



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104795555 A

(43) 申请公布日 2015. 07. 22

(21) 申请号 201410364241. 4

(22) 申请日 2014. 07. 28

(71) 申请人 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 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 陈霖

(51) Int. Cl.

H01M 4/505(2010. 01)

H01M 4/485(2010. 01)

H01M 10/36(2010. 01)

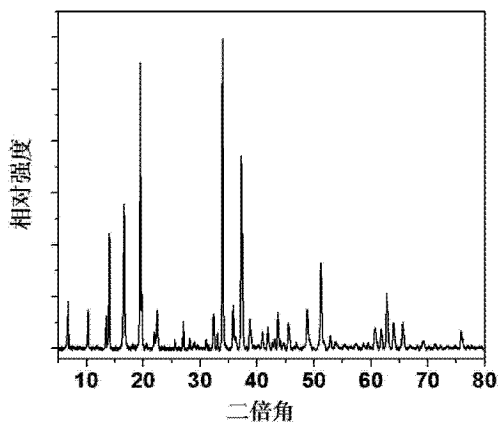
权利要求书1页 说明书14页 附图7页

(54) 发明名称

一种水溶液钠离子电池及其正极材料、制备方法和用途

(57) 摘要

本发明公开了一种水溶液钠离子电池及其正极材料、制备方法和用途,所述材料为用于水溶液钠离子二次电池的正极活性物质的含锰氧化物材料,化学通式为:Na<sub>x</sub>Mn<sub>(1-y-z)</sub>A<sub>y</sub>Ti<sub>z</sub>O<sub>2-δ</sub>;所述A为掺杂元素,具体为B<sup>3+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Mn<sup>4+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、V<sup>3+</sup>、Mo<sup>6+</sup>中的一种或多种;所述x, y, z, δ之间的关系满足:0 ≤ 1-y-z ≤ x, 0 ≤ z < 1-x, 并且 x+3(1-y-z)+ay+4z = 2(2-δ); 其中 0.55 ≤ x ≤ 0.8, -0.02 ≤ δ ≤ 0.02, a为掺杂元素A的化合价。



1. 一种用于水溶液钠离子二次电池的正极活性物质的含锰氧化物材料,其特征在于,所述材料的化学通式为: $\text{Na}_x\text{Mn}_{(1-y-z)}\text{A}_y\text{Ti}_z\text{O}_{2-\delta}$ ;

所述A为掺杂元素,具体为 $\text{B}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{V}^{3+}$ 、 $\text{Mo}^{6+}$ 中的一种或多种;所述x,y,z, $\delta$ 之间的关系满足: $0 \leq 1-y-z \leq x$ , $0 \leq z < 1-x$ ,并且 $x+3(1-y-z)+ay+4z = 2(2-\delta)$ ;其中 $0.55 \leq x \leq 0.8$ , $-0.02 \leq \delta \leq 0.02$ ,a为掺杂元素A的化合价。

2. 根据权利要求1所述的含锰氧化物材料,其特征在于,所述x的优选范围为: $0.55 \leq x \leq 0.72$ ;所述 $\delta$ 的优选范围为: $-0.01 \leq \delta \leq 0.01$ 。

3. 一种如上述权利要求1所述的含锰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:

按Na:Mn:A:Ti =  $(1.02 \sim 1.05)x:(1-y-z):y:z$ 的物质的量比称取碳酸钠、三氧化二锰、A的氧化物和二氧化钛,研磨混合后得到前驱体粉末;

将所述前驱体粉末在 $650^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 下热处理8~25小时,得到所述含锰氧化合物。

4. 一种如上述权利要求1所述的含锰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:

按Na:Mn:A:Ti =  $(1.02 \sim 1.05)x:(1-y-z):y:z$ 的物质的量比称取乙酸钠、硝酸亚锰、含A的盐和钛酸四丁酯,分别溶于无水乙醇,混合后加入络合剂,在 $50^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 下加热5~8小时,得到前驱体凝胶;

将所述前驱体凝胶在 $250^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 下预处理2~6小时,再在 $750^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 下热处理8~20小时,得到所述含锰氧化合物。

5. 一种用于水溶液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,和压于所述集流体上的导电添加剂、粘结剂和正极活性物质;

其中,所述正极活性物质为上述权利要求1或2所述的含锰氧化物材料。

6. 根据权利要求5所述的正极极片,其特征在于,所述导电添加剂包括:活性炭、炭黑、乙炔黑、石墨粉、碳纳米管或石墨烯中的任意一种或多种。

7. 根据权利要求5所述的正极极片,其特征在于,所述粘结剂包括:聚四氟乙烯或聚偏氟乙烯。

8. 根据权利要求5所述的正极极片,其特征在于,所述集流体包括:镍网、钛网、不锈钢网、石墨毡或石墨板中的任意一种。

9. 一种水溶液钠离子二次电池,其特征在于,所述电池包括上述权利要求5-8任一权利要求所述的正极极片、负极极片和置于所述正极极片与所述负极极片之间的电解液;

其中,所述电解液为含钠盐的中性或者碱性水溶液;

所述负极极片的材料包括:活性炭、磷酸钛钠、磷酸钛钠和活性炭的混合物、金属锌、锌与活性炭的混合物、锌、磷酸钛钠与活性炭的混合物中的任意一种。

10. 一种如上述权利要求9所述的水溶液钠离子二次电池的用途,其特征在于,所述水溶液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。

## 一种水溶液钠离子电池及其正极材料、制备方法和用途

### 技术领域

[0001] 本发明涉及材料技术领域,尤其涉及一种水溶液钠离子电池及其正极材料、制备方法和用途。

### 背景技术

[0002] 随着经济的快速发展对于能源消耗越来越多,传统能源对空气的污染也越来越严重,以煤、石油、天然气为主的传统能源已经不能满足发展的需求。而以风能、太阳能等可再生能源的大力发展,储能成为限制可再生能源大规模应用的关键技术之一。在现有的电化学储能中锂离子电池以其高电压、长循环寿命在人们生活中得到广泛应用。从小的家用电器的应用到高的能量密度、大功率的应用设备,例如,动力汽车和国家电网。但是由于锂资源储量有限且分布不均,随着有限锂资源的逐渐消耗,锂的成本逐渐升高,作为规模储能锂离子电池受到了限制。钠作为和锂化学性质相近的碱金属元素,具有储量丰富、原材料成本低等优点,室温钠离子电池的研究得到了越来越多人的关注。

[0003] 钠离子电池和锂离子电池的工作原理基本相似,在非水的钠离子电池中电解液由将六氟磷酸钠或者高氯酸钠溶解在有机溶剂中制成,但由于有机溶剂易挥发、沸点比较低、易燃、易爆,而容易出现一些安全问题。从安全性能以及成本来看,成本低廉、安全性能高的水溶液钠离子二次电池受到了广泛关注。

[0004] 现有水溶液钠离子二次电池负极主要有活性炭以及磷酸钛钠 ( $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ),其中活性炭比容量比较低、压实密度低、材料成本高;对于磷酸钛钠,由于  $\text{Na}^+$  与  $\text{H}_3\text{O}^+$  可能会发生交换,在有氧气的环境中循环寿命短。正极材料主要集中在  $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 、 $\text{NaMnO}_2$  以及一些普鲁士蓝铁氰化合物,其中  $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$  作为正极材料,可逆容量只有 45 毫安时/克,容量比较低。最近报道的普鲁士蓝铁氰化合物做水溶液钠离子电池,虽然电位合适但是容量比较低,可逆容量只有 60 毫安时/克,并且材料中存在有毒的 CN 基团,所以水溶液钠离子二次电池的正极材料受到了挑战。

### 发明内容

[0005] 本发明实施例提供了一种水溶液钠离子电池及其正极材料、制备方法和用途。所述材料为含锰氧化物材料,制备简单、原料资源丰富、成本低廉,可以应用于水溶液钠离子二次电池的正极活性材料。应用本发明的正极活性材料制备的钠离子二次电池,具有可逆容量高,循环稳定、电压高、安全无毒等优点,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用于水溶液钠离子二次电池的正极活性物质的含锰氧化物材料,所述材料的化学通式为:  $\text{Na}_x\text{Mn}_{(1-y-z)}\text{A}_y\text{Ti}_z\text{O}_{2-\delta}$ ;

[0007] 所述 A 为掺杂元素,具体为  $\text{B}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{V}^{3+}$ 、 $\text{Mo}^{6+}$  中的一种或多种;所述 x, y, z,  $\delta$  之间的关系满足:  $0 \leq 1-y-z \leq x$ ,  $0 \leq z < 1-x$ , 并且  $x+3(1-y-z)+ay+4z = 2(2-\delta)$ ;其中  $0.55 \leq x \leq 0.8$ ,  $-0.02 \leq \delta \leq 0.02$ , a 为掺杂元素 A 的化合价。

[0008] 可选的,所述  $x$  的取值范围为  $:0.55 \leq x \leq 0.72$ ; 所述  $\delta$  的取值范围为  $:-0.01 \leq \delta \leq 0.01$ 。

[0009] 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含锰氧化物材料的制备方法,所述方法为固相法,包括:

[0010] 按  $\text{Na}:\text{Mn}:\text{A}:\text{Ti} = (1.02 \sim 1.05)x:(1-y-z):y:z$  的物质的量比称取碳酸钠、三氧化二锰、A 的氧化物和二氧化钛,研磨混合后得到前驱体粉末;

[0011] 将所述前驱体粉末在  $650^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$  下热处理  $8 \sim 25$  小时,得到所述含锰氧化合物。

[0012] 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含锰氧化物材料的制备方法,所述方法为溶胶-凝胶法,包括:

[0013] 按  $\text{Na}:\text{Mn}:\text{A}:\text{Ti} = (1.02 \sim 1.05)x:(1-y-z):y:z$  的物质的量比称取乙酸钠、硝酸亚锰、含 A 的盐和钛酸四丁酯,分别溶于无水乙醇,混合后加入络合剂,在  $50^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$  下加热  $5 \sim 8$  小时,得到前驱体凝胶;

[0014] 将所述前驱体凝胶在  $250^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$  下预处理  $2 \sim 6$  小时,再在  $750^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$  下热处理  $8 \sim 20$  小时,得到所述含锰氧化合物。

[0015] 第四方面,本发明实施例提供了一种用于水溶液钠离子二次电池的正极极片,包括:

[0016] 集流体,和压于所述集流体上的导电添加剂、粘结剂和正极活性物质;

[0017] 其中,所述正极活性物质为上述第一方面所述的含锰氧化物材料。

[0018] 可选的,所述导电添加剂包括:活性炭、炭黑、乙炔黑、石墨粉、碳纳米管或石墨烯中的任意一种或多种。

[0019] 可选的,所述粘结剂包括:聚四氟乙烯或聚偏氟乙烯。

[0020] 可选的,所述集流体包括:镍网、钛网、不锈钢网、石墨毡或石墨板中的任意一种。

[0021] 第五方面,本发明实施例提供了一种水溶液钠离子二次电池,所述电池包括上述第四方面所述的正极极片、负极极片和置于所述正极极片与所述负极极片之间的电解液;

