



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116143613 A

(43) 申请公布日 2023.05.23

(21) 申请号 202211593763.2

H01M 10/054 (2010.01)

(22) 申请日 2022.12.13

C07C 51/41 (2006.01)

(71) 申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

(72) 发明人 张治安 李仕豪 赖延清 张留运
李思敏

(74) 专利代理机构 长沙市融智专利事务所(普通合伙) 43114

专利代理师 盛武生

(51) Int. Cl.

C07C 55/07 (2006.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/485 (2010.01)

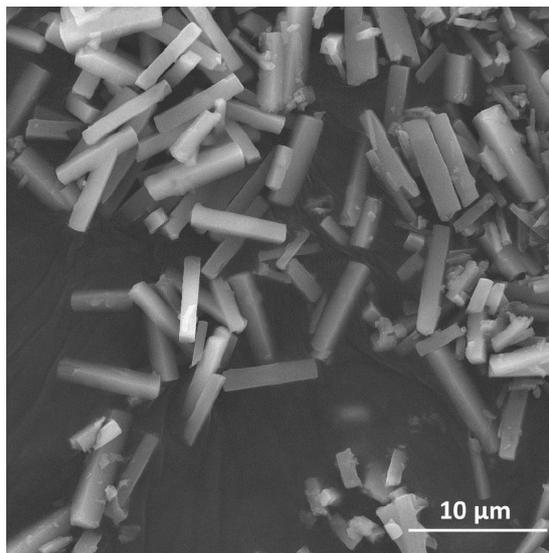
权利要求书2页 说明书8页 附图3页

(54) 发明名称

一种钠离子电池正极活性材料及其含钠单晶前驱体的制备和应用

(57) 摘要

本发明属于钠离子电池领域,具体公开了一种暴露{010}晶面的钠离子电池正极活性材料及其制备方法,此外,还公开了制备所述的活性材料的特殊含钠微米级类单晶棒状前驱体及其制备方法。本发明基于所述的特殊的前驱体的制备直接进行氧化焙烧处理,可以获得具有高电化学性能和耐空气稳定性的活性材料。



1. 一种含钠微米级类单晶棒状前驱体,其特征在于,为含有Na、Ni、Mn和M金属的微米级单晶棒状草酸盐,化学表达式为: $\text{Na}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{M}_{(1-a-b)}\text{C}_2\text{O}_4$;其中, $0.5 < x \leq 1.1$; $0 \leq a \leq 0.8$, $0 \leq b \leq 0.8$, a、b不同时为0, $1-a-b > 0$,所述的M为K、Ca、Li、Cu、Zn、Co、Zr、Bi、Cr、Sn、La、Nb、Ti、V中的至少一种;

优选地, x 为0.6~0.8; a 为0.13~0.6; b 为0.4~0.75; 进一步优选地, x 为0.6~0.7; a 为0.2~0.4; b 为0.5~0.6;

优选地, $1-a-b$ 为0.01~0.1; 进一步优选为0.04~0.08;

优选地, 棒状前驱体的长为3~8 μm , 宽、高为0.5~2 μm 。

2. 一种权利要求1所述的含钠微米级类单晶棒状前驱体的制备方法,其特征在于,将溶解有二价Mn源、二价镍源、M源、草酸源、活化剂的水溶液预先在 pH^a 下进行第一段反应,随后采用含钠碱性物质将体系的 pH 梯度提升至 pH^b ,进行第二段反应;再加入水溶性钠盐,进行第三段反应,制得所述的含钠微米级类单晶棒状前驱体;

其中,所述的活化剂为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 的单元或多元醇;

第一段反应体系中,活化剂的体积含量为20~50%;

pH^a 为1.0-2.5; pH^b 为4-7.5。

3. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述的二价Mn源、二价镍源、M源为各自金属的水溶性盐,优选为各自金属的醋酸盐、硫酸盐、硝酸盐、盐酸盐中的至少一种;

优选地,第一段反应体系中,二价Mn、二价镍、M的总金属浓度为0.5-1.1M 优选地,摩尔比为0.67-1.05M;

优选地,所述的草酸源为草酸、草酸铵、草酸钠中的至少一种;

优选地,所述的草酸源为将前驱体中化学计量的二价Mn、二价镍、M、Na完全沉淀的理论摩尔量的1~3倍;

优选地,所述的活化剂为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ 的单元或者 $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ 的二元或三元醇;

优选地,第一段反应体系中,活化剂的体积含量为20~50%。

4. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于, pH^a 提升至 pH^b 的梯度为0.1~0.6/h;

优选地,所述的含钠碱性物质为氢氧化钠。

5. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述的水溶性钠盐为乙酸钠、硫酸钠、氯化钠、碳酸钠、硝酸钠、柠檬酸钠、抗坏血酸钠、葡萄糖酸钠中的至少一种,优选为乙酸钠。

