



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111326715 A

(43)申请公布日 2020.06.23

(21)申请号 201811524355.5

H01M 10/054(2010.01)

(22)申请日 2018.12.13

B82Y 30/00(2011.01)

(71)申请人 华中科技大学

地址 430074 湖北省武汉市洪山区珞喻路
1037号

(72)发明人 王玮 侯捷 蒋凯 冯平源
王康丽 程时杰

(74)专利代理机构 华中科技大学专利中心
42201

代理人 孙杨柳 曹葆青

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/58(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

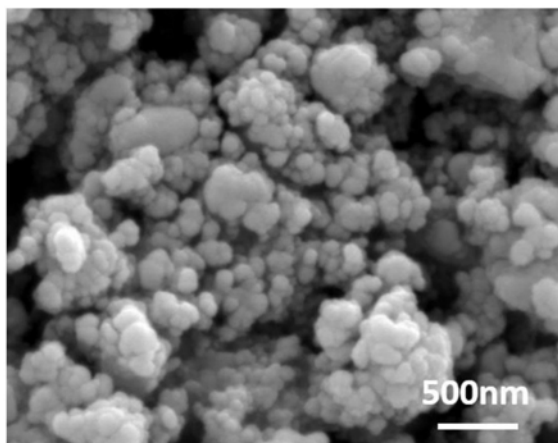
权利要求书1页 说明书7页 附图9页

(54)发明名称

一种电池正极材料及其制备方法与应用

(57)摘要

本发明公开了一种电池正极材料及其制备方法与应用,涉及电化学储能技术领域。制备方法为将 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 FeSO_4 ,以及 Na_2SO_4 和碳材料在非氧化性保护气氛下进行球磨;所述 Na_2SO_4 中的钠原子与 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 FeSO_4 中的铁原子的物质的量之比为 $(2+2x):(2-x)$,其中 x 的取值范围为 $0 \leq x \leq 1$;所述球磨的转速为 $300\text{r}/\text{min}$ - $400\text{r}/\text{min}$,球磨时间为 4h - 12h ;球磨后的混合物压制成片;然后将压制得到的片状物在非氧化性保护气氛下,在 300°C - 400°C 条件下煅烧 6h - 24h ;冷却后即得到 $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$ 颗粒和碳材料的复合材料。颗粒状碳材料或纳米管状碳材料包覆在所述 $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$ 颗粒表面和/或所述 $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$ 颗粒均匀负载在片状碳材料表面。该复合材料电子电导率高,可逆容量高,循环稳定性好,且倍率性能优异。



1. 一种电极正极材料的制备方法,其特征在于,含有以下步骤:

(1) 将 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 FeSO_4 ,以及 Na_2SO_4 和碳材料在非氧化性保护气氛下进行球磨;所述 Na_2SO_4 中的钠原子与 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 FeSO_4 中的铁原子的物质的量之比为 $(2+2x) : (2-x)$,其中 x 的取值范围为 $0 \leq x \leq 1$;所述球磨的转速为 $300\text{r}/\text{min}$ - $400\text{r}/\text{min}$,球磨时间为 4h - 12h ;

(2) 将步骤(1)得到的球磨后的混合物压制成片;然后将压制得到的片状物在非氧化性保护气氛下,在 300°C - 400°C 条件下煅烧 6h - 24h ;冷却后即得到电极正极材料。

2. 如权利要求1所述的电极正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述碳材料为颗粒状碳材料、纳米管状碳材料或片状碳材料;

优选地,所述颗粒状碳材料为科琴黑、乙炔黑或super P;所述纳米管状碳材料为碳纳米管或碳纤维;所述片状碳材料为石墨或石墨烯。

3. 如权利要求1所述的电极正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述球磨的球料之间的质量比为 $(4-10) : 1$;步骤(1)所述 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 FeSO_4 由 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 在非氧化性保护气氛下加热,使 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 失水得到 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 FeSO_4 ;

优选地,所述加热的温度为 120°C - 150°C ,所述加热的时间为 100min - 180min 。

4. 如权利要求1所述的电极正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述压制成片所用圆形模具直径为 10mm - 15mm ,施加压力为 5Gpa - 20Gpa ,保压时间为 2min - 10min 。

5. 由权利要求1-4任一所述的方法制备得到的电极正极材料,其特征在于,所述电极正极材料为 $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$ 颗粒和碳材料的复合材料,其中 x 的取值范围为 $0 \leq x \leq 1$;所述碳材料为颗粒状碳材料、纳米管状碳材料或片状碳材料;所述颗粒状碳材料或纳米管状碳材料包覆在所述 $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$ 颗粒表面和/或所述 $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$ 颗粒均匀负载在片状碳材料表面。

6. 如权利要求5所述的电极正极材料,其特征在于,所述 x 的取值范围为 $0 \leq x \leq 0.4$ 。

7. 如权利要求5所述的电极正极材料,其特征在于,所述碳材料的质量小于等于所述 $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$ 颗粒质量的 15% 。

8. 权利要求5-7任一所述的电极正极材料用于锂离子电池或钠离子电池的应用。

9. 如权利要求8所述的应用,其特征在于,所述钠离子电池的电解液为 NaClO_4 溶液;所述钠离子电池还包含导电碳和隔膜;

优选地,所述 NaClO_4 溶液的溶剂为聚碳酸酯, NaClO_4 溶液浓度为 $1\text{mol}/\text{L}$;所述导电碳为super P;所述隔膜为玻璃纤维。

10. 如权利要求8所述的应用,其特征在于,所述锂离子电池的电解液为 LiPF_6 溶液;所述锂离子电池还包含导电碳和隔膜;

优选地,所述 LiPF_6 溶液的溶剂为碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯和碳酸甲基乙基酯的混合溶剂,所述 LiPF_6 溶液浓度为 $1\text{mol}/\text{L}$;所述导电碳为super P;所述隔膜为聚乙烯。

一种电池正极材料及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明具体涉及电化学储能领域,更具体地,涉及一种电池正极材料及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 近年来,随着传统化石燃料逐渐减少和可再生清洁能源的持续发展,对稳定高效的能量存储设备的需求变得日益急切。而成本、安全性、资源分布程度、能量以及功率密度是应用于大规模储能领域的二次电池体系面临的主要问题。

[0003] 锂离子电池因其优异的电化学性能在不同规模的储能市场中得到了广泛应用,但是其资源有限且分布不均,必将造成体系成本大幅度上升,降低锂离子电池电极材料的成本或者选择其他可替代的储能体系是当前面临的重要课题。