[0022] 其中,所述电解液为含钠盐的中性或者碱性水溶液;

[0023] 所述负极极片材料包括:活性炭、磷酸钛钠、磷酸钛钠和活性炭的混合物、金属锌、锌与活性炭的混合物、锌、活性炭与磷酸钛钠的混合物中的任意一种。

[0024] 第六方面,本发明实施例提供了一种如上述第五方面所述的水溶液钠离子二次电池的用途,所述水溶液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。

[0025] 本发明实施例提供的用于水溶液钠离子二次电池的正极活性物质的含锰氧化物材料制备简单、原料资源丰富、成本低廉,可以应用于水溶液钠离子二次电池的正极活性材料。应用本发明的正极活性材料制备的钠离子二次电池,具有可逆容量高、空气中稳定、循环稳定、成本低、循环寿命长、电压高、安全无毒等优点,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

[0026] 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。

- [0027] 图 1 为本发明实施例 1 提供了一种含锰氧化物材料的 XRD 图谱；
- [0028] 图 2 为本发明实施例 1 提供了一种含锰氧化物材料的空间结构示意图；
- [0029] 图 3 为本发明实施例 1 提供了一种含锰氧化物材料的扫描电镜图；
- [0030] 图 4 为本发明实施例 2 提供了一种含锰氧化物材料的制备方法流程图；
- [0031] 图 5 为本发明实施例 3 提供了一种含锰氧化物材料的制备方法流程图；
- [0032] 图 6 为本发明实施例 4 提供了一种非水溶液钠离子二次电池在 C/10 倍率下的首周充放电曲线；
- [0033] 图 7 为本发明实施例 4 提供了一种水溶液钠离子二次电池在 2C 倍率下的首周充放电曲线；
- [0034] 图 8 为本发明实施例 4 提供了一种水溶液钠离子二次电池在 4C 倍率下的充放电曲线；
- [0035] 图 9 为本发明实施例 5 提供了一种水溶液钠离子电池的充放电曲线图；
- [0036] 图 10 为本发明实施例 6 提供了一种水溶液钠离子电池的充放电曲线；
- [0037] 图 11 为本发明实施例 7 提供了一种水溶液钠离子电池的充放电曲线；
- [0038] 图 12 为本发明实施例 8 提供了一种水溶液钠离子电池的充放电曲线；
- [0039] 图 13 为本发明实施例 9 提供了一种水溶液钠离子电池的充放电曲线；
- [0040] 图 14 为本发明对比例 1 提供了一种水溶液钠离子电池的充放电曲线。

### 具体实施方式

[0041] 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。

[0042] 实施例 1

[0043] 本发明实施例 1 提供了用于水溶液钠离子二次电池的正极活性物质的含锰氧化物材料,其的化学通式为:  $\text{Na}_x\text{Mn}_{(1-y-z)}\text{A}_y\text{Ti}_z\text{O}_{2-\delta}$ ;

[0044] 所述 A 为掺杂元素,具体为  $\text{B}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{V}^{3+}$ 、 $\text{Mo}^{6+}$  中的一种或多种;所述 x, y, z,  $\delta$  之间的关系满足:  $0 \leq 1-y-z \leq x$ ,  $0 \leq z < 1-x$ , 并且  $x+3(1-y-z)+ay+4z = 2(2-\delta)$ ;其中  $0.55 \leq x \leq 0.8$ ,  $-0.02 \leq \delta \leq 0.02$ , a 为掺杂元素 A 的化合价。

[0045] 进一步的,上述通式中, x 的取值范围优选为  $0.55 \leq x \leq 0.72$ ,  $\delta$  的取值范围优选为  $-0.01 \leq \delta \leq 0.01$ 。

[0046] 下面,以  $\text{Na}_{0.66}\text{Mn}_{0.66}\text{Ti}_{0.34}\text{O}_2$  为例对所述含锰氧化物材料的结构进行详细说明。

[0047] 图 1 所示为  $\text{Na}_{0.66}\text{Mn}_{0.66}\text{Ti}_{0.34}\text{O}_2$  的 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 图谱,由 XRD 图谱可以看出,与  $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$  的 XRD 图谱类似,本实施例提供的  $\text{Na}_{0.66}\text{Mn}_{0.66}\text{Ti}_{0.34}\text{O}_2$  为具有隧道结构的含锰氧化物。

[0048] 图 2 所示为  $\text{Na}_{0.66}\text{Mn}_{0.66}\text{Ti}_{0.34}\text{O}_2$  的空间结构示意图;图 3 所示为  $\text{Na}_{0.66}\text{Mn}_{0.66}\text{Ti}_{0.34}\text{O}_2$  的扫描电镜 (SEM) 图。

[0049] 本实施例提供的含锰氧化物材料晶体结构稳定,电压范围在 2.4-3.8V 之间,在水溶液中稳定,水分子或质子不会嵌入该氧化物中,因此可以作为水溶液钠离子二次电池的正极材料。相比含铁的隧道结构氧化物,如  $\text{Na}_{0.61}\text{Mn}_{0.27}\text{Fe}_{0.34}\text{Ti}_{0.39}\text{O}_2$ , 因为其  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$  的转换电位比较高,所以电压范围在 2.8-4.2V, 而高于 3.8V 的情况会容易导致水分解,因此本实

施例提供的含锰氧化物材料更适合应用于水溶液钠离子二次电池。

[0050] 本实施例提供的层状氧化物材料,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。

[0051] 实施例 2

[0052] 本实施例提供了一种含锰氧化物材料的制备方法,具体为固相法,如图 4 所示,包括:

[0053] 步骤 401,按  $\text{Na}:\text{Mn}:\text{A}:\text{Ti} = (1.02 \sim 1.05)x:(1-y-z):y:z$  的物质的量比称取碳酸钠、三氧化二锰、A 的氧化物和二氧化钛,研磨混合后得到前驱体粉末;

[0054] 所述 A 为掺杂元素,具体为  $\text{B}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{V}^{3+}$ 、 $\text{Mo}^{6+}$  中的一种或多种;所述  $x, y, z, \delta$  之间的关系满足: $0 \leq 1-y-z \leq x, 0 \leq z < 1-x$ , 并且  $x+3(1-y-z)+ay+4z = 2(2-\delta)$ ;其中  $0.55 \leq x \leq 0.8, -0.02 \leq \delta \leq 0.02$ , a 为掺杂元素 A 的化合价。

[0055] 优选的,所述  $x$  的取值范围为: $0.55 \leq x \leq 0.72$ ;所述  $\delta$  的取值范围为: $-0.01 \leq \delta \leq 0.01$ 。

[0056] 步骤 402,将所述前驱体粉末在  $650^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$  下热处理  $8 \sim 25$  小时,得到所述含锰氧化物。

[0057] 优选温度为  $800^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ ,优选时间为  $12 \sim 24$  小时。

[0058] 本实施例提供的含锰氧化物材料的制备方法,能够用于制备上述实施例 1 中所述的锰氧化物材料。本实施例提供的方法简单易行、成本低廉。

[0059] 实施例 3

[0060] 本实施例提供了一种含锰氧化物材料的制备方法,具体为溶胶-凝胶法,如图 5 所示,包括:

[0061] 步骤 501,按  $\text{Na}:\text{Mn}:\text{A}:\text{Ti} = (1.02 \sim 1.05)x:(1-y-z):y:z$  的物质的量比称取乙酸钠、硝酸亚锰、含 A 的盐和钛酸四丁酯,分别溶于无水乙醇,混合后加入络合剂,在  $50^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$  下加热  $5 \sim 8$  小时,得到前驱体凝胶;

[0062] 所述 A 为掺杂元素,具体为  $\text{B}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{V}^{3+}$ 、 $\text{Mo}^{6+}$  中的一种或多种;所述  $x, y, z, \delta$  之间的关系满足: $0 \leq 1-y-z \leq x, 0 \leq z < 1-x$ , 并且  $x+3(1-y-z)+ay+4z = 2(2-\delta)$ ;其中  $0.55 \leq x \leq 0.8, -0.02 \leq \delta \leq 0.02$ , a 为掺杂元素 A 的化合价。

[0063] 优选的,所述  $x$  的取值范围为: $0.55 \leq x \leq 0.72$ ;所述  $\delta$  的取值范围为: $-0.01 \leq \delta \leq 0.01$ 。

[0064] 步骤 502,将所述前驱体凝胶在  $250^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$  下预处理  $2 \sim 6$  小时,再在  $750^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$  下热处理  $8 \sim 20$  小时,得到所述含锰氧化物。

[0065] 本实施例提供的含锰氧化物材料的制备方法,能够用于制备上述实施例 1 中所述的锰氧化物材料。本实施例提供的方法简单易行、成本低廉。

[0066] 下述以多个具体实例说明含锰氧化物材料制备的具体过程,以及将其应用于二次电池的方法和电池特性。

[0067] 实施例 4

[0068] 本实施例采用固相法制备含锰氧化物  $\text{Na}_{0.66}\text{Mn}_{0.66}\text{Ti}_{0.34}\text{O}_2$ ,具体步骤包括:

[0069] 步骤 1, 按 Na:Mn:Ti = (102% × 0.66):0.66:0.34 的物质的量比称取分析纯的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  混合, 其中  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  为过量 2%, 在玛瑙研钵中研磨混合半小时, 得到前驱体粉末;

[0070] 步骤 2, 将步骤 1 得到的前驱体粉末转移到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚内, 在马弗炉中  $950^\circ\text{C}$  下处理 20 小时, 所得棕黑色物质即为本发明的含锰氧化物  $\text{Na}_{0.66}\text{Mn}_{0.66}\text{Ti}_{0.34}\text{O}_2$ 。

[0071] 将本实施例制得的含锰氧化物研磨后用于制成水溶液钠离子二次电池的正极极片。具体步骤包括: 将  $\text{Na}_{0.66}\text{Mn}_{0.66}\text{Ti}_{0.34}\text{O}_2$  粉末与乙炔黑和粘结剂聚四氟乙烯 (PTFE) 按照 75:20:5 的质量比混合, 在常温干燥的环境中研磨形成正极活性物质, 然后把正极活性物质压于集流体不锈钢网上, 在真空条件下于  $120^\circ\text{C}$  下干燥 10 小时备用。

[0072] 本发明实施例提供的正极极片即可用于水溶液钠离子二次电池, 也可以用于非水溶液钠离子二次电池。

[0073] 在一个用于非水溶液钠离子二次电池的例子中, 模拟的非水溶液电池在 Ar 气的手套箱中进行, 对电极采用金属钠, 电解液采用  $\text{NaPF}_6$ / 碳酸乙烯酯 (EC): 碳酸二乙酯 (DEC), 装配成 CR2032 电池, 所测试的电压范围在 2.5-3.8V 之间, C/10 倍率下的首周充放电曲线如图 6 所示。从图 6 中可以看出, 在 C/10 的倍率下首, 周充电比容量 74 毫安时 / 克, 放电比容量 72.4 毫安时 / 克。

