



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117185354 A

(43) 申请公布日 2023. 12. 08

(21) 申请号 202311053050.1

(22) 申请日 2023.08.21

(71) 申请人 贵州梅岭电源有限公司

地址 563000 贵州省遵义市汇川区中华路
705号

(72) 发明人 滕久康 罗善雄 王畅 杨清华
徐旭升 袁东 王庆杰 陈晓涛
刘富亮

(74) 专利代理机构 贵州派腾知识产权代理有限
公司 52114

专利代理师 周黎亚

(51) Int. Cl.

C01G 45/12 (2006.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 10/054 (2010.01)

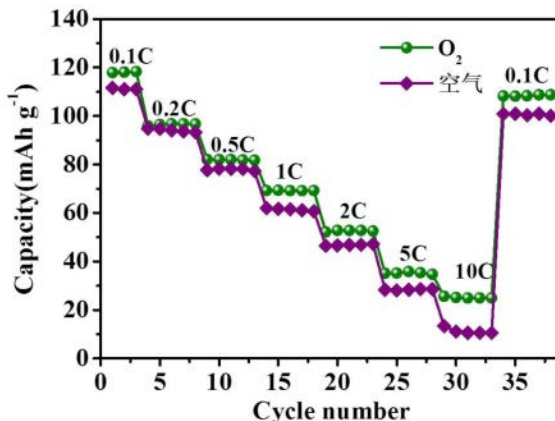
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种高钠含量的锰酸钠正极材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明属于钠离子电池正极材料制备技术领域,具体涉及一种高钠含量的锰酸钠正极材料及其制备方法和应用;本发明采用简单易行的固相法制备高钠含量的锰酸钠材料,先对原料进行球磨预烧处理,使得原料混合的更均匀,得到锰酸钠前驱体,后将前驱体压成圆片,使颗粒之间接触更紧密,可供反应的面积更多,然后利用微波加热的方式实现前驱体的表相和内部均匀受热,使反应以相同的速率较为一致的进行,避免生成杂相。制备过程可在工业上等比例放大,制得的两款材料的倍率性能较为优异,0.1C下放电容量在110mAh/g左右,0.2C下放电容量在100mAh/g左右,当倍率提高到5C时,容量仍有40mAh/g左右,在钠离子电池领域具有很好的应用前景。



1. 一种高钠含量的锰酸钠正极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将碳酸钠和二氧化锰按摩尔比 $0.8 \sim 1.1:1.6 \sim 2$ 进行混合,球磨后取出混合粉料;

(2) 将混合粉料进行预烧,自然冷却至室温,取出研磨得到锰酸钠前驱体粉料;

(3) 将前驱体粉料用压片机压成直径 $1 \sim 2$ 厘米,厚度 $1 \sim 2$ 厘米的小圆片,压力 $1\text{KN} \sim 2\text{KN}$;

(4) 将步骤(3)制得的小圆片放置于瓷舟内,在微波管式炉中煅烧,冷却至室温后取出,研磨为粉末,过200目筛,得到高钠含量的锰酸钠正极材料。

2. 如权利要求1所述的一种高钠含量的锰酸钠正极材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中的预烧,是将混合粉料在空气中以 $200 \sim 400^\circ\text{C}$ 进行预烧,预烧时间为 $2 \sim 4$ 小时。

3. 如权利要求1所述的一种高钠含量的锰酸钠正极材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(4)中的煅烧,是将小圆片放置于瓷舟内,转移到微波管式炉中在 $700 \sim 900^\circ\text{C}$ 温度下煅烧 $6 \sim 12$ 小时,微波功率 $500 \sim 1500\text{W}$,设置在两种不同的气氛下煅烧。

4. 如权利要求3所述的一种高钠含量的锰酸钠正极材料的制备方法,其特征在于,所述的两种不同的气氛,分别为氧气气氛和空气气氛。

5. 如权利要求1所述的一种高钠含量的锰酸钠正极材料的制备方法,其特征在于,具体包括以下步骤:

