



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 117117197 B

(45) 授权公告日 2024.01.16

(21) 申请号 202311368286.4

H01M 4/485 (2010.01)

(22) 申请日 2023.10.23

H01M 4/505 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

H01M 4/525 (2010.01)

申请公布号 CN 117117197 A

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/131 (2010.01)

(43) 申请公布日 2023.11.24

H01M 10/054 (2010.01)

C01G 53/00 (2006.01)

(73) 专利权人 内蒙古大学

地址 010021 内蒙古自治区呼和浩特市赛罕区大学西路235号

(56) 对比文件

CN 116845229 A, 2023.10.03

CN 111162250 A, 2020.05.15

CN 109560258 A, 2019.04.02

(72) 发明人 徐淑银 宋清扬 刘宇轩

CN 114520323 A, 2022.05.20

CN 116259743 A, 2023.06.13

US 2016211516 A1, 2016.07.21

(74) 专利代理机构 北京慧诚智道知识产权代理  
事务所(特殊普通合伙)  
11539

专利代理师 戴燕

审查员 孙蕊

(51) Int. Cl.

H01M 4/62 (2006.01)

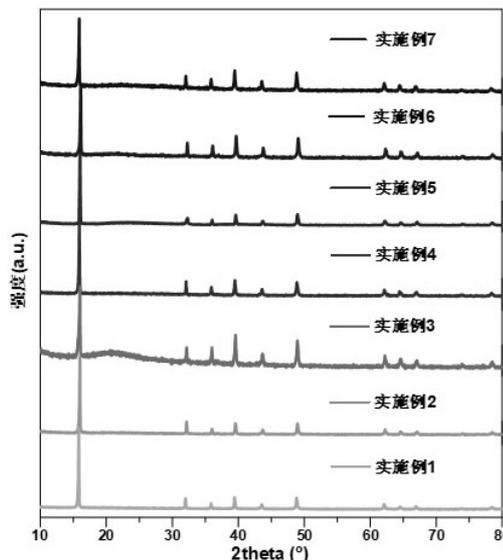
权利要求书2页 说明书15页 附图13页

(54) 发明名称

用于钠离子电池的镍锰基层状氧化物正极材料及制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于钠离子电池的镍锰基层状氧化物正极材料及制备方法,镍锰基层状氧化物正极材料的化学通式为 $Na_xL_y[Ni_aMn_bM_cN_d]O_{2+\delta-\gamma}F_\gamma$ ,其中, $0.5 \leq x \leq 0.8, 0 < y \leq 0.2, a+b+c+d=1, 0 < a \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.3, 0 \leq d < 0.3, -0.2 \leq \delta \leq 0.2, 0 \leq \gamma \leq 0.2$ ;L为对碱金属位Na进行掺杂取代的元素;M为对过渡金属位Ni或Mn进行掺杂取代的元素;N为对过渡金属位Ni或Mn进行掺杂取代的元素;将镍锰基层状氧化物正极材料用于钠离子电池,能够在2V-4.5V之间的高电压下稳定工作,高倍率下的比容量高,安全性和循环稳定性好。



1. 一种用于钠离子电池的镍锰基层状氧化物正极材料,其特征在于,所述镍锰基层状氧化物正极材料的化学通式为 $\text{Na}_x\text{L}_y[\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{M}_c\text{N}_d]\text{O}_{2+\delta-\gamma}\text{F}_\gamma$ ,其中, $0.5 \leq x \leq 0.8$ , $0 < y \leq 0.2$ , $a+b+c+d=1$ , $0 < a \leq 0.5$ , $0 < c \leq 0.3$ , $0 \leq d < 0.3$ , $-0.2 \leq \delta \leq 0.2$ , $0 \leq \gamma \leq 0.2$ ;

L为对碱金属位Na进行掺杂取代的元素,L的离子为 $\text{K}^+$ ;

M为对过渡金属位Ni或Mn进行掺杂取代的元素,M的离子具体包括 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Li}^+$ 中的任一种;

N为对过渡金属位Ni或Mn进行掺杂取代的元素,N的离子具体包括 $\text{Nb}^{5+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{B}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Ru}^{4+}$ 、 $\text{Nb}^{4+}$ 、 $\text{Te}^{6+}$ 、 $\text{Sb}^{5+}$ 或 $\text{Mo}^{6+}$ 中的一种或多种;

所述镍锰基层状氧化物正极材料用于钠离子电池时的工作电压在2V-4.5V之间;

所述镍锰基层状氧化物正极材料用于钠离子电池中,在首周充电时,镍离子由正二价到正三价转变,正三价的锰离子由正三价转变为正四价,氧离子由负二价转变为负一价;首周放电时,镍离子由正三价重新转变为正二价,氧离子由负一价重新转变为负二价,正四价的锰离子由正四价转变为正三价,镁离子、锂离子或锌离子均不变价,首周之后的变价过程均与首周一致。

2. 根据权利要求1所述的用于钠离子电池的镍锰基层状氧化物正极材料,其特征在于,所述镍锰基层状氧化物正极材料的晶体结构为P2相,空间群为P63/mmc。

3. 一种上述权利要求1-2任一所述的用于钠离子电池的镍锰基层状氧化物正极材料的制备方法,其特征在于,所述制备方法为溶胶凝胶法,包括以下步骤:

步骤S1,按化学计量比称取钠源材料、镍源材料、锰源材料、含L离子的化合物、含M离子的化合物和含N离子的化合物、NaF为原料,将原料溶解于去离子水中,搅拌混合后加入络合剂,在一定温度下继续搅拌形成前驱体凝胶;

步骤S2,将上述前驱体凝胶置于马弗炉中,在空气气氛碳化后得到中间产物粉末;

步骤S3,将上述中间产物粉末压成圆片,在氧气气氛下进行单步煅烧,煅烧完成后自然降室温,得到镍锰基层状氧化物正极材料。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述钠源材料包括:硝酸钠和/或醋酸钠;所述镍源材料包括:硝酸镍和/或醋酸镍;所述锰源材料包括:硝酸锰和/或醋酸锰;

所述含L离子的化合物包括含L离子的硝酸盐和/或醋酸盐;所述L离子为 $\text{K}^+$ ;

所述含M离子的化合物包括含M离子的硝酸盐和/或醋酸盐;所述M离子包括: $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Li}^+$ 中的任一种;

所述含N离子的化合物包括含N离子的硝酸盐和/或醋酸盐;所述N离子包括: $\text{Nb}^{5+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{B}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Ru}^{4+}$ 、 $\text{Nb}^{4+}$ 、 $\text{Te}^{6+}$ 、 $\text{Sb}^{5+}$ 或 $\text{Mo}^{6+}$ 中的一种或多种。

5. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述原料与所述去离子水的质量比为3:50;

所述络合剂为一水柠檬酸;所述络合剂与去离子水的质量比为2:25。

6. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述在一定温度下继续搅拌的温度在 $90^\circ\text{C}$ - $100^\circ\text{C}$ 之间,搅拌时间为9小时-12小时;

所述碳化的具体条件为:以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ - $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $300^\circ\text{C}$ - $500^\circ\text{C}$ ;

所述单步煅烧的温度为 $1000^\circ\text{C}$ - $1050^\circ\text{C}$ ,升温速率为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ - $8^\circ\text{C}/\text{min}$ ,煅烧时间为12小时-14小时。

7. 一种正极,其特征在於,所述正极包括上述权利要求1-2任一所述的镍锰基层状氧化物正极材料。

8. 一种钠离子电池,其特征在於,所述钠离子电池包括上述权利要求7所述的正极、隔膜、电解液或固态电解质、负极;

所述钠离子电池的工作电压范围是在2V-4.5V之间。

9. 一种上述权利要求8所述的钠离子电池的用途,其特征在於,所述钠离子电池用于太阳能、风能发电用大规模储能设备,或者智能电网调峰、分布电站、后备电源、通讯基站、电动汽车的储能设备中的任一种。

## 用于钠离子电池的镍锰基层状氧化物正极材料及制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及钠离子电池材料技术领域,尤其涉及一种用于钠离子电池的镍锰基层状氧化物正极材料及制备方法。

### 背景技术

[0002] 储能系统无疑是在电网中实施间歇性可再生能源、实现高峰与低谷时段电能均衡的智能电网管理的重要组成部分。电化学储能可以高效地将电能转化成化学能进行存储,并可以再次转化成电能进行输出。因此,安全系数高、容量高、倍率性能好、电压范围合适、价格低廉的可充电电池引起了人们的广泛研究。锂离子电池是目前最成功、最先进的二次电池。而随着便携式电子产品与电动汽车等对高性能电池需求的迅速增加,锂资源在世界各国的储量不均,在地壳中的含量较少,资源匮乏的锂元素价格迅速上涨,使得锂离子电池成本不断上升,不利于其实际的大规模应用。Na元素在元素周期表中与Li处于同一主族,两者具有相似的物理化学性质,并且Na在地壳中储量丰富(2.83%,居第六位),并且海水中存在着大量可开发的钠资源。所以发展价格低廉且实用的钠离子电池引起了人们的关注和兴趣。

[0003] 目前报道的钠离子电池正极材料主要分为四类:层状过渡金属氧化物、聚阴离子化合物、普鲁士蓝类似物和有机正极材料。层状氧化物材料与其他类别正极材料相比具有以下优点:首先钠离子在材料中传输相对较快(其拥有二维传输通道);其次能量密度高(层状材料的压实密度较高)。由于层状氧化物正极材料表现出的较高的能量密度,因而得到了广泛的关注。层状氧化物主要分为P2,P3,O2和O3几种。其中的O和P代表了碱金属元素所处的不同位置,O和P分别代表Na原子与周围的六个O原子形成八面体配位,与三棱柱配位(在三棱柱配位中,钠原子处于三棱柱中心);2和3则分别代表最小氧原子层的堆积重复周期。

[0004] 层状氧化物正极的一种经典材料体系为镍锰基层状氧化物,该种氧化物具有较强的阴离子氧的氧化还原能力,且拥有 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ 氧化还原电对,故其能提供较高的比容量,因此得到了众多研究者的关注。但镍锰基层状氧化物在电化学过程中易发生P2相到O2相的相变,伴随着阴离子参加氧化还原过程,这会引发较大的体积变化(约20%),过多的阴离子参与氧化还原还会造成氧气析出破坏结构,导致材料的比容量随着循环次数的增加急剧减少,使得镍锰基层状材料无法工作于过高的电压。通过减小材料中的Ni、Mn比会缓解这一情况,但又会致使结构中 $\text{Mn}^{3+}$ 的含量上升,进而导致姜泰勒畸变而对电极材料产生不利的影响。

[0005] 上述提到的镍锰基材料高电压下稳定性较差,阴离子氧化还原不可逆,限制了高能量密度钠离子电池的实际应用。氧的氧化还原动力学缓慢,如何提高可逆性,减少阴离子的损失,以及如何调控氧阴离子氧化还原且的程度,是镍锰基层状正极面临的重大挑战。

[0006] 镍锰基层状氧化物的阴离子可以发生变价,提供了较高的比容量,但是这种变价难以稳定,前人的工作报道过通过对过渡金属层进行掺杂来改善阴离子变价的稳定性,例如 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.23}\text{Mg}_{0.1}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.23}\text{Zn}_{0.1}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 等,但上述工作依旧对高电压下的循环稳

定性改善不明显,且其倍率性能较差,如果对上述材料的过渡金属层继续进行更多元的惰性金属掺杂来改变稳定性势必会导致比容量的减小,这样的作法会削弱镍锰基层状氧化物的基本容量优势。

[0007] 之前的专利报道过钠离子电池层状氧化物的碱金属位掺杂取代合成方法,但其步骤较为繁琐,一般为多步合成方式,使其在生产应用的成本大大提高,不利于实际应用。

### 发明内容

[0008] 本发明针对现有问题,提出了一种用于钠离子电池的镍锰基层状氧化物正极材料及制备方法,极大的简化了现有层状材料钠位掺杂的多步煅烧法,易于商业化应用与规模化生产。通过本发明制备方法制备出的镍锰基层状氧化物正极材料拥有优良的循环稳定性,能够在高电压下稳定工作,高倍率下比容量高,安全性好,对于钠离子电池体系具有实际的应用价值。

[0009] 为此,第一方面,本发明实施例提供了一种用于钠离子电池的镍锰基层状氧化物正极材料,所述镍锰基层状氧化物正极材料的化学通式为 $\text{Na}_x\text{L}_y[\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{M}_c\text{N}_d]\text{O}_{2+\delta-\gamma}\text{F}_\gamma$ ,其中, $0.5 \leq x \leq 0.8, 0 < y \leq 0.2, a+b+c+d=1, 0 < a \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.3, 0 \leq d < 0.3, -0.2 \leq \delta \leq 0.2, 0 \leq \gamma \leq 0.2$ ;

[0010] L为对碱金属位Na进行掺杂取代的元素,L的离子具体包括 $\text{K}^+$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 中的一种或多种;

[0011] M为对过渡金属位Ni或Mn进行掺杂取代的元素,M的离子具体包括 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Li}^+$ 中;

[0012] N为对过渡金属位Ni或Mn进行掺杂取代的元素,N的离子具体包括 $\text{Nb}^{5+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{B}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Ru}^{4+}$ 、 $\text{Nb}^{4+}$ 、 $\text{Te}^{6+}$ 、 $\text{Sb}^{5+}$ 或 $\text{Mo}^{6+}$ 中的一种或多种;

[0013] 所述镍锰基层状氧化物正极材料用于钠离子电池时的工作电压在2V-4.5V之间。

[0014] 优选的,所述镍锰基层状氧化物正极材料的晶体结构为P2相,空间群为P63/mmc;优选的,所述镍锰基层状氧化物正极材料用于钠离子电池中,在首周充电时,镍离子由正二价到正三价转变,正三价的锰离子由正三价转变为正四价,氧离子由负二价转变为负一价;首周放电时,镍离子由正三价重新转变为正二价,氧离子由负二价重新转变为负一价,正三价的锰离子由正三价转变为正四价,镁离子、锂离子和锌离子均不变价,首周之后的变价过程均与首周一致。

[0015] 第二方面,本发明实施例提供了一种上述第一方面所述的用于钠离子电池的镍锰基层状氧化物正极材料的制备方法,所述制备方法为溶胶凝胶法,包括以下步骤:

[0016] 步骤S1,按化学计量比称取钠源材料、镍源材料、锰源材料、含L离子的化合物、含M离子的化合物和含N离子的化合物、NaF为原料,将原料溶解于去离子水中,搅拌混合后加入络合剂,在一定温度下继续搅拌形成前驱体凝胶;

[0017] 步骤S2,将上述前驱体凝胶置于马弗炉中,在空气气氛碳化后得到中间产物粉末;