[0074] 在一个用于水溶液钠离子二次电池的例子中, 模拟的水溶液电池的装配在空气中, 以  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  作为负极, 1M 中性的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液作为电解液, 装配成 CR2032 扣式电池。此外, 电解液还可采用如  $\text{NaNO}_3$  等含钠盐的中性或者如  $\text{NaOH}$  等碱性水溶液。使用恒流充放电模式进行测试, 充电截至电压为 1.7V, 放电截至电压为 0.3V, 所有测试均在 2C 和 4C 电流密度下进行。其中, 图 7 为水溶液钠离子二次电池在 2C 倍率下的首周充放电曲线, 可以看出, 首周效率为 84.5%, 放电比容量为 73 毫安时 / 克。图 8 为水溶液钠离子二次电池在 4C 倍率下的充放电曲线, 其中首周效率为 84.7%, 放电比容量为 68 毫安时 / 克, 从图 8 可以看出, 4C 循环 100 周容量仍然有 60 毫安时 / 克, 循环稳定。

[0075] 实施例 5

[0076] 本实施例采用固相法制备含锰氧化物  $\text{Na}_{0.60}\text{Mn}_{0.60}\text{Ti}_{0.40}\text{O}_2$ , 具体步骤包括:

[0077] 步骤 1, 按 Na:Mn:Ti = (103% × 0.60):0.60:0.40 的物质的量比称取分析纯的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  混合, 其中  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  为过量 3%, 在玛瑙球磨罐中 350 转 / 分钟干磨混合 4 小时, 得到前驱体粉末;

[0078] 步骤 2, 将步骤 1 得到的前驱体粉末在 18MPa 的压力下压片, 然后转移到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚内, 在空气气氛中, 于  $900^\circ\text{C}$  下热处理 15 小时, 所得棕黑色物质即为本发明的含锰氧化物  $\text{Na}_{0.60}\text{Mn}_{0.60}\text{Ti}_{0.40}\text{O}_2$ 。

[0079] 将本实施例制得的含锰氧化物研磨后按照实施例 4 的方法制成非水溶液钠离子二次电池, 并进行电化学测试, 测试方法同实施例 4。测试电压范围为 0.3V-1.6V, 测试倍率为 2C, 测试结果见图 9。从图 9 中可以看出, 材料稳定循环时, 充电比容量为 63.5 毫安时 / 克, 放电比容量为 62 毫安时 / 克。

[0080] 实施例 6

[0081] 本实施例采用固相法制备含锰氧化物  $\text{Na}_{0.70}\text{Mn}_{0.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_2$ , 具体步骤包括:

[0082] 步骤 1, 按 Na:Mn:Ti = (104% × 0.70):0.70:0.30 的物质的量比称取分析纯的

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  混合,其中  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  为过量 4%,在玛瑙球磨罐中 400 转 / 分钟干磨混合 4 小时,得到前驱体粉末;

[0083] 步骤 2,将步骤 1 得到的前驱体粉末在 20MPa 的压力下压片,然后转移到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚内,在空气气氛中、于  $850^\circ\text{C}$  下热处理 14 小时,所得黑色物质即为本发明的含锰氧化物  $\text{Na}_{0.70}\text{Mn}_{0.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_2$ 。

[0084] 将本实施例制得的含锰氧化物研磨后按照实施例 4 的方法制成非水溶液钠离子二次电池,不同的是集流体采用石墨板,并进行电化学测试,测试方法同实施例 4。测试电压范围为 0.4V-1.7V,测试倍率为 2C,测试结果见图 10。从图 10 中可以看出,材料稳定循环时,充电比容量为 74 毫安时 / 克,放电比容量为 71.4 毫安时 / 克。

[0085] 实施例 7

[0086] 本实施例采用固相法制备含锰氧化物  $\text{Na}_{0.66}\text{Mn}_{0.55}\text{B}_{0.11}\text{Ti}_{0.34}\text{O}_2$ ,具体步骤包括:

[0087] 步骤 1,按  $\text{Na}:\text{Mn}:\text{B}:\text{Ti} = (102\% \times 0.66):0.55:0.11:0.34$  的物质的量比称取  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  混合,其中碳酸钠为过量 2%,在玛瑙球磨罐中 300 转 / 分钟干磨混合 4 小时,得到黑色的前驱体粉末;

[0088] 步骤 2,将步骤 1 得到的前驱体粉末在 20MPa 的压力下压片,然后转移到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚内,在空气气氛中、于  $800^\circ\text{C}$  下热处理 10 小时,所得黑色物质即为本发明的含锰氧化物  $\text{Na}_{0.66}\text{Mn}_{0.55}\text{B}_{0.11}\text{Ti}_{0.34}\text{O}_2$ 。

[0089] 将本实施例制得的含锰氧化物研磨后按照实施例 4 的制备方法制成水溶液钠离子二次电池,并进行电化学测试,测试方法同实施例 4。测试电压范围为 0.3V-1.7V,测试倍率为 2C,测试结果见图 11。从图 11 中可以看出,材料稳定循环时,充电比容量为 67.8 毫安时 / 克,放电比容量为 67 毫安时 / 克。

[0090] 实施例 8

[0091] 本实施例采用固相法制备含锰氧化物  $\text{Na}_{0.60}\text{Mn}_{0.50}\text{B}_{0.10}\text{Ti}_{0.40}\text{O}_2$ ,具体步骤包括:

[0092] 步骤 1,按  $\text{Na}:\text{Mn}:\text{B}:\text{Ti} = (105\% \times 0.60):0.50:0.10:0.40$  的物质的量之比称取  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  混合,其中碳酸钠为过量 5%,在玛瑙球磨罐中 500 转 / 分钟干磨混合 4 小时,得到前驱体粉末;

[0093] 步骤 2,将步骤 1 得到的前驱体粉末在 20MPa 的压力下压片,然后转移到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚内,在空气气氛中、于  $900^\circ\text{C}$  下热处理 15 小时,所得黑色物质即为本发明的含锰氧化物  $\text{Na}_{0.60}\text{Mn}_{0.50}\text{B}_{0.10}\text{Ti}_{0.40}\text{O}_2$ 。

[0094] 将本实施例制得的含锰氧化物研磨后按照实施例 4 的制备方法制成水溶液钠离子二次电池,并进行电化学测试,测试方法同实施例 4。测试电压范围为 0.4V-1.7V,测试倍率为 2C,测试结果见图 12。从图 12 中可以看出,首周放电比容量为 65 毫安时 / 克,充电比容量为 64 毫安时 / 克。

[0095] 实施例 9

[0096] 本实施例采用溶胶-凝胶法制备含锰氧化物  $\text{Na}_{0.63}\text{Mn}_{0.58}\text{Al}_{0.05}\text{Ti}_{0.37}\text{O}_2$ ,具体步骤为:

[0097] 步骤 1,按  $\text{Na}:\text{Mn}:\text{Al}:\text{Ti} = (103\% \times 0.63):0.58:0.05:0.37$  的物质的量比称取  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  混合,其中碳酸钠为过量 3%,在玛瑙球磨罐中 450 转 / 分钟干磨混合 4 小时,得到前驱体粉末;



[0098] 步骤 2, 将步骤 1 得到的前驱体粉末在 20MPa 的压力下压片, 然后转移到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚内, 在空气气氛中、于  $900^\circ\text{C}$  下热处理 15 小时, 所得黑色物质即为本发明的含锰氧化合物  $\text{Na}_{0.63}\text{Mn}_{0.58}\text{Al}_{0.05}\text{Ti}_{0.37}\text{O}_2$ 。

[0099] 将本实施例制得的含锰氧化合物研磨后按照实施例 4 的制备方法制成水溶液钠离子二次电池, 并进行电化学测试, 测试方法同实施例 4。测试电压范围为 0.4V-1.7V, 测试倍率为 2C, 测试结果见图 13。从图 13 中可以看出, 首周充电比容量为 67 毫安时 / 克, 放电比容量 66 毫安时 / 克。

[0100] 实施例 10

[0101] 本实施例采用溶胶-凝胶法制备含锰氧化合物

[0102]  $\text{Na}_{0.62}\text{Mn}_{0.42}\text{Al}_{0.10}\text{B}_{0.10}\text{Ti}_{0.38}\text{O}_2$ , 具体步骤为:

[0103] 步骤 1, 按  $\text{Na}:\text{Mn}:\text{Al}:\text{B}:\text{Ti} = (102\% \times 0.62):0.42:0.10:0.10:0.38$  的物质的量比称取乙酸钠 ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ )、硝酸亚锰 ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ )、硝酸铝 ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ )、钛酸四丁酯 ( $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ )、三氧化二硼 ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), 分别溶于无水乙醇和水的混合溶液中, 其中乙酸钠为过量 2%, 在搅拌下将乙酸钠和硝酸亚锰、三氧化二硼、硝酸铝的水和乙醇溶液逐渐加入到碳酸四丁酯的无水乙醇溶液中, 并加入与 Na 的摩尔比为 10% 的柠檬酸作为络合剂, 于  $80^\circ\text{C}$  下加热 8 小时, 逐渐形成前驱体凝胶;

[0104] 步骤 2, 将步骤 1 得到的前驱体凝胶转移到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚中, 并在马弗炉中在  $400^\circ\text{C}$  下预处理 2 小时, 再在  $800^\circ\text{C}$  下处理 18 小时, 所得黑色物质即为本发明的含锰氧化合物  $\text{Na}_{0.62}\text{Mn}_{0.42}\text{Al}_{0.10}\text{B}_{0.10}\text{Ti}_{0.38}\text{O}_2$ 。

[0105] 将本实施例制得的含锰氧化合物研磨后按照实施例 4 的制备方法制成水溶液钠离子二次电池, 并进行电化学测试, 测试方法同实施例 4。测试结果见表 1。

[0106] 实施例 11

[0107] 本实施例采用溶胶-凝胶法制备含锰氧化合物

[0108]  $\text{Na}_{0.65}\text{Mn}_{0.38}\text{Al}_{0.05}\text{B}_{0.12}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_2$ , 具体步骤为:

[0109] 步骤 1, 按  $\text{Na}:\text{Mn}:\text{Al}:\text{B}:\text{Ti} = (102\% \times 0.62):0.38:0.05:0.12:0.35$  的物质的量比称取乙酸钠 ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ )、硝酸亚锰 ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ )、硝酸铝 ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ )、钛酸四丁酯 ( $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ )、三氧化二硼 ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), 分别溶于无水乙醇和水的混合溶液中, 其中乙酸钠为过量 2%, 在搅拌下将乙酸钠和硝酸亚锰、三氧化二硼、硝酸铝的水和乙醇溶液逐渐加入到碳酸四丁酯的无水乙醇溶液中, 并加入与 Na 的摩尔比为 10% 的柠檬酸作为络合剂, 于  $80^\circ\text{C}$  下加热 8 小时, 逐渐形成前驱体凝胶;

