



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114447300 A

(43) 申请公布日 2022. 05. 06

(21) 申请号 202210055187.X

(22) 申请日 2022.01.18

(71) 申请人 中国科学技术大学

地址 230026 安徽省合肥市金寨路96号

(72) 发明人 章根强 丁锦文 张晓磊

(74) 专利代理机构 合肥市浩智运专利代理事务

所(普通合伙) 34124

专利代理师 缪璐欢

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 10/054 (2010.01)

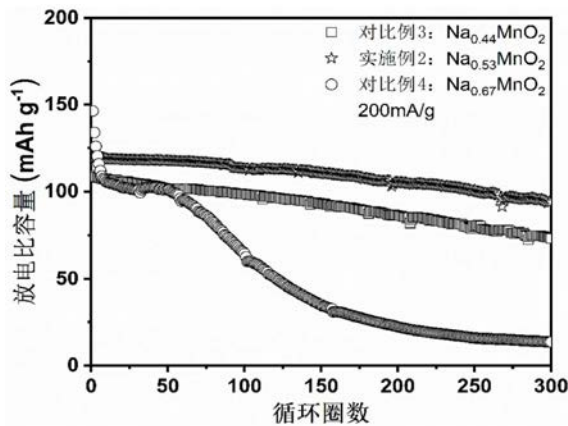
权利要求书1页 说明书6页 附图5页

(54) 发明名称

隧道相和层状相复合结构的钠离子电池正极材料的制备方法、制得的材料及其应用

(57) 摘要

本发明公开隧道相和层状相复合结构的钠离子电池正极材料的制备方法,涉及钠离子电池正极材料技术领域,本发明包括以下步骤:(1)将钠源化合物、锰源化合物按摩尔比混合,钠和锰摩尔比为0.52~0.55:1,钠在该摩尔比的基础上过量3%;(2)将混合粉末进行两次烧结,第一次烧结的温度为400~600℃,第二次烧结的温度为800~1000℃。本发明还提供上述方法制得的正极材料及应用。本发明的有益效果为:本发明只需要钠源和锰源,不需要掺杂其他元素,通过调控钠的含量来形成两相结构,合成的材料中隧道相为主相,层状相较少,第一次烧结使锰源分解为氧化物,第二次烧结更好的成相,形成两相复合结构的钠锰氧化物正极材料。



1. 隧道相和层状相复合结构的钠离子电池正极材料的制备方法, 其特征在于: 包括以下步骤:

(1) 将钠源化合物、锰源化合物按摩尔比混合, 得到混合粉末, 钠和锰摩尔比为0.52~0.55:1, 钠在该摩尔比的基础上过量3%;

(2) 将步骤(1)所得混合粉末进行两次烧结, 其中第一次烧结的温度为400~600℃, 第二次烧结的温度为800~1000℃。

2. 根据权利要求1所述的隧道相和层状相复合结构的钠离子电池正极材料的制备方法, 其特征在于: 所述钠源化合物选自醋酸钠、碳酸钠、草酸钠和硝酸钠中的一种或几种; 所述锰源化合物选自醋酸锰、二氧化锰、碳酸锰和硝酸锰中的一种或几种。

3. 根据权利要求1所述的隧道相和层状相复合结构的钠离子电池正极材料的制备方法, 其特征在于: 所述第一次烧结的升温速率为1~5℃/min, 升温至400~600℃, 保温4~6h, 烧结气氛为空气。

4. 根据权利要求1所述的隧道相和层状相复合结构的钠离子电池正极材料的制备方法, 其特征在于: 所述第二次烧结的升温速率为1~5℃/min, 升温至800~1000℃, 保温12~18h, 烧结气氛为空气。

5. 采用权利要求1~4中任一项所述的制备方法制得的隧道相和层状相复合结构的钠离子电池正极材料。

6. 一种钠离子电池正极片, 其特征在于: 主要由权利要求1~5中任一项所述的制备方法制得的隧道相和层状相复合结构的钠离子电池正极材料、导电添加剂、粘接剂溶解在有机溶剂中混合均匀并涂覆于铝箔上制备而成。

7. 根据权利要求6所述的钠离子电池正极片, 其特征在于: 所述导电添加剂为Super C65, 所述粘接剂为PVDF (聚偏氟乙烯), 所述有机溶剂为NMP (N-甲基吡咯烷酮)。

8. 一种钠离子电池, 其特征在于: 主要由权利要求7所述的钠离子电池正极片、隔膜、有机电解液和金属钠片组成。

9. 根据权利要求8所述的钠离子电池, 其特征在于: 所述隔膜为GF/F, 所述有机电解液为碳酸丙烯酯(PC)电解液, 溶质为高氯酸钠(NaClO_4), 电解液的浓度为1mol/L。

10. 采用权利要求8所述的钠离子电池在能量存储器件中的应用。

隧道相和层状相复合结构的钠离子电池正极材料的制备方法、制得的材料及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及钠离子电池正极材料技术领域,具体涉及隧道相和层状相复合结构的钠离子电池正极材料的制备方法、制得的材料及其应用。

