



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111403735 A

(43)申请公布日 2020.07.10

(21)申请号 202010142095.6

H01M 10/054(2010.01)

(22)申请日 2020.03.04

(71)申请人 溧阳中科海钠科技有限责任公司  
地址 213300 江苏省常州市溧阳市昆仑街  
道创智路35号

申请人 北京中科海钠科技有限责任公司

(72)发明人 孟婧珂 戚兴国 鞠学成 任瑜  
唐堃

(74)专利代理机构 北京和信华成知识产权代理  
事务所(普通合伙) 11390

代理人 胡剑辉

(51)Int.Cl.

H01M 4/62(2006.01)

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

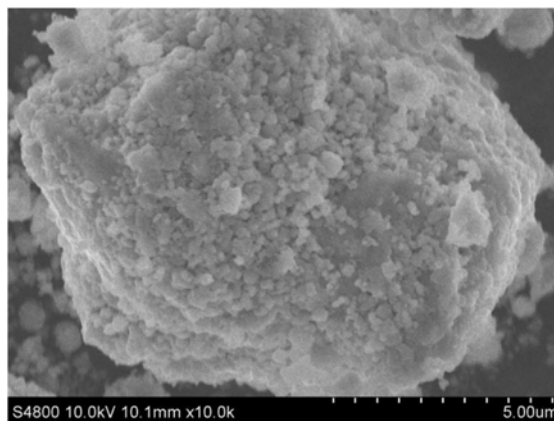
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

钠离子二次电池正极材料及其制备方法及应用

(57)摘要

本发明钠离子二次电池正极材料及其制备方法及应用,涉及钠离子电池技术领域,其中钠离子二次电池正极材料包括钠离子电池正极材料颗粒,以及普鲁士蓝类似物纳米颗粒,所述的钠离子电池正极材料颗粒的直径大于普鲁士蓝类似物纳米颗粒的直径,在钠离子电池正极材料颗粒外表面包覆有普鲁士蓝类似物纳米颗粒层。本发明通过将不同尺寸的正极材料共混,然后通过机械球磨的方法使较小颗粒的材料包覆在较大颗粒表面,该制备工艺简单实用,所获得的钠离子二次电池正极材料能有效提高电池的循环稳定性能,减少电解质与正极材料的接触,提高容量保持率。



1. 钠离子二次电池正极材料,其特征在于:包括钠离子电池正极材料颗粒,以及普鲁士蓝类似物纳米颗粒,所述的钠离子电池正极材料颗粒的直径大于普鲁士蓝类似物纳米颗粒的直径,在钠离子电池正极材料颗粒外表面包覆有普鲁士蓝类似物纳米颗粒层。

2. 如权利要求1所述的钠离子二次电池正极材料,其特征在于:所述的钠离子电池正极材料颗粒由O3相的正极材料构成,所述O3相正极材料的结构通式为: $\text{Na}_x\text{MO}_y$ 。

3. 如权利要求2所述的钠离子二次电池正极材料,其特征在于:所述O3相正极材料的结构通式 $\text{Na}_x\text{MO}_y$ 中,M为Li,Ni,Mg,Cu,Mn,Zn,Co,Ca,Ba,Sr,Al,B,Cr,Zr,Ti,Sn,V,Mo,Ru,Nb,Sb,Nb中的一种或多种元素; $x,y$ 满足电荷平衡,且 $0.5 < x < 1.5$ ;  $y \geq 2$ 。

4. 如权利要求1所述的钠离子二次电池正极材料,其特征在于:所述的钠离子电池正极材料颗粒由O3相的正极材料构成,所述O3相正极材料的结构通式为: $\text{Na}_x\text{Cu}_y\text{Fe}_z\text{Mn}_i\text{M}_{1-y-z-i}\text{O}_2$ ;其中,M为Li,Ni,Mg,Al,Cr,Ti,Mo,Nb,V中的一种或多种元素组合; $0.5 < x \leq 1$ ;各元素最终满足电荷平衡。

