



(21) 申请号 202210801839.X

(22) 申请日 2022.07.07

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115224254 A

(43) 申请公布日 2022.10.21

(73) 专利权人 中国科学技术大学
地址 230026 安徽省合肥市包河区金寨路
96号

(72) 发明人 章根强 万广林

(74) 专利代理机构 安徽省合肥新安专利代理有
限责任公司 34101
专利代理师 卢敏

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 10/054 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 109244459 A, 2019.01.18

CN 109962215 A, 2019.07.02

CN 111082059 A, 2020.04.28

CN 112768684 A, 2021.05.07

CN 115440975 A, 2022.12.06

CN 103840149 A, 2014.06.04

CN 108987711 A, 2018.12.11

CN 110061229 A, 2019.07.26

CN 111697210 A, 2020.09.22

CN 113113589 A, 2021.07.13

WO 2016156447 A1, 2016.10.06

WO 2022105175 A1, 2022.05.27

Juliette Billaud等. "Na_{0.67}Mn_{1-x}Mg_xO₂ (0 ≤ x ≤ 0.2): a high capacity cathode for sodium-ion batteries". 《Energy & Environmental Science》. 2014, 第7卷第1387-1391页.

审查员 吴琼

权利要求书2页 说明书8页 附图12页

(54) 发明名称

一种Cu、Zn和Mg共掺杂层状氧化物钠离子电
池正极材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明提供了一种Cu、Zn和Mg共掺杂层状氧化物钠离子电池正极材料及其制备方法和应用,其化学式为Na_{0.66+2z}Ni_{0.33-x-y}Cu_xZn_yMn_{0.67-z}Mg_zO₂ (0 < x ≤ 0.1, 0 < y ≤ 0.05, 0 < z ≤ 0.2)。本发明提供的正极材料在较高钠含量下仍然为P2相结构,电化学性能上具有较高的容量、平均放电电压、能量密度以及良好的循环稳定性,且本发明正极材料的合成路径平滑、成本低廉、环境友好,是具有潜力的钠离子电池正极材料。

1. 一种Cu、Zn和Mg共掺杂层状氧化物钠离子电池正极材料,其特征在于:所述钠离子电池正极材料的化学式为 $\text{Na}_{0.66+2z}\text{Ni}_{0.33-x-y}\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Mn}_{0.67-z}\text{Mg}_z\text{O}_2$,其中 $0 < x \leq 0.1$ 、 $0 < y \leq 0.05$ 、 $0 < z \leq 0.07$;

所述的钠离子电池正极材料的制备方法采用溶胶-凝胶法制备获得或采用固相法制备获得;

采用溶胶-凝胶法制备Cu、Zn和Mg共掺杂层状氧化物钠离子电池正极材料的步骤为:

步骤11、将钠源化合物、镍源化合物、铜源化合物、锌源化合物、镁源化合物和锰源化合物按照摩尔比与螯合剂溶解于水中后,加热挥发溶剂,得到凝胶前驱体;

步骤12、将所述凝胶前驱体干燥后进行研磨,得到前驱体粉末;

步骤13、将所述前驱体粉末进行两步煅烧,即得到Cu、Zn和Mg共掺杂层状氧化物钠离子电池正极材料 $\text{Na}_{0.66+2z}\text{Ni}_{0.33-x-y}\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Mn}_{0.67-z}\text{Mg}_z\text{O}_2$;

采用固相法制备Cu、Zn和Mg共掺杂层状氧化物钠离子电池正极材料的步骤为:

步骤21、将钠源化合物、镍源化合物、铜源化合物、锌源化合物、镁源化合物和锰源化合物按照摩尔比混合置于球磨罐中球磨,得到混合物粉末;

步骤22、将所述混合物粉末进行一步煅烧,即得到Cu、Zn和Mg共掺杂层状氧化物钠离子电池正极材料 $\text{Na}_{0.66+2z}\text{Ni}_{0.33-x-y}\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Mn}_{0.67-z}\text{Mg}_z\text{O}_2$ 。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:

当采用溶胶凝胶法时:所述钠源化合物选自醋酸钠、硝酸钠、草酸钠和柠檬酸钠中的一种或多种;所述镍源化合物选自醋酸镍、硝酸镍、草酸镍、硫酸镍和氯化镍中的一种或多种;所述铜源化合物选自醋酸铜、硝酸铜、草酸铜、硫酸铜和氯化铜中的一种或多种;所述锌源化合物选自醋酸锌、硝酸锌、草酸锌、硫酸锌和氯化锌中的一种或多种;所述镁源化合物选自醋酸镁、硝酸镁、草酸镁、硫酸镁和氯化镁中的一种或多种;所述锰源化合物选自醋酸锰、硝酸锰、草酸锰、硫酸锰和氯化锰中的一种或多种;

当采用固相法时:所述钠源化合物选自碳酸钠、氢氧化钠、氧化钠、醋酸钠、硝酸钠、草酸钠和柠檬酸钠中的一种或多种;所述镍源化合物选自氧化镍、醋酸镍、硝酸镍、草酸镍和硫酸镍中的一种或多种;所述铜源化合物选自氧化铜、醋酸铜、硝酸铜、草酸铜和硫酸铜中的一种或多种;所述锌源化合物选自氧化锌、醋酸锌、硝酸锌、草酸锌和硫酸锌中的一种或多种;所述镁源化合物选自氧化镁、醋酸镁、硝酸镁、草酸镁和硫酸镁中的一种或多种;所述锰源化合物选自二氧化锰、三氧化二锰、醋酸锰、硝酸锰、草酸锰和硫酸锰中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:在所述溶胶-凝胶法中,所述螯合剂选自柠檬酸、草酸、酒石酸或乙二胺四乙酸。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤13中,所述前驱体粉末的两步煅烧均在空气气氛下进行,分为第一步煅烧和第二步煅烧;所述第一步煅烧的升温速率为 $1 \sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$,升温至 $350 \sim 600^\circ\text{C}$,保温至有机物充分分解;所述第二步煅烧的升温速率为 $1 \sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$,升温至 $800 \sim 1000^\circ\text{C}$,保温 $10 \sim 24\text{h}$ 至形成P2相结构;

步骤22中,所述混合物粉末的一步煅烧在空气气氛下进行,升温速率为 $1 \sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$,升温至 $800 \sim 1000^\circ\text{C}$,保温 $10 \sim 24\text{h}$ 至形成P2相结构。

5. 一种钠离子电池正极片,由正极材料、导电添加剂、粘结剂和溶剂制备而成,其特征在于:所述正极材料选自权利要求1所述的Cu、Zn和Mg共掺杂层状氧化物钠离子电池正极材

料。

6. 一种钠离子电池,由正极片、隔膜、有机电解液和负极金属钠组成,其特征在于:所述正极片为权利要求5所述的钠离子电池正极片。

一种Cu、Zn和Mg共掺杂层状氧化物钠离子电池正极材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于钠离子电池技术领域,具体涉及一种Cu、Zn和Mg共掺杂层状氧化物钠离子电池正极材料及其制备与应用。

背景技术

[0002] 随着锂离子电池的广泛应用及其带来的锂资源问题,近年来愈发突出,迫使人们不得不去寻找锂离子电池的替代品。在众多锂离子电池的替代产品中,钠离子电池因为其钠资源丰度高、工作机理与锂离子电池相似等优点,具有快速商业化的前景。此外,钠离子电池在高低温性能以及安全性能上也要优于锂离子电池,使得钠离子电池在大规模储能领域具有更为明显的优势,被认为是“最有希望的下一代储能器件”。然而,缺乏合适的正极材料仍然是目前制约钠离子电池发展的一个重要因素,阻碍了其市场化进程。层状过渡金属氧化物作为钠离子电池尤为重要的一类正极材料,具有比容量和工作电压高、振实密度高等优点,然而由于钠离子半径较大,在脱嵌过程中不可逆结构破坏程度较大,导致其循环稳定性仍然差强人意。

发明内容

[0003] 有鉴于此,本发明所要解决的技术问题在于提供一种Cu、Zn和Mg共掺杂层状氧化物钠离子电池正极材料及其制备方法。本发明提供的正极材料在较高钠含量下仍然为P2相结构,电化学性能上具有较高的容量、平均放电电压、能量密度以及良好的循环稳定性。

[0004] 本发明为实现目的,采用如下技术方案:

[0005] 本发明首先提供了一种Cu、Zn和Mg共掺杂层状氧化物钠离子电池正极材料,其化学式为 $\text{Na}_{0.66+2z}\text{Ni}_{0.33-x-y}\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Mn}_{0.67-z}\text{Mg}_z\text{O}_2$,其中 $0 < x \leq 0.1$ 、 $0 < y \leq 0.05$ 、 $0 < z \leq 0.2$ 。

