



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114267838 B

(45) 授权公告日 2024. 08. 02

(21) 申请号 202111543146.7

H01M 4/58 (2010.01)

(22) 申请日 2021.12.16

H01M 10/054 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 114267838 A

(56) 对比文件

CN 108682827 A, 2018.10.19

(43) 申请公布日 2022.04.01

Yumei Liu等. "Insight into the Multirole of Graphene in Preparation of High Performance  $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$  Cathodes". 《ACS Sustainable Chem. Eng.》. 2018, 第6卷第16105-16112页.

(73) 专利权人 江苏众钠能源科技有限公司  
地址 215000 江苏省苏州市高新区科技城科灵路78号06号楼4楼

审查员 王韶华

(72) 发明人 赵建庆 陈宇 杨舒迪 王宜哲 王齐

(74) 专利代理机构 浙江侨悦专利代理有限公司  
33470  
专利代理师 居延娟

(51) Int. Cl.

H01M 4/62 (2006.01)

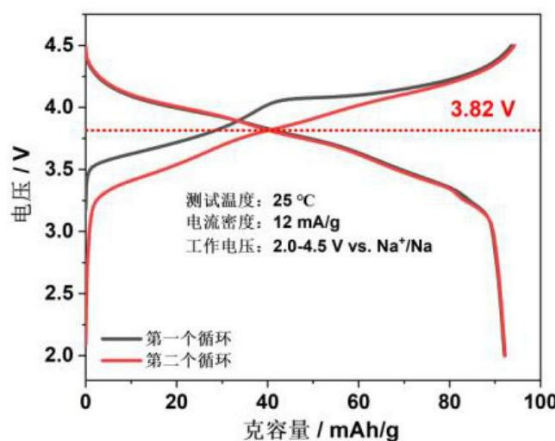
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种钠离子电池复合正极材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于电池领域,涉及新能源储能电池,具体涉及一种钠离子电池复合正极材料,包括硫酸铁钠、硫酸亚铁、碳纳米管,且分子式为  $a\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_\delta \cdot b\text{FeSO}_4 \cdot c\text{CNTs}$ 。该复合材料能高效解决钠离子电池聚阴离子型铁基硫酸盐正极材料易吸水、易氧化、易变质、易失活的技术难题,克服其实际应用中储钠克容量偏低、工作电位持续下降、循环稳定性差和高倍率性能不佳的技术瓶颈。



1. 一种钠离子电池复合正极材料,其特征在于:包括硫酸铁钠、硫酸亚铁、碳纳米管,且分子式为 $a\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_\delta \cdot b\text{FeSO}_4 \cdot c\text{CNTs}$ ;所述正极材料的质量配比如下:硫酸铁钠90-99%、硫酸亚铁0.1-9.9%、碳纳米管0.1-9.9%,且所述硫酸铁钠的化学式为 $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_\delta$ ,其中 $x+2y=2\delta$ ;  $0.5 \leq x/y \leq 2.5$ ;

所述钠离子电池复合正极材料的制备方法,包括:

步骤1,将七水硫酸亚铁进行真空烘干,得到无水硫酸亚铁,所述真空烘干在真空烘箱内进行;

步骤2,将硫酸铁钠、无水硫酸亚铁和碳纳米管加入至氧化锆球磨罐中,加入氧化锆球并冲入氮气保护,进行球磨处理,得到复合前驱体;

步骤3,将球磨后的复合前驱体转移至箱式炉内,在氮气保护气氛下,进行热处理,然后热处理后的产物粉碎成粉,得到复合正极材料;所述热处理的温度为200-400°C,时间为0.1-24h。

2. 根据权利要求1所述的钠离子电池复合正极材料,其特征在于:所述硫酸铁钠的制备方法包括:a1,将七水硫酸亚铁进行真空烘干,得到无水硫酸亚铁,所述真空烘干在真空烘箱内进行,且真空烘干的温度为100-300°C;a2,将硫酸钠、硫酸亚铁按比例加入至氧化锆球磨罐中,加入氧化锆球并冲入氮气保护,进行球磨处理,得到前驱体;所述球磨处理的球料比为50:1-1:20,所述球磨自转速率为200-1000r/min,公转速率为100-500r/min,球磨时间为0.1-24h;a3,球磨后的前驱体转移至箱式炉内,在氮气保护气氛下,进行热处理,然后热处理后的产物粉碎成粉,得到硫酸铁钠,所述热处理的温度为300-400°C,时间为0.1-24h。

3. 根据权利要求1所述的钠离子电池复合正极材料,其特征在于:所述步骤1中的真空烘干的温度为100-300°C。

4. 根据权利要求1所述的钠离子电池复合正极材料,其特征在于:所述步骤2中的球磨处理的球料比为50:1-1:20,所述球磨自转速率为200-1000r/min,公转速率为100-500r/min,球磨时间为0.1-24h。

