



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104795551 B

(45)授权公告日 2017.07.14

(21)申请号 201410342541.2

H01M 4/1391(2010.01)

(22)申请日 2014.07.17

C01G 3/02(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

审查员 王敏

申请公布号 CN 104795551 A

(43)申请公布日 2015.07.22

(73)专利权人 中国科学院物理研究所

地址 100190 北京市海淀区中关村南三街8号

(72)发明人 胡勇胜 李云明 徐淑银 王跃生

陈立泉 黄学杰

(74)专利代理机构 北京亿腾知识产权代理事务

所 11309

代理人 陈霁

(51)Int.Cl.

H01M 4/485(2010.01)

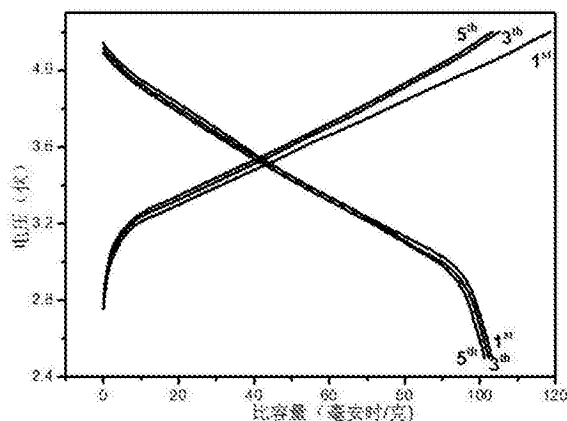
权利要求书1页 说明书10页 附图8页

(54)发明名称

一种层状含铜氧化物材料及其制备方法和用途

(57)摘要

本发明公开了一种层状含铜氧化物材料及其制备方法和用途,所述材料的化学通式为: $Na_{0.68+a}Ni_bCu_cM_dMn_eO_{2+\delta}$;其中Ni、Cu、M、Mn分别与最近邻的六个氧原子形成八面体结构并共边排布构成过渡金属层;碱金属离子Na⁺位于每两层过渡金属层之间;M具体为Mg²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Al³⁺, B³⁺, Cr³⁺, Mn³⁺, Co³⁺, V³⁺, Zr⁴⁺, Ti⁴⁺, Sn⁴⁺, Mo⁴⁺, Ru⁴⁺, Nb⁴⁺, Sb⁵⁺, Nb⁵⁺, Mo⁶⁺, Te⁶⁺中的一种或多种;a, b, c, d, e, δ 和m满足 $(0.68+a)+2(b+c)+md+4e=2(2+\delta)$ 且 $b+c+d+e=1$ 。



1. 一种层状含铜氧化物材料,其特征在于,所述层状含铜氧化物材料的化学通式为:
 $\text{Na}_{0.68+a}\text{Ni}_b\text{Cu}_c\text{M}_d\text{Mn}_e\text{O}_{2+\delta}$;

其中,Ni、Cu、Mn为过渡金属元素,M为对过渡金属位进行掺杂取代的元素;Ni、Cu、Mn和M分别与最近邻的六个氧原子形成八面体结构,多个所述八面体结构共边排布构成过渡金属层;碱金属离子 Na^+ 位于每两层所述过渡金属层之间;所述M具体为 Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} , B^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Co^{3+} , V^{3+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} , Mo^{4+} , Ru^{4+} , Nb^{4+} , Sb^{5+} , Nb^{5+} , Mo^{6+} , Te^{6+} 中的一种或多种;所述M的化合价态为m,所述m具体为二价、三价、四价、五价或六价;所述a,b,c,d,e, δ 分别为对应元素所占的摩尔百分比;所述a,b,c,d,e, δ 和m之间的关系满足 $(0.68+a)+2(b+c)+md+4e=2(2+\delta)$,并且满足 $b+c+d+e=1$;其中, $-0.08\leq a\leq 0.08$; $0<b\leq 0.38$; $0<c<0.38$; $0\leq d<0.36$; $0<e\leq 0.7$; $-0.02<\delta<0.02$ 。

2. 根据权利要求1所述的层状含铜氧化物材料,其特征在于,所述层状含铜氧化物材料用于钠离子二次电池的正极活性材料。

3. 一种如上述权利要求1所述的层状含铜氧化物材料的用途,其特征在于,所述层状含铜氧化物材料用于太阳能发电、风力发电、智能电网调峰、分布电站、后备电源或通信基站的大规模储能设备。

4. 一种钠离子二次电池的正极极片,其特征在于,所述正极极片包括:

集流体、涂覆于所述集流体之上的导电添加剂和粘结剂和如上述权利要求1所述的层状含铜氧化物材料。

5. 一种包括上述权利要求4所述的正极极片的钠离子二次电池。

6. 一种如上述权利要求5所述的钠离子二次电池的用途,其特征在于,所述钠离子二次电池用于太阳能发电、风力发电、智能电网调峰、分布电站、后备电源或通信基站的大规模储能设备。

一种层状含铜氧化物材料及其制备方法和用途

技术领域

[0001] 本发明涉及材料技术领域,尤其涉及一种层状含铜氧化物材料及其制备方法和用途。

背景技术

[0002] 传统化石能源如煤、石油、天然气等为人类社会提供主要的能源,但随着化石能源的逐渐枯竭,及其带来的日益严重的生态环境恶化等问题,各国都在努力寻找可再生、环境友好的新能源。近来,风能、太阳能等可再生能源得到大力发展,但其间歇性、不稳定性等特点制约了其发展,因此,需要大规模的储能系统实现风电、光电的顺利并网,并用于电网的“削峰填谷”,降低供电成本,提高电网的供电效率、稳定性和可靠性。目前的二次电池主要有镍-氢电池、镍-镉电池、铅酸蓄电池、锂离子电池等。锂离子电池由于体积小、质量轻、比能量高、无记忆效应、无污染、自放电小、循环寿命长而被广泛应用,但是,因为锂资源有限,提取成本高,使得锂离子电池成本升高,无法满足大规模应用的低成本需求,而与其处于同一主族具有相似物理化学性质的钠含量丰富、成本低廉。因此,发展钠离子二次电池作为大规模储能设备再一次引起人们的关注。

[0003] 近来,钠离子电池电极材料被广泛研究,并有大量钠离子电池正极材料被报道,主要有磷酸盐、氧化物、氟化物、有机化合物等。其中,氟化物动力学性能很差,难以应用;而有机化合物做正极充电到高电压时会发生分解,无法实现高电压,限制了其能量密度。对于磷酸盐正极材料,虽然其聚阴离子对于提高电压有帮助,但由于其质量较大,导致其容量偏低,限制了在实际中的应用。具有高钠离子电导的NASICON结构是备受关注的一种磷酸盐正极材料,典型的是 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 。胡勇胜等首次提出对其进行碳包覆,并对电解液进行优化,3.4V的平台容量达到107mAh/g,显著提高了其循环稳定性【Electrochem. Commun., 2012, 14, 86-89, Adv. Energy Mater., 2013, 3, 156-160】。另一种具有代表性的是具有最高平均电压的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$,平均电压3.95V,具有120mAh/g的容量【J. Mater. Chem., 2012, 22, 20535-20541】。尽管 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 表现出了优异的性能,但是由于钒资源不够丰富并且五价钒有毒而阻碍了其进一步的发展。

[0004] 除此之外,氧化物正极材料分为层状和隧道型两种。隧道结构氧化物主要是具有S型大通道的 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$, Cao等人研究了 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 纳米线,以0.5C循环1000周后容量保持率为77%,显示优异的循环性能【Adv. Mater., 2011, 23, 3155-3160】,但其首周充电只有一半的容量,另一半容量来自于金属钠负极,而实际应用中负极不提供钠,所以其难以应用。层状氧化物根据钠离子所处环境和氧的堆积方式可分为P2相和O3相【Physical B&C, 1980, 99, 81-85】。O3相的电化学循环性能差,而且对于空气和水敏感,难以应用;P2相不仅容量较高,而且由于钠离子所处的空间较大,在电化学循环过程中稳定性好,但是大部分P2相材料在空气中不稳定。2001年, Lu等制备出了P2相的 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 材料,并对其电化学性能进行了表征,其在2.0V-4.5V之间有160mAh/g的容量【Z. H. Lu and J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc., 2001, 148, A1225-A1229】,但其电化学曲线表现出多个平台,循环稳

定性极差。

发明内容

[0005] 本发明实施例提供了一种层状含铜氧化物材料及其制备方法和用途。所述层状含铜氧化物材料制备简单,原料资源丰富,成本低廉,是无污染的绿色材料,可以应用于钠离子二次电池正极活性材料,应用本发明的层状含铜氧化物材料的钠离子二次电池,具有较高的工作电压和首周库仑效率、空气中稳定、循环稳定、安全性能好,可以用于太阳能发电、风力发电、智能电网调峰、分布电站、后备电源或通信基站的大规模储能设备。

[0006] 第一方面,本发明实施例提供了一种层状含铜氧化物材料,化学通式为: $\text{Na}_{0.68+a}\text{Ni}_b\text{Cu}_c\text{M}_d\text{Mn}_e\text{O}_{2+\delta}$;

