



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104617288 B

(45)授权公告日 2017.05.31

(21)申请号 201510030075.9

H01M 4/505(2010.01)

(22)申请日 2015.01.21

审查员 何姣

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104617288 A

(43)申请公布日 2015.05.13

(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 陈立泉

(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)

H01M 4/1391(2010.01)

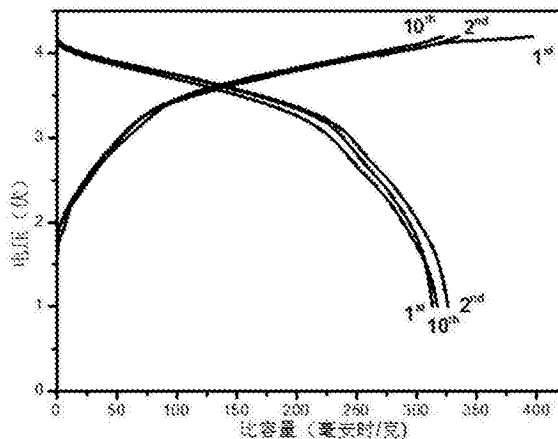
权利要求书2页 说明书9页 附图4页

(54)发明名称

一种铜基富钠层状氧化物材料及其制备方法和用途

(57)摘要

本发明公开了一种铜基富钠层状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_{0.76+a}Cu_bFe_cMn_dMeO_{2+δ};其空间群为P63/mmc;M具体为Li⁺,Ni²⁺,Mg²⁺,Mn²⁺,Zn²⁺,Co²⁺,Ca²⁺,Ba²⁺,Sr²⁺,Al³⁺,B³⁺,Cr³⁺,Co³⁺,V³⁺,Zr⁴⁺,Ti⁴⁺,Sn⁴⁺,V⁴⁺,Mo⁴⁺,Mo⁵⁺,Ru⁴⁺,Nb⁵⁺,Si⁴⁺,Sb⁵⁺,Nb⁵⁺,Mo⁶⁺,Te⁶⁺中的一种或多种;a,b,c,d,e,δ,x和m满足电荷平衡:(0.76+a)+2b+3c+xd+me=2(2+δ),并且满足b+c+d+e=1和3<x≤4。



1. 一种铜基富钠层状氧化物材料,其特征在于,所述铜基富钠层状氧化物材料的化学通式为: $\text{Na}_{0.76+a}\text{Cu}_b\text{Fe}_c\text{Mn}_d\text{MeO}_{2+\delta}$;

其中,Cu、Fe、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;Cu、Fe、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,构成空间群为P63/mmc的层状氧化物;所述M具体为 Li^+ , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , B^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , V^{3+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} , V^{4+} , Mo^{4+} , Mo^{5+} , Ru^{4+} , Nb^{5+} , Si^{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;Mn的化合价态为x,具体为+4价或者+4价与+3价的混合价态;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 ,x和m之间的关系满足电荷平衡: $(0.76+a)+2b+3c+xd+me=2(2+\delta)$,并且满足 $b+c+d+e=1$;其中, $-0.1 < a \leq 0.14$; $0 < b \leq 0.25$; $0 < c \leq 0.33$; $0 < d \leq 0.7$; $0 \leq e \leq 0.1$; $-0.02 < \delta < 0.02$; $3 < x \leq 4$ 。

2. 根据权利要求1所述的铜基富钠层状氧化物材料,其特征在于,所述铜基富钠层状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所述的铜基富钠层状氧化物材料的制备方法,其特征在于,所述方法为固相法,包括:

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铜、三氧化二铁、三氧化二锰和M的氧化物按比例混合成前驱体;所述M具体为 Li^+ , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , B^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , V^{3+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} , V^{4+} , Mo^{4+} , Mo^{5+} , Ru^{4+} , Nb^{5+} , Si^{4+} , Sb^{5+} , Nb^{5+} , Mo^{6+} , Te^{6+} 中的一种或多种;

采用球磨的方法将所述前驱体均匀混合得到前驱体粉末;

将所述前驱体粉末置于马弗炉内,在 800°C ~ 1000°C 的空气气氛中热处理10~24小时;

将热处理后的前驱体粉末进行研磨,得到所述铜基富钠层状氧化物材料。

4. 一种如上述权利要求1所述的铜基富钠层状氧化物材料的制备方法,其特征在于,所述方法为喷雾干燥法,包括:

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铜、三氧化二铁、三氧化二锰和M的氧化物按比例混合成前驱体;所述M具体为 Li^+ , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , B^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , V^{3+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} , V^{4+} , Mo^{4+} , Mo^{5+} , Ru^{4+} , Nb^{5+} , Si^{4+} , Sb^{5+} , Nb^{5+} , Mo^{6+} , Te^{6+} 中的一种或多种;

将所述前驱体加乙醇或水后形成浆料并搅拌均匀;

对所述浆料进行喷雾干燥后得到前驱体粉末;

将所述前驱体粉末置于马弗炉内,在 800°C ~ 1000°C 的空气气氛中热处理10~24小时;

将热处理后的前驱体粉末进行研磨,得到所述铜基富钠层状氧化物材料。

5. 一种如上述权利要求1所述的铜基富钠层状氧化物材料的制备方法,其特征在于,所述方法为溶胶-凝胶法,包括:

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°C 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 Li^+ , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , B^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , V^{3+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} , V^{4+} , Mo^{4+} , Mo^{5+} , Ru^{4+} , Nb^{5+} , Si^{4+} , Sb^{5+} , Nb^{5+} , Mo^{6+} , Te^{6+} 中的一

种或多种；

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；

再在800℃～1000℃下热处理5～24小时；

将热处理后的前驱体粉末进行研磨，得到所述铜基富钠层状氧化物材料。

6. 根据权利要求5所述的方法，其特征在于，所述过渡金属包括：Cu、Fe和Mn。

7. 一种如上述权利要求3-6任一权项所述的方法制备的铜基富钠层状氧化物材料的用途，其特征在于，所述铜基富钠层状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。

8. 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所述的铜基富钠层状氧化物材料。

9. 一种包括上述权利要求8所述的正极极片的钠离子二次电池。

10. 一种如上述权利要求9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。

一种铜基富钠层状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,尤其涉及一种铜基富钠层状氧化物材料及其制备方法和用途。