[0004] 钠离子电池性能较为稳定,成本低廉,环境友好,非常适合应用于大规模储能领域。虽然钠离子电池体系具有诸多优势,但同时也存在许多待解决的问题,在正负极材料的研究方面,综合性能优异的材料仍非常有限。目前,钠离子电池正极材料包括层状氧化物、普鲁士蓝类以及聚阴离子型材料。而聚阴离子型材料具有较为稳定的三维骨架,在钠离子嵌入脱出的过程中可以保持较为良好的结构稳定性。制备铁基硫酸盐类材料 $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$ (NFS) 的原料价格低廉,具有适于钠离子传输的一维通道,并且其平均放电电压高达 3.8V。文献(P. Barpanda, G. Oyama, S. Nishimura, S. C. Chung, A. Yamada, Nat Commun, 2014, 5, 4358.) 首次报道采用固相法合成了纯相NFS材料,证明了材料较高的放电电压以及电化学活性,材料的可逆容量达到 102mAhg^{-1} ,但材料的循环稳定性较差,且材料烧结时间较长。文献(M. Zhang, H. Qi, H. Qiu, T. Zhang, X. Zhao, H. Yue, G. Chen, C. Wang, Y. Wei, D. Zhang, Journal of Alloys and Compounds, 2018, 752, 267-273) 采用固相法成功合成了NFS/rGO复合材料,一定程度上提升了材料的可逆容量,但其循环性能以及倍率性能仍不理想,且其前驱体烘干及烧结过程较长,不利于规模化生产。文献(T. Yu, B. Lin, Q. Li, X. Wang, W. Qu, S. Zhang, C. Deng, PhysChemChemPhys, 2016, 18, 26933-26941) 通过静电纺丝法成功合成了NFS自支撑电极,有效提高了导电性,改善了材料的倍率性能,但材料的可逆容量仍处于较低水平,且合成方法工艺流程复杂。因此,如何以简便、高效、廉价的合成方法同时改善NFS材料的可逆容量、循环稳定性以及倍率性能就成为了硫酸盐类正极材料的主要课题。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题在于通过简单、廉价的固相法在低温下使铁基硫酸盐材料 $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$ 与碳材料均匀复合,有效提升了材料的电子电导率,显著改善了材料的电化学性能,提供了电池正极材料,及其制备方法、钠离子电池、锂离子电池。本发明电池正极材料的制备工艺简单,成本低廉,具有较高的可逆容量、优异循环稳定性及出色的倍率性能,显著提高了材料的实际能量密度,适用于锂、钠离子电池正极材料的大规模生产,对锂、钠离子电池的实用化开发起到了重要作用。

[0006] 本发明解决了现有技术中由于硫酸盐类正极材料导电性差以及颗粒尺寸不一致,导致其可逆容量与循环稳定性以及倍率性能不能同时达到理想结果的技术问题。

[0007] 按照本发明的第一方面,提供了一种电极正极材料的制备方法,含有以下步骤:

[0008] (1) 将 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 FeSO_4 ,以及 Na_2SO_4 和碳材料在非氧化性保护气氛下进行球磨;所述 Na_2SO_4 中的钠原子与 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 FeSO_4 中的铁原子的物质的量之比为 $(2+2x):(2-x)$,其中 x 的取值范围为 $0 \leq x \leq 1$;所述球磨的转速为 $300\text{r}/\text{min}$ - $400\text{r}/\text{min}$,球磨时间为 4h - 12h ;

[0009] (2) 将步骤(1)得到的球磨后的混合物压制成片;然后将压制得到的片状物在非氧化性保护气氛下,在 300°C - 400°C 条件下煅烧 6h - 24h ;冷却后即得到电极正极材料。

[0010] 有选对,步骤(1)所述碳材料为颗粒状碳材料、纳米管状碳材料或片状碳材料;

[0011] 优选地,所述颗粒状碳材料为科琴黑、乙炔黑或super P;所述纳米管状碳材料为碳纳米管或碳纤维;所述片状碳材料为石墨或石墨烯。

[0012] 优选地,步骤(1)所述球磨的球料之间的质量比为 $(4-10):1$;步骤(1)所述 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 FeSO_4 由 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 在非氧化性保护气氛下加热,使 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 失水得到 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 FeSO_4 ;

[0013] 优选地,所述加热的温度为 120°C - 150°C ,所述加热的时间为 100min - 180min 。

[0014] 优选地,步骤(2)所述压制成片所用圆形模具直径为 10mm - 15mm ,施加压力为 5Gpa - 20Gpa ,保压时间为 2min - 10min 。

[0015] 按照本发明的另一方面,提供了所述的方法制备得到的电极正极材料,所述电极正极材料为 $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$ 颗粒和碳材料的复合材料,其中 x 的取值范围为 $0 \leq x \leq 1$;所述碳材料为颗粒状碳材料、纳米管状碳材料或片状碳材料;所述颗粒状碳材料或纳米管状碳材料包覆在所述 $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$ 颗粒表面和/或所述 $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$ 颗粒均匀负载在片状碳材料表面。

[0016] 优选地,所述 x 的取值范围为 $0 \leq x \leq 0.4$ 。

[0017] 优选地,所述碳材料的质量小于等于所述 $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$ 颗粒质量的 15% 。

[0018] 按照本发明的另一方面,提供了所述的电极正极材料用于锂离子电池或钠离子电池的应用。

[0019] 优选地,所述钠离子电池的电解液为 NaClO_4 溶液;所述钠离子电池还包含导电碳和隔膜;

[0020] 优选地,所述 NaClO_4 溶液的溶剂为聚碳酸酯, NaClO_4 溶液浓度为 $1\text{mol}/\text{L}$;所述导电碳为super P;所述隔膜为玻璃纤维。

[0021] 优选地,所述锂离子电池的电解液为 LiPF_6 溶液;所述锂离子电池还包含导电碳和隔膜;

[0022] 优选地,所述 LiPF_6 溶液的溶剂为碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯和碳酸甲基乙基酯的混合溶剂,所述 LiPF_6 溶液浓度为 $1\text{mol}/\text{L}$;所述导电碳为super P;所述隔膜为聚乙烯。

[0023] 总体而言,通过本发明所构思的以上技术方案与现有技术相比,主要具备以下的技术优点:

[0024] (1) 本发明所涉及方法成本低廉,工艺简单,能够在较低温度(常温条件下球磨)下对 $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$ 以及碳材料进行均匀复合,获得高纯度且具有碳包覆、碳纳米管包覆、石墨片负载或石墨片负载碳包覆颗粒等多种形貌的电极材料。在Super P复合实例中,前驱体

