



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114050246 B

(45) 授权公告日 2023.02.07

(21) 申请号 202111356573.4

CN 106058251 A, 2016.10.26

(22) 申请日 2021.11.16

CN 105140489 A, 2015.12.09

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 106058249 A, 2016.10.26

申请公布号 CN 114050246 A

CN 106684369 A, 2017.05.17

(43) 申请公布日 2022.02.15

CN 110931784 A, 2020.03.27

(73) 专利权人 郑州大学

CN 110326136 A, 2019.10.11

地址 450001 河南省郑州市高新区科学大道100号

CN 111326715 A, 2020.06.23

CN 111354924 A, 2020.06.30

CN 105938904 A, 2016.09.14

US 2013323590 A1, 2013.12.05

US 2017062868 A1, 2017.03.02

(72) 发明人 陈卫华 张继雨 颜永亮 杨明睿

(74) 专利代理机构 郑州优盾知识产权代理有限公司 41125

Mingzhe Chen等.A Novel Graphene Oxide Wrapped Na₂Fe₂(SO₄)₃/C Cathode Composite for Long Life and High Energy Density Sodium-Ion Batteries.《Adv. Energy Mater.》.2018,第8卷(第27期),

专利代理师 孙诗雨

Mingzhe Chen等.A Novel Graphene Oxide Wrapped Na₂Fe₂(SO₄)₃/C Cathode Composite for Long Life and High Energy Density Sodium-Ion Batteries.《Adv. Energy Mater.》.2018,第8卷(第27期), (续)

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/583 (2010.01)

H01M 10/054 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 110336021 A, 2019.10.15

CN 105355886 A, 2016.02.24

CN 106848236 A, 2017.06.13

WO 2017113234 A1, 2017.07.06

审查员 段雅静

权利要求书2页 说明书9页 附图8页

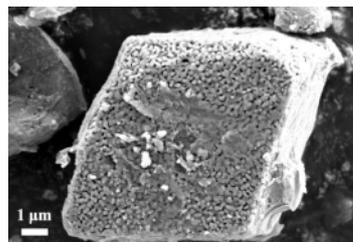
(54) 发明名称

微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料及其制备的钠离子电池或钠电池

(57) 摘要

本发明公开了一种微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料及其制备的钠离子电池或钠电池。本发明的复合材料为包括含和/或不含金属掺杂元素的硫酸亚铁钠/碳复合材料,使用共沉淀及固相煅烧法制备而成,颗粒粒径为2-30 μm,具有多孔结构,由80-200 nm的被无定形碳紧密包覆的一次颗粒紧密堆积而成,微米颗粒表层被还原石墨烯薄层覆盖,形成三维立体导电网络;微米级颗粒正极材料具有较高的振实密度,有助于提升电池的体积能量密度,该材料作为钠离子

电池或钠电池正极,具有原料丰富、成本低、工作电压高、倍率性能佳和循环稳定性好的优点,且该材料的制备工艺简单;本发明的钠离子电池或钠电池具有高能量密度的优势,有广阔的市场应用前景。



CN 114050246 B

[接上页]

(56) 对比文件

Anna Plewa等.Facile aqueous synthesis of high performance $\text{Na}_2\text{FeM}(\text{SO}_4)_3$ (M=Fe, Mn, Ni) alluaudites for low cost Na-ion batteries.《J. Mater. Chem. A》.2020,第8卷(第5期),

李娇娇等.油酸辅助固相法合成 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 及其电化学性能.《廊坊师范学院学报(自然科学版)》.2020,第20卷(第3期),

汪燕鸣等.聚乙二醇辅助制备高性能钠离子电池 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极材料.《池州学院学报》.2021,第35卷(第3期),

1. 一种微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料的制备方法,其特征在于,所述微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料的颗粒粒径为2-30 μm ,所述颗粒具有多孔结构,由80-200 nm的一次纳米颗粒紧密堆积而成;所述一次纳米颗粒被无定形碳紧密包覆,颗粒表层被还原石墨烯薄层覆盖,在微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料中,石墨烯/碳的总质量为硫酸亚铁钠/碳复合正极材料质量的4%-18.5%;硫酸亚铁钠/碳复合正极材料内掺杂金属元素,所述掺杂的金属元素为Co、Ni、Mn、Cu或Al;

包括如下制备步骤:

(1) 采用共沉淀法制备前驱体:将一定比例的乙二醇、氧化石墨烯粉末分散到去离子水中,超声15-120 min,然后加入一定比例的无水硫酸钠、七水合硫酸亚铁、抗氧化剂、有机碳源和金属掺杂剂,搅拌30-120 min后,逐滴加入有机醇,搅拌10-120 min后,将得到的混浊溶液离心,冷冻干燥,获得前驱体;有机醇为异丙醇、无水乙醇、正丁醇、叔丁醇、丙三醇、三乙二醇中的一种或几种;

(2) 采用固相煅烧法制备复合正极材料:将步骤(1)得到的前驱体研磨均匀后,置于惰性气氛的管式炉中预烧,然后升温至300-450 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧8-48 h,得到微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料。

2. 根据权利要求1所述的微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中去离子水、乙二醇和氧化石墨烯的质量比为1000:(200-750):(0.1-1);无水硫酸钠、七水合硫酸亚铁、有机碳源、抗氧化剂与金属掺杂剂的摩尔比为1:(0.9-1):(0-0.4):(0.01-0.05):(0-0.1),有机碳源为一水合柠檬酸、葡萄糖、聚乙二醇中的一种或几种;所述的金属掺杂剂为含有金属离子的硫酸盐,包括硫酸锰,硫酸镍,硫酸钴,硫酸铜,硫酸铝及它们的水合物中的一种或几种。

3. 根据权利要求1所述的微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中,抗氧化剂为抗坏血酸、吡咯、对苯二酚中的一种或几种;所述有机醇与去离子水的体积比为(1.5-5.0):1;离心的速率为6000-9500 r/min,离心的时间为1-10 min,冷冻干燥时间为12-36 h。

4. 根据权利要求1所述的微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中,惰性气氛为氮气、氩气或氩氢混合气;预烧过程为以1-5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温到100-300 $^{\circ}\text{C}$,恒温0.5-3 h;煅烧过程为以1-3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温到350-400 $^{\circ}\text{C}$,恒温8-48 h。

5. 利用权利要求1-4任一项所述的方法制备的微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料制备的钠离子电池或钠电池,由正极片、负极片、电解液、隔膜以及外壳构成,其特征在于:所述微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料为正极,可嵌/脱钠离子活性材料作为钠离子电池负极或金属钠作为钠电池负极,隔膜为改性醋酸纤维素隔膜、聚乙烯、聚丙烯微孔膜、玻璃纤维隔膜或它们的复合隔膜,电解液为可溶性钠盐有机溶液。

6. 根据权利要求5所述的钠离子电池或钠电池,其特征在于:所述钠电池正极片是通过正极材料与导电剂、粘结剂和分散剂均匀混合后所得到的浆料填涂到集流体而得到,集流体为铝箔;所述钠离子电池正极片通过正极材料与导电剂、粘结剂和分散剂均匀混合后所得到的浆料填涂到集流体而得到,负极片通过负极材料与导电剂、粘结剂和分散剂均匀混合后所得到的浆料填涂到集流体而得到,集流体为铝箔或铜箔。