背景技术

[0002] 随着化石能源的逐渐枯竭,环境友好的风能、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用于电网的“削峰填谷”,提高电网的供稳定性和可靠性。钠离子二次电池由于钠原料丰富并且广泛分布于海水中,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。其中层状氧化物是最有应用前景的钠离子电池正极材料之一。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相的循环性能不好,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。实际上,目前电化学性能良好的P2相材料均含有大量Ni和Co,但是这两种元素不仅成本高,而且还具有毒性。基于此,本发明利用Cu替代Ni和Co,利用地壳含量丰富无毒的元素得到一种比较理想的P2相层状正极材料。

发明内容

[0004] 本发明实施例提供了一种铜基富钠层状氧化物材料及其制备方法和用途。所述铜基富钠层状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,应用本发明的铜基富钠层状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。

[0005] 第一方面,本发明实施例提供了一种铜基富钠层状氧化物材料,化学通式为:

$$\text{Na}_{0.76+a}\text{Cu}_b\text{Fe}_c\text{Mn}_d\text{Me}_e\text{O}_{2+\delta};$$

[0006] 其中,Cu、Fe、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;Cu、Fe、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,构成空间群为P63/mmc的层状氧化物;所述M具体为 Li^+ , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , B^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , V^{3+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} , V^{4+} , Mo^{4+} , Mo^{5+} , Ru^{4+} , Nb^{5+} , Si^{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;Mn的化合价态为x,具体为+4价或者+4价与+3价的混合价态;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 ,x和m之间的关系满足电荷平衡: $(0.76+a)+2b+3c+xd+me=2(2+\delta)$,并且满足 $b+c+d+e=1$;其中, $-0.1<a\leq 0.14$; $0<b\leq 0.25$; $0<c\leq 0.33$; $0<d\leq 0.7$; $0\leq e\leq 0.1$; $-0.02<\delta<0.02$; $3<x\leq 4$ 。

[0007] 优选的,所述铜基富钠层状氧化物材料用于钠离子二次电池的正极活性材料。

[0008] 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铜基富钠层状氧化物材料的制备方法,所述方法为固相法,包括:

[0009] 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铜、三氧化二铁、三氧化二锰和M的氧化物按比例混合成前驱体;所述M具体为 Li^+ , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , B^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , V^{3+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} , V^{4+} , Mo^{4+} , Mo^{5+} , Ru^{4+} , Nb^{5+} , Si^{4+} , Sb^{5+} , Nb^{5+} , Mo^{6+} , Te^{6+} 中的一种或多种;

[0010] 采用球磨的方法将所述前驱体均匀混合得到前驱体粉末;

[0011] 将所述前驱体粉末置于马弗炉内,在 800°C ~ 1000°C 的空气气氛中热处理10~24小时;

[0012] 将热处理后的前驱体粉末进行研磨,得到所述铜基富钠层状氧化物材料。

[0013] 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铜基富钠层状氧化物材料的制备方法,所述方法为喷雾干燥法,包括:

[0014] 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铜、三氧化二铁、三氧化二锰和M的氧化物按比例混合成前驱体;所述M具体为 Li^+ , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , B^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , V^{3+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} , V^{4+} , Mo^{4+} , Mo^{5+} , Ru^{4+} , Nb^{5+} , Si^{4+} , Sb^{5+} , Nb^{5+} , Mo^{6+} , Te^{6+} 中的一种或多种;

[0015] 将所述前驱体加乙醇或水后形成浆料并搅拌均匀;

[0016] 对所述浆料进行喷雾干燥后得到前驱体粉末;

[0017] 将所述前驱体粉末置于马弗炉内,在 800°C ~ 1000°C 的空气气氛中热处理10~24小时;

[0018] 将热处理后的前驱体粉末进行研磨,得到所述铜基富钠层状氧化物材料。

[0019] 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铜基富钠层状氧化物材料的制备方法,所述方法为溶胶-凝胶法,包括:

[0020] 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°C 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 Li^+ , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , B^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , V^{3+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} , V^{4+} , Mo^{4+} , Mo^{5+} , Ru^{4+} , Nb^{5+} , Si^{4+} , Sb^{5+} , Nb^{5+} , Mo^{6+} , Te^{6+} 中的一种或多种;

[0021] 将所述前驱体凝胶置于坩锅中,在 250°C ~ 500°C 的空气气氛下,预烧2个小时;

[0022] 再在 800°C ~ 1000°C 下热处理5~24小时;

[0023] 将热处理后的前驱体粉末进行研磨,得到所述铜基富钠层状氧化物材料。

[0024] 优选的,所述过渡金属包括:Cu、Fe和Mn。

[0025] 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铜基富钠层状氧化物材料的用途,所述铜基富钠层状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。

[0026] 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:

[0027] 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

铜基富钠层状氧化物材料。

[0028] 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。

[0029] 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。

[0030] 本发明实施例提供的铜基富钠层状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,应用本发明的铜基富钠层状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

[0031] 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。

[0032] 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铜基富钠层状氧化物材料的XRD图谱;

[0033] 图2为本发明实施例2提供了一种铜基富钠层状氧化物材料的制备方法流程图;

[0034] 图3为本发明实施例3提供的另一种铜基富钠层状氧化物材料的制备方法流程图;

[0035] 图4为本发明实施例4提供的又一种铜基富钠层状氧化物材料的制备方法流程图;

[0036] 图5为本发明实施例5提供的 $\text{Na}_{0.76}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.11}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 的SEM图;

[0037] 图6为本发明实施例9提供的 $\text{Na}_{0.67}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.11}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 的SEM图;

[0038] 图7为本发明实施例5提供了一种钠离子半电池的充放电曲线图;

[0039] 图8为本发明实施例5提供了一种钠离子电池的充放电曲线图。

具体实施方式

[0040] 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。

[0041] 实施例1

[0042] 本发明实施例1提供了一种铜基富钠层状氧化物材料,其的化学通式为: $\text{Na}_{0.76+a}\text{Cu}_b\text{Fe}_c\text{Mn}_d\text{M}_e\text{O}_{2+\delta}$;