5. 如权利要求1所述的钠离子二次电池正极材料,其特征在于:所述的纳米颗粒直径为1-500nm。

6. 如权利要求1~5任一所述的钠离子二次电池正极材料,其特征在于:所述普鲁士蓝类似物为 $\text{Na}_m\text{M}_a[\text{M}_b(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 纳米颗粒,或普鲁士蓝类似物与碳或其它导电材料的复合物,其中, $\text{M}_a$ 和 $\text{M}_b$ 分别为Fe,Co,Ni,Cu和Mn中的一种。

7. 如权利要求6所述的钠离子二次电池正极材料的制备方法,其特征在于:称取O3相正极材料与普鲁士蓝类似物放置于球磨罐中,其质量比为1:0.001-0.02,球料质量比为1:20,并在转速为400-1100r/min条件下球磨6-24h。

8. 如权利要求7所述的钠离子二次电池正极材料的制备方法,其特征在于:所述的O3相正极材料与普鲁士蓝类似物的质量比为1:0.007;料球质量比为1:20;转速为650r/min;球磨时间为8h。

9. 如权利要求1-5、7、8任一所述的钠离子二次电池正极材料的应用,其特征在于:所述钠离子二次电池正极材料用于电动工具、或电动车、或太阳能发电、或风力发电、或智能电网调峰、或分布电站、或后备电源、或通信基站的储能设备。

## 钠离子二次电池正极材料及其制备方法及应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于钠离子电池技术领域,具体涉及钠离子二次电池正极材料及其制备方法及应用。

### 背景技术

[0002] 钠离子电池中钠与锂具有相似的物理化学性能,并且钠元素分布广泛,在地壳中的含量为锂元素的350倍,故被认为是极有潜力代替锂离子电池的二次储能体系。正极材料作为钠离子电池的重要组成部分,对其电化学性能起着至关重要的作用。其中,层状过渡金属氧化物正极材料在钠离子电池中表现出高的能量密度,结构简单,容易制备,被认为是一种极具潜力的正极材料。然而,一般具有较高能量密度层状结构过渡金属氧化物,在充放电过程中易发生结构相变,使其具有较低的可逆容量及较差的循环寿命(J.Mater.Chem.A, 2017,5, 23671-23680)。常见的改善手段主要有体相掺杂(Energy Environ.Sci.,2014,7:1387-1391,J.Electrochem.Soc.,2015,162:A8-A14等)、正极材料表面包覆(J.Mater.Chem.,2010,20,7606-7612,Chem.Mater.,2007,19,5748-5757等,如CN 109638273 A, CN 109524649 A)。

[0003] 正极材料包覆物主要有氧化物、钠快离子导体及锂离子导体等,上述包覆方法存在着如下缺点:

[0004] 1、氧化物包覆:使用的氧化物为电化学惰性,在充放电过程中没有贡献容量,降低电池的能量密度;

[0005] 2、钠快离子导体包覆:正极材料与包覆材料混合后需要二烧,操作复杂;如CN 106684369 B;

[0006] 3、锂离子导体包覆改性钠离子电池正极材料:采用湿法包覆,并不适用于一些正极材料(对水及氧敏感性材料),如CN 109449395 A。

[0007] 另外,在钠离子电池正极材料中,03相的正极材料虽具有较高的理论比容量,但是其表面活性高且结构不稳定,故循环稳定性能差。

### 发明内容

[0008] 为克服现有技术的不足,本发明公开了一种操作简单、能够增强电池的能量密度、适用性高、且具有较高的循环稳定性和容量保持率的钠离子二次电池正极材料,并公开了其制备方法及应用。

[0009] 为实现上述目的,本发明的技术方案是:

[0010] 钠离子二次电池正极材料,包括钠离子电池正极材料颗粒,以及普鲁士蓝类似物纳米颗粒,所述的钠离子电池正极材料颗粒的直径大于普鲁士蓝类似物纳米颗粒的直径,在钠离子电池正极材料颗粒外表面包覆有普鲁士蓝类似物纳米颗粒层。