[0018] 步骤S3,将上述中间产物粉末压成圆片,在氧气气氛下进行单步煅烧,煅烧完成后自然降室温,得到镍锰基层状氧化物正极材料。

[0019] 优选的,所述钠源材料包括:硝酸钠和/或醋酸钠;所述镍源材料包括:硝酸镍和/或醋酸镍;所述锰源材料包括:硝酸锰和/或醋酸锰;

[0020] 所述含L离子的化合物包括含L离子的硝酸盐和/或醋酸盐;所述L离子包括: $\text{K}^+$ 、Li

<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>中的一种或多种；

[0021] 所述含M离子的化合物包括含M离子的硝酸盐和/或醋酸盐；所述M离子包括：Mg<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Li<sup>+</sup>中；

[0022] 所述含N离子的化合物包括含N离子的硝酸盐和/或醋酸盐；所述N离子包括：Nb<sup>5+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、B<sup>3+</sup>、Co<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Zr<sup>4+</sup>、Sn<sup>4+</sup>、Ti<sup>4+</sup>、Ru<sup>4+</sup>、Nb<sup>4+</sup>、Te<sup>6+</sup>、Sb<sup>5+</sup>或Mo<sup>6+</sup>中的一种或多种。

[0023] 优选的，所述原料与所述去离子水的质量比为3:50；

[0024] 所述络合剂为一水柠檬酸；所述络合剂与去离子水的质量比为2:25。

[0025] 优选的，所述在一定温度下继续搅拌的温度在90℃-100℃之间，搅拌时间为9小时-12小时；

[0026] 所述碳化的具体条件为：以2℃/min-8℃/min的升温速率升温至300℃-500℃；

[0027] 所述单步煅烧的温度为1000℃-1050℃，升温速率为2℃/min-8℃/min，煅烧时间为12小时-14小时。

[0028] 第三方面，本发明实施例提供了一种正极，所述正极包括上述第一方面所述的镍锰基层状氧化物正极材料。

[0029] 第四方面，本发明实施例提供了一种钠离子电池，所述钠离子电池包括上述第三方面所述的正极、隔膜、电解液或固态电解质、负极；

[0030] 所述钠离子电池的工作电压范围是在2V-4.5V之间。

[0031] 第五方面，本发明实施例提供了一种上述第四方面所述的钠离子电池的用途，所述钠离子电池用于太阳能、风能发电用大规模储能设备，或者智能电网调峰、分布电站、后备电源、通讯基站、电动汽车的储能设备中的任一种。

[0032] 本发明实施例提供了一种用于钠离子电池的镍锰基层状氧化物正极材料的制备方法，将原料通过溶胶凝胶法形成前驱体凝胶，之后经过碳化和单步煅烧工艺得到镍锰基层状氧化物正极材料，本发明的制备方法极大的简化了现有层状材料钠位掺杂的多步煅烧法，降低了生产成本，易于商业化应用与规模化生产。

[0033] 通过本发明溶胶凝胶法制备出的镍锰基层状氧化物正极材料，对碱金属层掺杂不仅会加强阴离子变价的稳定性，使其循环稳定性极大的提升，同时也极大的提高了镍锰基层状氧化物的倍率性能，且不会影响其容量。

[0034] 将本发明提供的镍锰基层状氧化物正极材料应用于钠离子电池中，可以激发更多阴离子参与氧化还原反应，能够稳定电化学反应中的氧，且能够增加氧参与电化学反应的比例，进而提高钠离子电池的比容量和循环稳定性。

## 附图说明

[0035] 下面通过附图和实施例，对本发明实施例的技术方案做进一步详细描述。

[0036] 图1为本发明实施例提供的一种镍锰基层状氧化物正极材料的制备方法流程图。

[0037] 图2为本发明实施例1到实施例7制备的镍锰基层状氧化物正极材料的X射线衍射(XRD)图谱。

[0038] 图3为本发明实施例11到实施例15制备的镍锰基层状氧化物正极材料的X射线衍射(XRD)图谱。

[0039] 图4为本发明实施例17到实施例20制备的镍锰基层状氧化物正极材料的X射线衍射(XRD)图谱。

[0040] 图5为本发明实施例24到实施例27制备的镍锰基层状氧化物正极材料的X射线衍射(XRD)图谱。

[0041] 图6为本发明实施例6、实施例13和实施例19制备的镍锰基层状氧化物正极材料的晶体结构图。

[0042] 图7为实施例6、实施例22和实施例23组装的电池的第一周充放电曲线图。

[0043] 图8为实施例6、实施例22和实施例23组装的电池的120周循环容量曲线图。

[0044] 图9为实施例6制备的 $\text{Na}_{0.62}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.67}\text{Mg}_{0.1}]\text{O}_2$ 组装的电池第一至第五周的充放电曲线图。

[0045] 图10为实施例2-9和对比例1组装的电池的循环容量曲线图。

[0046] 图11为实施例6和对比例1组装的电池的倍率性能测试图。

[0047] 图12为实施例13制备的 $\text{Na}_{0.62}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.21}\text{Mn}_{0.71}\text{Li}_{0.08}]\text{O}_2$ 组装的电池第一至第五周的充放电曲线图。

[0048] 图13为实施例10-15和对比例1组装的电池的循环容量曲线图。

[0049] 图14为实施例13和对比例1组装的电池的倍率性能测试图。

[0050] 图15为实施例19制备的 $\text{Na}_{0.62}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.69}\text{Zn}_{0.08}]\text{O}_2$ 组装的电池的第一至第五周的充放电曲线图。

[0051] 图16为实施例16-21和对比例1组装的电池的400周循环容量曲线图。

[0052] 图17为实施例19和对比例1组装的电池的倍率性能测试图。

[0053] 图18为实施例6、实施例13、实施例19和对比例1组装的电池的第一周充放电曲线对比。

[0054] 图19为实施例26制备的 $\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}]\text{O}_2$ 组装的电池的第一至第五周的充放电曲线图。

[0055] 图20为实施例26和对比例2组装的电池的第一周充放电曲线对比图。

[0056] 图21为实施例26和对比例2组装的电池的100周长循环电化学性能图。

[0057] 图22为实施例26和对比例2组装的电池的倍率性能测试对比图。

[0058] 图23为实施例27制备的 $\text{Na}_{0.62}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.21}\text{Mn}_{0.71}\text{Li}_{0.08}]\text{O}_{1.98}\text{F}_{0.02}$ 组装的电池第一至第五周的充放电曲线图。

### 具体实施方式

[0059] 下面通过附图和具体的实施例,对本发明进行进一步的说明,但应当理解为这些实施例仅仅是用于更详细说明之用,而不应当理解为用以任何形式限制本发明,即并不意于限制本发明的保护范围。

[0060] 本发明实施例提供了一种用于钠离子电池的镍锰基层状氧化物正极材料,化学通式为 $\text{Na}_x\text{L}_y[\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{M}_c\text{N}_d]\text{O}_{2+\delta-\gamma}\text{F}_\gamma$ ,其中, $0.5 \leq x \leq 0.8$ , $0 < y \leq 0.2$ , $a+b+c+d=1$ , $0 < a \leq 0.5$ , $0 \leq c \leq 0.3$ , $0 \leq d < 0.3$ , $-0.2 \leq \delta \leq 0.2$ , $0 \leq \gamma \leq 0.2$ ,优选的 $0.03 \leq y \leq 0.7$ , $0.1 \leq a \leq 0.35$ , $0.05 \leq c \leq 0.15$ 。

[0061] 具体的,L为对碱金属位Na进行掺杂取代的元素,L的离子具体包括 $\text{K}^+$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 中

的一种或多种。

[0062] M为对过渡金属位Ni或Mn进行掺杂取代的元素,M的离子具体包括 $Mg^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Li^{+}$ 中。

[0063] N为对过渡金属位Ni或Mn进行掺杂取代的元素,N的离子具体包括 $Nb^{5+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $B^{3+}$ 、 $Co^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Zr^{4+}$ 、 $Sn^{4+}$ 、 $Ti^{4+}$ 、 $Ru^{4+}$ 、 $Nb^{4+}$ 、 $Te^{6+}$ 、 $Sb^{5+}$ 或 $Mo^{6+}$ 中的一种或多种。上述镍锰基层状氧化物正极材料的晶体结构为P2,空间群为P63/mmc。

[0064] 将上述镍锰基层状氧化物正极材料用于钠离子电池中,在首周充电时,镍离子由正二价到正三价转变,正三价的锰离子由正三价转变为正四价,氧离子由负二价转变为负一价;首周放电时,镍离子由正三价重新转变为正二价,氧离子由负二价重新转变为负一价,正三价的锰离子由正三价转变为正四价,镁离子、锂离子和锌离子均不变价,首周之后的变价过程均与首周一致;镍锰基层状氧化物正极材料用于钠离子电池时的工作电压在2V-4.5V之间。

[0065] 本发明的 $K^{+}$ 、 $Li^{+}$ 、 $Mg^{2+}$ 在碱金属位起到支柱的作用,抑制充放电过程中层间滑移,稳定阴离子氧; $Mg^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Li^{+}$ 在过渡金属位能提高平均工作电压,减少姜泰勒畸变,激发阴离子氧化还原。

[0066] 当镍锰基层状氧化物正极材料中含有F元素时,F离子部分掺杂取代O离子,F离子可以与其他元素形成较强的化学键,可以稳定晶体结构,进而改善材料稳定性。

[0067] 需要说明的是,Na和碱金属位掺杂元素L元素同处碱金属层,且呈无序排列。Ni、Mn和过渡金属位掺杂元素M、N同处过渡金属层,且呈无序排列。

[0068] 本发明实施例提供了一种上述用于钠离子电池的镍锰基层状氧化物正极材料的制备方法,为溶胶凝胶法,如图1所示,具体包括以下步骤。

[0069] 步骤S1,按化学计量比称取钠源材料、镍源材料、锰源材料、含L离子的化合物、含M离子的化合物、含N离子的化合物、NaF为原料,将原料溶解于去离子水中,搅拌混合后加入络合剂,在一定温度下继续搅拌形成前驱体凝胶。

[0070] 其中,钠源材料包括:硝酸钠和/或醋酸钠;镍源材料包括:硝酸镍和/或醋酸镍;锰源材料包括:硝酸锰和/或醋酸锰。

[0071] 含L离子的化合物包括含L离子的硝酸盐和/或醋酸盐;L离子包括: $K^{+}$ 、 $Li^{+}$ 、 $Mg^{2+}$ 中的一种或多种。

[0072] 含M离子的化合物包括含M离子的硝酸盐和/或醋酸盐;M离子包括: $Mg^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Li^{+}$ 中。

[0073] 含N离子的化合物包括含N离子的硝酸盐和/或醋酸盐;N离子包括: $Nb^{5+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $B^{3+}$ 、 $Co^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Zr^{4+}$ 、 $Sn^{4+}$ 、 $Ti^{4+}$ 、 $Ru^{4+}$ 、 $Nb^{4+}$ 、 $Te^{6+}$ 、 $Sb^{5+}$ 或 $Mo^{6+}$ 中的一种或多种。

[0074] 原料与去离子水的质量比为3:50;络合剂为一水柠檬酸( $C_6H_{10}O_8$ );络合剂与去离子水的质量比为2:25。

[0075] 在一定温度下继续搅拌的温度在 $90^{\circ}C$ - $100^{\circ}C$ 之间,搅拌时间为9小时-12小时。

[0076] 步骤S2,将上述前驱体凝胶置于马弗炉中,在空气气氛碳化后得到中间产物粉末。

[0077] 其中,碳化的具体条件为:以 $2^{\circ}C/min$ - $8^{\circ}C/min$ 的升温速率升温至 $300^{\circ}C$ - $500^{\circ}C$ ,碳化时间为2小时-5小时以除去络合剂,优选的碳化温度为 $400^{\circ}C$ ,碳化时间为2小时。

[0078] 步骤S3,将上述中间产物粉末压成圆片,在氧气气氛下进行单步煅烧,煅烧完成后自然降室温,得到镍锰基层状氧化物正极材料。

[0079] 其中,单步煅烧的温度为1000℃-1050℃,升温速率为2℃/min-8℃/min,煅烧时间为12小时-14小时。

[0080] 本发明提供的上述制备方法,煅烧方式简单,只需一次煅烧过程就可以得到最终的镍锰基层状氧化物正极材料,显著优于现有制备层状氧化物正极材料的多步煅烧法,极大的简化了合成步骤;本方法适用于前述本发明正极材料化学通式 $\text{Na}_x\text{L}_y[\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{M}_c\text{N}_d]\text{O}_{2+\delta-\gamma}\text{F}_\gamma$ 中包含的所有镍锰基层状氧化物正极材料,具有普适性。

[0081] 本发明人发现,当上述步骤S3中的煅烧温度在1000℃-1050℃范围时,可以是上述范围内任何数值,如1000℃、1010℃、1020℃、1030℃、1040℃、1050℃等,但并不仅限于所列举的数值,在这个煅烧温度范围内制备的材料晶体结构为P2相,具有较好的比容量和循环稳定性。

[0082] 本发明实施例提供的上述镍锰基层状氧化物正极材料,可以作为正极活性材料与导电添加剂和粘结剂一起制备得到浆料,将该浆料涂覆于集流体之上,获得正极;将正极与负极、以及置于正极和负极间的隔膜、电解液或固态电解质一起按照常规工艺组成钠离子电池;其中具体的,负极采用金属钠,或者负极包括负极集流体和负极集流体上的负极材料,负极材料包括负极活性物质、导电剂和粘结剂。

[0083] 其中,正极的制备和钠离子电池的组装方法具体为。

[0084] (1) 将本发明实施例提供的镍锰基层状氧化物正极材料材料与占比为0-30wt%的导电添加剂炭黑(super p)粉体(导电添加剂也可以为钠离子电池中其他常见的导电剂,如乙炔黑、石墨等)研磨混合。

[0085] (2) 将粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)加入到步骤(1)中混合均匀的粉末内,将最终的混合浆料研磨均匀后涂敷在铝箔集流体上,干燥后置于烘箱中,在100℃-120℃真空烘干10小时。

[0086] (3) 将(2)过程中得到的电极极片裁剪为 $8 \times 8\text{mm}^2$ 的小正方形的正极,然后迅速转移到充满氩气的手套箱中以备后续使用。

[0087] (4) 将所得的正极在充满氩气的手套箱内与隔膜、电解液、负极组成钠离子电池;其中,钠离子电池电解液优选为1M的 $\text{NaPF}_6$ 溶于100Vo1%聚碳酸酯(PC)并加入5Vo1%(氟代碳酸乙烯酯)FEC,负极材料优选为金属钠片。

[0088] 上述钠离子电池的工作电压范围是在2V-4.5V之间,优选为2V-4.3V,该钠离子电池拥有优秀的倍率表现以及较高的比容量,尤其在高电压下循环性能良好,具有很好的实际应用前景。