(1) 将碳酸钠、二氧化锰按摩尔比 $0.8 \sim 1.1:1.6 \sim 2$ 先混合球磨 $30 \sim 60$ 分钟,随后取出混合粉料;

(2) 将混合粉料 $200 \sim 400^\circ\text{C}$ 进行预烧,保温 $2 \sim 4$ 小时,自然冷却至室温,取出研磨得到锰酸钠前驱体粉末;

(3) 将前驱体粉料用压片机压成直径 $1 \sim 2$ 厘米,厚度 $1 \sim 2$ 厘米的小圆片,压力 $1\text{KN} \sim 2\text{KN}$;

(4) 将步骤(3)制得的小圆片放置于瓷舟内,转移到微波管式炉中 $700 \sim 900^\circ\text{C}$ 高温煅烧 $6 \sim 12$ 小时,微波功率 $500 \sim 1500\text{W}$,设置在氧气气氛下煅烧,自然冷却至室温;

(5) 取出步骤(4)产物,研磨至粉末,过200目筛,制得高钠含量的锰酸钠材料1;

(6) 将步骤(3)制得的小圆片放置于瓷舟内,转移到微波管式炉中 $700 \sim 900^\circ\text{C}$ 温度下煅烧 $6 \sim 12$ 小时,微波功率 $500 \sim 1500\text{W}$,设置在空气气氛下煅烧,自然冷却至室温;

(7) 取出步骤(6)产物,研磨至粉末,过200目筛,制得高钠含量的锰酸钠材料2。

6. 采用权利要求1-5任一项所述的高钠含量的锰酸钠正极材料的制备方法所制备得到的锰酸钠材料1和锰酸钠材料2。

7. 采用权利要求6所述的锰酸钠材料1、锰酸钠材料2中的任意一种在制备钠离子电池中的应用。

一种高钠含量的锰酸钠正极材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于钠离子电池正极材料制备技术领域,具体涉及一种高钠含量的锰酸钠正极材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 钠离子电池因具有资源广泛、价格低廉、安全可靠等特点而受到广泛关注,但其能量密度较低也极大的限制了其在动力能源领域的应用。正极材料是决定钠离子电池能量密度和功率密度的关键制约因素之一。锰酸钠(NMO)材料是典型的一款钠离子电池正极材料,如 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$,其结构稳定,可在水溶液中作钠离子正极材料,但由于其钠含量较低,导致可供嵌钠容量不足。锰酸钠材料中钠含量的多少直接决定了在钠离子电池反应中可参与反应的 Na^+ 数量,现有锰酸钠材料制备工艺中材料钠含量较少或是采用了较为复杂的液相法来制备富钠锰酸钠材料,难以满足现今钠离子电池的发展需求。因此,提高锰酸钠材料中钠含量是提升电池能量密度的关键所在。如何简单易行的制备出富钠含量的锰酸钠材料是目前亟待探索的问题。

[0003] 专利CN 114180633 B报道了一种固液相结合的方法制备了钠含量0.7的 $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$ 材料,制备流程繁琐,且产量较低,不利于工业上大规模制备。专利CN 110921713 A也是利用固液相结合的方法制备了一种表面光滑的钠含量0.7的 $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$ 材料,制备流程同样繁琐,且放电容量不高,同样不利于工业上大规模制备。专利CN 108063239 A利用水热法制备了一种网状结构锰酸钠纳米颗粒,制备流程较前两个专利更为复杂,大规模生产难度极高。CN106800312B的专利文件公开了一种钠二次电池高电压正极材料亚锰酸钠 Na_2MnO_3 的固相制备方法,其是将一定化学计量比的锰源化合物与钠源化合物,研磨混合均匀;所得的混合物转移至管式炉中,在惰性气体保护下,400~700℃下高温反应后冷却至室温;将上述前驱体研磨经蒸馏水洗涤至中性,干燥除水研磨后即得目标产物亚锰酸钠。但此专利采用钠源为氢氧化钠、乙酸钠、硫酸钠、硝酸钠和氯化钠,这些钠源皆不是制备钠离子主流锰酸钠材料的合适钠源,制备的亚锰酸钠材料能否 Na/Mn 比 ≥ 2 存疑,且从此专利的XRD来看,存在杂峰较多,且制备方法是将钠源、锰源简单研磨后直接常规电阻丝高温煅烧,得到的产品性能并不理想。

