许多修改而不背离如预期的本发明的范围。本申请中提到的参考文献、专利或科学文献出于各种目的全文经此引用并入本文。

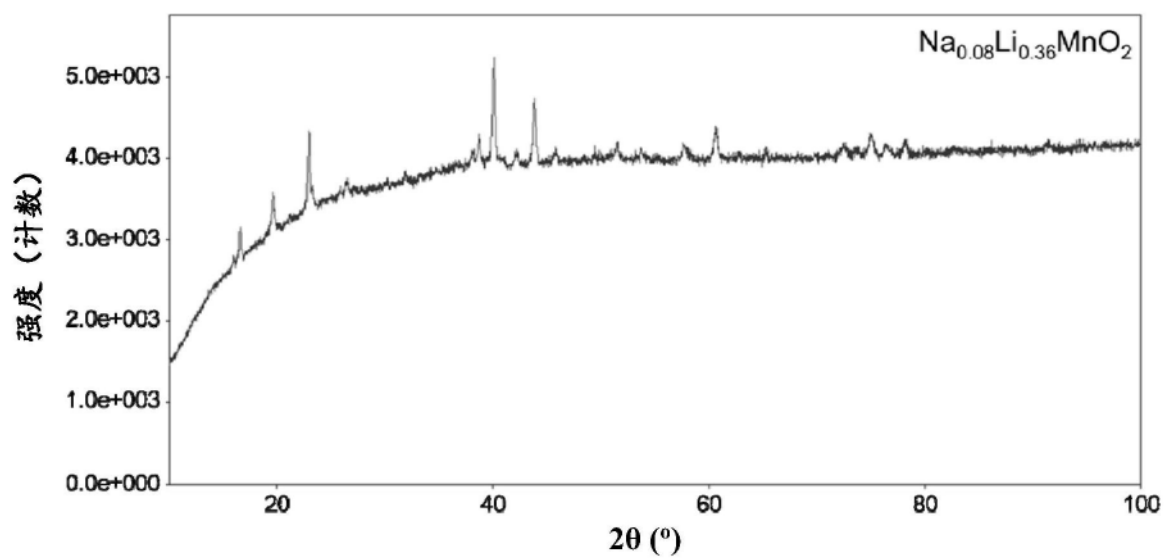