6. 一种暴露{010}晶面的钠离子电池正极活性材料,其特征在于,为具有暴露{010}晶面、棒状结构的 $\text{Na}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{M}_{1-a-b}\text{O}_2$ 层状材料,其中 $0.5 < x \leq 1.1$, $0 \leq a \leq 0.8$, $0 \leq b \leq 0.8$, a、b不同时为0, M为K、Ca、Li、Cu、Zn、Co、Zr、Bi、Cr、Sn、La、Nb、Ti、V中的至少一种。

7. 一种权利要求6所述的暴露{010}晶面的钠离子电池正极活性材料的制备方法,其特征在于,采用权利要求2~5任一项所述的方法制备得到所述的含钠微米级类单晶棒状前驱体,随后在含氧气氛下进行焙烧,制得所述的暴露{010}晶面的钠离子电池正极活性材料;

优选地,所述的含氧气氛为空气、氧气-保护气的混合气;

优选地,焙烧过程包括第一段保温过程和第二段保温过程,其中,第一段保温过程的温度 T_1 为300~600 $^\circ\text{C}$;

优选地,第一段保温时间为2~10h;

优选地,第二段保温过程的温度 T_2 为700-950 $^\circ\text{C}$;

优选地,第二段保温时间为12-20h。

8. 一种权利要求6所述的暴露 {010} 晶面的钠离子电池正极活性材料或权利要求7所述制备方法制备的暴露 {010} 晶面的钠离子电池正极活性材料的应用,其特征在于,将其作为正极活性材料,用于制备钠离子电池;

优选地,将其作为正极活性材料,用于制备钠离子电池的正极。

9. 一种钠离子电池正极材料,其特征在于,包含权利要求6所述的暴露 {010} 晶面的钠离子电池正极活性材料或权利要求7所述制备方法制备的暴露 {010} 晶面的钠离子电池正极活性材料。

10. 一种钠离子电池,其特征在于,包含权利要求6所述的暴露 {010} 晶面的钠离子电池正极活性材料或权利要求7所述制备方法制备的暴露 {010} 晶面的钠离子电池正极活性材料。

一种钠离子电池正极活性材料及其含钠单晶前驱体的制备和应用

技术领域

[0001] 本发明属于钠离子二次电池领域,具体涉及钠离子电池的正极活性材料领域。

技术背景:

[0002] 受锂资源供应紧张的影响,钠离子电池因其价格低廉、储量丰富广泛等特点走进大众视野。在钠离子电池的正极材料中,层状氧化物类材料因其较高的比容量和工作电压、以及与锂离子电池具有相似的制备工艺等优点,成为一类极具发展前景的研究方向。

[0003] 层状氧化物类材料的晶体结构由钠离子层和过渡金属层重复堆垛而成,在充放电过程中,钠离子仅可以从平行于c轴方向的晶面族的二维通道嵌入和脱出,而这类晶面在晶体自然成核时不易生长。此外,在电化学循环过程中,受金属元素价态变化、晶格体积变化及电解液侵蚀等影响,过渡金属原子易发生姜泰勒畸变而滑移至钠离子层,进一步阻碍了钠离子的迁移和传输。因此,相比其他具有三维通道的钠离子电池的正极材料,层状氧化物材料的倍率性能受到了严重限制。

[0004] 针对钠离子电池层状氧化物正极的较差的倍率性能,目前在正极侧的研究主要集中在三个方面。其一是将材料尽可能的纳米化,以缩短钠离子在材料中传输距离为手段提高材料倍率性能,但纳米化的颗粒极高的表面活性会加剧电解液对正极的侵蚀,导致其循环寿命缩短。其二是在层状氧化物材料表面构筑快导钠保护层,防止电化学过程中的副反应对材料钠离子传输通道的破坏,但这类方法会降低正极材料的容量且不能改变钠离子传输通道不足的本质问题。其三是通过非活性杂元素掺杂的方式降低电化学过程中层状氧化物材料的晶体结构变化,以抑制过渡金属迁移的方式提高钠离子传输通道的安全性,但也同样不能改变层状氧化物正极材料钠离子传输通道不足的问题。

[0005] 另外,不同于常规的锂离子电池正极材料,钠离子电池活性材料由于钠盐的溶剂性很好,难于如锂活性材料那样,可基于常规的沉淀方法获得化学计量下的含钠的前驱体,故针对钠离子正极活性材料的制备而言,常规的制备思路主要为:(1)基于现有方法获得过渡金属的前驱体,随后和钠源进行焙烧;(2)通过水热方法制备前驱体,随后焙烧;(3)通过溶胶凝胶、溶剂蒸发等方法形成前驱体,随后进行焙烧。但是,上述制备方法存在钠离子分布不均、反应产物存在杂相、电池级钠盐缺失、制备流程长、能耗高等问题。另外,现有的钠离子电池活性材料的制备方法制备的活性材料的形貌和晶面继承性难于控制,材料的性能有待提高。

发明内容:

