



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115304031 A

(43) 申请公布日 2022. 11. 08

(21) 申请号 202211230912.9

H01M 4/485 (2010.01)

(22) 申请日 2022.10.10

H01M 10/054 (2010.01)

(71) 申请人 星恒电源股份有限公司

地址 215000 江苏省苏州市高新区苏州科  
技城金沙江路181号

申请人 四川星恒青源新材料科技有限公司

(72) 发明人 王正伟 王永琛 李娜 朱华君  
陈梦婷

(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 蒋志行

(51) Int. Cl.

C01B 13/14 (2006.01)

C01G 49/00 (2006.01)

C01G 53/00 (2006.01)

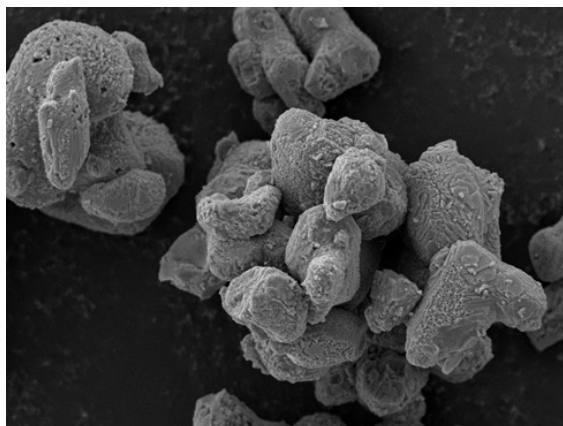
权利要求书1页 说明书7页 附图3页

(54) 发明名称

正极材料及其制备方法和钠离子电池

(57) 摘要

本申请公开了一种正极材料及其制备方法和钠离子电池,涉及电池技术领域。本申请提供的正极材料的制备方法包括获取固相的第一混合物,第一混合物包括钠源和Me源;将第一混合物与溶剂混合,以得到第二混合物;对第二混合物进行固相烧结,以得到正极材料。本申请提供的正极材料的制备方法,能够以较低的成本,合成出适用于钠离子电池的、具有较高振实密度的、表面致密的、比表面小的正极材料。本申请提供的正极材料由上述的制备方法制得。本申请提供的钠离子电池包括上述制备方法制得的正极材料。



1. 一种正极材料的制备方法,其特征在于,包括:  
获取固相的第一混合物,所述第一混合物包括钠源和Me源,所述Me为锰、铁、铜、镍、锌、钴、镁、铝、铬、钛、锂、锆、镧、碲、锶、钙、硼、钒、钇、锡、钼、硅、钕、铌、锑、钨、铈中的一种或多种;  
将所述第一混合物与溶剂混合,以得到第二混合物;  
对所述第二混合物进行固相烧结,以得到所述正极材料。
2. 根据权利要求1所述的正极材料的制备方法,其特征在于,所述第一混合物与所述溶剂混合后进行固相或半固相砂磨或球磨。
3. 根据权利要求1所述的正极材料的制备方法,其特征在于,对所述第二混合物进行固相烧结的烧结温度为700~1400℃。
4. 根据权利要求1所述的正极材料的制备方法,其特征在于,所述钠源为硫酸钠、碳酸钠、碳酸氢钠、亚硫酸钠、硝酸钠、磷酸钠、醋酸钠、草酸钠、柠檬酸钠、氯化钠、羧甲基纤维素钠、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠中的一种或多种。
5. 根据权利要求1所述的正极材料的制备方法,其特征在于,所述Me源为含有Me的硫酸盐、亚硫酸盐、碳酸盐、碳酸氢盐、硝酸盐、磷酸盐、醋酸盐、草酸盐、柠檬酸盐中的一种或多种。
6. 根据权利要求1所述的正极材料的制备方法,其特征在于,所述第一混合物还包括A源,所述A为氟、硫、氯、氮、硒、溴、碲、碘中的一种或多种。
7. 根据权利要求6所述的正极材料的制备方法,其特征在于,所述A源为 $\text{Na}_x\text{A}$ 和/或 $\text{Me}_y\text{A}$ 。
8. 根据权利要求1所述的正极材料的制备方法,其特征在于,所述溶剂为有机溶剂、水中的一种或两种以上的混合物。
9. 根据权利要求1所述的正极材料的制备方法,其特征在于,所述第二混合物还包含碳源。
10. 根据权利要求9所述的正极材料的制备方法,其特征在于,所述碳源为蔗糖、葡萄糖、果糖、柠檬酸、草酸、尿素、酚醛树脂、聚乙烯醇、聚乙二醇、聚苯胺、环糊精、淀粉、炭黑、乙炔黑、石墨、石墨烯、导电碳管、硬脂酸中的一种或多种。
11. 一种正极材料,其特征在于,由权利要求1-10中任一项所述的制备方法制得。
12. 一种钠离子电池,其特征在于,包括权利要求11所述的正极材料。