图1

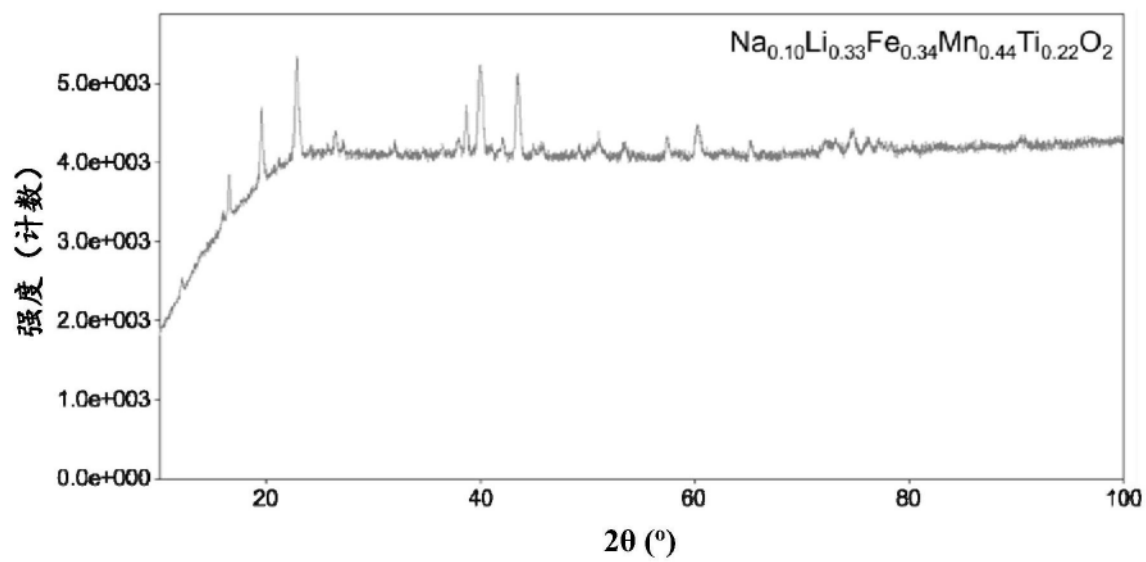


图2

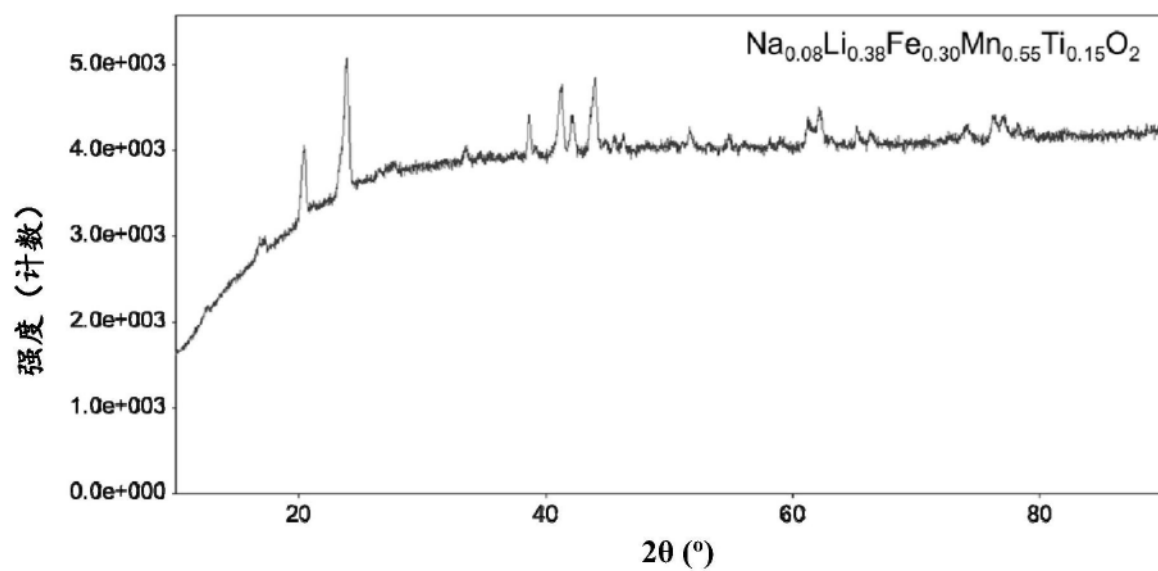