[0006] 本发明还提供了Cu、Zn和Mg共掺杂层状氧化物钠离子电池正极材料的制备方法,是采用溶胶-凝胶法制备获得或采用固相法制备获得。

[0007] 采用溶胶-凝胶法制备Cu、Zn和Mg共掺杂层状氧化物钠离子电池正极材料的步骤为:

[0008] 步骤11、将钠源化合物、镍源化合物、铜源化合物、锌源化合物、镁源化合物和锰源化合物按照摩尔比与螯合剂溶解于水中后,加热挥发溶剂,得到凝胶前驱体;

[0009] 步骤12、将所述凝胶前驱体干燥后进行研磨,得到前驱体粉末;

[0010] 步骤13、将所述前驱体粉末进行两步煅烧,即获得Cu、Zn和Mg共掺杂层状氧化物钠离子电池正极材料 $\text{Na}_{0.66+2z}\text{Ni}_{0.33-x-y}\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Mn}_{0.67-z}\text{Mg}_z\text{O}_2$ 。

[0011] 采用固相法制备Cu、Zn和Mg共掺杂层状氧化物钠离子电池正极材料的步骤为:

[0012] 步骤21、将钠源化合物、镍源化合物、铜源化合物、锌源化合物、镁源化合物和锰源化合物按照摩尔比混合置于球磨罐中球磨,得到混合物粉末;

[0013] 步骤22、将所述混合物粉末进行一步煅烧,即获得Cu、Zn和Mg共掺杂层状氧化物钠

离子电池正极材料 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.18-0.5x}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.05}\text{Fe}_x\text{Mn}_{0.67-0.5x}\text{O}_2$ 。

[0014] 优选的:当采用溶胶凝胶法时:所述钠源化合物选自醋酸钠、硝酸钠、草酸钠和柠檬酸钠中的一种或多种;所述镍源化合物选自醋酸镍、硝酸镍、草酸镍、硫酸镍和氯化镍中的一种或多种;所述铜源化合物选自醋酸铜、硝酸铜、草酸铜、硫酸铜和氯化铜中的一种或多种;所述锌源化合物选自醋酸锌、硝酸锌、草酸锌、硫酸锌和氯化锌中的一种或多种;所述镁源化合物选自醋酸镁、硝酸镁、草酸镁、硫酸镁和氯化镁中的一种或多种;所述锰源化合物选自醋酸锰、硝酸锰、草酸锰、硫酸锰和氯化锰中的一种或多种。

[0015] 当采用固相法时:所述钠源化合物选自碳酸钠、氢氧化钠、氧化钠、醋酸钠、硝酸钠、草酸钠和柠檬酸钠中的一种或多种;所述镍源化合物选自氧化镍、醋酸镍、硝酸镍、草酸镍和硫酸镍中的一种或多种;所述铜源化合物选自氧化铜、醋酸铜、硝酸铜、草酸铜和硫酸铜中的一种或多种;所述锌源化合物选自氧化锌、醋酸锌、硝酸锌、草酸锌和硫酸锌中的一种或多种;所述镁源化合物选自氧化镁、醋酸镁、硝酸镁、草酸镁和硫酸镁中的一种或多种;所述锰源化合物选自二氧化锰、三氧化二锰、醋酸锰、硝酸锰、草酸锰和硫酸锰中的一种或多种。

[0016] 优选的:在所述溶胶-凝胶法中,所述螯合剂选自柠檬酸、草酸、酒石酸或乙二胺四乙酸。

[0017] 优选的:步骤13中,所述前驱体粉末的两步煅烧均在空气气氛下进行,分为第一步煅烧和第二步煅烧;所述第一步煅烧的升温速率为 $1\sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$,升温至 $350\sim 600^\circ\text{C}$,保温至有机物充分分解;所述第二步煅烧的升温速率为 $1\sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$,升温至 $800\sim 1000^\circ\text{C}$,保温 $10\sim 24\text{h}$ 至形成P2相结构。步骤22中,所述混合物粉末的一步煅烧在空气气氛下进行,升温速率为 $1\sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$,升温至 $800\sim 1000^\circ\text{C}$,保温 $10\sim 24\text{h}$ 至形成P2相结构。

[0018] 本发明还提供了一种钠离子电池正极片,由正极材料、导电添加剂、粘结剂和溶剂制备而成,所述正极材料选自上述的Cu、Zn和Mg共掺杂层状氧化物钠离子电池正极材料。

[0019] 本发明还提供了一种钠离子电池,由正极片、隔膜、有机电解液和负极金属钠组成,所述正极片为上述由Cu、Zn和Mg共掺杂层状氧化物钠离子电池正极材料制成的钠离子电池正极片。

[0020] 本发明的上述钠离子电池可用于电动汽车、太阳能发电、风力发电、智能电网调峰、分布电站或通信基地大规模能量储能器件中。

[0021] 与现有技术相比,本发明的有益效果体现在:

[0022] 本发明提供了一种Cu、Zn和Mg共掺杂高性能层状氧化物钠离子电池正极材料,化学式为 $\text{Na}_{0.66+2z}\text{Ni}_{0.33-x-y}\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Mn}_{0.67-z}\text{Mg}_z\text{O}_2$,其中 $0<x\leq 0.1$ 、 $0<y\leq 0.05$ 、 $0<z\leq 0.2$ 。本发明提供的正极材料在较高钠含量下仍然为P2相结构,电化学性能上具有较高的容量、平均放电电压、能量密度以及良好的循环稳定性。且本发明正极材料的合成路径平滑、成本低廉、环境友好,是具有潜力的钠离子电池正极材料。

附图说明

[0023] 图1为实施例1所得目标产物的XRD谱图。

[0024] 图2为实施例1所得目标产物的SEM图像。

[0025] 图3为实施例1所得目标产物在 0.1C 倍率下的充放电曲线。

- [0026] 图4为实施例1所得目标产物在1C倍率下的循环稳定性曲线。
- [0027] 图5为实施例1所得目标产物在0.1C-5C范围内的倍率性能曲线。
- [0028] 图6为实施例1所得目标产物在1C倍率下的能量密度稳定性曲线。
- [0029] 图7为实施例1所得目标产物在1C倍率下的平均电压循环稳定性曲线。
- [0030] 图8为实施例2所得目标产物的XRD谱图。
- [0031] 图9为实施例2所得目标产物在0.1C倍率下的充放电曲线。
- [0032] 图10为实施例3所得目标产物的XRD谱图。
- [0033] 图11为实施例3所得目标产物在0.1C倍率下的充放电曲线。
- [0034] 图12为实施例4所得目标产物的XRD谱图。
- [0035] 图13为实施例4所得目标产物在0.1C倍率下的充放电曲线。
- [0036] 图14为实施例5所得目标产物的XRD谱图。
- [0037] 图15为实施例5所得目标产物在0.1C倍率下的充放电曲线。
- [0038] 图16为实施例6所得目标产物的XRD谱图。
- [0039] 图17为实施例6所得目标产物在0.1C倍率下的充放电曲线。
- [0040] 图18为实施例7所得目标产物的XRD谱图。
- [0041] 图19为实施例7所得目标产物在0.1C倍率下的充放电曲线。
- [0042] 图20为实施例8所得目标产物的XRD谱图。
- [0043] 图21为实施例8所得目标产物在0.1C倍率下的充放电曲线。
- [0044] 图22为实施例9所得目标产物的XRD谱图。
- [0045] 图23为实施例10所得目标产物的XRD谱图。
- [0046] 图24为实施例11所得目标产物在0.1C倍率下的充放电曲线。

具体实施方式

[0047] 本发明提供了一种Cu、Zn和Mg共掺杂高性能层状氧化物钠离子电池正极材料,化学式为 $\text{Na}_{0.66+2z}\text{Ni}_{0.33-x-y}\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Mn}_{0.67-z}\text{Mg}_z\text{O}_2$,其中 $0 < x \leq 0.1$ 、 $0 < y \leq 0.05$ 、 $0 < z \leq 0.2$ 。优选为 $0 < x \leq 0.07$ 、 $0 < y \leq 0.05$ 、 $0 < z \leq 0.01$,进一步优选为 $0 < x \leq 0.07$ 、 $0 < y \leq 0.03$ 、 $0 < z \leq 0.05$ 。本发明提供的钠离子电池正极材料呈颗粒状,粒径为2-5 μm 。

[0048] 本发明还提供了前驱体辅助制备上述Cu、Zn和Mg共掺杂层状氧化物钠离子电池正极材料的方法,是采用溶胶-凝胶法制备获得或采用固相法制备获得。

[0049] 采用溶胶-凝胶法制备Cu、Zn和Mg共掺杂层状氧化物钠离子电池正极材料的步骤为:

[0050] 步骤11、将钠源化合物、镍源化合物、铜源化合物、锌源化合物、镁源化合物和锰源化合物按照摩尔比与螯合剂溶解于水中后,加热挥发溶剂,得到凝胶前驱体;

[0051] 步骤12、将所述凝胶前驱体干燥后进行研磨,得到前驱体粉末;