[0110] 步骤 2, 将步骤 1 得到的前驱体凝胶转移到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚中, 并在马弗炉中在  $400^\circ\text{C}$  下预处理 2 小时, 再在  $800^\circ\text{C}$  下处理 18 小时, 所得黑色物质即为本发明的含锰氧化合物  $\text{Na}_{0.65}\text{Mn}_{0.38}\text{Al}_{0.05}\text{B}_{0.12}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_2$ 。

[0111] 将本实施例制得的含锰氧化合物研磨后按照实施例 4 的制备方法制成水溶液钠离子二次电池, 并进行电化学测试, 测试方法同实施例 4。测试结果见表 1。

[0112] 实施例 12

[0113] 本实施例采用溶胶-凝胶法制备含锰氧化合物

[0114]  $\text{Na}_{0.70}\text{Mn}_{0.51}\text{Al}_{0.12}\text{B}_{0.07}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_2$ , 具体步骤为:

[0115] 步骤 1, 按  $\text{Na}:\text{Mn}:\text{Al}:\text{B}:\text{Ti} = (102\% \times 0.70):0.51:0.12:0.07:0.30$  的物

的量比称取乙酸钠 ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ )、硝酸亚锰 ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ )、硝酸铝 ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ )、钛酸四丁酯 ( $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ )、三氧化二硼 ( $\text{B}_2\text{O}_3$ )，分别溶于无水乙醇和水的混合溶液中，其中乙酸钠为过量 2%，在搅拌下将乙酸钠和硝酸亚锰、三氧化二硼、硝酸铝的水和乙醇溶液逐渐加入到碳酸四丁酯的无水乙醇溶液中，并加入与 Na 的摩尔比为 10% 的柠檬酸作为络合剂，于 80℃ 下加热 8 小时，逐渐形成前驱体凝胶；

[0116] 步骤 2，将步骤 1 得到的前驱体凝胶转移到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚中，并在马弗炉中在 400℃ 下预处理 2 小时，再在 800℃ 下处理 18 小时，所得黑色物质即为本发明的含锰氧化合物  $\text{Na}_{0.70}\text{Mn}_{0.51}\text{Al}_{0.12}\text{B}_{0.07}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_2$ 。

[0117] 将本实施例制得的含锰氧化合物研磨后按照实施例 4 的制备方法制成水溶液钠离子二次电池，并进行电化学测试，测试方法同实施例 4。测试结果见表 1。

[0118] 实施例 13

[0119] 本实施例采用溶胶-凝胶法制备含锰氧化合物  $\text{Na}_{0.58}\text{Mn}_{0.49}\text{Cr}_{0.09}\text{Ti}_{0.44}\text{O}_2$ ，具体步骤为：

[0120] 步骤 1，按  $\text{Na}:\text{Mn}:\text{Cr}:\text{Ti} = (103\% \times 0.58):0.49:0.09:0.44$  的物质的量比称取  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  混合，其中碳酸钠过量 3%，在玛瑙球磨罐中 450 转 / 分钟干磨混合 4 小时，得到前驱体粉末；

[0121] 步骤 2，将步骤 1 得到的前驱体粉末在 20MPa 的压力下压片，然后转移到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚内，在空气气氛中、于 900℃ 下热处理 15 小时，所得黑色物质即为本发明的含锰氧化合物  $\text{Na}_{0.58}\text{Mn}_{0.49}\text{Cr}_{0.09}\text{Ti}_{0.44}\text{O}_2$ 。

[0122] 将本实施例制得的含锰氧化合物研磨后按照实施例 4 的制备方法制成水溶液钠离子二次电池，并进行电化学测试，负极采用活性炭，其余测试方法同实施例 4。测试结果见表 1。

[0123] 实施例 14

[0124] 本实施例采用固相法制备含锰氧化合物  $\text{Na}_{0.68}\text{Mn}_{0.58}\text{Cr}_{0.10}\text{Ti}_{0.32}\text{O}_2$ ，具体步骤为：

[0125] 步骤 1，按  $\text{Na}:\text{Mn}:\text{Cr}:\text{Ti} = (103\% \times 0.68):0.58:0.10:0.32$  的物质的量比称取  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  混合，其中碳酸钠过量 3%，在玛瑙球磨罐中 350 转 / 分钟干磨混合 4 小时，得到前驱体粉末；

[0126] 步骤 2，将步骤 1 得到的前驱体粉末在 20MPa 的压力下压片，然后转移到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚内，在空气气氛中、于 900℃ 下热处理 15 小时，所得黑色物质即为本发明的含锰氧化合物  $\text{Na}_{0.68}\text{Mn}_{0.58}\text{Cr}_{0.10}\text{Ti}_{0.32}\text{O}_2$ 。

[0127] 将本实施例制得的含锰氧化合物研磨后按照实施例 4 的制备方法制成水溶液钠离子二次电池，并进行电化学测试，负极采用活性炭，其余测试方法同实施例 4。测试结果见表 1。

[0128] 实施例 15

[0129] 本实施例采用固相法制备含锰氧化合物  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.50}\text{Al}_{0.07}\text{Cr}_{0.10}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_2$ ，具体步骤为：

[0130] 步骤 1，按  $\text{Na}:\text{Mn}:\text{Al}:\text{Cr}:\text{Ti} = (103\% \times 0.67):0.50:0.07:0.10:0.33$  的物质的量比称取  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  混合，其中碳酸钠为过量 3%，在玛瑙球磨罐中 450 转 / 分钟干磨混合 4 小时，得到前驱体粉末；

[0131] 步骤 2, 将步骤 1 得到的前驱体粉末在 20MPa 的压力下压片, 然后转移到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚内, 在空气气氛中、于  $900^\circ\text{C}$  下热处理 15 小时, 所得黑色物质即为本发明的含锰氧化合物  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.50}\text{Al}_{0.07}\text{Cr}_{0.10}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_2$ 。

[0132] 将本实施例制得的含锰氧化合物研磨后按照实施例 4 的制备方法制成水溶液钠离子二次电池, 并进行电化学测试, 测试电压范围为 0.4-1.8V, 其余测试方法同实施例 4。测试结果见表 1。

[0133] 实施例 16

[0134] 本实施例采用固相法制备含锰氧化合物

[0135]  $\text{Na}_{0.60}\text{Mn}_{0.50}\text{Al}_{0.05}\text{Cr}_{0.05}\text{B}_{0.10}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_2$ , 具体步骤为:

[0136] 步骤 1,

[0137] 按  $\text{Na}:\text{Mn}:\text{Al}:\text{Cr}:\text{B}:\text{Ti} = (102\% \times 0.67):0.5:0.05:0.05:0.10:0.33$  的物质的量比称取  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  混合, 其中碳酸钠为过量 2%, 在玛瑙球磨罐中 450 转 / 分钟干磨混合 4 小时, 得到前驱体粉末;

[0138] 步骤 2, 将步骤 1 得到的前驱体粉末在 20MPa 的压力下压片, 然后转移到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚内, 在空气气氛中、于  $900^\circ\text{C}$  下热处理 15 小时, 所得黑色物质即为本发明的含锰氧化合物  $\text{Na}_{0.60}\text{Mn}_{0.50}\text{Al}_{0.05}\text{Cr}_{0.05}\text{B}_{0.10}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_2$ 。

[0139] 将本实施例制得的含锰氧化合物研磨后按照实施例 4 的制备方法制成水溶液钠离子二次电池, 并进行电化学测试, 测试电压范围为 0.3-1.65V, 负极采用活性炭, 其余测试方法同实施例 4。测试结果见表 1。

[0140] 实施例 17

[0141] 本实施例采用固相法制备含锰氧化合物  $\text{Na}_{0.62}\text{Mn}_{0.68}\text{Ti}_{0.32}\text{O}_2$ , 具体步骤为:

[0142] 步骤 1, 按  $\text{Na}:\text{Mn}:\text{Ti} = (103\% \times 0.62):0.68:0.32$  的物质的量比称取  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、和  $\text{TiO}_2$  混合, 其中碳酸钠为过量 3%, 在玛瑙球磨罐中 300 转 / 分钟干磨混合 1 小时, 得到前驱体粉末;

[0143] 步骤 2, 将步骤 1 得到的前驱体粉末在 20MPa 的压力下压片, 然后转移到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚内, 在空气气氛中、于  $800^\circ\text{C}$  下热处理 12 小时, 所得黑色物质即为本发明的含锰氧化合物  $\text{Na}_{0.62}\text{Mn}_{0.68}\text{Ti}_{0.32}\text{O}_2$ 。

[0144] 将本实施例制得的含锰氧化合物研磨后按照实施例 4 的制备方法制成水溶液钠离子二次电池, 并进行电化学测试, 测试电压范围为 0.3-1.7V, 负极采用活性炭, 其余测试方法同实施例 4。测试结果见表 1。

[0145] 实施例 18

[0146] 本实施例采用固相法制备含锰氧化合物  $\text{Na}_{0.61}\text{Mn}_{0.52}\text{Al}_{0.05}\text{B}_{0.10}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_2$ , 具体步骤为:

[0147] 步骤 1, 按  $\text{Na}:\text{Mn}:\text{Al}:\text{B}:\text{Ti} = (102\% \times 0.61):0.52:0.05:0.10:0.33$  的物质的量比称取  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  混合, 其中碳酸钠为过量 2%, 在玛瑙球磨罐中 250 转 / 分钟干磨混合 2 小时, 得到前驱体粉末;

[0148] 步骤 2, 将步骤 1 得到的前驱体粉末在 12MPa 的压力下压片, 然后转移到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚内, 在空气气氛中、于  $950^\circ\text{C}$  下热处理 17 小时, 所得黑色物质即为本发明的含锰氧化合物  $\text{Na}_{0.61}\text{Mn}_{0.52}\text{Al}_{0.05}\text{B}_{0.10}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_2$ 。

[0149] 将本实施例制得的含锰氧化合物研磨后按照实施例 4 的制备方法制成水溶液钠

离子二次电池,并进行电化学测试,测试电压范围为 0.3-1.65V,负极采用磷酸钛钠,其余测试方法同实施例 4。测试结果见表 1。

[0150] 实施例 19

[0151] 本实施例采用固相法制备含锰氧化合物  $\text{Na}_{0.64}\text{Mn}_{0.58}\text{B}_{0.06}\text{Ti}_{0.36}\text{O}_2$ ,具体步骤为:

[0152] 步骤 1,按  $\text{Na}:\text{Mn}:\text{B}:\text{Ti} = (102\% \times 0.64):0.58:0.06:0.36$  的物质的量比称取  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  混合,其中碳酸钠为过量 2%,在玛瑙球磨罐中 250 转 / 分钟干磨混合 2 小时,得到前驱体粉末;

[0153] 步骤 2,将步骤 1 得到的前驱体粉末在 12MPa 的压力下压片,然后转移到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚内,在空气气氛中,于 950°C 下热处理 17 小时,所得黑色物质即为本发明的含锰氧化合物  $\text{Na}_{0.64}\text{Mn}_{0.58}\text{B}_{0.06}\text{Ti}_{0.36}\text{O}_2$ 。