在球磨过程中实现了有效的碳包覆,在烧结过程中可以有效抑制颗粒的进一步生长,从而保证了材料尺寸的均一性。在碳纳米管复合实例中,碳纳米管不仅在颗粒表面形成了包覆,而且在颗粒内部形成了高效的电子转移通道,有效提升了复合材料的电子电导率。在石墨复合实例中,活性材料颗粒负载于石墨片上,石墨片与材料的有效接触大大提升了材料的电子电导率,并且为材料提供了一个稳定的界面进行电化学反应,显著提高了循环稳定性。

[0025] (2) 本发明所涉及的制备方法可以有效提高 $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$ 材料的电子电导率,相较纯相材料($7.32 \times 10^{-12} \text{S/cm}$),碳复合材料的电子电导率提升了9-11个数量级($5.25 \times 10^{-3} - 2.03 \times 10^{-1} \text{S/cm}$),显著降低了其电化学反应过程中的电荷转移电阻,具有较高的电学活性。

[0026] (3) 本发明所涉及钠离子电池具有优异的电化学性能,可逆容量高(Super P复合实例中可达 100.2mAh/g),循环稳定性好(石墨复合实例中1C下循环100圈可达98.9%),倍率性能优异(碳纳米管复合实例中1C与20C下比容量差值为 6.1mAh/g),适用于高功率设备。

[0027] (4) 本发明将 $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$ 应用于锂离子电池,大幅降低了锂离子电池正极材料的成本,且材料在锂离子电池中具有较高的放电电压,长循环稳定,倍率性能优异。

附图说明

[0028] 图1为本发明实施例1制备的电池正极材料的扫描电镜图。

[0029] 图2为本发明实施例1制备的电池正极材料的XRD图。

[0030] 图3为本发明实施例1制备的电池正极材料的透射电镜图。

[0031] 图4是本发明实施例1制得的NFS/C材料制成扣式钠离子电池的倍率性能图。

[0032] 图5是本发明实施例1制得的NFS/C材料制成扣式钠离子电池的循环性能图。

[0033] 图6为本发明实施例2制备的电池正极材料的扫描电镜图。

[0034] 图7为本发明实施例2制备的电池正极材料的透射电镜图。

[0035] 图8是本发明实施例2制得的NFS/C材料制成扣式钠离子电池的倍率性能图。

[0036] 图9是本发明实施例2制得的NFS/C材料制成扣式钠离子电池的循环性能图。

[0037] 图10为本发明实施例3制备的电池正极材料的扫描电镜图。

[0038] 图11为本发明实施例3制备的电池正极材料的透射电镜图。

[0039] 图12是本发明实施例3制得的NFS/C材料制成扣式钠离子电池的倍率性能图。

[0040] 图13是本发明实施例3制得的NFS/C材料制成扣式钠离子电池的循环性能图。

[0041] 图14为本发明实施例4制备的电池正极材料的扫描电镜图。

[0042] 图15为本发明实施例4制备的电池正极材料的透射电镜图。

[0043] 图16是本发明实施例4制得的NFS/C材料制成扣式锂离子电池10C下的充放电曲线。

[0044] 图17是本发明实施例4制得的NFS/C材料制成扣式锂离子电池10C下的循环性能图。

[0045] 图18为本发明实例5制得的NFS/C材料制成扣式钠离子电池1C下可逆容量对比图。

[0046] 图19为本发明对比例1制备的电池正极材料的扫描电镜图。

[0047] 图20为本发明对比例1制备的电池正极材料的XRD图。

[0048] 图21是本发明对比例1制得的NFS/C材料制成扣式钠离子电池的循环性能图。

具体实施方式

[0049] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。此外,下面所描述的本发明各个实施方式中所涉及到的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互组合。

[0050] 钠离子电池电化学性能测试条件:将实施例1、实施例2或实施例3制备的材料作为活性材料,导电炭黑(super P)作为导电剂,聚偏氟乙烯(PVDF)作为粘结剂,按质量比8:1:1的比例混合,适量N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)作为溶剂,研磨均匀成浆后,均匀涂敷于铝箔上,在120°C下真空干燥12小时,裁剪后得到极片。以 $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 作为工作电极,金属钠片作为对电极,玻璃纤维作为隔膜,1mol/L的 NaClO_4 溶于聚碳酸酯(PC)作为电解液,在氩气气氛手套箱中组装CR2025型扣式电池。采用武汉蓝电公司充放电测试仪测试电池的恒流充放电性能,充放电电压范围为2.0-4.5V,电流密度 $1\text{C}=108\text{mA g}^{-1}$ 。

[0051] 锂离子电池电化学性能测试条件:将实施例4制备的材料作为活性材料,导电炭黑(super P)作为导电剂,聚偏氟乙烯(PVDF)作为粘结剂,按质量比8:1:1的比例混合,适量N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)作为溶剂,研磨均匀成浆后,均匀涂敷于铝箔上,在120°C下真空干燥12小时,裁剪后得到极片。以 $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 作为工作电极,金属锂片作为对电极,玻璃纤维作为隔膜,1mol/L的 LiPF_6 的碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)和碳酸甲乙酯(EMC)混合液($v(\text{EC}):v(\text{DMC}):v(\text{EMC})=1:1:1$)作为电解液,在氩气气氛手套箱中组装CR2025型扣式电池。采用武汉蓝电公司充放电测试仪测试电池的恒流充放电性能,充放电电压范围为2.0-4.8V,电流密度 $1\text{C}=108\text{mA g}^{-1}$ 。

[0052] 实施例1

[0053] 将5.00g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 在150°C,氩气气氛的管式炉内热处理120min,得到 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

[0054] 将2.73g $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、1.54g无水 Na_2SO_4 和0.427g super P加入至球磨罐中,通入氩气,以350r/min的转速球磨6h,球料比为5.85:1,得到黑色前驱体。将黑色粉末状前驱体以10Gpa压力压制成片,保压时间5min。

[0055] 将片状前驱体在氩气气氛中从室温加热至350°C,升温速度4°C/min,在350°C条件下烧结12h,在氩气气氛中自然冷却至室温后得到碳包覆的纳米尺寸正极材料。

[0056] 本实施例中,电池正极材料的形貌为直径为100-150nm的球状颗粒,颗粒外部具有1-10nm厚的碳包覆层,另有部分碳材料填充在颗粒缝隙当中。

[0057] 图1为本实例制得的 $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 的SEM图,从图中可以看出其为尺寸均匀的球状颗粒,颗粒尺寸在100-150nm之间,且具有较多的孔隙。图2为本实例制得材料的xrd图,证明材料为纯相,无杂峰存在,碳材料的加入并不影响材料的相组分。图3为本实例制得 $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 的TEM图,从图中可以看出颗粒表面具有1-7nm的碳包覆层,具有明显的晶格条纹。图4为本实例制得材料制成的扣式钠离子电池在1C-20C下倍率性能曲线,从图中可以看出,在1C下,其放电容量可达 100.2mAh g^{-1} ,在20C下仍可获得 80.5mAh g^{-1} 的可逆容量,材料具有优异的倍率性能。图5为上述钠离子电池在1C下的循环性能曲线,在100圈循环后,材料的容量保持率为95.2%。