背景技术

[0002] 随着人们对化石燃料的使用与消耗,能源危机与各种环境问题也随之而来,发展可再生能源得到了广泛的关注,能量存储器件是其中重要的一部分。

[0003] 钠离子电池具有成本低、钠源储量丰富的优点,以及与锂离子电池相似的工作原理,使得它被认为是适合大规模的能量存储系统,然而当前缺乏合适的钠离子电池正极材料,在各种正极材料中,隧道相结构的钠离子电池正极材料的循环稳定性好,但是放电容量不高,层状相结构的钠离子电池正极材料的放电容量高,但是循环稳定性不好,因而需要制备一种既具有稳定性好又具有放电容量高,并且拥有优异的倍率性能的钠离子电池正极材料。

[0004] 如公开号为CN113140724A的专利申请公开隧道层状共生相的钠离子电池正极材料的合成方法,其合成的材料中层状相含量较多,且其合成过程中需要通过氟掺杂取代氧来形成两相结构,制备方法较复杂。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题在于提供一种制备方法简单、且材料中隧道相是主相的钠离子电池正极材料的制备方法、制得的材料及其应用。

[0006] 本发明通过以下技术手段实现解决上述技术问题:

[0007] 隧道相和层状相复合结构的钠离子电池正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0008] (1) 将钠源化合物、锰源化合物按摩尔比混合,得到混合粉末,钠和锰摩尔比为0.52~0.55:1,钠在该摩尔比的基础上过量3%;

[0009] (2) 将步骤(1)所得混合粉末进行两次烧结,其中第一次烧结的温度为400~600℃,第二次烧结的温度为800~1000℃。

[0010] 有益效果:本发明只需要钠源和锰源,不需要掺杂其他元素,通过调控钠的含量来形成两相结构,钠源在需要摩尔比的基础上过量3%,以弥补高温烧结中钠的挥发,合成的材料中隧道相为主相,层状相含量较少,通过第一次烧结使锰源分解为氧化物,在第二次烧结时可以更好地成相,形成两相复合结构的钠锰氧化物正极材料。

[0011] 本发明方法所用原材料价格低廉易于获得,无需加入其它材料即可获得两相结构的正极材料,合成方法简单,适于大规模生产。

[0012] 本发明制得的隧道相和层状相复合结构的钠离子电池正极材料的形貌为棒状和片状的复合,将本发明获得的正极材料组装成电池,在1.5~4.3V,200mA/g电流密度下,首次放电容量为119.9mAh/g,循环300圈后,容量保持率可高达78.3%;分别在20mA/g、40mA/g

g、100mA/g、200mA/g、400mA/g、1000mA/g、2000mA/g的电流密度下,首次放电容量分别可高达123.9mAh/g、117.0mAh/g、115.2mAh/g、112.1mAh/g、106.9mAh/g、90.8mAh/g、47.2mAh/g。

[0013] 优选地,所述钠源化合物选自醋酸钠、碳酸钠、草酸钠和硝酸钠中的一种或几种。

[0014] 优选地,所述锰源化合物选自醋酸锰、二氧化锰、碳酸锰和硝酸锰中的一种或几种。

[0015] 优选地,所述第一次烧结的升温速率为1~5°C/min,升温至400~600°C,保温4~6h,烧结气氛为空气。

[0016] 优选地,所述第二次烧结的升温速率为1~5°C/min,升温至800~1000°C,保温12~18h,烧结气氛为空气。

[0017] 采用上述制备方法制得的隧道相和层状相复合结构的钠离子电池正极材料。

[0018] 有益效果:本发明制得的隧道相和层状相复合结构的钠离子电池正极材料的形貌为棒状和片状的复合,将本发明获得的正极材料组装成电池,在1.5~4.3V,200mA/g电流密度下,首次放电容量为119.9mAh/g,循环300圈后,容量保持率可高达78.3%;分别在20mA/g、40mA/g、100mA/g、200mA/g、400mA/g、1000mA/g、2000mA/g的电流密度下,首次放电容量分别可高达123.9mAh/g、117.0mAh/g、115.2mAh/g、112.1mAh/g、106.9mAh/g、90.8mAh/g、47.2mAh/g。

[0019] 一种钠离子电池正极片,主要由上述正极材料、导电添加剂、粘接剂溶解在有机溶剂中混合均匀并涂覆于铝箔上制备而成。

[0020] 有益效果:将本发明获得的正极材料应用于钠离子电池正极片并组装成电池,在1.5~4.3V,200mA/g电流密度下,首次放电容量为119.9mAh/g,循环300圈后,容量保持率可高达78.3%;分别在20mA/g、40mA/g、100mA/g、200mA/g、400mA/g、1000mA/g、2000mA/g的电流密度下,首次放电容量分别可高达123.9mAh/g、117.0mAh/g、115.2mAh/g、112.1mAh/g、106.9mAh/g、90.8mAh/g、47.2mAh/g。