## 正极材料及其制备方法和钠离子电池

### 技术领域

[0001] 本申请涉及电池技术领域,具体而言,涉及正极材料及其制备方法和钠离子电池。

### 背景技术

[0002] 目前合成钠离子电池正极材料的方法主要有三种,一种为纯固相法,第二种为共沉淀-高温固相法,第三种为溶胶-凝胶法。工业量产钠离子电池正极材料时,后两种方法由于涉及废液的排放,所以环保压力很大,对反应管道腔体的防腐蚀要求较高,工艺复杂度,人员防护,所以成本高,所以最常用的是第一种纯固相法反应。事实上,自然界中金属一般以硫酸盐形式存在。工业级的金属氧化物一般由金属盐分解而来,如 $4\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Mn}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O} \uparrow$ 。所以纯固相法合成钠离子电池正极材料,其实是将废气废水转移给了合成金属氧化物的厂家,成本仍然较高。同时,材料的振实密度还有可提升空间。

### 发明内容

[0003] 本申请的目的在于提供正极材料及其制备方法和钠离子电池,通过该制备方法能够制备得到低成本、振实密度高的层状结构钠离子电池正极材料。

[0004] 本申请是这样实现的:

第一方面,本申请提供一种正极材料的制备方法,包括:

获取固相的第一混合物,第一混合物包括钠源和Me源,Me为锰、铁、铜、镍、锌、钴、镁、铝、铬、钛、锂、锆、镧、碲、锶、钙、硼、钒、钇、锡、钼、硅、钨、铋、铟、铪、铌、钽、钨、铈中的一种或多种;

将第一混合物与溶剂混合,以得到第二混合物;

对第二混合物进行固相烧结,以得到正极材料。

[0005] 在可选的实施方式中,第一混合物与溶剂混合后进行固相或半固相砂磨或球磨。

[0006] 在可选的实施方式中,对第二混合物进行固相烧结的烧结温度为700~1400℃。

[0007] 在可选的实施方式中,钠源为硫酸钠、碳酸钠、碳酸氢钠、亚硫酸钠、硝酸钠、磷酸钠、醋酸钠、草酸钠、柠檬酸钠、氯化钠、羧甲基纤维素钠、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠中的一种或多种。

[0008] 在可选的实施方式中,Me源为含有Me的硫酸盐、亚硫酸盐、碳酸盐、碳酸氢盐、硝酸盐、磷酸盐、醋酸盐、草酸盐、柠檬酸盐中的一种或多种。

[0009] 在可选的实施方式中,所述第一混合物还包括A源,A为氟、硫、氯、氮、硒、溴、碲、碘中的一种或多种。

[0010] 在可选的实施方式中,A源为 $\text{Na}_x\text{A}$ 和/或 $\text{Me}_y\text{A}$ 。

[0011] 在可选的实施方式中,溶剂为有机溶剂、水中的一种或两种以上的混合物。

[0012] 在可选的实施方式中,第二混合物还包含碳源。

[0013] 在可选的实施方式中,碳源为蔗糖、葡萄糖、果糖、柠檬酸、草酸、尿素、酚醛树脂、聚乙烯醇、聚乙二醇、聚苯胺、环糊精、淀粉、炭黑、乙炔黑、石墨、石墨烯、导电碳管、硬脂酸中的一种或多种。

[0014] 第二方面,本申请提供一种正极材料,由前述实施方式中任一项的制备方法制得。

[0015] 第三方面,本申请提供一种钠离子电池,包括前述实施方式的正极材料。

[0016] 本申请具有以下有益效果:

本申请实施例提供的正极材料的制备方法可制备层状结构的钠离子电池正极材料。该正极材料的制备方法包括获取固相的第一混合物,所述第一混合物包括钠源和Me源;将所述第一混合物与溶剂混合并进行砂磨,以得到第二混合物;对所述第二混合物进行固相烧结,以得到正极材料。本申请实施例提供的正极材料的制备方法,能够以较低的成本,合成出适用于钠离子电池的、具有较高振实密度的、表面致密的、比表面小的正极材料。

[0017] 本申请实施例提供的正极材料由上述的制备方法制得。本申请实施例提供的钠离子电池包括上述制备方法制得的正极材料。

### 附图说明

[0018] 为了更清楚地说明本申请实施例的技术方案,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申请的某些实施例,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。