[0043] 其中,Cu、Fe、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 Li^+ , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , B^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , V^{3+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} , V^{4+} , Mo^{4+} , Mo^{5+} , Ru^{4+} , Nb^{5+} , Si^{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;Mn的化合价态为x,具体为+4价或者+4价与+3价的混合价态;

[0044] 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 ,x和m之间的关系满足电荷平衡: $(0.76+a)+2b+3c+xd+me=2(2+\delta)$,并且满足 $b+c+d+e=1$;其中, $-0.1 < a \leq 0.14$; $0 < b \leq 0.25$; $0 < c \leq 0.33$; $0 < d \leq 0.7$; $0 \leq e \leq 0.1$; $-0.02 < \delta < 0.02$; $3 < x \leq 4$ 。

[0045] 在 $\text{Na}_{0.76+a}\text{Cu}_b\text{Fe}_c\text{Mn}_d\text{M}_e\text{O}_{2+\delta}$ 的结构中,Cu、Fe、Mn和M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,从而构成空间群为P63/mmc的层状氧化物。

[0046] 在图1中给出了不同元素摩尔百分比的多个铜基富钠层状氧化物材料的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 $\text{Na}_{0.76+a}\text{Cu}_b\text{Fe}_c\text{Mn}_d\text{MeO}_{2+\delta}$ 晶体结构为P2相的层状结构的氧化物。

[0047] 本实施例提供的铜基富钠层状氧化物材料,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,应用本发明的铜基富钠层状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。

[0048] 实施例2

[0049] 本实施例提供了一种铜基富钠层状氧化物材料的制备方法,具体为固相法,如图2所示,包括:

[0050] 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铜、三氧化二铁、三氧化二锰和M的氧化物按比例混合成前驱体;

[0051] 具体的,所述M可以为 Li^+ , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , B^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , V^{3+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} , V^{4+} , Mo^{4+} , Mo^{5+} , Ru^{4+} , Nb^{5+} , Si^{4+} , Sb^{5+} , Nb^{5+} , Mo^{6+} , Te^{6+} 中的一种或多种。

[0052] 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;

[0053] 步骤203,将所述前驱体粉末置于马弗炉内,在 800°C ~ 1000°C 的空气气氛中热处理10~24小时;

[0054] 步骤204,将热处理后的前驱体粉末进行研磨,得到所述铜基富钠层状氧化物材料。

[0055] 本实施例提供的铜基富钠层状氧化物材料的制备方法,能够用于制备上述实施例1中所述的铜基富钠层状氧化物材料。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。

[0056] 实施例3

[0057] 本实施例提供了一种铜基富钠层状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:

[0058] 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铜、三氧化二铁、三氧化二锰和M的氧化物按比例称量作为前驱体;

[0059] 具体的,所述M可以为 Li^+ , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , B^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , V^{3+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} , V^{4+} , Mo^{4+} , Mo^{5+} , Ru^{4+} , Nb^{5+} , Si^{4+} , Sb^{5+} , Nb^{5+} , Mo^{6+} , Te^{6+} 中的一种或多种。

[0060] 步骤302,将所述前驱体加乙醇或水后搅拌均匀形成浆料;

[0061] 步骤303,对所述浆料进行喷雾干燥后得到前驱体粉末;

[0062] 步骤304,将所述前驱体粉末置于马弗炉内,在 800°C ~ 1000°C 的空气气氛中热处理10~24小时。

[0063] 步骤305,将热处理后的前驱体粉末进行研磨,得到所述铜基富钠层状氧化物材料。

[0064] 本实施例提供的铜基富钠层状氧化物材料的制备方法,能够用于制备上述实施例1中所述的铜基富钠层状氧化物材料。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4

[0066] 本实施例提供了一种铜基富钠层状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:

[0067] 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;

[0068] 其中,过渡金属可以包括:Cu、Fe和Mn。M为对过渡金属位进行掺杂取代的元素,具体为 Li^+ , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , B^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , V^{3+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} , V^{4+} , Mo^{4+} , Mo^{5+} , Ru^{4+} , Nb^{5+} , Si^{4+} , Sb^{5+} , Nb^{5+} , Mo^{6+} , Te^{6+} 中的一种或多种。

[0069] 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;

[0070] 步骤403,再在800℃~1000℃下热处理5~24小时;

[0071] 步骤404,将热处理后的前驱体粉末进行研磨,得到所述铜基富钠层状氧化物材料。

[0072] 本实施例提供的铜基富钠层状氧化物材料的制备方法,能够用于制备上述实施例1中所述的铜基富钠层状氧化物材料。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。

[0073] 下述以多个具体实例说明应用本发明实施例2提供的方法制备铜基富钠层状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。

[0074] 实施例5

[0075] 本实施例中采用前述实施例2所述的固相法制备铜基富钠层状氧化物材料。

[0076] 将 Na_2CO_3 、CuO、 Fe_2O_3 及 Mn_2O_3 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,得到黑色粉末的铜基富钠层状氧化物材料 $\text{Na}_{0.76}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.11}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$,其中,Mn为+4价与+3价的混合价态, Mn^{4+} 的摩尔数为0.46, Mn^{3+} 的摩尔数为0.21。下述各实施例均类同,仅摩尔比略有不同,不再一一赘述。本实施例制得的铜基富钠层状氧化物材料 $\text{Na}_{0.76}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.11}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 的XRD图谱参如图1,从XRD图谱上看, $\text{Na}_{0.76}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.11}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 的晶体结构为P2相层状结构的氧化物。图5为 $\text{Na}_{0.76}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.11}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 的扫描电子显微镜(SEM)图,从图中可以看出, $\text{Na}_{0.76}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.11}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 的颗粒尺寸分布主要从一微米到十几微米。

[0077] 将上述制备得到的铜基富钠层状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 $\text{Na}_{0.76}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.11}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 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。

[0078] 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 $\text{NaPF}_6/\text{EC}:\text{PC}:\text{DMC}$ 溶液作为电解液,装配成CR2032扣式电池(钠离子半电池)。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,

结果如图7。图7中示出了第一周、第二周和第十周的充放电循环曲线,可以看出,其首周放电比容量可达90mAh/g,循环稳定。

[0079] 模拟电池的装配在Ar气氛的手套箱内进行,以硬碳作为负极,以NaPF₆/EC:DMC溶液作为电解液,装配成钠离子电池。使用恒流充放电模式,在C/5电流密度下进行充放电测试。在放电截至电压为1V,充电截至电压为4.2V的条件下,结果如图8。图8中示出了第一周、第二周和第十周的充放电循环曲线,可以看出,其首周放电比容量可达313mAh/g,循环非常稳定。