[0006] 针对现有钠离子电池前驱体制备的问题,本发明第一目的在于,提供一种含钠微米级类单晶棒状前驱体(本发明也简称为前驱体),旨在提供一种具有化学计量比的微米级类单晶棒状钠离子电池前驱体材料。

[0007] 本发明第二目的在于,提供所述的含钠微米级类单晶棒状前驱体的制备方法,旨

在创新地基于沉淀法制备得到所述特殊的含钠前驱体材料。

[0008] 本发明第三目的在于,提供一种暴露{010}晶面的钠离子电池正极活性材料(本发明也简称为正极活性材料),旨在提供一种特殊物相、化学结构并兼顾优异电化学性能的正极活性材料。

[0009] 本发明第四目的在于,提供一种所述的暴露{010}晶面的钠离子电池正极活性材料的制备方法,旨在提供一种继承所述前驱体物相、形貌特点的全新活性材料的制备方法。

[0010] 本发明第五目的在于,提供所述的活性材料在钠离子电池中的应用。

[0011] 本发明第六目的在于,提供包含所述活性材料的钠离子电池及其正极。

[0012] 一种含钠微米级类单晶棒状前驱体,为含有Na、Ni、Mn和M金属的微米级单晶棒状草酸盐,化学表达式为: $\text{Na}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{M}_{(1-a-b)}\text{C}_2\text{O}_4$;其中, $0.5 < x \leq 1.1$; $0 \leq a \leq 0.8$, $0 \leq b \leq 0.8$, a、b不同时为0, $1-a-b > 0$,所述的M为K、Ca、Li、Cu、Zn、Co、Zr、Bi、Cr、Sn、La、Nb、Ti、V中的至少一种。

[0013] 本发明创新地提供了一种含有化学计量的Na的具有所述晶面取向和棒状结构的前驱体材料,将该前驱体材料直接进行氧化焙烧处理,可以获得继承有所述特殊晶面取向和棒状形貌的活性材料,如此能够有效改善钠离子的存储、传输通路,改善循环阶段的晶体结构的应变,进而改善其容量、倍率、循环稳定性以及耐空气稳定性。

[0014] 作为优选,x为0.6~0.8;a为0.13~0.6;b为0.4~0.75;进一步优选地,x为0.6~0.7;a为0.2~0.4;b为0.5~0.6。

[0015] 优选地, $1-a-b$ 为0.01~0.1;进一步优选为0.04~0.08。

[0016] 优选地,棒状前驱体的长为3~8 μm ,宽为0.5~2 μm 。进一步优选地,棒状前驱体的长为5~8 μm ,宽、高为0.8~1.5 μm 。

[0017] 本发明还提供了一种所述的含钠微米级类单晶棒状前驱体的制备方法,将溶解有二价Mn源、二价镍源、M源、草酸源、活化剂的水溶液预先在 pH^a 下进行第一段反应,随后采用含钠碱性物质将体系的 pH 梯度提升至 pH^b ,进行第二段反应;再加入水溶性钠盐,进行第三段反应,制得所述的含钠微米级类单晶棒状前驱体;

[0018] 其中,所述的活化剂为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 的单元或多元醇;

[0019] 第一段反应体系中,活化剂的体积含量为20~50%;

[0020] pH^a 为1.0-2.5; pH^b 为4-7.5。

[0021] 本发明在行业内首次提出一种基于沉淀法获得含有化学计量钠的前驱体,然而,研究发现,不同于常规的沉淀法沉锂的方式,钠盐的溶解性普遍较大,难于一并沉淀至前驱体中,不仅如此,沉淀法制备化学计量钠前驱体时,还难于兼顾钠的沉淀以及前驱体形貌、物相和晶面取向的联合控制。针对本发明前驱体制备所面临的技术问题,本发明经过研究,创新地提出,在所述的活化剂辅助下的二段梯度 pH 下的反应,进一步配合水溶性钠盐的第三段反向平衡反应的控制,如此能够意外地实现协同,能够意外地诱导所述的特殊的晶面和棒状结构,不仅如此,还能够促使钠的同步沉淀,能够制备得到化学计量钠的特殊取向和棒状形貌的前驱体,该前驱体可直接进行氧化焙烧处理,获得继承有其特殊晶面、棒状形貌并兼顾优异电化学性能和耐空气稳定性的活性材料。

[0022] 本发明中,所述的活化剂辅助下的第一段、第二段反应以及 pH 控制下,进一步配合水溶性钠盐的化学逆向平衡机制,如此能够意外地实现协同,能够诱导所述棒状微米级大

单晶结构,此外,还利于钠的伴随沉淀,利于获得所述的特殊前驱体。

[0023] 本发明中,可以预先将二价Mn源、二价镍源、M源用水溶解,得到溶液A,将草酸源用水溶解得到溶液B,将活化剂用水稀释,得到溶液C,再将溶液A~C混合,进行所述的第一段反应。

[0024] 本发明中,所述的二价Mn源、二价镍源、M源为各自金属的水溶性盐,优选为各自金属的醋酸盐、硫酸盐、硝酸盐、盐酸盐中的至少一种;