[0058] 实施例2

[0059] 将5.00g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 在150℃,氩气气氛的管式炉内热处理120min,得到 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

[0060] 将2.73g $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、1.54g无水 Na_2SO_4 和0.427g碳纳米管加入至球磨罐中,通入氩气,以350r/min的转速球磨6h,球料比为5.85:1,得到黑色前驱体。将黑色粉末状前驱体以10Gpa压力压制成片,保压时间5min。

[0061] 将片状前驱体在氩气气氛中从室温加热至350℃,升温速度4℃/min,在350℃条件下烧结12h,在氩气气氛中自然冷却至室温后得到碳包覆的纳米尺寸正极材料。

[0062] 本实施例中,电池正极材料的形貌为尺寸50-500nm的块状颗粒,颗粒外层具有相互交织的碳纳米管包覆,颗粒内部具有嵌入或穿透的碳纳米管。

[0063] 图6为本实例制得的 $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 的SEM图,从图中可以看出颗粒间不存在团聚现象,块状颗粒尺寸为50-500nm,且表面包覆有均匀分布的碳纳米管。图7为本实例制得 $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 的TEM图,从图中可以看出颗粒表面具有相互交织的碳纳米管,颗粒内部具有嵌入或穿透的碳纳米管。图8为本实例制得材料制成的扣式钠离子电池在1C-20C下倍率性能曲线,从图中可以看出,在1C下,其放电容量可达 87.7mAh g^{-1} ,在20C下仍可获得 81.6mAh g^{-1} 的可逆容量,材料具有优异的倍率性能。图9为上述钠离子电池在1C下的循环性能曲线,在100圈循环后,材料的容量保持率为91.8%。

[0064] 实施例3

[0065] 将5.00g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 在150℃,氩气气氛的管式炉内热处理120min,得到 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

[0066] 将2.73g $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、1.54g无水 Na_2SO_4 和0.427g石墨加入至球磨罐中,通入氩气,以350r/min的转速球磨6h,球料比为5.85:1,得到黑色前驱体。将黑色粉末状前驱体以10Gpa压力压制成片,保压时间5min。

[0067] 将片状前驱体在氩气气氛中从室温加热至350℃,升温速度4℃/min,在350℃条件下烧结12h,在氩气气氛中自然冷却至室温后得到碳包覆的纳米尺寸正极材料。

[0068] 本实施例中,电池正极材料的形貌为微米级别的片状块体,其中,片状块体内部主体为石墨片,外层为负载的NFS颗粒。

[0069] 图10为本实例制得的 $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 的SEM图,从图中可以看出材料为微米级别的片状块体,其中,片状块体内部主体为石墨片,外层为负载的NFS颗粒。图11为本实例制得 $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 的TEM图,从图中可以看出尺寸为1微米以上的石墨片。图12为本实例制得材料制成的扣式钠离子电池在1C-20C下倍率性能曲线,从图中可以看出,在1C下,其放电容量可达 70.8mAh g^{-1} ,在20C下仍可获得 45.6mAh g^{-1} 的可逆容量。图13为上述钠离子电池在1C下的循环性能曲线,在100圈循环后,材料的容量保持率为98.9%,具有优异的循环稳定性。

[0070] 实施例4

[0071] 将5.00g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 在150℃,氩气气氛的管式炉内热处理120min,得到 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

[0072] 将2.73g $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、1.54g无水 Na_2SO_4 、0.427g super P和0.212g石墨加入至球磨罐中,通入氩气,以350r/min的转速球磨6h,球料比为5.85:1,得到黑色前驱体。将黑色粉末状前驱体以10Gpa压力压制成片,保压时间5min。

[0073] 将片状前驱体在氩气气氛中从室温加热至350℃,升温速度4℃/min,在350℃条件下烧结12h,在氩气气氛中自然冷却至室温后得到碳包覆的纳米尺寸正极材料。

[0074] 本实施例中,电池正极材料的形貌为直径小于100nm的颗粒,颗粒外部具有碳包覆层,并且颗粒均匀分散于微米级别的石墨片上。

[0075] 图14为本实例制得的 $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 的SEM图,从图中可以看出微米级别的石墨片,在石墨片上负载有尺寸在50nm左右的颗粒。图15为本实例制得 $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 的TEM图,从图中可以看出颗粒尺寸均一且在石墨片上分布均匀。图16为本实例制得材料制成的扣式锂离子电池在10C下的充放电曲线,从图中可以看出,在10C下电池的平均放电电压可达3.72V,其放电容量可达92.7mAh g^{-1} 。图17为上述锂离子电池在10C下的循环性能曲线,在1000圈循环后,材料的容量保持率为92.1%。

[0076] 实施例5

[0077] 将20.00g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 在150℃,氩气气氛的管式炉内热处理120min,得到 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

[0078] 将2.73g $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、1.54g无水 Na_2SO_4 和0.427g super P加入至球磨罐中,通入氩气,以350r/min的转速球磨6h,球料比为5.85:1,得到黑色前驱体。将黑色粉末状前驱体以10Gpa压力压制成片,保压时间5min。

[0079] 将片状前驱体在氩气气氛中从室温加热至350℃,升温速度4℃/min,在350℃条件下烧结12h,在氩气气氛中自然冷却至室温后得到碳包覆的纳米尺寸正极材料,所制得材料Na/Fe比为1.33。

[0080] 将2.73g $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、1.14g无水 Na_2SO_4 和0.387g super P加入至球磨罐中,后续操作同上,烧结后所制得材料Na/Fe比为1.0。

[0081] 将2.73g $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、1.71g无水 Na_2SO_4 和0.444g super P加入至球磨罐中,后续操作同上,烧结后所制得材料Na/Fe比为1.5。

[0082] 将2.73g $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、2.05g无水 Na_2SO_4 和0.478g super P加入至球磨罐中,后续操作同上,烧结后所制得材料Na/Fe比为1.8。

[0083] 将以上四种材料制成扣式钠离子电池后在1C下进行充放电测试,图18为四种材料可逆容量对比,可以看出,Na/Fe比1.33的材料可逆容量最高,电化学性能最为优异。

[0084] 对比例1

[0085] 将5.00g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 在150℃,氩气气氛的管式炉内热处理120min,得到 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