7. 根据权利要求6所述的钠离子电池或钠电池,其特征在于:所述钠离子电池或钠电池的导电剂是乙炔黑、Super P或石墨中的一种或几种;钠离子电池或钠电池的粘结剂为聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯或丁苯橡胶的一种或几种;钠离子电池或钠电池的分散剂为无水乙醇、异丙醇或1-甲基-2-吡咯烷酮的一种或几种。

8. 根据权利要求7所述的钠离子电池或钠电池,其特征在于:所述可嵌/脱钠离子活性材料,包括碳材料、金属硫化物、金属氧化物、合金化合物;所述可溶性钠盐有机溶液为钠盐溶于有机溶剂中得到,钠盐为六氟磷酸钠、高氯酸钠、三氟甲基磺酸钠的一种或几种,有机溶剂为碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、氟代碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、二甘醇二甲醚、1,3-环戊二醇、乙二醇二甲醚和三甘醇二甲醚中的一种或几种。

微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料及其制备的钠离子 电池或钠电池

技术领域

[0001] 本发明涉及钠离子电池正极材料的技术领域,尤其涉及可充放钠离子的微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料及包含该材料的高电压、高功率钠离子电池或钠电池。

背景技术

[0002] 钠离子电池作为可再生能源和大规模储能系统之间能量传输的媒介,以其资源储量丰富、低成本等优点,被看作是最有前景的下一代储能系统之一。然而面向大规模储能电站和新能源电车等领域需求,现有的钠离子电池技术并不能满足新技术应用要求,尤其是正极成本和能量密度。因此发展具有低成本、高能量密度、高功率密度和长循环寿命的钠离子电池成为目前的迫切需求。

[0003] 钠离子电池体系中,正极材料在很大程度上决定了电池器件的能量密度的循环稳定性。相比于磷酸铁钠、普鲁士蓝类正极、三元层状氧化物正极,Alluaudite型 $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$ 材料元素储量高、成本低、具有高的工作电压平台,能够提供高的能量密度,是具有较好大规模应用前景的钠离子电池正极材料之一。但是它的动力学特性差,在较大倍率下极化严重,放电比容量较低,循环稳定性差。

[0004] 已有文献主要通过调节纳米颗粒结构及其与碳材料的复合解决以上问题。但高比表面积的纳米材料降低正极的压实密度,同时在嵌入/脱出钠离子过程中容易产生结构团聚,损害电池的长循环稳定性。

发明内容

[0005] 针对上述的技术问题,本发明提出一种微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料及其制备的钠离子电池或钠电池。采用共沉淀及固相煅烧法制备出微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合材料颗粒,具有优异的结构稳定性、离子导电性和提升的正极压实密度。该硫酸亚铁钠/碳复合材料可进一步掺杂金属元素进行材料改性,所组装的可充电钠离子电池或钠电池表现出优异的倍率性能和长循环稳定性。

[0006] 实现本发明的技术方案如下:

[0007] 一种微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料,所述微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料的颗粒粒径为2-30 μm ,所述颗粒具有多孔结构,由80-200nm的一次纳米颗粒紧密堆积而成;所述一次纳米颗粒被无定形碳紧密包覆,颗粒表层被还原石墨烯薄层覆盖,在微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料中,石墨烯/碳的总质量为硫酸亚铁钠/碳复合正极材料质量的4%-18.5%。

[0008] 进一步的,硫酸亚铁钠/碳复合正极材料内可掺杂金属元素,所述掺杂的金属元素为Co、Ni、Mn、Cu或Al。

[0009] 一种微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料的制备方法,包括如下步骤:

[0010] (1) 采用共沉淀法制备前驱体:将一定比例的乙二醇、氧化石墨烯粉末分散到去离

子水中,超声15-120min,然后加入一定比例的无水硫酸钠、七水合硫酸亚铁、抗氧化剂和有机碳源,搅拌30-120min后,逐滴加入有机醇,搅拌10-120min后,将得到的混浊溶液离心,冷冻干燥,获得前驱体;或将一定比例的乙二醇、氧化石墨烯粉末分散到去离子水中,超声15-120min,然后加入一定比例的无水硫酸钠、七水合硫酸亚铁、抗氧化剂、有机碳源和金属掺杂剂,搅拌30-120min后,逐滴加入有机醇,搅拌10-120min后,将得到的混浊溶液离心,冷冻干燥,获得前驱体。

[0011] (2) 采用固相煅烧法制备复合正极材料:将步骤(1)得到的前驱体研磨均匀后,置于惰性气氛的管式炉中预烧,然后升温至300-450℃煅烧8-48h,得到微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料。

[0012] 微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料是通过共沉淀及固相煅烧法制备的,滴加的有机醇作为沉淀剂促进前驱体混合物的共相沉淀,同时乙二醇的高粘度及高表面张力作用抑制了沉淀颗粒的生长;所得到的复合正极材料的颗粒粒径为2-30 μm ,具有多孔结构,由80-200nm的一次颗粒紧密堆积而成;添加的有机碳源在共沉淀过程中以小分子结构均匀地包覆在沉淀的纳米前驱体颗粒表面,在随后的固相煅烧过程中形成连续的碳包覆层,抑制硫酸亚铁钠晶体颗粒生长;同时,有机碳源热解产生的气体有助于在微米颗粒内部原位构筑三维多孔结构;而不溶的氧化石墨烯片层可以提供丰富的沉淀位点,并在持续的搅拌过程中附着或包覆在微米级前驱体颗粒表层,随后被热还原;复合正极材料颗粒表层被还原石墨烯薄层均匀地包裹,内部的一次颗粒被无定形碳紧密包覆,其中石墨烯/碳的总质量为硫酸亚铁钠/碳复合正极材料质量的4%-18.5%。

[0013] 进一步的,步骤(1)中去离子水、乙二醇和氧化石墨烯的质量比为1000:(200-750):(0.1-1),无水硫酸钠、七水合硫酸亚铁、有机碳源和抗氧化剂的摩尔比为1:1:(0-0.4):(0.01-0.05),所述有机碳源为一水合柠檬酸、葡萄糖、聚乙二醇中的一种或几种,所述金属掺杂剂为含有金属离子的硫酸盐,包括硫酸锰,硫酸镍,硫酸钴,硫酸铜,硫酸铝及它们的水合物中的一种或几种;或步骤(1)中去离子水、乙二醇和氧化石墨烯的质量比为1000:(200-750):(0.1-1);无水硫酸钠、七水合硫酸亚铁、有机碳源、抗氧化剂与金属掺杂剂的摩尔比为1:(0.9-1):(0-0.4):(0.01-0.05):(0-0.1),有机碳源为一水合柠檬酸、葡萄糖、聚乙二醇中的一种或几种;所述的金属掺杂剂为含有金属离子的硫酸盐,包括硫酸锰,硫酸镍,硫酸钴,硫酸铜,硫酸铝及它们的水合物中的一种或几种。