[0021] 优选地,所述导电添加剂为Super C65,所述粘接剂为PVDF(聚偏氟乙烯),所述有机溶剂为NMP(N-甲基吡咯烷酮)。

[0022] 一种钠离子电池,主要由上述正极片、隔膜、有机电解液和金属钠片组成。

[0023] 有益效果:本发明中的钠离子电池在1.5~4.3V,200mA/g电流密度下,首次放电容量为119.9mAh/g,循环300圈后,容量保持率可高达78.3%;分别在20mA/g、40mA/g、100mA/g、200mA/g、400mA/g、1000mA/g、2000mA/g的电流密度下,首次放电容量分别可高达123.9mAh/g、117.0mAh/g、115.2mAh/g、112.1mAh/g、106.9mAh/g、90.8mAh/g、47.2mAh/g。

[0024] 优选地,所述隔膜为GF/F(Whatman);所述有机电解液为碳酸丙烯酯(PC)电解液,溶质为高氯酸钠(NaClO_4),电解液的浓度为1mol/L。

[0025] 上述钠离子电池在能量储存器件中的应用。

[0026] 本发明的原理是:隧道相结构的钠离子电池正极材料的循环稳定性好,但是放电容量不高,层状相结构的钠离子电池正极材料的放电容量高,但是循环稳定性不好,本发明通过调控钠的含量来形成两相结构,且合成的材料中隧道相为主相,层状相含量较少,隧道相和层状相产生协同作用,使得隧道相和层状相复合结构的钠离子电池正极材料既具有隧道相结构循环稳定性好的特点又具有层状相结构放电容量高的特点,同时还拥有优异的倍率性能。

[0027] 本发明的优点在于:本发明只需要钠源和锰源,不需要掺杂其他元素,通过调控钠的含量来形成两相结构,钠源在需要摩尔比的基础上过量3%,以弥补高温烧结中钠的挥发,合成的材料中隧道相为主相,层状相含量较少,通过第一次烧结使锰源分解为氧化物,在第二次烧结时可以更好地成相,形成两相复合结构的钠锰氧化物正极材料。

[0028] 本发明方法所用原材料价格低廉易于获得,无需加入其它材料即可获得两相结构的正极材料,合成方法简单,适于大规模生产。

[0029] 本发明制得的隧道相和层状相复合结构的钠离子电池正极材料的形貌为棒状和片状的复合,将本发明获得的正极材料组装成电池,在1.5~4.3V,200mA/g电流密度下,首次放电容量为119.9mAh/g,循环300圈后,容量保持率可高达78.3%;分别在20mA/g、40mA/g、100mA/g、200mA/g、400mA/g、1000mA/g、2000mA/g的电流密度下,首次放电容量分别可高达123.9mAh/g、117.0mAh/g、115.2mAh/g、112.1mAh/g、106.9mAh/g、90.8mAh/g、47.2mAh/g。

附图说明

[0030] 图1是本发明实施例1~实施例6所得钠离子电池正极材料的XRD图;

[0031] 图2是本发明实施例3所得隧道相和层状相复合结构的钠离子电池正极材料的SEM图;

[0032] 图3是本发明实施例3所得隧道相和层状相复合结构的钠离子电池正极材料的TEM图;

[0033] 图4是本发明实施例2~实施例4和对比例3所得隧道相和层状相复合结构的钠离子电池正极材料在20mA/g电流密度下的容量循环对比图;

[0034] 图5是本发明对比例1所得隧道相结构的钠离子电池正极材料在20mA/g电流密度下的充放电曲线;

[0035] 图6是本发明对比例2所得层状相结构的钠离子电池正极材料在20mA/g电流密度下的充放电曲线;

[0036] 图7是本发明实施例3所得隧道相和层状相复合结构的钠离子电池正极材料在20mA/g电流密度下的充放电曲线;

[0037] 图8是本发明实施例3所得隧道相和层状相复合结构的钠离子电池正极材料与对比例1和对比例2在200mA/g电流密度下的容量循环对比图;

[0038] 图9是发明实施例3所得隧道相和层状相复合结构的钠离子电池正极材料与对比例1和对比例2在不同电流密度(20mA/g、40mA/g、100mA/g、200mA/g、400mA/g、1000mA/g、2000mA/g)下的倍率性能对比图。

具体实施方式

[0039] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合本发明实施例,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0040] 下述实施例中所用的试验材料和试剂等,如无特殊说明,均可从商业途径获得。

[0041] 实施例中未注明具体技术或条件者,均可以按照本领域内的文献所描述的技术或

条件或者按照产品说明书进行。

[0042] 对比例1

[0043] 钠离子电池正极材料的制备方法,具体包括以下步骤:

[0044] (1) 称取0.11135g (在0.00102mol的基础上,钠源过量3%) 碳酸钠(相对分子质量105.99),称取0.4598g (0.004mol) 碳酸锰(相对分子质量114.95),将上述称取的粉末使用研钵混合均匀,得到混合粉末。钠和锰摩尔比为0.51:1。

[0045] (2) 将(1)中所得混合粉末转入马弗炉中,在空气气氛下,以1°C/min升温速率,加热至500°C保温5h,保温完成后继续以1°C/min升温速率,加热至900°C保温15h,得到隧道相结构的钠离子电池正极材料 $\text{Na}_{0.51}\text{MnO}_2$ 。

[0046] 实施例1

[0047] 钠离子电池正极材料的制备方法,具体包括以下步骤:

[0048] (1) 称取0.11354g (0.00104mol,钠源过量3%) 碳酸钠(相对分子质量105.99),称取0.4598g (0.004mol) 碳酸锰(相对分子质量114.95),将上述称取的粉末使用研钵混合均匀,得到混合粉末。钠和锰摩尔比为0.52:1。

[0049] (2) 将(1)中所得混合粉末转入马弗炉中,在空气气氛下,以1°C/min升温速率,加热至500°C保温5h,保温完成后继续以1°C/min升温速率,加热至900°C保温15h,得到隧道相和层状相复合结构的钠离子电池正极材料 $\text{Na}_{0.52}\text{MnO}_2$ 。

[0050] 实施例2

[0051] 钠离子电池正极材料的制备方法,具体包括以下步骤:

[0052] (1) 称取0.11572g (0.00106mol,钠源过量3%) 碳酸钠(相对分子质量105.99),称取0.4598g (0.004mol) 碳酸锰(相对分子质量114.95),将上述称取的粉末使用研钵混合均匀,得到混合粉末。钠和锰摩尔比为0.53:1。

[0053] (2) 将(1)中所得混合粉末转入马弗炉中,在空气气氛下,以1°C/min升温速率,加热至500°C保温5h,保温完成后继续以1°C/min升温速率,加热至900°C保温15h,得到隧道相和层状相复合结构的钠离子电池正极材料 $\text{Na}_{0.53}\text{MnO}_2$ 。

[0054] 实施例3

[0055] 钠离子电池正极材料的制备方法,具体包括以下步骤:

[0056] (1) 称取0.11790g (0.00108mol,钠源过量3%) 碳酸钠(相对分子质量105.99),称取0.4598g (0.004mol) 碳酸锰(相对分子质量114.95),将上述称取的粉末使用研钵混合均匀,得到混合粉末。钠和锰摩尔比为0.54:1。

[0057] (2) 将(1)中所得混合粉末转入马弗炉中,在空气气氛下,以1°C/min升温速率,加热至500°C保温5h,保温完成后继续以1°C/min升温速率,加热至900°C保温15h,得到隧道相和层状相复合结构的钠离子电池正极材料 $\text{Na}_{0.54}\text{MnO}_2$ 。

[0058] 实施例4

[0059] 钠离子电池正极材料的制备方法,具体包括以下步骤:

[0060] (1) 称取0.12009g (0.00110mol,钠源过量3%) 碳酸钠(相对分子质量105.99),称取0.4598g (0.004mol) 碳酸锰(相对分子质量114.95),将上述称取的粉末使用研钵混合均匀,得到混合粉末。钠和锰摩尔比为0.55:1。

[0061] (2) 将(1)中所得混合粉末转入马弗炉中,在空气气氛下,以1°C/min升温速率,加

热至500℃保温5h,保温完成后继续以1℃/min升温速率,加热至900℃保温15h,得到隧道相和层状相复合结构的钠离子电池正极材料 $\text{Na}_{0.55}\text{MnO}_2$ 。

[0062] 对比例2

[0063] 钠离子电池正极材料的制备方法,具体包括以下步骤:

[0064] (1) 称取0.12227g (0.00112mol,钠源过量3%) 碳酸钠(相对分子质量105.99),称取0.4598g (0.004mol) 碳酸锰(相对分子质量114.95),将上述称取的粉末使用研钵混合均匀,得到混合粉末。钠和锰摩尔比为0.56:1。

[0065] (2) 将(1)中所得混合粉末转入马弗炉中,在空气气氛下,以1℃/min升温速率,加热至500℃保温5h,保温完成后继续以1℃/min升温速率,加热至900℃保温15h,得到层状相结构的钠离子电池正极材料 $\text{Na}_{0.56}\text{MnO}_2$ 。

[0066] 对比例3

[0067] (1) 称取0.09607g (0.00088mol,钠源过量3%) 碳酸钠(相对分子质量105.99),称取0.4598g (0.004mol) 碳酸锰(相对分子质量114.95),将上述称取的粉末使用研钵混合均匀,得到混合粉末。钠和锰摩尔比为0.44:1。

[0068] (2) 将(1)中所得混合粉末转入马弗炉中,在空气气氛下,以1℃/min升温速率,加热至500℃保温5h,保温完成后继续以1℃/min升温速率,加热至900℃保温15h,得到隧道相结构的钠离子电池正极材料 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 。

[0069] 对比例4

[0070] (1) 称取0.14629g (0.00134mol,钠源过量3%) 碳酸钠(相对分子质量105.99),称取0.4598g (0.004mol) 碳酸锰(相对分子质量114.95),将上述称取的粉末使用研钵混合均匀,得到混合粉末。钠和锰摩尔比为0.67:1。

[0071] (2) 将(1)中所得混合粉末转入马弗炉中,在空气气氛下,以1℃/min升温速率,加热至500℃保温5h,保温完成后继续以1℃/min升温速率,加热至900℃保温15h,得到层状相结构的钠离子电池正极材料 $\text{Na}_{0.67}\text{MnO}_2$ 。

[0072] 对比例5

[0073] (1) 称取0.11572g (0.00106mol,钠源过量3%) 碳酸钠(相对分子质量105.99),称取0.4598g (0.004mol) 碳酸锰(相对分子质量114.95),将上述称取的粉末使用研钵混合均匀,得到混合粉末。钠和锰摩尔比为0.53:1。