[0025] 优选地,第一段反应体系中,二价Mn、二价镍、M的总金属浓度为0.5-1.1M优选地,摩尔比为0.67-1.05M;

[0026] 优选地,所述的草酸源为草酸、草酸铵、草酸钠中的至少一种。

[0027] 优选地,所述的草酸源为将前驱体中化学计量的二价Mn、二价镍、M、Na完全沉淀的理论摩尔量的1~3倍。

[0028] 优选地,所述的活化剂为C₁~C₃的单元或者C₂~C₄的二元或三元醇。

[0029] 本发明中,在活化剂诱导下的第一段反应、第二段反应以及二段梯度pH联合控制下,能够利于目标取向和棒状结构的晶体成核,利于钠的伴随沉淀。本发明中,进一步控制活化剂的含量、pH^a、pH^b以及梯度提升机制,有助于进一步协同改善目标取向、棒状形貌的形成,并利于钠的伴随沉淀,进而利于制备高电化学性能性能和耐空气稳定性的活性材料。

[0030] 优选地,第一段反应体系中,活化剂的体积含量为30~40%。

[0031] 优选地,pH^a为1.5~2.0,进一步优选为1.7~1.9。

[0032] 优选地,第一段反应的时间为0.5~3.0h。

[0033] 优选地,pH^a提升至pH^b的梯度为0.1~0.6/h,考虑到处理效率和效果,进一步优选为0.4~0.6/h。本发明中,采用梯度升温机制下,能够进一步利于所述的晶面、棒状形貌的诱导,且利于钠的伴随沉淀。

[0034] 作为优选,pH^b为5.5~7.0,进一步优选为6~6.8。

[0035] 优选地,第二段反应的时间为8~12h。

[0036] 本发明中,第二段反应后,向体系中补加水溶性的钠盐,进行第三段反应,诱导反应平衡移动,促使所述的晶面、物相和钠化学计量前驱体的形成。

[0037] 作为优选,所述的水溶性钠盐为高溶解度钠盐,包括乙酸钠、硫酸钠、氯化钠、碳酸钠、硝酸钠、柠檬酸钠、抗坏血酸钠、葡萄糖酸钠中的至少一种。

[0038] 优选地,所述的水溶性钠盐为乙酸钠。

[0039] 本发明中,第一段~第三段反应阶段的温度均可以是室温,例如可以为5~45℃。

[0040] 本发明中,制备的前驱体中,各元素符合化学计量比要求,另外,其中的钠允许存在0~15%过量。

[0041] 本发明优选的前驱体的制备方法步骤包括:

[0042] (1) 在容器1中分别加入去离子水和乙酸镍、乙酸锰以及M金属乙酸盐配制成乙酸盐混合溶液;在容器2中加入去离子水和草酸配制成草酸溶液;在容器3中加入活性剂或活性剂和水配置的活性剂溶液。将三种溶液一起加入同一容器并保持混合溶液持续搅拌,在pH^a下进行第一段反应;

[0043] M金属乙酸盐包括乙酸钾、乙酸钙、乙酸锂、乙酸铜、乙酸锌、乙酸钴、乙酸锆、乙酸铋、乙酸镉、乙酸锡、乙酸镧、乙酸铈、乙酸钛、乙酸钒中的一种或多种,M离子浓度为0.1-

2mol/L, 优选地, 为0.5-1mol/L。

[0044] 第一段反应的起始溶液中, 草酸的浓度为1-2mol/L; 活性剂为乙二醇、乙醇中的一种或多种。活性剂的体积浓度为20-50%; 搅拌速度在600-1000r/min; pH^a为1.0-2.5。

[0045] (2) 在第一段反应后, 降低搅拌速度并通过NaOH溶液调节溶液的pH值至pH^b, 进行第二段反应, 随后添加乙酸钠溶液, 获得符合化学剂量的含钠前驱体。搅拌速度为200-400r/min; 使用氢氧化钠溶液以0.5/h的速度调节混合溶液至pH^b, 其为4-7.5。

[0046] 添加乙酸钠促进草酸钠结晶沉淀并调节前驱体中钠总的物质的量与过渡金属总的物质的量摩尔比为0.5-1.1, 优选地, 摩尔比为0.67-1.05。

[0047] 本发明还提供了一种暴露{010}晶面的钠离子电池正极活性材料, 为具有暴露{010}晶面、棒状结构的Na_xNi_aMn_bM_{1-a-b}O₂层状材料, 其中0.5 < x ≤ 1.1, 0 ≤ a ≤ 0.8, 0 ≤ b ≤ 0.8, a, b不同时为0, M为K、Ca、Li、Cu、Zn、Co、Zr、Bi、Cr、Sn、La、Nb、Ti、V中的至少一种。

[0048] 本发明提供了一种特殊的晶面取向和棒状结构的活性材料, 该材料具有优异的钠传输网络, 且能够缓冲晶体应力, 具有优异的容量、循环稳定性和耐空气稳定性。