[0014] 进一步的,步骤(1)中,抗氧化剂为抗坏血酸、吡咯、对苯二酚中的一种或几种;所述有机醇与去离子水的体积比为(1.5-5.0):1;有机醇为异丙醇、无水乙醇、正丁醇、叔丁醇、丙三醇、三乙二醇中的一种或几种;离心的速率为6000-9500r/min,离心的时间为1-10min,冷冻干燥时间为12-36h。

[0015] 进一步的,步骤(2)中,惰性气氛为氮气、氩气或氩氢混合气;预烧过程为以1-5℃/min的升温速率升温到100-300℃,恒温0.5-3h;煅烧过程为以1-3℃/min的升温速率升温到350-400℃,恒温8-48h。

[0016] 一种微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料制备的钠离子电池或钠电池,由正极片、负极片、电解液、隔膜以及外壳构成,所述微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料为正极,可嵌/脱钠离子活性材料作为钠离子电池负极或金属钠作为钠电池负极,隔膜为改性醋酸纤维素隔膜、聚乙烯、聚丙烯微孔膜、玻璃纤维隔膜或它们的复合隔膜,电解液为可溶

性钠盐有机溶液。

[0017] 进一步的,钠电池正极片是通过正极材料与导电剂、粘结剂和分散剂均匀混合后所得到的浆料填充到集流体而得到,集流体为铝箔;所述钠离子电池正极片通过正极材料与导电剂、粘结剂和分散剂均匀混合后所得到的浆料填充到集流体而得到,负极片通过负极材料与导电剂、粘结剂和分散剂均匀混合后所得到的浆料填充到集流体而得到,集流体为铝箔或铜箔。

[0018] 进一步的,钠离子电池或钠电池的导电剂是乙炔黑、Super P或石墨中的一种或几种;钠离子电池或钠电池的粘结剂为聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯或丁苯橡胶的一种或几种;钠离子电池或钠电池的分散剂为无水乙醇、异丙醇或1-甲基-2-吡咯烷酮的一种或几种。

[0019] 进一步的,钠离子电池负极为可嵌/脱钠离子活性材料,包括碳材料、金属硫化物、金属氧化物、合金化合物;所述可溶性钠盐有机溶液为钠盐溶于有机溶剂中得到,钠盐为六氟磷酸钠、高氯酸钠、三氟甲基磺酸钠的一种或几种,有机溶剂为碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、二甘醇二甲醚、1,3-环戊二醇、乙二醇二甲醚和三甘醇二甲醚中的一种或几种。

[0020] 优选的,钠离子电池或钠电池的外壳采用有机塑料、铝壳、铝塑膜、不锈钢或它们的复合材料。

[0021] 优选的,钠离子电池或钠电池的形状可以是扣式、柱状或方形。

[0022] 本发明的有益效果:

[0023] 1.本发明的微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料具有新奇独特的形貌特征:微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料,包括含和/或不金属掺杂元素的硫酸亚铁钠/碳复合材料,具有微米级尺寸、多孔的颗粒结构,稳定的微米级块体和有效的碳包覆结构加强了复合材料的结构稳定性;硫酸亚铁钠/碳复合材料的微米级颗粒是由纳米级硫酸亚铁钠一次纳米颗粒有序组装而成,纳米级颗粒缩短了 Na^+ 传输的路径,降低了浓差极化,成功提升了材料的离子扩散率;无定形碳的均匀包覆和石墨烯的高度分散所构建的多级导电网络,增强复合材料的电子导电性;正极材料掺杂合适的金属阳离子,有助于改善正极材料表面的稳定性。因而,微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料具有电极成本低、原料储量丰富、工作电压高、倍率性能佳和循环稳定性好的优点,包含该材料的可充放钠离子电池或钠电池具有高能量密度和高功率密度。

[0024] 2.本发明采用微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料作为钠离子电池或钠电池正极,有助于提升正极的振实密度和电池的体积能量密度。该硫酸亚铁钠/碳复合正极材料颗粒粒径 $2-30\mu\text{m}$,具有多孔结构,由 $80-200\text{nm}$ 的一次颗粒堆积而成;无定形碳紧密地包覆在内部的一次纳米颗粒上,石墨烯薄层覆盖在微米颗粒表层,三维立体的导电网络能显著提高复合材料的电子和离子扩散速率,增强电化学稳定性。所得到的复合正极材料成本低、原料丰富、工作电压高、倍率性能佳和循环稳定性好,且制备工艺简单、易于放大、绿色环保。包含该材料的可充放钠离子的钠离子电池或钠电池具有低成本、高能量密度与功率密度、长循环稳定性,展现出广阔的市场应用前景。

附图说明

[0025] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现

有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0026] 图1是实施例1制备的微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料的X-射线衍射(XRD)图。

[0027] 图2是实施例1制备的前驱体的扫描电子显微镜(SEM)图。

[0028] 图3是实施例1制备的微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料的SEM图。

[0029] 图4是实施例1制备的微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料的高分辨SEM图。

[0030] 图5是实施例1中钠电池充放电曲线图。

[0031] 图6是实施例1中钠电池倍率性能图。

[0032] 图7是实施例1中钠电池循环性能图。

[0033] 图8是实施例2中钠离子电池充放电曲线图。

[0034] 图9是实施例3中钠离子电池充放电曲线图。

[0035] 图10是实施例4中钠电池充放电曲线图。

[0036] 图11是实施例5制备的微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料的SEM图。

[0037] 图12是实施例5中钠电池充放电曲线图。

[0038] 图13是实施例6中钠电池充放电曲线图。

[0039] 图14是实施例7中钠电池充放电曲线图。

[0040] 图15是实施例8中钠电池充放电曲线图。

[0041] 图16是实施例9中钠电池充放电曲线图。

[0042] 图17是实施例12中钠电池充放电曲线图。

[0043] 图18是实施例13中钠电池充放电曲线图。

具体实施方式

[0044] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅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付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。

[0045] 实施例1

[0046] 本发明所用的微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料的合成步骤如下:称取0.02g氧化石墨烯干粉分散于20mL去离子水中(1mg/mL),再加入10mL乙二醇,搅拌1h,超声处理15min,形成氧化石墨烯分散液。另称取1.112g七水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$),0.5682g无水硫酸钠(Na_2SO_4),0.2g一水合柠檬酸,0.02g抗坏血酸,溶于上述的氧化石墨烯分散液,在室温(25℃)下搅拌1h。取40mL的异丙醇,滴加至上述溶液中,得到浑浊悬浮液。滴加完成后,再搅拌1h。对上述的浑浊悬浮液进行离心处理(离心速率为8500r/min,离心时间为3min),得到的固体经液氮冷冻后,再冷冻干燥处理36h,得到前驱体。将该前驱体研磨均匀后,转移至瓷皿中,置于氩气气氛的管式炉中以3℃/min的升温速率升温至200℃预烧2h后,再调节升温速率为1℃/min,升温至350℃煅烧12h,得到微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料。