[0080] 实施例6

[0081] 本实施例中采用前述实施例2所述的固相法制备铜基富钠层状氧化物材料。

[0082] 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Na₂CO₃、CuO、Fe₂O₃、Mn₂O₃及Al₂O₃的化学计量与实施例5中不同,得到黑色粉末的铜基富钠层状氧化物材料Na_{0.76}Cu_{0.22}Fe_{0.11}Mn_{0.62}Al_{0.05}O₂,其XRD图谱参如图1,从XRD图谱上看,Na_{0.76}Cu_{0.22}Fe_{0.11}Mn_{0.62}Al_{0.05}O₂的晶体结构为P2相层状结构的氧化物。

[0083] 将上述制备得到的铜基富钠层状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,以金属钠作为对电极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。

[0084] 实施例7

[0085] 本实施例中采用前述实施例2所述的固相法制备铜基富钠层状氧化物材料。

[0086] 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Na₂CO₃、CuO、Fe₂O₃、Mn₂O₃及TiO₂的化学计量与实施例5中不同,得到黑色粉末的铜基富钠层状氧化物材料Na_{0.76}Cu_{0.22}Fe_{0.11}Mn_{0.62}Ti_{0.05}O₂,其XRD图谱参如图1,从XRD图谱上看,Na_{0.76}Cu_{0.22}Fe_{0.11}Mn_{0.62}Ti_{0.05}O₂的晶体结构为P2相层状结构的氧化物。

[0087] 将上述制备得到的铜基富钠层状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,以金属钠作为对电极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。

[0088] 实施例8

[0089] 本实施例中采用前述实施例2所述的固相法制备铜基富钠层状氧化物材料。

[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Na₂CO₃、CuO、Fe₂O₃、Mn₂O₃及Al₂O₃的化学计量与实施例5中不同,得到黑色粉末的铜基富钠层状氧化物材料Na_{0.76}Cu_{0.16}Fe_{0.16}Mn_{0.62}Al_{0.06}O₂。

[0091] 将上述制备得到的铜基富钠层状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,以金属钠作为对电极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。

[0092] 实施例9

[0093] 本实施例中采用前述实施例2所述的固相法制备铜基富钠层状氧化物材料。

[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Na₂CO₃、CuO、Fe₂O₃及Mn₂O₃的化学计量与实施例5中不同,得到黑色粉末的铜基富钠层状氧化物材料Na_{0.67}Cu_{0.22}Fe_{0.11}Mn_{0.67}O₂。其XRD图谱参如图1,从XRD图谱上看,Na_{0.67}Cu_{0.22}Fe_{0.11}Mn_{0.67}O₂的晶体结构为P2相层状结构的氧化物。图6为Na_{0.67}Cu_{0.22}Fe_{0.11}Mn_{0.67}O₂的扫描电子显微镜(SEM)

图,从图中可以看出,Na_{0.67}Cu_{0.22}Fe_{0.11}Mn_{0.67}O₂的颗粒尺寸分布主要从一微米到十微米。

[0095] 将上述制备得到的铜基富钠层状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,以金属钠作为对电极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。

[0096] 实施例10

[0097] 本实施例中采用前述实施例2所述的固相法制备铜基富钠层状氧化物材料。

[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Na₂CO₃、CuO、Fe₂O₃、Mn₂O₃及Al₂O₃的化学计量与实施例5中不同,得到黑色粉末的铜基富钠层状氧化物材料Na_{0.67}Cu_{0.16}Fe_{0.16}Mn_{0.63}Al_{0.05}O₂。

[0099] 将上述制备得到的铜基富钠层状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,以金属钠作为对电极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。

[0100] 实施例11

[0101] 本实施例中采用前述实施例2所述的固相法制备铜基富钠层状氧化物材料。

[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Na₂CO₃、CuO、Fe₂O₃、Mn₂O₃及Al₂O₃的化学计量与实施例5中不同,得到黑色粉末的铜基富钠层状氧化物材料Na_{0.67}Cu_{0.10}Fe_{0.22}Mn_{0.65}Al_{0.03}O₂。

[0103] 将上述制备得到的铜基富钠层状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,以金属钠作为对电极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。

[0104] 实施例12

[0105] 本实施例中采用前述实施例2所述的固相法制备铜基富钠层状氧化物材料。

[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Na₂CO₃、CuO、Fe₂O₃及Mn₂O₃的化学计量与实施例5中不同,得到黑色粉末的铜基富钠层状氧化物材料Na_{0.72}Cu_{0.11}Fe_{0.22}Mn_{0.67}O₂。

[0107] 将上述制备得到的铜基富钠层状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,以金属钠作为对电极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。

[0108] 实施例13

[0109] 本实施例中采用前述实施例2所述的固相法制备铜基富钠层状氧化物材料。

[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Na₂CO₃、CuO、Fe₂O₃及Mn₂O₃的化学计量与实施例5中不同,得到黑色粉末的铜基富钠层状氧化物材料Na_{0.74}Cu_{0.24}Fe_{0.10}Mn_{0.66}O₂。

[0111] 将上述制备得到的铜基富钠层状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,以金属钠作为对电极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。

[0112] 实施例14

[0113] 本实施例中采用前述实施例2所述的固相法制备铜基富钠层状氧化物材料。

[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Na₂CO₃、CuO、Fe₂O₃及

Mn_2O_3 的化学计量与实施例5中不同,得到黑色粉末的铜基富钠层状氧化物材料为 $Na_{0.8}Cu_{0.16}Fe_{0.16}Mn_{0.68}O_2$,其XRD图谱参如图1,从XRD图谱上看, $Na_{0.8}Cu_{0.16}Fe_{0.16}Mn_{0.68}O_2$ 的晶体结构为P2相层状结构的氧化物。

[0115] 将上述制备得到的铜基富钠层状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,以金属钠作为对电极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。