[0049] 所述的活性材料中, x为0.6~0.8; a为0.13~0.6; b为0.4~0.75; 进一步优选地, x为0.6~0.7; a为0.2~0.4; b为0.5~0.6。

[0050] 优选地, 1-a-b为0.01~0.1; 进一步优选为0.04~0.08。

[0051] 本发明还提供了一种所述的暴露{010}晶面的钠离子电池正极活性材料的制备方法, 采用所述的方法制备得到所述的含钠微米级类单晶棒状前驱体, 随后直接在含氧气氛下进行焙烧, 制得所述的暴露{010}晶面的钠离子电池正极活性材料。

[0052] 本发明中, 得益于所述的特殊的晶面、棒状结构和满足化学计量的沉淀法钠前驱体的创新下, 可无需进行配钠下直接焙烧, 即可获得继承有前驱体特殊晶面、形貌的材料, 且具有优异晶体纯度的活性材料。本发明制备的材料, 具有优异的电化学性能。

[0053] 优选地, 所述的含氧气氛为空气、氧气-保护气的混合气;

[0054] 优选地, 焙烧过程包括第一段保温过程和第二段保温过程, 其中, 第一段保温过程的温度T1优选为300~600℃, 进一步优选为400~550℃;

[0055] 优选地, 第一段保温时间为2~10h, 优选为5~8h;

[0056] 优选地, 第二段保温过程的温度T2优选为700-950℃, 进一步优选为800~950℃, 更进一步优选为850~900℃;

[0057] 优选地, 第二段保温时间为12-25h, 优选为15~20h。

[0058] 焙烧阶段, 其升温速率为1~10℃/min。

[0059] 本发明还提供了一种所述的暴露{010}晶面的钠离子电池正极活性材料的应用, 将其作为正极活性材料, 用于制备钠离子电池;

[0060] 优选地, 将其作为正极活性材料, 用于制备钠离子电池的正极。

[0061] 本发明可以基于现有的方法, 将本发明所述的活性材料制备形成钠离子电池及其正极。

[0062] 例如, 基于行业性常规原理和方法, 将所述的活性材料和导电剂、粘结剂复合形成正极材料, 并进一步将其浆化, 涂覆在集流体上, 形成正极。再将所述的正极和隔膜、负极组装形成电芯, 并将电芯组装形成钠离子电池。

[0063] 本发明还提供了一种钠离子电池正极材料, 包含所述的暴露{010}晶面的钠离子

电池正极活性材料。

[0064] 本发明所述的正极材料,其除了包含所述的活性材料外,还允许含有导电剂、粘结剂中的至少一种。优选地,活性材料的重量含量为70%-95%,所述的粘结剂以及导电剂的含量可优选小于或等于15wt%。

[0065] 本发明还提供了一种钠离子电池正极,其包括集流体以及复合在集流体上的正极材料。

[0066] 本发明还提供了一种钠离子电池,包含权利要求6所述的暴露{010}晶面的钠离子电池正极活性材料或权利要求7所述制备方法制备的暴露{010}晶面的钠离子电池正极活性材料。

[0067] 本发明中,所述的钠离子电池,除了包含本发明所述的活性材料外,其他材料以及部件均可以是常规的。

[0068] 有益效果

[0069] 1、本发明创新地提供了一种含有化学计量的Na的具有所述棒状微米级大单晶结构的前驱体材料,将该前驱体材料直接进行氧化焙烧处理,可以获得继承有所述特殊晶面取向和棒状形貌的活性材料,如此能够有效改善钠离子的存储、传输通路,改善循环阶段的晶体结构的应变,进而改善其容量、倍率、循环稳定性和耐空气稳定性。

[0070] 2、针对本发明前驱体制备所面临的技术问题,本发明经过研究,创新地地提出,在所述的活化剂辅助下的二段梯度pH下的反应,进一步配合水溶性钠盐的第三段反向平衡反应的控制,如此能够意外地实现协同,能够意外地诱导所述的特殊的晶面和棒状结构,不仅如此,还能够促使钠的同步沉淀,能够制备得到化学计量钠的特殊取向和棒状形貌的前驱体,该前驱体可直接进行氧化焙烧处理,获得继承有其特殊晶面、棒状形貌并兼顾优异电化学性能和耐空气稳定性的活性材料。

[0071] 3、本发明提供了一种特殊的晶面取向和棒状结构的活性材料,该材料具有优异的钠传输网络,且能够缓冲晶体应力,具有优异的容量、循环稳定性和耐空气稳定性。

[0072] 4、本发明中,得益于所述的特殊的晶面、棒状结构和满足化学计量的沉淀法钠前驱体的创新下,可无需进行配钠下直接焙烧,即可获得继承有前驱体特殊晶面、形貌的材料,且具有优异晶体纯度的活性材料。本发明制备的材料,具有优异的电化学性能和耐空气稳定性。