[0086] 将2.73g $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、1.54g无水 Na_2SO_4 和0.427g super P加入至球磨罐中,通入氩气,以350r/min的转速球磨6h,球料比为5.85:1,得到黑色前驱体。

[0087] 将粉末状前驱体在氩气气氛中从室温加热至350℃,升温速度4℃/min,在350℃条件下烧结12h,在氩气气氛中自然冷却至室温后得到碳包覆的纳米尺寸正极材料。

[0088] 图19为本实例制得的 $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 的SEM图,从图中可以看出其形貌与实施例1所获得的材料基本一致,说明压片过程对于材料形貌并无影响。图20为本实例制得材料的xrd图,26.1°、34.0°、38.0°处的杂峰证明材料中仍有杂相的存在,所获得的材料并非纯相材料。图21为本实例制得材料制成的扣式钠离子电池在1C下循环性能曲线,从图中可以看出,在1C下,其放电容量仅为62.3mAh g^{-1} ,在60圈循环后,材料的容量保持率为89.1%。与

实施例1材料对比可知压片过程对于缩短材料烧结时间,改善材料的结晶性,提高材料的电化学性能的重要作用。

[0089] 本领域的技术人员容易理解,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、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

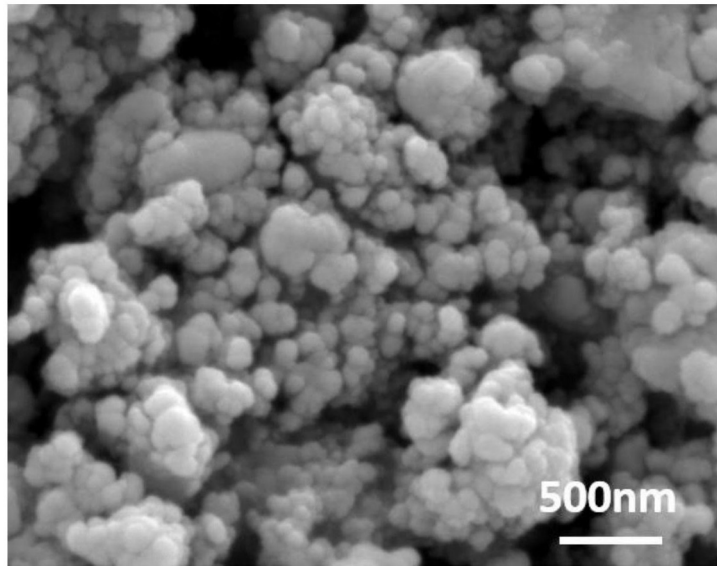


图1

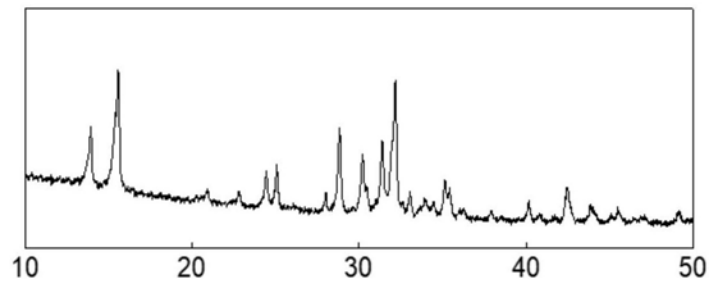


图2

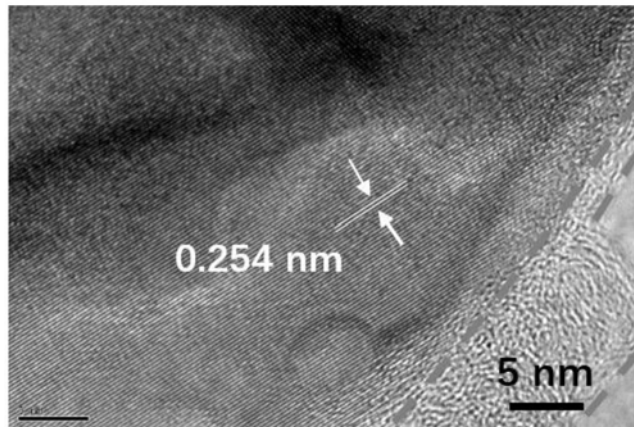


图3