图3

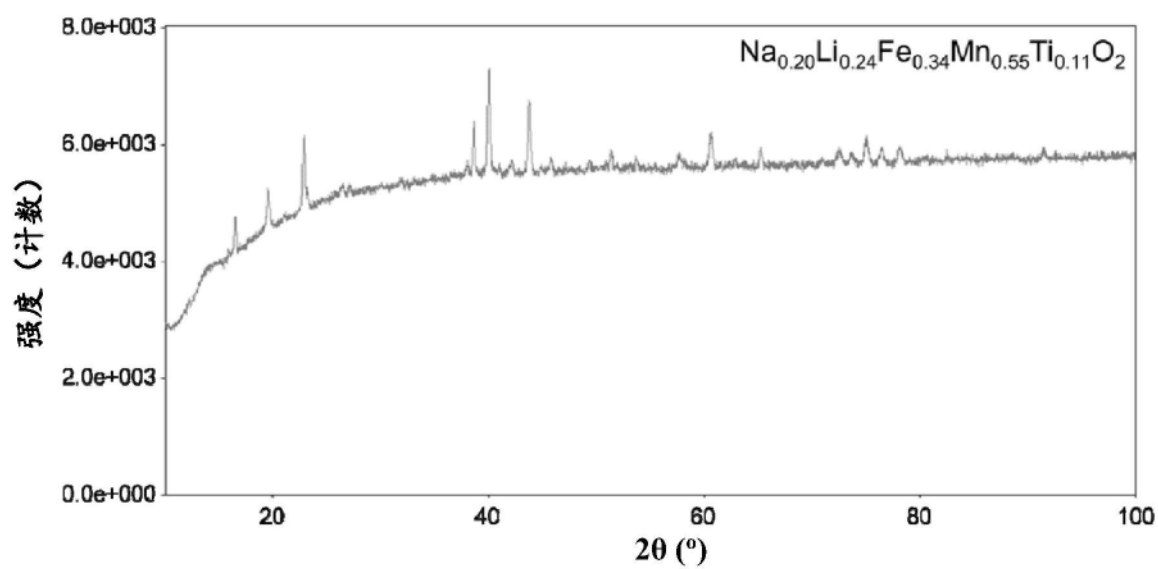


图4