附图说明

[0073] 图1为本发明实施例1中{010}晶面暴露的钠离子电池层状氧化物正极材料草酸盐前驱体的扫描电镜图;

[0074] 图2为本发明实施例1中{010}晶面暴露的钠离子电池层状氧化物正极材料的扫描电镜图;

[0075] 图3为本发明实施例1中{010}晶面暴露的钠离子电池层状氧化物正极材料的透射电镜图;

[0076] 图4为本发明实施例1中{010}晶面暴露的钠离子电池层状氧化物正极材料的XRD衍射图与对比例1的对比。

[0077] 图5为本发明实施例2的A组中{010}晶面暴露的钠离子电池层状氧化物正极材料

草酸盐前驱体的扫描电镜图；

具体实施方式：

[0078] 本实施例所用原料均为分析纯级别原料。

[0079] 实施例1

[0080] (1)将乙酸锰、乙酸镍、乙酸锌、乙酸铜按照过渡金属元素摩尔比0.60:0.32:0.04:0.04进行取料,共同溶解于去离子水溶液中,使过渡金属原子(本案例指Mn-Ni-Zn-Cu)的浓度为0.5mol/L;取草酸溶于去离子水中,使草酸浓度为1mol/L;

[0081] (2)将过渡金属溶液、草酸溶液和乙二醇同时通过蠕动泵滴向同一容器,保持容器内混合溶液以600r/min的速度持续搅拌,进行第一段反应(时间为2h),控制上述三种溶液的滴速,使乙二醇在混合溶液中的体积占比为35%,混合溶液的pH值 pH^a 为1.8;草酸和锰、镍、锌、铜的摩尔比为3:1。

[0082] (3)在溶液混合完成后,调整混合溶液的转速至200r/min,并用浓度为1mol/L的氢氧化钠溶液将混合溶液的pH值以0.5/h的速度调节至 pH^b 为6.5,进行第二段处理(包括梯度提升pH的时间的总时间为11h),随后保持持续搅拌直至前驱体沉淀晶体长大至5 μ m以上;

[0083] (4)再加入乙酸钠,促使反应移动,并控制前驱体中钠与过渡金属的摩尔比为0.70:1。将所得的料浆烘干,即得到晶面择优生长的含钠前驱体(SEM见图1)。

[0084] (5)将常温沉淀结晶制备所得的前驱体在氧气气氛下,按照两段式升温焙烧制,第一段温度 T_1 为500 $^{\circ}$ C,保温6h(t_1),再升温指第二段温度进行保温处理,其中,第二段温度为900 $^{\circ}$ C,保温20h(t_2),升温速率为3 $^{\circ}$ C/min。待烧制程序结束后即得到目标{010}晶面暴露的钠离子电池层状氧化物正极材料(SEM图见图2,TEM见图3,XRD见图4)。

[0085] 实施例2

[0086] A组与实施例1相比,区别仅在于,步骤(1)中乙酸锌替换为等摩尔的乙酸铜,其过渡金属元素摩尔比替换Mn:Ni:Cu摩尔比为0.60:0.32:0.08,其他步骤和参数不变;SEM图见图5;

[0087] B组与实施例1相比,区别仅在于,步骤(1)中乙酸锰、乙酸镍、乙酸锌、乙酸铜过渡金属元素摩尔比替换为0.75:0.17:0.04:0.04,其他步骤和参数不变;

[0088] 实施例3

[0089] A组与实施例1相比,区别仅在于,步骤(2)中乙二醇替换为乙醇,其他步骤和参数不变;

[0090] B组与实施例1相比,区别仅在于,步骤(2)中乙二醇在混合溶液中的体积占比替换为25%,其他步骤和参数不变;

[0091] 实施例4

[0092] A组与实施例1相比,区别仅在于,步骤(2)中 pH^a 替换为1.0,其他步骤和参数不变;

[0093] B组与实施例1相比,区别仅在于,步骤(3)中 pH^b 替换为7.5,其他步骤和参数不变;

[0094] 实施例5

[0095] A组与实施例1相比,区别仅在于,步骤(5)中 T_1 替换为350 $^{\circ}$ C,其他步骤和参数不变;

[0096] B组与实施例1相比,区别仅在于,步骤(5)中 T_2 替换为800 $^{\circ}$ C,其他步骤和参数不

变。

[0097] 对比例1

[0098] 与实施例1相比,区别仅在于,步骤(1)中,缺少乙酸锌、乙酸铜,且Mn/Ni的摩尔比为0.6:0.4,其他步骤和参数不变;

[0099] 对比例2

[0100] 与实施例1相比,步骤(2)中不添加活化剂乙二醇,其他步骤和参数不变;未获得类似的大单晶前驱体。

[0101] 对比例3

[0102] 与实施例1相比,步骤(2)中 pH^a 换为3.5,其他步骤和参数不变;

[0103] 对比例4

[0104] 与实施例1相比,步骤(3) pH^a 在10min内提升至 pH^b ,其他步骤和参数不变;