[0052] 步骤13、将所述前驱体粉末进行煅烧,得到Cu、Zn和Mg共掺杂层状氧化物钠离子电池正极材料 $\text{Na}_{0.66+2z}\text{Ni}_{0.33-x-y}\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Mn}_{0.67-z}\text{Mg}_z\text{O}_2$;其中,煅烧是在空气气氛下进行两步煅烧,分为第一步煅烧和第二步煅烧;所述第一步煅烧的升温速率为1~10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,升温至350~600 $^{\circ}\text{C}$,保温至有机物充分分解;所述第二次煅烧的升温速率为1~10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,升温至800~1000 $^{\circ}\text{C}$,保温10~24h至形成P2相结构。

[0053] 采用固相法制备Cu、Zn和Mg共掺杂层状氧化物钠离子电池正极材料的步骤为：

[0054] 步骤21、将钠源化合物、镍源化合物、铜源化合物、锌源化合物、镁源化合物和锰源化合物按照摩尔比混合置于球磨罐中球磨，得到混合物粉末；

[0055] 步骤22、将所述混合物粉末进行煅烧，得到Cu、Zn和Mg共掺杂层状氧化物钠离子电池正极材料 $\text{Na}_{0.66+2z}\text{Ni}_{0.33-x-y}\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Mn}_{0.67-z}\text{Mg}_z\text{O}_2$ ；其中，煅烧是在空气气氛下进行一步煅烧，升温速率为 $1\sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，升温至 $800\sim 1000^\circ\text{C}$ ，保温 $10\sim 24\text{h}$ 至形成P2相结构。

[0056] 在上述制备方法中：

[0057] 当采用溶胶凝胶法：所述钠源化合物选自醋酸钠、硝酸钠、草酸钠和柠檬酸钠中的一种或多种；所述镍源化合物选自醋酸镍、硝酸镍、草酸镍、硫酸镍和氯化镍中的一种或多种；所述铜源化合物选自醋酸铜、硝酸铜、草酸铜、硫酸铜和氯化铜中的一种或多种；所述锌源化合物选自醋酸锌、硝酸锌、草酸锌、硫酸锌和氯化锌中的一种或多种；所述镁源化合物选自醋酸镁、硝酸镁、草酸镁、硫酸镁和氯化镁中的一种或多种；所述锰源化合物选自醋酸锰、硝酸锰、草酸锰、硫酸锰和氯化锰中的一种或多种。

[0058] 当采用固相法时：所述钠源化合物选自碳酸钠、氢氧化钠、氧化钠、醋酸钠、硝酸钠、草酸钠和柠檬酸钠中的一种或多种；所述镍源化合物选自氧化镍、醋酸镍、硝酸镍、草酸镍和硫酸镍中的一种或多种；所述铜源化合物选自氧化铜、醋酸铜、硝酸铜、草酸铜和硫酸铜中的一种或多种；所述锌源化合物选自氧化锌、醋酸锌、硝酸锌、草酸锌和硫酸锌中的一种或多种；所述镁源化合物选自氧化镁、醋酸镁、硝酸镁、草酸镁和硫酸镁中的一种或多种；所述锰源化合物选自二氧化锰、三氧化二锰、醋酸锰、硝酸锰、草酸锰和硫酸锰中的一种或多种。

[0059] 在所述溶胶-凝胶法中，所述螯合剂选自柠檬酸、草酸、酒石酸或乙二胺四乙酸。

[0060] 本发明还制备了一种钠离子电池正极片，由正极材料、导电添加剂、粘结剂和溶剂制备而成，其中：正极材料选自上述的Cu、Zn和Mg共掺杂层状氧化物钠离子电池正极材料；导电添加剂选自Super-P、炭黑和科琴黑中的一种或多种；粘结剂选自聚偏氟乙烯、聚丙烯酸、羧甲基纤维素钠和海藻酸钠中的一种或多种；溶剂选自N-甲基吡咯烷酮或者去离子水中的一种。

[0061] 本发明还提供了一种上述钠离子电池正极片的制备方法，是将正极材料、导电添加剂、粘结剂和溶剂混合后，经过涂片和干燥制备得到。

[0062] 本发明对所述混合、涂片以及干燥的具体方法没有特殊限制，采用本领域技术人员公知的方法即可。

[0063] 本发明还提供了一种钠离子电池，由正极片、隔膜、有机电解液和负极金属钠组成，其中：正极片采用上述的钠离子电池正极片。有机电解液为碳酸酯电解液，浓度为 $0.5\sim 2\text{M}$ ，优选为 1M ；有机电解液中的溶剂选自碳酸二乙酯、碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸丙烯酯以及氟化碳酸乙烯酯中的至少一种，优选为碳酸丙烯酯和氟化碳酸乙烯酯的混合溶剂；有机电解液中的溶质选自高氯酸钠、六氟磷酸钠、双三氟甲基磺酰亚胺钠中的至少一种，优选为高氯酸钠。所述隔膜优选为玻璃纤维。

[0064] 本发明还提供了一种上述钠离子电池在电动汽车、太阳能发电、风力发电、智能电网调峰、分布电站或通信基地等大规模能量储能器件中的应用。

[0065] 本发明具有如下优点：

[0066] (1) 合成的Cu、Zn和Mg共掺杂层状氧化物钠离子电池正极材料,化学式为 $\text{Na}_{0.66+2z}\text{Ni}_{0.33-x-y}\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Mn}_{0.67-z}\text{Mg}_z\text{O}_2$ ($0 < x \leq 0.1$ 、 $0 < y \leq 0.05$ 、 $0 < z \leq 0.2$),丰富了钠离子电池的材料体系。

[0067] (2) 本发明的 $\text{Na}_{0.66+2z}\text{Ni}_{0.33-x-y}\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Mn}_{0.67-z}\text{Mg}_z\text{O}_2$ ($0 < x \leq 0.1$ 、 $0 < y \leq 0.05$ 、 $0 < z \leq 0.2$) 正极材料具有平均放电电压高、循环稳定性和倍率性能良好的特点,是理想的钠离子电池正极材料。

[0068] (3) 本发明优选的 $\text{Na}_{0.76}\text{Ni}_{0.23}\text{Cu}_{0.07}\text{Zn}_{0.03}\text{Mn}_{0.62}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料综合性能最好,在1C ($1\text{C} = 173\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$) 的电流密度下循环200圈其容量保持率为80%,且同时也具有高的倍率性能,在5C的高倍率下可以保持初始容量的76%,适用于大规模储能设备。

[0069] (4) 通过本发明的方法所合成的正极材料,在合成上路径平滑、成本低廉、环境友好,展现出潜在的商业化前景。

[0070] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明提供的Cu、Zn和Mg共掺杂层状氧化物钠离子电池正极材料及其制备方法以及应用进行说明,本发明的保护范围不受以下实施例的限制。

[0071] 实施例1

[0072] 步骤1,溶胶-凝胶法制备 $\text{Na}_{0.76}\text{Ni}_{0.23}\text{Cu}_{0.07}\text{Zn}_{0.03}\text{Mn}_{0.62}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料

[0073] 合成目标产物为 $\text{Na}_{0.76}\text{Ni}_{0.23}\text{Cu}_{0.07}\text{Zn}_{0.03}\text{Mn}_{0.62}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料,合成原料为醋酸钠、醋酸镍、醋酸铜、醋酸锌、醋酸锰、醋酸镁,螯合剂为柠檬酸,溶剂为去离子水。

[0074] 将醋酸钠、醋酸镍、醋酸铜、醋酸锌、醋酸镁和醋酸锰按照目标产物中的摩尔比与柠檬酸(钠、镍、铜、锌、镁和锰金属离子的总摩尔量与柠檬酸的摩尔比为1:1.6) 溶解于去离子水中,置于80℃油浴锅中持续搅拌蒸干至形成凝胶。将凝胶置于烘箱中150℃干燥6h,随后将其放入研钵中研磨得到前驱体粉末。将前驱体粉末置于马弗炉中,空气氛围下,升温速率为2℃/min,先在450℃预烧6h,再在950℃煅烧15h,得到目标产物 $\text{Na}_{0.76}\text{Ni}_{0.23}\text{Cu}_{0.07}\text{Zn}_{0.03}\text{Mn}_{0.62}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 。

[0075] 步骤2,制备 $\text{Na}_{0.76}\text{Ni}_{0.23}\text{Cu}_{0.07}\text{Zn}_{0.03}\text{Mn}_{0.62}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 正极片

[0076] 将上述制备的目标产物和Super P、粘结剂聚偏氟乙烯按质量比7:2:1混合,并加入溶剂N-甲基吡咯烷酮,经过制浆、涂片、烘干等步骤后得到含有目标产物的正极片。

[0077] 步骤3,组装以目标产物 $\text{Na}_{0.76}\text{Ni}_{0.23}\text{Cu}_{0.07}\text{Zn}_{0.03}\text{Mn}_{0.62}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 为正极的钠离子电池。