[0047] 图1为微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料的X-射线衍射(XRD)图,与Alluaudite型 $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$ 的标准卡片(PDF#21-1360)相对应,且结晶度良好。衍射峰($2\theta=32^\circ$)表现出最高强度,表明(240)晶面为硫酸亚铁钠晶体优势晶面。图2为前驱体的SEM图,显示出比较规整的多面体形状。图3为微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料的SEM图,复合材料颗粒粒块分散、不聚集。该硫酸亚铁钠/碳复合材料颗粒边长约为 $5-7\mu\text{m}$,在其中小颗粒相互堆积,形成具有丰富多孔的块体结构。石墨烯为 $1-8\mu\text{m}$ 长的薄层,包裹在硫酸亚铁钠二次颗粒表层。图4为微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料的高分辨SEM图,硫酸亚铁钠一次颗粒粒径分布均匀,尺寸在 $80-200\text{nm}$,且无定形碳均匀地包覆在硫酸亚铁钠一次颗粒上。其中,石墨烯/碳的总量为硫酸亚铁钠复合材料质量的 12.3% 。

[0048] 将所制备的微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料作为正极活性材料,正极材料与乙炔黑、聚偏氟乙烯以 $70:20:10$ 质量比混合,采用1-甲基-2-吡咯烷酮为分散剂,将上述混合物混合均匀调成浆料涂至铝箔上。在 120°C 真空烘干后剪裁得到直径为 13mm 正极极片,钠金属片为负极(直径为 16mm),玻璃纤维膜(Whatman GF/D)作为隔膜,使用 1M NaClO_4 溶于 EC:PC (体积比为 $1:1$)($5\text{wt.}\% \text{FEC}$ 添加剂)为电解液。不锈钢钢壳作为外壳,组装成CR2025式纽扣电池。上述过程所组装的钠电池在室温下, $2.0-4.5\text{V}$ 的电位范围内进行充放电测试,其充放电曲线、倍率性能和循环性能如图5、图6和图7所示。 0.05C 下放电平台在 3.8V 左右,比容量达到 89mAh/g ,电池放电能量密度达到 320Wh/kg (基于正极活性物质质量)。在 10C 的倍率下,其放电比容量能达到 64mAh/g , 0.5C 倍率下200周循环后正极仍保持了 70mAh/g 的比容量($1\text{C}=120\text{mA/g}$)。

[0049] 实施例2

[0050] 本实施例微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料的制备同实施例1。

[0051] 将所制备的微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料作为正极活性材料,商业化硬碳作为负极活性材料,正极活性材料与乙炔黑、聚偏氟乙烯以 $70:20:10$ 质量比混合,采用1-甲基-2-吡咯烷酮为分散剂;负极活性材料与乙炔黑、羧甲基纤维素钠(CMC)以 $80:10:10$ 质量比混合,采用去离子水为分散剂;将上述混合物混合均匀调成浆料分别涂至铝箔和铜箔上,在 120°C 真空烘干剪裁后得到相应的正极极片和负极极片。将正负极采用玻璃纤维膜(Whatman GF/D)隔开,使用 1M NaClO_4 溶于 EC:PC (体积比为 $1:1$)($5\text{wt.}\% \text{FEC}$ 添加剂)为电解液,铝塑膜作为外壳,组装成方形软包电池。上述过程所组装的钠离子电池在室温下, $1.0-4.0\text{V}$ 的电位范围内进行恒流充放电测试,其充放电曲线如图8所示。 0.05C 下放电平台在 2.8V 左右,其放电比容量能达到 65mAh/g 。

[0052] 实施例3

[0053] 本实施例微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料的制备同实施例1。

[0054] 将所制备的微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料作为正极活性材料,硫化亚铁/碳复合材料为负极活性材料,正极活性材料与乙炔黑、聚偏氟乙烯以 $70:20:10$ 质量比混合,采用1-甲基-2-吡咯烷酮为分散剂;负极活性材料与乙炔黑、羧甲基纤维素钠(CMC)以 $80:10:10$ 质量比混合,采用去离子水为分散剂;将上述混合物混合均匀调成浆料分别涂至铝箔和铜箔上,在 120°C 真空烘干剪裁后得到相应的正极极片和负极极片。将正负极采用玻璃纤维膜(Whatman GF/D)隔开,使用 1M NaClO_4 溶于 EC:PC (体积比为 $1:1$)($5\text{wt.}\% \text{FEC}$ 添加剂)为电解液,铝塑膜作为外壳,组装成方形软包电池。上述过程所组装的钠离子电池在室

温下,1.0-4.0V的电位范围内进行恒流充放电测试,其充放电曲线如图9所示。0.05C下放电平台在2.6V左右,其放电比容量能达到72mAh/g。

[0055] 实施例4

[0056] 本实施例微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料的制备同实施例1。

[0057] 将实施例1所制备的微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料作为正极活性材料,正极材料与乙炔黑、聚偏氟乙烯以70:20:10质量比混合,采用1-甲基-2-吡咯烷酮为分散剂,将上述混合物混合均匀调成浆料涂至铝箔上。在120℃真空烘干后剪裁得到直径为13mm正极极片,钠金属片为负极(直径为16mm),玻璃纤维膜(Whatman GF/D)作为隔膜,使用1M NaClO₄溶于EC:PC(体积比为1:1)为电解液。不锈钢钢壳作为外壳,组装成CR2025式纽扣电池。上述过程所组装的钠电池在室温下,2.0-4.5V的电位范围内进行充放电测试,其充放电曲线如图10所示。0.05C下放电平台在3.8V左右,其放电比容量能达到73mAh/g。

[0058] 实施例5

[0059] 微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料的制备方法如下:称取0.01g氧化石墨烯干粉分散于20mL去离子水中(0.5mg/mL),再加入10mL乙二醇,搅拌1h,超声处理1h,形成氧化石墨烯分散液。另称取1.112g七水合硫酸亚铁(FeSO₄·7H₂O),0.5682g无水硫酸钠(Na₂SO₄),0.2g一水合柠檬酸,0.02g抗坏血酸,溶于上述的氧化石墨烯分散液。在室温(25℃)下搅拌1h。取40mL的异丙醇,滴加至上述溶液中,得到浑浊悬浮液。滴加完成后,再搅拌1h。对上述的浑浊悬浮液进行离心处理(离心速率为9000r/min,离心时间为3min),得到的固体经液氮冷冻后,再冷冻干燥处理36h,得到前驱体。将该前驱体研磨均匀后,转移至瓷皿中,置于氩气气氛的管式炉中以3℃/min的升温速率升温至200℃预烧2h后,再调节升温速率为1℃/min,升温至350℃煅烧12h,得到微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料。

[0060] 图11为本实施例制备的微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料的SEM图,复合材料颗粒内有丰富孔洞存在,石墨烯薄层明显的覆盖在硫酸亚铁钠二次颗粒表面。利用本实施例制备的微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料作为正极材料,以金属钠作为负极。电池的制备同实施例1。所组装的钠电池在室温下,2.0-4.5V的电位范围内进行充放电测试,其充放电曲线如图12所示。0.05C下放电平台在3.8V左右,其放电比容量能达到78mAh/g。