[0105] 对比例5

[0106] 与实施例1相比,步骤(3) pH^b 换为3.5,其他步骤和参数不变;

[0107] 对比例6

[0108] 与实施例1相比,将步骤(4)等量的乙酸钠在步骤(2)反应开始时一次性加入,将步骤3处理后直接进行步骤5的处理,其他步骤和参数不变;

[0109] 对比例7

[0110] 和实施例1相比,区别仅在于,不进行步骤4,直接将步骤3的产物进行配钠焙烧,例如,将步骤3的产物和乙酸钠按实施例1的比例混合,随后进行步骤5的处理,其他操作和参数同实施例1。

[0111] 对比例8

[0112] 和实施例1相比,区别仅在于,直接将化学计量的草酸锰、草酸镍、草酸锌、草酸铜和乙酸钠液相混合,随后蒸发,形成前驱体,再进行步骤5的焙烧处理。

[0113] 主要测试步骤为:

[0114] (1) 以上述实施例和对比例所得层状氧化物正极材料为正极活性物质,活性物质与导电碳(乙炔黑)、粘结剂(PVDF)按8:1:1的质量比混合,并以铝箔为集流体制得正极,同时以玻璃纤维为隔膜、自制金属钠片为负极、1M NaClO_4 溶于PC+5%FEC溶液为电解液,组装得到2032型号的纽扣式电池。

[0115] (2) 组装得电池置于25℃的恒温条件下静置10h,随后进行先充电后放电的电化学测试程序。

[0116] (3) 测试的电压区间设定为2.0-4.3V,首十圈为0.1C的小倍率,后十圈为5C的大倍率测试,理论容量为170mAh/g。

[0117] 空气下存储过程的温度为室温,且空气湿度为10~35RH%。

[0118] 测试结果如表1所示:

[0119] 表1电化学性能测试结果

[0120]

材料	新鲜材料 0.1 C 放电比容量 (2-4.5 V, mAh/g)	新鲜材料 1 C 放电比容量 (2-4.5 V, mAh/g)	新鲜材料 5 C 放电比容量 (2-4.5V, mAh/g)	新鲜材料 1 C300 圈容量保持率 (%)	空气保存 3 天材料 0.1 C 放电比容量 (2-4.5, mAh/g)
实施例 1	145	110	71	82	142
实施例 2A	135	102	64	77	131
实施例 2B	140	104	66	78	137
实施例 3A	130	94	59	72	121
实施例 3B	137	105	64	74	134
实施例 4A	133	108	70	75	130
实施例 4B	131	107	69	74	122
实施例 5A	132	109	69	77	120
实施例 5B	130	100	70	73	119
对比例 1	119	80	20	41	100
对比例 2	121	74	31	33	91
对比例 3	121	72	22	22	97
对比例 4	118	71	26	15	88
对比例 5	123	73	34	27	89
对比例 6	117	77	15	36	99
对比例 7	125	85	62	66	96
对比例 8	115	74	12	44	101