发明内容

[0004] 为解决上述现有技术存在的不足和缺点,本发明的目的在于提供一种高钠含量的锰酸钠正极材料及其制备方法和应用。

[0005] 本发明采取的技术方案是:

[0006] 1、一种高钠含量的锰酸钠正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0007] (1) 将碳酸钠(Na_2CO_3)、二氧化锰(MnO_2)按摩尔比0.8~1.1:1.6~2先混合球磨30~60分钟,随后取出混合粉料;

[0008] (2) 将混合粉料200~400℃进行预烧,保温2~4小时,自然冷却至室温,取出研磨

得到锰酸钠前驱体粉料；

[0009] (3) 将前驱体粉料用压片机压成直径1~2厘米,厚度1~2厘米的小圆片,压力1KN~2KN;

[0010] (4) 将步骤(3)制得的小圆片放置于瓷舟内,转移到微波管式炉中700~900℃下高温煅烧6~12小时,微波功率500~1500W,设置在氧气气氛下煅烧,自然冷却至室温;

[0011] (5) 取出步骤(4)产物,研磨至粉末,过200目筛,制得高钠含量的锰酸钠材料1;

[0012] (6) 将步骤(3)制得的小圆片放置于瓷舟内,转移到微波管式炉中700~900℃下高温煅烧6~12小时,微波功率500~1500W,设置在空气气氛下煅烧,自然冷却至室温;

[0013] (7) 取出步骤(6)产物,研磨至粉末,过200目筛,制得高钠含量的锰酸钠材料2。

[0014] 经检验,锰酸钠材料1为纯相的 $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$,锰酸钠材料2为 $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$ 和 NaMnO_2 的混合物。

[0015] 2、上述方法所制备得到的锰酸钠材料在钠离子电池中的应用:

[0016] 将上述两款锰酸钠材料中的一种作为正极活性材料,与Super P、CNTS、PVDF(质量分数为5%的溶液)按质量比80:6:4:10进行配比,制备正极极片,以钠金属片为负极,电解液体系为1mol/L $\text{NaPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}$ 制备CR2025扣式电池。测试充放电性能,放电截止电压2.0V,充电截止电压4.0V。

[0017] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0018] 本发明采用简单易行的固相法制备高钠含量的锰酸钠材料,先对原料进行球磨预烧处理,使得原料混合的更均匀,得到锰酸钠前驱体,后将前驱体压成圆片,使颗粒之间接触更紧密,可供反应的面积更多,然后利用微波加热的方式实现前驱体的表相和内部均匀受热,使反应以相同的速率较为一致的进行,避免生成杂相。高温固相法制备材料,由于高温下反应速率较快,所以反应时间较短,制得的物质比较纯,晶体较大,且具有良好的结晶度。而本专利则利用微波介质来实现高温煅烧,反应原料之间受热更均匀,原料反应更充分,得到的材料具有良好的结晶度,使得正极材料拥有高容量和高倍率放电的基础。制备过程可在工业上等比例放大,并且,在同样的生产线上仅通过改变煅烧气氛便能够同时得到两种锰酸钠材料,在本领域中为首次,在大幅降低生产成本的同时,所得到的富钠锰酸钠材料在应用于钠离子电池中时具有容量高和倍率性能好等特点,在钠离子电池领域具有很好的应用前景。

