



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115207339 A

(43) 申请公布日 2022.10.18

(21) 申请号 202211022666.8

(22) 申请日 2022.08.25

(71) 申请人 江苏正力新能电池技术有限公司  
地址 215500 江苏省苏州市常熟市东南街  
道新安江路68号

(72) 发明人 王迪 董英男 杨琪 张继宗

(74) 专利代理机构 北京超凡宏宇专利代理事务  
所(特殊普通合伙) 11463  
专利代理师 郭莲梅

(51) Int. Cl.

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 10/054 (2010.01)

H01M 4/131 (2010.01)

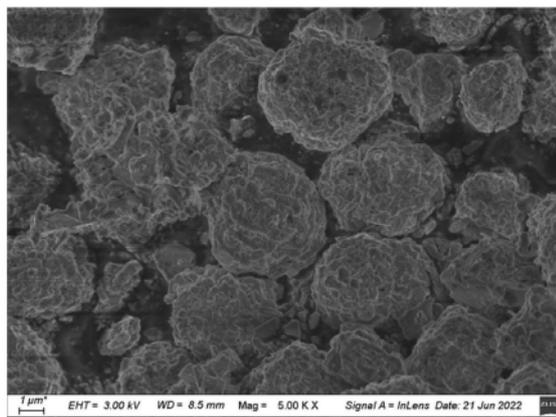
权利要求书1页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

一种正极材料及其制备方法、正极极片和O3型层状钠离子电池

(57) 摘要

本发明公开了一种正极材料及其制备方法、正极极片和O3型层状钠离子电池,涉及电池技术领域;正极材料的化学式为 $\text{NaM}_{1-x-y-z}\text{Ni}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ;M包括第一金属元素,第一金属元素具有f电子轨道。正极材料中的Ni、Fe和Mn元素均为含有d电子轨道的元素,通过M元素的掺杂,一方面使得f电子轨道能d电子轨道发生相互纠缠,并协同改善正极材料的性能,以提高材料的结构和空气稳定性;另一方面还能便于材料中各元素相互作用,以使离子能运动离开原有的位置以产生空位,增大钠离子的离子扩散通道,以改善材料的倍率性能。另外,还能激发材料在充放电过程中阴离子中氧原子的氧化还原反应,提高材料的能量密度和功率密度。



1. 一种正极材料,用于O3型层状钠离子电池,其特征在于:  
所述正极材料的化学式为 $\text{NaM}_{1-x-y-z}\text{Ni}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ , $x$ 、 $y$ 以及 $z$ 均为小于1的正数;  
其中,M包括第一金属元素,所述第一金属元素具有f电子轨道。
2. 根据权利要求1所述的正极材料,其特征在于:  
所述第一金属元素包括Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm以及Yb中的至少一者。
3. 根据权利要求1所述的正极材料,其特征在于:  
所述第一金属元素还具有d电子轨道。
4. 根据权利要求3所述的正极材料,其特征在于:  
所述第一金属元素包括Ce、Gd和Lu中的至少一者; $x=0.01$ 或 $0.1$ 。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的正极材料,其特征在于:  
M还包括第二金属元素,所述第二金属元素具有d电子轨道。
6. 根据权利要求5所述的正极材料,其特征在于:  
所述第二金属元素包括Ti、Cr、Mn、Zn、Ag和Mo中的至少一者。
7. 根据权利要求1至4中任一项所述的正极材料,其特征在于:  
 $0.01 \leq x \leq 1$ ,  $0.01 \leq y \leq 1$ ,  $0.01 \leq z \leq 1$ 。
8. 一种权利要求1至7中任一项所述正极材料的制备方法,其特征在于,包括:  
将正极前驱体盐、钠盐、M金属盐按比例混合均匀形成混合物,并固相烧结以得到所述正极材料。
9. 一种正极极片,其特征在于,包括权利要求1至7中任一项所述的正极材料;或者,包括权利要求8所述的正极材料的制备方法制备得到的正极材料。
10. 一种O3型层状钠离子电池,其特征在于,包括权利要求9所述的正极极片。

# 一种正极材料及其制备方法、正极极片和O3型层状钠离子电池

## 技术领域

[0001] 本发明涉及电池技术领域,具体而言,涉及一种正极材料及其制备方法、正极极片和O3型层状钠离子电池。

## 背景技术

[0002] 锂离子电池广泛应用于能源设备领域。然而,地球上现有的锂元素非常有限,这引发了人们对未来锂资源能否满足需求的普遍质疑。解决这个问题的一种方法是开发基于其他载流子的储能器件,钠离子电池由于钠资源丰富和成本低的优势,以及与锂离子电池类似的物理化学性质,有望解决未来储能的需求。但是由于钠的相对分子质量高于锂,钠离子的半径也比锂离子的半径大,因此钠离子电池的能量密度将低于锂离子电池,这大大阻碍了钠离子电池的商业化发展。因此,开发高性能的电极材料是钠离子电池走向应用首先需要解决的问题。

[0003] 在钠离子电池的各种正极材料中,O3- $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 由于其在全电池中可以提供足够的钠、电化学活性高、理论比容量高和易于合成的优点受到广泛关注。然而,它存在复杂的不可逆相变和缓慢的动力学问题,导致其容量快速下降和倍率性能差。此外,限制O3- $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 应用的另一主要问题是其对空气特别敏感,暴露在空气中后其结构会被破坏并导致电化学性能变差。