[0019] 图1是本申请实施例1中正极材料的XRD图;

图2是本申请实施例1中正极材料的SEM图;

图3是本申请实施例1中正极材料的扣电化成曲线图;

图4是本申请实施例2中正极材料的XRD图;

图5是本申请实施例2中正极材料的SEM图。

### 具体实施方式

[0020] 目前正在研究发展中的钠离子电池正极材料主要包括过渡金属氧化物材料、聚阴离子类材料、普鲁士蓝类材料等。层状结构过渡金属氧化物具有合适的离子通道,适合钠离子在其中扩散,电化学极化小、循环稳定性好等优点,且多以铁、锰、铜元素为主构筑电极活性材料,具有廉价、绿色、资源丰富等优点,是非常具有发展潜力正极材料。层状氧化物结构有良好的离子通道,循环性能有短板,平均成熟度相对高。过渡金属氧化物 $\text{Na}_x\text{MeO}_2$  (Me 代表过渡金属) 是一种嵌入或插层型化合物。在理论上具有较高的放电比容量,但循环性能较差。但通过引入活性或惰性元素进行掺杂或取代,可以改善该缺点。层状氧化物主要分为O2、O3、P2 和 P3 型,其中“O”或“P”表示 $\text{Na}^+$ 在八面体或棱镜中的位置,数字表示不同氧化层的重复排列单元,目前过渡金属氧化物体系是成熟度相对高的路线。聚阴离子型材料具有开放的框架使其具有开阔的钠离子扩散通道和较高的工作电压。同时较强的共价键使得材料的热稳定性较好,以及在高电压时的抗氧化性。目前研究比较多的聚阴离子型材料主要有磷酸盐、氟磷酸盐和硫酸盐。聚阴离子型电极材料通常可以看作,一类含有一系列四面体阴离子结构单元及其衍生物的化合物,结构的稳定性以及多样性是它的一大优势,但是较低的本征电子电导率限制了这类材料的实际应用。普鲁士类材料具有较好的电化学性能,成本优势明确,通过表面改性处理之后,增加了循环寿命、活性材料的利用率,增强了电池的热稳定性和可逆比容量。晶体结构为面心立方,过渡金属离子与 $\text{CN}^-$ 形成六配位,碱金

属离子处于三维通道结构和配位孔隙中。这种大的三维多通道结构可实现碱金属离子的嵌脱；不同的过渡金属离子，会使材料结构体系发生改变，储钠性能也就有所不同。制备过程中存在配位水含量难以控制等问题，结合水会阻碍 $\text{Na}^+$ 的迁移，空位还会引起晶格扭曲，甚至造成 $\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Fe}$ 桥键的塌陷，从而降低材料的比容量和库仑效率，最终导致钠离子电池性能的退化。

[0021] 目前合成层状钠离子电池材料的方法主要有三种，一种为纯固相法，如将 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 按一定比例混合均匀，放置于 $850^\circ\text{C}$ 下烧结15h，得到 $\text{Na}_{0.9}\text{Cu}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Ti}_{1/4}\text{O}_2$ ；第二种为共沉淀-高温固相法，比如向含有各盐的溶液中加入氨水进行共沉淀反应，然后洗涤干燥得到氢氧化物前驱体，然后与钠盐固相煅烧形成层状氧化物材料；第三种为溶胶-凝胶法，比如将含有各盐的溶液蒸干形成干凝胶，随后研磨成粉，然后固相煅烧形成层状氧化物材料。工业量产层状钠离子电池材料时，审视这三种方法，后两种由于涉及废液的排放，所以环保压力很大，对反应管道腔体的防腐蚀要求较高，工艺复杂度，人员防护，所以成本高，所以最常用的是第一种纯固相法反应。另外，液相法成本高同时合成的材料蓬松，振实密度和压实密度低。

[0022] 事实上，自然界中金属一般以硫酸盐形式存在。工业级的金属氧化物一般由金属盐分解而来，如 $4\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Mn}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}\uparrow$ 。所以纯固相法合成钠离子电池正极材料，其实是将废气废水转移给了合成金属氧化物的厂家，成本仍然较高。同时，材料的振实密度还有可提升空间。

[0023] 鉴于此，本申请实施例通过一种正极材料的制备方法，能够低成本地制得振实密度高的层状钠离子电池正极材料。此外，本申请实施例还提供由上述制备方法制得的正极材料以及包括该正极材料的钠离子电池。