[0089] 上述钠离子电池可以用于太阳能、风能发电用大规模储能设备,或者智能电网调峰、分布电站、后备电源、通讯基站或电动汽车的储能设备中。

[0090] 为更好的理解本发明提供的技术方案,下述以多个具体实例分别说明应用本发明上述实施例提供的方法制备镍锰基层状氧化物正极材料的具体过程,以及将其应用于钠离子电池的方法及电池特性。

[0091] 实施例1

[0092] 本实施例提供了一种镍锰基层状氧化物正极材料的制备过程及性能测试,制备的正极材料的化学式为 $\text{Na}_{0.62}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}]\text{O}_2$ (其中,对应通式 $a=0.33, b=0.67, c=0, d=0, x=0.62, y=0.05, L$ 为K元素),具体制备和测试过程如下。

[0093] (1) 按化学计量比称取钠源材料 $\text{CH}_3\text{COONa}$ 、镍源材料 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}$ 、锰源材料 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、含K离子的化合物 $\text{CH}_3\text{COOK}$ 为原料,将原料溶解于去离子水中,搅拌混合60min后加入络合剂—水柠檬酸,之后在 $90^\circ\text{C}$ 继续搅拌9小时,形成前驱体凝胶;其中,原料与去离子水的质量比为3:50,络合剂与去离子水的质量比为2:25。

[0094] (2) 将上述前驱体凝胶置于马弗炉中,在空气气氛下,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $400^\circ\text{C}$ 碳化2小时后得到中间产物粉末。

[0095] (3) 将上述中间产物粉末压成圆片,在氧气气氛下,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $1000^\circ\text{C}$ 进行单步煅烧12小时,煅烧完成后自然降室温,得到镍锰基层状氧化物正极材料,化学式为 $\text{Na}_{0.62}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}]\text{O}_2$ 。

[0096] 本实施例制备的镍锰基层状氧化物正极材料 $\text{Na}_{0.62}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}]\text{O}_2$ 的XRD,如图2所示,可以看到晶体结构为P2相。

[0097] 实施例2

[0098] 本实施例提供了一种镍锰基层状氧化物正极材料的制备过程及性能测试,制备的正极材料的化学式为 $\text{Na}_{0.62}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.31}\text{Mn}_{0.67}\text{Mg}_{0.02}]\text{O}_2$ (其中,对应通式 $a=0.31, b=0.67, c=0.02, x=0.62, y=0.05, L$ 为 $\text{K}^+, M$ 为 $\text{Mg}^{2+}$ ),具体制备和测试过程如下。

[0099] (1) 按化学计量比称取钠源材料 $\text{CH}_3\text{COONa}$ 、镍源材料 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}$ 、锰源材料 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、含K离子的化合物 $\text{CH}_3\text{COOK}$ 和含M离子的化合物 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 为原料,将原料溶解于去离子水中,搅拌混合60min后加入络合剂—水柠檬酸,之后在 $90^\circ\text{C}$ 继续搅拌11小时,形成前驱体凝胶;其中,原料与去离子水的质量比为3:50,络合剂与去离子水的质量比为2:25。

[0100] (2) 将上述前驱体凝胶置于马弗炉中,在空气气氛下,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $400^\circ\text{C}$ 碳化2小时后得到中间产物粉末。

[0101] (3) 将上述中间产物粉末压成圆片,在氧气气氛下,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $1050^\circ\text{C}$ 进行单步煅烧13小时,煅烧完成后自然降室温,得到镍锰基层状氧化物正极材料,化学式为 $\text{Na}_{0.62}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.31}\text{Mn}_{0.67}\text{Mg}_{0.02}]\text{O}_2$ 。

[0102] 本实施例制备的镍锰基层状氧化物正极材料的XRD,如图2所示,可以看到晶体结构为P2相。

[0103] 将上述制备得到的镍锰基层状氧化物正极材料作为电池正极材料的活性物质制备钠离子电池的制备,具体步骤为。

[0104] 将制备好的镍锰基层状氧化物正极材料粉末与炭黑、粘结剂PVDF按照80:10:10的质量比混合,加入适量的N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液,在常温干燥的环境中研磨形成浆料,然后把浆料均匀涂覆于集流体铝箔上,并在红外灯下干燥后得到极片。之后在真空条件下, $110^\circ\text{C}$ 干燥10小时,裁成 $8 \times 8\text{mm}^2$ ,然后迅速转移到充满氩气的手套箱中以备后续使用。

[0105] 模拟电池的装配在氩气气氛的手套箱内进行,以金属钠作为对电极,以 $1\text{mol}/\text{L}$ 的 $\text{NaPF}_6$ 溶于100% Vol聚碳酸酯(PC)并加入5% Vol氟代碳酸乙烯酯(FEC)的电解液,作为电解液,采用玻璃纤维膜作为电池隔膜,按照常规工艺装配成CR2032扣式电池。

[0106] 电池测试方法具体为:使用恒电流充放电模式,以1C电流密度下进行充放电测试,放电截止电压为 $2.0\text{V}$ ,充电截止电压为 $4.3\text{V}$ 。测试循环容量曲线图如图10所示,首周比容量为 $93.6\text{mAh}/\text{g}$ ,120周容量保持率为90%,测试数据见表1。

[0107] 实施例3至实施例9提供的镍锰基层状氧化物正极材料的制备方法、CR2032扣式电池组装和测试方法与实施例2均相同,具体不同在于Ni元素和掺杂的Mg元素的含量不同,分别如下。

[0108] 实施例3制备的镍锰基层状氧化物正极材料的化学式为 $\text{Na}_{0.62}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.29}\text{Mn}_{0.67}\text{Mg}_{0.04}]_2\text{O}_2$ (其中,对应通式 $a=0.29, b=0.67, c=0.04, x=0.62, y=0.05, L$ 为 $\text{K}^+, M$ 为 $\text{Mg}^{2+}$ ),其XRD,如图2所示,可以看到晶体结构为P2相;测试电池的循环容量曲线图,如图10所示,工作电压区间为2-4.3V,在1C下首周比容量为96mAh/g,120周容量保持率为79%,测试数据汇总见表1。

[0109] 实施例4制备的镍锰基层状氧化物正极材料的化学式为 $\text{Na}_{0.62}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.67}\text{Mg}_{0.06}]_2\text{O}_2$ (其中,对应通式 $a=0.27, b=0.67, c=0.06, x=0.62, y=0.05, L$ 为 $\text{K}^+, M$ 为 $\text{Mg}^{2+}$ ),其XRD,如图2所示,可以看到晶体结构为P2相;测试电池的循环容量曲线图,如图10所示在1C下首周比容量为110.6mAh/g,120周容量保持率为74%,测试数据汇总见表1。

[0110] 实施例5制备的镍锰基层状氧化物正极材料的化学式为 $\text{Na}_{0.62}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.67}\text{Mg}_{0.08}]_2\text{O}_2$ (其中,对应通式 $a=0.25, b=0.67, c=0.08, x=0.62, y=0.05, L$ 为 $\text{K}^+, M$ 为 $\text{Mg}^{2+}$ ),其XRD,如图2所示,可以看到晶体结构为P2相;测试电池的循环容量曲线图,如图10所示,工作电压区间为2V-4.3V,在1C下首周比容量为110.8mAh/g,120周容量保持率为80%,测试数据汇总见表1。

[0111] 实施例6制备的镍锰基层状氧化物正极材料的化学式为 $\text{Na}_{0.62}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.67}\text{Mg}_{0.1}]_2\text{O}_2$ (其中,对应通式 $a=0.23, b=0.67, c=0.1, x=0.62, y=0.05, L$ 为 $\text{K}^+, M$ 为 $\text{Mg}^{2+}$ ),其XRD,如图2所示,可以看到晶体结构为P2相,结构图如图6(a)所示;测试电池前五周的充放电曲线图如图9所示,测试电池的循环容量曲线图,如图10所示,工作电压区间为2V-4.3V,在1C下首周比容量为110.8mAh/g,120周容量保持率为80%,测试数据汇总见表1;倍率图如图11所示在倍率为0.2C、0.5C、1C、2C和5C时,实施例6的放电容量分别为132.6mAh/g、125.1mAh/g、118.1mAh/g、108.8mAh/g和96.4mAh/g,其5C倍率时的比容量可以达到0.2C倍率时的73%,倍率性能优异,倍率测试数据汇总见表2。

[0112] 实施例7制备的镍锰基层状氧化物正极材料的化学式为 $\text{Na}_{0.62}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.21}\text{Mn}_{0.67}\text{Mg}_{0.12}]_2\text{O}_2$ (其中,对应通式 $a=0.21, b=0.67, c=0.12, x=0.62, y=0.05, L$ 为 $\text{K}^+, M$ 为 $\text{Mg}^{2+}$ ),其XRD,如图2所示,可以看到晶体结构为P2相;测试电池的循环容量曲线图,如图10所示,工作电压区间为2V-4.3V,在1C下首周比容量为113.1mAh/g,120周容量保持率为78%,测试数据汇总见表1。

[0113] 实施例8制备的镍锰基层状氧化物正极材料的化学式为 $\text{Na}_{0.62}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.19}\text{Mn}_{0.67}\text{Mg}_{0.14}]_2\text{O}_2$ (其中,对应通式 $a=0.19, b=0.67, c=0.14, x=0.62, y=0.05, L$ 为 $\text{K}^+, M$ 为 $\text{Mg}^{2+}$ );测试电池的循环容量曲线图,如图10所示,工作电压区间为2V-4.3V,在1C下首周比容量为103.9mAh/g,120周容量保持率为72%,测试数据汇总见表1。

[0114] 实施例9制备的镍锰基层状氧化物正极材料的化学式为 $\text{Na}_{0.62}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.67}\text{Mg}_{0.16}]_2\text{O}_2$ (其中,对应通式 $a=0.17, b=0.67, c=0.16, x=0.62, y=0.05, L$ 为 $\text{K}^+, M$ 为 $\text{Mg}^{2+}$ );测试电池的循环容量曲线图,如图10所示,工作电压区间为2V-4.3V,在1C下首周比容量为96.7mAh/g,120周容量保持率为88%,测试数据汇总见表1。

[0115] 实施例10

[0116] 本实施例提供了一种镍锰基层状氧化物正极材料的制备过程及性能测试,制备的正极材料的化学式为 $\text{Na}_{0.62}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.68}\text{Li}_{0.02}]_2\text{O}_2$ (其中,对应通式 $a=0.3, b=0.68, c=0.02, x=0.62, y=0.05, L$ 为 $\text{K}^+, M$ 为 $\text{Li}^+$ ),具体制备方法与实施例1基体相同,与实施例1不同的是原料中还加入了含M离子的化合物 $\text{CH}_3\text{COOLi}$ 。

[0117] 电池组装和测试方法与实施例2相同,测试电池的循环容量曲线图如图13所示,首周比容量为125mAh/g,300周容量保持率为51%,工作电压区间为2V-4.3V,测试数据汇总见表1。

[0118] 实施例11至实施例15提供的镍锰基层状氧化物正极材料的制备方法、CR2032扣式电池组装和测试方法与实施例10均相同,具体不同在于Ni元素和掺杂的Li元素的含量不同,分别如下。

[0119] 实施例11制备的镍锰基层状氧化物正极材料的化学式为 $\text{Na}_{0.62}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.69}\text{Li}_{0.04}]_2\text{O}_2$ (其中,对应通式 $a=0.27, b=0.69, c=0.04, x=0.62, y=0.05, L$ 为 $\text{K}^+, M$ 为 $\text{Li}^+$ ),其XRD,如图3所示,可以看到晶体结构为P2相;测试电池循环容量曲线图如图13所示,在1C下的首周比容量为127mAh/g,300周容量保持率为44%,工作电压区间为2V-4.3V,测试数据汇总见表1。

[0120] 实施例12制备的镍锰基层状氧化物正极材料的化学式为 $\text{Na}_{0.62}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.24}\text{Mn}_{0.7}\text{Li}_{0.06}]_2\text{O}_2$ (其中,对应通式 $a=0.24, b=0.7, c=0.06, x=0.62, y=0.05, L$ 为 $\text{K}^+, M$ 为 $\text{Li}^+$ ),其XRD,如图3所示,可以看到晶体结构为P2相;测试电池循环容量曲线图如图13所示,在1C下的首周比容量为126.3mAh/g,220周容量保持率为38%,工作电压区间为2V-4.3V,测试数据汇总见表1。

[0121] 实施例13制备的镍锰基层状氧化物正极材料的化学式为 $\text{Na}_{0.62}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.21}\text{Mn}_{0.71}\text{Li}_{0.08}]_2\text{O}_2$ (其中,对应通式 $a=0.21, b=0.71, c=0.08, x=0.62, y=0.05, L$ 为 $\text{K}^+, M$ 为 $\text{Li}^+$ ),其XRD,如图3所示,可以看到晶体结构为P2相;结构图如图6(b)所示;测试电池前五周的充放电曲线图如图12所示;测试电池循环容量曲线图如图13所示,在1C下的首周比容量122mAh/g,300周容量保持率为70%,工作电压区间为2V-4.3V,测试数据汇总见表1;倍率图如图14所示,在倍率为0.2C、0.5C、1C、2C和5C时,放电容量分别为133.2mAh/g、127mAh/g、119.7mAh/g、106.9mAh/g和95.8mAh/g,其5C倍率时的比容量可以达到0.2C倍率时的72%,倍率性能优异,倍率测试数据汇总见表2。

[0122] 实施例14制备的镍锰基层状氧化物正极材料的化学式为 $\text{Na}_{0.62}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.18}\text{Mn}_{0.72}\text{Li}_{0.1}]_2\text{O}_2$ (其中,对应通式 $a=0.18, b=0.72, c=0.1, x=0.62, y=0.05, L$ 为 $\text{K}^+, M$ 为 $\text{Li}^+$ ),其XRD,如图3所示,可以看到晶体结构为P2相;测试电池循环容量曲线图如图13所示,在1C下的首周比容量为118.9mAh/g,300周容量保持率为56%,工作电压区间为2V-4.3V,测试数据汇总见表1。

[0123] 实施例15制备的镍锰基层状氧化物正极材料的化学式为 $\text{Na}_{0.62}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.73}\text{Li}_{0.12}]_2\text{O}_2$ (其中,对应通式 $a=0.15, b=0.73, c=0.12, x=0.62, y=0.05, L$ 为 $\text{K}^+, M$ 为 $\text{Li}^+$ ),其XRD,如图3所示,可以看到晶体结构为P2相;测试电池循环容量曲线图如图13所示,在1C下的首周比容量为116.2mAh/g,200周容量保持率为46%,工作电压区间为2V-4.3V,测试数据汇总见表1。

[0124] 实施例16

[0125] 本实施例提供了一种镍锰基层状氧化物正极材料的制备过程及性能测试,制备的正极材料的化学式为 $\text{Na}_{0.62}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.31}\text{Mn}_{0.67}\text{Zn}_{0.02}]_2\text{O}_2$ (其中,对应通式 $a=0.31, b=0.67, c=0.02, x=0.62, y=0.05, L$ 为 $\text{K}^+, M$ 为 $\text{Zn}^{2+}$ ),具体制备与实施例1基体相同,不同的是原料中还加入了含M离子的化合物 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ 。电池组装和测试过程与实施例2相同。