[0154] 将本实施例制得的含锰氧化合物研磨后按照实施例 4 的制备方法制成水溶液钠离子二次电池,并进行电化学测试,测试电压范围为 0.3-1.65V,采用磷酸钛钠和活性炭按 1:1 混合作为负极,其余测试方法同实施例 4。测试结果见表 1。

[0155] 实施例 20

[0156] 本实施例采用固相法制备含锰氧化合物  $\text{Na}_{0.72}\text{Mn}_{0.64}\text{Al}_{0.05}\text{B}_{0.09}\text{Ti}_{0.22}\text{O}_2$ ,具体步骤为:

[0157] 步骤 1,按  $\text{Na}:\text{Mn}:\text{Al}:\text{B}:\text{Ti} = (102\% \times 0.72):0.64:0.05:0.09:0.22$  的物质的量比称取  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  混合,其中碳酸钠为过量 2%,在玛瑙球磨罐中 250 转 / 分钟干磨混合 2 小时,得到前驱体粉末;

[0158] 步骤 2,将步骤 1 得到的前驱体粉末在 12MPa 的压力下压片,然后转移到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚内,在空气气氛中、于 950°C 下热处理 17 小时,所得黑色物质即为本发明的含锰氧化合物  $\text{Na}_{0.72}\text{Mn}_{0.64}\text{Al}_{0.05}\text{B}_{0.09}\text{Ti}_{0.22}\text{O}_2$ 。

[0159] 将本实施例制得的含锰氧化合物研磨后按照实施例 4 的制备方法制成水溶液钠离子二次电池,并进行电化学测试,测试电压范围为 0.9-2.3V,采用金属锌和氧化锌作为负极,其余测试方法同实施例 4。测试结果见表 1。

[0160] 实施例 21

[0161] 本实施例采用固相法制备含锰氧化合物  $\text{Na}_{0.71}\text{Mn}_{0.64}\text{Al}_{0.07}\text{Ti}_{0.29}\text{O}_2$ ,具体步骤为:

[0162] 步骤 1,按  $\text{Na}:\text{Mn}:\text{Al}:\text{Ti} = (102\% \times 0.71):0.64:0.07:0.29$  的物质的量比称取  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  混合,其中碳酸钠为过量 2%,在玛瑙球磨罐中 250 转 / 分钟干磨混合 2 小时,得到前驱体粉末;

[0163] 步骤 2,将步骤 1 得到的前驱体粉末在 12MPa 的压力下压片,然后转移到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚内,在空气气氛中、于 850°C 下热处理 17 小时,所得黑色物质即为本发明的含锰氧化合物  $\text{Na}_{0.71}\text{Mn}_{0.64}\text{Al}_{0.07}\text{Ti}_{0.29}\text{O}_2$ 。

[0164] 将本实施例制得的含锰氧化合物研磨后按照实施例 4 的制备方法制成水溶液钠离子二次电池,并进行电化学测试,测试电压范围为 1-2.3V,负极采用金属锌粉和活性炭按照 1:1 组合,其余测试方法同实施例 4。测试结果见表 1。

[0165] 实施例 22

[0166] 本实施例采用固相法制备含锰氧化合物  $\text{Na}_{0.68}\text{Mn}_{0.60}\text{Al}_{0.05}\text{B}_{0.04}\text{Ti}_{0.31}\text{O}_2$ ,具体步骤为:

[0167] 步骤 1,按  $\text{Na}:\text{Mn}:\text{Al}:\text{B}:\text{Ti} = (103\% \times 0.68):0.60:0.05:0.04:0.31$  的物质的量比称取  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  混合,其中碳酸钠为过量 3%,在玛瑙球磨罐中 250

转 / 分钟干磨混合 2 小时, 得到前驱体粉末 ;

[0168] 步骤 2, 将步骤 1 得到的前驱体粉末在 12MPa 的压力下压片, 然后转移到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚内, 在空气气氛中, 于  $800^\circ\text{C}$  下热处理 17 小时, 所得黑色物质即为本发明的含锰氧化合物  $\text{Na}_{0.68}\text{Mn}_{0.60}\text{Al}_{0.05}\text{B}_{0.04}\text{Ti}_{0.31}\text{O}_2$ 。

[0169] 将本实施例制得的含锰氧化合物研磨后按照实施例 4 的制备方法制成水溶液钠离子二次电池, 并进行电化学测试, 测试电压范围为 0.3-2.2V, 负极采用磷酸钛钠和金属锌 1:0.5 混合, 其余测试方法同实施例 4。测试结果见表 1。

[0170] 实施例 23

[0171] 本实施例采用固相法制备含锰氧化合物  $\text{Na}_{0.58}\text{Mn}_{0.60}\text{Al}_{0.10}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_2$ , 具体步骤为 :

[0172] 步骤 1, 按  $\text{Na}:\text{Mn}:\text{Al}:\text{Ti} = (102\% \times 0.58):0.60:0.10:0.30$  的物质的量比称取  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  混合, 其中碳酸钠为过量 2%, 在玛瑙球磨罐中 200 转 / 分钟干磨混合 1 小时, 得到前驱体粉末 ;

[0173] 步骤 2, 将步骤 1 到的前驱体粉末在 12MPa 的压力下压片, 然后转移到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚内, 在空气气氛中、于  $850^\circ\text{C}$  下热处理 10 小时, 所得黑色物质即为本发明的含锰氧化合物  $\text{Na}_{0.58}\text{Mn}_{0.60}\text{Al}_{0.10}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_2$ 。

[0174] 将本实施例制得的含锰氧化合物研磨后按照实施例 4 的制备方法制成水溶液钠离子二次电池, 并进行电化学测试, 测试电压范围为 0.3-2.2V, 负极采用磷酸钛钠、活性炭和锌混合, 其余测试方法同实施例 4。测试结果见表 1。

[0175] 实施例 24

[0176] 本实施例采用固相法制备含锰氧化合物  $\text{Na}_{0.66}\text{Mn}_{0.60}\text{Al}_{0.06}\text{Ti}_{0.34}\text{O}_2$ , 具体步骤为 :

[0177] 步骤 1, 按  $\text{Na}:\text{Mn}:\text{Al}:\text{Ti} = (102\% \times 0.66):0.60:0.06:0.34$  的物质的量比称取  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  混合, 其中碳酸钠为过量 2%, 在玛瑙球磨罐中 200 转 / 分钟干磨混合 1 小时, 得到前驱体粉末 ;

[0178] 步骤 2, 将步骤 1 得到的前驱体粉末在 12MPa 的压力下压片, 然后转移到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚内, 在空气气氛中, 于  $900^\circ\text{C}$  下热处理 10 小时, 所得黑色物质即为本发明的含锰氧化合物  $\text{Na}_{0.66}\text{Mn}_{0.60}\text{Al}_{0.06}\text{Ti}_{0.34}\text{O}_2$ 。

[0179] 将本实施例制得的含锰氧化合物研磨后按照实施例 4 的方法制备电极, 不同的是集流体采用石墨板, 采用单液流电池模式 ( 正极一侧不流动, 负极一侧通过泵流动起来 ), 以本实施例制备得到的含锰氧化合物的合成材料为正极, 负极采用锌, 采用氧化锌的氢氧化钠的盐溶液作为流动的电解液, 中间采用流道隔板控制流量, 并进行电化学测试, 测试电压范围为 1-2.3V, 在 1C 倍率下进行测试。测试结果见表 1。

[0180] 实施例 25

[0181] 本实施例采用固相法制备含锰氧化合物  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_2$ , 具体步骤为 :

[0182] 步骤 1, 按  $\text{Na}:\text{Mn}:\text{Ti} = (103\% \times 0.67):0.67:0.33$  的物质的量比称取分析纯的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  混合, 其中碳酸钠为过量 3%, 在玛瑙研钵中研磨混合半小时, 得到前驱体粉末 ;

[0183] 步骤 2, 将步骤 1 得到的前驱体粉末转移到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚内, 在马弗炉中  $950^\circ\text{C}$  下处理 20 小时, 所得棕黑色物质即为本发明的含锰氧化合物  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_2$ 。

[0184] 将本实施例制得的含锰氧化合物研磨后制成水溶液钠离子二次电池的正极, 按照

实施例 4 的制备方法制成水溶液钠离子二次电池,不同的是集流体采用不锈钢网,并进行电化学测试,测试电压范围为 1-2.4V,负极采用金属锌粉、氧化锌和活性炭按照一定比例混合压成极片,其余测试方法同实施例 4。测试结果见表 1。

[0185] 实施例 26

[0186] 本实施例采用固相法制备含锰氧化合物  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.65}\text{B}_{0.02}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_2$ ,具体步骤为:

[0187] 步骤 1,按  $\text{Na}:\text{Mn}:\text{B}:\text{Ti} = (103\% \times 0.67):0.65:0.02:0.33$  的物质的量比称取分析纯的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  混合,其中碳酸钠为过量 3%,在玛瑙研钵中研磨混合半小时,得到前驱体粉末;

[0188] 步骤 2,将步骤 1 得到的前驱体粉末转移到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚内,在马弗炉中  $950^\circ\text{C}$  下处理 20 小时,所得棕黑色物质即为本发明的含锰氧化合物  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.65}\text{B}_{0.02}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_2$ 。

[0189] 将本实施例制得的含锰氧化合物研磨后按照实施例 4 的制备方法制成电极,不同的是集流体采用石墨板,采用单液流电池模式(正极一侧不流动,负极一侧通过泵流动起来),以本实施例制得的含锰氧化合物的合成材料为正极,负极采用锌,采用氧化锌的氢氧化钠的盐溶液作为流动的电解液,中间采用流道隔板控制流量,并进行电化学测试,测试电压范围为 1-2.2V,在 1C 倍率下进行测试。测试结果见表 1。

[0190] 需要说明的是,本发明所提供的水溶液钠离子二次电池不局限于上述实施例中所提供的负极材料,而是包含本发明实施例一所述的正极材料的所有二次电池。

[0191]