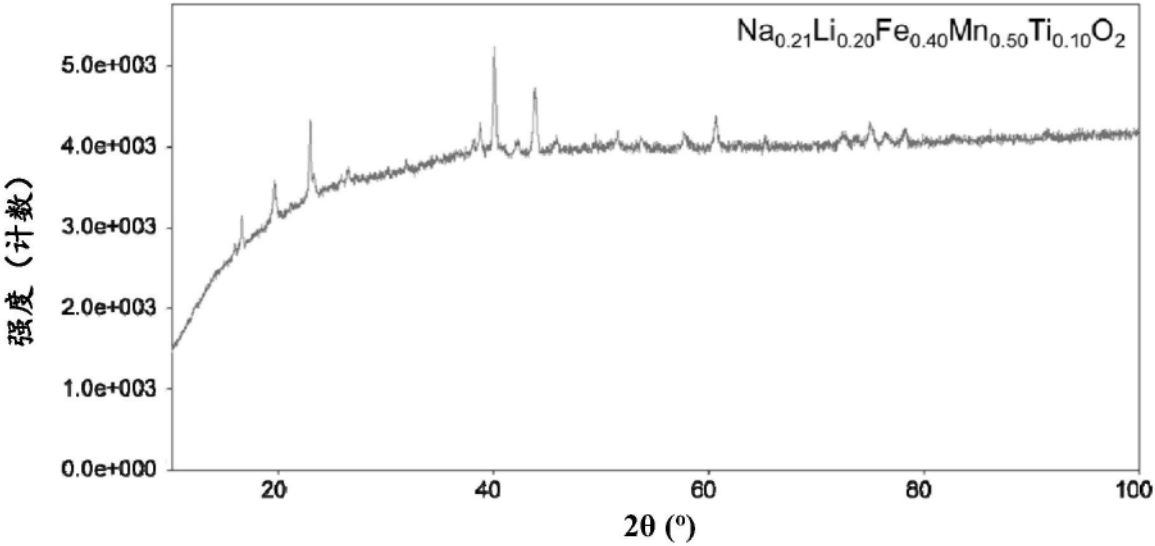


图5

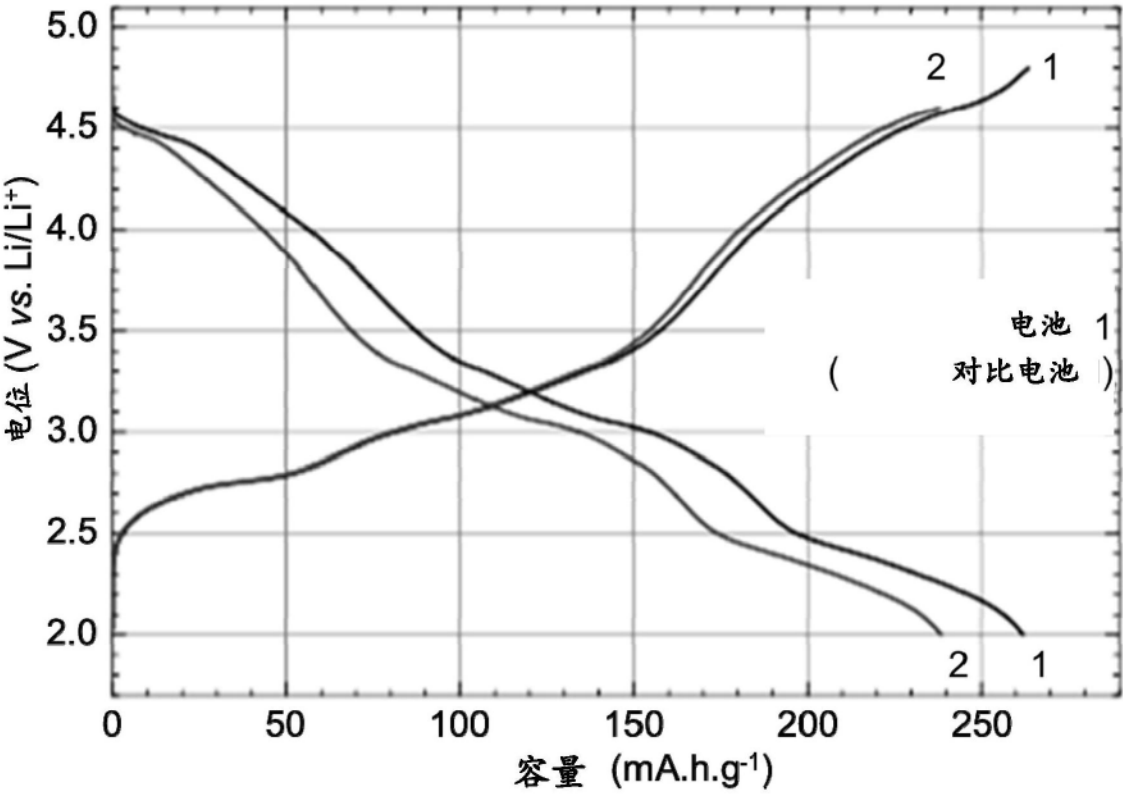


图6