[0061] 实施例6

[0062] 微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料的制备方法如下:称取0.02g氧化石墨烯干粉分散于20mL去离子水中(1mg/mL),再加入5mL乙二醇,搅拌30min,超声处理1h,形成氧化石墨烯分散液。另称取1.112g七水合硫酸亚铁(FeSO₄·7H₂O),0.5682g无水硫酸钠(Na₂SO₄),0.2g一水合柠檬酸,0.02g抗坏血酸,溶于上述的氧化石墨烯分散液。在室温(25℃)下搅拌1h。取40mL的异丙醇,滴加至上述溶液中,得到浑浊悬浮液。滴加完成后,再搅拌1h。对上述的浑浊悬浮液进行离心处理(离心速率为8500r/min,离心时间为3min),得到的固体经液氮冷冻后,再冷冻干燥处理36h,得到前驱体。将该前驱体研磨均匀后,转移至瓷皿中,置于氩气气氛的管式炉中以3℃/min的升温速率升温至200℃预烧2h后,再调节升温速率为1℃/min,升温至350℃煅烧12h,得到微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料。

[0063] 利用本实施例制备的微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料作为正极材料,以金属钠作为负极。电池的制备同实施例1。所组装的钠电池在室温下,2.0-4.5V的电位范围内进行充放电测试,其充放电曲线如图13所示。0.05C下放电平台在3.8V左右,其放电比容

量能达到70mAh/g。

[0064] 实施例7

[0065] 微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料的制备方法如下:称取0.02g氧化石墨烯干粉分散于20mL去离子水中(1mg/mL),再加入10mL乙二醇,搅拌15min,超声处理1h,形成氧化石墨烯分散液。另称取1.112g七水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$),0.5682g无水硫酸钠(Na_2SO_4),0.1g一水合柠檬酸,0.02g抗坏血酸,溶于上述的氧化石墨烯分散液。在室温(25℃)下搅拌1h。取40mL的异丙醇,滴加至上述溶液中,得到浑浊悬浮液。滴加完成后,再搅拌1h。对上述的浑浊悬浮液进行离心处理(离心速率为8500r/min,离心时间为3min),得到的固体经液氮冷冻后,再冷冻干燥处理36h,得到前驱体。将该前驱体研磨均匀后,转移至瓷皿中,置于氩气气氛的管式炉中以3℃/min的升温速率升温至200℃预烧2h后,再调节升温速率为1℃/min,升温至350℃煅烧12h,得到微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料。

[0066] 利用本实施例制备的微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料作为正极材料,以金属钠作为负极。电池的制备同实施例1。所组装的钠电池在室温下,2.0-4.5V的电位范围内进行充放电测试,其充放电曲线如图14所示。0.05C下放电平台在3.8V左右,其放电比容量能达到80mAh/g。

[0067] 实施例8

[0068] 微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料的制备方法如下:称取0.02g氧化石墨烯干粉分散于20mL去离子水中(1mg/mL),再加入10mL乙二醇,搅拌30min,超声处理1h,形成氧化石墨烯分散液。另称取1.112g七水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$),0.5682g无水硫酸钠(Na_2SO_4),0.2g一水合柠檬酸,0.02g吡咯,溶于上述的氧化石墨烯分散液。在室温(25℃)下搅拌1h。取40mL的异丙醇,滴加至上述溶液中,得到浑浊悬浮液。滴加完成后,再搅拌1h。对上述的浑浊悬浮液进行离心处理(离心速率为9000r/min,离心时间为3min),得到的固体经液氮冷冻后,再冷冻干燥处理36h,得到前驱体。将该前驱体研磨均匀后,转移至瓷皿中,置于氩气气氛的管式炉中以3℃/min的升温速率升温至200℃预烧2h后,再调节升温速率为1℃/min,升温至350℃煅烧12h,得到微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料。

[0069] 利用本实施例制备的微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料作为正极材料,以金属钠作为负极。电池的制备同实施例11。所组装的钠电池在室温下,2.0-4.5V的电位范围内进行充放电测试,其充放电曲线如图15所示。0.05C下放电平台在3.8V左右,其放电比容量能达到82mAh/g。

[0070] 实施例9

[0071] 微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料的制备方法如下:称取0.02g氧化石墨烯干粉分散于20mL去离子水中(1mg/mL),再加入10mL乙二醇,搅拌15min,超声处理1h,形成氧化石墨烯分散液。另称取1.112g七水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$),0.5682g无水硫酸钠(Na_2SO_4),0.2g一水合柠檬酸,0.02g抗坏血酸,溶于上述的氧化石墨烯分散液。在室温(25℃)下搅拌1h。取40mL的异丙醇,滴加至上述溶液中,得到浑浊悬浮液。滴加完成后,再搅拌1h。对上述的浑浊悬浮液进行离心处理(离心速率为9000r/min,离心时间为3min),得到的固体经液氮冷冻后,再冷冻干燥处理36h,得到前驱体。将该前驱体研磨均匀后,转移至瓷皿中,置于氩气气氛的管式炉中以1℃/min的升温速率升温至200℃预烧2h后,再调节升温速率为1℃/min,升温至350℃煅烧24h,得到微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料。

[0072] 利用本实施例制备的微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料作为正极材料,以金属钠作为负极。电池的制备同实施例4。所组装的钠电池在室温下,2.0-4.5V的电位范围内进行充放电测试,其充放电曲线如图16所示。0.05C下放电平台在3.8V左右,其放电比容量能达到79mAh/g。

[0073] 实施例10

[0074] 微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料的制备方法如下:称取0.02g氧化石墨烯干粉分散于20mL去离子水中(1mg/mL),再加入10mL乙二醇,搅拌1h,超声处理1h,形成氧化石墨烯分散液。另称取1.112g七水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$),0.5682g无水硫酸钠(Na_2SO_4),0.2g聚乙二醇,0.02g抗坏血酸,溶于上述的氧化石墨烯分散液。在室温(25℃)下搅拌1h。取40mL的异丙醇,滴加至上述溶液中,得到浑浊悬浮液。滴加完成后,再搅拌1h。对上述的浑浊悬浮液进行离心处理(离心速率为9000r/min,离心时间为5min),得到的固体经液氮冷冻后,再冷冻干燥处理36h,得到前驱体。将该前驱体研磨均匀后,转移至瓷皿中,置于氩气气氛的管式炉中以3℃/min的升温速率升温至200℃预烧2h后,再调节升温速率为1℃/min,升温至350℃煅烧12h,得到微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料。

[0075] 利用本实施例制备的微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料作为正极材料,以金属钠作为负极。电池的制备同实施例1。所组装的钠电池在室温下,2.0-4.5V的电位范围内进行充放电测试,0.05C下放电平台在3.7V左右,其放电比容量能达到74mAh/g。

[0076] 实施例11

[0077] 微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料的制备方法如下:称取0.02g氧化石墨烯干粉分散于20mL去离子水中(1mg/mL),再加入10mL乙二醇,搅拌1h,超声处理1h,形成氧化石墨烯分散液。另称取1.112g七水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$),0.5682g无水硫酸钠(Na_2SO_4),0.2g聚乙二醇,0.02g抗坏血酸,溶于上述的氧化石墨烯分散液。在室温(25℃)下搅拌1h。取40mL的正丁醇,滴加至上述溶液中,得到浑浊悬浮液。滴加完成后,再搅拌1h。对上述的浑浊悬浮液进行离心处理(离心速率为9000r/min,离心时间为3min),得到的固体经液氮冷冻后,再冷冻干燥处理36h,得到前驱体。将该前驱体研磨均匀后,转移至瓷皿中,置于氩气气氛的管式炉中以3℃/min的升温速率升温至200℃预烧2h后,再调节升温速率为1℃/min,升温至350℃煅烧12h,得到微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料。