[0011] 优选的,所述的钠离子电池正极材料颗粒由03相的正极材料构成,所述03相正极材料的结构通式为: $\text{Na}_x\text{MO}_y$ 。

[0012] 优选的,所述O3相正极材料的结构通式 $\text{Na}_x\text{MO}_y$ 中,M为Li,Ni,Mg,Cu,Mn,Zn,Co,Ca,Ba,Sr,Al,B,Cr,Zr,Ti,Sn,V,Mo,Ru,Nb,Sb,Nb中的一种或多种元素; $x,y$ 满足电荷平衡,且 $0.5 < x < 1.5; y \geq 2$ 。

[0013] 优选的,所述的钠离子电池正极材料颗粒由O3相的正极材料构成,所述O3相正极材料的结构通式为: $\text{Na}_x\text{Cu}_y\text{Fe}_z\text{Mn}_i\text{M}_{1-y-z-i}\text{O}_2$ ;其中,M为Li,Ni,Mg,Al,Cr,Ti,Mo,Nb,V中的一种或多种元素组合; $0.5 < x \leq 1$ ;各元素最终满足电荷平衡。

[0014] 优选的,所述的纳米颗粒直径为1-500nm。

[0015] 进一步的,所述普鲁士蓝类似物为 $\text{Na}_m\text{M}_a[\text{M}_b(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 纳米颗粒,或普鲁士蓝类似物与碳或其它导电材料的复合物,其中, $\text{M}_a$ 和 $\text{M}_b$ 分别为Fe,Co,Ni,Cu和Mn中的一种。

[0016] 所述的钠离子二次电池正极材料的制备方法,称取O3相正极材料与普鲁士蓝类似物放置于球磨罐中,其质量比为1:0.001-0.02,球料质量比为1:20,并在转速为400-1100r/min条件下球磨6-24h。

[0017] 进一步的,所述的O3相正极材料与普鲁士蓝类似物的质量比为1:0.007;料球质量比为1:20;转速为650r/min;球磨时间为8h。

[0018] 所述钠离子二次电池正极材料用于电动工具、或电动车、或太阳能发电、或风力发电、或智能电网调峰、或分布电站、或后备电源、或通信基站的储能设备。

[0019] 本发明钠离子二次电池正极材料及其制备方法及其应用的有益效果为:

[0020] 1、本发明的普鲁士蓝类似物纳米颗粒均匀地包覆于钠离子电池正极材料颗粒表面,减少了电解质与正极材料的接触面积,从而减少电极材料之间的副反应;

[0021] 2、本发明所采用的的普鲁士蓝类似物纳米颗粒层自身可提供容量并且结构稳定,可以维持正极材料的结构稳定性,从而提高电池的循环稳定性能;

[0022] 3、本发明通过将不同尺寸的正极材料(即钠离子电池正极材料与普鲁士蓝类似物)共混,然后通过机械球磨的方法使较小颗粒的材料包覆在较大颗粒表面,从而实现上述两种优点,该方法工艺简单实用,不需要二次烧结。

## 附图说明

[0023] 图1、 $\text{NaNi}_{0.34}\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$  (NFM) 的SEM图);

[0024] 图2、NFM@0.007PB的SEM图;

[0025] 图3、样品的XRD图;

[0026] 图4、NFM的循环性能图;

[0027] 图5:NFM@0.007PB的循环性能图;

## 具体实施方式

[0028] 以下所述,仅为本发明的较佳实施例而已,并非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作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

[0029] 实施例1:在惰性气氛下称取一定量的 $\text{NaNi}_{0.34}\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$  (NFM) 与 $\text{Na}_{1.63}\text{Fe}_{1.89}(\text{CN})_6$  (PB) 放置于不锈钢球磨罐中,质量比为1:0.001,料球质量比为1:20,在转速为550r/min条件下球磨20h,即得NFM • 0.001PB混合物。

[0030] 实施例2:在惰性气氛下称取一定量的 $\text{NaNi}_{0.34}\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$  (NFM) 与 $\text{Na}_{1.63}\text{Fe}_{1.89}(\text{CN})_6$  (PB) 放置于不锈钢球磨罐中,质量比为1:0.003,料球质量比为1:20,在转速为1000r/min条件下球磨6h,即得NFM·0.003PB混合物。