[0116] 实施例15

[0117] 本实施例中采用前述实施例2所述的固相法制备铜基富钠层状氧化物材料。

[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 、CuO、 Fe_2O_3 、 Mn_2O_3 及MgO的化学计量与实施例5中不同,得到黑色粉末的铜基富钠层状氧化物材料为 $Na_{0.8}Cu_{0.16}Fe_{0.16}Mn_{0.63}Mg_{0.05}O_2$ 。

[0119] 将上述制备得到的铜基富钠层状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,以金属钠作为对电极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。

[0120] 实施例16

[0121] 本实施例中采用前述实施例2所述的固相法制备铜基富钠层状氧化物材料。

[0122] 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 、CuO、 Fe_2O_3 、 Mn_2O_3 及 Co_2O_3 的化学计量与实施例5中不同,得到黑色粉末的铜基富钠层状氧化物材料为 $Na_{0.9}Cu_{0.2}Fe_{0.16}Mn_{0.62}Co_{0.02}O_2$ 。

[0123] 将上述制备得到的铜基富钠层状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,以金属钠作为对电极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。

[0124] 实施例17

[0125] 本实施例中采用前述实施例2所述的固相法制备铜基富钠层状氧化物材料。

[0126] 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 、CuO、 Fe_2O_3 、 Mn_2O_3 及NiO的化学计量与实施例5中不同,得到黑色粉末的铜基富钠层状氧化物材料为 $Na_{0.78}Cu_{0.16}Fe_{0.16}Mn_{0.58}Ni_{0.10}O_2$ 。

[0127] 将上述制备得到的铜基富钠层状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,以金属钠作为对电极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。

[0128] 实施例18

[0129] 本实施例中采用前述实施例2所述的固相法制备铜基富钠层状氧化物材料。

[0130] 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 、CuO、 Fe_2O_3 、 Mn_2O_3 及ZnO的化学计量与实施例5中不同,得到黑色粉末的铜基富钠层状氧化物材料为 $Na_{0.8}Cu_{0.20}Fe_{0.12}Mn_{0.63}Zn_{0.05}O_2$ 。

[0131] 将上述制备得到的铜基富钠层状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,以金属钠作为对电极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。

[0132]

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)
6	$\text{Na}_{0.76}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.11}\text{Mn}_{0.62}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	89	86
7	$\text{Na}_{0.76}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.11}\text{Mn}_{0.62}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$	92	88
8	$\text{Na}_{0.76}\text{Cu}_{0.16}\text{Fe}_{0.16}\text{Mn}_{0.62}\text{Al}_{0.06}\text{O}_2$	93	89
9	$\text{Na}_{0.67}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.11}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$	82	80
10	$\text{Na}_{0.67}\text{Cu}_{0.16}\text{Fe}_{0.16}\text{Mn}_{0.63}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	84	81
11	$\text{Na}_{0.67}\text{Cu}_{0.10}\text{Fe}_{0.22}\text{Mn}_{0.65}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	82	78
12	$\text{Na}_{0.72}\text{Cu}_{0.11}\text{Fe}_{0.22}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$	86	83
13	$\text{Na}_{0.74}\text{Cu}_{0.24}\text{Fe}_{0.10}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_{22}$	84	82
14	$\text{Na}_{0.8}\text{Cu}_{0.16}\text{Fe}_{0.16}\text{Mn}_{0.68}\text{O}_2$	85	82
15	$\text{Na}_{0.8}\text{Cu}_{0.16}\text{Fe}_{0.16}\text{Mn}_{0.63}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	92	88
16	$\text{Na}_{0.9}\text{Cu}_{0.20}\text{Fe}_{0.16}\text{Mn}_{0.62}\text{Co}_{0.02}\text{O}_2$	94	92
17	$\text{Na}_{0.78}\text{Cu}_{0.16}\text{Fe}_{0.16}\text{Mn}_{0.58}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_2$	92	90
18	$\text{Na}_{0.8}\text{Cu}_{0.20}\text{Fe}_{0.12}\text{Mn}_{0.63}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_2$	85	83

[0133] 表1

[0134] 虽然上述实施例5-18以应用本发明实施例2提供的方法来说明制备铜基富钠层状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5-18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5-18的铜基富钠层状氧化物材料。