[0078] 利用本实施例制备的微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料作为正极材料,以金属钠作为负极。电池的制备同实施例1。所组装的钠电池在室温下,2.0-4.5V的电位范围内进行充放电测试,0.05C下放电平台在3.6V左右,其放电比容量能达到80mAh/g。

[0079] 实施例12

[0080] 微米级多孔铝掺杂的硫酸亚铁钠/碳复合正极材料的制备方法如下:称取0.02g氧化石墨烯干粉分散于20mL去离子水中(1mg/mL),再加入10mL乙二醇,搅拌1h,超声处理1h,形成氧化石墨烯分散液。另称取1.0564g七水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$),0.0889g十八水合硫酸铝,0.5682g无水硫酸钠(Na_2SO_4),0.2g聚乙二醇,0.02g抗坏血酸,溶于上述的氧化石墨烯分散液。在室温(25℃)下搅拌1h。取40mL的正丁醇,滴加至上述溶液中,得到浑浊悬浮液。滴加完成后,再搅拌1h。对上述的浑浊悬浮液进行离心处理(离心速率为9000r/min,离心时间为3min),得到的固体经液氮冷冻后,再冷冻干燥处理36h,得到前驱体。将该前驱体研磨均匀后,转移至瓷皿中,置于氩气气氛的管式炉中以3℃/min的升温速率升温至200℃预烧

2h后,再调节升温速率为1°C/min,升温至350°C煅烧12h,得到微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料。

[0081] 利用本实施例制备的微米级多孔铝掺杂的硫酸亚铁钠/碳复合正极材料作为正极材料,以金属钠作为负极。电池的制备同实施例1。所组装的钠电池在室温下,2.0-4.5V的电位范围内进行充放电测试。其充放电曲线如图17所示,在0.1C下循环30周后,其放电比容量达到74mAh/g,放电平台在3.5V左右。

[0082] 实施例13

[0083] 微米级多孔铜掺杂的硫酸亚铁钠/碳复合正极材料的制备方法如下:称取0.02g氧化石墨烯干粉分散于20mL去离子水中(1mg/mL),再加入10mL乙二醇,搅拌1h,超声处理1h,形成氧化石墨烯分散液。另称取1.0564g七水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$),0.0499g五水硫酸铜,0.5682g无水硫酸钠(Na_2SO_4),0.2g聚乙二醇,0.02g抗坏血酸,溶于上述的氧化石墨烯分散液。在室温(25°C)下搅拌1h。取40mL的正丁醇,滴加至上述溶液中,得到浑浊悬浮液。滴加完成后,再搅拌1h。对上述的浑浊悬浮液进行离心处理(离心速率为9000r/min,离心时间为3min),得到的固体经液氮冷冻后,再冷冻干燥处理36h,得到前驱体。将该前驱体研磨均匀后,转移至瓷盅中,置于氩气气氛的管式炉中以3°C/min的升温速率升温至200°C预烧2h后,再调节升温速率为1°C/min,升温至350°C煅烧12h,得到微米级多孔硫酸亚铁钠/碳复合正极材料。

[0084] 利用本实施例制备的微米级多孔铜掺杂的硫酸亚铁钠/碳复合正极材料作为正极材料,以金属钠作为负极。电池的制备同实施例1。所组装的钠电池在室温下,2.0-4.5V的电位范围内进行充放电测试。其充放电曲线如图18所示,在0.1C下循环30周后,其放电比容量达到67mAh/g,放电平台在3.6V左右。