[0031] 实施例3:在惰性气氛下称取一定量的 $\text{NaNi}_{0.34}\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$  (NFM) 与 $\text{Na}_{1.63}\text{Fe}_{1.89}(\text{CN})_6$  (PB) 放置于不锈钢球磨罐中,质量比为1:0.007,料球质量比为1:20,在转速为650r/min条件下球磨8h,即得NFM·0.007PB混合物。

[0032] 实施例4:在惰性气氛下称取一定量的 $\text{NaNi}_{0.34}\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$  (NFM) 与 $\text{Na}_{1.63}\text{Fe}_{1.89}(\text{CN})_6$  (PB) 放置于不锈钢球磨罐中,质量比为1:0.01,料球质量比为1:20,在转速为1100r/min条件下球磨8h,即得NFM·0.01PB混合物。

[0033] 实施例5:在惰性气氛下称取一定量的 $\text{Na}_{0.9}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.30}\text{Mn}_{0.48}\text{O}_2$  (CFM) 与 $\text{Na}_{1.63}\text{Fe}_{1.89}(\text{CN})_6$  (PB) 放置于不锈钢球磨罐中,质量比为1:0.02,料球质量比为1:20,在转速为900r/min条件下球磨10h,即得CFM·0.008PB混合物。

[0034] 实施例6:在惰性气氛下称取一定量的 $\text{Na}_{0.9}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.30}\text{Mn}_{0.48}\text{O}_2$  (CFM) 与 $\text{Na}_{1.63}\text{Fe}_{1.89}(\text{CN})_6$  (PB) 放置于不锈钢球磨罐中,质量比为1:0.007,料球质量比为1:20,在转速为650r/min条件下球磨8h,即得CFM·0.007PB混合物。

[0035] 实施例7:在惰性气氛下称取一定量的 $\text{NaNi}_{0.24}\text{Cu}_{0.11}\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$  (NCFM) 与 $\text{Na}_{1.63}\text{Fe}_{1.89}(\text{CN})_6$  (PB) 放置于不锈钢球磨罐中,质量比为1:0.007,料球质量比为1:20,在转速为400r/min 条件下球磨24h,即得NCFM·0.008PB混合物。

[0036] 对比例1:通过高温固相法合成NFM,制备电极,并测其电化学性能。其中高温固相法合成NFM为现有技术,可参见CN 104795552 A。

[0037] 对比例2:通过高温固相法合成CFM,制备电极,并测其电化学性能。其中高温固相法合成NFM为现有技术,可参见CN 104795552 A。

[0038] 对比例3:通过高温固相法合成NCFM,制备电极,并测其电化学性能。其中高温固相法合成NFM为现有技术,可参见CN 104795552 A。

[0039] 相关数据分析:

[0040] 表1 实施例和对比例的详细电化学数据

[0041]

实施例编号	正极材料	容量保持率/%
实施例1	NFM@0.001PB	79.1
实施例2	NFM@0.003PB	82.1
实施例3	NFM@0.007PB	87.5
实施例4	NFM@0.01PB	82.8
实施例5	NFM@0.02PB	81.6
实施例6	CFM@0.007PB	87.1
实施例7	NCFM@0.007PB	88.2
对比例1	NFM	71.5
对比例2	CFM	73.2
对比例3	NCFM	74.3

[0042] 通过上表可以看出,本发明各项实施例的电化学指标明显优于对比例的电化学数据,即本发明的钠离子二次电池正极材料具有较高的容量保持率,从而证明了将普鲁士蓝

类似物纳米颗粒均匀地包覆于钠离子电池正极材料颗粒外表面,可有效减少电解质与正极材料的接触面积,从而减少电极材料之间的副反应;同时,由于普鲁士蓝类似物纳米颗粒层自身可提供容量并且结构稳定,因此,可以维持正极材料的结构稳定性,从而提高电池的循环稳定性能。实施例6的反应条件和参数比例最优,实施例3的参数比例最优。