[0007] 其中,Ni、Cu、Mn为过渡金属元素,M为对过渡金属位进行掺杂取代的元素;Ni、Cu、Mn和M分别与最近邻的六个氧原子形成八面体结构,多个所述八面体结构共边排布构成过渡金属层;碱金属离子 Na^+ 位于每两层所述过渡金属层之间;所述M具体为 Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} , B^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Co^{3+} , V^{3+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} , Mo^{4+} , Ru^{4+} , Nb^{4+} , Sb^{5+} , Nb^{5+} , Mo^{6+} , Te^{6+} 中的一种或多种;所述M的化合价态为m,所述m具体为一价、二价、三价、四价、五价或六价;所述a,b,c,d,e, δ 分别为对应元素所占的摩尔百分比;所述a,b,c,d,e, δ 和m之间的关系满足 $(0.68+a)+2(b+c)+md+4e=2(2+\delta)$,并且满足 $b+c+d+e=1$;其中, $-0.08\leq a\leq 0.08$; $0<b\leq 0.38$; $0<c\leq 0.38$; $0\leq d\leq 0.36$; $0<e\leq 0.7$; $-0.02<\delta\leq 0.02$ 。

[0008] 优选的,所述层状含铜氧化物材料用于钠离子二次电池的正极活性材料。

[0009] 在第二方面,本发明实施例提供了一种如上述第一方面所述的层状含铜氧化物材料的制备方法,所述方法为固相法,包括:

[0010] 将所需钠的化学计量102wt%~108wt%的碳酸钠和所需化学计量的氧化镍、氧化铜、二氧化锰和M的氧化物按比例混合成前驱体;所述M具体为 Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} , B^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Co^{3+} , V^{3+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} , Mo^{4+} , Ru^{4+} , Nb^{4+} , Sb^{5+} , Nb^{5+} , Mo^{6+} , Te^{6+} 中的一种或多种;

[0011] 采用球磨的方法将所述前驱体均匀混合得到前驱体粉末;

[0012] 将所述前驱体粉末置于马弗炉内,在750℃~1000℃的空气气氛中热处理10~24小时;

[0013] 将热处理后的前驱体粉末进行研磨,得到所述层状含铜氧化物材料。

[0014] 在第三方面,本发明实施例提供了一种如上述第一方面所述的层状含铜氧化物材料的制备方法,所述方法为喷雾干燥法,包括:

[0015] 将所需钠的化学计量102wt%~108wt%的碳酸钠和所需化学计量的氧化镍、氧化铜、二氧化锰和M的氧化物按比例混合成前驱体;所述M具体为 Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} , B^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Co^{3+} , V^{3+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} , Mo^{4+} , Ru^{4+} , Nb^{4+} , Sb^{5+} , Nb^{5+} , Mo^{6+} , Te^{6+} 中的一种或多种;

[0016] 将所述前驱体加乙醇或水后形成浆料并搅拌均匀;

[0017] 对所述浆料进行喷雾干燥后得到前驱体粉末;

[0018] 将所述前驱体粉末置于马弗炉内,在750℃~1000℃的空气气氛中热处理10~24小时;

[0019] 将热处理后的前驱体粉末进行研磨,得到所述层状含铜氧化物材料。

[0020] 在第四方面,本发明实施例提供了一种如上述第一方面所述的层状含铜氧化物材

料的制备方法,所述方法为溶胶-凝胶法,包括:

[0021] 将所需钠的化学计量102wt%~108wt%的乙酸钠、所需化学计量的过渡金属的硝酸盐和掺杂元素M的硝酸盐溶于一定体积的去离子水中,在80℃下磁力搅拌,逐渐加入柠檬酸,蒸干形成前驱体凝胶;其中,所述M具体为 Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} , B^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Co^{3+} , V^{3+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} , Mo^{4+} , Ru^{4+} , Nb^{4+} , Sb^{5+} , Nb^{5+} , Mo^{6+} , Te^{6+} 中的一种或多种;

[0022] 将所述前驱体凝胶置于坩埚中,在250℃~500℃的空气气氛下,预烧2个小时;

[0023] 再在750℃~1000℃下热处理5~24小时;

[0024] 将热处理后的前驱体粉末进行研磨,得到所述层状含铜氧化物材料。

[0025] 优选的,所述过渡金属包括:Ni、Cu和Mn。

[0026] 第五方面,本发明实施例提供了一种如上述第二方面、第三方面或第四方面所述的方法制备的层状含铜氧化物材料的用途,所述层状含铜氧化物材料用于太阳能发电、风力发电、智能电网调峰、分布电站、后备电源或通信基站的大规模储能设备。

[0027] 第六方面,本发明实施例提供了一种钠离子二次电池的正极极片,所述正极极片包括:

[0028] 集流体、涂覆于所述集流体之上的导电添加剂和粘结剂和如上述第一方面所述的层状含铜氧化物材料。

[0029] 第七方面,本发明实施例提供了一种包括上述第六方面所述的正极极片的钠离子二次电池。

[0030] 第八方面,本发明实施例提供了一种如上述第七方面所述的钠离子二次电池的用途,所述钠离子二次电池用于太阳能发电、风力发电、智能电网调峰、分布电站、后备电源或通信基站的大规模储能设备。

[0031] 本发明实施例提供的层状含铜氧化物材料制备简单,原料资源丰富,成本低廉,是无污染的绿色材料,可以应用于钠离子二次电池正极活性材料,应用本发明的层状含铜氧化物材料的钠离子二次电池,具有较高的工作电压和首周库仑效率、循环稳定、安全性能好,可以用于太阳能发电、风力发电、智能电网调峰、分布电站、后备电源或通信基站的大规模储能设备。

附图说明

[0032] 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。

[0033] 图1为本发明实施例1提供的不同元素摩尔百分比的多个层状含铜氧化物材料的XRD图谱;

[0034] 图2为本发明实施例2提供的一种层状含铜氧化物材料的制备方法流程图;

[0035] 图3为本发明实施例3提供的另一种层状含铜氧化物材料的制备方法流程图;

[0036] 图4为本发明实施例4提供的又一种层状含铜氧化物材料的制备方法流程图;

[0037] 图5为本发明实施例5提供的 $Na_{0.68}Ni_{0.23}Cu_{0.11}Mn_{0.66}O_2$ 的SEM图;

[0038] 图6为本发明实施例5提供的一种钠离子电池的充放电曲线图;

[0039] 图7为本发明实施例6提供的一种钠离子电池的充放电曲线图;

[0040] 图8为本发明实施例7提供的一种钠离子电池的充放电曲线图;

[0041] 图9为本发明实施例8提供的一种钠离子电池的充放电曲线图;

- [0042] 图10为本发明实施例9提供的一种钠离子电池的充放电曲线图；
[0043] 图11为本发明实施例10提供的一种钠离子电池的充放电曲线图；
[0044] 图12为本发明实施例11提供的一种钠离子电池的充放电曲线图；
[0045] 图13为本发明实施例12提供的一种钠离子电池的充放电曲线图；
[0046] 图14为本发明实施例13提供的 $\text{Na}_{0.68}\text{Ni}_{0.23}\text{Cu}_{0.11}\text{Ti}_{0.16}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的SEM图；
[0047] 图15为本发明实施例13提供的一种钠离子电池的充放电曲线图；
[0048] 图16为本发明实施例14提供的一种钠离子电池的充放电曲线图。

具体实施方式

[0049] 下面结合实施例,对本发明进行进一步的详细说明,但并不意于限制本发明的保护范围。

[0050] 实施例1

[0051] 本发明实施例1提供了一种层状含铜氧化物材料,其的化学通式为: $\text{Na}_{0.68+a}\text{Ni}_b\text{Cu}_c\text{M}_d\text{Mn}_e\text{O}_{2+\delta}$;

[0052] 其中,Ni、Cu、Mn为过渡金属元素,M为对过渡金属位进行掺杂取代的元素,所述M具体为 Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} , B^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Co^{3+} , V^{3+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} , Mo^{4+} , Ru^{4+} , Nb^{4+} , Sb^{5+} , Nb^{5+} , Mo^{6+} , Te^{6+} 中的一种或多种;所述M的化合价态为m,所述m具体为一价、二价、三价、四价、五价或者六价;

[0053] 所述a,b,c,d,e, δ 分别为对应元素所占的摩尔百分比;所述a,b,c,d,e, δ 和m之间的关系满足 $(0.68+a)+2(b+c)+md+4e=2(2+\delta)$,并且满足 $b+c+d+e=1$;其中, $-0.08\leq a\leq 0.08$; $0<b\leq 0.38$; $0<c\leq 0.38$; $0\leq d\leq 0.36$; $0<e\leq 0.7$; $-0.02<\delta<0.02$ 。

[0054] 在 $\text{Na}_{0.68+a}\text{Ni}_b\text{Cu}_c\text{M}_d\text{Mn}_e\text{O}_{2+\delta}$ 的结构中,Ni、Cu、M、Mn分别与最近邻的六个氧原子形成八面体结构,多个八面体结构共边排布构成了过渡金属层,碱金属离子 Na^+ 位于每两层过渡金属层之间,从而构成层状结构。

[0055] 在图1中给出了不同元素摩尔百分比的多个层状含铜氧化物材料的X射线衍射(X-ray diffraction,XRD)图谱,由XRD图谱可以看出,本实施例提供的 $\text{Na}_{0.68+a}\text{Ni}_b\text{Cu}_c\text{M}_d\text{Mn}_e\text{O}_{2+\delta}$ 晶体结构为P2相的层状结构的氧化物。

[0056] 本实施例提供的层状含铜氧化物材料,制备简单,原料资源丰富,成本低廉,是无污染的绿色材料,可以应用于钠离子二次电池的正极活性材料,应用本发明的层状含铜氧化物材料作为正极活性材料的钠离子二次电池,具有较高的工作电压和首周库仑效率、空气中稳定、循环稳定、安全性能好。

[0057] 实施例2

[0058] 本实施例提供了一种层状含铜氧化物材料的制备方法,具体为固相法,如图2所示,包括:

[0059] 步骤201,将所需钠的化学计量102wt%~108wt%的碳酸钠和所需化学计量的氧化镍、氧化铜、二氧化锰和M的氧化物按比例混合成前驱体;

[0060] 具体的,所述M可以为 Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} , B^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Co^{3+} , V^{3+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} , Mo^{4+} , Ru^{4+} , Nb^{4+} , Sb^{5+} , Nb^{5+} , Mo^{6+} , Te^{6+} 中的一种或多种。

[0061] 步骤202,采用球磨的方法将所述前驱体均匀混合得到前驱体粉末;

[0062] 步骤203,将所述前驱体粉末置于马弗炉内,在750℃~1000℃的空气气氛中热处理10~24小时;

[0063] 步骤204,将热处理后的前驱体粉末进行研磨,得到所述层状含铜氧化物材料。

[0064] 本实施例提供的层状含铜氧化物材料的制备方法,能够用于制备上述实施例1中所述的层状含铜氧化物材料。本实施例提供的方法简单易行、成本低廉、适用于可大规模制造的应用。

[0065] 实施例3

[0066] 本实施例提供了一种层状含铜氧化物材料的制备方法,具体为喷雾干燥法,如图3所示,包括:

[0067] 步骤301,将所需钠的化学计量102wt%~108wt%的碳酸钠和所需化学计量的氧化镍、氧化铜、二氧化锰和M的氧化物按比例称量作为前驱体;

[0068] 具体的,所述M可以为 Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} , B^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Co^{3+} , V^{3+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} , Mo^{4+} , Ru^{4+} , Nb^{4+} , Sb^{5+} , Nb^{5+} , Mo^{6+} , Te^{6+} 中的一种或多种。

[0069] 步骤302,将所述前驱体加乙醇或水后搅拌均匀形成浆料;

[0070] 步骤303,对所述浆料进行喷雾干燥后得到前驱体粉末;

[0071] 步骤304,将所述前驱体粉末置于马弗炉内,在750℃~1000℃的空气气氛中热处理10~24小时。

[0072] 步骤305,将热处理后的前驱体粉末进行研磨,得到所述层状含铜氧化物材料。

[0073] 本实施例提供的层状含铜氧化物材料的制备方法,能够用于制备上述实施例1中所述的层状含铜氧化物材料。本实施例提供的方法简单易行、成本低廉、适用于可大规模制造的应用。

[0074] 实施例4

[0075] 本实施例提供了一种层状含铜氧化物材料的制备方法,具体为溶胶-凝胶法,如图4所示,包括:

[0076] 步骤401,将所需钠的化学计量102wt%~108wt%的乙酸钠、所需化学计量的过渡金属的硝酸盐和掺杂元素M的硝酸盐溶于一定体积的去离子水中,在80℃下磁力搅拌,并逐渐加入适量的柠檬酸,蒸干形成前驱体凝胶;

[0077] 其中,过渡金属可以包括: Ni、Cu和Mn。M为对过渡金属位进行掺杂取代的元素,具体为 Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} , B^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Co^{3+} , V^{3+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} , Mo^{4+} , Ru^{4+} , Nb^{4+} , Sb^{5+} , Nb^{5+} , Mo^{6+} , Te^{6+} 中的一种或多种。

[0078] 步骤402,将所述前驱体凝胶置于坩埚中,在250℃~500℃的空气气氛下,预烧2个小时;

[0079] 步骤403,再在750℃~1000℃下热处理5~24小时;

[0080] 步骤404,将热处理后的前驱体粉末进行研磨,得到所述层状含铜氧化物材料。

[0081] 本实施例提供的层状含铜氧化物材料的制备方法,能够用于制备上述实施例1中所述的层状含铜氧化物材料。本实施例提供的方法简单易行、成本低廉、适用于可大规模制造的应用。

[0082] 下述以多个具体实例说明应用本发明实施例2提供的方法制备层状含铜氧化物材料的具体过程,以及将其应用于二次电池的方法和电池特性。

[0083] 实施例5

[0084] 本实施例中采用前述实施例2所述的固相法制备层状含铜氧化物材料。

[0085] 将 Na_2CO_3 (分析纯)、 NiO (分析纯)、 CuO 及 MnO_2 按所需化学计量比混合;在玛瑙研钵中研磨半小时,得到前驱体;将前驱体物质转移到 Al_2O_3 坩埚内,在马弗炉中900摄氏度下处理15小时,得到黑色粉末的层状含铜氧化物材料 $\text{Na}_{0.68}\text{Ni}_{0.23}\text{Cu}_{0.11}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$,其XRD图谱参见图1,从XRD图谱上看, $\text{Na}_{0.68}\text{Ni}_{0.23}\text{Cu}_{0.11}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$ 的晶体结构为P2相层状结构的氧化物。图5为 $\text{Na}_{0.68}\text{Ni}_{0.23}\text{Cu}_{0.11}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$ 的扫描电子显微镜(SEM)图,从图中可以看出, $\text{Na}_{0.68}\text{Ni}_{0.23}\text{Cu}_{0.11}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$ 的颗粒尺寸分布主要从一微米到五微米,并且伴有一些棒状颗粒。

[0086] 将上述制备得到的层状含铜氧化物材料作为电池正极材料的活性物质用于钠离子电池的制备。具体步骤为:将制备好的 $\text{Na}_{0.68}\text{Ni}_{0.23}\text{Cu}_{0.11}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$ 粉末与乙炔黑、粘结剂聚偏氟乙烯(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,裁成(8×8)mm²的极片。极片在真空条件下,100℃干燥10小时,随即转移到手套箱备用。

[0087] 模拟电池的装配在Ar气氛的手套箱内进行,以金属钠作为对电极,以 NaClO_4 /碳酸二乙酯(EC:DEC)溶液作为电解液,装配成CR2032扣式电池。使用恒流充放电模式,在C/10电流密度下进行充放电测试。在放电截至电压为2.5V,充电截至电压为4.2V的条件下,测试结果见图6。图6中示出了第一周、第三周和第五周的充放电循环曲线,可以看出,其首周放电比容量可达88.5mAh/g,首周库仑效率约为87.6%,循环非常稳定。

[0088] 实施例6

[0089] 本实施例中采用前述实施例2所述的固相法制备层状含铜氧化物材料。

[0090] 本实施例的具体制备步骤同实施例5,但所用前驱体化合物 Na_2CO_3 (分析纯)、 NiO (分析纯)、 CuO 及 MnO_2 的化学计量与实施例5中不同,得到黑色粉末的层状含铜氧化物材料 $\text{Na}_{0.68}\text{Ni}_{0.28}\text{Cu}_{0.06}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$ 。

[0091] 将上述制备得到的层状含铜氧化物材料作为电池正极材料的活性物质用于钠离子电池的制备,并进行电化学充放电测试。其制备过程和测试方法同实施例5。测试电压范围为2.5V~4.2V,测试结果见图7。图7中示出了第一周、第三周及第五周充放电曲线。可以看出,首周放电比容量可达86.4mAh/g,首周库仑效率约为88.4%,并且具有很好的循环稳定性。

[0092] 实施例7

[0093] 本实施例中采用前述实施例2所述的固相法制备层状含铜氧化物材料。

[0094] 本实施例的具体制备步骤同实施例5,但所用前驱体化合物 Na_2CO_3 (分析纯)、 NiO (分析纯)、 CuO 、 MnO_2 及 MgO 的化学计量与实施例5中不同,得到黑色粉末的层状含铜氧化物材料 $\text{Na}_{0.68}\text{Ni}_{0.22}\text{Cu}_{0.06}\text{Mg}_{0.06}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$ 。

[0095] 将上述制备得到的层状含铜氧化物材料作为电池正极材料的活性物质用于钠离子电池的制备,并进行电化学充放电测试。其制备过程和测试方法同实施例5。测试电压范围为2.5V~4.2V,测试结果见图8。图8中示出了第一周、第三周及第五周充放电曲线。可以看出,首周放电比容量可达84.3mAh/g,首周库仑效率约为91.3%,并且具有很好的循环稳定性。

[0096] 实施例8

[0097] 本实施例中采用前述实施例2所述的固相法制备层状含铜氧化物材料。

[0098] 本实施例的具体制备步骤同实施例5,但所用前驱体化合物 Na_2CO_3 (分析纯)、 NiO (分析纯)、 CuO 、 MnO_2 及 ZnO 的化学计量与实施例5中不同,得到黑色粉末的层状含铜氧化物材料为 $\text{Na}_{0.68}\text{Ni}_{0.22}\text{Cu}_{0.08}\text{Zn}_{0.04}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$ 。

[0099] 将上述制备得到的层状含铜氧化物材料作为电池正极材料的活性物质用于钠离子电池的制备,并进行电化学充放电测试。其制备过程和测试方法同实施例5。测试电压范围为 $2.5\text{V}\sim 4.2\text{V}$,测试结果见图9。图9中示出了第一周、第三周及第五周充放电曲线。可以看出,首周放电比容量可达 91.2mAh/g ,首周库仑效率约为 89.6% 。

[0100] 实施例9

[0101] 本实施例中采用前述实施例2所述的固相法制备层状含铜氧化物材料。

[0102] 本实施例的具体制备步骤同实施例5,但所用前驱体化合物 Na_2CO_3 (分析纯)、 NiO (分析纯)、 CuO 、 MnO_2 及 B_2O_3 的化学计量与实施例5中不同,得到黑色粉末的层状含铜氧化物材料为 $\text{Na}_{0.68}\text{Ni}_{0.21}\text{Cu}_{0.10}\text{B}_{0.06}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$ 。