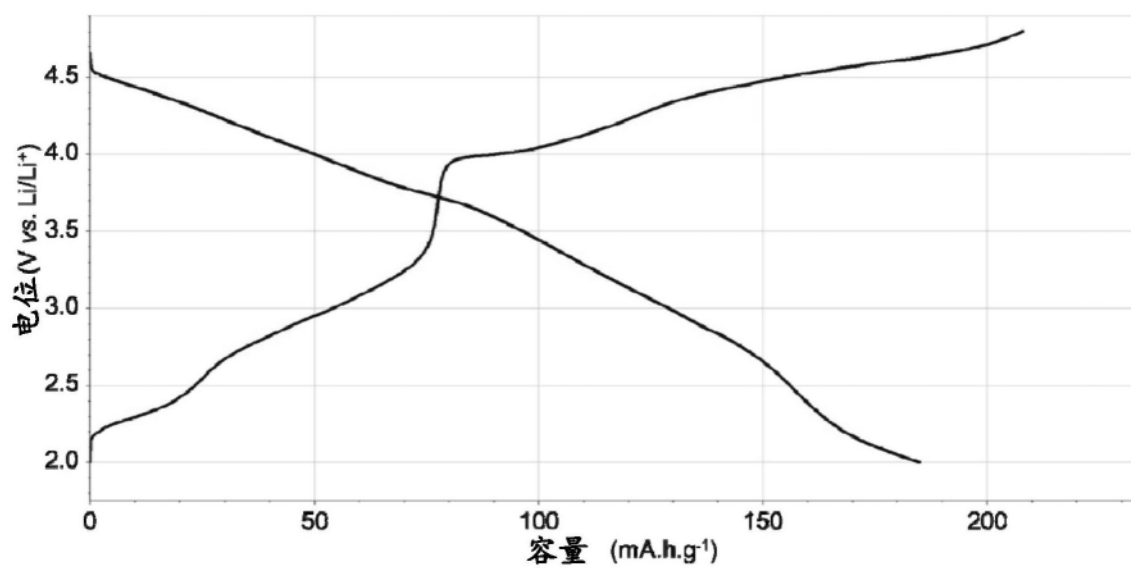


图7

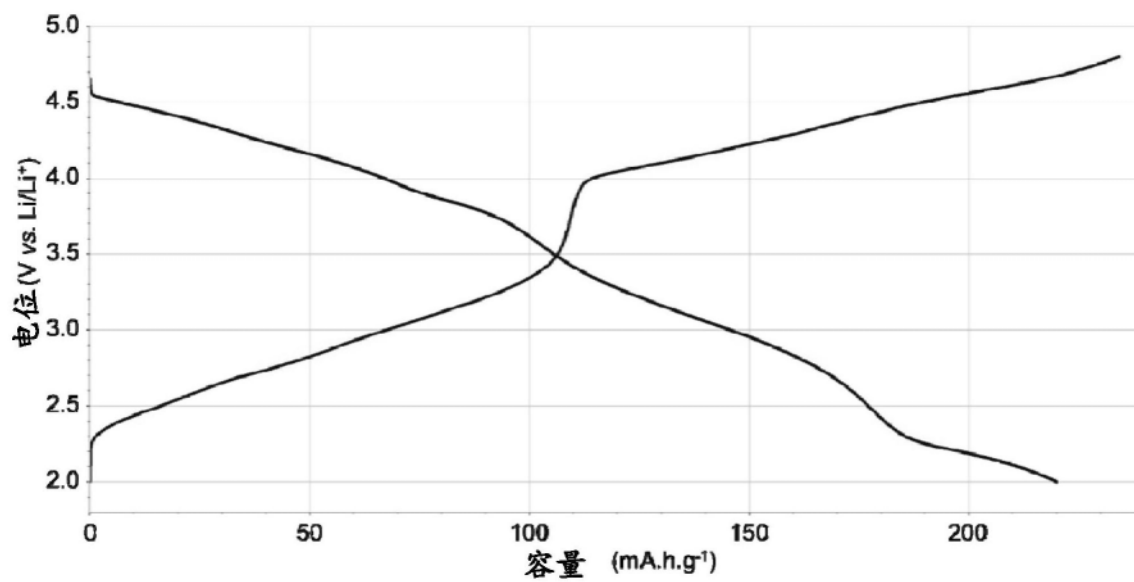


图8