[0004] 为此,现有技术通常利用掺杂异质元素是改善以上问题,Wang等采用溶胶-凝胶法制备了Al掺杂的 $\text{NaAl}_{0.2}\text{Ni}_{0.49}\text{Mn}_{0.49}\text{O}_2$ 材料。在电流密度为 $240\text{m A g}^{-1}$ 时,2mol%Al掺杂的材料循环200次后的容量保持率为63.2%,比 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 高了21.4%。该方法虽然对材料性能有所改良,但距离实际应用仍旧存在较大差距。Komaba等在 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 材料中引入了 $\text{Fe}^{3+}$ ,从而获得 $\text{NaNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 在高电压区域发生了更可逆的相变,其在2-3.8V的电压范围内,容量为 $125\text{m A h}^{-1}$ ,在2.2-4.5V的电压范围内,首周容量为 $185\text{m A h g}^{-1}$ ,虽抑制了相转变的趋势,但仍旧难以克服材料对空气和水敏感以至于材料结构失效的弊病。

[0005] 鉴于此,特提出本发明。

## 发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种电化学性能优异且性能稳定的正极材料及其制备方法和正极极片,其能有效地提高O3型层状钠离子电池的电化学性能。

[0007] 本发明的另一目的在于提供一种O3型层状钠离子电池,其包括上述的正极材料。因此,其也具有电化学性能较高的优点。

[0008] 本发明的实施例是这样实现的:

[0009] 第一方面,本发明提供一种正极材料,用于O3型层状钠离子电池,正极材料的化学式为 $\text{NaM}_{1-x-y-z}\text{Ni}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ,x、y以及z均为小于1的正数;

[0010] 其中,M包括第一金属元素,第一金属元素具有f电子轨道。

[0011] 在可选的实施方式中,第一金属元素包括Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm以及Yb中的至少一者。

[0012] 在可选的实施方式中,第一金属元素还具有d电子轨道。

[0013] 在可选的实施方式中,第一金属元素包括Ce、Gd和Lu中的至少一者; $x=0.01$ 或 $0.1$ 。

[0014] 在可选的实施方式中,M还包括第二金属元素,第二金属元素具有d电子轨道。

[0015] 在可选的实施方式中,第二金属元素包括Ti、Cr、Mn、Zn、Ag和Mo中的至少一者。

[0016] 在可选的实施方式中, $0.1 \leq x \leq 1$ ,  $0.01 \leq y \leq 1$ ,  $0.01 \leq z \leq 1$ 。

[0017] 第二方面,本发明提供一种前述实施方式中任一项正极材料的制备方法,包括:

[0018] 将正极前驱体盐、钠盐、M金属盐按比例混合均匀形成混合物,并固相烧结以得到正极材料。

[0019] 第三方面,本发明提供一种正极极片,包括前述实施方式中任一项的正极材料;或者,包括前述实施方式的正极材料的制备方法制备得到的正极材料。

[0020] 第四方面,本发明提供一种O3型层状钠离子电池,包括前述实施方式的正极极片。

[0021] 本发明的实施例至少具备以下优点或有益效果:

[0022] 本发明的实施例提供了一种正极材料及其制备方法,正极材料用于O3型层状钠离子电池,正极材料的化学式为 $\text{NaM}_{1-x-y-z}\text{Ni}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ , $x$ 、 $y$ 以及 $z$ 均为小于1的正数;其中,M包括第一金属元素,第一金属元素具有f电子轨道。正极材料中的Ni、Fe以及Mn元素均为含有d电子轨道的元素,因而通过M元素的掺杂,一方面使得M元素中的f电子轨道能与Ni、Fe以及Mn元素中的d电子轨道发生相互纠缠并协同改善正极材料的性能,以提高材料的结构和空气稳定性;另一方面还能便于材料中各元素相互作用,以使离子能运动离开原有的位置以产生空位,空位的产生能增大钠离子的离子扩散通道,以改善材料的倍率性能,保证电池的电化学性能。另外,还能激发材料在充放电过程中阴离子中氧原子的氧化还原反应,有效提高材料的能量密度和功率密度。

[0023] 本发明的实施例还提供了一种正极极片和O3型层状钠离子电池,其包括上述的正极材料。因此,其也具有电化学性能较高的优点。

## 附图说明

[0024] 为了更清楚地说明本发明实施例的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,应当理解,以下附图仅示出了本发明的某些实施例,因此不应被看作是对范围的限定,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相关的附图。

[0025] 图1为本发明提供的 $\text{Na}_2\text{MnO}_4$ 的晶体结构图;

[0026] 图2为本发明提供的 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的晶体结构;

[0027] 图3为本发明的实施例1提供的正极材料的扫描电镜图;

[0028] 图4为本发明的实施例1提供的电池首圈充放电特征曲线。

## 具体实施方式

[0029] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将对本发明实施例中

的技术方案进行清楚、完整地描述。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0030] 以下结合实施例对本发明的特征和性能作进一步的详细描述。

[0031] 基于现有技术通过掺杂元素改善钠离子电池的电化学性能的效果有限,本发明的实施例提供了一种电化学性能优异且性能稳定的正极材料及其制备方法和正极极片,其能有效地提高O3型层状钠离子电池的电化学性能。

[0032] 在本发明的实施例中,提供的正极材料用于O3型层状钠离子电池,当然,在条件允许的情况下也可以用于其他电池。同时,正极材料的化学式为 $\text{NaM}_{1-x-y-z}\text{Ni}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ , $x$ 、 $y$ 以及 $z$ 均为小于1的正数;其中,M包括第一金属元素,第一金属元素具有f电子轨道。