[0078] 将上述制备的目标产物正极电极片和金属钠负极组装钠离子电池,GF/F为电池隔膜,电解液为碳酸酯电解液(1M NaClO_4 的PC溶液包含5vol%的FEC)。

[0079] 图1为实施例1所得目标产物的XRD谱图,由图可见,所合成材料具有良好的结晶性,且为P2相结构。

[0080] 图2为实施例1所得目标产物的SEM图像,由图可见材料为盘状形貌,颗粒的粒径为2-5 μm 。

[0081] 图3为实施例1所得目标产物在0.1C ($1\text{C} = 173\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$) 电流密度下的充放电曲线,由图可见,本材料应用于钠离子电池中具有较高的比容量112.7 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,且具有高的平均工作电压3.64V。

[0082] 图4为实施例1所得目标产物在1C倍率下的循环稳定性曲线。由图可见,本实施例所得目标产物的初始比容量为112.8 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,循环200圈后容量保持率为80.0%,具有良好

的循环稳定性。

[0083] 图5为实施例1所得目标产物在0.1C-5C范围内的倍率性能曲线,由图可见,其在0.1C的倍率下初始容量为124.3mAh g⁻¹,且在5C的高倍率下能够保持原始容量的74.1%,表现出良好的倍率性能。

[0084] 图6为实施例1所得目标产物在1C倍率下的能量密度稳定性曲线,由图可见,本实施例所得目标产物的初始比能量为411Whkg⁻¹,循环200圈后容量保持率为75.1%,具有良好的循环稳定性。

[0085] 图7为实施例1所得目标产物在1C倍率下的平均电压的循环稳定性曲线,由图可见,本实施例所得目标产物的初始平均放电电压为3.67V,循环200圈后容量保持率为94.5%,具有良好的循环稳定性。

[0086] 实施例2

[0087] 制备方法与实施例1相同,只是将原材料比例按照Na_{0.72}Ni_{0.23}Cu_{0.07}Zn_{0.03}Mn_{0.64}Mg_{0.03}O₂的化学计量比添加。

[0088] 图8所示为实施例2所得正极材料的XRD图片,由图可见合成的层状氧化物正极材料具有较好的结晶性,且为P2相结构。

[0089] 图9所示为实施例2所得正极材料组装的钠离子电池在0.1C(1C=173mAhg⁻¹)电流密度下的充放电曲线,由图可见,本材料在钠离子电池中具有113.3mAhg⁻¹较高的放电比容量。

[0090] 实施例3

[0091] 制备方法与实施例1相同,只是将原材料比例按照Na_{0.80}Ni_{0.23}Cu_{0.07}Zn_{0.03}Mn_{0.60}Mg_{0.07}O₂的化学计量比添加。

[0092] 图10所示为实施例3所得正极材料的XRD图片,由图可见合成的层状氧化物正极材料具有较好的结晶性。

[0093] 图11所示为实施例3所得正极材料组装的钠离子电池在0.1C(1C=173mAhg⁻¹)电流密度下的充放电曲线,由图可见,本材料在钠离子电池中具有125.7mAhg⁻¹较高的放电比容量。

[0094] 实施例4

[0095] 制备方法与实施例1相同,只是将原材料比例按照Na_{0.72}Ni_{0.18}Cu_{0.1}Zn_{0.05}Mn_{0.64}Mg_{0.0}₃O₂的化学计量比添加。

[0096] 图12所示为实施例4所得正极材料的XRD图片,由图可见合成的层状氧化物正极材料具有较好的结晶性,且为P2相结构。

[0097] 图13所示为实施例4所得正极材料组装的钠离子电池在0.1C(1C=173mAhg⁻¹)电流密度下的充放电曲线,由图可见,本材料在钠离子电池中具有96.6mAhg⁻¹较高的放电比容量。

[0098] 实施例5

[0099] 制备方法与实施例1相同,只是将原材料比例按照Na_{0.76}Ni_{0.18}Cu_{0.1}Zn_{0.05}Mn_{0.62}Mg_{0.0}₅O₂的化学计量比添加。

[0100] 图14所示为实施例5所得正极材料的XRD图片,由图可见合成的层状氧化物正极材料具有较好的结晶性,且为P2相结构。

[0101] 图15所示为实施例5所得正极材料组装的钠离子电池在0.1C(1C=173mAhg⁻¹)电流

密度下的充放电曲线,由图可见,本材料在钠离子电池中具有 112.5mAhg^{-1} 较高的放电比容量。

[0102] 实施例6

[0103] 制备方法与实施例1相同,只是将原材料比例按照 $\text{Na}_{0.84}\text{Ni}_{0.18}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.05}\text{Mn}_{0.58}\text{Mg}_{0.09}\text{O}_2$ 的化学计量比添加。

[0104] 图16所示为实施例6所得正极材料的XRD图片,由图可见合成的层状氧化物正极材料具有较好的结晶性,且为P2和O3两相混合结构。

[0105] 图17所示为实施例6所得正极材料组装的钠离子电池在 0.1C ($1\text{C}=173\text{mAhg}^{-1}$) 电流密度下的充放电曲线,由图可见,本材料在钠离子电池中具有 118.2mAhg^{-1} 较高的放电比容量。

[0106] 实施例7

[0107] 制备方法与实施例1相同,只是将原材料比例按照 $\text{Na}_{0.88}\text{Ni}_{0.18}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.05}\text{Mn}_{0.56}\text{Mg}_{0.11}\text{O}_2$ 的化学计量比添加。

[0108] 图18所示为实施例7所得正极材料的XRD图片,由图可见合成的层状氧化物正极材料具有较好的结晶性,且为P2和O3两相混合结构。

[0109] 图19所示为实施例7所得正极材料组装的钠离子电池在 0.1C ($1\text{C}=173\text{mAhg}^{-1}$) 电流密度下的充放电曲线,由图可见,本材料在钠离子电池中具有 115.9mAhg^{-1} 较高的放电比容量。

[0110] 实施例8

[0111] 制备方法与实施例1相同,只是将原材料比例按照 $\text{NaNi}_{0.18}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.05}\text{Mn}_{0.50}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_2$ 的化学计量比添加。

[0112] 图20所示为实施例8所得正极材料的XRD图片,由图可见合成的层状氧化物正极材料具有较好的结晶性,且为O3相结构。

[0113] 图21所示为实施例8所得正极材料组装的钠离子电池在 0.1C ($1\text{C}=173\text{mAhg}^{-1}$) 电流密度下的充放电曲线,由图可见,本材料在钠离子电池中具有 102.2mAhg^{-1} 较高的放电比容量。

[0114] 实施例9

[0115] 制备方法与实施例1相同,只是将原材料比例按照 $\text{Na}_{0.92}\text{Ni}_{0.18}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.05}\text{Mn}_{0.54}\text{Mg}_{0.13}\text{O}_2$ 的化学计量比添加。

[0116] 图22所示为实施例9所得正极材料的XRD图片,由图可见合成的层状氧化物正极材料具有较好的结晶性,且为O3相结构。

[0117] 实施例10

[0118] 制备方法与实施例1相同,只是将原材料比例按照 $\text{Na}_{0.96}\text{Ni}_{0.18}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.05}\text{Mn}_{0.52}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_2$ 的化学计量比添加。

[0119] 图23所示为实施例10所得正极材料的XRD图片,由图可见合成的层状氧化物正极材料具有较好的结晶性,且为O3相结构。

[0120] 实施例11

[0121] 步骤1,固相法制备 $\text{Na}_{0.76}\text{Ni}_{0.23}\text{Cu}_{0.07}\text{Zn}_{0.03}\text{Mn}_{0.62}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料

[0122] 合成目标产物为 $\text{Na}_{0.76}\text{Ni}_{0.23}\text{Cu}_{0.07}\text{Zn}_{0.03}\text{Mn}_{0.62}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料,合成原料为碳酸

钠、氧化镍、氧化铜、氧化锌、氧化镁、二氧化锰。

[0123] 将化学计量比的碳酸钠、氧化镍、氧化铜、氧化锌、氧化镁、二氧化锰混合置于球磨罐中球磨,得到混合物粉末,将混合物粉末置于马弗炉中,空气氛围下,升温速率为 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$,升温至 950°C 煅烧15h,得到目标产物 $\text{Na}_{0.76}\text{Ni}_{0.23}\text{Cu}_{0.07}\text{Zn}_{0.03}\text{Mn}_{0.62}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 。

[0124] 步骤2,制备 $\text{Na}_{0.76}\text{Ni}_{0.23}\text{Cu}_{0.07}\text{Zn}_{0.03}\text{Mn}_{0.62}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 正极片

[0125] 将上述制备的目标产物和Super P、粘结剂聚偏氟乙烯按质量比7:2:1混合,并加入溶剂N-甲基吡咯烷酮,经过制浆、涂片、烘干等步骤后得到含有目标产物的正极片。