[0074] (2) 将(1)中所得混合粉末转入马弗炉中,在空气气氛下,以1℃/min升温速率,加热至900℃保温15h,得到隧道相和层状相复合结构的钠离子电池正极材料 $\text{Na}_{0.53}\text{MnO}_2$ 。

[0075] 图1为本发明对比例1、对比例2、实施例1~实施例4所得钠离子电池正极材料的XRD图;图2是本发明实施例2所得隧道相和层状相复合结构的钠离子电池正极材料的SEM图;图3是本发明实施例2所得隧道相和层状相复合结构的钠离子电池正极材料的TEM图,可以看出,实施例3所得正极材料在结构和形貌上均由两相组成。

[0076] 电池的组装:称取0.032g所得钠离子电池正极材料,加入0.004g Super C65作导电剂和0.004g PVDF(聚偏氟乙烯)作粘结剂,将上述粉末溶解在NMP(N-甲基吡咯烷酮)中,混合均匀后涂于铝箔上制成正极片,以钠片作为负极,以GF/F(Whatman)为隔膜,1mol/L高氯酸钠(NaClO_4)溶解在碳酸丙烯酯(PC)中为电解液,组装成CR2016扣式电池。

[0077] 图4是本发明实施例1~实施例3和对比例5所得隧道相和层状相复合结构的钠离

子电池正极材料在20mA/g电流密度下的容量循环对比图,可以看出,随着钠含量的增加,所得正极材料的初始容量逐渐增加,但是循环稳定性也随之降低,并且经过两次烧结所得实施例2的性能优于只经过一次烧结所得对比例5,综合放电容量和循环稳定性来看,实施例2的电化学性能最好。

[0078] 图5~图7分别是本发明对比例3、对比例4和实施例2所得隧道相结构的钠离子电池正极材料在20mA/g电流密度下的充放电曲线;图8为本发明对比例3、对比例4和实施例2所得钠离子电池正极材料在200mA/g电流密度下的容量循环对比图;图9为对比例3、对比例4和实施例2所得钠离子电池正极材料在不同电流密度下的倍率性能对比图。

[0079] 可以看出,由对比例3中隧道相结构的钠离子电池正极材料 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 组装成电池,在1.5~4.3V电压区间内,200mA/g电流密度下,首次放电容量为109.2mAh/g,循环300圈后,容量保持率为67.1%;分别在20mA/g、40mA/g、100mA/g、200mA/g、400mA/g、1000mA/g、2000mA/g的电流密度下,首次放电容量分别为116.9mAh/g、107.1mAh/g、98.1mAh/g、89.8mAh/g、72.9mAh/g、10.3mAh/g、0.6mAh/g。

[0080] 由对比例4中层状相结构的钠离子电池正极材料 $\text{Na}_{0.67}\text{MnO}_2$ 组装成电池,在1.5~4.3V电压区间内,200mA/g电流密度下,首次放电容量为146.3mAh/g,循环300圈后,容量保持率为9.3%;分别在20mA/g、40mA/g、100mA/g、200mA/g、400mA/g、1000mA/g、2000mA/g的电流密度下,首次放电容量分别为169.0mAh/g、117.7mAh/g、103.2mAh/g、94.9mAh/g、77.7mAh/g、54.4mAh/g、30.6mAh/g。

[0081] 由实施例2中隧道相和层状相复合结构的钠离子电池正极材料 $\text{Na}_{0.53}\text{MnO}_2$ 组装成电池,在1.5~4.3V电压区间内,200mA/g电流密度下,首次放电容量为119.9mAh/g,循环300圈后,容量保持率可高达78.3%;分别在20mA/g、40mA/g、100mA/g、200mA/g、400mA/g、1000mA/g、2000mA/g的电流密度下,首次放电容量分别可高达123.9mAh/g、117.0mAh/g、115.2mAh/g、112.1mAh/g、106.9mAh/g、90.8mAh/g、47.2mAh/g。