[0103] 将上述制备得到的层状含铜氧化物材料作为电池正极材料的活性物质用于钠离子电池的制备,并进行电化学充放电测试。其制备过程和测试方法同实施例5。测试电压范围为 $2.5\text{V}\sim 4.2\text{V}$,测试结果见图10。图10中示出了第一周、第三周及第五周充放电曲线。可以看出,首周放电比容量可达 88.3mAh/g ,首周库仑效率约为 93.6% ,并且具有很好的循环稳定性。

[0104] 实施例10

[0105] 本实施例中采用前述实施例2所述的固相法制备的层状含铜氧化物材料。

[0106] 本实施例的具体制备步骤同实施例5,但所用前驱体化合物 Na_2CO_3 (分析纯)、 NiO (分析纯)、 CuO 、 MnO_2 及 Al_2O_3 的化学计量与实施例5中不同,得到黑色粉末的层状含铜氧化物材料为 $\text{Na}_{0.68}\text{Ni}_{0.24}\text{Cu}_{0.08}\text{Al}_{0.04}\text{Mn}_{0.64}\text{O}_2$ 。

[0107] 将上述制备得到的层状含铜氧化物材料作为电池正极材料的活性物质用于钠离子电池的制备,并进行电化学充放电测试。其制备过程和测试方法同实施例5。测试电压范围为 $2.5\text{V}\sim 4.2\text{V}$,测试结果见图11。图11中示出了第一周、第三周及第五周充放电曲线。可以看出,首周放电比容量可达 71.5mAh/g ,首周库仑效率约为 92.8% ,并且具有很好的循环稳定性。

[0108] 实施例11

[0109] 本实施例中采用前述实施例2所述的固相法制备层状含铜氧化物材料。

[0110] 本实施例的具体制备步骤同实施例5,但所用前驱体化合物 Na_2CO_3 (分析纯)、 NiO (分析纯)、 CuO 、 MnO_2 及 Co_2O_3 的化学计量与实施例5中不同,得到黑色粉末的层状含铜氧化物材料为 $\text{Na}_{0.68}\text{Ni}_{0.20}\text{Cu}_{0.10}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.62}\text{O}_2$,其XRD图谱参见图1。

[0111] 将上述制备得到的层状含铜氧化物材料作为电池正极材料的活性物质用于钠离子电池的制备,并进行电化学充放电测试。其制备过程和测试方法同实施例5。测试电压范围为 $2.5\text{V}\sim 4.2\text{V}$,测试结果见图12。图12中示出了第一周、第三周及第五周充放电曲线。可以看出,首周放电比容量可达 73mAh/g ,首周库仑效率约为 85.7% ,并且具有很好的循环稳定性。

[0112] 实施例12

[0113] 本实施例中采用前述实施例2所述的固相法制备层状含铜氧化物材料。

[0114] 本实施例的具体制备步骤同实施例5,但所用前驱体化合物 Na_2CO_3 (分析纯)、 NiO (分析纯)、 CuO 、 MnO_2 及 Fe_2O_3 的化学计量与实施例5中不同,得到黑色粉末的层状含铜氧化物材料为 $\text{Na}_{0.68}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.06}\text{Fe}_{0.06}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$,其XRD图谱参见图1。

[0115] 将上述制备得到的层状含铜氧化物材料作为电池正极材料的活性物质用于钠离子电池的制备,并进行电化学充放电测试。其制备过程和测试方法同实施例5。测试电压范围为 $2.5\text{V}\sim 4.2\text{V}$,测试结果见图13。图13中示出了第一周、第二周及第三周充放电曲线。可以看出,首周放电比容量可达 83.5mAh/g ,首周库仑效率约为 84.6% ,并且具有很好的循环稳定性。

[0116] 实施例13

[0117] 本实施例中采用前述实施例2所述的固相法制备层状含铜氧化物材料。

[0118] 本实施例的具体制备步骤同实施例5,但所用前驱体化合物 Na_2CO_3 (分析纯)、 NiO (分析纯)、 CuO 、 MnO_2 及 TiO_2 的化学计量与实施例5中不同,得到黑色粉末的层状含铜氧化物材料为 $\text{Na}_{0.68}\text{Ni}_{0.23}\text{Cu}_{0.11}\text{Ti}_{0.16}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ 。

[0119] 图14为 $\text{Na}_{0.68}\text{Ni}_{0.23}\text{Cu}_{0.11}\text{Ti}_{0.16}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ 的扫描电子显微镜 (SEM) 图,从图中可以看出, $\text{Na}_{0.68}\text{Ni}_{0.23}\text{Cu}_{0.11}\text{Ti}_{0.16}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ 的颗粒尺寸分布主要从几微米到十几微米。

[0120] 将上述制备得到的层状含铜氧化物材料作为电池正极材料的活性物质用于钠离子电池的制备,并进行电化学充放电测试。其制备过程和测试方法同实施例5。测试电压范围为 $2.5\text{V}\sim 4.2\text{V}$,测试结果见图15。图15中示出了第一周、第三周及第五周充放电曲线。可以看出,首周放电比容量可达 103.2mAh/g ,首周库仑效率约为 87% ,并且具有很好的循环稳定性。

[0121] 实施例14

[0122] 本实施例中采用前述实施例2所述的固相法制备层状含铜氧化物材料。

[0123] 本实施例的具体制备步骤同实施例5,但所用前驱体化合物 Na_2CO_3 (分析纯)、 NiO (分析纯)、 CuO 、 MnO_2 及 TiO_2 化学计量比与实施例5不同,得到黑色粉末的层状含铜氧化物材料为 $\text{Na}_{0.68}\text{Ni}_{0.28}\text{Cu}_{0.06}\text{Ti}_{0.16}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ 。

[0124] 将上述制备得到的层状含铜氧化物材料作为电池正极材料的活性物质用于钠离子电池的制备,并进行电化学充放电测试。其制备过程和测试方法同实施例5。测试电压范围为 $2.5\text{V}\sim 4.2\text{V}$,测试结果见图16。图16中示出了第一周、第二周及第三周充放电曲线。可以看出,首周放电比容量可达 106.2mAh/g ,首周库仑效率约为 84.9% 。

[0125] 实施例15

[0126] 本实施例中采用前述实施例2所述的固相法制备层状含铜氧化物材料。

[0127] 本实施例的具体制备步骤同实施例5,但所用前驱体化合物 Na_2CO_3 (分析纯)、 NiO (分析纯)、 CuO 、 MnO_2 及 Mn_2O_3 化学计量比与实施例5不同,得到黑色粉末的层状含铜氧化物材料为 $\text{Na}_{0.68}\text{Ni}_{0.23}\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.69}\text{O}_2$ 。

[0128] 将上述制备得到的层状含铜氧化物材料作为电池正极材料的活性物质用于钠离子电池的制备,并进行电化学充放电测试。其制备过程和测试方法同实施例5。测试电压范围为 $2.5\text{V}\sim 4.2\text{V}$,结果见下表1。

[0129] 实施例16

[0130] 本实施例中采用前述实施例2所述的固相法制备层状含铜氧化物材料。

[0131] 本实施例的具体制备步骤同实施例5,但所用前驱体化合物 Na_2CO_3 (分析纯)、 NiO (分析纯)、 CuO 、 MnO_2 及 V_2O_3 化学计量比与实施例5不同,得到黑色粉末的层状含铜氧化物材料为 $\text{Na}_{0.68}\text{Ni}_{0.22}\text{Cu}_{0.08}\text{V}_{0.08}\text{Mn}_{0.62}\text{O}_2$ 。

[0132] 将上述制备得到的层状含铜氧化物材料作为电池正极材料的活性物质用于钠离子电池的制备,并进行电化学充放电测试。其制备过程和测试方法同实施例5。测试电压范围为2.5V~4.2V,结果见下表1。

[0133] 实施例17

[0134] 本实施例中采用前述实施例2所述的固相法制备层状含铜氧化物材料。

[0135] 本实施例的具体制备步骤同实施例5,但所用前驱体化合物 Na_2CO_3 (分析纯)、 NiO (分析纯)、 CuO 、 MnO_2 及 SnO_2 化学计量比与实施例5不同,得到黑色粉末的层状含铜氧化物材料为 $\text{Na}_{0.68}\text{Ni}_{0.24}\text{Cu}_{0.10}\text{Mn}_{0.54}\text{Sn}_{0.12}\text{O}_2$ 。

[0136] 将上述制备得到的层状含铜氧化物材料作为电池正极材料的活性物质用于钠离子电池的制备,并进行电化学充放电测试。其制备过程和测试方法同实施例5。测试电压范围为2.5V~4.2V,结果见下表1。

[0137] 实施例18

[0138] 本实施例中采用前述实施例2所述的固相法制备层状含铜氧化物材料。

[0139] 本实施例的具体制备步骤同实施例5,但所用前驱体化合物 Na_2CO_3 (分析纯)、 NiO (分析纯)、 CuO 、 MnO_2 及 Nb_2O_5 化学计量比与实施例5不同,得到黑色粉末的层状含铜氧化物材料为 $\text{Na}_{0.68}\text{Ni}_{0.26}\text{Cu}_{0.10}\text{Mn}_{0.60}\text{Nb}_{0.04}\text{O}_2$ 。

[0140] 将上述制备得到的层状含铜氧化物材料作为电池正极材料的活性物质用于钠离子电池的制备,并进行电化学充放电测试。其制备过程和测试方法同实施例5。测试电压范围为2.5V~4.2V,结果见下表1。