附图说明

[0019] 图1为实施例1得到的两款锰酸钠材料的XRD图。

[0020] 图2为实施例1得到的两款锰酸钠材料的SEM和Mapping图。

[0021] 图3为实施例1得到的两款锰酸钠材料的首次放电曲线图。

[0022] 图4为实施例1得到的两款锰酸钠材料的倍率性能图。

具体实施方式

[0023] 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。

[0024] 实施例1

[0025] 1、一种高钠含量的锰酸钠正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0026] (1) 分别称取碳酸钠 Na_2CO_3 0.08mol、二氧化锰 MnO_2 0.16mol, Na_2CO_3 多称5%wt。。混合球磨40分钟,随后取出混合粉料;

[0027] (2) 将混合粉料在空气中 300°C 预烧2小时,自然冷却至室温,取出粉料研磨得到锰酸钠前驱体粉料;

[0028] (3) 将锰酸钠前驱体用压片机压成直径1厘米,厚度1厘米的圆片,压力设置为1.5KN;

[0029] (4) 将步骤(3)制得的小圆片放置于瓷舟内,转移到微波管式炉中进行煅烧,温度设置为 800°C ,煅烧时间6小时,微波功率1000W,分别设置为氧气气氛和空气气氛煅烧,自然冷却至室温;

[0030] (5) 取出步骤(4)产物,研磨至粉末,过200目筛,得到高钠含量的锰酸钠材料1和锰酸钠材料2。

[0031] 经检验,锰酸钠材料1为纯相的 $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$,锰酸钠材料2为 $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$ 和 NaMnO_2 的混合物。

[0032] 2、上述方法所制备得到的锰酸钠材料在钠离子电池中的应用:

[0033] 将上述两款锰酸钠材料、Super P、CNTS、PVDF(质量分数为5%的溶液)按质量比80:6:4:10进行配比,制备正极极片,以钠金属片为负极,电解液体系为 $1\text{mol/L NaPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}$ 制备CR2025扣式电池。测试充放电性能,放电截止电压2.0V,充电截止电压4.0V。

[0034] 实施例2

[0035] 1、一种高钠含量的锰酸钠正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0036] (1) 分别称取碳酸钠 Na_2CO_3 0.1mol、二氧化锰 MnO_2 0.2mol, Na_2CO_3 多称5%wt。。混合球磨30分钟,随后取出混合粉料;

[0037] (2) 将混合粉料在空气中 200°C 预烧3小时,自然冷却至室温,取出粉料研磨得到锰酸钠前驱体粉料;

[0038] (3) 将锰酸钠前驱体用压片机压成直径1.5厘米,厚度1.5厘米的圆片,压力设置为1.5KN;

[0039] (4) 将步骤(3)制得的小圆片放置于瓷舟内,转移到微波管式炉中进行煅烧,温度设置为 700°C ,煅烧时间10小时,微波功率500W,分别设置为氧气气氛和空气气氛煅烧,自然冷却至室温;

[0040] (5) 取出步骤(4)产物,研磨至粉末,过200目筛,得到高钠含量的锰酸钠材料1和锰酸钠材料2。

[0041] 经检验,锰酸钠材料1为纯相的 $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$,锰酸钠材料2为 $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$ 和 NaMnO_2 的混合物。

[0042] 实施例3

[0043] 1、一种高钠含量的锰酸钠正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0044] (1) 分别称取碳酸钠 Na_2CO_3 0.16mol、二氧化锰 MnO_2 0.3mol, Na_2CO_3 多称5%wt。。混合球磨60分钟,随后取出混合粉料;

[0045] (2) 将混合粉料在空气中 400°C 预烧4小时,自然冷却至室温,取出粉料研磨得到锰

酸钠前驱体粉料；

[0046] (3) 将锰酸钠前驱体用压片机压成直径2厘米,厚度2厘米的圆片,压力设置为2KN;

[0047] (4) 将步骤(3)制得的小圆片放置于瓷舟内,转移到微波管式炉中进行煅烧,温度设置为900℃,煅烧时间12小时,微波功率1500W,分别设置为氧气气氛和空气气氛煅烧,自然冷却至室温;