实施例	负极活性物质	2C 首周充 电容量(毫 安时/克)	2C 首周放电 容量(毫安时 /克)	200 周容 量率(%)
10	$\text{Na}_{0.62}\text{Mn}_{0.42}\text{Al}_{0.10}\text{B}_{0.10}\text{Ti}_{0.38}\text{O}_2$	69	61	90
11	$\text{Na}_{0.65}\text{Mn}_{0.38}\text{Al}_{0.05}\text{B}_{0.12}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_2$	68	59	91
12	$\text{Na}_{0.7}\text{Mn}_{0.51}\text{Al}_{0.12}\text{B}_{0.07}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_2$	74	63	90.5
13	$\text{Na}_{0.58}\text{Mn}_{0.49}\text{Cr}_{0.09}\text{Ti}_{0.44}\text{O}_2$	64	51	93
14	$\text{Na}_{0.68}\text{Mn}_{0.58}\text{Cr}_{0.10}\text{Ti}_{0.32}\text{O}_2$	75	65	92.5
15	$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.50}\text{Al}_{0.07}\text{Cr}_{0.10}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_2$	73	62	94
16	$\text{Na}_{0.6}\text{Mn}_{0.50}\text{Al}_{0.05}\text{Cr}_{0.05}\text{B}_{0.10}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_2$	70	60	91
17	$\text{Na}_{0.62}\text{Mn}_{0.68}\text{Ti}_{0.32}\text{O}_2$	71	61	92
18	$\text{Na}_{0.61}\text{Mn}_{0.52}\text{Al}_{0.05}\text{B}_{0.10}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_2$	70	60	94
19	$\text{Na}_{0.58}\text{Mn}_{0.60}\text{Al}_{0.10}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_2$	64	56	96
20	$\text{Na}_{0.72}\text{Mn}_{0.64}\text{Al}_{0.05}\text{B}_{0.09}\text{Ti}_{0.22}\text{O}_2$	73	72	95
21	$\text{Na}_{0.71}\text{Mn}_{0.64}\text{Al}_{0.07}\text{Ti}_{0.29}\text{O}_2$	71	70	97
22	$\text{Na}_{0.68}\text{Mn}_{0.60}\text{Al}_{0.05}\text{B}_{0.04}\text{Ti}_{0.31}\text{O}_2$	68	67.5	96
23	$\text{Na}_{0.58}\text{Mn}_{0.60}\text{Al}_{0.10}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_2$	64	63.5	98
24	$\text{Na}_{0.66}\text{Mn}_{0.60}\text{Al}_{0.06}\text{Ti}_{0.34}\text{O}_2$	71.5	71	98

[0192]

25	$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_2$	73	72	95
26	$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.65}\text{B}_{0.02}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_2$	71	69	99

[0193] 表 1

[0194] 对比例 1

[0195] 本实施例采用固相法制备含锰氧化合物  $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$  作为水溶液钠离子二次电池的正极。具体步骤为：

[0196] 步骤 1, 按  $\text{Na}:\text{Mn} = (104\% \times 0.44):1$  的物质的量比称取  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  混合, 其中碳酸钠为过量 4%, 在玛瑙球磨罐中 200 转 / 分钟干磨混合 1 小时, 得到前驱体粉末；

[0197] 步骤 2, 将步骤 1 得到的前驱体粉末在 12MPa 的压力下压片, 然后转移到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚内, 在空气气氛中, 于  $850^\circ\text{C}$  下热处理 10 小时, 所得黑色物质即为本发明的含锰氧化合物  $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 。

[0198] 将本实施例制得的含锰氧化合物研磨后按照实施例 4 的制备方法制成水溶液钠离子二次电池, 并进行电化学测试, 测试电压范围为 0.2-1.5V, 负极采用磷酸钛钠, 其余测试方法同实施例 4。测试结果见图 12, 从图 12 可以看出首周充电容量 52 毫安时 / 克, 放电比容量 44 毫安时 / 克。

[0199] 由此可知, 本发明实施例提供的化学通式为  $\text{Na}_x\text{Mn}_{(1-y-z)}\text{A}_y\text{Ti}_z\text{O}_{2-\delta}$  的含锰氧化物, 在用于水溶液钠离子二次电池的正极材料时, 性能优于现有技术中常用的  $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 。

[0200] 需要说明的是, 虽然本发明在上述实施例中描述了一些具体的实现方法, 如正极的制备方法, 水溶液钠离子二次电池制备方法等。但本发明并不受这些制备方法的限制。应当理解, 本领域内常规的制备正极的方法均可用于本发明。例如, 制备正极的方法可以为: 将本发明的含锰氧化合物与占总重量 0 ~ 30% 的导电添加剂研磨混合, 优选地, 在研磨混合之前, 还可以采用导电聚合物例如聚苯胺、聚吡咯或 3,4-乙撑二氧噻吩中的一种或多种对所述化合物进行包覆, 然后再与粘结剂进行制片, 制备的电极片的厚度可以为  $2\mu\text{m} \sim 2000\mu\text{m}$ , 将所得电极片裁剪成适合形状, 例如方形或圆形, 再在真空的环境中  $70^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$  下烘干, 即得。同样, 可以采用其他公知的方法来制备包括本发明水溶液钠离子二次电池的正极、负极和电解液等组成部分。也可以采用制备 CR2032 扣式电池的方法来制备本发明的水溶液钠离子二次电池。

[0201] 本发明的含锰氧化合物具有隧道结构, 其晶体结构稳定, 水分子或质子不会嵌入到隧道结构中, 可以将其用作水溶液钠离子二次电池的正极活性物质, 与传统水溶液钠离子二次电池相比, 表现出可逆容量高、安全性能良好、库仑效率高、循环寿命长的特性, 并且成本低廉。采用本发明提供的含锰氧化合物的正极活性物质, 在非水电解液中电压范围  $2.5 \sim 3.8\text{V vs Na}^+/\text{Na}$  之间, 平均电位在 3.2V, 每周循环效率 99.5% 以上; 在水溶液的全电池中, 以磷酸钛钠作为负极, 电压范围为 0.4-1.7V 的范围, 循环稳定, 循环 100 周容量保持率可达 99% 以上。由此可以说明, 本发明化合物作为正极材料具有合适的电位范围、储钠容量和容量保持率。

[0202] 本发明含锰氧化合物的正极活性物质具有合适的电位、相同倍率下容量高于常见的正极材料, 并且原材料成本低廉、循环稳定、空气中稳定。应用其制备的水溶液钠离子二

次电池,具有较高的首周库仑效率和循环稳定性、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。

[0203] 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。



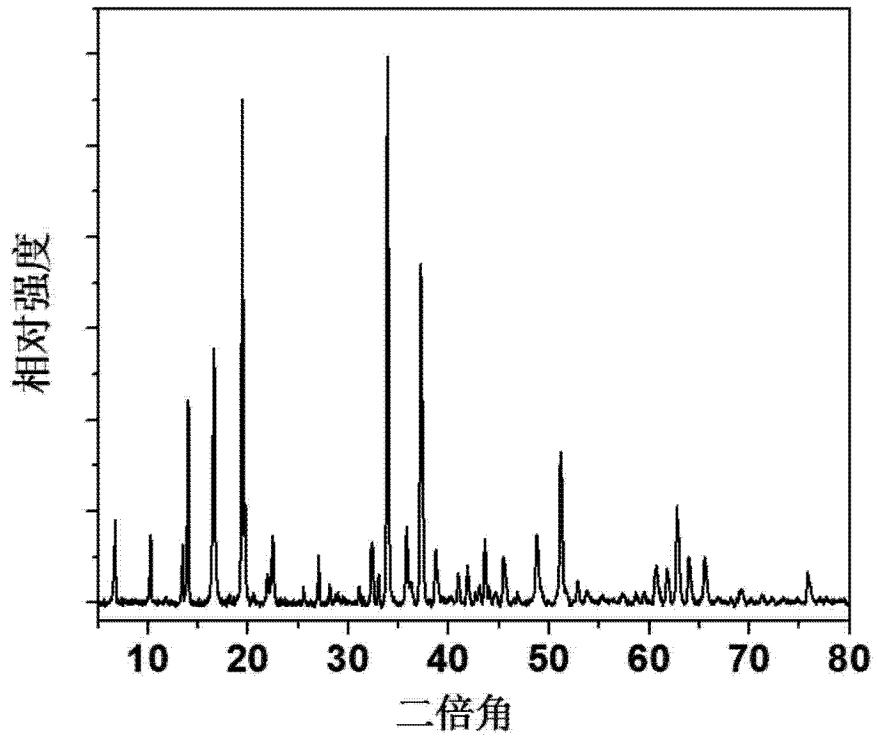


图 1

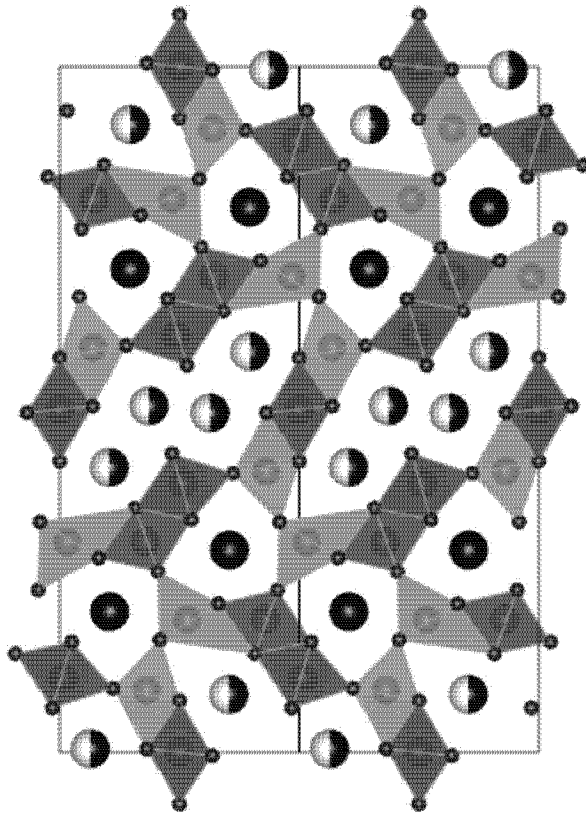


图 2

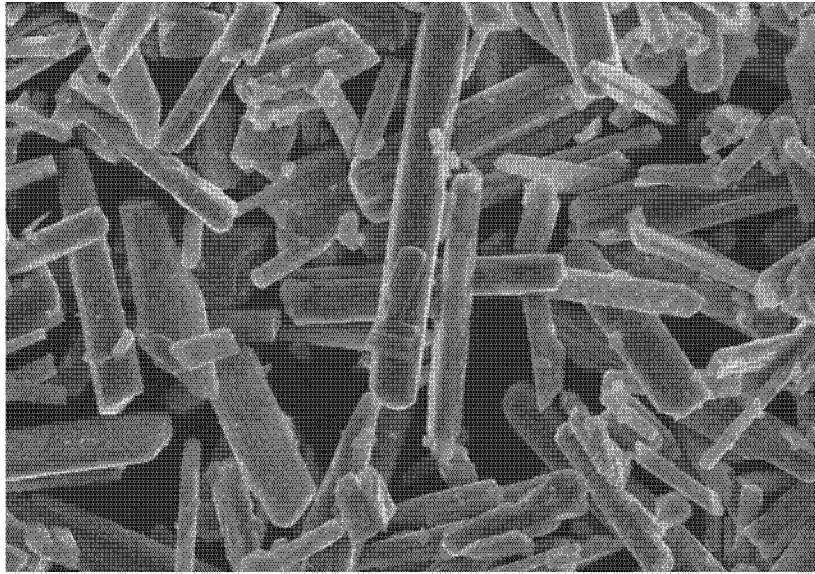


图 3

按Na: Mn: A: Ti=(1.02~1.05)x: (1-y-z): y: z  
的物质的量比称取碳酸钠、三氧化二锰、A的氧化物和二氧化  
化钛，研磨混合后得到前驱体粉末