[0135] 本发明上述实施例中提供的铜基富钠层状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。

[0136] 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。

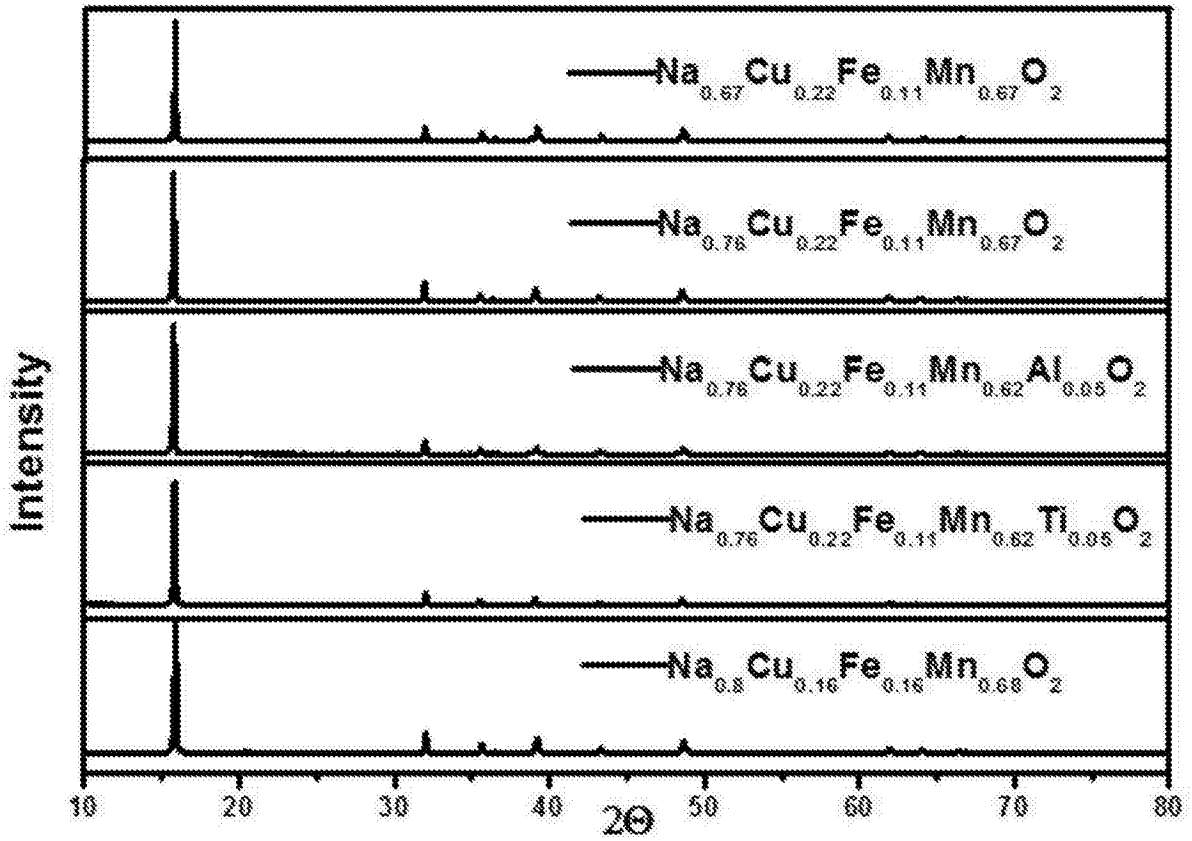