[0126] 测试循环容量曲线图如图16所示,首周比容量为103.8mAh/g,200周容量保持率为50%,工作电压区间为2V-4.3V,测试数据汇总见表1。

[0127] 实施例17至实施例21提供的镍锰基层状氧化物正极材料的制备方法、CR2032扣式电池组装和测试方法与实施例16均相同,具体不同在于Ni元素和掺杂的Zn元素的含量不同,分别如下。

[0128] 实施例17制备的镍锰基层状氧化物正极材料的化学式为 $\text{Na}_{0.62}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.29}\text{Mn}_{0.67}\text{Zn}_{0.04}]_2\text{O}_2$ (其中,对应通式 $a=0.29, b=0.67, c=0.04, x=0.62, y=0.05, L$ 为 $\text{K}^+, M$ 为 $\text{Zn}^{2+}$ ),其XRD,如图4所示,可以看到晶体结构为P2相;测试循环容量曲线图如图16所示,1C下的首周比容量为117.7mAh/g,200周容量保持率为60%,工作电压区间为2V-4.3V,测试数据汇总见表1。

[0129] 实施例18制备的镍锰基层状氧化物正极材料的化学式为 $\text{Na}_{0.62}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.67}\text{Zn}_{0.06}]_2\text{O}_2$ (其中,对应通式 $a=0.27, b=0.67, c=0.06, x=0.62, y=0.05, L$ 为 $\text{K}^+, M$ 为 $\text{Zn}^{2+}$ ),其XRD,如图4所示,可以看到晶体结构为P2相;测试电池循环容量曲线图如图16所示,1C下的首周比容量为114mAh/g,300周容量保持率为47%,工作电压区间为2V-4.3V,测试数据汇总见表1。

[0130] 实施例19制备的镍锰基层状氧化物正极材料的化学式为 $\text{Na}_{0.62}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.67}\text{Zn}_{0.08}]_2\text{O}_2$ (其中,对应通式 $a=0.25, b=0.67, c=0.08, x=0.62, y=0.05, L$ 为 $\text{K}^+, M$ 为 $\text{Zn}^{2+}$ ),具体制备和测试过程与实施例16相同;其XRD,如图4所示,可以看到晶体结构为P2相;结构图如图6所示。测试电池前五周的充放电曲线图如图15所示,循环容量曲线图如图16所示,1C下的首周比容量为109mAh/g,400周容量保持率为74%,工作电压区间为2-4.3V,测试数据汇总见表1;倍率图如图17所示,在倍率为0.2C、0.5C、1C、2C和5C时,实施例19的放电容量分别为109.3mAh/g、109mAh/g、107mAh/g、100.1mAh/g和86.9mAh/g,其5C倍率时的比容量可以达到0.2C倍率时的80%,倍率性能优异,倍率测试数据汇总见表2。

[0131] 实施例20制备的镍锰基层状氧化物正极材料的制备过程及性能测试,制备的正极材料的化学式为 $\text{Na}_{0.62}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.67}\text{Zn}_{0.1}]_2\text{O}_2$ (其中,对应通式 $a=0.23, b=0.67, c=0.1, x=0.62, y=0.05, L$ 为 $\text{K}^+, M$ 为 $\text{Zn}^{2+}$ ),其XRD,如图4所示,可以看到晶体结构为P2相;测试循环容量曲线图如图16所示,1C下的首周比容量为104mAh/g,400周容量保持率为73%,工作电压区间为2V-4.3V,测试数据汇总见表1。

[0132] 实施例21制备的镍锰基层状氧化物正极材料的化学式为 $\text{Na}_{0.62}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.21}\text{Mn}_{0.67}\text{Zn}_{0.12}]_2\text{O}_2$ (其中,对应通式 $a=0.21, b=0.67, c=0.12, x=0.62, y=0.05, L$ 为 $\text{K}^+, M$ 为 $\text{Zn}^{2+}$ ),测试电池的循环容量曲线图如图16所示,1C下的首周比容量为105.1mAh/g,200周容量保持率为18%,工作电压区间为2V-4.3V,测试数据汇总见表1。

[0133] 实施例22和实施例23提供的镍锰基层状氧化物正极材料的制备方法、CR2032扣式电池组装和测试方法与实施例6相同,不同在于碱金属位掺杂元素K的含量不同,分别如下。

[0134] 实施例22制备的镍锰基层状氧化物正极材料的化学式为 $\text{Na}_{0.64}\text{K}_{0.03}$

$[\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.67}\text{Mg}_{0.1}]\text{O}_2$  (其中, 对应通式 $a=0.23, b=0.67, c=0.1, x=0.64, y=0.03, L$ 为 $\text{K}^+$ ,  $M$ 为 $\text{Mg}^{2+}$ ), 晶体结构为P2相, 测试电池首周充放电曲线如图7所示, 循环容量曲线图如图8所示, 首周比容量为108.9mAh/g, 120周容量保持率为79%, 工作电压区间为2V-4.3V, 测试数据汇总见表1。

[0135] 实施例23制备的镍锰基层状氧化物正极材料的化学式为 $\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.07}[\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.67}\text{Mg}_{0.1}]\text{O}_2$  (其中, 对应通式 $a=0.23, b=0.67, c=0.1, x=0.6, y=0.07, L$ 为 $\text{K}^+$ ,  $M$ 为 $\text{Mg}^{2+}$ ), 晶体结构为P2相, 测试电池首周充放电曲线如图7所示, 循环容量曲线图如图8所示, 首周比容量为110.7mAh/g, 120周容量保持率为78%, 工作电压区间为2V-4.3V, 测试数据汇总见表1。

[0136] 实施例24至实施例27提供的镍锰基层状氧化物正极材料的制备方法与实施例1相同, 不同在于掺杂元素的含量不同, 实施例26和实施例27的CR2032扣式电池组装和测试方法均与实施例2相同, 分别如下。

[0137] 实施例24制备的镍锰基层状氧化物正极材料的化学式为 $\text{Na}_{0.64}\text{K}_{0.01}[\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}]\text{O}_2$  (其中, 对应通式 $a=0.15, b=0.85, x=0.64, y=0.01, L$ 为 $\text{K}^+$ ), 其XRD, 如图5所示, 可以看到晶体结构为P2相。

[0138] 实施例25制备的镍锰基层状氧化物正极材料的化学式为 $\text{Na}_{0.62}\text{K}_{0.03}[\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}]\text{O}_2$  (其中, 对应通式 $a=0.15, b=0.85, x=0.62, y=0.03, L$ 为 $\text{K}^+$ ), 其XRD, 如图5所示, 可以看到晶体结构为P2相。

[0139] 实施例26制备的镍锰基层状氧化物正极材料的化学式为 $\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}]\text{O}_2$  (其中, 对于通式,  $a=0.15, b=0.85, x=0.6, y=0.05, L$ 为 $\text{K}^+$ ), 其XRD, 如图5所示, 可以看到晶体结构为P2相; 测试电池前五周的充放电曲线图如图19所示, 0.2C倍率下首周充放电曲线如图20所示, 长循环容量曲线图如图21所示, 其在0.2C下的首周比容量为180.7mAh/g, 100周容量保持率为90%, 工作电压区间为2V-4.2V, 测试数据汇总见表1; 倍率图如图22所示, 在倍率为0.2C、0.5C、1C、2C和5C时, 放电容量分别为194.2mAh/g、158.2mAh/g、139.4mAh/g、126.2mAh/g和103.6mAh/g, 其5C倍率时的比容量可以达到0.2C倍率时的54%, 倍率测试数据汇总见表2。

[0140] 实施例27

[0141] 本实施例提供了一种镍锰基层状氧化物正极材料的制备过程及性能测试, 制备的正极材料的化学式为 $\text{Na}_{0.62}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.21}\text{Mn}_{0.71}\text{Li}_{0.08}]\text{O}_{1.98}\text{F}_{0.02}$  (其中, 对应通式 $a=0.21, b=0.71, c=0.08, x=0.62, y=0.05, \gamma=0.02, L$ 为 $\text{K}^+$ ,  $M$ 为 $\text{Li}^+$ ), 晶体结构为P2相, 具体制备方法和测试方法与实施例1基体相同, 与实施例1不同的是原料中还加入了含M离子的化合物 $\text{CH}_3\text{COOLi}$ 与含F的化合物 $\text{NaF}$ 。实施例27制备的 $\text{Na}_{0.62}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.21}\text{Mn}_{0.71}\text{Li}_{0.08}]\text{O}_{1.98}\text{F}_{0.02}$ 组装的电池第一至第五周的充放电曲线图, 如图23所示。

[0142] 为更好的说明本发明实施例的效果, 以对比例1-2制备的材料同以上实施例进行性能对比。

[0143] 对比例1

[0144] 以未进行掺杂的 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 为对比例1, 制备方法与实施例1基本相同, 不同在于原料和煅烧过程, 原料是按化学式计量比取 $\text{CH}_3\text{COONa}$  ( $\text{CH}_3\text{COO}$ ) $_2\text{Ni}$ 、( $\text{CH}_3\text{COO}$ ) $_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 后续制备前驱体凝胶与实施例1相同, 后将中间产物粉末压成圆片在空气气氛下以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$

的升温速率升至900℃,升温完成后煅烧12小时,降温至室温得到正极活性物质 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ ,晶体结构为P2相。

[0145] 制备得到的 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 组装电池的方法与实施例2相同,测试循环容量曲线图如图10所示,在1C下的首周比容量为120.1mAh/g,100周容量保持率仅为46%,工作电压区间为2V-4.3V,测试数据汇总见表1;倍率图如图11所示,在倍率为0.2C、0.5C、1C、2C和5C时, $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 的放电容量分别为114.1、84、71、60.1和44.3mAh/g,其5C倍率时的比容量仅为0.2C倍率时的36%,倍率性能较差,倍率测试数据汇总见表2。

[0146] 对比例2

[0147] 采用溶胶凝胶制备未进行元素掺杂的 $\text{Na}_{0.65}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{O}_2$ ,准确称取化学式计量比的 $\text{CH}_3\text{COONa}$ 、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}$ 、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,制备方法与实施例1基本相同,不同在于原料,后续制备前驱体凝胶与实施例1相同,后将前驱体圆片在空气气氛下以5℃/min的升温速率升至900℃,升温完成后煅烧12小时,降温至室温得到正极活性物质 $\text{Na}_{0.65}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{O}_2$ ,晶体结构为P2相。

[0148] 制备得到的 $\text{Na}_{0.65}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{O}_2$ 组装电池的方法与实施例2相同,首周充放电曲线如图20所示,测试循环容量曲线图如图21所示,在0.2C下的首周比容量为151.4mAh/g,100周容量保持率仅为23%,测试数据汇总见表1;倍率图如图22所示,在倍率为0.2C、0.5C、1C、2C和5C时, $\text{Na}_{0.65}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{O}_2$ 的放电容量分别为151.8、131.8、121.2、109.4和77.2mAh/g,其5C倍率时的比容量仅为0.2C倍率时的50.8%,倍率性能较差,倍率测试数据汇总见表2。

[0149] 表1为实施例2-23、实施例26-27和对比例1-2制备的材料化学式和晶体结构汇总,以及组装的电池的测试数据汇总。

编号	化学式	首周比容量 (mAh/g)	循环性能测试	
			循环周数	容量保持率 (%)
实施例 2	$\text{Na}_{0.62}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.31}\text{Mn}_{0.67}\text{Mg}_{0.02}]\text{O}_2$	93.6	120	90
实施例 3	$\text{Na}_{0.62}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.29}\text{Mn}_{0.67}\text{Mg}_{0.04}]\text{O}_2$	96.0	120	79
实施例 4	$\text{Na}_{0.62}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.67}\text{Mg}_{0.06}]\text{O}_2$	110.6	120	74
实施例 5	$\text{Na}_{0.62}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.67}\text{Mg}_{0.08}]\text{O}_2$	110.8	120	80
实施例 6	$\text{Na}_{0.62}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.67}\text{Mg}_{0.1}]\text{O}_2$	120.0	120	81
实施例 7	$\text{Na}_{0.62}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.21}\text{Mn}_{0.67}\text{Mg}_{0.12}]\text{O}_2$	113.1	120	78
实施例 8	$\text{Na}_{0.62}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.19}\text{Mn}_{0.67}\text{Mg}_{0.14}]\text{O}_2$	103.9	120	72
实施例 9	$\text{Na}_{0.62}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.67}\text{Mg}_{0.16}]\text{O}_2$	96.7	120	88
实施例 10	$\text{Na}_{0.62}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.68}\text{Li}_{0.02}]\text{O}_2$	125.0	300	51
实施例 11	$\text{Na}_{0.62}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.69}\text{Li}_{0.04}]\text{O}_2$	127.0	300	44
实施例 12	$\text{Na}_{0.62}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.24}\text{Mn}_{0.7}\text{Li}_{0.06}]\text{O}_2$	126.3	220	38
实施例 13	$\text{Na}_{0.62}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.21}\text{Mn}_{0.71}\text{Li}_{0.08}]\text{O}_2$	122.0	300	70
实施例 14	$\text{Na}_{0.62}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.18}\text{Mn}_{0.72}\text{Li}_{0.1}]\text{O}_2$	118.9	300	56
实施例 15	$\text{Na}_{0.62}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.73}\text{Li}_{0.12}]\text{O}_2$	116.2	200	46
实施例 16	$\text{Na}_{0.62}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.31}\text{Mn}_{0.67}\text{Zn}_{0.02}]\text{O}_2$	103.8	200	50
实施例 17	$\text{Na}_{0.62}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.29}\text{Mn}_{0.67}\text{Zn}_{0.04}]\text{O}_2$	117.7	200	60
实施例 18	$\text{Na}_{0.62}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.67}\text{Zn}_{0.06}]\text{O}_2$	114.0	300	47
实施例 19	$\text{Na}_{0.62}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.67}\text{Zn}_{0.08}]\text{O}_2$	109.0	400	74
实施例 20	$\text{Na}_{0.62}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.67}\text{Zn}_{0.1}]\text{O}_2$	104.0	400	73
实施例 21	$\text{Na}_{0.62}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.21}\text{Mn}_{0.67}\text{Zn}_{0.12}]\text{O}_2$	105.1	200	18
实施例 22	$\text{Na}_{0.64}\text{K}_{0.03}[\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.67}\text{Mg}_{0.1}]\text{O}_2$	108.9	120	79
实施例 23	$\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.07}[\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.67}\text{Mg}_{0.1}]\text{O}_2$	110.7	120	78
实施例 26	$\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}]\text{O}_2$	180.7	100	90
实施例 27	$\text{Na}_{0.62}\text{K}_{0.05}[\text{Ni}_{0.21}\text{Mn}_{0.71}\text{Li}_{0.08}]\text{O}_{1.98}\text{F}_{0.02}$	122.3	/	/
对比例 1	$\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$	120.1	100	46
对比例 2	$\text{Na}_{0.65}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{O}_2$	151.4	100	23