## 一种钠离子电池复合正极材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于电池领域,涉及新能源储能电池,具体涉及一种钠离子电池复合正极材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 近两年,钠离子电池的产业化进程得到了飞速地发展,相比于广泛应用的锂离子电池,钠离子电池由于钠盐储量丰富、原材料成本低廉、高热稳定性、宽的工作温度区间等显著的优势,以及其与锂离子电池类似的工作原理,被公认为是适用于未来低速电动交通工具和大规模储能系统等的理想二次电池。但是,现有的钠离子电池正极材料存在着储钠容量和工作电位偏低、长循环稳定性和高倍率特性不佳以及制备成本高等诸多问题。寻找成本低廉且储钠性能优异的钠离子电池正极材料是钠离子储能电池实际应用的关键之一。

[0003] 传统钠离子电池正极材料,如层状过渡金属氧化物、氰化铁或锰基配位的普鲁士蓝或白化合物、聚阴离子型钒基磷酸盐或焦磷酸盐等正极材料,普遍存在着合成过程中烧结温度高、储钠循环稳定性较差、工作电位不高且循环过程中衰减明显、倍率性能不理想、生产成本低、经济效益和环境效益差等诸多问题。聚阴离子型铁基硫酸盐正极材料 $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_\delta$ 具有高工作电压和低生产成本等显著优势,但是由于其纯相材料的本征电导率低,严重影响着该类型正极材料的储钠电化学性能,表现出低的储钠比容量、较差的长循环稳定性和高倍率性能等。利用有机碳源进行原位碳层包覆改性是提高低电导率正极材料及其电化学性能的一种常规方法,典型的案例为碳包覆处理的磷酸铁锂正极材料。但是,由于 $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_\delta$ 材料制备过程中烧结所需的温度低于 $400^\circ\text{C}$ ,上述原位碳包覆技术无法运用到该材料的改性中。根据文献报道,通过高能球磨,将高导电性的碳基材料预先复合至前驱体中,再进行后续烧结,能获得电导率较好的 $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_\delta/\text{C}$ 复合材料,显著地解决了 $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_\delta$ 正极材料储钠容量偏低、循环稳定性差、高倍率特性不佳等应用问题。但是, $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_\delta$ 材料依然存在着易被氧化、易变质、材料制备与存储难度高等缺点,制约着其大规模的实际应用。

### 发明内容

[0004] 针对现有技术中的问题,本发明提供一种钠离子电池复合正极材料,能高效解决钠离子电池聚阴离子型铁基硫酸盐正极材料易吸水、易氧化、易变质、易失活的技术难题,克服其实际应用中储钠克容量偏低、工作电位持续下降、循环稳定性差和高倍率性能不佳的技术瓶颈。

[0005] 为实现以上技术目的,本发明的技术方案是:

[0006] 一种钠离子电池复合正极材料,包括硫酸铁钠、硫酸亚铁、碳纳米管,且分子式为 $a\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_\delta \cdot b\text{FeSO}_4 \cdot c\text{CNTs}$ 。

[0007] 所述正极材料的质量配比如下:硫酸铁钠90-99%、硫酸亚铁0.1-9.9%、碳纳米管0.1-9.9%。

[0008] 所述硫酸铁钠的化学式为 $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_\delta$ ,其中 $x+2y=2\delta$ ;  $0.5 \leq x/y \leq 2.5$ 。

[0009] 所述硫酸铁钠的制备方法包括:a1,将七水硫酸亚铁进行真空烘干,得到无水硫酸亚铁,所述真空烘干在真空烘箱内进行,且真空烘干的温度为 $100-300^\circ\text{C}$ ;a2,将硫酸钠、硫酸亚铁按比例加入至氧化锆球磨罐中,加入氧化锆球并冲入氮气保护,进行球磨处理,得到前驱体;所述球磨处理的球料比为 $50:1-1:20$ ,所述球磨自转速率为 $200-1000\text{r}/\text{min}$ ,公转速率为 $100-500\text{r}/\text{min}$ ,球磨时间为 $0.1-24\text{h}$ ;a3,球磨后的前驱体转移至箱式炉内,在氮气保护气氛下,进行热处理,然后热处理后的产物粉碎成粉,得到硫酸铁钠,所述热处理的温度为 $300-400^\circ\text{C}$ ,时间为 $0.1-24\text{h}$ 。

[0010] 一种钠离子电池复合正极材料的制备方法,包括:

[0011] 步骤1,将七水硫酸亚铁进行真空烘干,得到无水硫酸亚铁,所述真空烘干在真空烘箱内进行,且真空烘干的温度为 $100-300^\circ\text{C}$ ;