图1

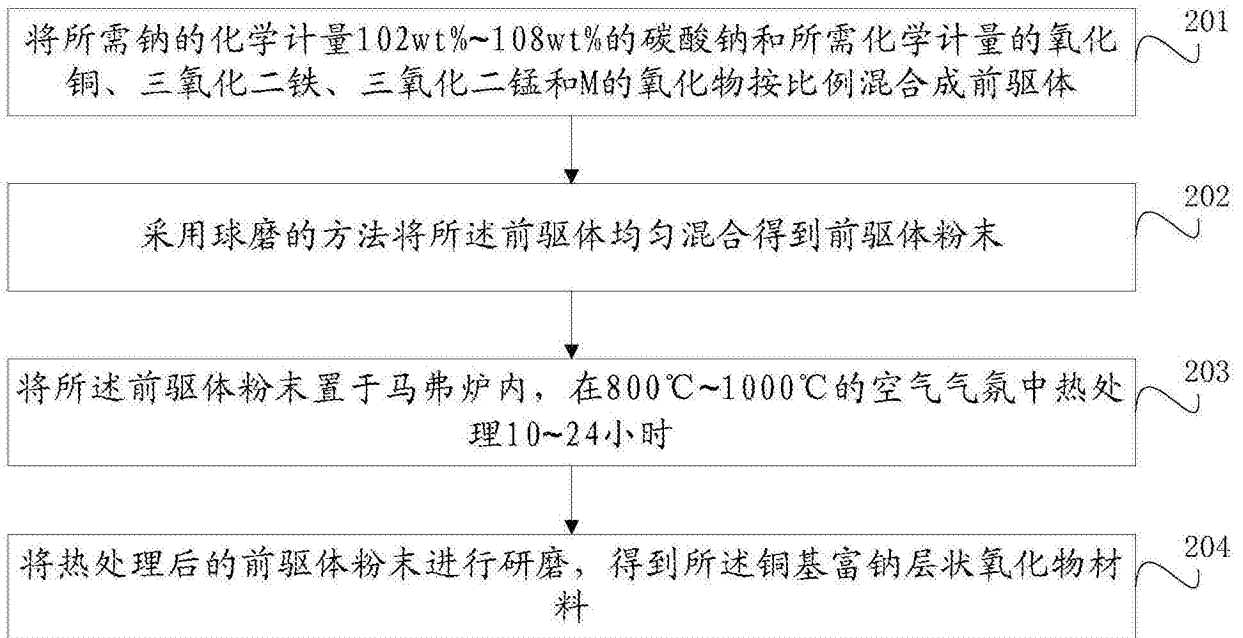


图2

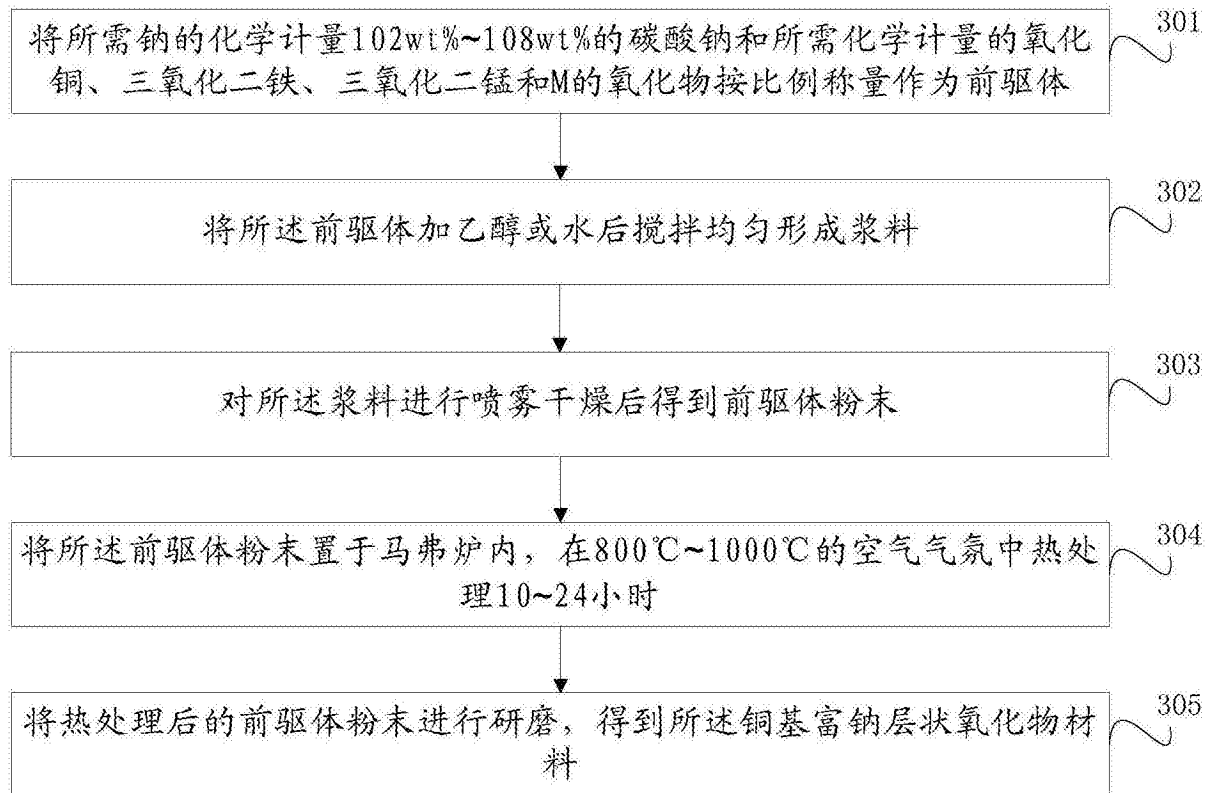


图3

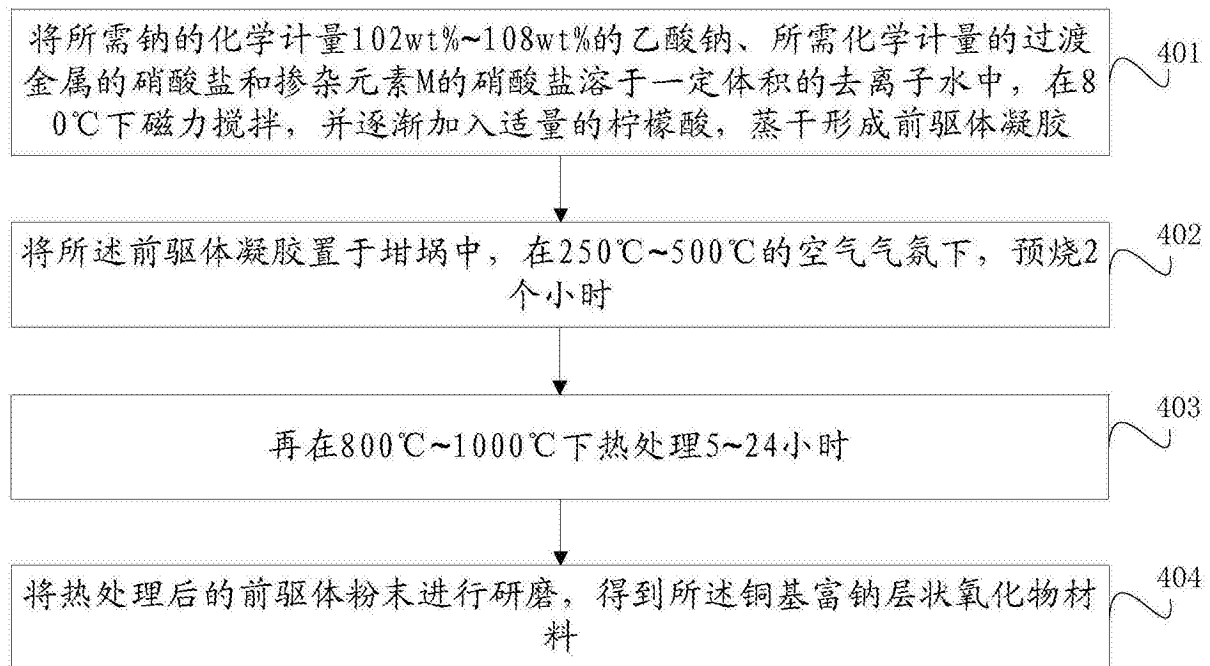


图4