[0033] 在上述正极材料中,材料中的Ni、Fe以及Mn元素均为含有d电子轨道的元素,因而通过M元素的掺杂,一方面使得M元素中的f电子轨道能与Ni、Fe以及Mn元素中的d电子轨道发生相互纠缠并协同改善正极材料的性能,以提高材料的结构和空气稳定性;另一方面还能便于材料中各元素相互作用,以使离子能运动离开原有的位置以产生空位,空位的产生能增大钠离子的离子扩散通道,以改善材料的倍率性能,保证电池的电化学性能。另外,还能激发材料在充放电过程中阴离子中氧原子的氧化还原反应,有效提高材料的能量密度和功率密度。

[0034] 需要说明的是,在本实施例中, $0.1 \leq x \leq 1$ , $0.01 \leq y \leq 1$ , $0.01 \leq z \leq 1$ ;优选地, $0.2 \leq x \leq 0.4$ , $0.2 \leq y \leq 0.4$ , $0.2 \leq z \leq 0.4$ 。通过控制各元素的使用比例,能使得d电子轨道与f电子轨道的纠缠相互作用效果最大化,以充分保证电池的电化学性能。

[0035] 还需要说明的是,含有f电子轨道的第一金属元素可选择为Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm以及Yb中的至少一者。这类第一金属元素仅含有f电子轨道,不具备d电子轨道,能与Ni、Fe以及Mn元素中的d电子轨道发生相互纠缠,以改善材料的稳定性以及材料的电化学性能,从而充分提高电池的电化学性能。

[0036] 示例性地,在本发明的实施例中,第一金属元素可具体选择为Yb或Tb。Yb或Tb元素属于稀有金属元素,具有能与d电子轨道相互纠缠的f电子轨道,能充分地通过电子轨道的纠缠以改善材料的电化学性能和稳定性。同时,当第一金属元素具体选择为Yb, $x$ 可对应选择为0.2或0.5;当第一金属元素选择为Tb, $x$ 可对应选择为0.2。在选择特定的金属元素的同时,控制各元素配比,使得电子轨道的纠缠能使得正极材料的成分之间相互协同,以产生空位,以增大钠离子的离子扩散通道,从而以充分提升材料的倍率性能,改善电池的电化学性能。

[0037] 当然,在本实施例中,第一金属元素还可以具有d电子轨道,通过再次引入d电子轨道,能补充d电子轨道,使得d电子轨道能与f电子轨道充分纠缠,充分相互作用,以有效的改善材料的电化学性能和稳定性。示例性地,当第一金属元素既包括d电子轨道,又包裹f电子轨道时,第一金属元素包括Ce、Gd和Lu中的至少一者,且 $x=0.01$ 或 $0.1$ 。在选择特定的金属元素的同时,控制各元素配比,使得电子轨道的纠缠不仅能改善材料的稳定性,还能使得正极材料的成分之间相互协同,以产生空位,以增大钠离子的离子扩散通道,从而以充分提升材料的倍率性能,改善电池的电化学性能。

[0038] 作为可选的方案,在本发明的实施例中,M还包括第二金属元素,第二金属元素具

有d电子轨道。第二金属元素的加入可进一步的补充d电子轨道,以更好的与f电子轨道协同作用,以改善材料的电化学性能和稳定性。示例性地,第二金属元素包括Ti、Cr、Mn、Zn、Ag和Mo中的至少一者。第二金属元素与第一金属元素的区别在于,第一金属元素必定具有f电子轨道,优选还具有d电子轨道,而第二金属元素相较而言仅具有d电子轨道,其用于补足或适配第一金属元素,以充分保证电池的电化学性能。

[0039] 本发明的实施例还提供了一种上述正极材料的制备方法,其包括将正极前驱体盐、钠盐、M金属盐按比例混合均匀形成混合物,并固相烧结以得到正极材料。

[0040] 详细地,正极前驱体盐包括含镍盐、锰盐以及铁盐,示例性地,可氧化镍、氧化镍铁、氧化镍铁锰、氧化锰、氧化铁、氧化锰铁、氧化镍锰、氢氧化镍、氢氧化铁、氢氧化锰、氢氧化镍铁、氢氧化镍铁锰、氢氧化镍锰中选择对应材料。钠盐可选择为碳酸钠、氢氧化钠、氧化钠、过氧化钠、磷酸钠、硫酸钠、磷酸二氢钠、硫酸二氢钠、苯酚钠等。M金属盐则可根据对应的含有f电子轨道和d电子轨道的金属盐中选择,例如可从氧化铈、氧化钛、氧化钆、氧化镧、氧化铈、氧化钼等材料中进行选择。

[0041] 需要说明的是,图1为本发明提供的 $\text{Na}_2\text{MnO}_4$ 的晶体结构图;图2为本发明提供的 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的晶体结构。本实施例中原材料的混合既可以是直接接触后采用低温溶胶凝胶混合,也可以是采用高能球磨搅拌制造混合。混合均匀后的混合物需要暴露于氧化性气体(氧化性气体可为氧气或压缩空气)或空气,然后混合物进行固态烧结处理,加热的温度为 $625^\circ\text{C}$ 至 $1210^\circ\text{C}$ ;保温时间为0.5-20h。并且,在固相烧结过程中,材料是基于图1所示的 $\text{Na}_2\text{MnO}_4$ 的晶体结构演变,成为图2所示的 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的晶体结构,从而得到材料 $\text{NaM}_{1-x-y-z}\text{Ni}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 。

[0042] 示例性地,正极材料可选择碳酸钠、氢氧化镍铁锰和氧化铈按照a:b:c的摩尔比混合后。其中,c的取值范围为0.01至1,优选为0.25或0.0375,a的取值范围为0.55或0.525,b大致为1。通过这样配置摩尔比,能保证原料充分接触,以保证材料的制备效率和质量。