[0085] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

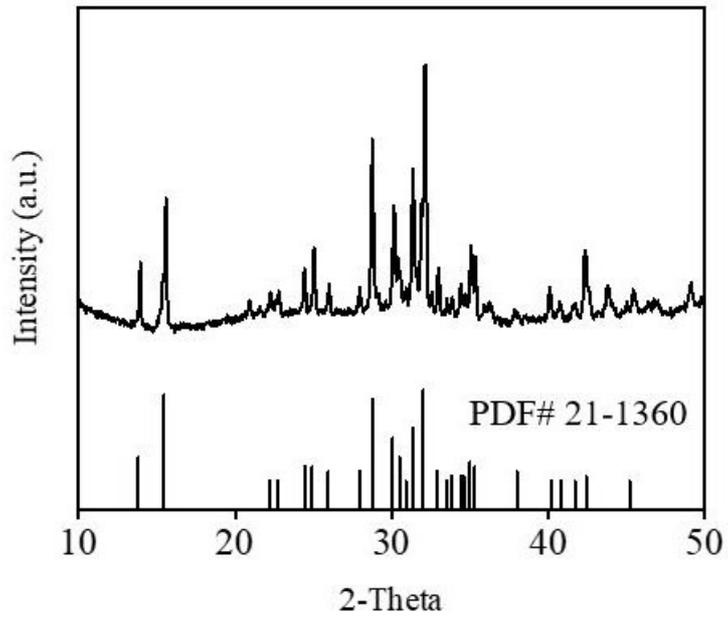


图1

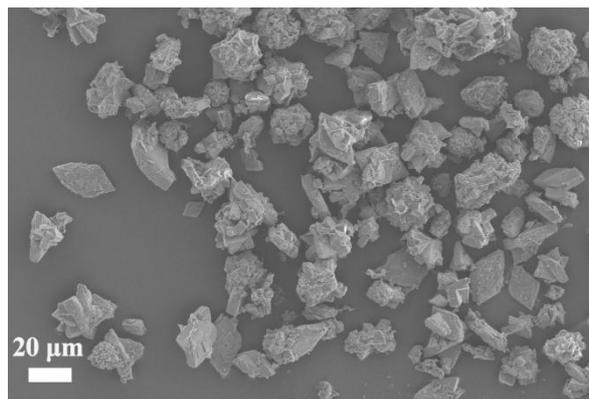


图2

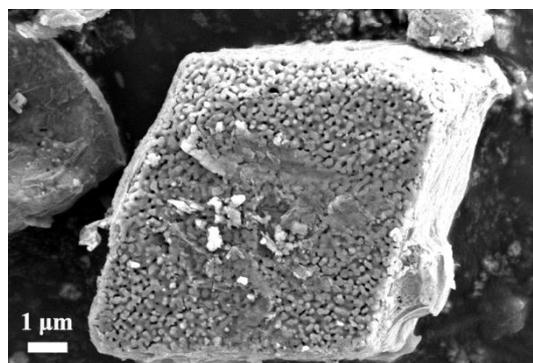


图3

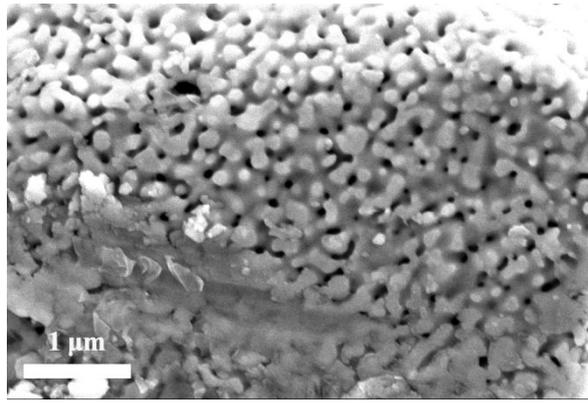


图4

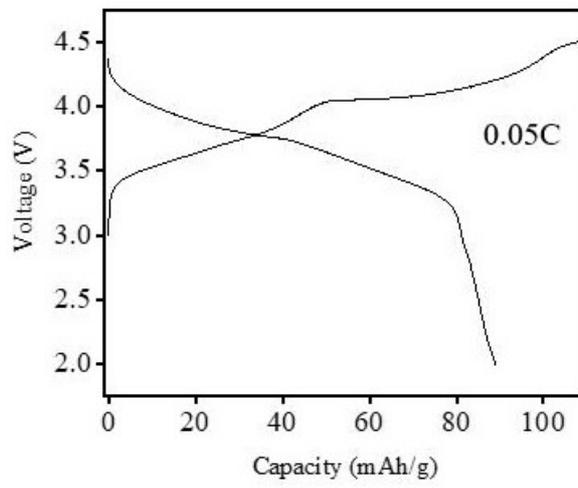


图5

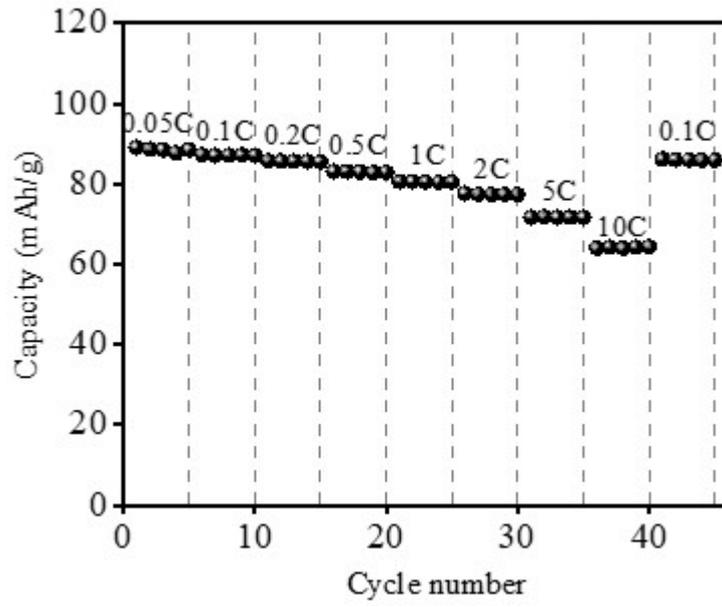


图6

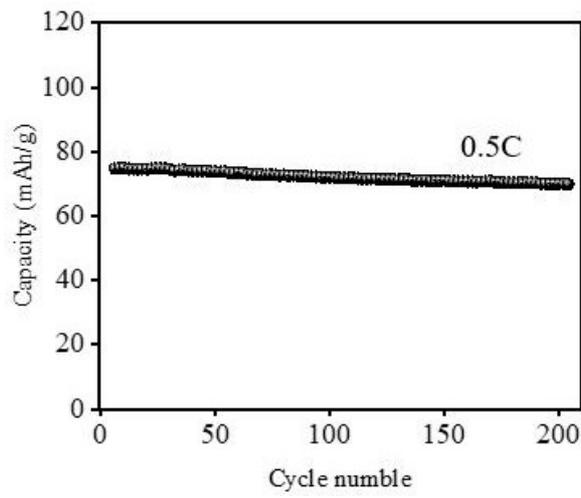


图7

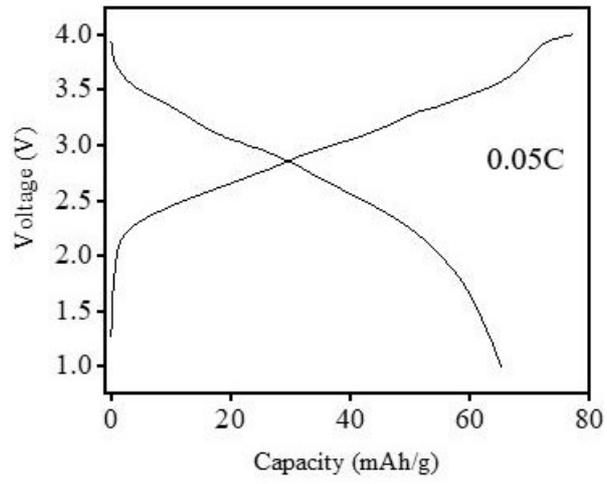


图8