[0126] 步骤3,组装以目标产物 $\text{Na}_{0.76}\text{Ni}_{0.23}\text{Cu}_{0.07}\text{Zn}_{0.03}\text{Mn}_{0.62}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 为正极的钠离子电池。

[0127] 将上述制备的目标产物正极电极片和金属钠负极组装钠离子电池,GF/F为电池隔膜,电解液为碳酸酯电解液(1M NaClO_4 的PC溶液包含5vol%的FEC)。

[0128] 图24所示为实施例11所得正极材料组装的钠离子电池在 0.1C ($1\text{C}=173\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$) 电流密度下的充放电曲线,由图可见,本材料在钠离子电池中具有 $117.7\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 较高的放电比容量。

[0129] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

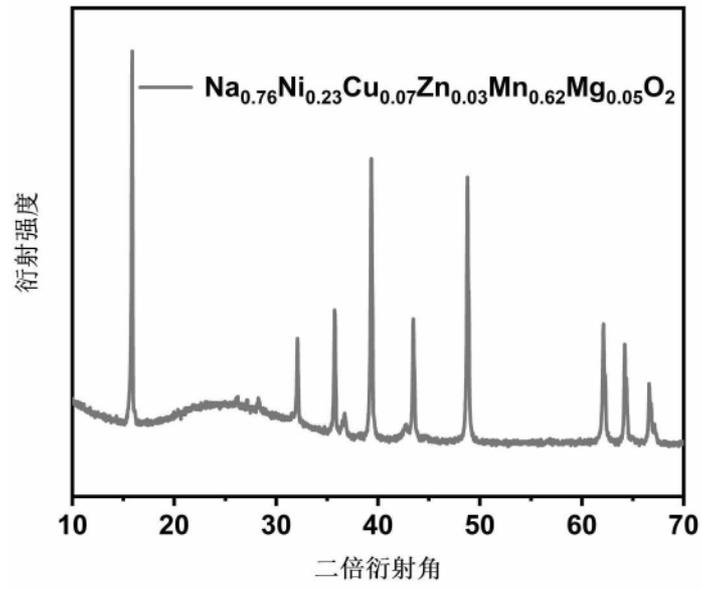


图1

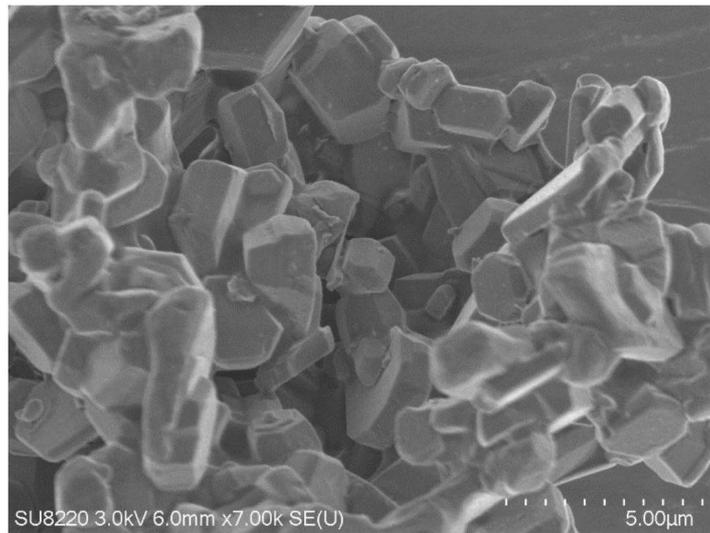


图2

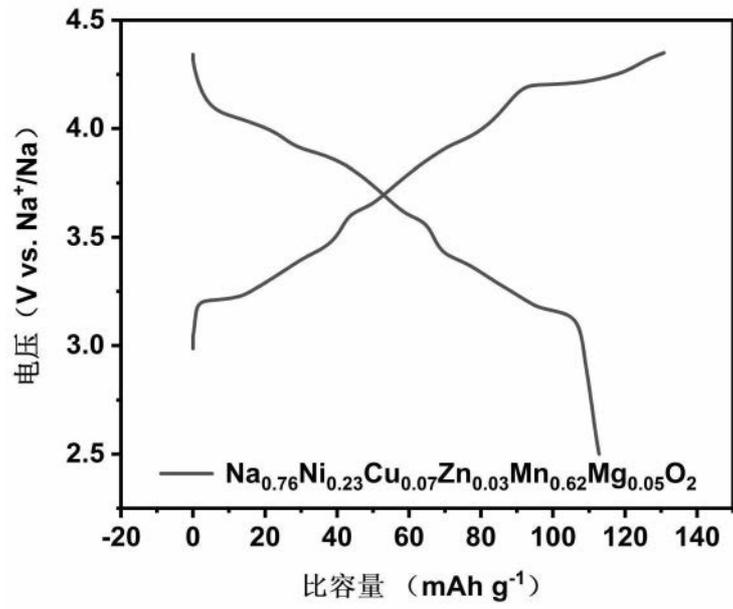


图3

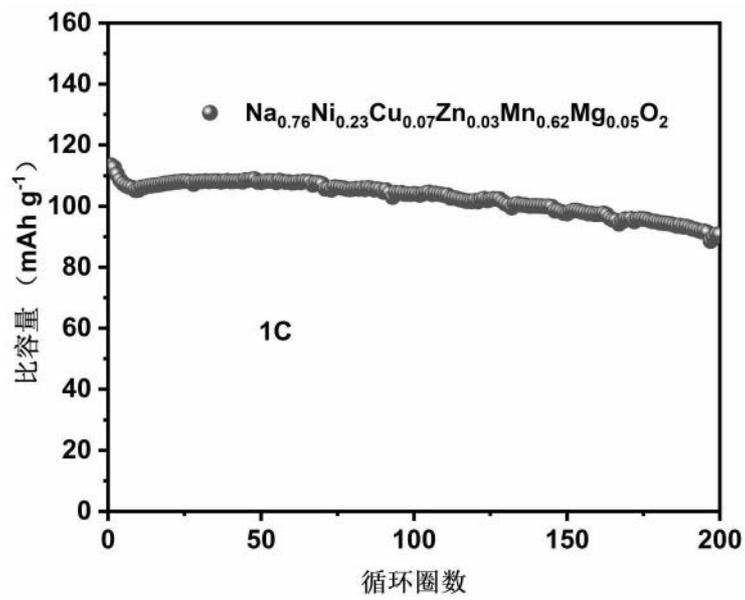


图4

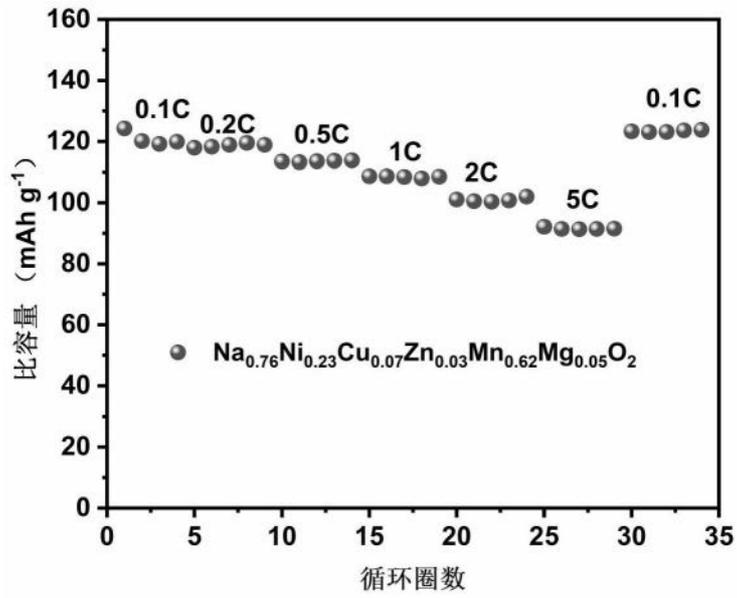


图5

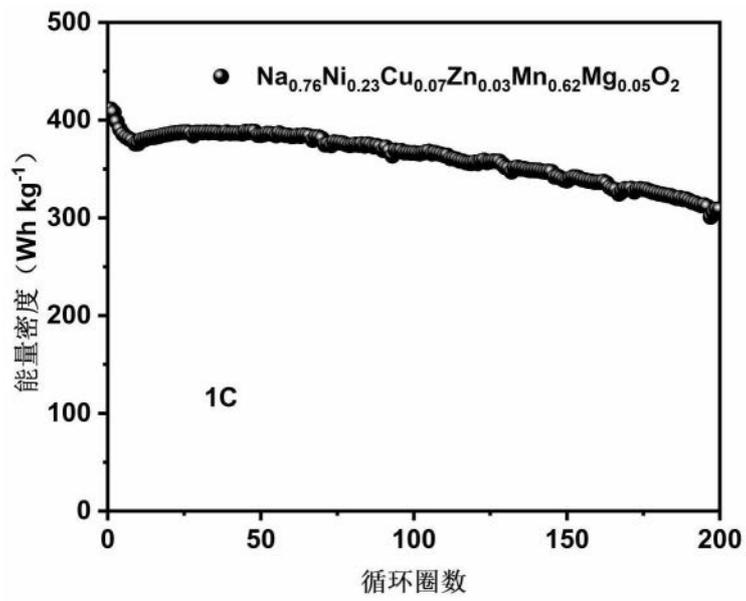


图6

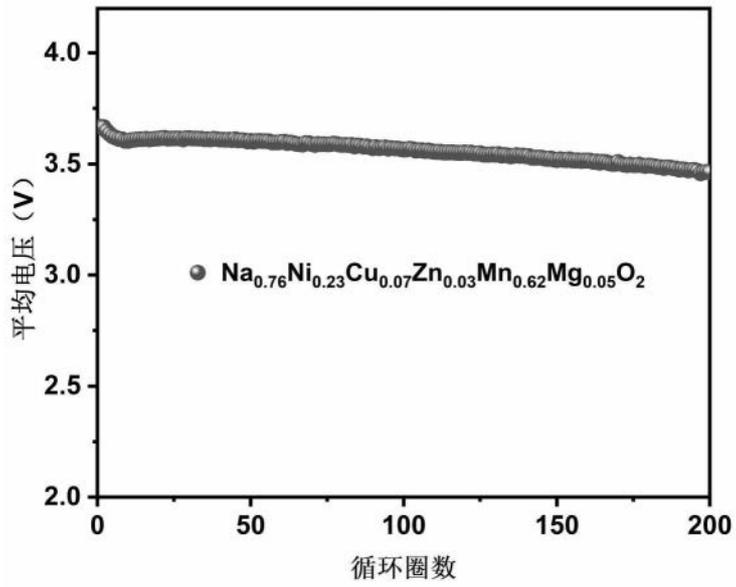