表 1

[0150] 表2为实施例6、实施例13、实施例19、实施例26以及对比例1-3的倍率测试数据汇总表:

编号	0.2C 倍率 (mAh/g)	0.5C 倍率 (mAh/g)	1C 倍率 (mAh/g)	2C 倍率 (mAh/g)	5C 倍率 (mAh/g)	5C 比容量 /0.2C 比容量
实施例 6	132.6	125.1	118.1	108.8	96.4	73%
实施例 13	133.2	127.0	119.7	106.9	95.8	70%
[0151] 实施例 19	109.3	109.0	107.0	100.1	86.9	80%
实施例 26	194.2	158.2	139.4	126.2	103.6	54%
对比例 1	114.1	84.0	71.0	60.1	44.3	36%
对比例 2	151.8	131.8	121.2	109.4	77.2	50.8%

表 2

[0152] 通过表1的测试数据,以及附图1-22来说明本发明镍锰基层状氧化物正极材料的性能。

[0153] 通过附图2-5材料的XRD,可以看出获得的镍锰基层状氧化物正极材料均为纯相结构,证明L离子成功掺杂进入结构之中的碱金属位。

[0154] 通过附图7和附图8可以看到,实施例6、实施例22和实施例23掺杂不同比例的碱金属位的K离子对材料产生了不同程度的电化学影响,实施例6的120周容量保持率为81%,实施例22的120周容量保持率为79%,实施例23的120周容量保持率为78%,证明K离子的掺杂对镍锰基层状氧化物正极材料的结构产生了有益改善,并且研究发现K离子的摩尔数在0.05时材料的性能最优。

[0155] 通过附图10实施例2-9和对比例1组装的电池的长循环容量曲线图及测试数据可以看出,实施例2-9中循环性能最优的为实施例6,实施例6的120周容量保持率为81%,而对比例1不做任何掺杂的层状氧化物材料 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 循环100周容量保持率仅为46%,说明L离子与M离子对镍锰基层状氧化物的共同掺杂使材料的长循环性能得到了极大的改善。

[0156] 通过附图11实施例6和对比例1组装的电池的倍率性能比较中可以看出,实施例6在不同倍率下的比容量始终高于对比例1,且实施例6在5C倍率时的比容量可以达到0.2C倍率时的72%,而对比例1仅有36%。同样的,通过图13和图14在实施例10-15中性能最优的为实施例13,实施例13的300周容量保持率为70%,其在5C倍率时的比容量可以达到0.2C倍率时的71%。而通过图16和图17在实施例16-21中优选为实施例19,实施例19的400周容量保持率为74%,其在5C倍率时的比容量可以达到0.2C倍率时的78%,倍率性能优异。这样的结果证明了碱金属位和过渡金属位掺杂能有效稳定镍锰基层状氧化物的阴离子,在不减少容量的前提下提高了循环性能、倍率性能以及在高电压的稳定性。

[0157] 本发明实施例提供的合成制备方法对化学通式为 $\text{Na}_x\text{L}_y[\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{M}_c\text{N}_d]\text{O}_2$ 的全部材料通用。为了证明这一点,本发明在不同镍锰比的材料中进行了合成制备,图19-22通过实施例26与对比例2的 $\text{Na}_{0.65}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{O}_2$ 进行首周充放电、长循环性能、倍率性能的电化学性能测试,实施例26的100周容量保持率为90%,而对比例2的 $\text{Na}_{0.65}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{O}_2$ 的90周容量保持率仅为23%,实施例26在不同倍率时的容量均高于对比例2的电池,其5C倍率时的比容量可以达到0.2C倍率时的54%,而对比例2使用 $\text{Na}_{0.65}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{O}_2$ 组装的电池仅有50%。实施例26的各项电化学性能显著高于对比材料,证实了本发明的合成制备方法可以显著改善现有镍

锰基层状氧化物的电化学性能。

[0158] 综上所述,本发明提供了一种极其简便的制备方法,获得了一系列拥有极其优秀的循环寿命和倍率能力以及极高比容量的用于钠离子电池的镍锰基层状氧化物正极材料,原料廉价易得,适合商业化生产,具有极其优秀的实际应用前景,可大规模应用于太阳能、风能发电、电动汽车等领域。

[0159] 以上所述的具体实施方式,对本发明的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明,所应理解的是,以上所述仅为本发明的具体实施方式而已,并不用于限定本发明的保护范围,凡在本发明的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