[0141] 实施例19

[0142] 本实施例中采用前述实施例2所述的固相法制备层状含铜氧化物材料。

[0143] 本实施例的具体制备步骤同实施例5,但所用前驱体化合物 Na_2CO_3 (分析纯)、 NiO (分析纯)、 CuO 及 MnO_2 化学计量比与实施例5不同,得到黑色粉末的层状含铜氧化物材料为 $\text{Na}_{0.72}\text{Ni}_{0.24}\text{Cu}_{0.12}\text{Mn}_{0.64}\text{O}_2$ 。

[0144] 将上述制备得到的层状含铜氧化物材料作为电池正极材料的活性物质用于钠离子电池的制备,并进行电化学充放电测试。其制备过程和测试方法同实施例5。测试电压范围为2.5V~4.2V,结果见下表1。

[0145] 实施例20

[0146] 本实施例中采用前述实施例2所述的固相法制备层状含铜氧化物材料。

[0147] 本实施例的具体制备步骤同实施例5,但所用前驱体化合物 Na_2CO_3 (分析纯)、 NiO (分析纯)、 CuO 、 MnO_2 及 MgO 化学计量比与实施例5不同,得到黑色粉末的层状含铜氧化物材料为 $\text{Na}_{0.70}\text{Ni}_{0.22}\text{Cu}_{0.08}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ 。

[0148] 将上述制备得到的层状含铜氧化物材料作为电池正极材料的活性物质用于钠离子电池的制备,并进行电化学充放电测试。其制备过程和测试方法同实施例5。测试电压范围为2.5V~4.2V,结果见下表1。

[0149]

实施例	电极活性材料	首周充电比容量 (mAh/g)	首周放电比容量 (mAh/g)
15	$\text{Na}_{0.68}\text{Ni}_{0.23}\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.69}\text{O}_2$	112	88
16	$\text{Na}_{0.68}\text{Ni}_{0.22}\text{Cu}_{0.08}\text{V}_{0.08}\text{Mn}_{0.62}\text{O}_2$	103	84
17	$\text{Na}_{0.68}\text{Ni}_{0.24}\text{Cu}_{0.10}\text{Mn}_{0.54}\text{Sn}_{0.12}\text{O}_2$	110	87
18	$\text{Na}_{0.68}\text{Ni}_{0.26}\text{Cu}_{0.10}\text{Mn}_{0.60}\text{Nb}_{0.04}\text{O}_2$	105	81
19	$\text{Na}_{0.72}\text{Ni}_{0.24}\text{Cu}_{0.12}\text{Mn}_{0.64}\text{O}_2$	118	94
20	$\text{Na}_{0.70}\text{Ni}_{0.22}\text{Cu}_{0.08}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$	114	91

[0150] 表1

[0151] 虽然上述实施例5-20以应用本发明实施例2提供的方法来说明制备层状含铜氧化物材料的具体过程,以及将其应用于二次电池的方法和电池特性,但并不限定上述实施例5-20只能应用本发明实施例2提供的固相法来进行材料制备,本领域技术人员容易想到,还可采用本发明实施例3提供的喷雾干燥法或实施例4提供的溶胶-凝胶法来制备获得上述实施例5-20的层状含铜氧化物材料。

[0152] 本发明上述实施例中提供的层状含铜氧化物材料制备简单,原料资源丰富,成本低廉,是无污染的绿色材料,可以作为钠离子二次电池的正极活性材料应用于钠离子二次电池中,这样制备获得的钠离子二次电池,具有较高的工作电压和首周库仑效率、空气中稳定、循环稳定、安全性能好,可以应用于太阳能发电、风力发电、智能电网调峰、分布电站、后备电源或通信基站的大规模储能设备。