[0121] 注：新制材料指T2段焙烧、随炉冷却后的新鲜材料，其在空气中暴露的时间小于或等于12h。

[0122] 通过表1可知，采用本发明第一～第三反应构建的化学计量的特殊结构的前驱体，将其直接焙烧，可以获得更优的电化学性能和耐空气稳定性。

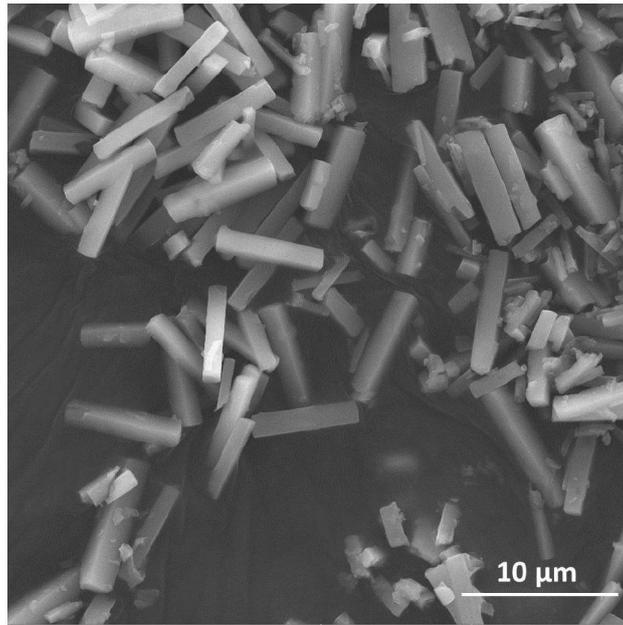


图1

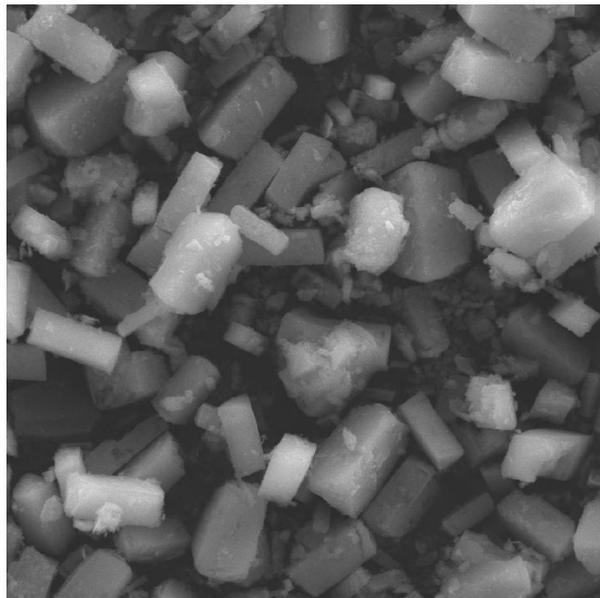


图2

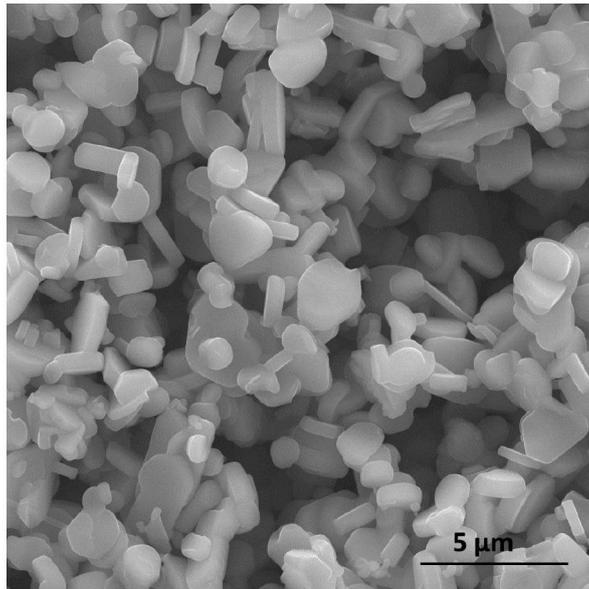


图3

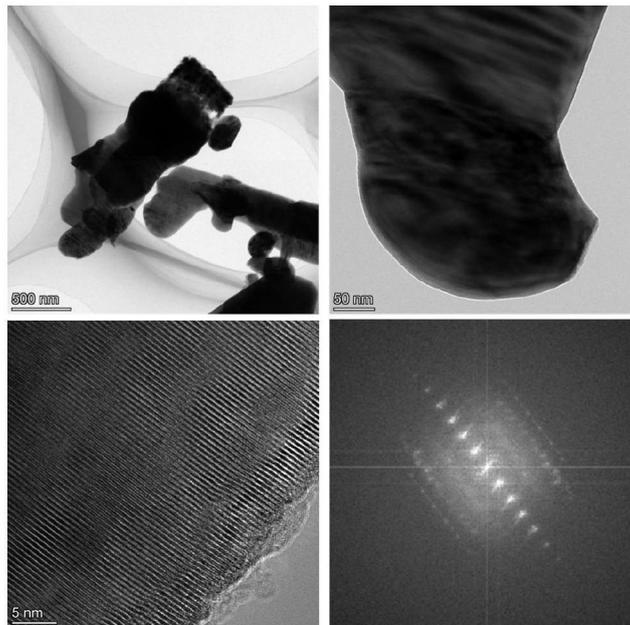


图4

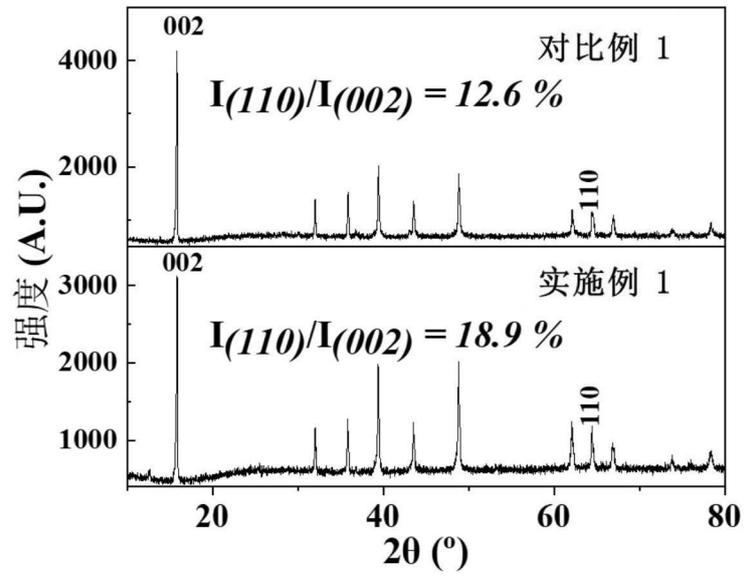


图5