[0048] (5) 取出步骤(4)产物,研磨至粉末,过200目筛,得到高钠含量的锰酸钠材料1和锰酸钠材料2。

[0049] 经检验,锰酸钠材料1为纯相的 $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$,锰酸钠材料2为 $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$ 和 NaMnO_2 的混合物。

[0050] 一、性能测试

[0051] 对实施例1方法所制备得到的锰酸钠材料1和锰酸钠材料2分别进行XRD分析、SEM和Mapping分析、放电测试和倍率性能测试。XRD测试扫速为 $1.3^\circ/\text{min}$,范围为 $10^\circ \sim 90^\circ$;首次充放电测试倍率为0.1C,电压范围为2.0V~4.0V;倍率测试的电压范围为2.0V~4.0V。

[0052] 1XRD分析

[0053] 如图1所示,制备的锰酸钠材料钠含量都在0.7及以上,其中,在氧气气氛下煅烧得到纯相的 $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$,而在空气气氛下煅烧得到的是 $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$ 和 NaMnO_2 的混合物,表明氧气气氛下更有利于得到纯相材料。

[0054] 2SEM和Mapping分析

[0055] 如图2所示,纯相的 $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$ 材料呈现块状结构,且从Mapping图看出,钠含量低于混合材料。而 $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$ 和 NaMnO_2 的混合材料呈现为长条状,长度在 $20\mu\text{m}$ 以上,且从Mapping图看出,钠含量较丰富。

[0056] 3首次放电测试

[0057] 如图3所示,纯相的 $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$ 材料首次放电容量 116mAh/g ,中值电压2.40V。 $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$ 和 NaMnO_2 的混合材料首次放电容量 109mAh/g ,中值电压2.66V,容量略低于纯相 $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$ 材料,但中值电压要高0.26V,表明材料中钠含量的提升有助于提高放电中值电压。

[0058] 4倍率性能测试

[0059] 如图4所示,两款材料的倍率性能较为优异,0.1C下放电容量在 110mAh/g 左右,0.2C下放电容量在 100mAh/g 左右,当倍率提高到5C时,容量仍有 40mAh/g 左右。纯相 $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$ 材料在大倍率下的放电性能要优于混合材料,10C下放电容量仍有 30mAh/g 左右。