[0012] 步骤2,将硫酸铁钠、无水硫酸亚铁和碳纳米管加入至氧化锆球磨罐中,加入氧化锆球并冲入氮气保护,进行球磨处理,得到复合前驱体;所述球磨处理的球料比为 $50:1-1:20$ ,所述球磨自转速率为 $200-1000\text{r}/\text{min}$ ,公转速率为 $100-500\text{r}/\text{min}$ ,球磨时间为 $0.1-24\text{h}$ ;

[0013] 步骤3,球磨后的复合前驱体转移至箱式炉内,在氮气保护气氛下,进行热处理,然后热处理后的产物粉碎成粉,得到复合正极材料,所述热处理的温度为 $300-400^\circ\text{C}$ ,时间为 $0.1-24\text{h}$ 。

[0014] 在本技术方案中, $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_\delta$ 成分是一种钠离子电池的活性正极材料,碳纳米管成分是一种导电添加剂和疏水介质, $\text{FeSO}_4$ 成分是一种抗氧化剂,三种成分有机结合,形成复合正极材料。其中,碳纳米管自身具有高的电子传导性能,能够解决 $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_\delta$ 成分电导率差的缺陷,有利于发挥活性正极材料工作电压高的优势,同时碳纳米管还是高疏水材料,能够在一定程度上阻隔了水汽与活性正极材料的接触,大大降低了活性正极材料被氧化失活的可能性。硫酸亚铁具有易吸水、易被氧化的化学特性,是一种高效且廉价的抗氧化剂,起到保护活性 $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_\delta$ 成分被氧化的作用,且 $\text{FeSO}_4$ 作为原材料,其含量在材料制备过程中可以精准控制,于此同时,活性正极材料以硫酸亚铁为原材料之一,和作为抗氧化剂的硫酸亚铁为同材料,即,活性正极材料与硫酸亚铁存在同材料连接,消除了异性材料存在的界面问题。

[0015] 从以上描述可以看出,本发明具备以下优点:

[0016] 1.本发明提供的 $a\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_\delta \cdot b\text{FeSO}_4 \cdot c\text{CNTs}$ 复合材料能高效解决钠离子电池聚阴离子型铁基硫酸盐正极材料易吸水、易氧化、易变质、易失活的技术难题,克服其实际应用中储钠克容量偏低、工作电位持续下降、循环稳定性差和高倍率性能不佳的技术瓶颈。

[0017] 2.本发明提供的复合正极材料具有高工作电压、高循环稳定性、倍率性能优异,且低温工作性能突出等优点。

## 附图说明

[0018] 图1是实施例1的正极材料 $0.1\text{C}$ 条件下的前两圈充放电曲线。

[0019] 图2是实施例1的正极材料在 $2\text{C}$ 倍率下的循环容量曲线。

[0020] 图3是实施例1的正极材料在不同倍率下的容量保持曲线。

[0021] 图4是实施例1的正极材料在低温条件下的电量保持曲线。

## 具体实施方式

[0022] 结合图1至图4,详细说明本发明的一个具体实施例,但不对本发明的权利要求做任何限定。

### [0023] 实施例1

[0024] 一种钠离子电池复合正极材料,为 $\text{Na}_6\text{Fe}_5(\text{SO}_4)_8/\text{FeSO}_4/\text{CNTs}$ -5%正极材料,其中,硫酸铁钠、硫酸亚铁和碳纳米管的质量比为90:5:5;

[0025] 其制备方法,包括:

[0026] 步骤1,将七水硫酸亚铁进行真空烘干10h,得到无水硫酸亚铁,所述真空烘干在真空烘箱内进行,且真空烘干的温度为200°C。

[0027] 步骤2,将90g硫酸铁钠,5g无水硫酸亚铁和5.0g碳纳米管加入至氧化锆球磨罐中,加入1000g氧化锆球并冲入氩气保护,进行球磨处理,得到复合前驱体;所述球磨自转速率700r/min,公转速率为350r/min,球磨时间为3h;其中,所述硫酸铁钠按照如下步骤制备:所述硫酸铁钠的制备方法包括:a1,将32.35g硫酸钠和57.65g硫酸亚铁加入至氧化锆球磨罐中,加入100g氧化锆球并冲入氮气保护,进行球磨处理,得到前驱体;所述球磨自转速率为600r/min,公转速率为400r/min,球磨时间为1h;a2,球磨后的前驱体转移至箱式炉内,在氮气保护气氛下,进行热处理,然后热处理后的产物粉碎成粉,得到硫酸铁钠,所述热处理的温度为350°C,时间为10h。

[0028] 步骤3,将球磨后的复合前驱体转移至箱式炉内,在氮气保护气氛下,进行热处理,然后热处理后的产物研磨成粉,得到复合正极材料,所述热处理的温度为350°C,时间为12h。

[0029] 该正极材料含有5%的碳纳米管,记作 $\text{Na}_6\text{Fe}_5(\text{SO}_4)_8/\text{FeSO}_4/\text{CNTs}$ -5%正极材料。