401

将所述前驱体粉末在650℃~1000℃下热处理8~25小时，得  
到所述含锰氧化物

402

图 4

按Na: Mn: A: Ti=(1.02~1.05)x: (1-y-z): y: z  
的物质的量比称取乙酸钠、硝酸亚锰、含A的盐和钛酸四丁  
酯, 分别溶于无水乙醇, 混合后加入络合剂, 在50°C~80°C  
下加热5~8小时, 得到前驱体凝胶

501

将所述前驱体凝胶在250°C~600°C下预处理2~6小时, 再在75  
0°C~1000°C下热处理8~20小时, 得到所述含锰氧化合物

502

图 5

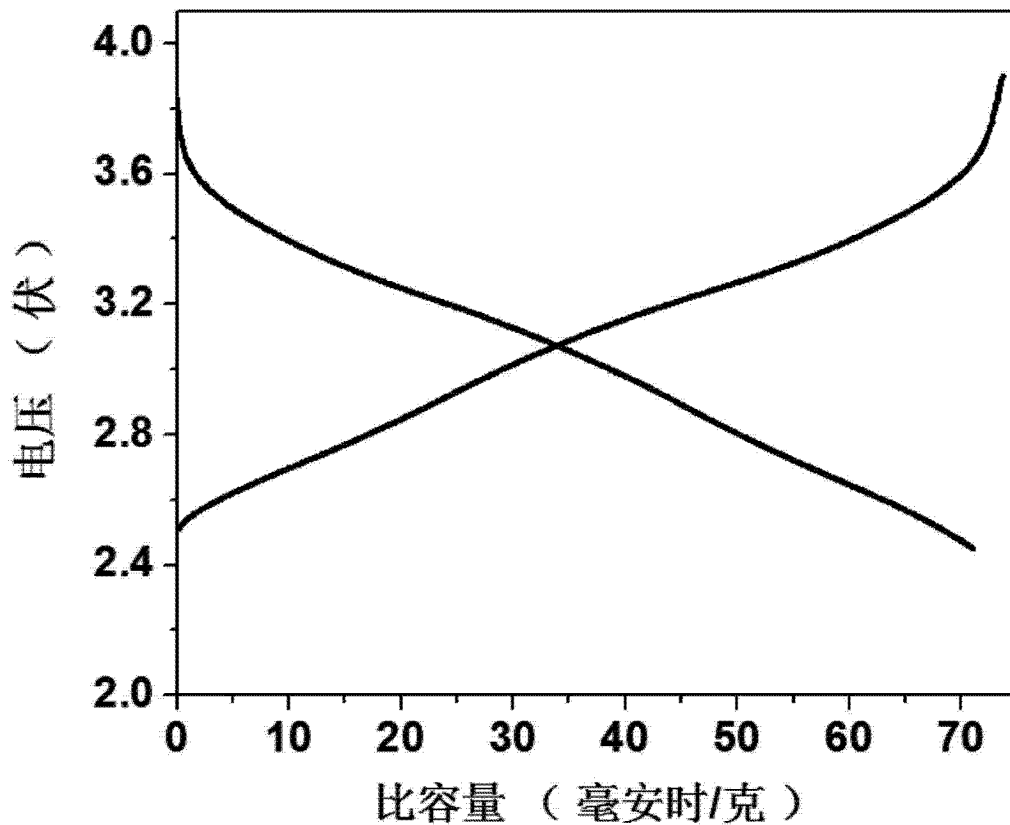


图 6

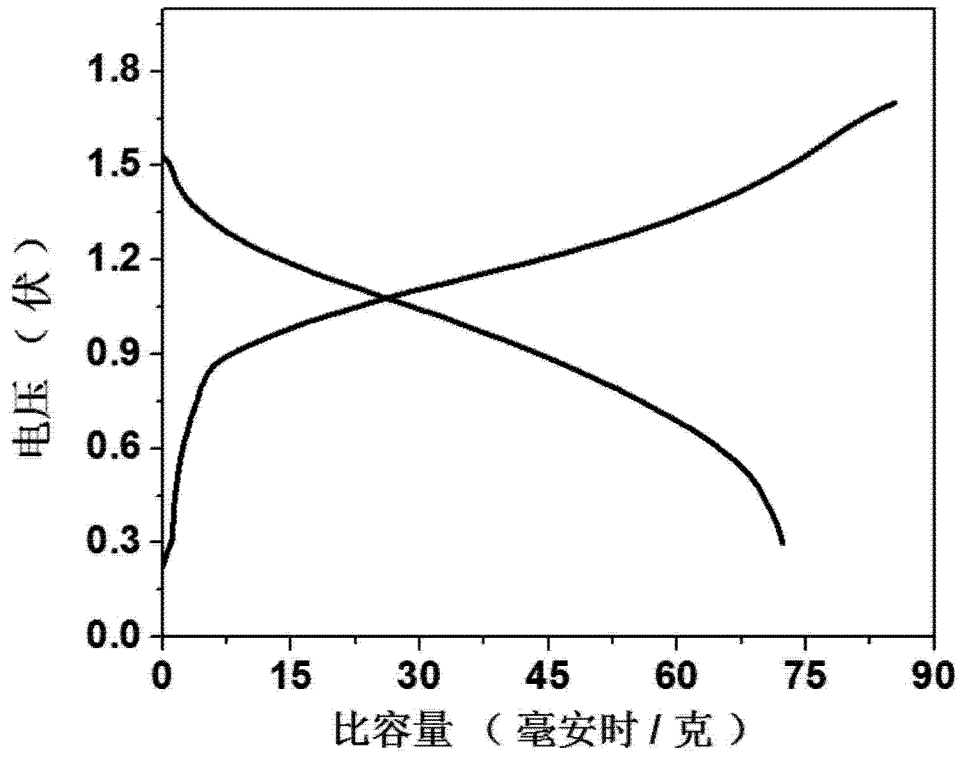