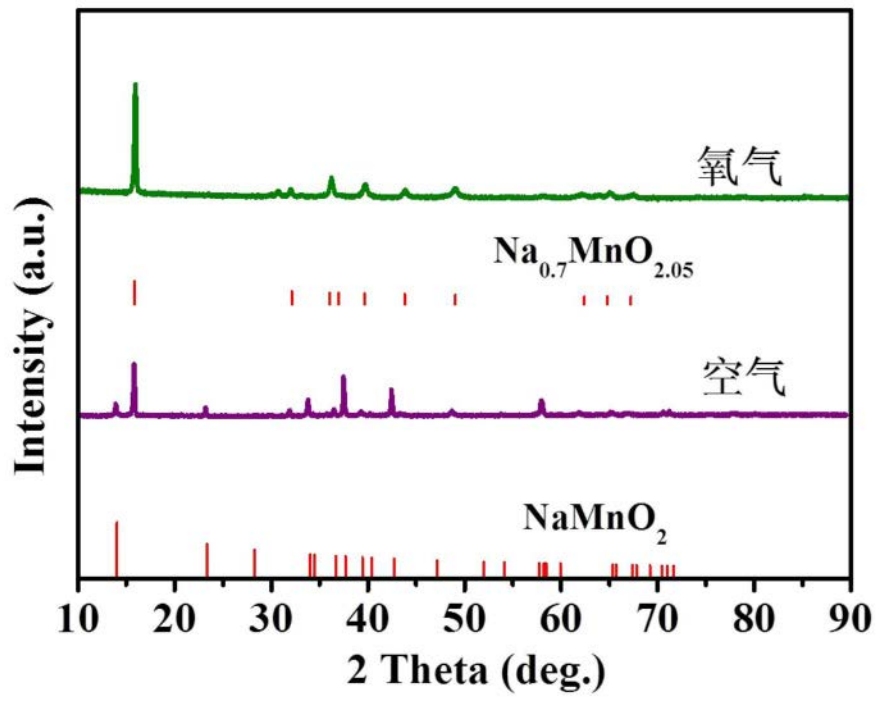


图1

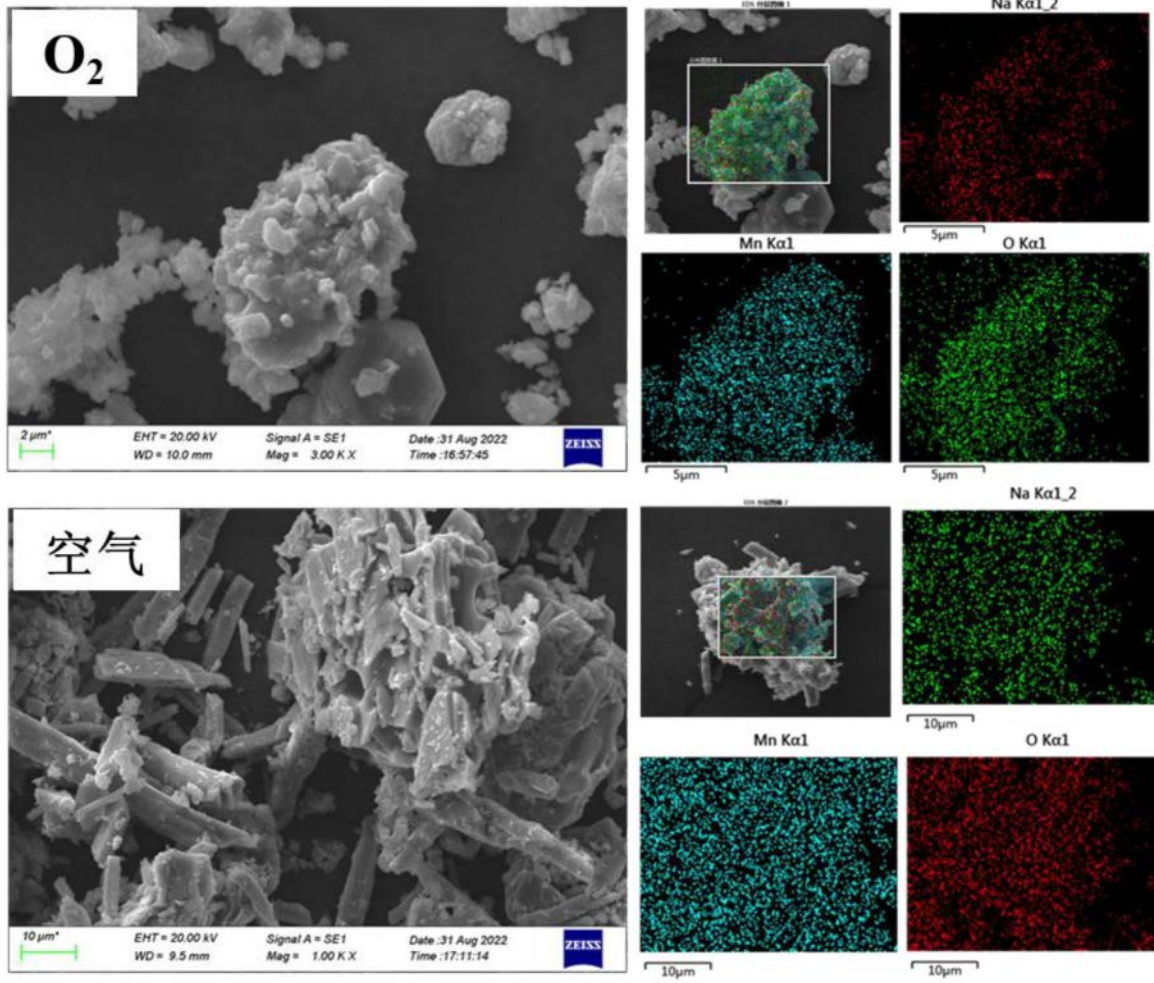


图2