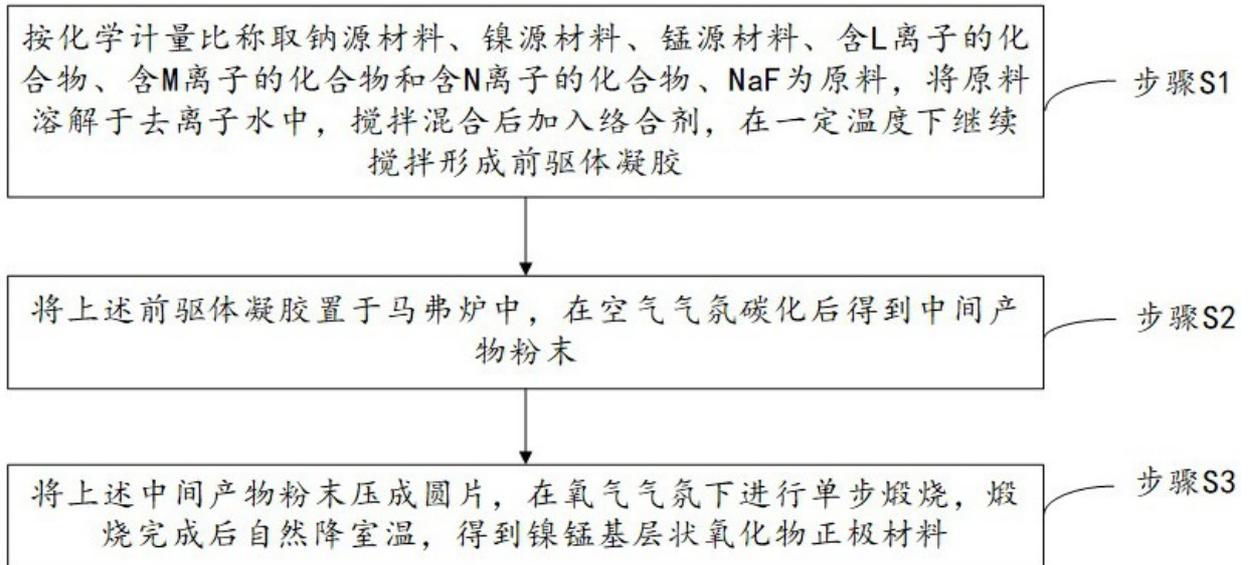


图 1

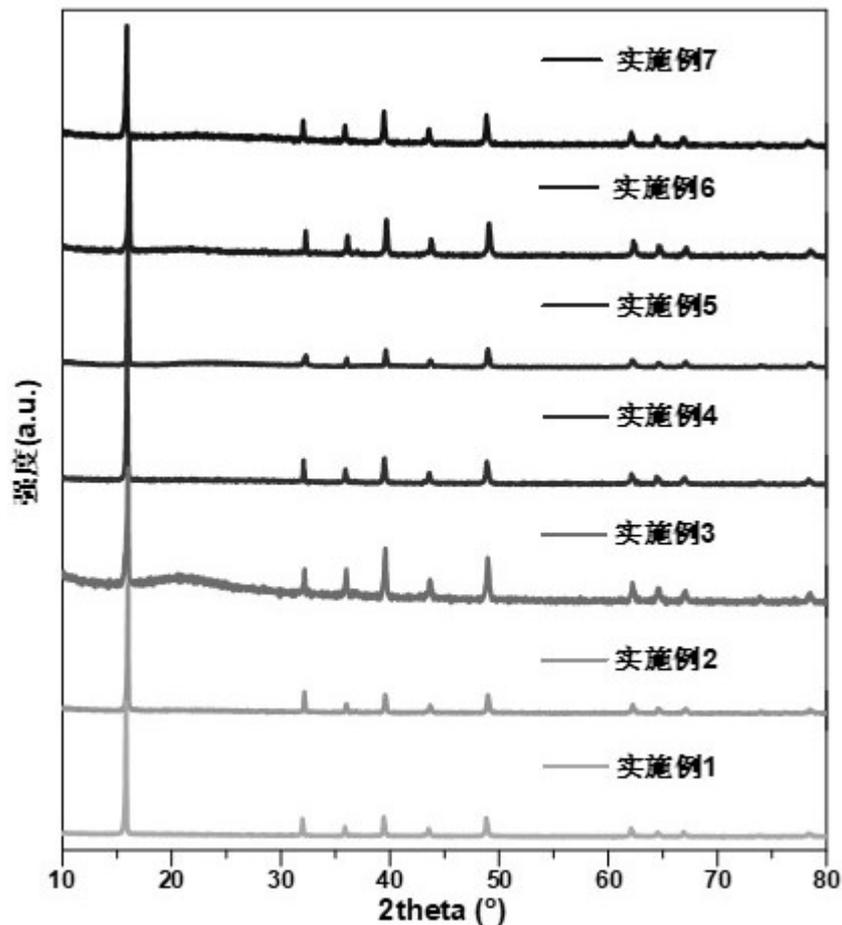


图 2

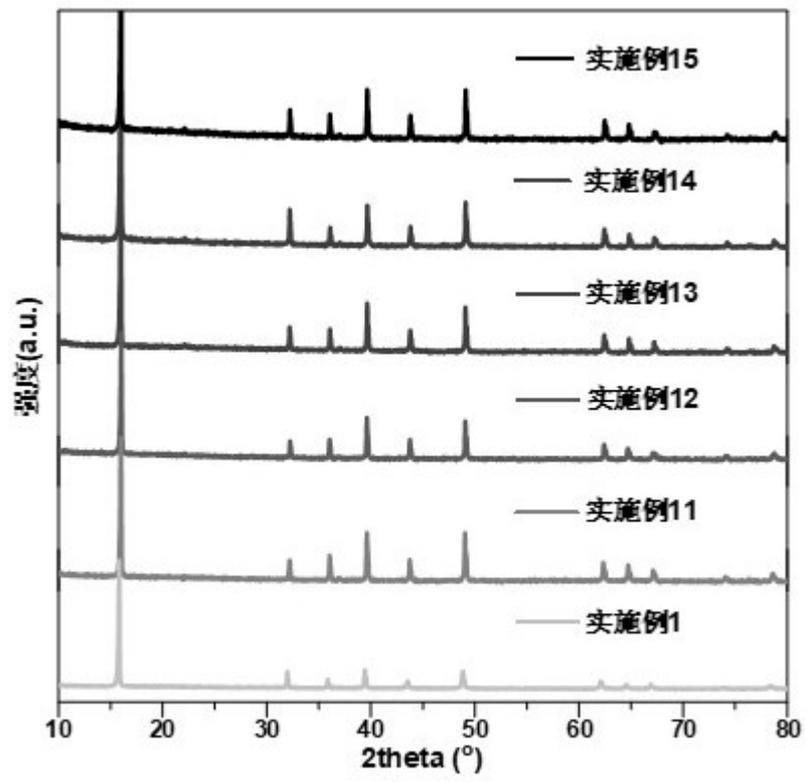


图 3

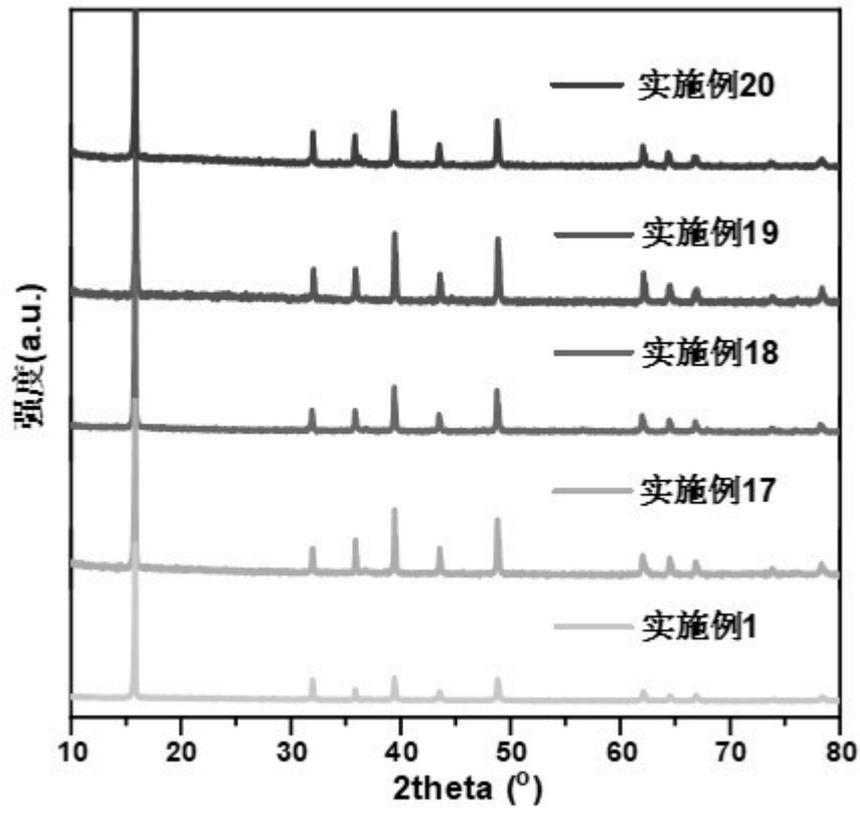


图 4

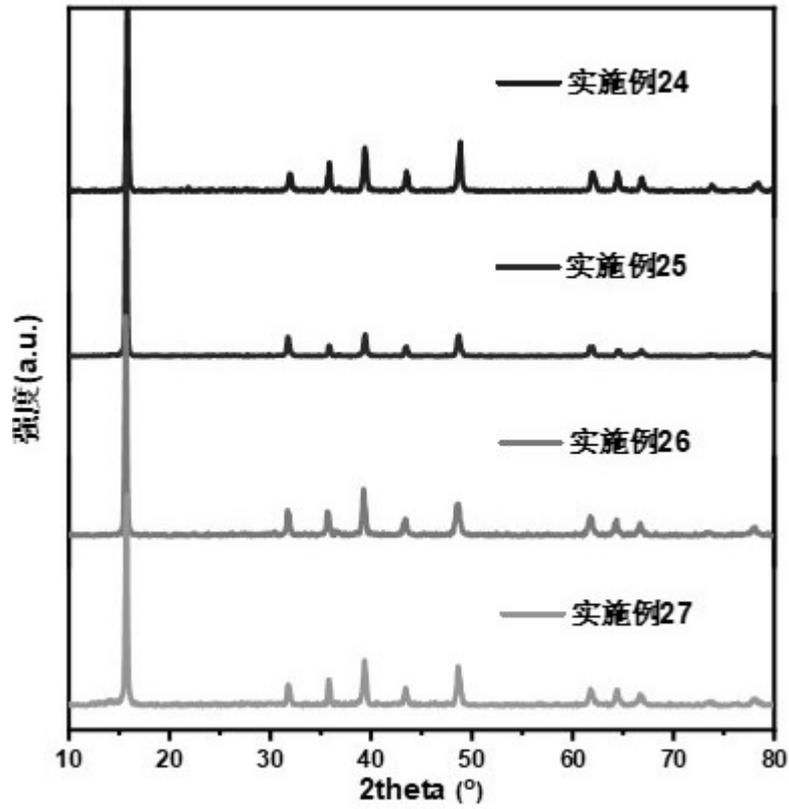


图 5

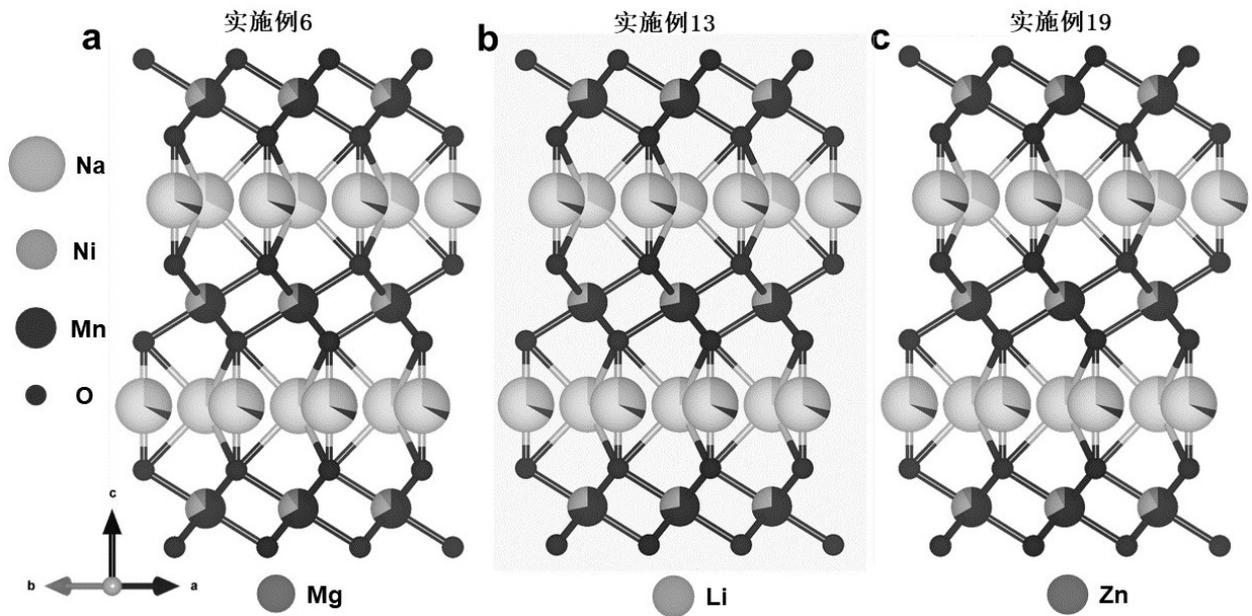


图 6

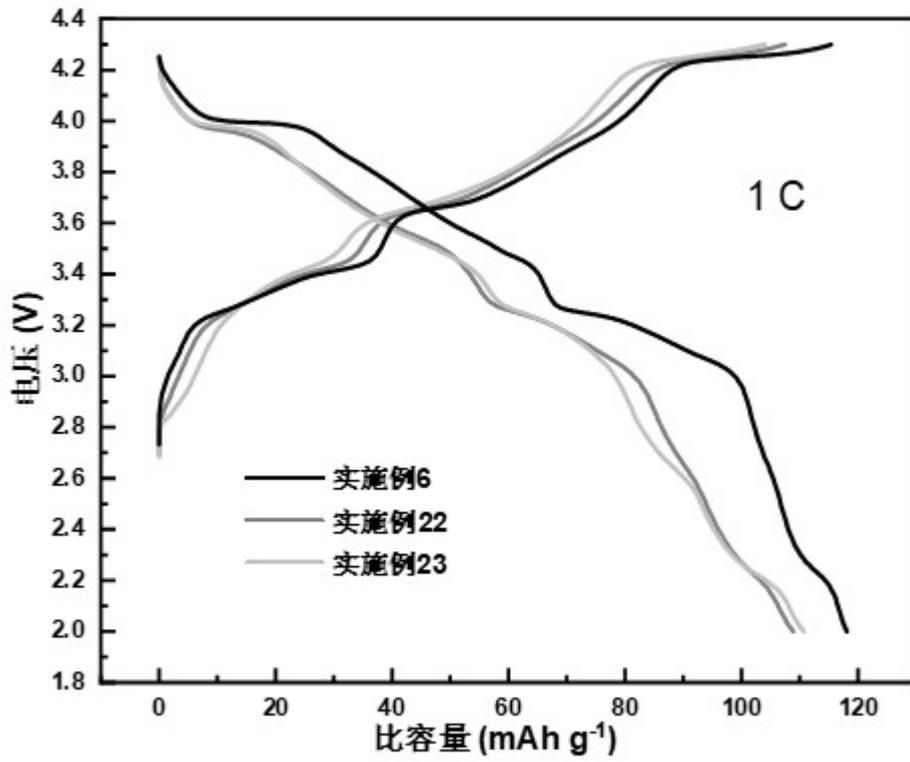


图 7

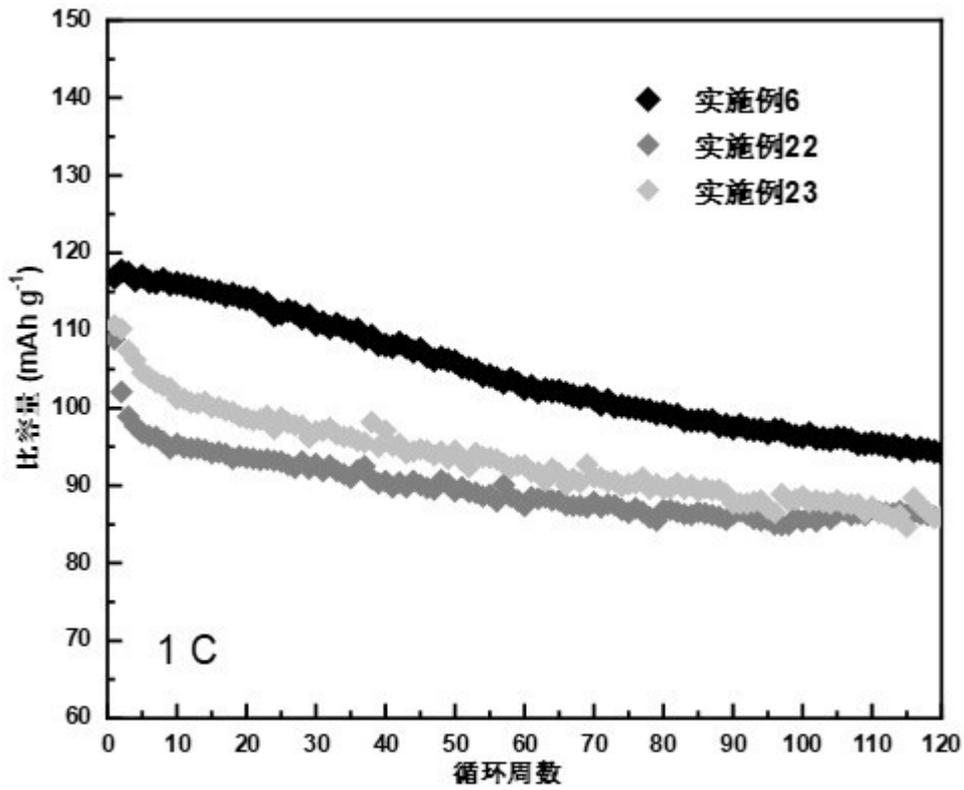