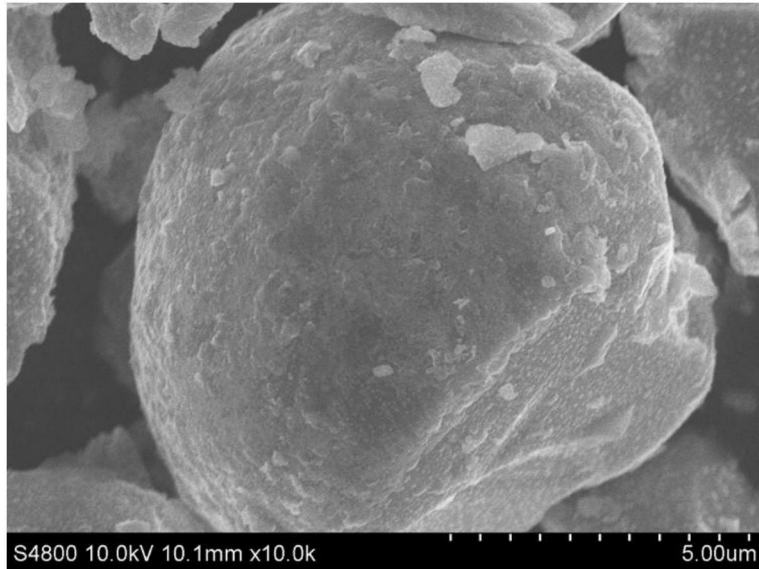


图1

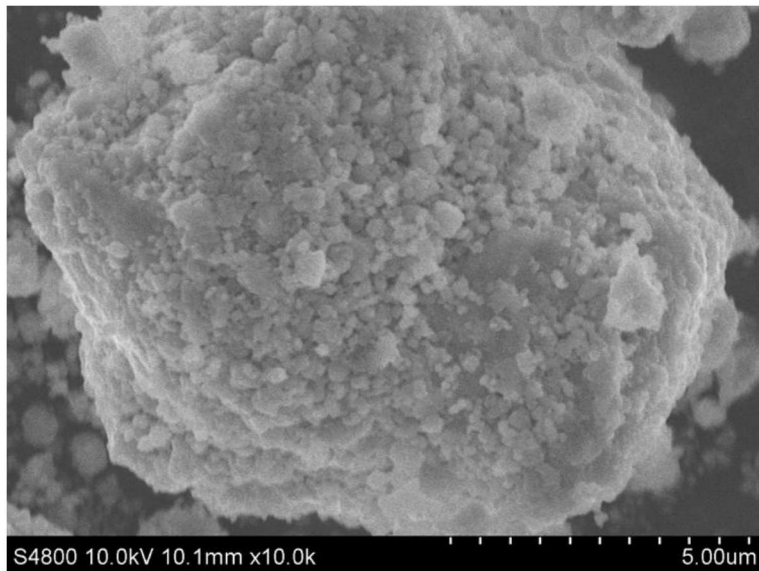


图2

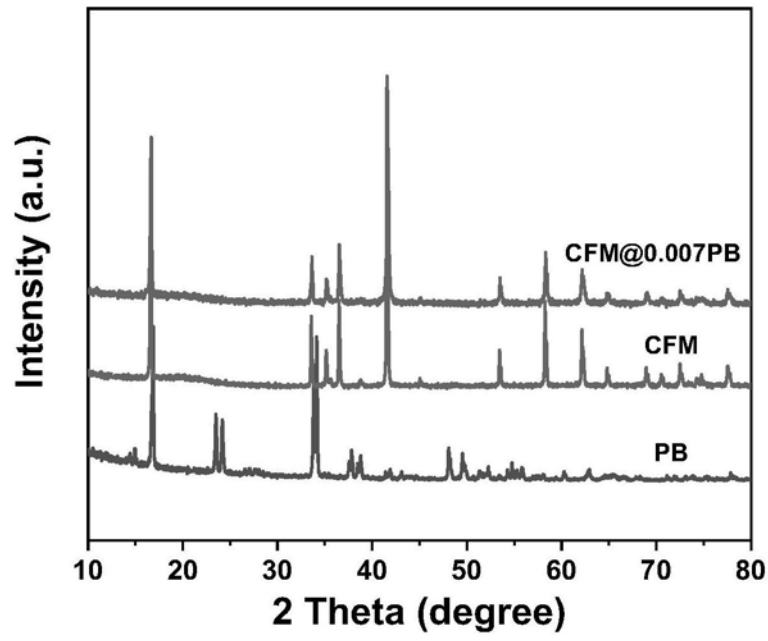