[0043] 需要说明的是,本发明的实施例中正极材料的分子式均采用ICP检测,ICP-AES全称为电感耦合等离子体-原子发射光谱(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry),也被称为电感耦合等离子体-发射光谱(ICP-OES),本发明的实施例不再赘述。

[0044] 本发明的实施例还提供了一种正极极片,其通过上述的正极材料制备得到。其中,正极极片可包括集流体和设置于集流体至少一侧的正极活性材料层。正极活性材料层通过正极浆料涂覆在集流体后烘干且冷压后得到。正极浆料包括正极材料、导电剂、粘结剂以及溶剂。其中,集流体可选择为铝箔,导电剂和粘结剂各自所占比例均小于或等于5%,导电剂可选择为炭黑、碳纳米管、石墨烯等,粘结剂可选择为聚偏氟乙烯(PVDF),溶剂可选择为N-甲基吡咯烷酮(NMP)。

[0045] 具体地,在制备正极极片时,可先称量好制备的原材料,将正极材料:导电碳:PVDF质量比例为90:5:5混合,然后溶于一定量的NMP中,搅拌均匀后涂布于集流体上,并烘干和裁片即可得到正极极片。

[0046] 由于该正极极片包括上述的正极材料。因此,该正极极片也具有能提高电池的电化学性能的优点。

[0047] 本发明的实施例还提供了一种O3型层状钠离子电池,包括前述实施方式的正极极

片。并且,该03型层状钠离子电池具体包括壳体、正极极片、隔膜、负极极片以及电解液。其中,正极极片、隔膜以及负极极片层叠设置,通过叠片或卷绕的方式形成裸电芯,裸电芯装入壳体并注入电解液后即可得到电池。其中,负极极片可包括集流体和负极活性材料层,集流体可选择为铜箔,负极活性材料层通过负极活性浆料涂覆于集流体后干燥并冷压得到。其中,负极活性浆料包括负极材料、导电剂、粘结剂、分散剂以及溶剂。导电剂、粘结剂的用量均少于或等于10%,且负极材料可选择为软碳、硬碳或者复合碳等,导电剂可选择导电炭黑、导电石墨、气相生长碳纤维、碳纳米管等,粘结剂可选择为苯乙烯-丁二烯橡胶,分散剂可选择为CMC,溶剂可选择为N-甲基吡咯烷酮(NMP)。电解液为1M六氟磷酸钠溶解在体积比为EC:PC=1:1的溶剂中得到。

[0048] 具体地,在制备负极极片时,可先称量好制备的原材料,将负极硬碳材料:导电碳:CMC/SBR质量比为80:10:10混合,然后溶于一定量的NMP中,搅拌均匀后涂布于集流体上,并烘干和裁片即可得到负极极片。

[0049] 由于该03型层状钠离子电池包括上述的正极材料。因此,该03型层状钠离子电池也具有电化学性能优异的特点。

[0050] 下面结合具体实施例和对比例对电池的制备过程和性能进行详细地介绍:

[0051] 实施例1

[0052] 本实施例提供了一种03型层状钠离子电池,其通过以下方法制备得到:

[0053] S1:正极极片的制备,步骤S1具体包括:

[0054] S11:正极材料的制备;

[0055] 步骤S11具体包括:将前体碳酸钠、氢氧化镍铁锰和氧化铽按照一定的化学计量置于高能球磨罐中并放在球磨机上。采用3000rpm的转速下球磨1.05小时,真空烘箱加热并烘干制备得到前驱体颗粒,将前驱体颗粒迅速转入高温固相烧结炉中,同时在炉中以适当比例压缩空气或氧气保护,升温速率为1-10℃/min在815℃下加热9.5小时得到 $\text{NaTb}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料。制备得到的正极材料的SEM形貌图如图3所示。

[0056] S12:极片的制备;

[0057] 步骤S12具体包括:将正极材料:导电碳SP:PVDF质量比例为90:5:5混合,然后溶于一定量的NMP中,搅拌均匀后涂布于集流体的两侧面上,并烘干和裁片即可得到正极极片。

[0058] S2:负极极片的制备:

[0059] 步骤S2具体包括将负极硬碳材料:导电碳:CMC/SBR质量比为80:10:10混合,然后溶于一定量的NMP中,搅拌均匀后涂布于集流体上,并烘干和裁片即可得到负极极片。

[0060] S3:将正极极片、隔膜以及负极极片依次设置,并卷绕制备成裸电芯后,将裸电芯装入壳体后注入电解液;将注液后的电池进行静置、预充、抽废气、封口、分容后,制备成03型层状钠离子电池。03型层状钠离子电池为纽扣电池,单个电池的正极极片的重量大约为1mg至1.5mg。

[0061] 实施例2

[0062] 实施例2提供了一种03型层状钠离子电池,其制备方法与实施例1的区别在于:

[0063] 步骤S11具体包括:将碳酸钠、氧化铽、硝酸镍、草酸亚铁以及氧化锰接触形成混合粉末;将混合粉末置于球磨罐中,并以1400rpm的转速下利用乙醇有机溶剂球磨搅拌2.5小时制备前体材料并真空烘干;迅速转入高温固相烧结炉中,同时在炉中以压缩空气或氧气

保护;在925℃下保护加热12.5小时后去除材料并加入氧化铯,继续球磨0.5小时后转入炉中进行二次烧结,温度约为885℃,保温时间为10小时得到 $\text{NaTb}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料。

[0064] 实施例3

[0065] 实施例3提供了一种03型层状钠离子电池,其制备方法与实施例1的区别在于:

[0066] 步骤S11具体包括:将碳酸钠、氢氧化镍铁锰和氧化钆按照一定的化学计量置于高能球磨罐中并放在球磨机上;采用3000rpm的转速下球磨1.05小时,真空烘箱加热并烘干制备得到前驱体;迅速转入高温固相烧结炉中,同时在炉中以适当比例压缩空气或氧气保护,升温速率为1-10℃/min在815℃下加热9.5小时后得到 $\text{NaSm}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料。

[0067] 实施例4

[0068] 实施例4提供了一种03型层状钠离子电池,其制备方法与实施例1的区别在于:

[0069] 步骤S11具体包括:将碳酸钠、氢氧化镍铁锰、氧化钆以及氧化铈按照一定的化学计量置于高能球磨罐中并放在球磨机上;采用3000rpm的转速下球磨2小时,真空烘箱加热并烘干制备得到前驱体;迅速转入高温固相烧结炉中,同时在炉中以适当比例压缩空气或氧气保护,升温速率为1-10℃/min在820℃下加热10小时后得到 $\text{NaCe}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料。

[0070] 实施例5

[0071] 实施例5提供了一种03型层状钠离子电池,其制备方法与实施例1的区别在于:

[0072] 步骤S11具体包括:将碳酸钠、氢氧化镍铁锰、氧化镱以及氧化铈按照一定的化学计量置于高能球磨罐中并放在球磨机上;采用3000rpm的转速下球磨2.1小时,真空烘箱加热并烘干制备得到前驱体;迅速转入高温固相烧结炉中,同时在炉中以适当比例压缩空气或氧气保护,升温速率为1-10℃/min在830℃下加9小时后得到 $\text{NaCe}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料。

[0073] 实施例6

[0074] 实施例6提供了一种03型层状钠离子电池,其制备方法与实施例1的区别在于:

[0075] 步骤S11具体包括:将碳酸钠、氢氧化镍铁锰、氧化钼以及氧化钆按照一定的化学计量置于高能球磨罐中并放在球磨机上;采用3000rpm的转速下球磨1.9小时,真空烘箱加热并烘干制备得到前驱体;迅速转入高温固相烧结炉中,同时在炉中以适当比例压缩空气或氧气保护,升温速率为1-10℃/min在850℃下加8.5小时后得到 $\text{NaSm}_{0.1}\text{Mo}_{0.1}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料。

[0076] 实施例7

[0077] 实施例7提供了一种03型层状钠离子电池,其制备方法与实施例1的区别在于:

[0078] 步骤S11步骤制备得到的正极材料为 $\text{NaTb}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 。

[0079] 实施例8

[0080] 实施例8提供了一种03型层状钠离子电池,其制备方法与实施例2的区别在于:

[0081] 步骤S11步骤制备得到的正极材料为 $\text{NaTb}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 。

[0082] 实施例9

[0083] 实施例9提供了一种03型层状钠离子电池,其制备方法与实施例2的区别在于:

[0084] 步骤S11步骤制备得到的正极材料为 $\text{NaSm}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 。

[0085] 对比例1

[0086] 对比例1提供了一种O3型层状钠离子电池,其制备方法与实施例1的区别在于:

[0087] 步骤S11步骤制备得到的正极材料为 $\text{NaNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 。

[0088] 对比例2

[0089] 对比例2提供了一种O3型层状钠离子电池,其制备方法与实施例2的区别在于:

[0090] 步骤S11步骤制备得到的正极材料为 $\text{NaNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 。

[0091] 实验例1

[0092] 将实施例1-9以及对比例1-2提供的O3型层状钠离子电池在1C的电流密度下进行放电比容量测试,测试条件为先充后放,恒流充电,电流为1C对应计算电流。(例如,设计容量为1Ah,1C电流密度为1mA/g,结合电芯质量及正极片负载量计算电流并输入系统,电压区间为2-4V。)测试结果如图表1、图4所示。其中,图4为实施例1的结果图,表1中方法1指的是实施例1的制备方法,方法2指的是实施例2的制备方法。

[0093] 表1. 放电比容量测试结果

项目	分子式/合成方法	电流密度 1C, 放电比容量 (mA h/g)
实施例 1	$\text{NaTb}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ /方法 1	122.6
实施例 2	$\text{NaTb}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ /方法 2	117.4
实施例 3	$\text{NaSm}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ /方法 1	110.5
实施例 4	$\text{NaCe}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ /方法 1	109.8
[0094] 实施例 5	$\text{NaCe}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ /方法 1	112.5
实施例 6	$\text{NaSm}_{0.1}\text{Mo}_{0.1}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ /方法 1	113.4
实施例 7	$\text{NaTb}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ /方法 1	118.4
实施例 8	$\text{NaTb}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ /方法 2	115.6
实施例 9	$\text{NaSm}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ /方法 2	103.2
对比例 1	$\text{NaNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ /方法 1	95.2
对比例 2	$\text{NaNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ /方法 2	99.5

[0095] 根据表1中实施例1-9与对比例1-2的对比,以及图1和图2的数据可知,本发明的实施例通过掺杂具有f电子轨道的金属元素能制备得到呈球团状的正极材料,能有效地提高电池的放电比容量。根据实施例1、3-6与实施例2、8-9的数据对比可知,采用实施例1所提供的正极材料的制备方法能更好的提高电池的放电比容量,保证电池的电化学性能,采用实施例2提供的正极材料的制备方法也能一定程度改善电池的电化学性能,但改善力度小于实施例1所采用的方法。根据实施例1、2-6与实施例7的数据可知,当 $0.2 \leq x \leq 0.4$ ,  $0.2 \leq y \leq 0.4$ ,  $0.2 \leq z \leq 0.4$ 均控制在对应范围内时能更好的提高电池的放电比容量,保证电池的电化学性能。