图 8

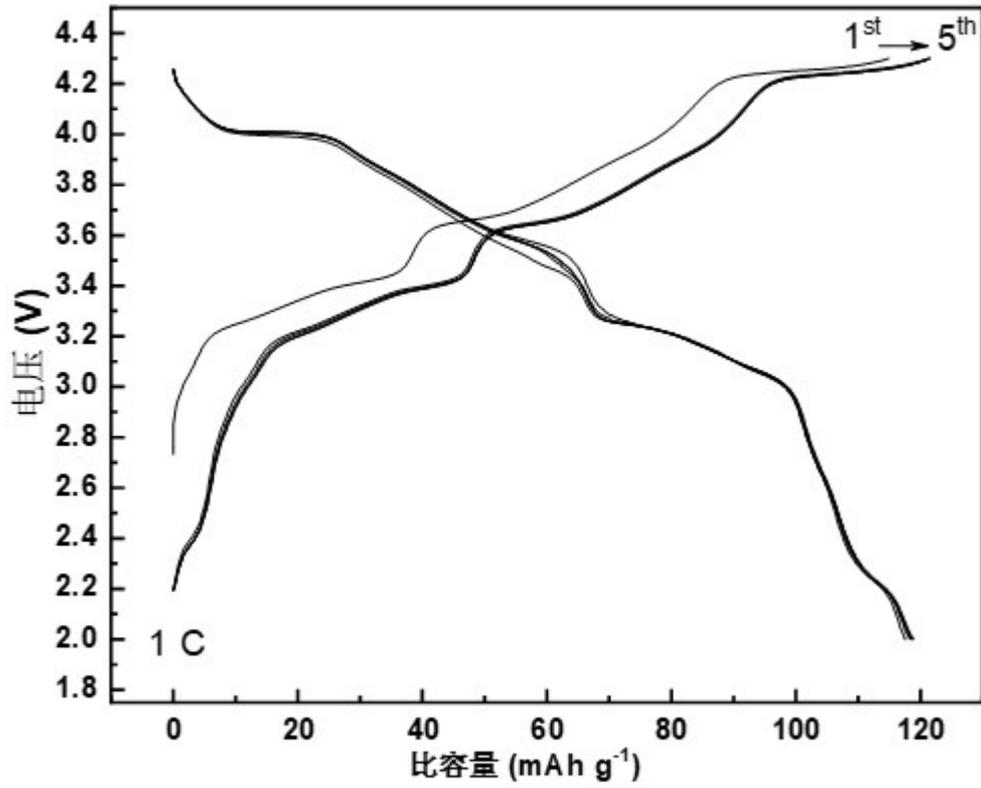


图 9

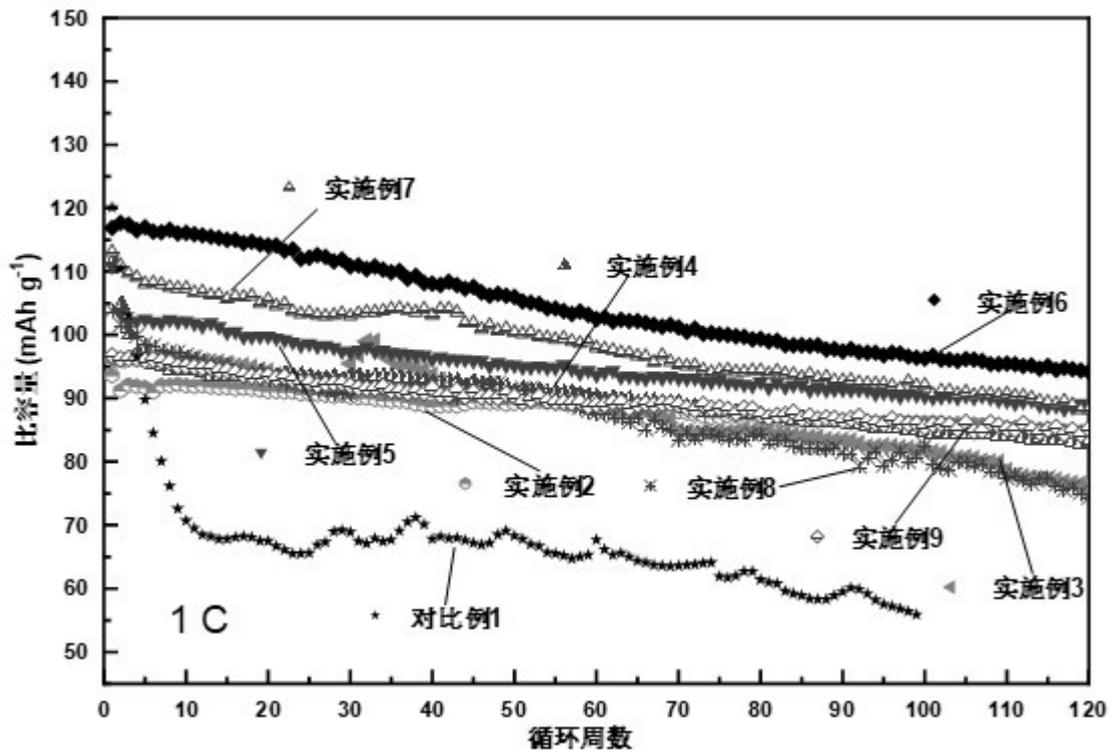


图 10

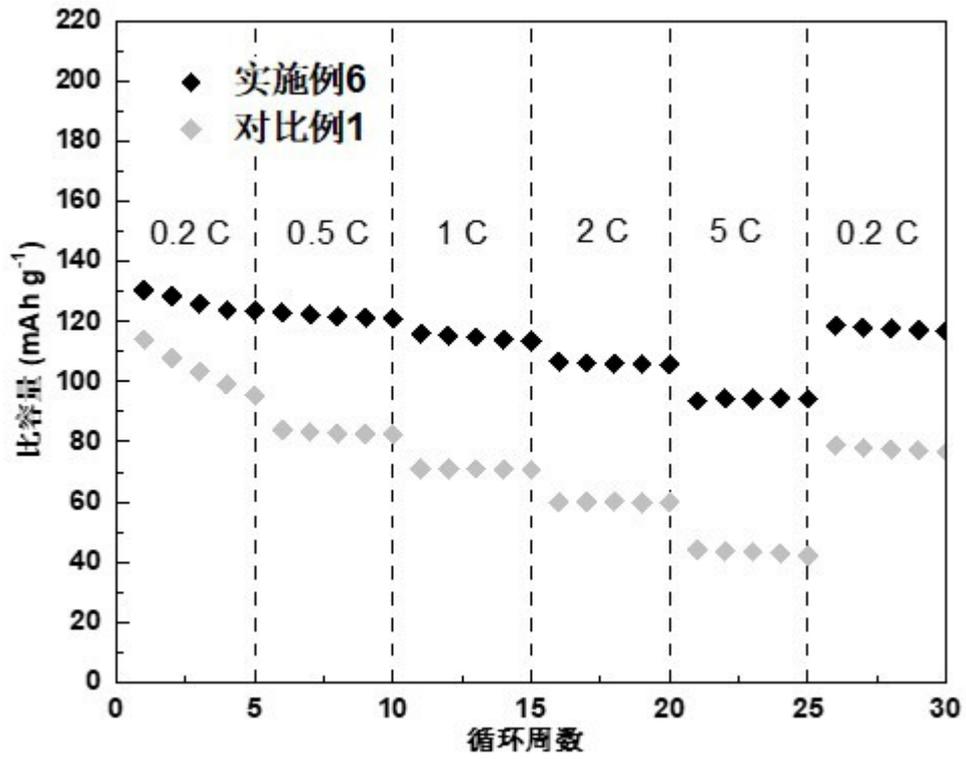


图 11

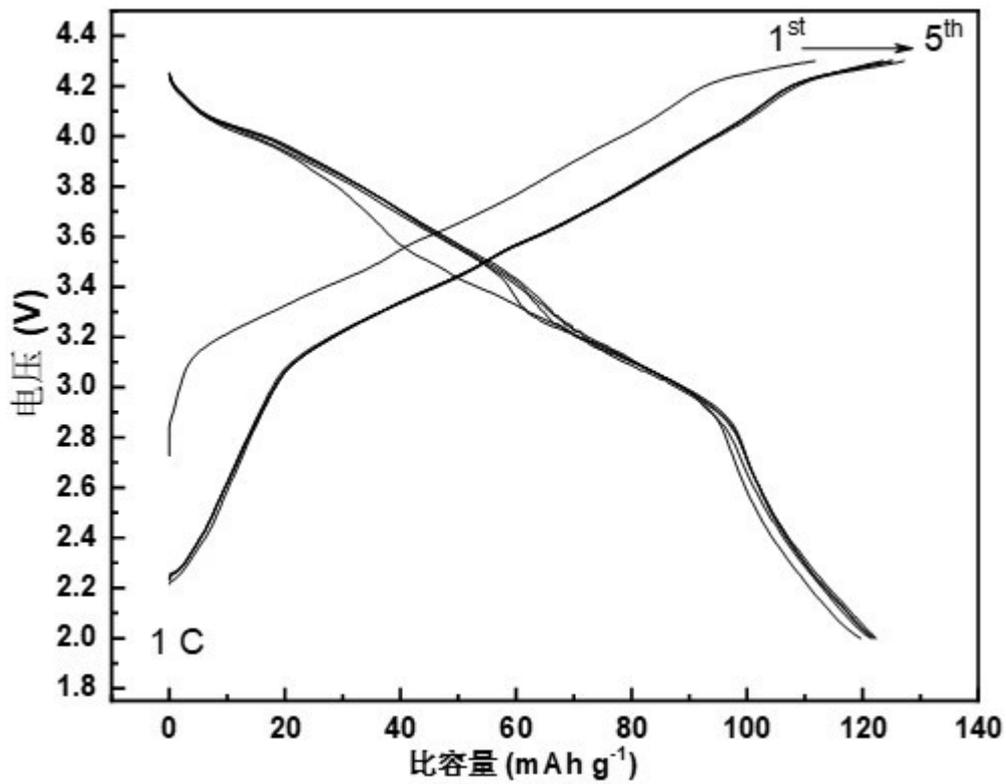


图 12

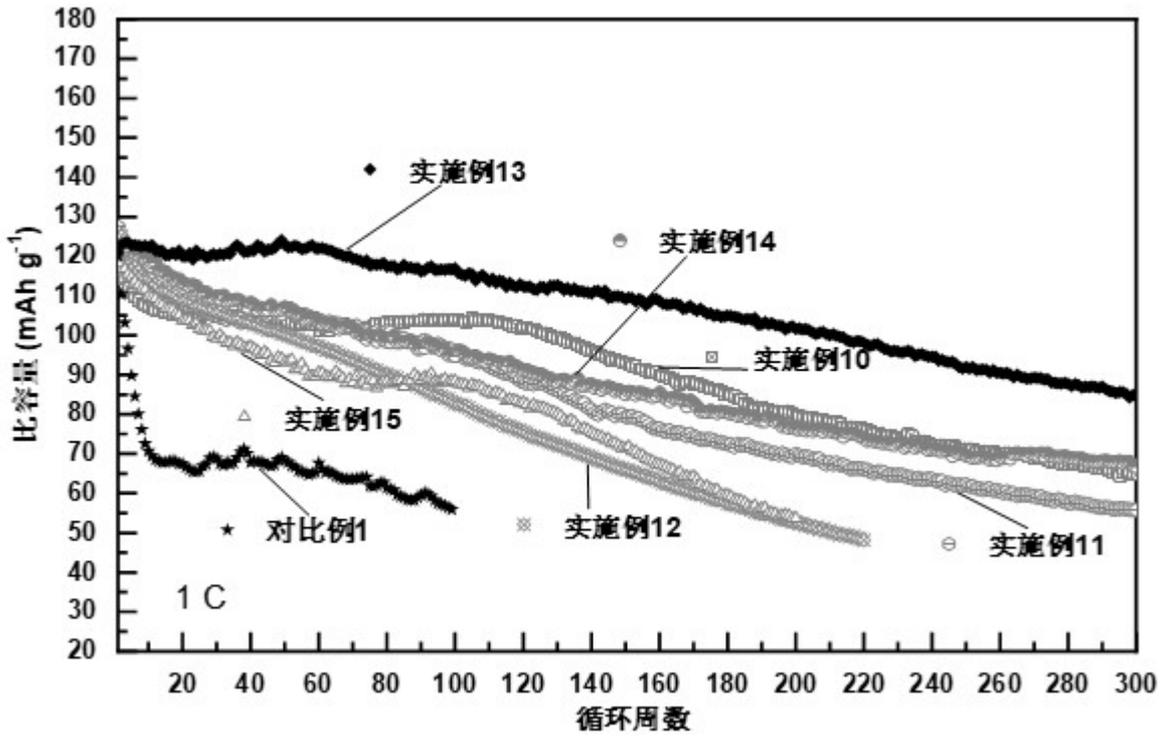


图 13

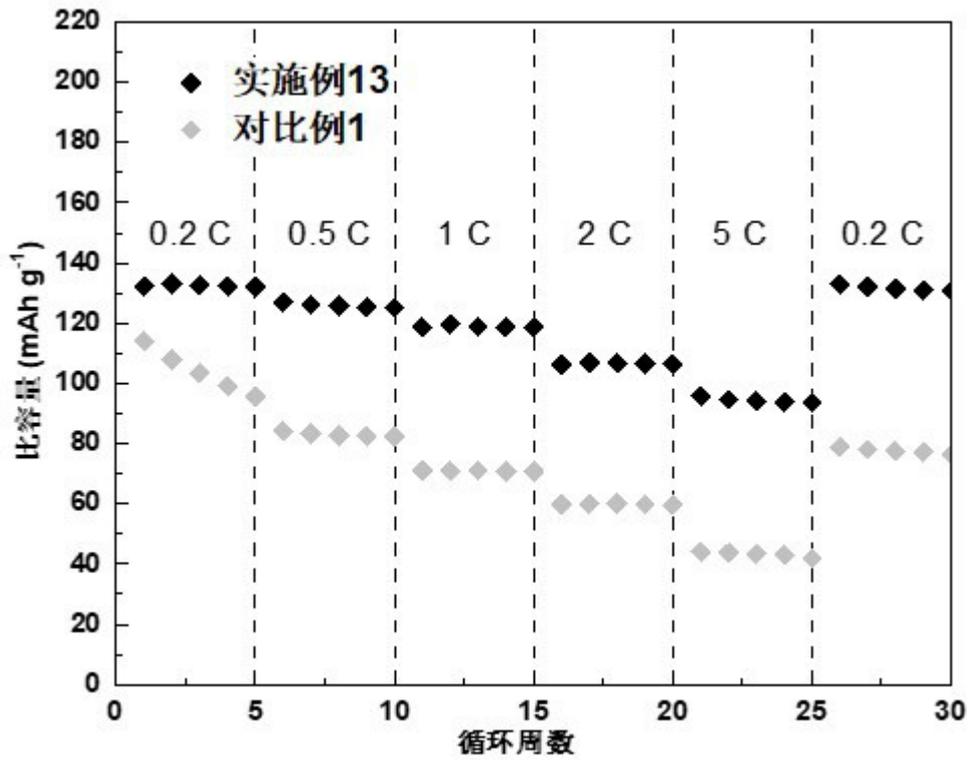


图 14

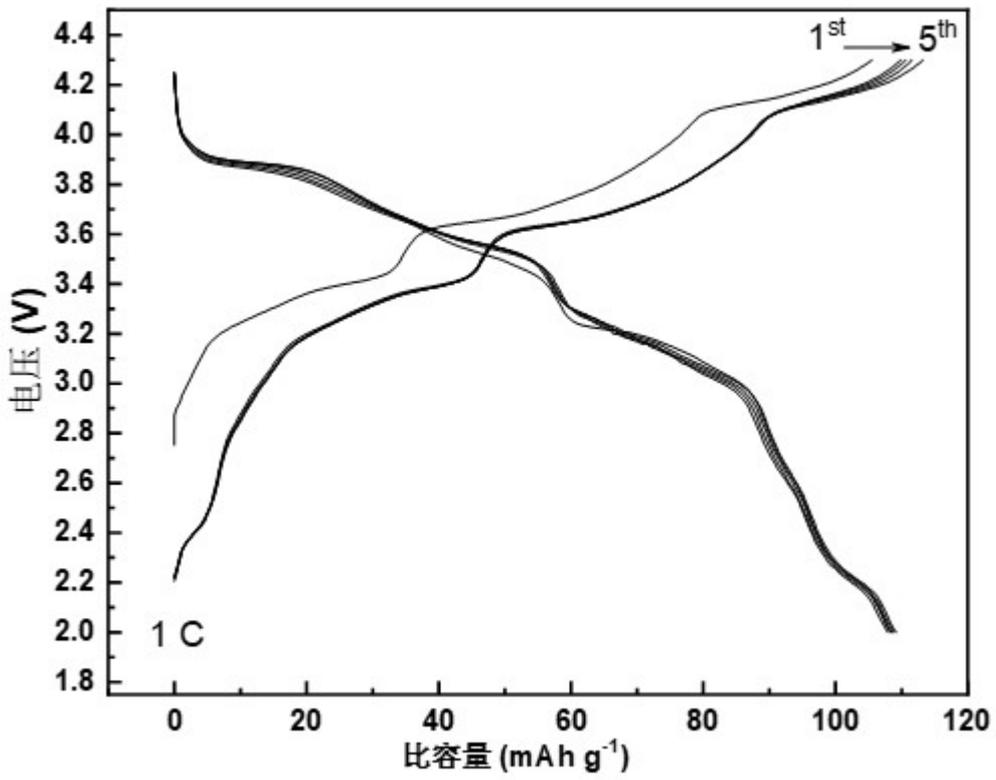


图 15