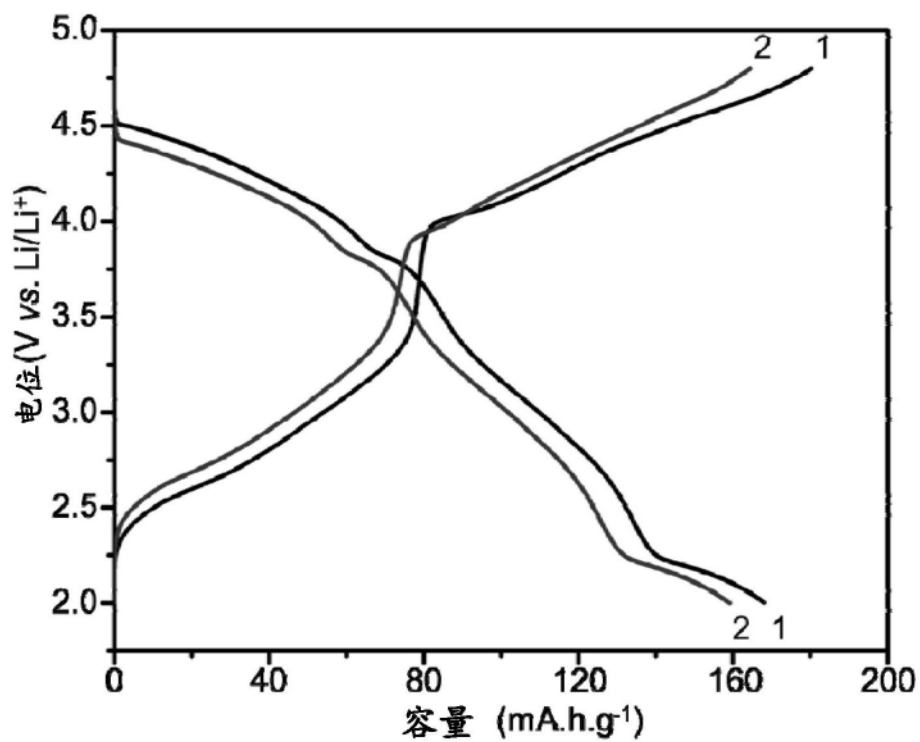


图9

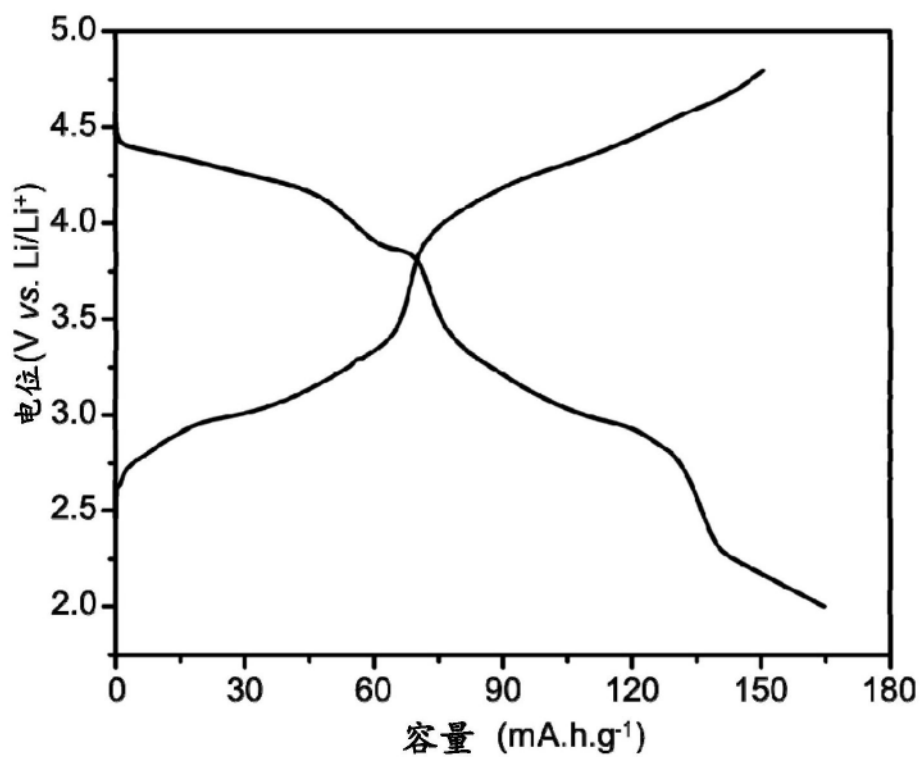


图10