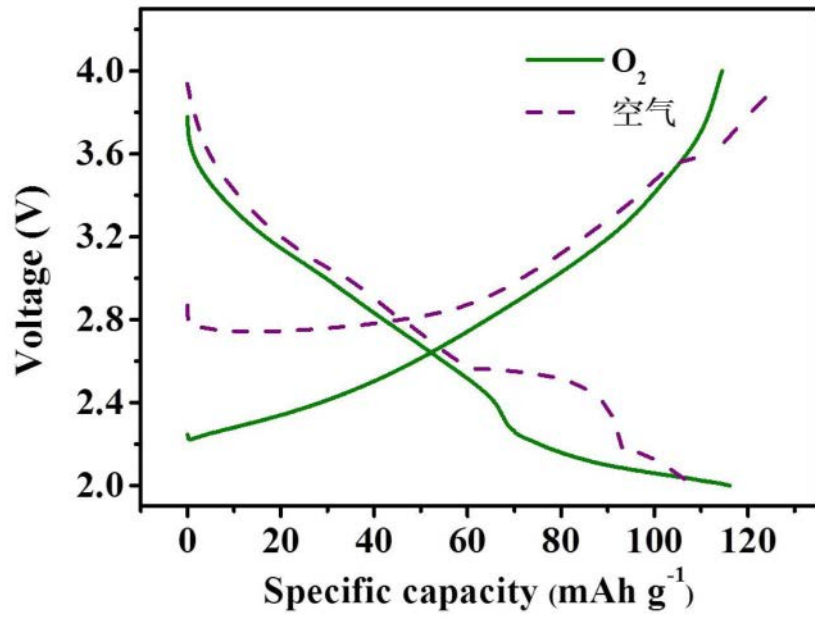


图3

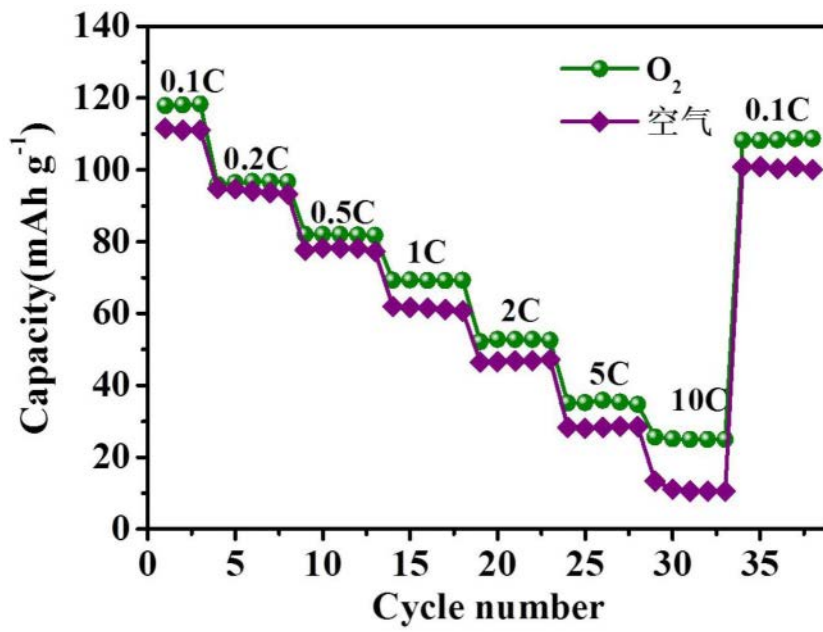


图4