图7

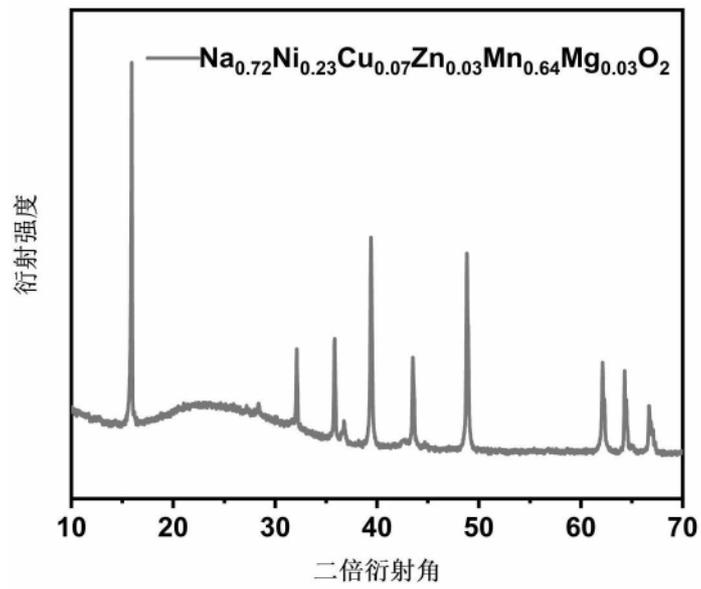


图8

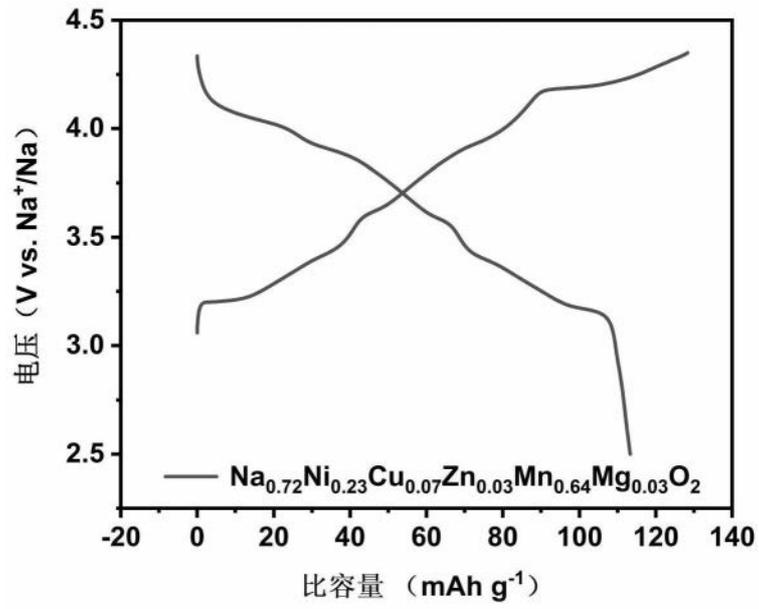


图9

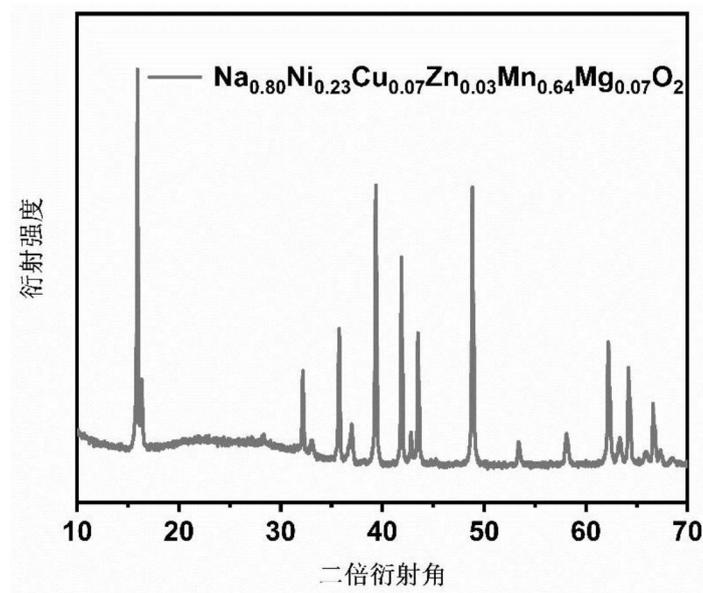


图10

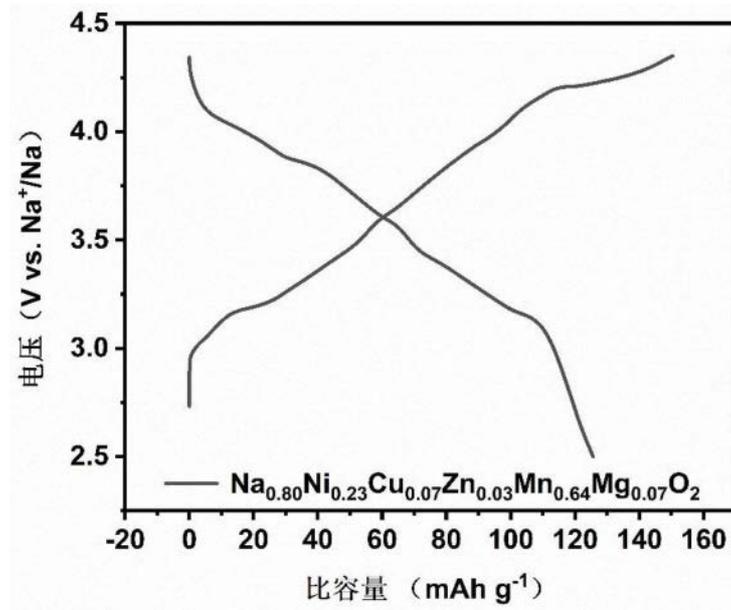


图11

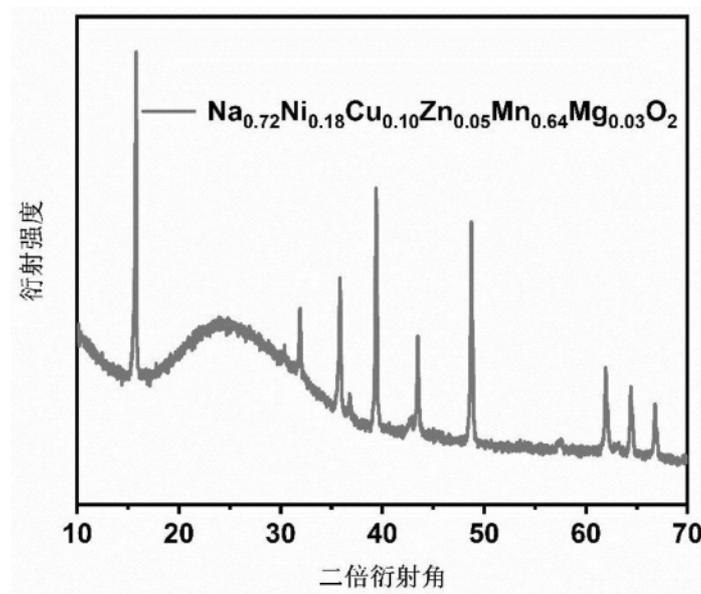


图12

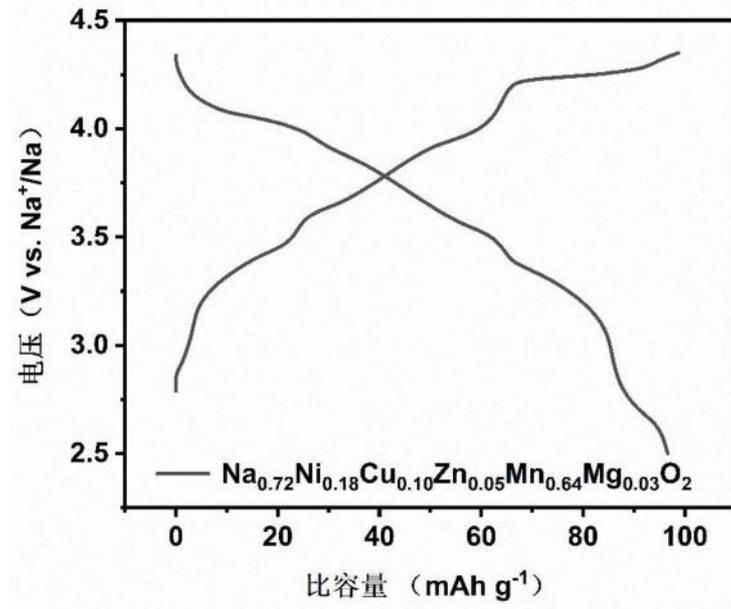


图13

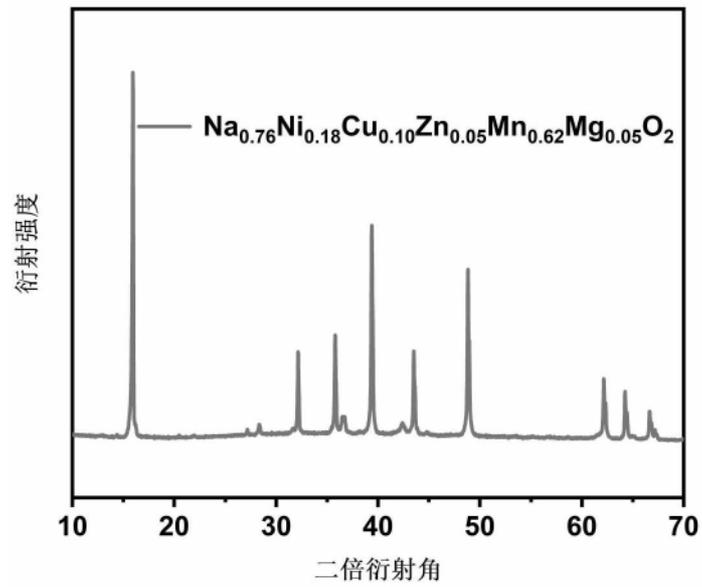


图14

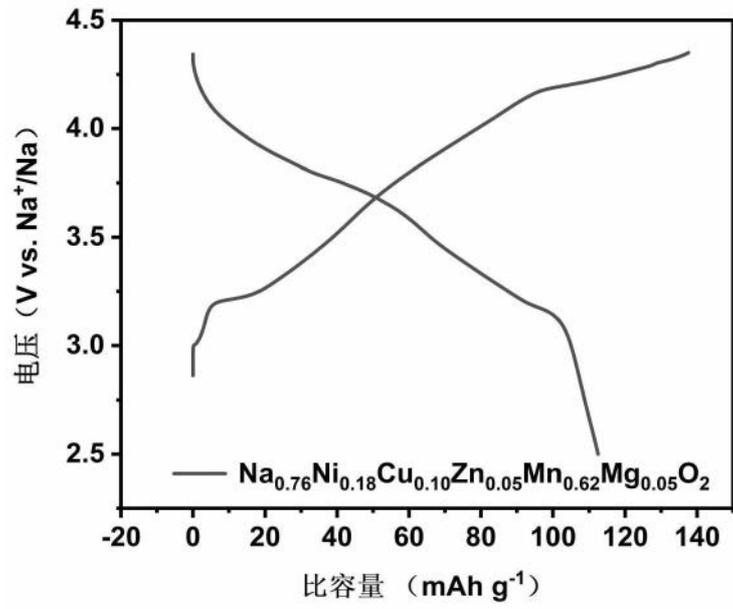


图15