[0153] 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。

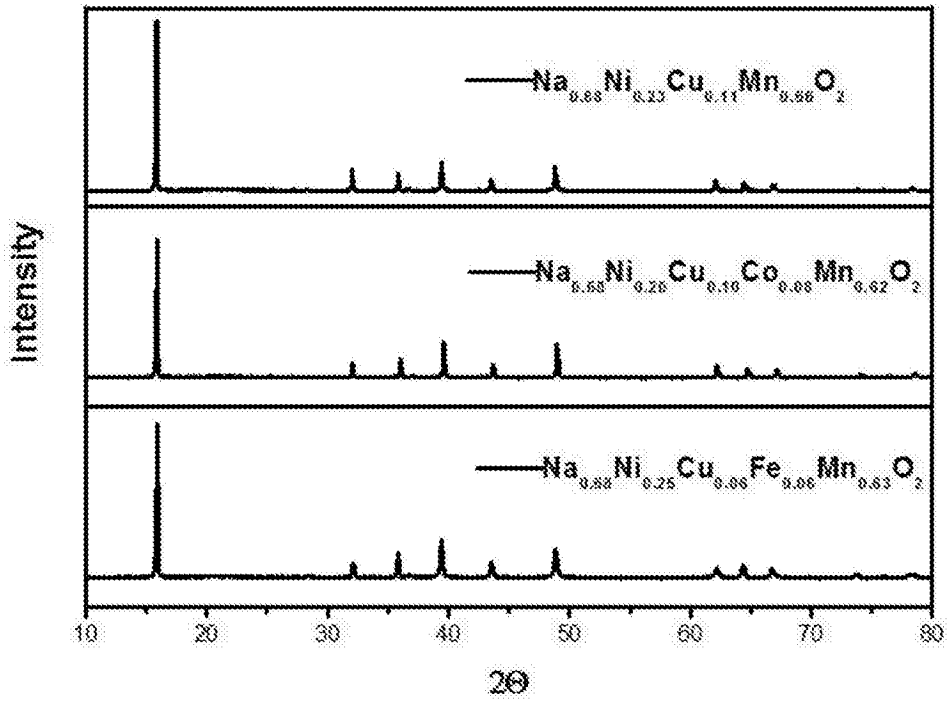


图1

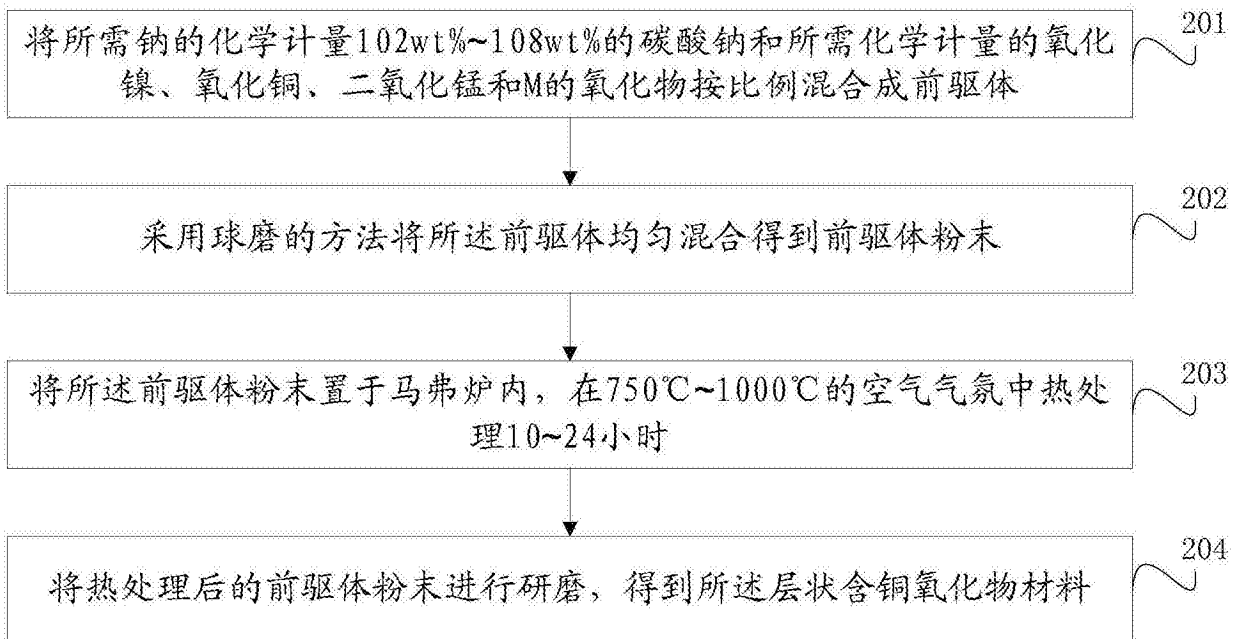


图2

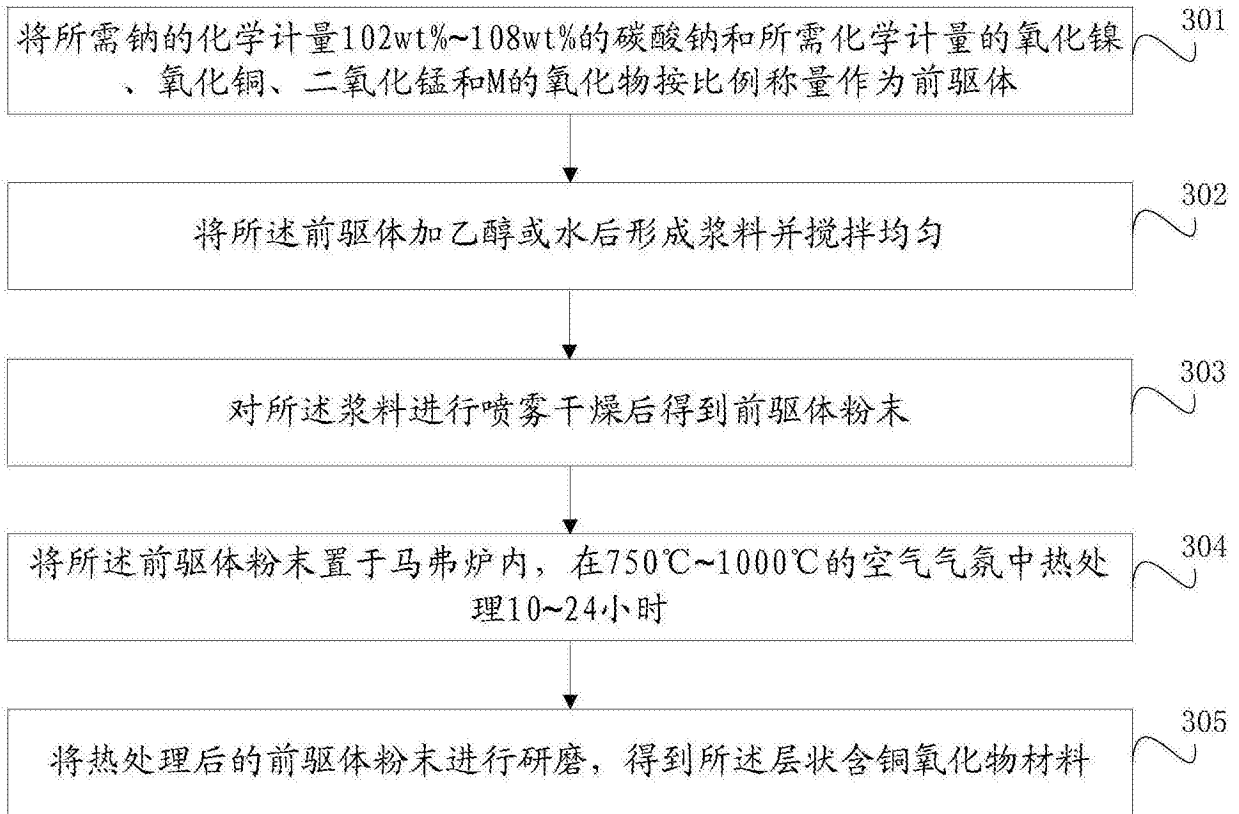


图3

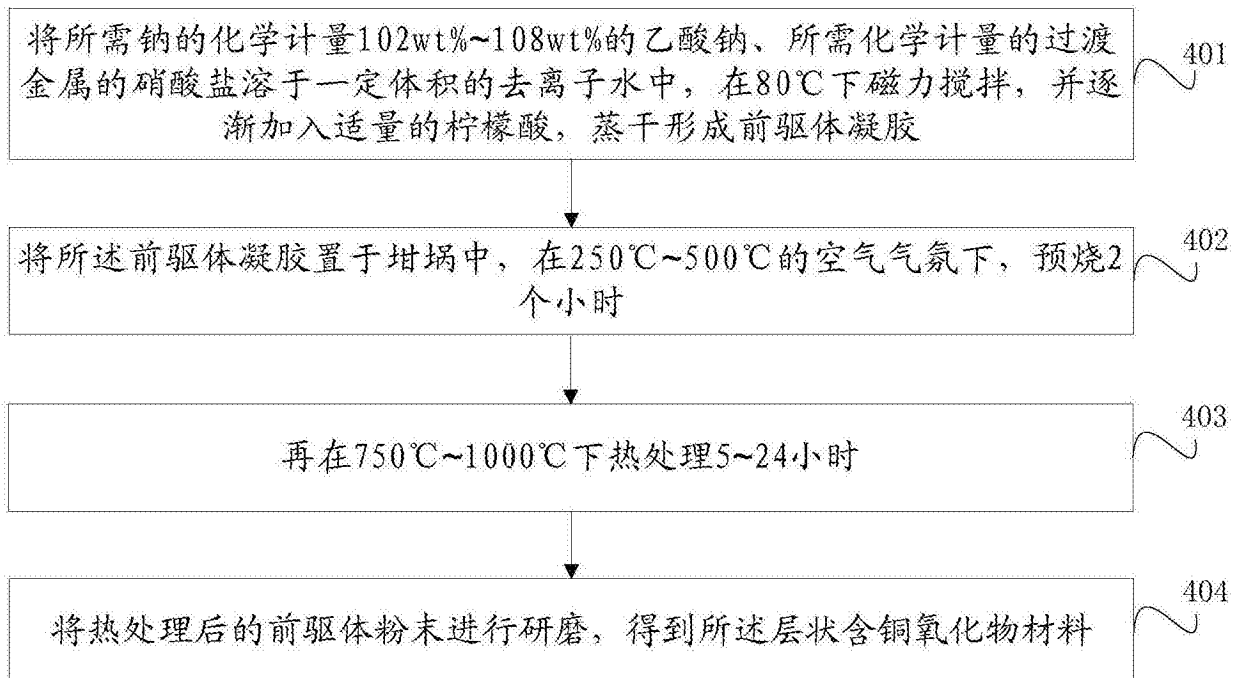


图4

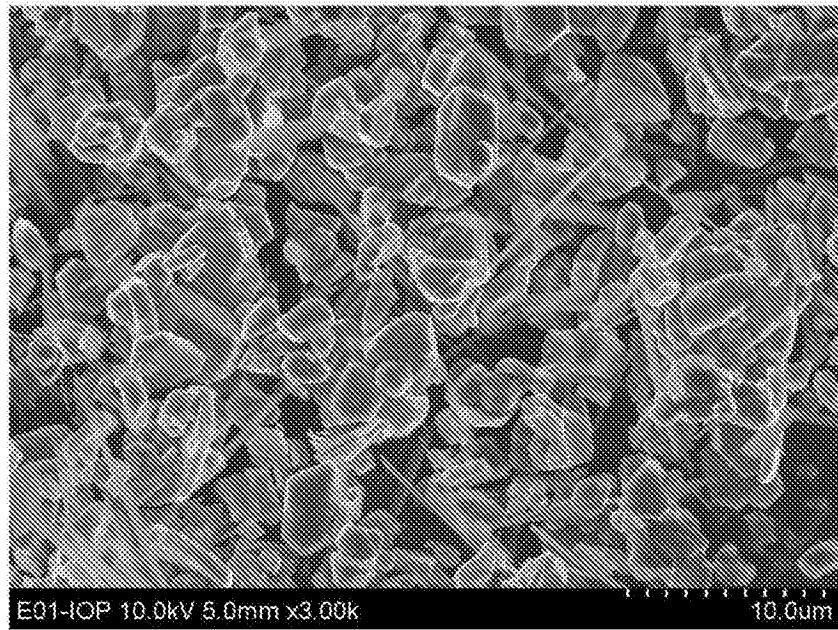