[0082] 以上实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的精神和范围。

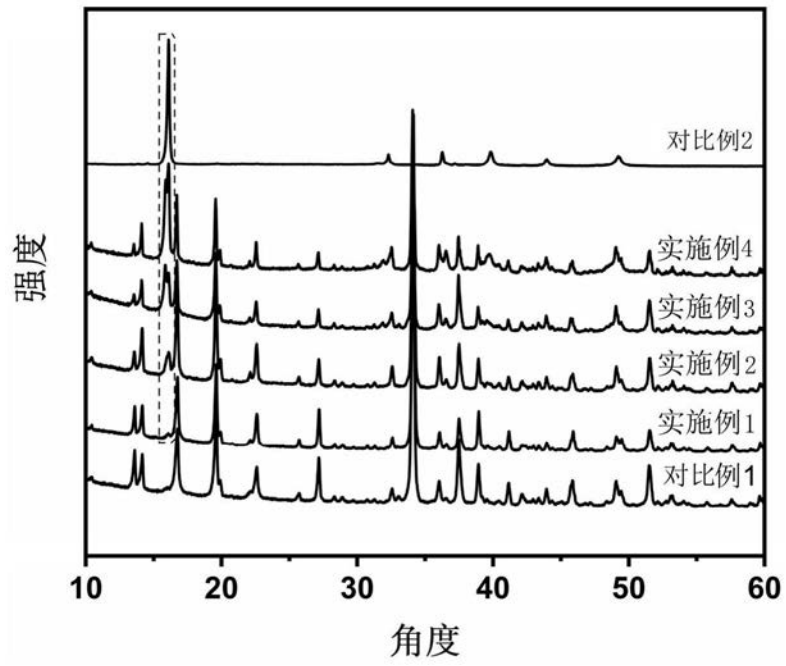


图1

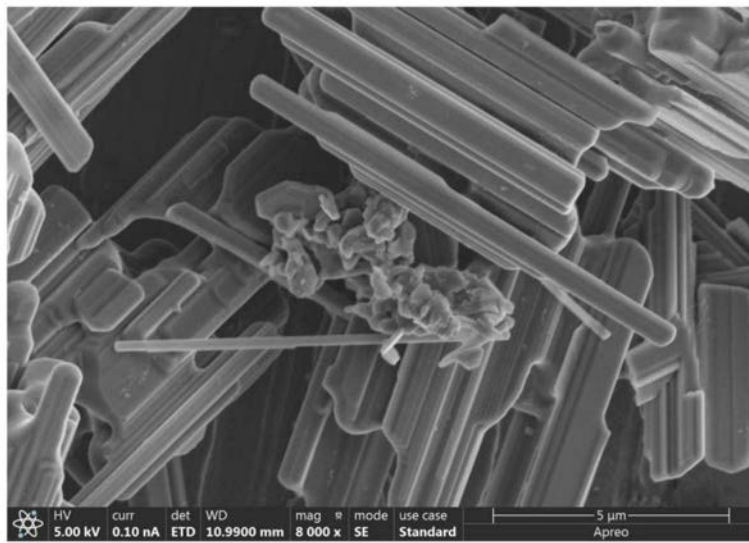


图2