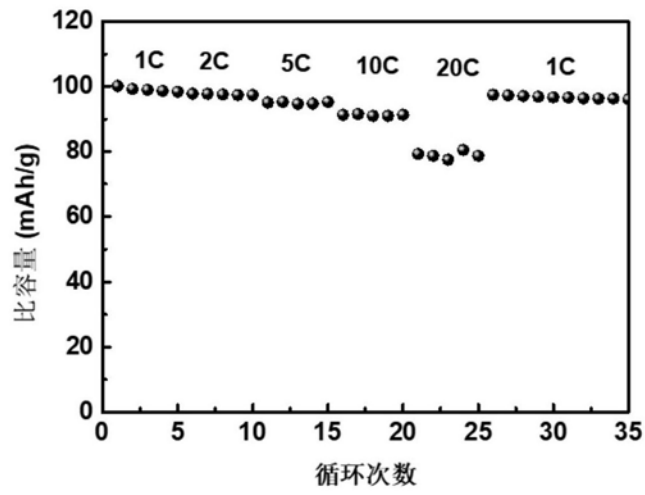


图4

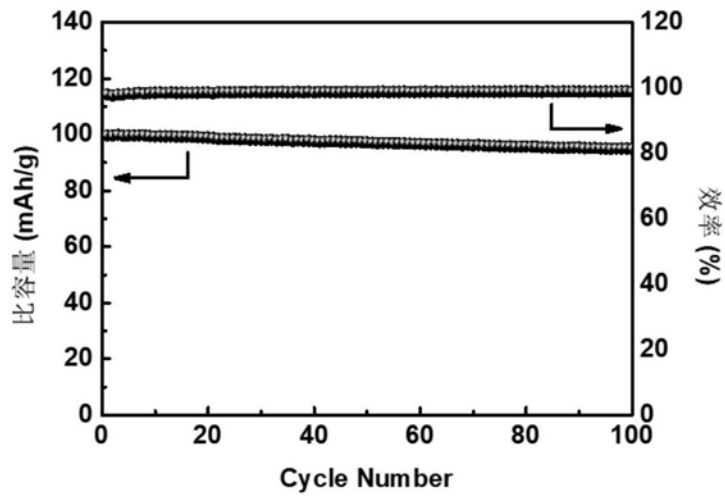


图5

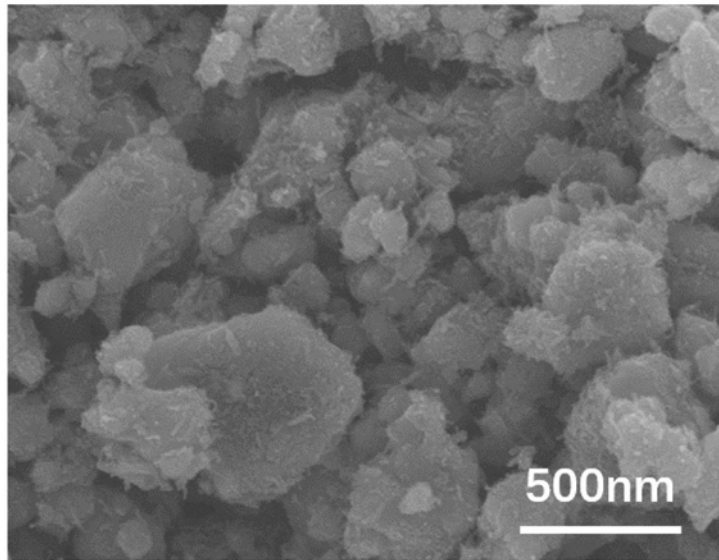


图6

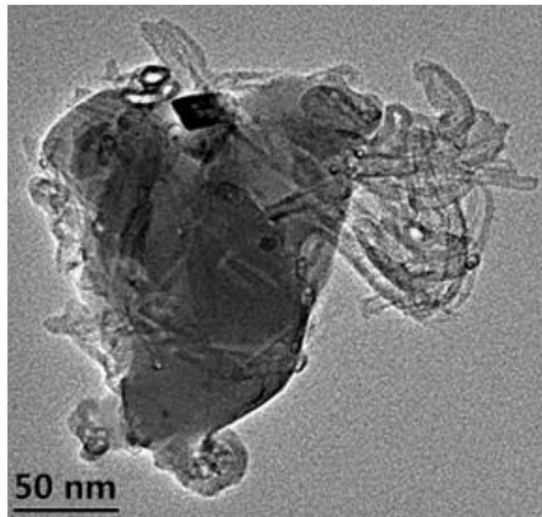


图7

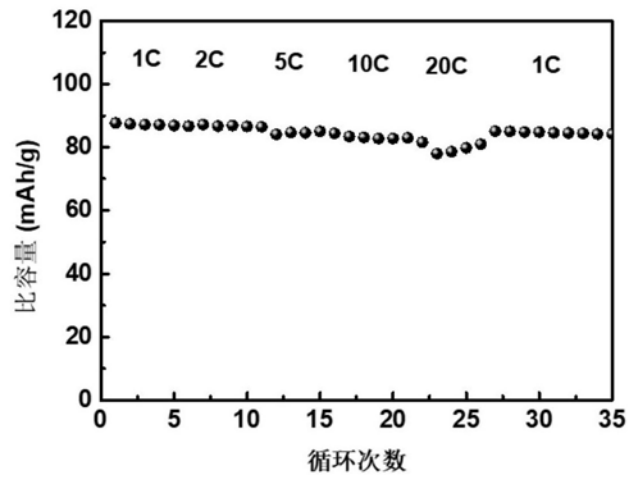


图8

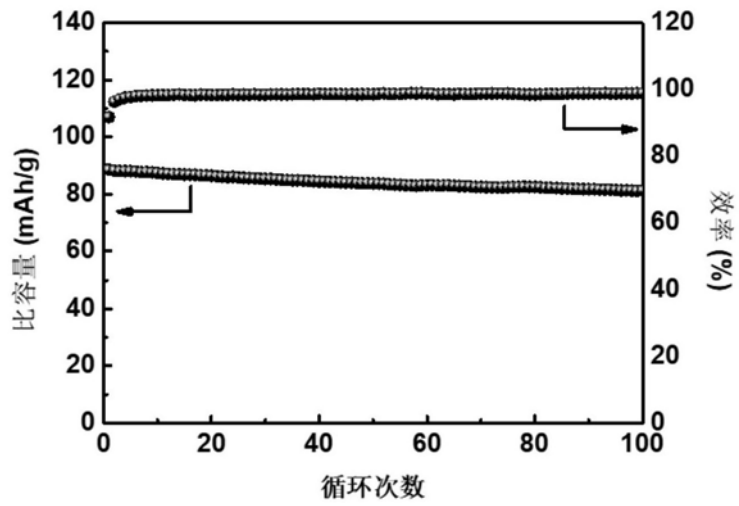


图9

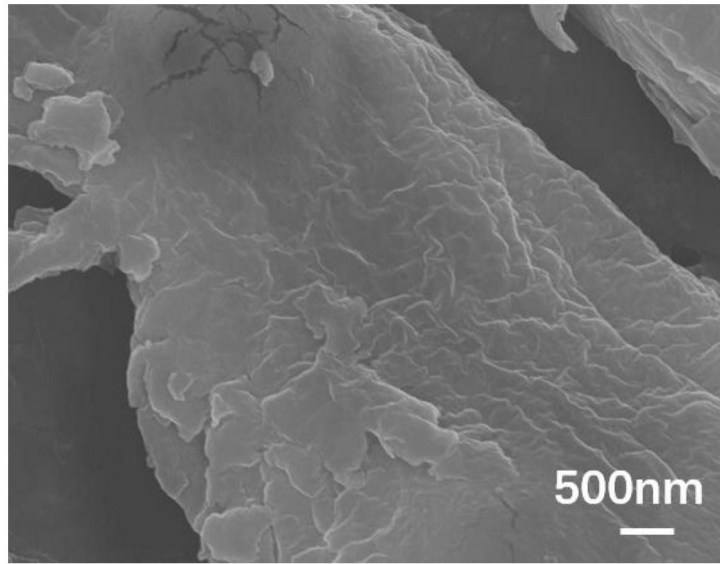


图10

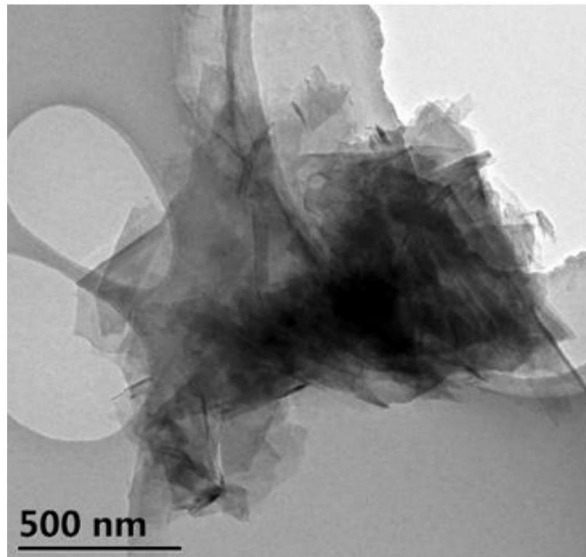


图11

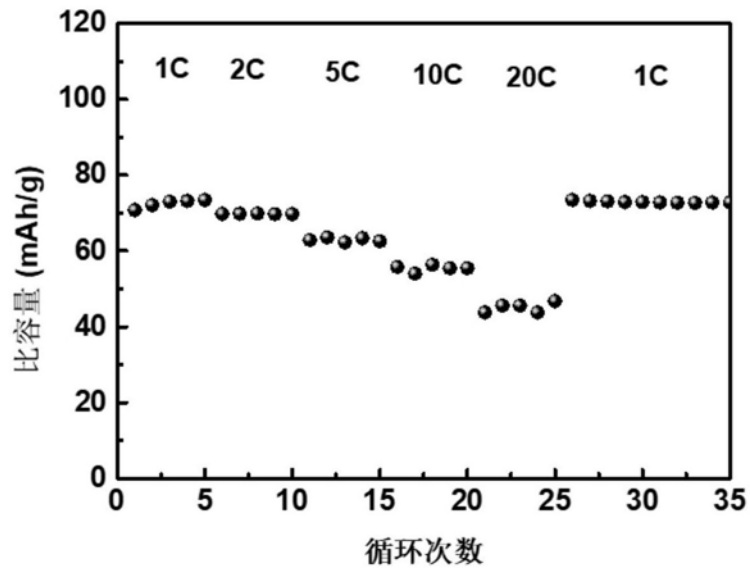


图12