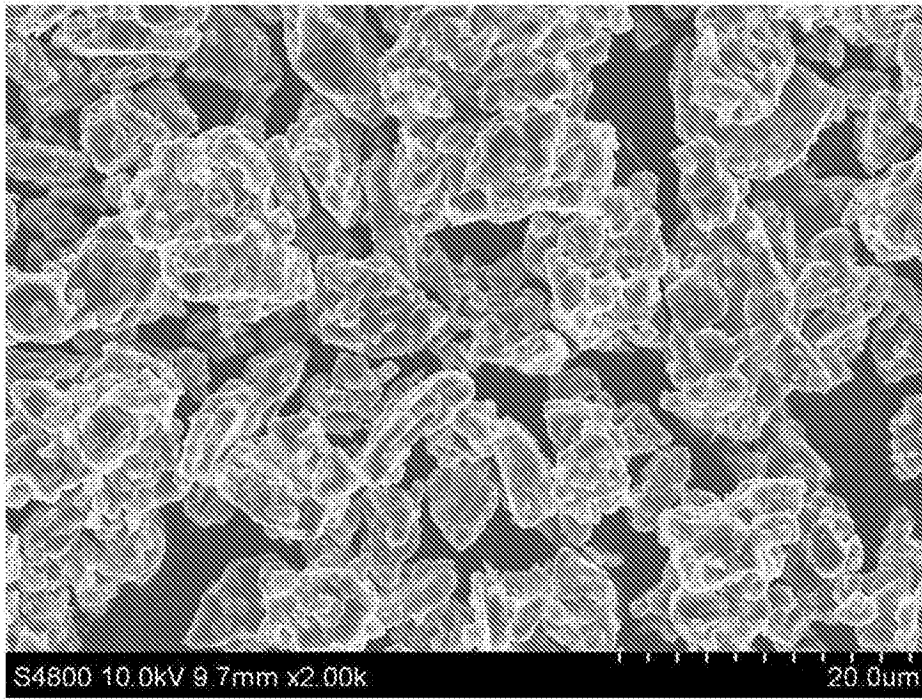


图5

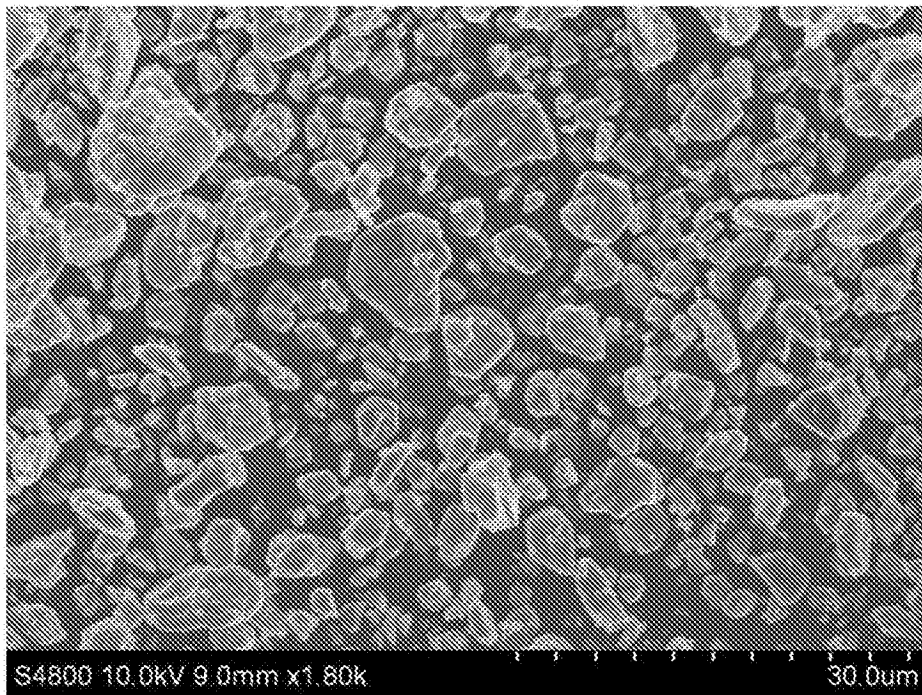


图6

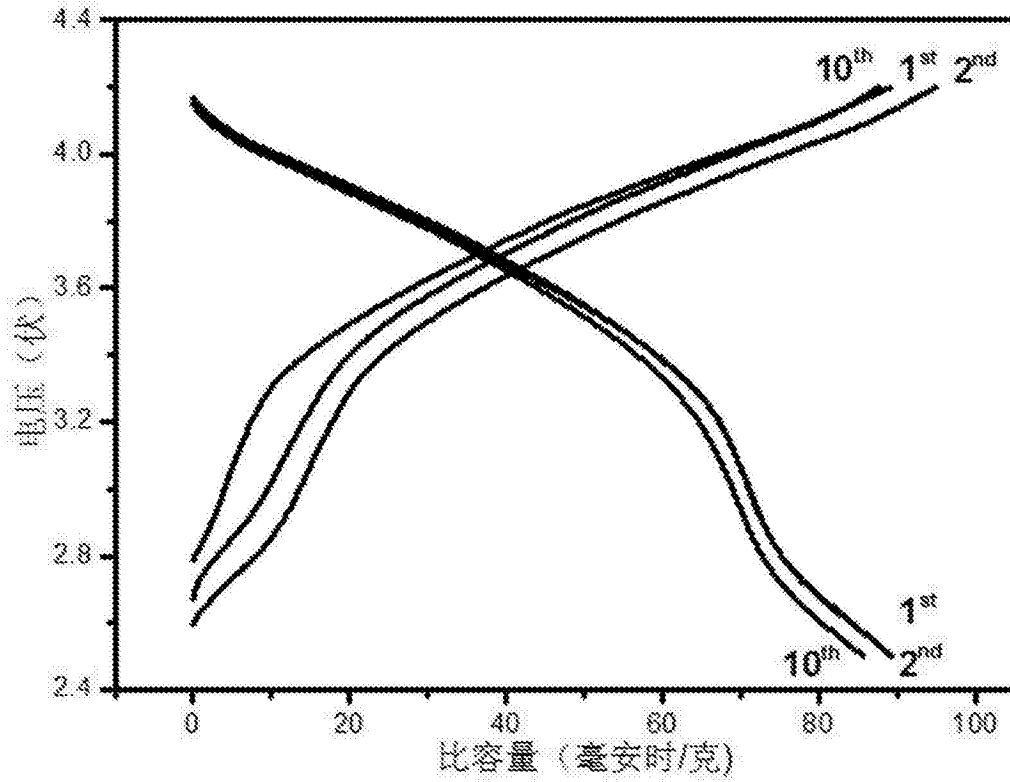


图7

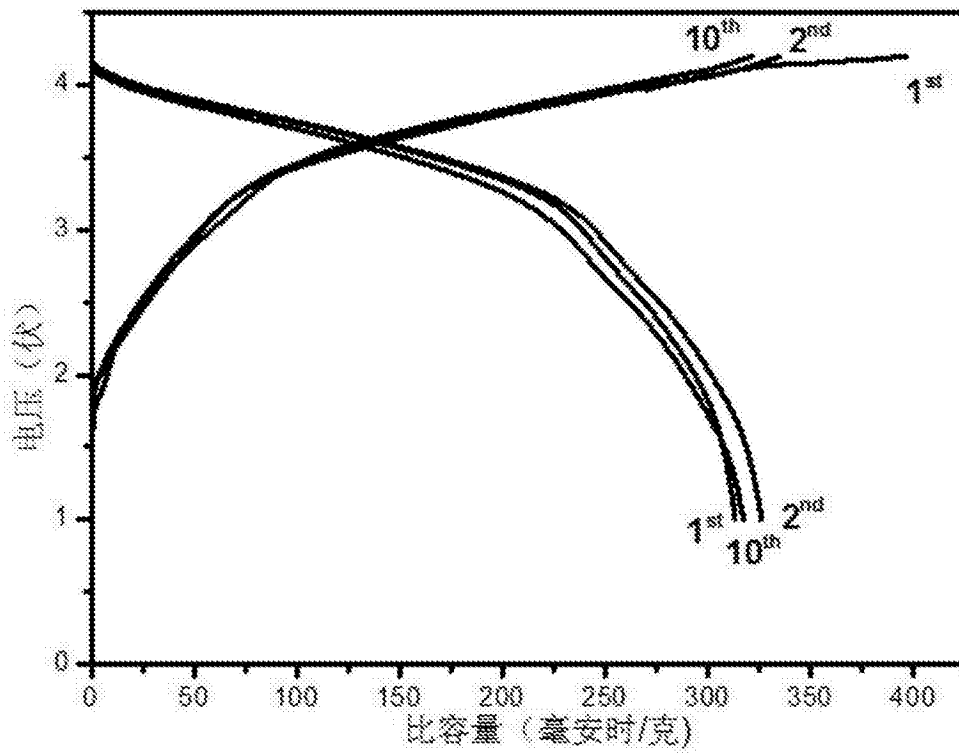


图8