图 7

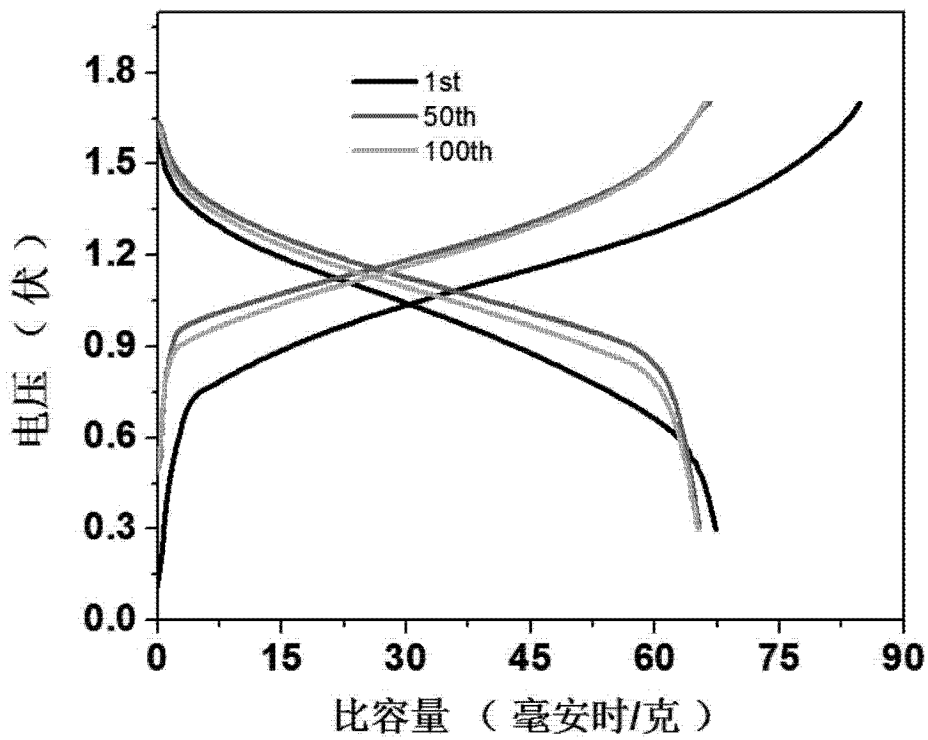


图 8

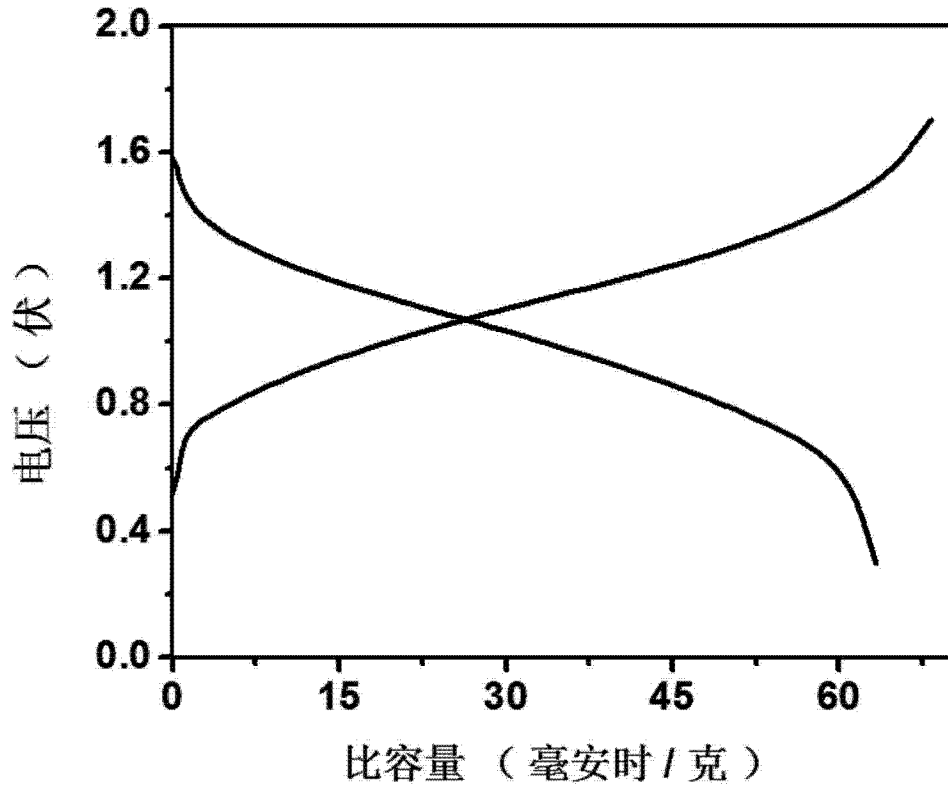


图 9

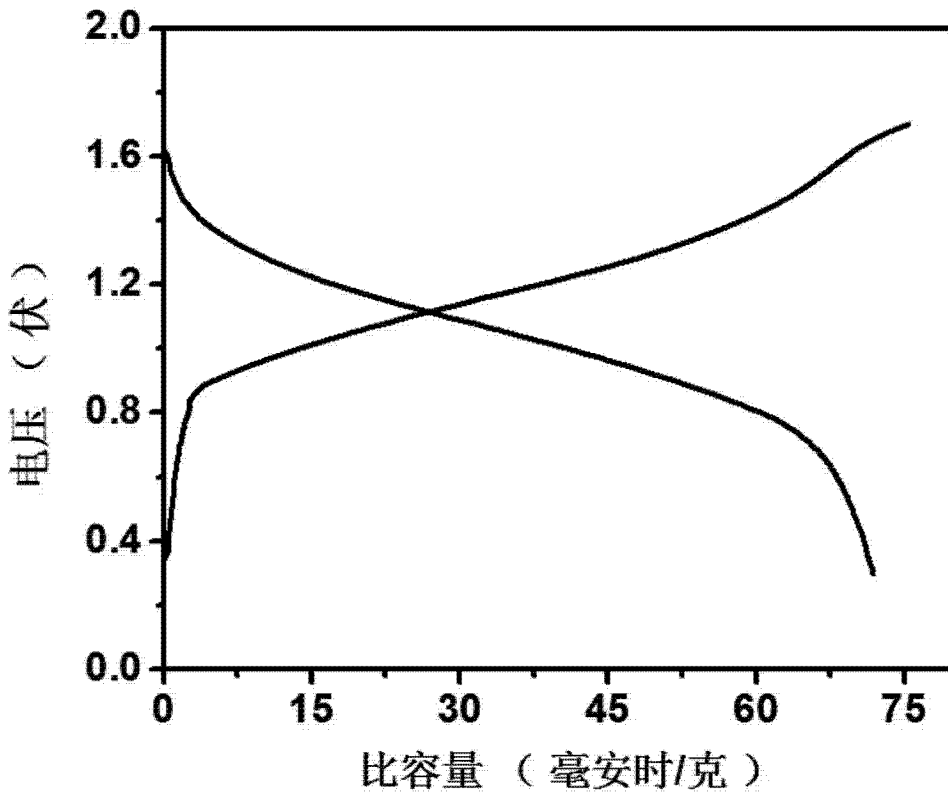


图 10

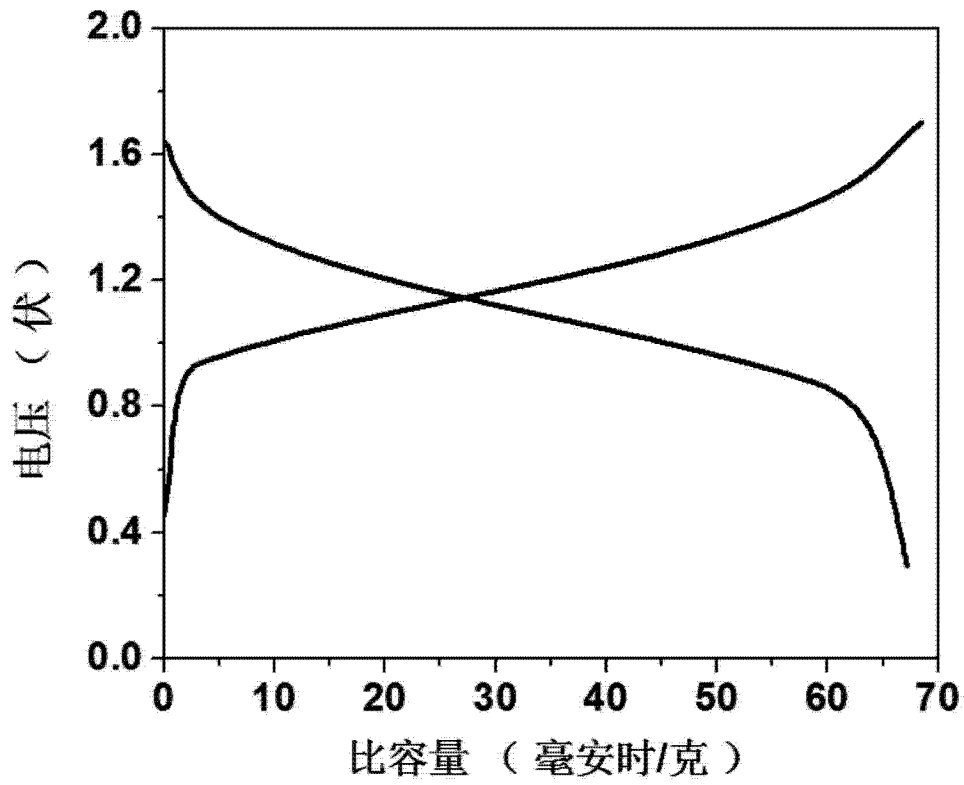


图 11

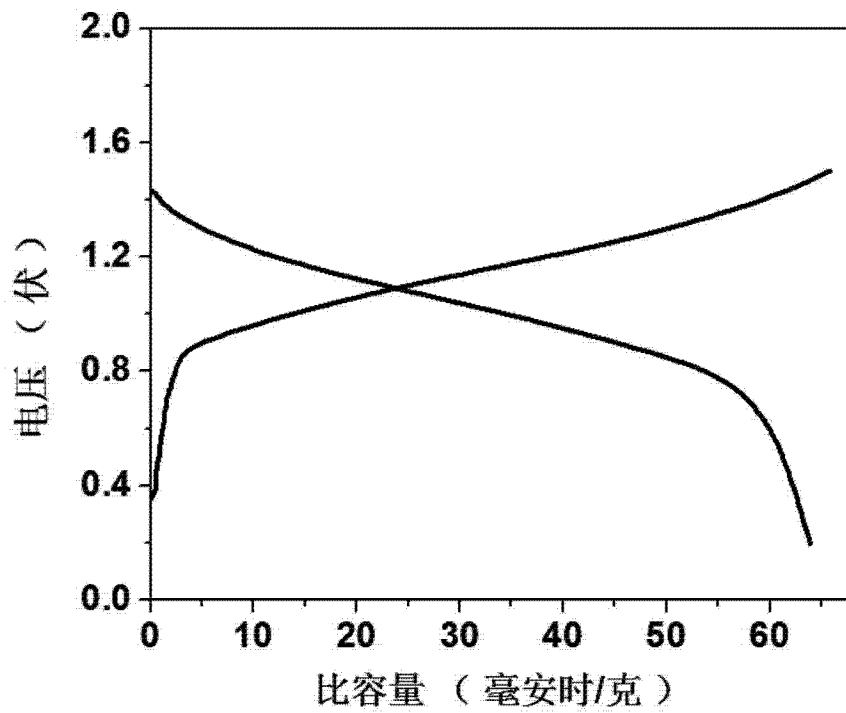


图 12

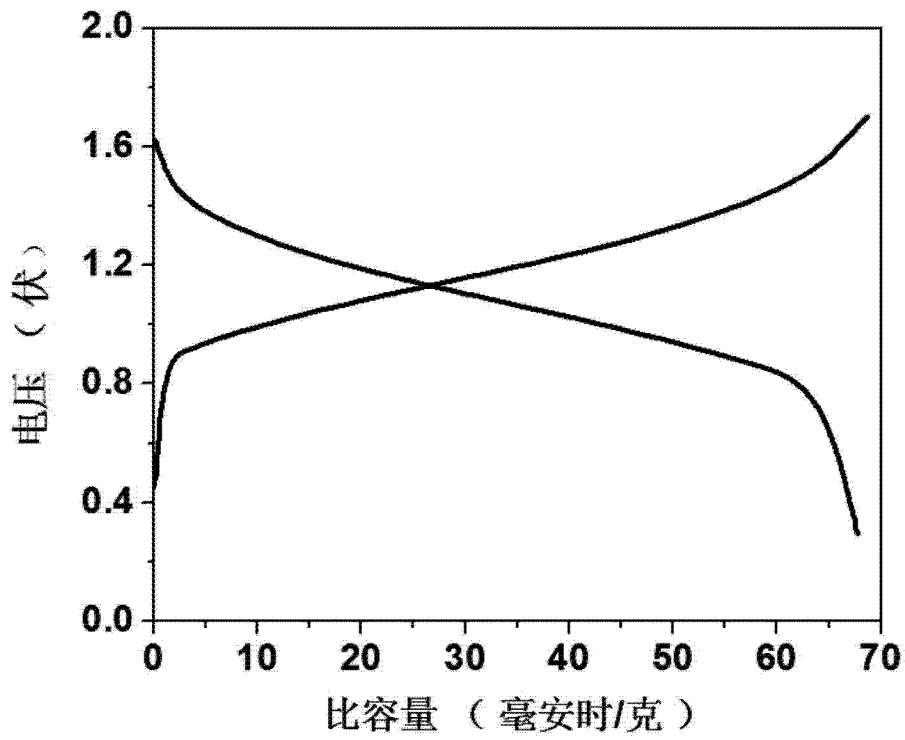


图 13

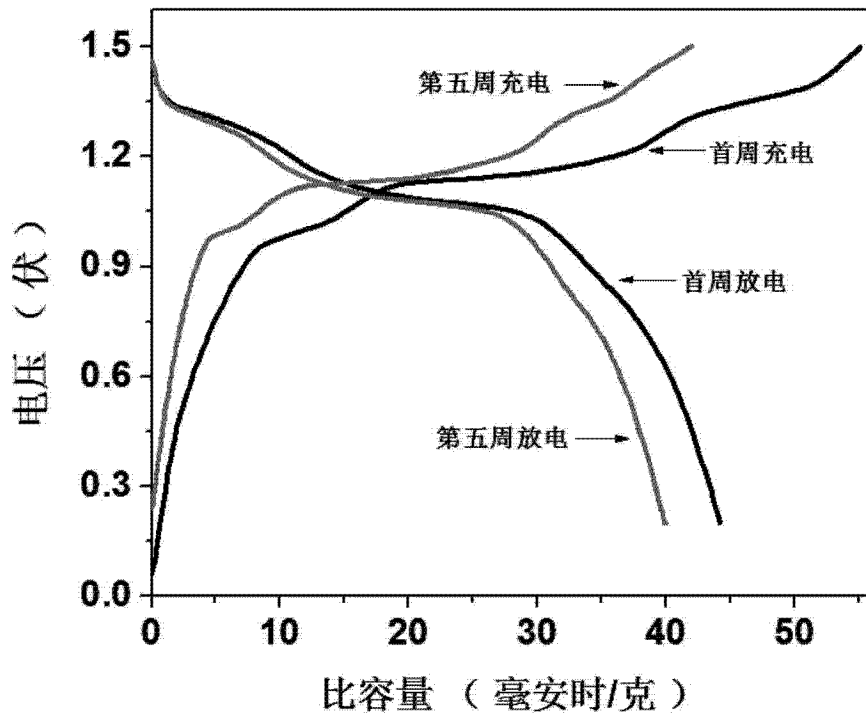


图 14