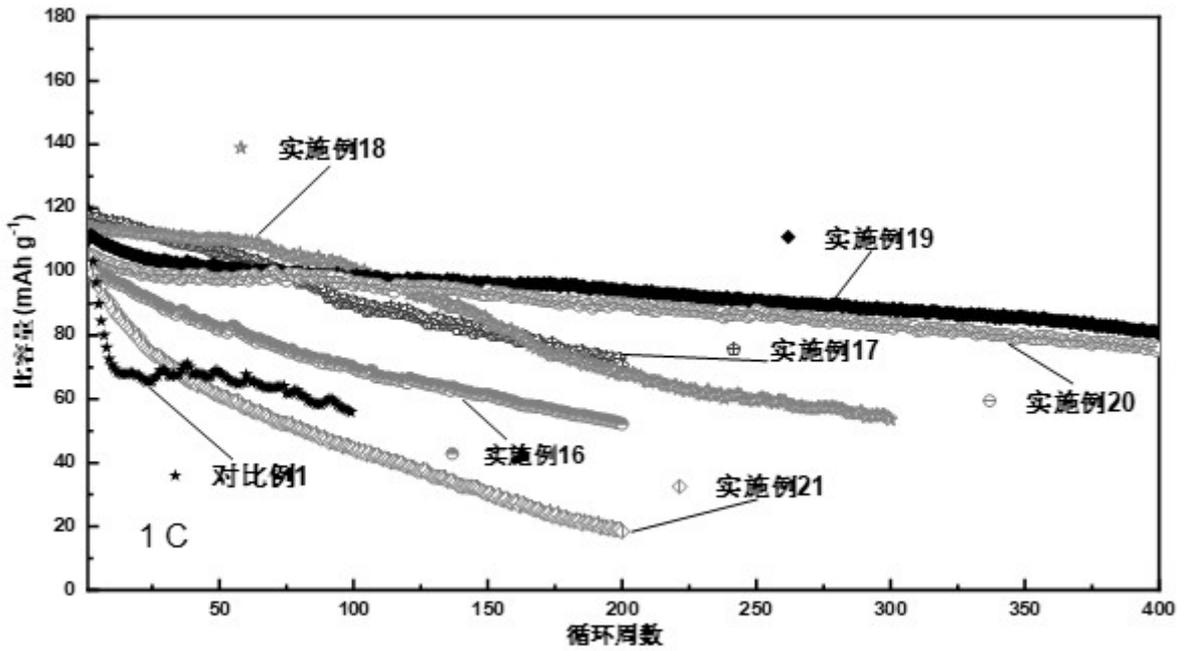


图 16

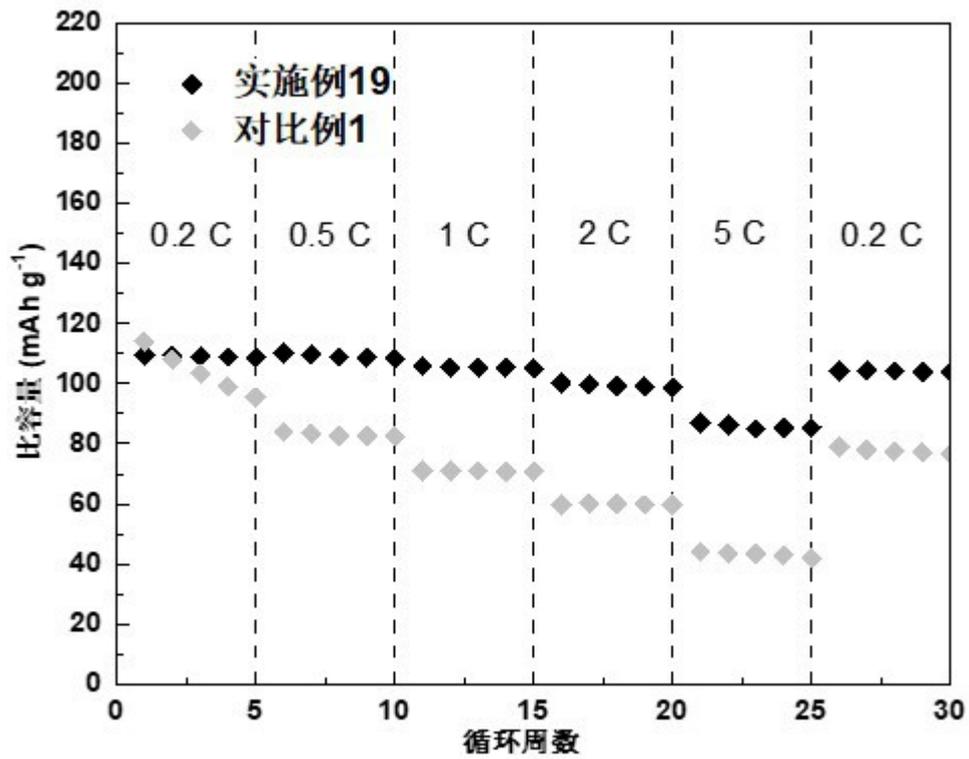


图 17

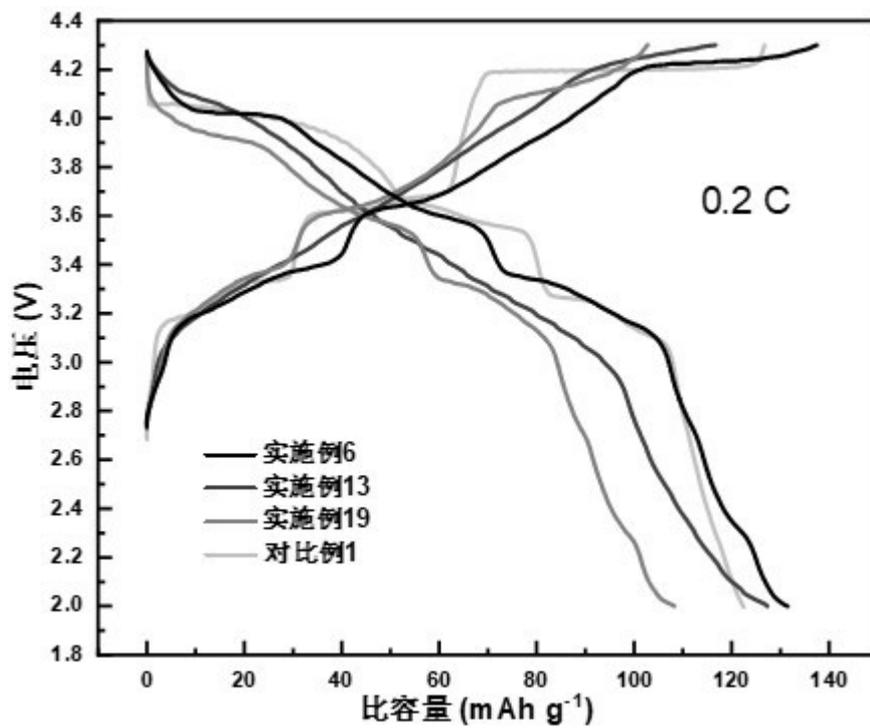


图 18

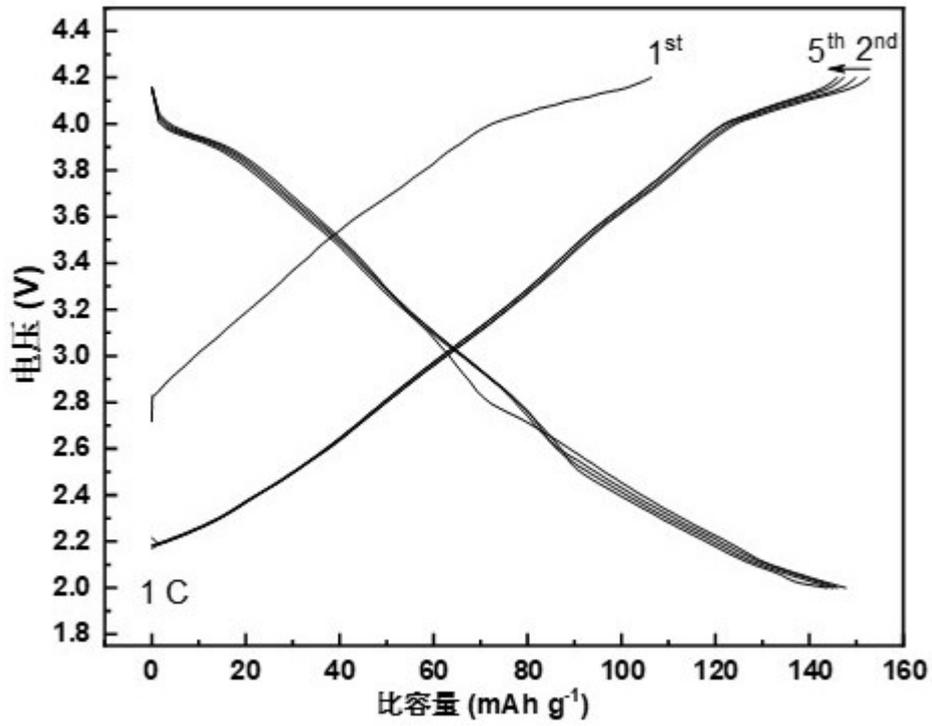


图 19

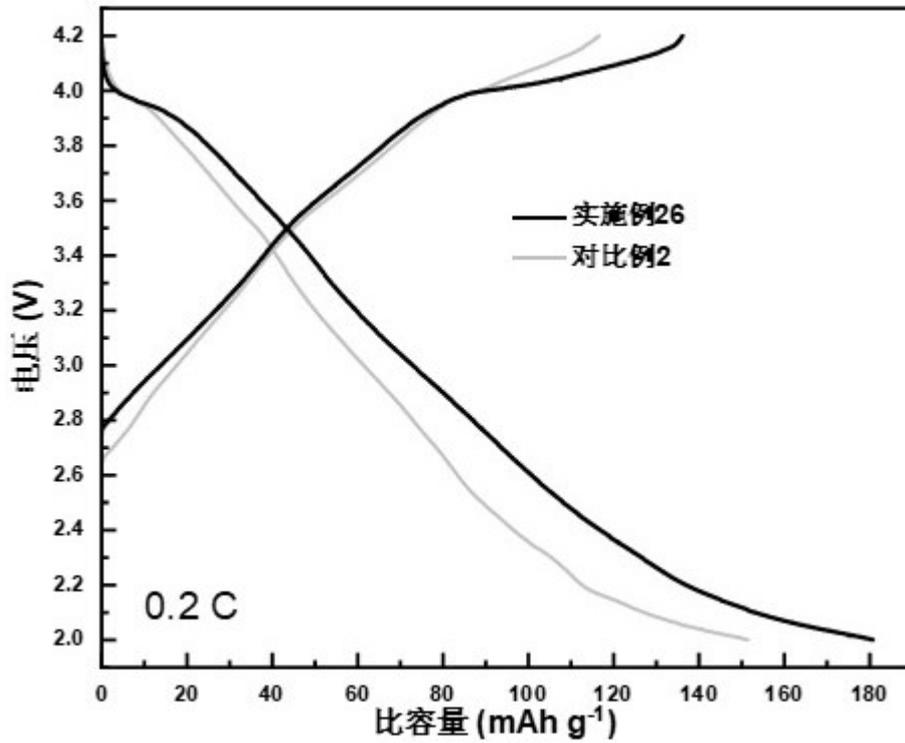


图 20

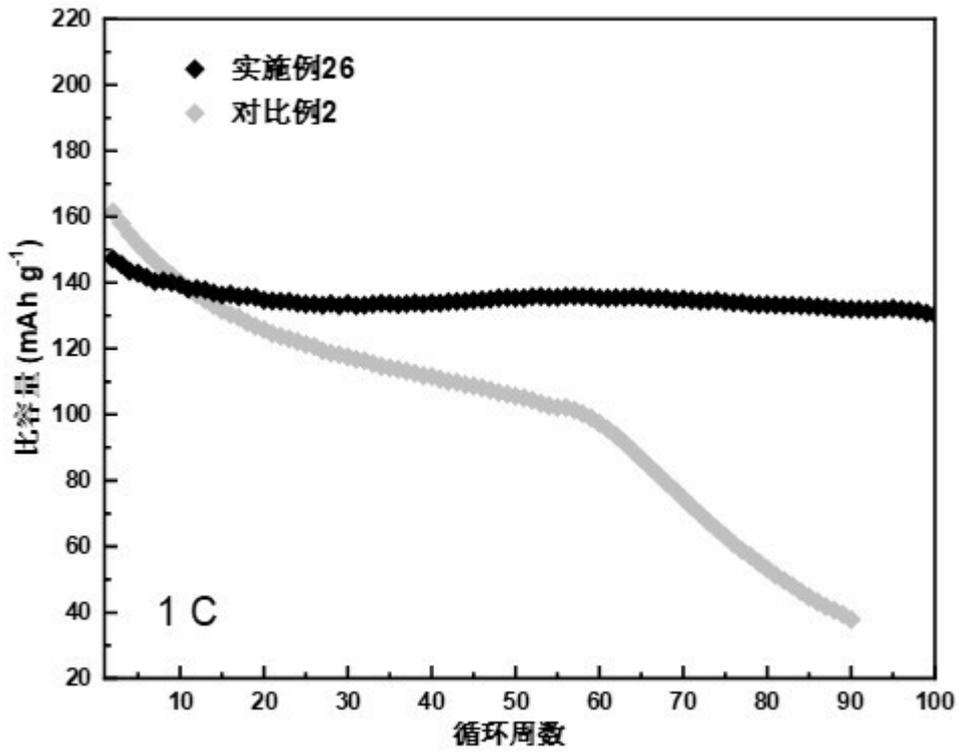


图 21

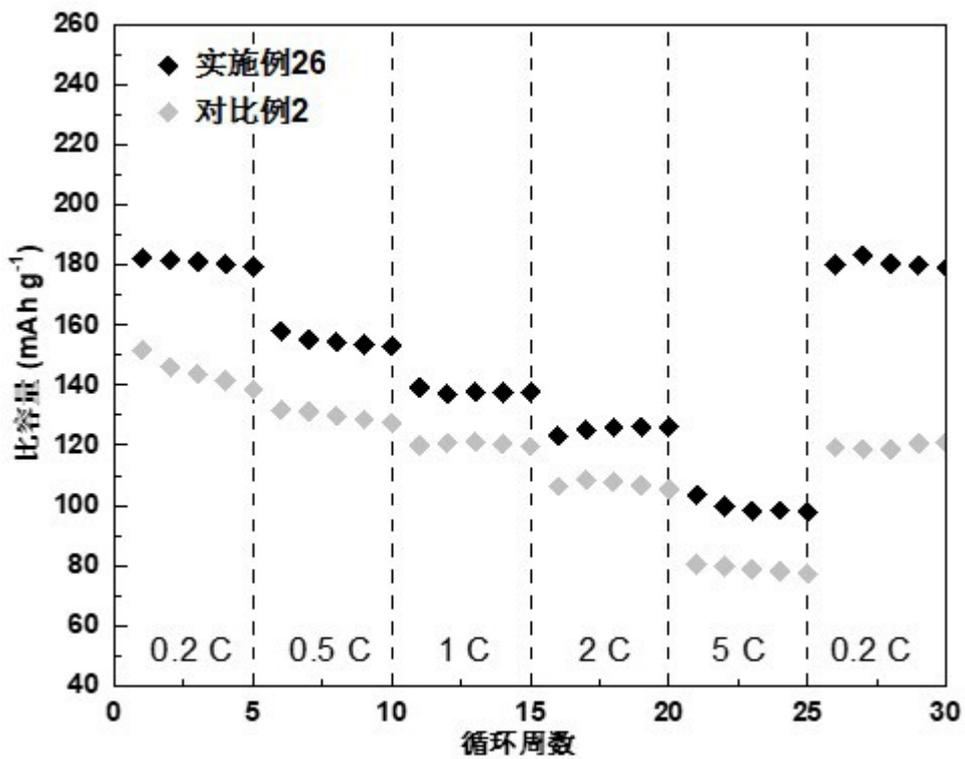


图 22

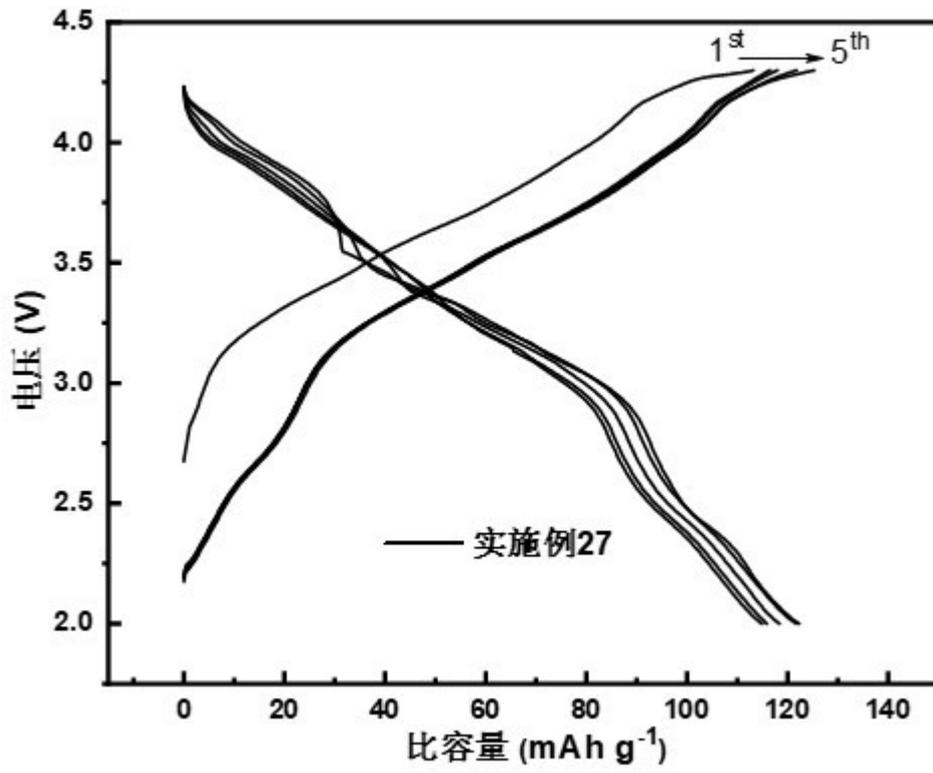


图 23