[0096] 实验例2

[0097] 将实施例1-9以及对比例1-2提供的O3型层状钠离子电池进行库伦效率测试,测试条件为先充后放,恒流充电,电流为1C对应计算电流。(例如,设计容量为1Ah,1C电流密度为1mA/g,结合电芯质量及正极片负载量计算电流并输入系统,电压区间为2-4V。),测试结果如表2所示。表2中方法1指的是实施例1的制备方法,方法2指的是实施例2的制备方法。

[0098] 表2. 首次库伦效率测试结果

项目	分子式/合成方法	首次库伦效率 %
实施例 1	$\text{NaTb}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ /方法 1	88.2
实施例 2	$\text{NaTb}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ /方法 2	87.8
实施例 3	$\text{NaSm}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ /方法 1	80.57
实施例 4	$\text{NaCe}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ /方法 1	85.6
[0099] 实施例 5	$\text{NaCe}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ /方法 1	86.7
实施例 6	$\text{NaSm}_{0.1}\text{Mo}_{0.1}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ /方法 1	87.9
实施例 7	$\text{NaTb}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ /方法 1	85.2
实施例 8	$\text{NaTb}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ /方法 2	86.5
实施例 9	$\text{NaSm}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ /方法 2	85.7
对比例 1	$\text{NaNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ /方法 1	75.6
对比例 2	$\text{NaNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ /方法 2	79.56

[0100] 根据表2的数据可知,本发明的实施例通过掺杂具有f电子轨道的金属元素能制备得到呈球团状的正极材料,能有效地提高电池的首次库伦效率。根据实施例1、3-6与实施例2、8-9的数据对比可知,采用实施例1所提供的正极材料的制备方法能更好的提高电池的首次库伦效率,保证电池的电化学性能,采用实施例2提供的正极材料的制备方法也能一定程度改善电池的电化学性能,但改善力度小于实施例1所采用的方法。根据实施例1、2-6与实施例7的数据可知,当 $0.2 \leq x \leq 0.4$ ,  $0.2 \leq y \leq 0.4$ ,  $0.2 \leq z \leq 0.4$ 均控制在对应范围内时能更好的提高电池的首次库伦效率,保证电池的电化学性能。

[0101] 实验例3

[0102] 将实施例1-9以及对比例1-2提供的O3型层状钠离子电池分别在0.5/2/5C的电流密度下进行倍率性能测试,测试条件为先充后放,恒流充电,电流为1C对应计算电流。(例如,设计容量为1Ah,1C电流密度为1mA/g,结合电芯质量及正极片负载量计算电流并输入系统,电压区间为2-4V。),测试结果如表3所示。表3中方法1指的是实施例1的制备方法,方法2指的是实施例2的制备方法。

[0103] 表3. 倍率性能测试结果

项目	分子式/合成方法	倍率性能 0.5/2/5C (mA h/g)
实施例 1	NaTb <sub>0.2</sub> Ni <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub> /方法 1	128.5/120.4/115.8
实施例 2	NaTb <sub>0.2</sub> Ni <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub> /方法 2	118.3/115.3/110.56
实施例 3	NaSm <sub>0.2</sub> Ni <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub> /方法 1	115.6/103.4/96.5
实施例 4	NaCe <sub>0.1</sub> Sm <sub>0.1</sub> Ni <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub> /方法 1	116.7/109.8/100.4
实施例 5	NaCe <sub>0.1</sub> Yb <sub>0.1</sub> Ni <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub> /方法 1	120.4/118.9/112.1
实施例 6	NaSm <sub>0.1</sub> Mo <sub>0.1</sub> Ni <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub> /方法 1	119.5/110.2/106.5
实施例 7	NaTb <sub>0.1</sub> Ni <sub>0.1</sub> Fe <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> /方法 1	120.5/113.1/104.6
实施例 8	NaTb <sub>0.1</sub> Ni <sub>0.1</sub> Fe <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> /方法 2	110.8/105.6/93.1
实施例 9	NaSm <sub>0.2</sub> Ni <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub> /方法 2	115.4/108.1/97.2
对比例 1	NaNi <sub>0.4</sub> Fe <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub> /方法 1	100.2/92.8/83.4
对比例 2	NaNi <sub>0.4</sub> Fe <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub> /方法 2	104.6/93.8/85.6

[0105] 根据表3的数据可知,本发明的实施例通过掺杂具有f电子轨道的金属元素能制备得到呈球团状的正极材料,能有效地提高电池的倍率性能。根据实施例1、3-6与实施例2、8-9的数据对比可知,采用实施例1所提供的正极材料的制备方法能更好的提高电池的倍率性能,保证电池的电化学性能,采用实施例2提供的正极材料的制备方法也能一定程度改善电池的倍率性能,但改善力度小于实施例1所采用的方法。根据实施例1、2-6与实施例7的数据可知,当 $0.2 \leq x \leq 0.4$ ,  $0.2 \leq y \leq 0.4$ ,  $0.2 \leq z \leq 0.4$ 均控制在对应范围内时能更好的提高电池的倍率性能,保证电池的倍率性能,保证电池的倍率性能。

[0106] 实验例4

[0107] 将实施例1-9以及对比例1-2提供的O3型层状钠离子电池分别在0.5/2/5C的电流密度下进行空气稳定性测试,测试条件为在空气中暴露30天后对比容量进行测试,测试结果如表4所示。表4中方法1指的是实施例1的制备方法,方法2指的是实施例2的制备方法。