### [0030] 实施例2

[0031] 按照实施例1的方法调整配方制备含有0.1%的碳纳米管,其中,硫酸铁钠、硫酸亚铁和碳纳米管的质量比为90:0.9:0.1,记作 $\text{Na}_6\text{Fe}_5(\text{SO}_4)_8/\text{FeSO}_4/\text{CNTs}$ -0.1%正极材料。

### [0032] 实施例3

[0033] 按照实施例1的方法调整配方制备含有2%的碳纳米管,其中,硫酸铁钠、硫酸亚铁和碳纳米管的质量比为92:6:2,记作 $\text{Na}_6\text{Fe}_5(\text{SO}_4)_8/\text{CNTs}$ -2%正极材料。

### [0034] 实施例4

[0035] 按照实施例1的方法调整配方制备含有3%的碳纳米管,其中,硫酸铁钠、硫酸亚铁和碳纳米管的质量比为95:2:3,记作 $\text{Na}_6\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_7/\text{FeSO}_4/\text{CNTs}$ -3%正极材料。

### [0036] 实施例5

[0037] 按照实施例1的方法调整配方制备含有2%的碳纳米管,其中,硫酸铁钠、硫酸亚铁和碳纳米管的质量比为97.9:0.1:2,记作 $\text{Na}_8\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_7/\text{FeSO}_4/\text{CNTs}$ -2%正极材料。

### [0038] 实施例6

[0039] 按照实施例1的方法调整配方制备含有1%的碳纳米管,其中,硫酸铁钠、硫酸亚铁和碳纳米管的质量比为91:8:1,记作 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_5/\text{FeSO}_4/\text{CNTs}$ -1%正极材料。

[0040] 以实施例1制备的 $\text{Na}_6\text{Fe}_5(\text{SO}_4)_8/\text{CNTs}$ -5%正极材料为例进行检测,经检测:该复合正极材料半电池的工作电压高达3.8V,如图1所示;具有高循环稳定性,如图2所示,在2C电流条件下,2000次循环的容量保持率高于95%以上。同时,其倍率性能优异,如图3所示,5C

倍率下,容量可保持在0.1C倍率下的85%以上;低温工作性能突出,如图4所示,在-20°C环境中,5C倍率下,容量可保持在0.1C倍率下的45%以上,明显优于同类型正极材料。实施例2-6的正极材料在高工作电压、高循环稳定性、倍率性能和低温工作性能上并不差于实施例1。

[0041] 可以理解的是,以上关于本发明的具体描述,仅用于说明本发明而非受限于本发明实施例所描述的技术方案。本领域的普通技术人员应当理解,仍然可以对本发明进行修改或等同替换,以达到相同的技术效果;只要满足使用需要,都在本发明的保护范围之内。

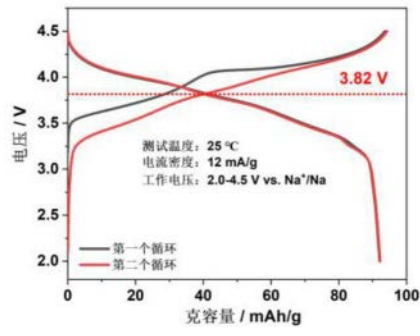


图1

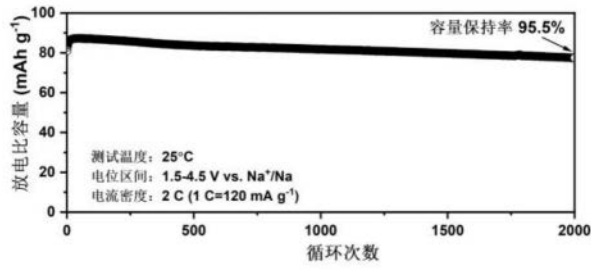


图2

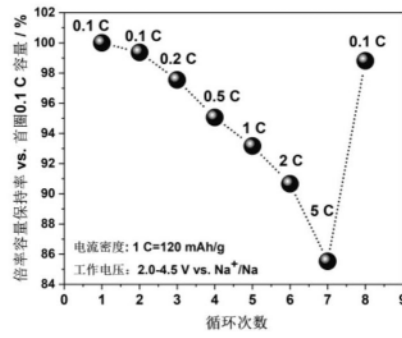


图3

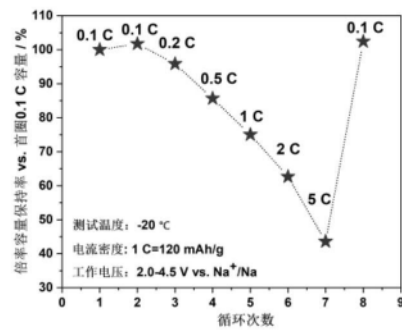


图4