图5

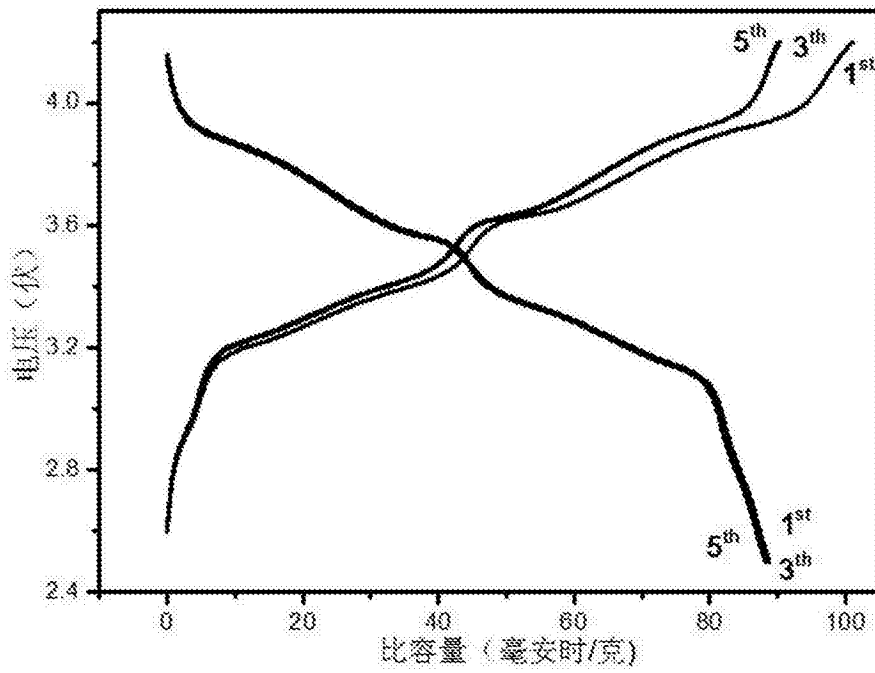


图6

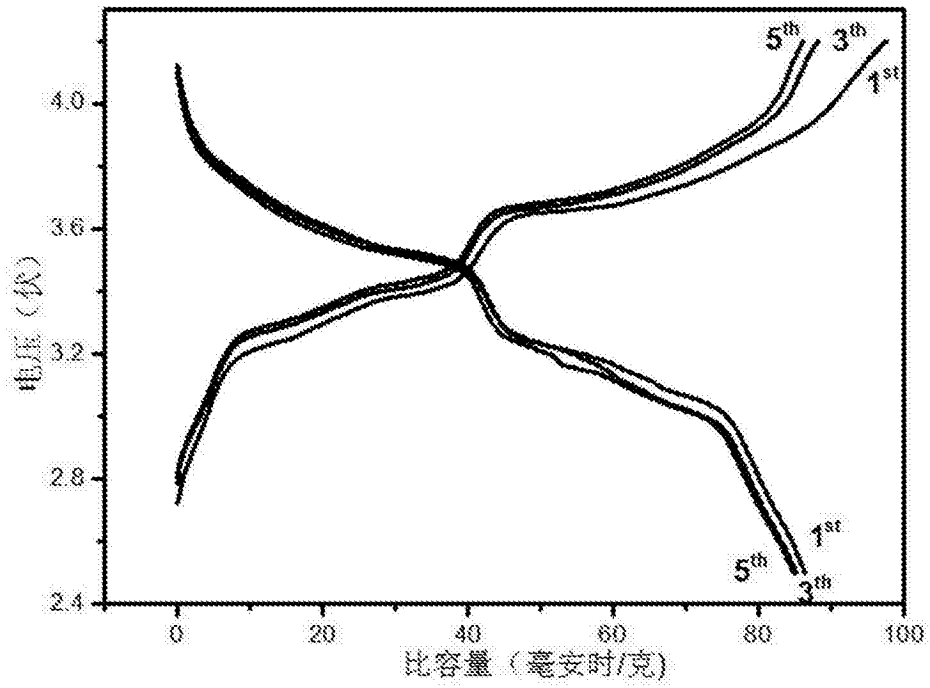


图7

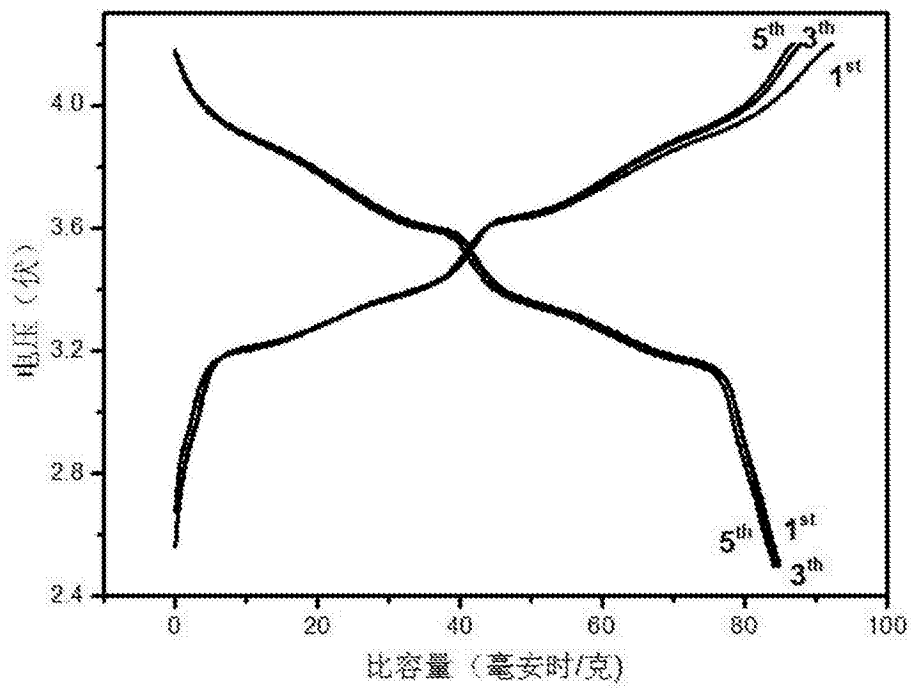


图8

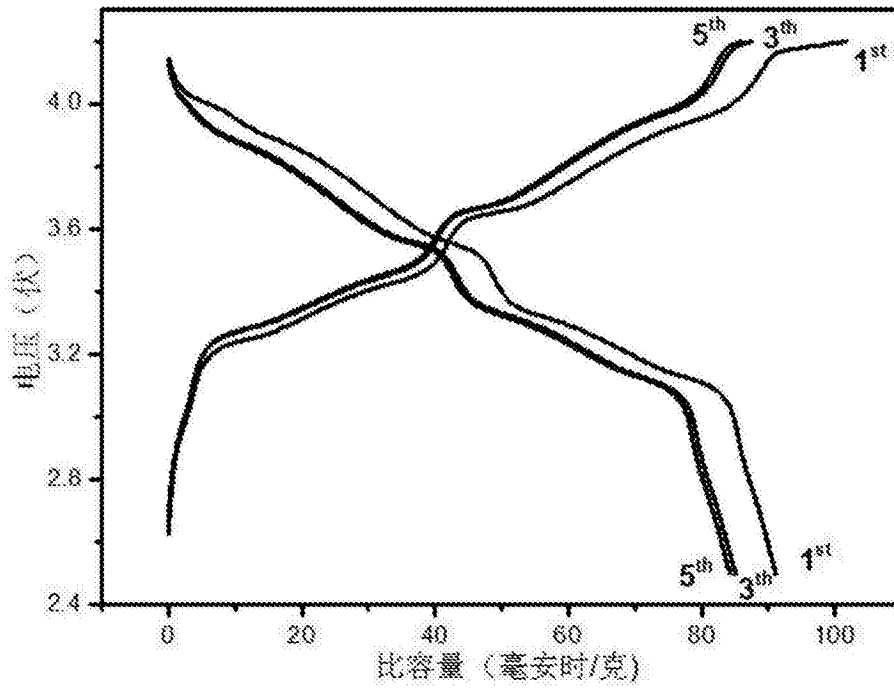


图9

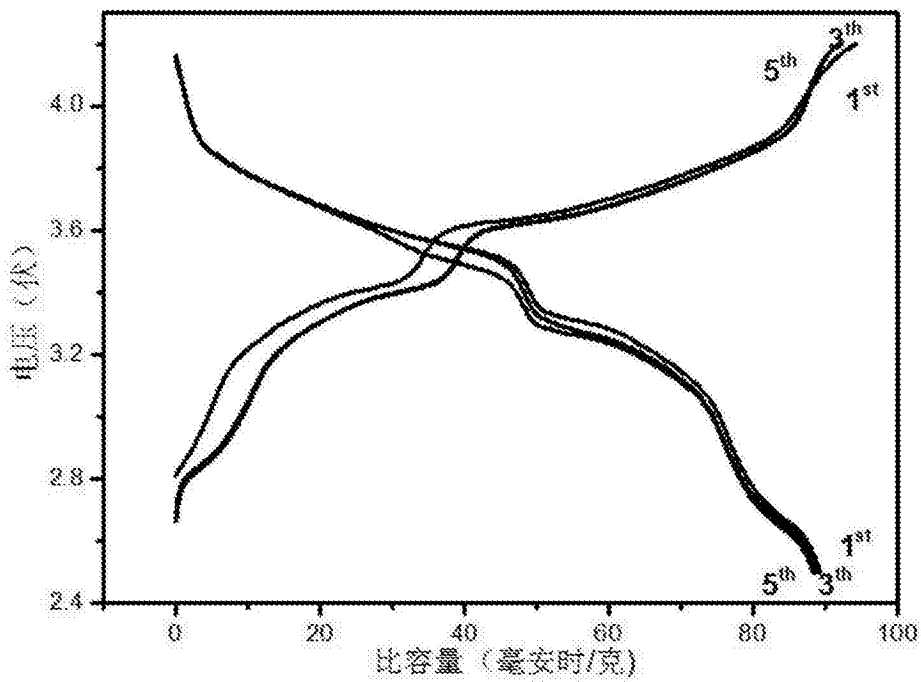


图10