[0108] 表4. 空气稳定性测试结果

项目	分子式/合成方法	空气稳定性 (暴露 30 天比容量) (mA h/g)
实施例 1	NaTb <sub>0.2</sub> Ni <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub> /方法 1	118.2
实施例 2	NaTb <sub>0.2</sub> Ni <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub> /方法 2	110.4
实施例 3	NaSm <sub>0.2</sub> Ni <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub> /方法 1	105.2
实施例 4	NaCe <sub>0.1</sub> Sm <sub>0.1</sub> Ni <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub> /方法 1	103.7
实施例 5	NaCe <sub>0.1</sub> Yb <sub>0.1</sub> Ni <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub> /方法 1	104.8
实施例 6	NaSm <sub>0.1</sub> Mo <sub>0.1</sub> Ni <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub> /方法 1	102.1
实施例 7	NaTb <sub>0.1</sub> Ni <sub>0.1</sub> Fe <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> /方法 1	100.4
实施例 8	NaTb <sub>0.1</sub> Ni <sub>0.1</sub> Fe <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> /方法 2	102.5
实施例 9	NaSm <sub>0.2</sub> Ni <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub> /方法 2	102.8
对比例 1	NaNi <sub>0.4</sub> Fe <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub> /方法 1	83.2
对比例 2	NaNi <sub>0.4</sub> Fe <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub> /方法 2	77.9

[0110] 根据表4的数据可知,本发明的实施例通过掺杂具有f电子轨道的金属元素能制备

得到呈球团状的正极材料,能有效地提高电池的空气稳定性。根据实施例1、3-6与实施例2、8-9的数据对比可知,采用实施例1所提供的正极材料的制备方法能更好的提高电池的空气稳定性,保证电池的电化学性能,采用实施例2提供的正极材料的制备方法也能一定程度改善电池的空气稳定性,但改善力度小于实施例1所采用的方法。根据实施例1、2-6与实施例7的数据可知,当 $0.2 \leq x \leq 0.4$ , $0.2 \leq y \leq 0.4$ , $0.2 \leq z \leq 0.4$ 均控制在对应范围内时能更好的提高电池的空气稳定性,保证电池的电化学性能。

[0111] 根据上述表1-表4的数据可知,本发明的实施例提供的正极材料中的Ni、Fe以及Mn元素均为含有d电子轨道的元素,其通过M元素的掺杂,一方面使得M元素中的f电子轨道能与Ni、Fe以及Mn元素中的d电子轨道发生相互纠缠并协同改善正极材料的性能,以提高材料的结构和空气稳定性;另一方面还能便于材料中各元素相互作用,以使离子能运动离开原有的位置以产生空位,空位的产生能增大钠离子的离子扩散通道,以改善材料的倍率性能,保证电池的电化学性能。另外,还能激发材料在充放电过程中阴离子中氧原子的氧化还原反应,有效提高材料的能量密度和功率密度。

[0112] 综上所述,本发明的实施例提供了一种电化学性能优异且性能稳定的正极材料及其制备方法和正极极片,其能有效地提高O3型层状钠离子电池的电化学性能。本发明的实施例还提供一种O3型层状钠离子电池,其包括上述的正极材料。因此,其也具有电化学性能较高的优点。

[0113] 以上仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。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。