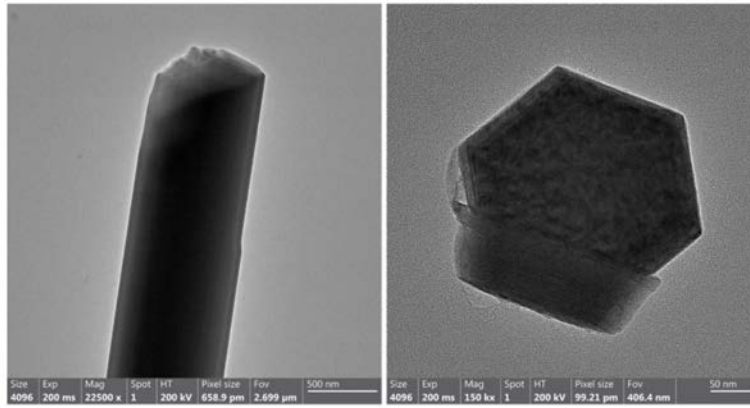


图3

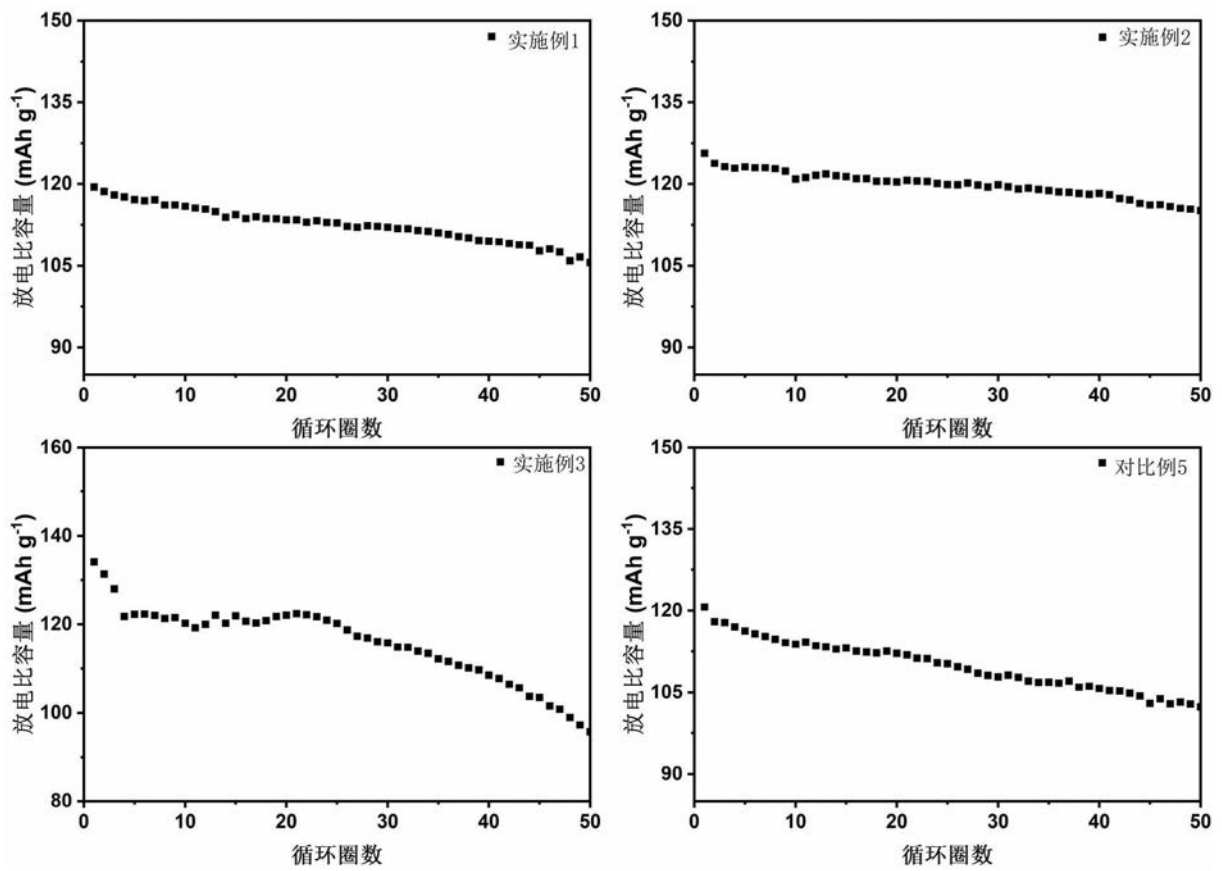


图4

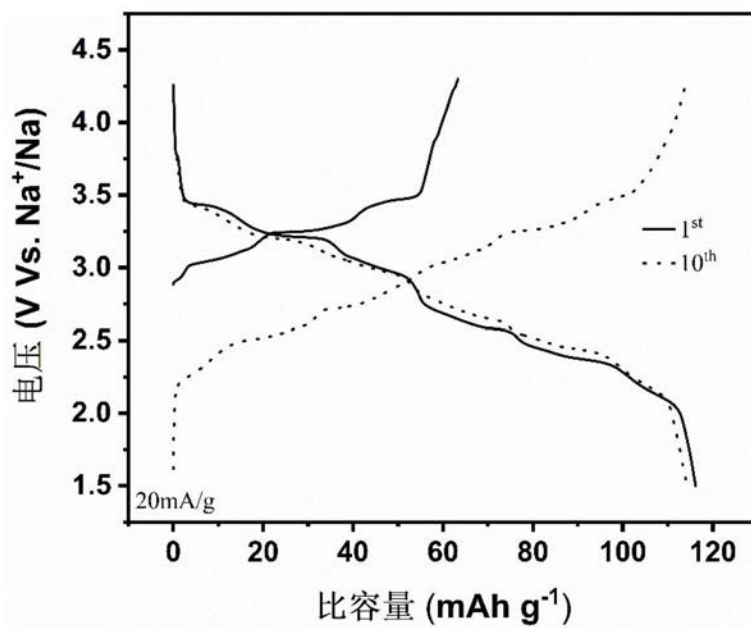


图5

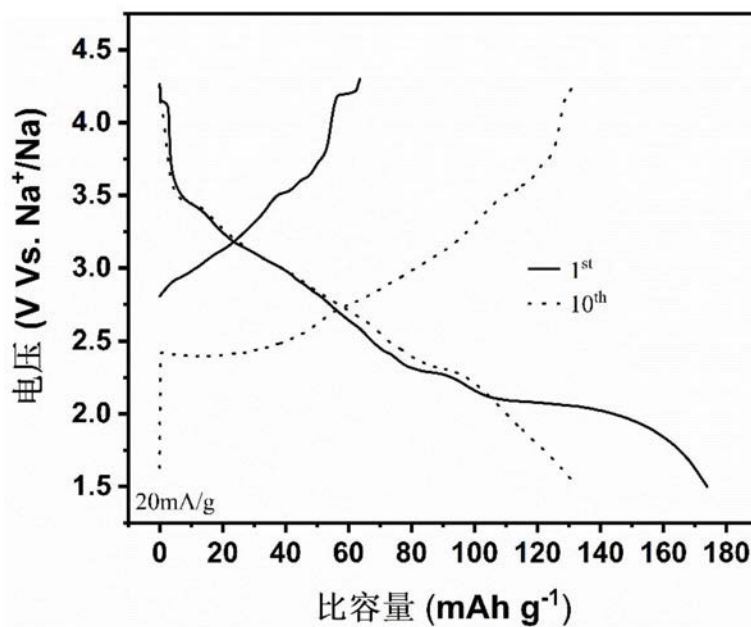