图3

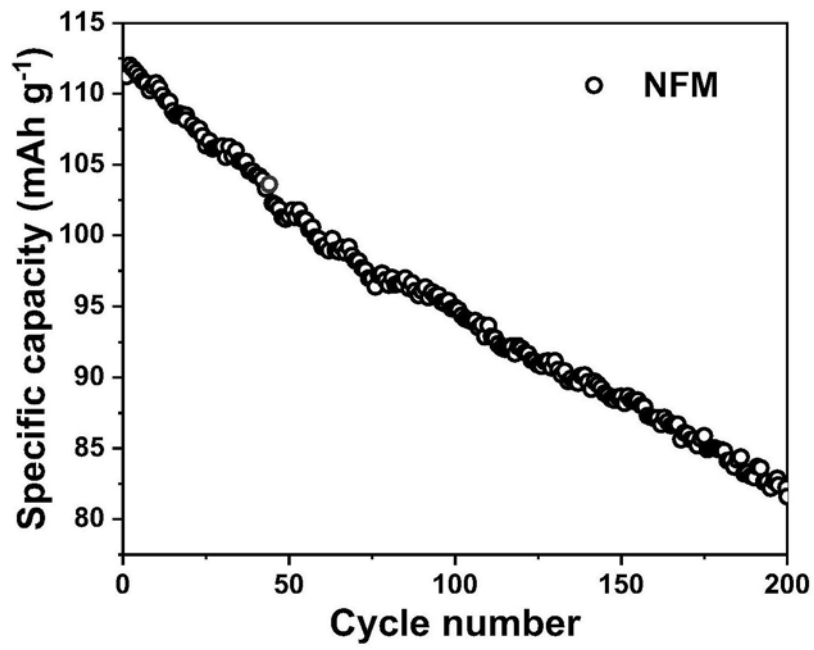


图4



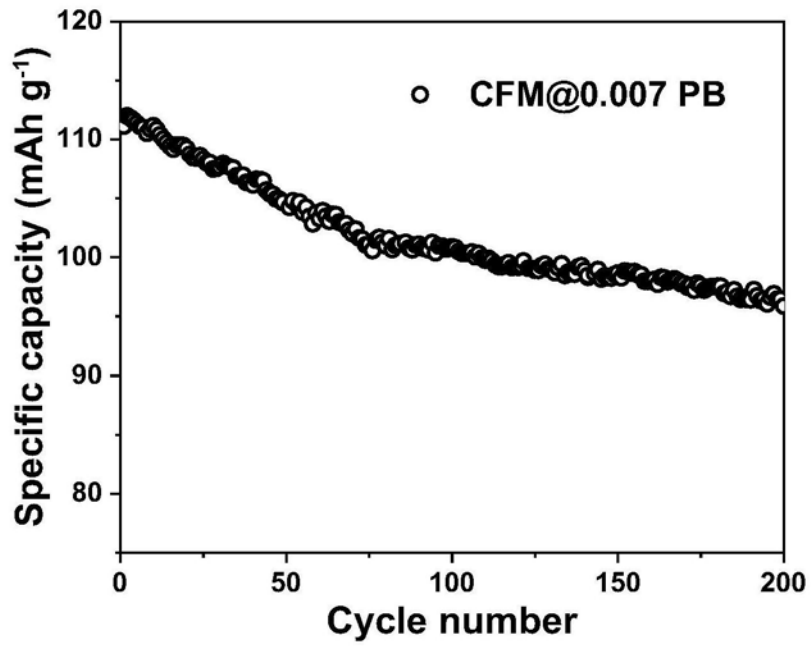


图5