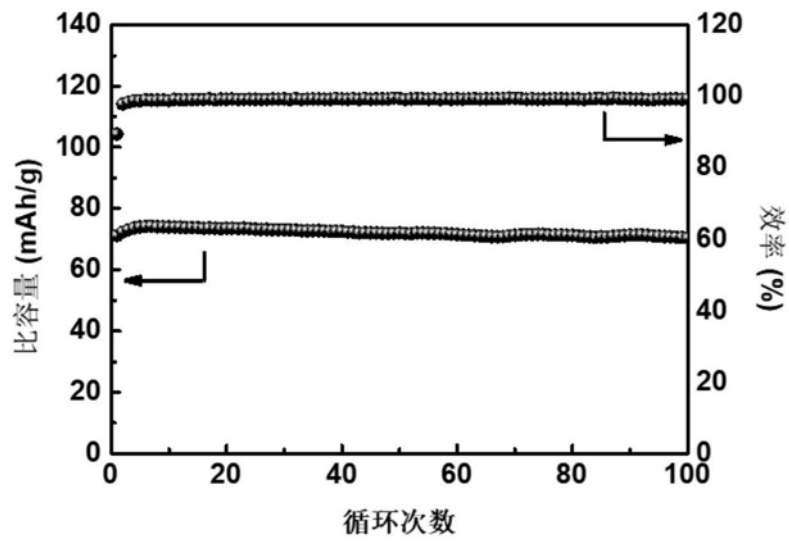


图13

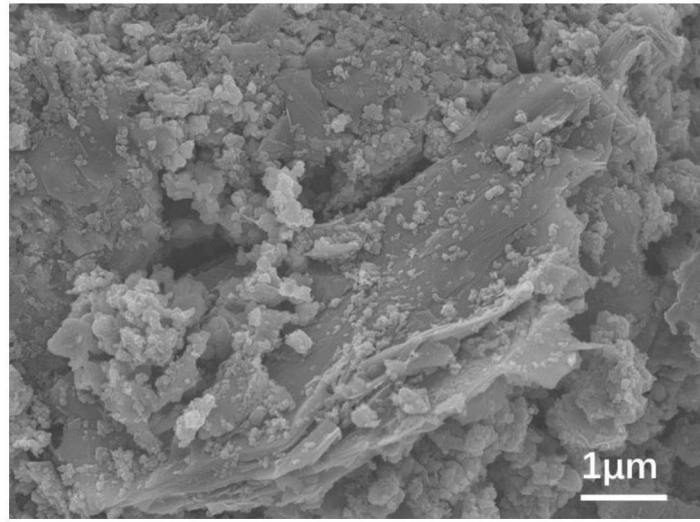


图14

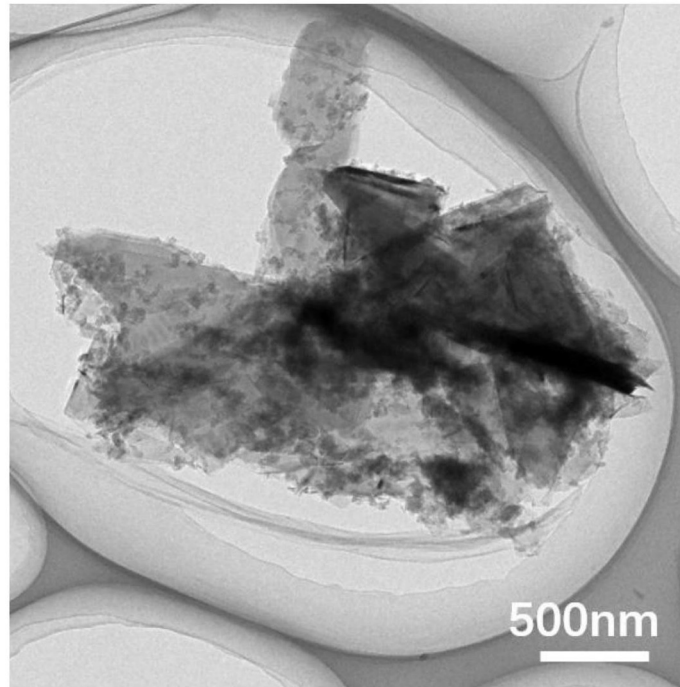


图15

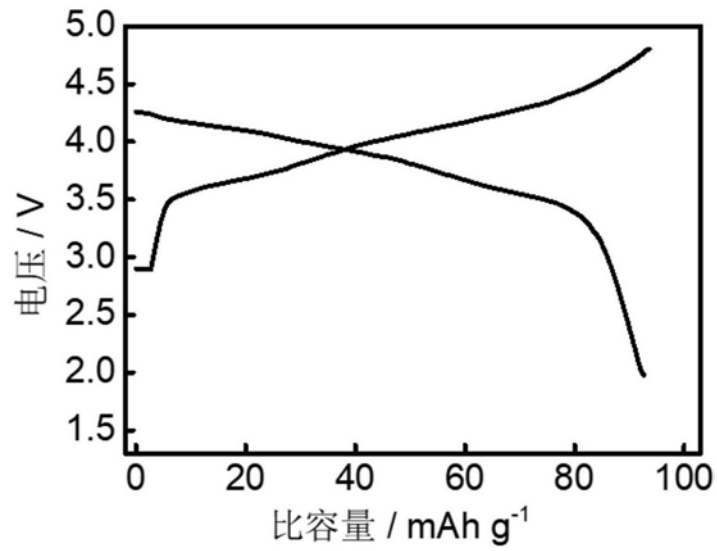


图16

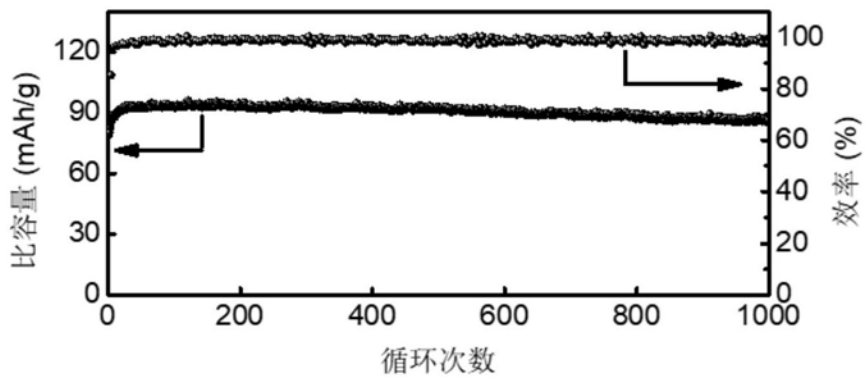


图17

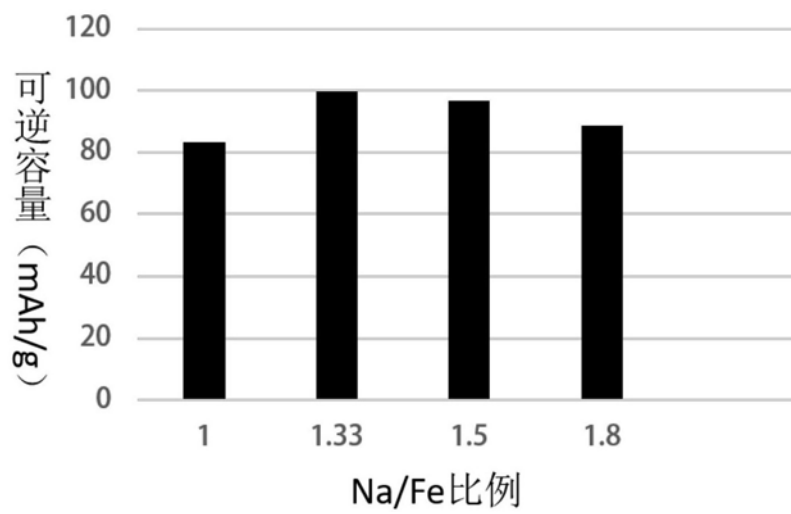


图18

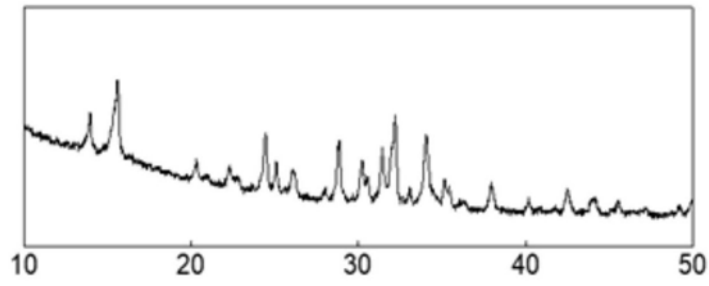


图19

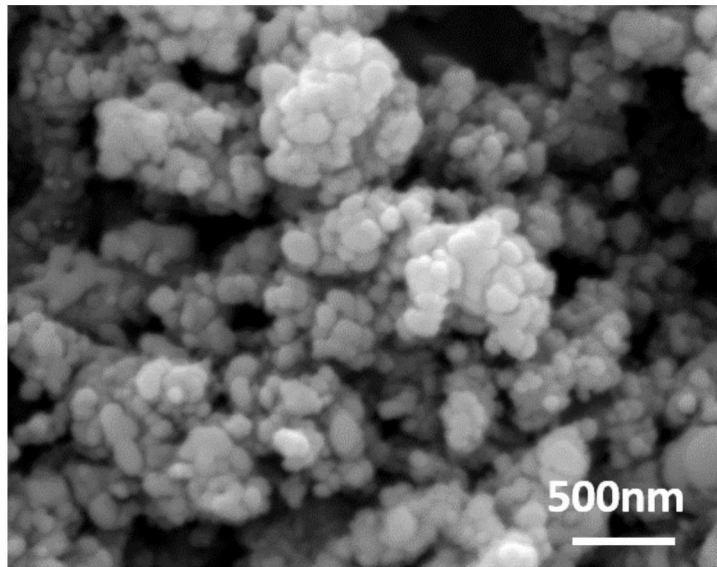


图20

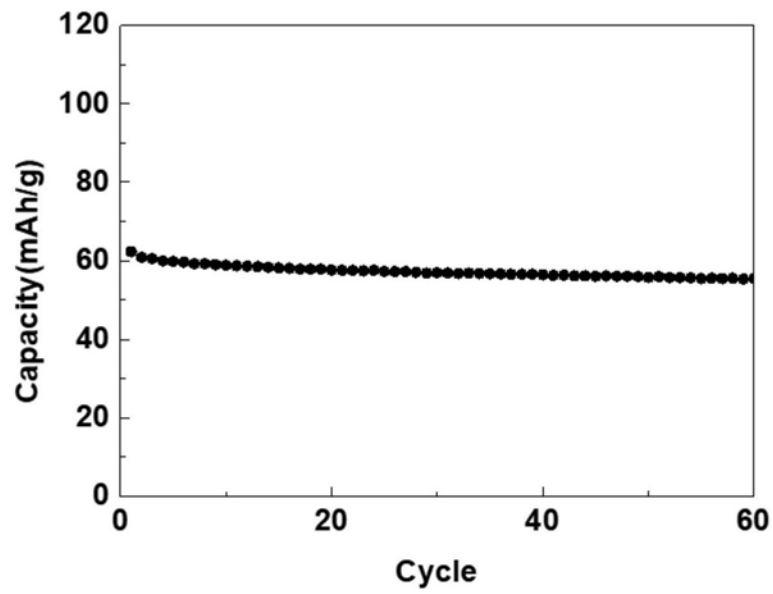


图21