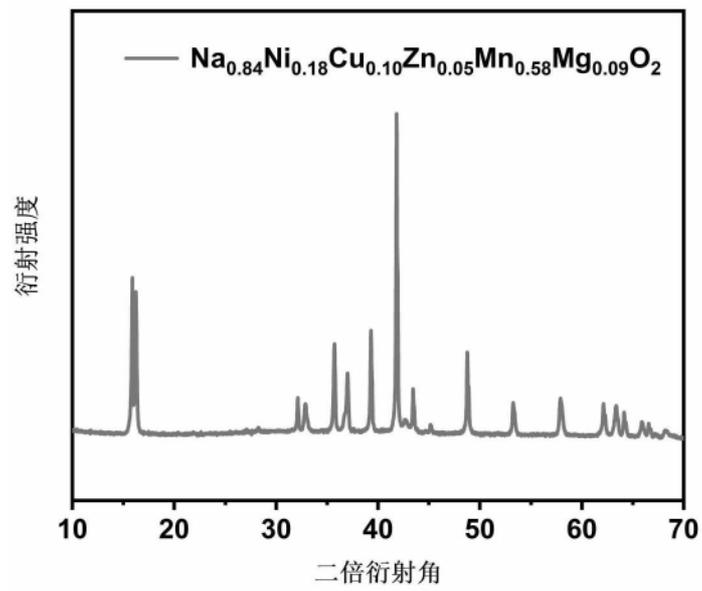


图16

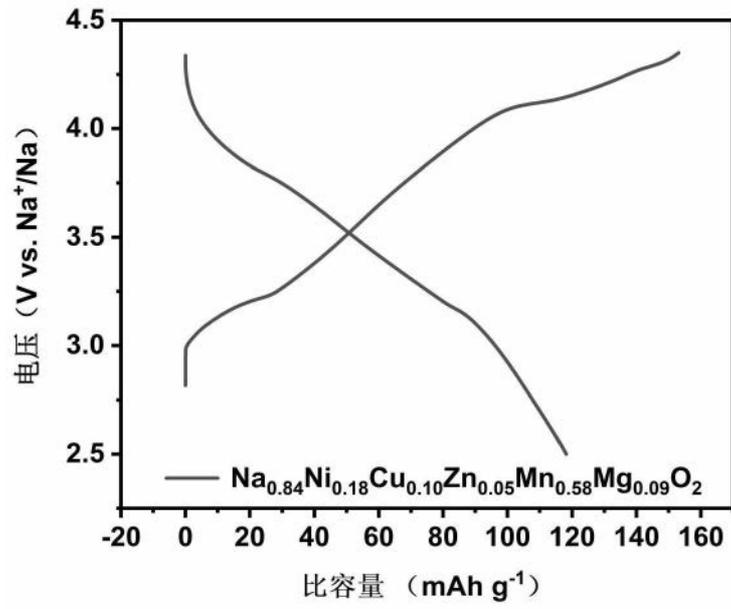


图17

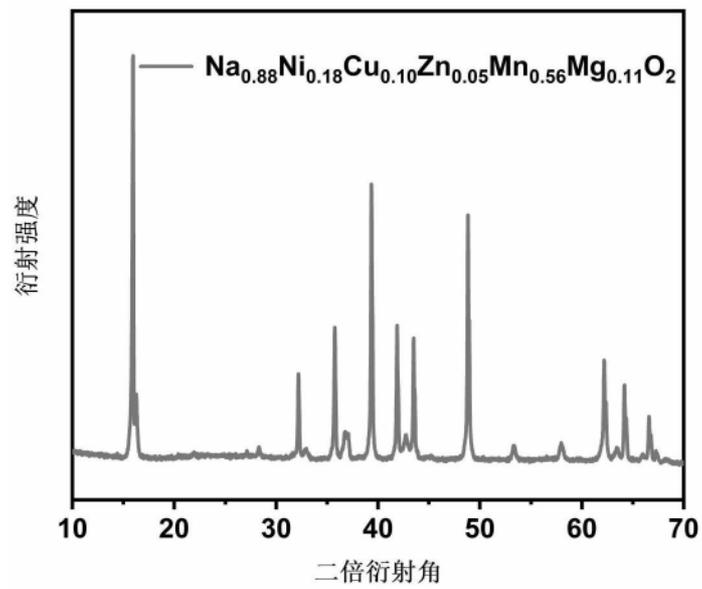


图18

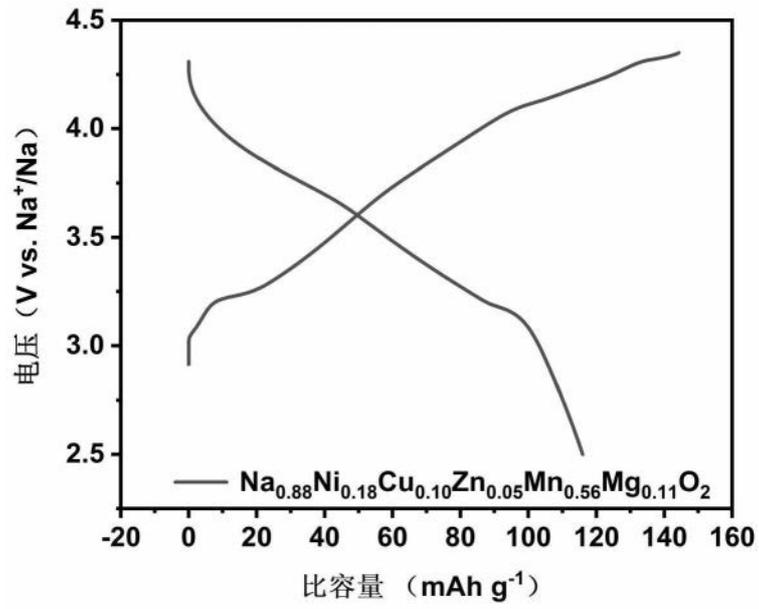


图19

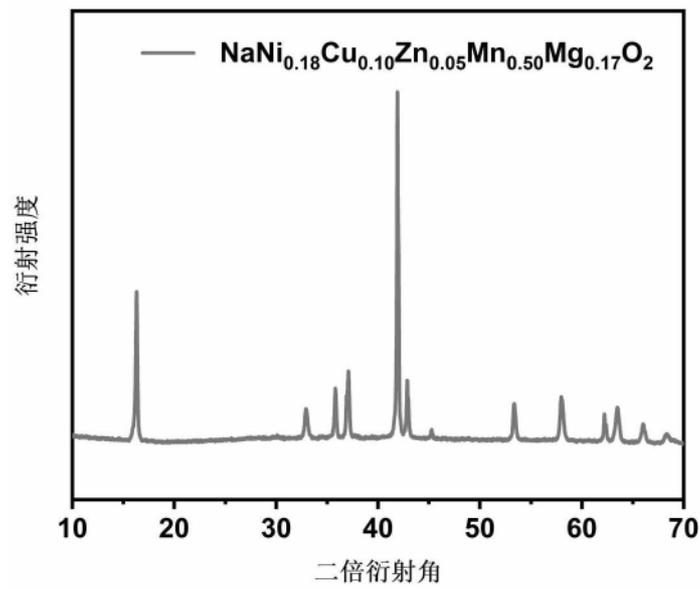


图20

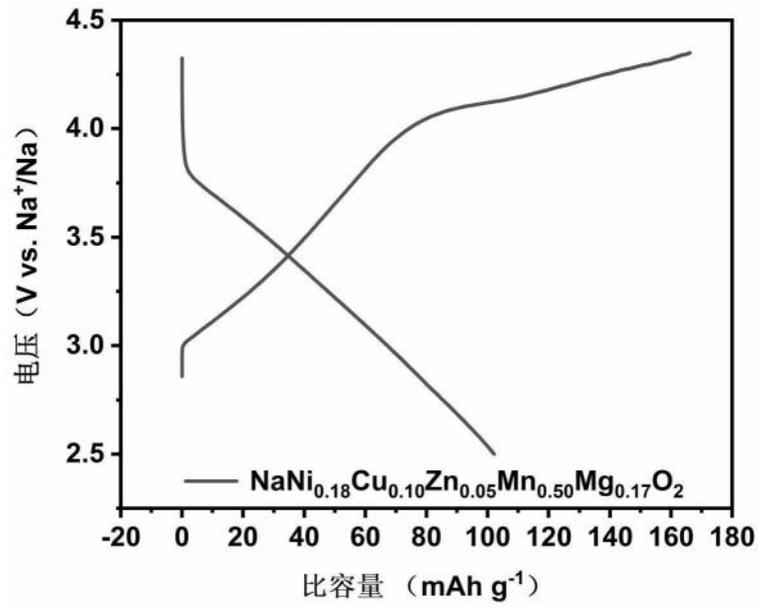


图21

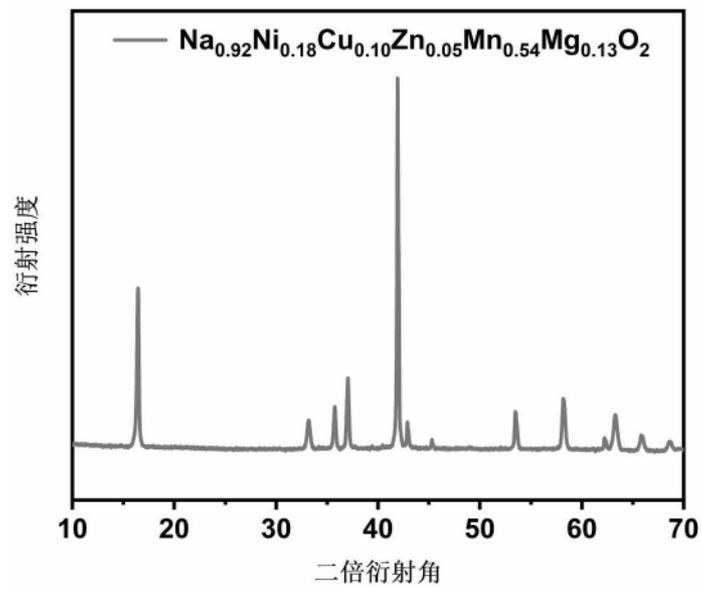


图22

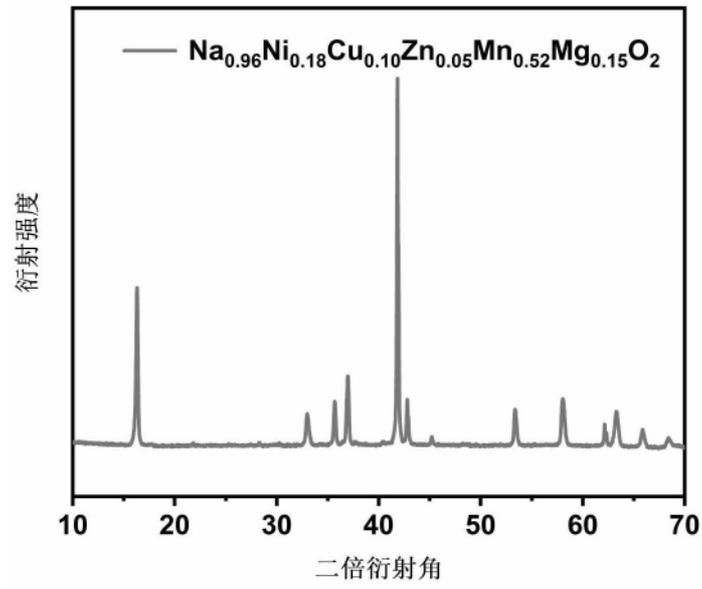


图23

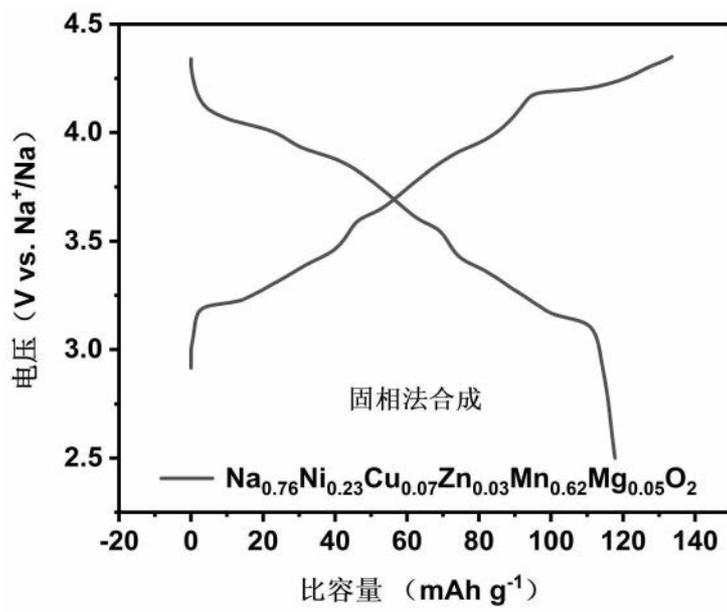


图24