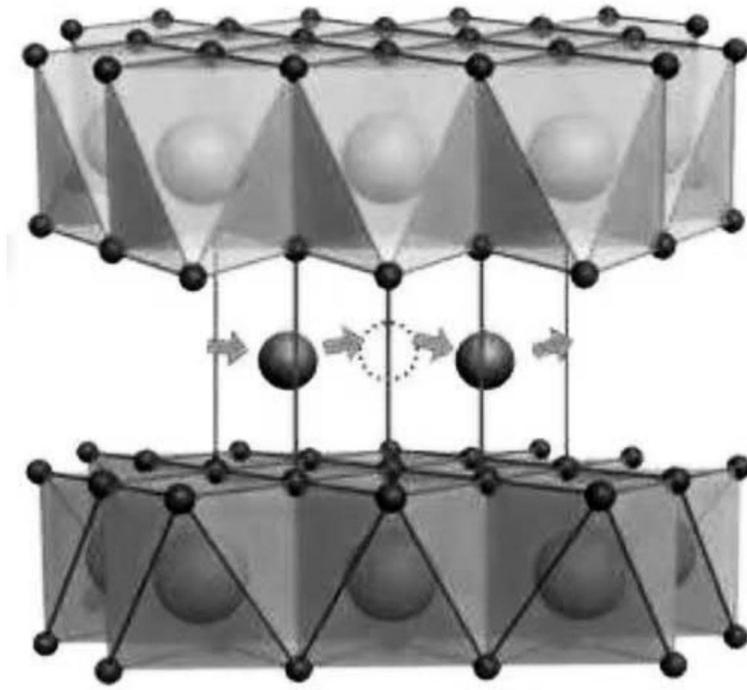


图1

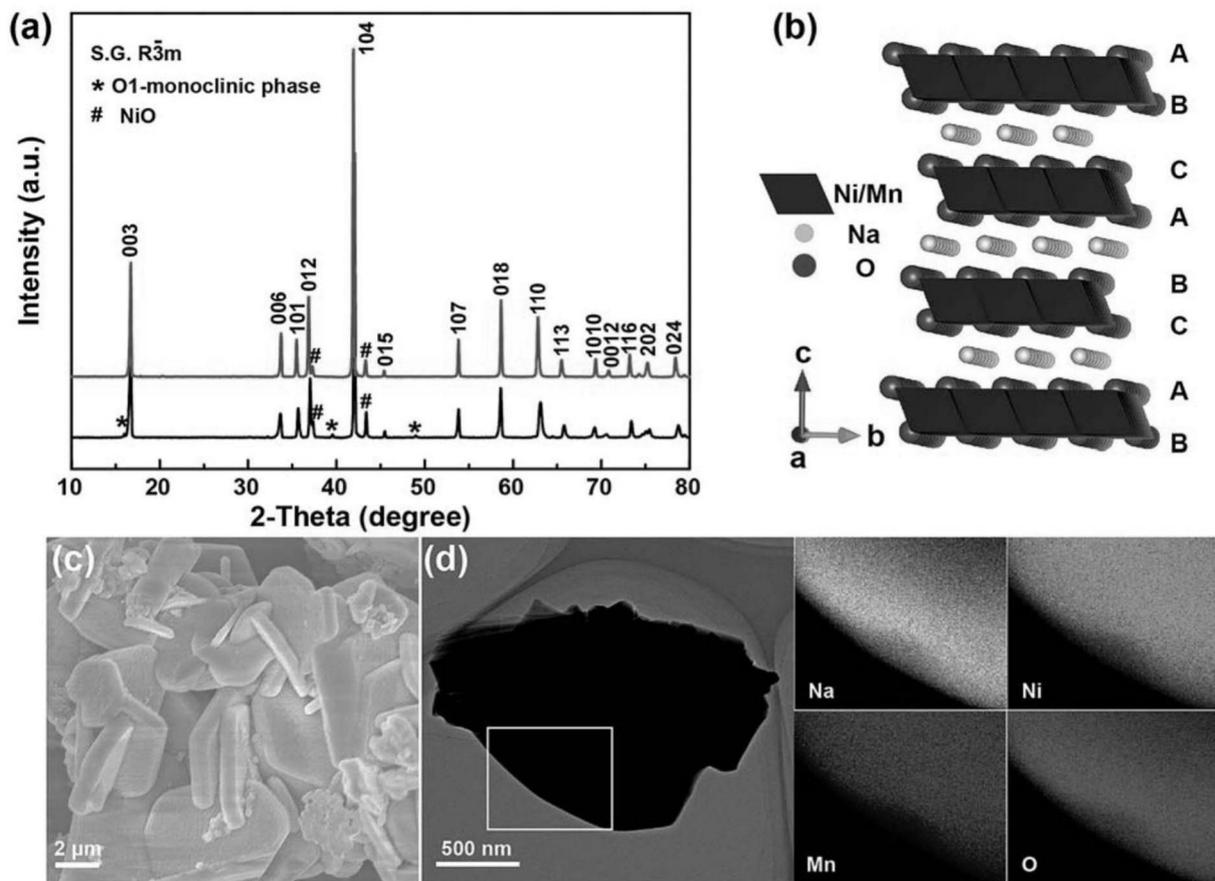


图2

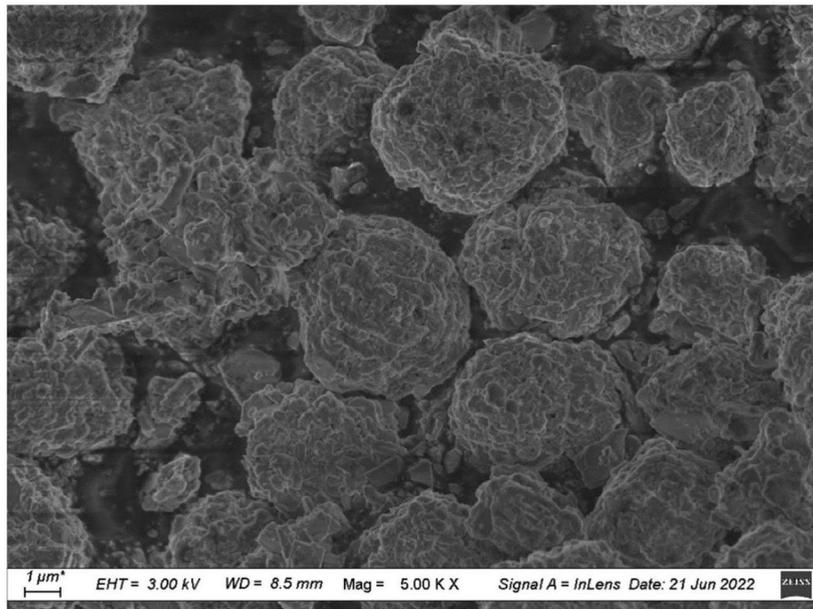


图3

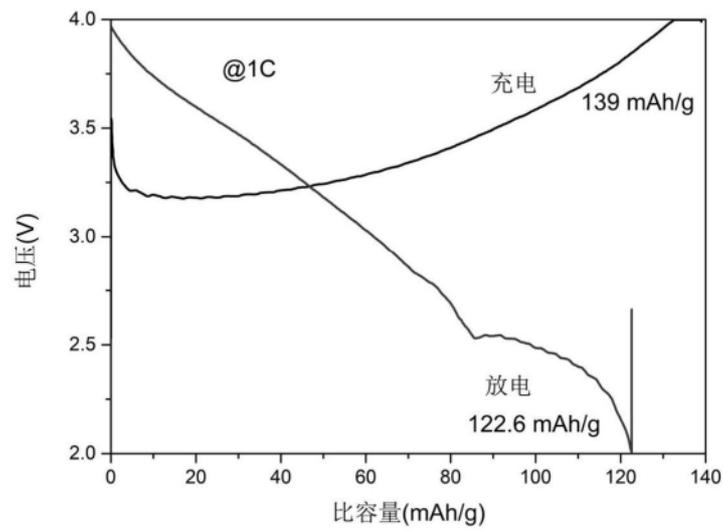


图4