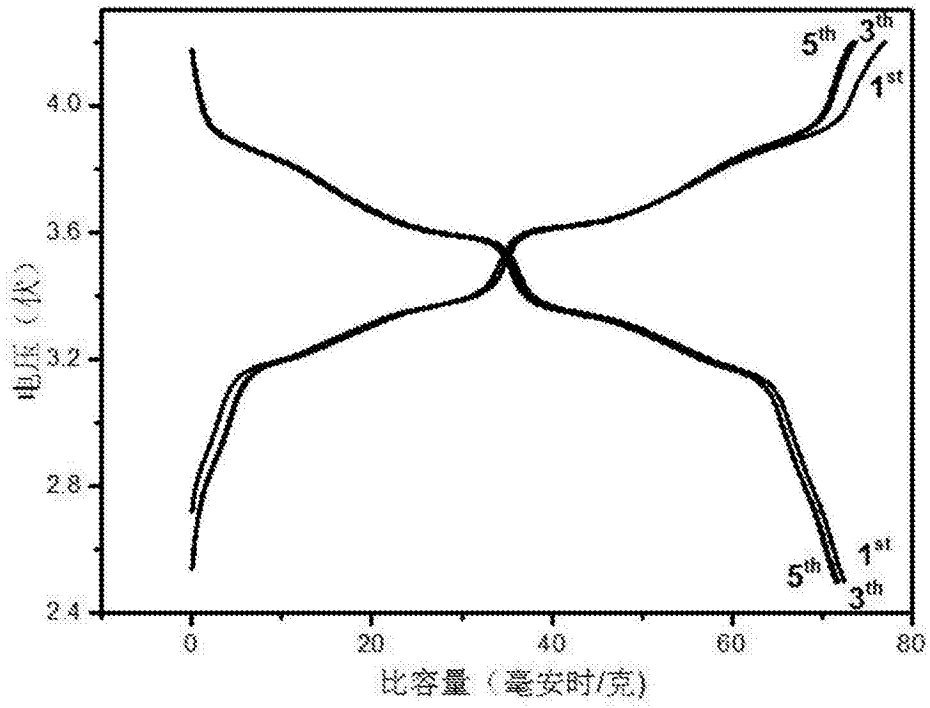


图11

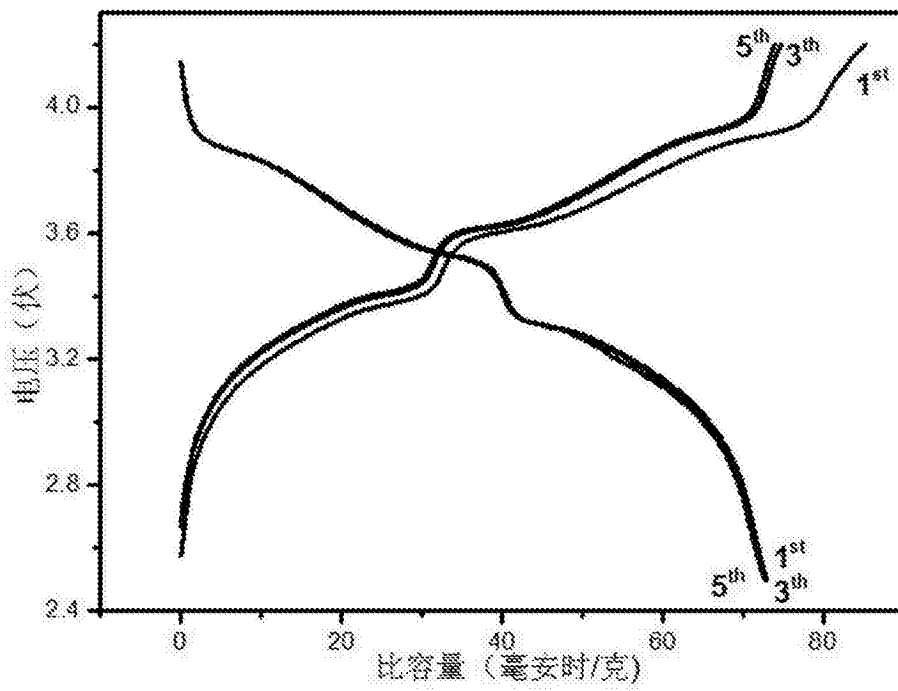


图12

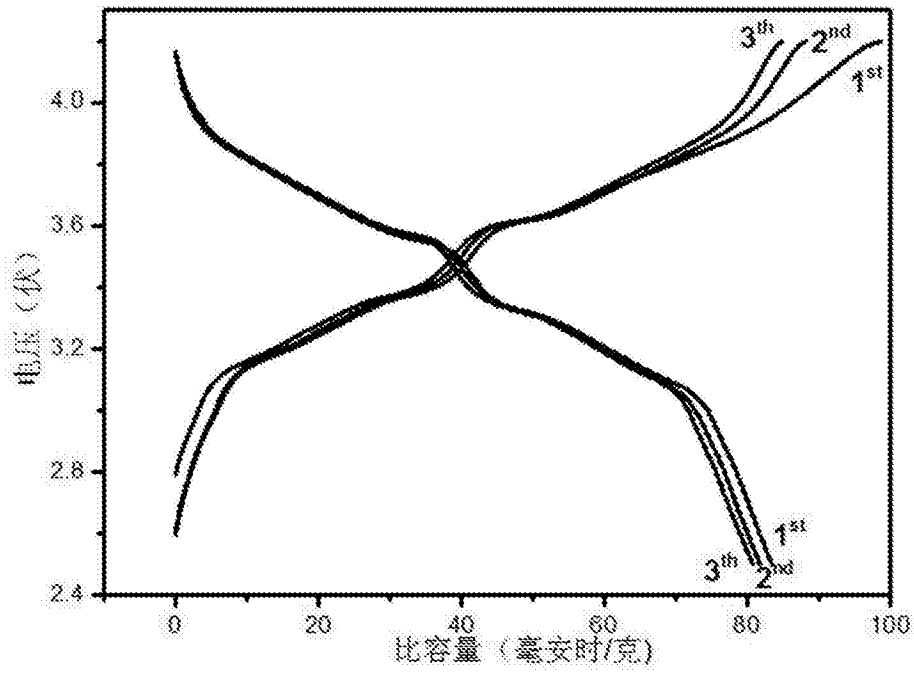


图13

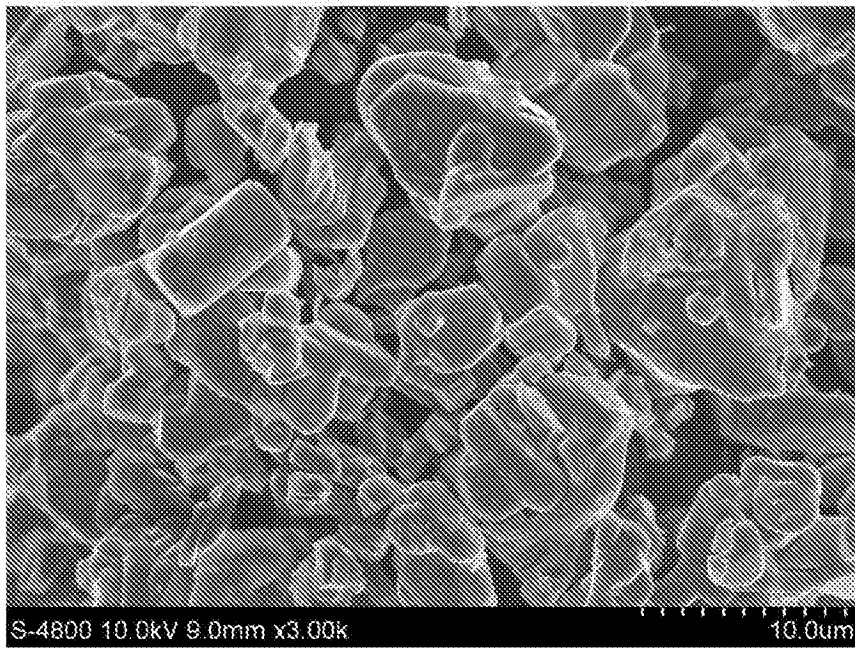


图14

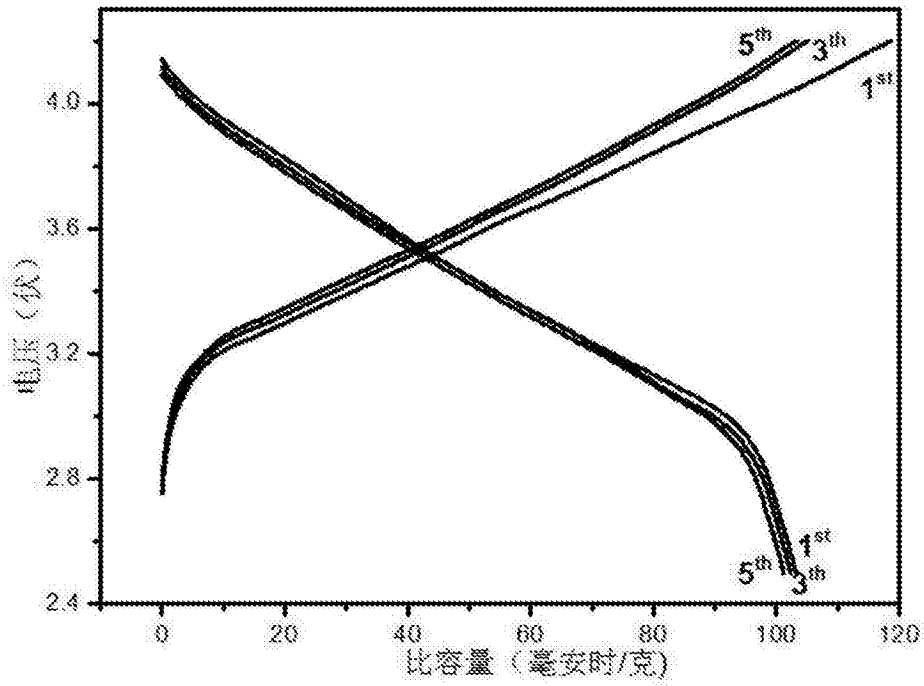


图15

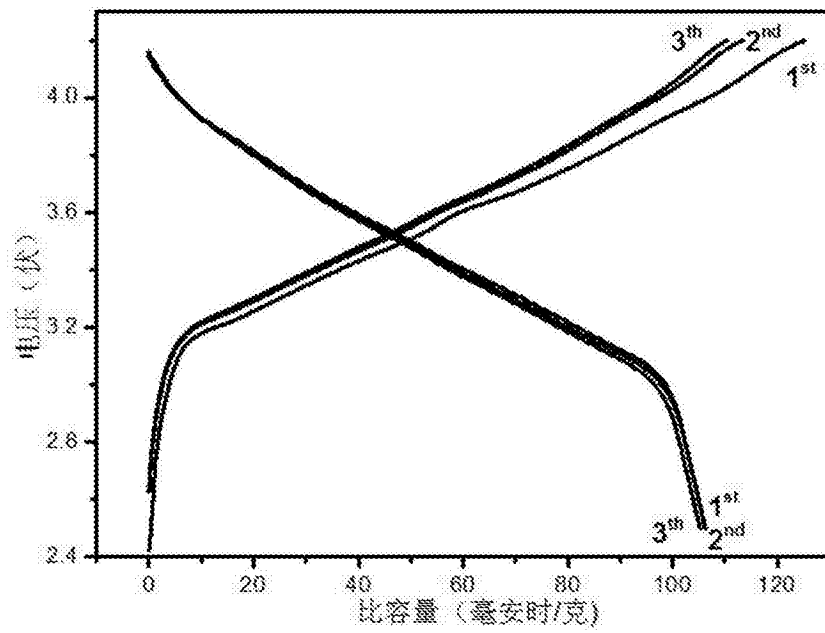


图16