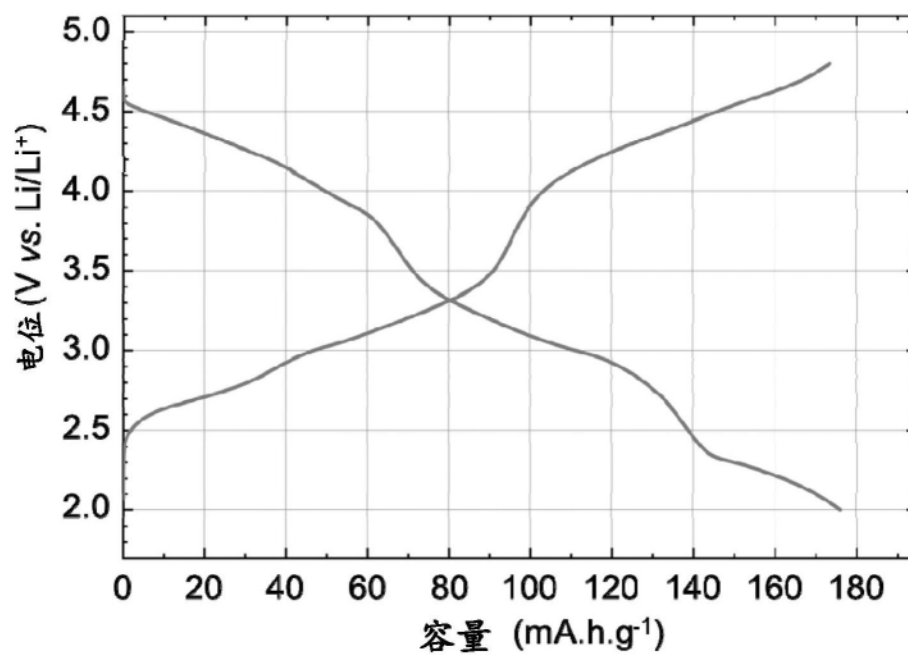
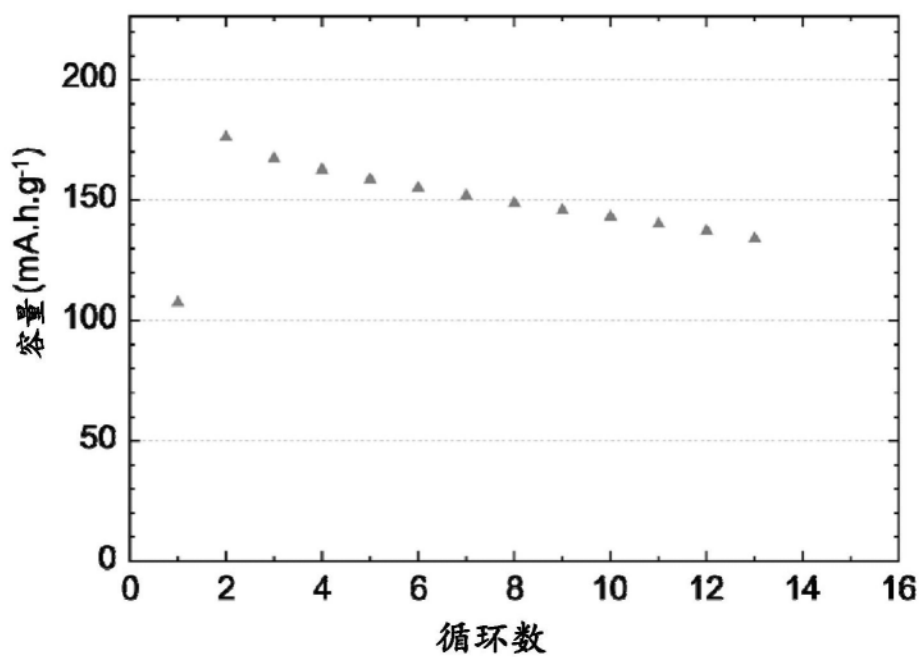
a**b**