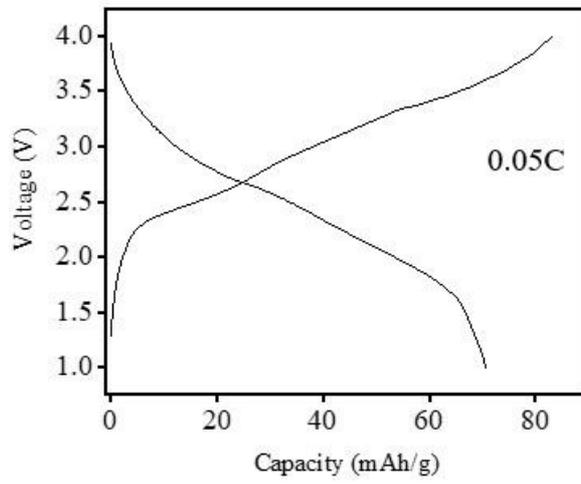


图9

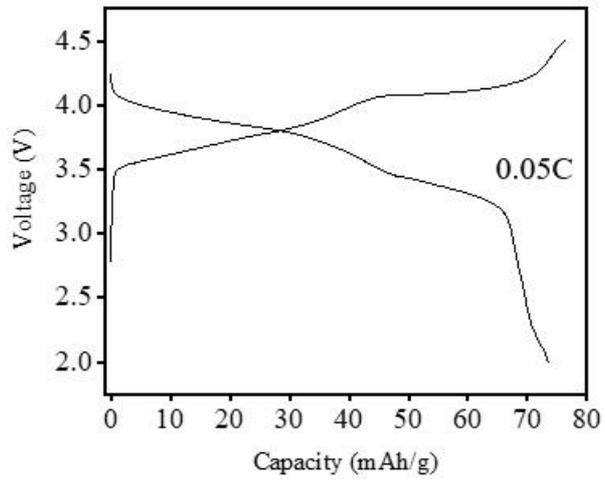


图10

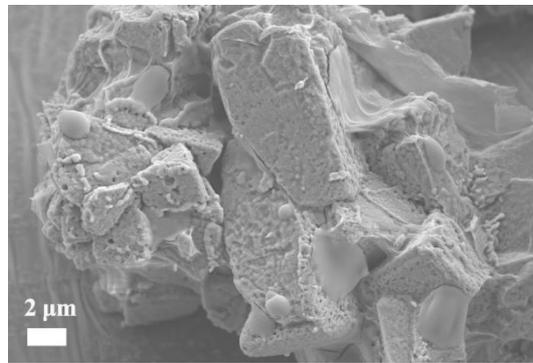


图11

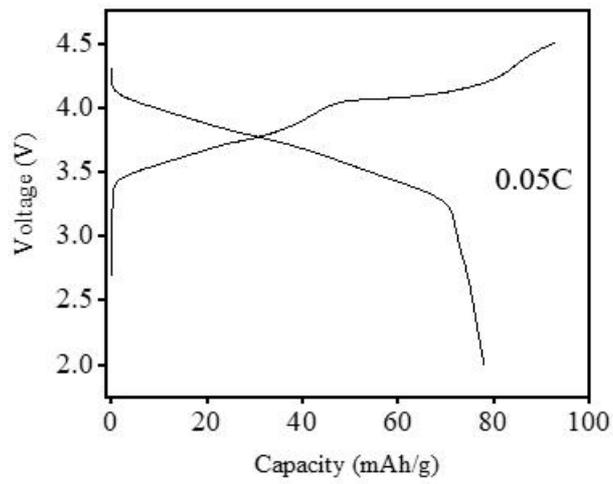


图12

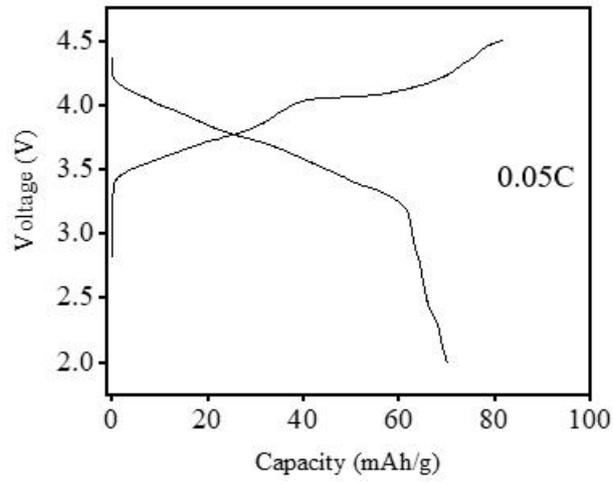


图13

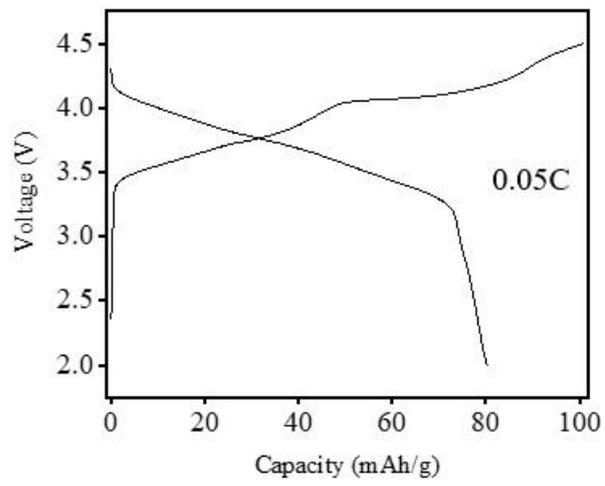


图14

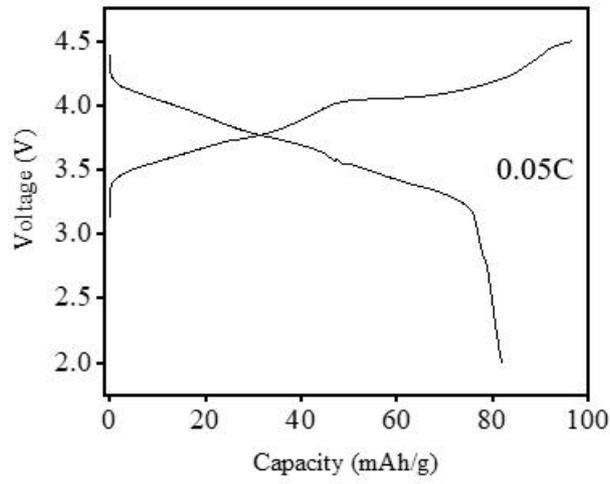


图15

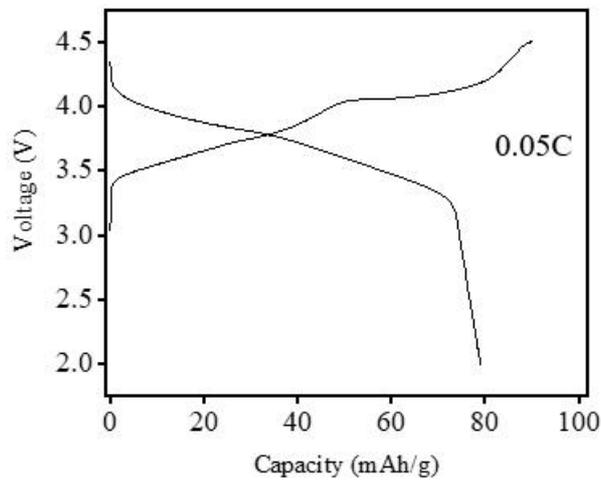


图16

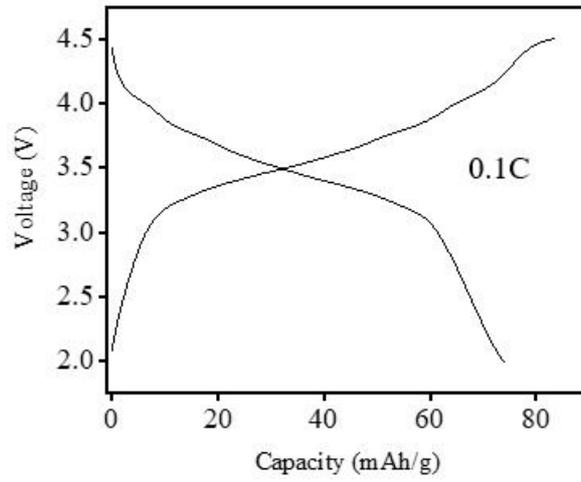


图17

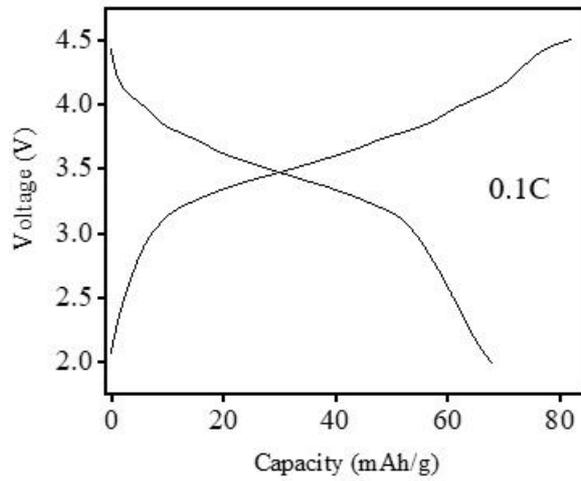


图18