图6

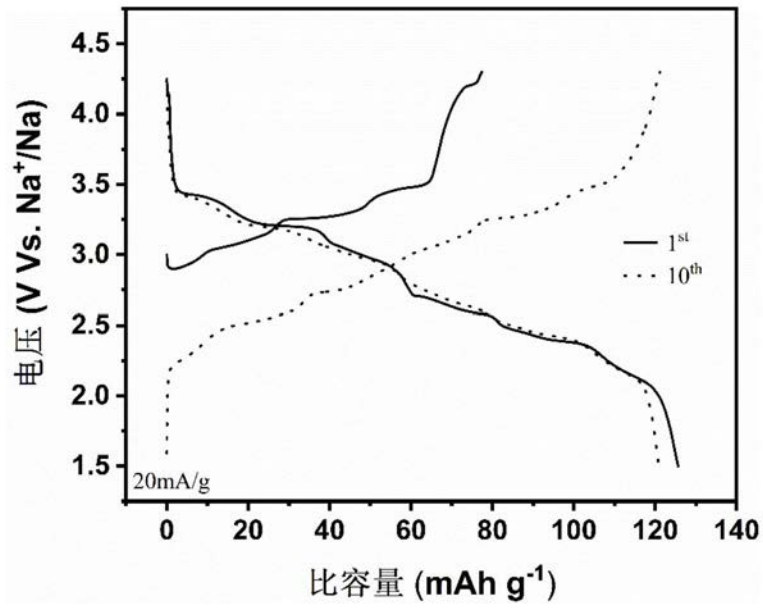


图7

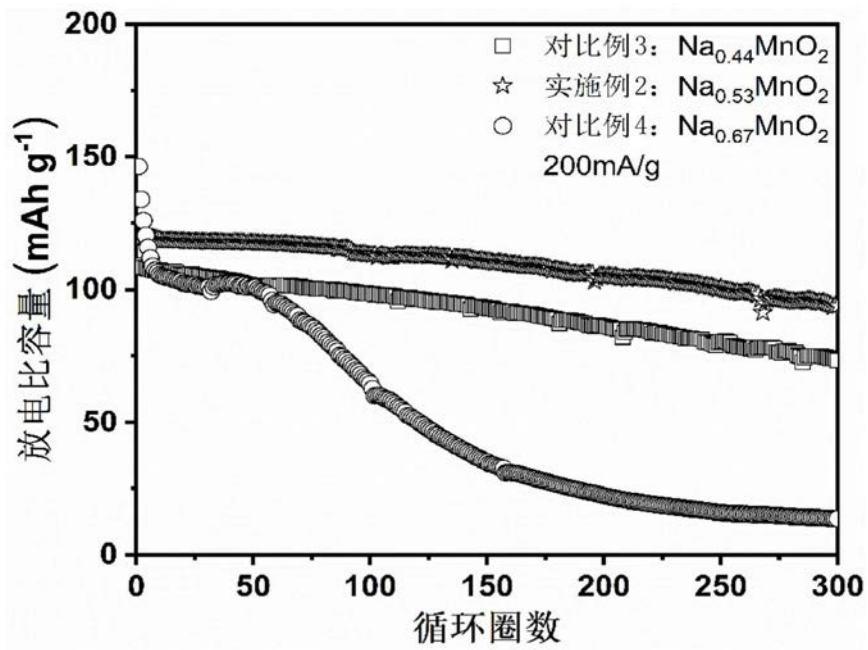


图8

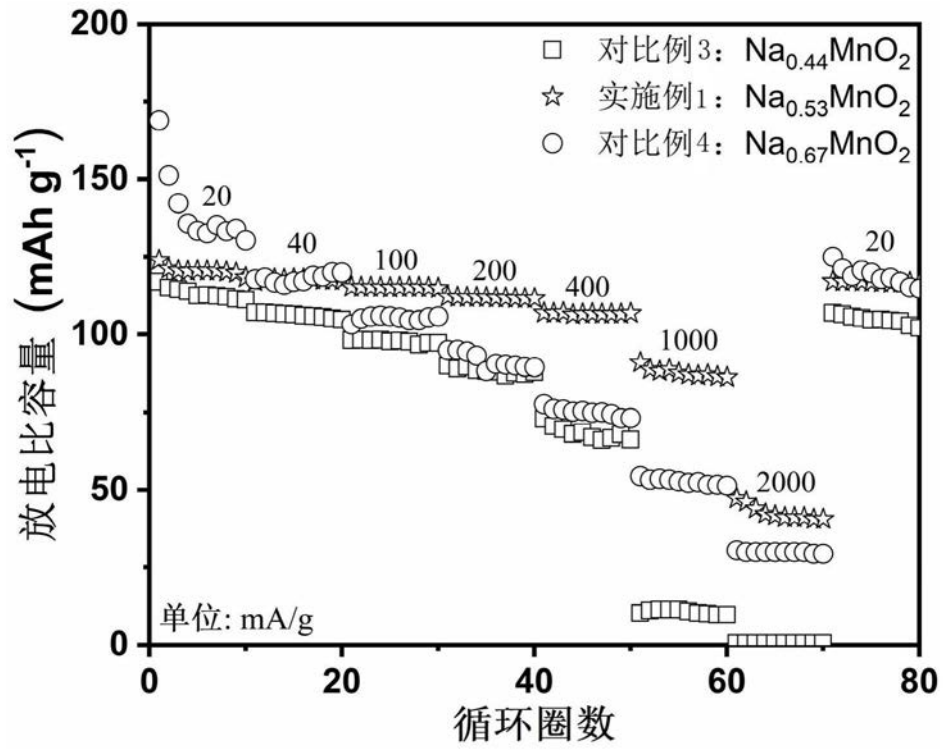


图9