图11

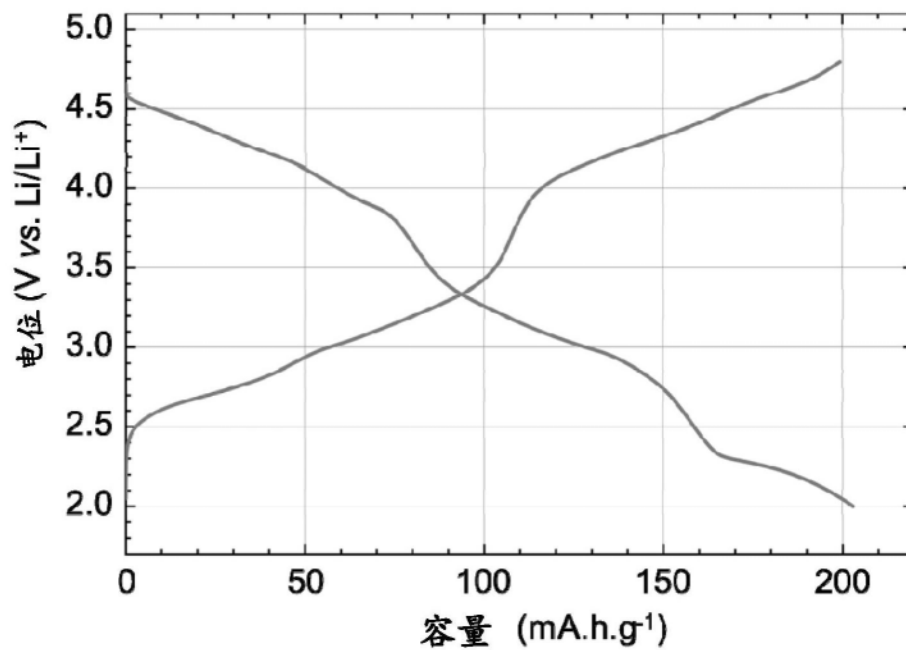
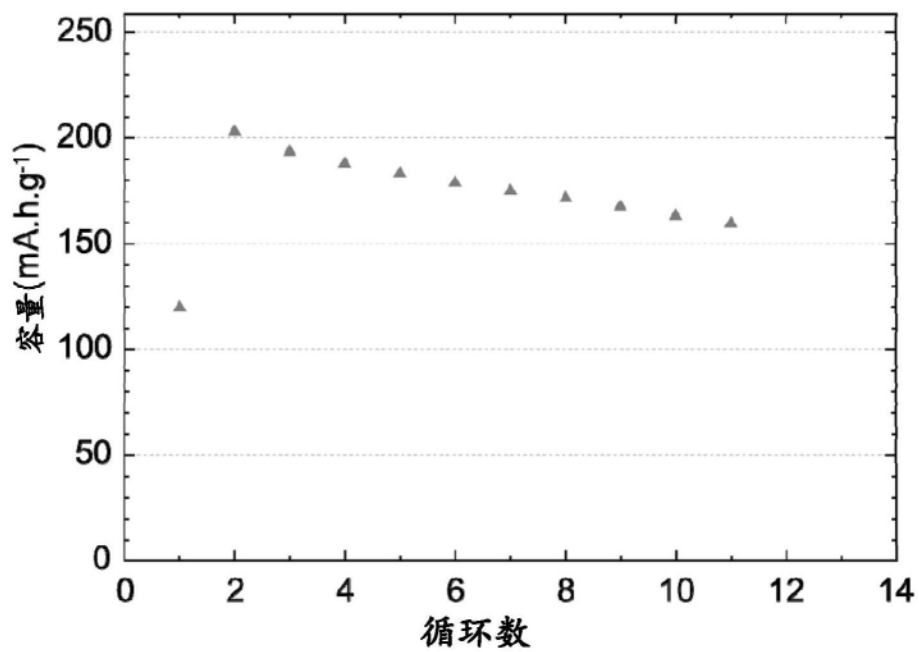
a**b**

图12