[0024] 为使本申请实施例的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将对本申请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。

[0025] 以下结合实施例对本申请的特征和性能作进一步的详细描述。

[0026] 本申请实施例提供的正极材料的制备方法包括：

步骤S1，获取固相的第一混合物，第一混合物包括钠源和Me源，Me为锰、铁、铜、镍、锌、钴、镁、铝、铬、钛、锂、锆、镧、铈、铟、钙、硼、钒、钇、锡、钼、硅、钨、铌、锑、钨、铈中的一种或多种。

[0027] 在本申请实施例中，钠源可选为硫酸钠、碳酸钠、碳酸氢钠、亚硫酸钠、硝酸钠、磷酸钠、醋酸钠、草酸钠、柠檬酸钠、氯化钠、羧甲基纤维素钠、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠中的一种或多种。

[0028] 可选的，Me源为含有Me的硫酸盐、亚硫酸盐、碳酸盐、碳酸氢盐、硝酸盐、磷酸盐、醋酸盐、草酸盐、柠檬酸盐中的一种或多种。Me源选用副族过渡金属，不同的副族过渡金属具有相似的特性，可以优先选用价格低廉的金属。

[0029] 在可选的实施例中，第一混合物还可以包括A源，A为氟、硫、氯、氮、硒、溴、碲、碘中的一种或多种。可选的，A源为 $\text{Na}_x\text{A}$ 和/或 $\text{Me}_y\text{A}$ ，x、y的值根据A、Me所选取的具体元素来确定。

[0030] 步骤S2，将第一混合物与溶剂混合并进行砂磨或球磨，以得到第二混合物。

[0031] 在可选的实施方式中,溶剂为有机溶剂、水中的一种或两种以上的混合物。第一混合物与溶剂混合后进行固相或半固相砂磨。

[0032] 步骤S3,对第二混合物进行固相烧结,以得到正极材料。

[0033] 在本申请实施例中,对第二混合物进行固相烧结的烧结温度可选为700~1200℃,比如700℃、750℃、800℃、850℃、900℃、950℃、1000℃、1050℃、1100℃、1150℃、1200℃、1400℃,或者任一两点值之间的温度值。固相烧结得到的正极材料包含化合物 $\text{Na}_m\text{MeO}_{2-n}\text{A}_n$ ,其中 $0 < m \leq 1$ ,  $0 \leq n < 0.1$ ,在第一混合物中没有加入A源的情况下, $n$ 为0,即该化合物为 $\text{Na}_m\text{MeO}_2$ 。

[0034] 应当理解,当化学式中Me为两种以上的元素时,这两种以上的元素在该化学式中原子数之和为1。正极材料除了包含化合物 $\text{Na}_m\text{MeO}_{2-n}\text{A}_n$ 这一组分(主要成分),还可以包含其他组分。比如第二混合物还可以包含碳源,使得固相烧结得到的正极材料为 $\text{Na}_m\text{MeO}_{2-n}\text{A}_n/\text{C}$ 。加入碳能够提高正极材料的导电性。

[0035] 可选的,可以在获取第一混合物时,将碳源与钠源、Me源和A源共同混合得到含有碳源的第一混合物,那么后续得到的第二混合物中也含有碳源;也可以在获取第二混合物时,将第一混合物、碳源与溶剂共同混合并进行砂磨,得到含有碳源的第二混合物。

[0036] 在本申请实施例中,碳源可选为蔗糖、葡萄糖、果糖、柠檬酸、草酸、尿素、酚醛树脂、聚乙烯醇、聚乙二醇、聚苯胺、环糊精、淀粉、炭黑、乙炔黑、石墨、石墨烯、导电碳管、硬脂酸中的一种或多种。

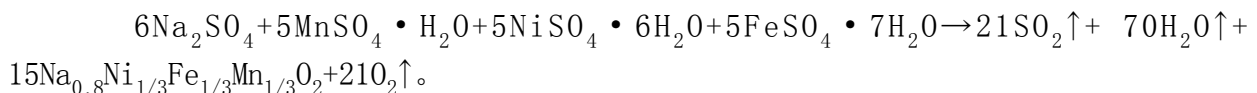
[0037] 本申请实施例提供的钠离子电池包含上述制备方法制得的正极材料。

[0038] 与现有技术中的正极材料相比,本申请实施例的制备方法制得的正极材料具有合成成本低,振实密度高,表面致密、比表面小的特点。

[0039] 以下结合具体实施例对本申请的特征和性能作进一步的详细描述,并结合对比例对本申请实施例的效果进行论述。

[0040] 实施例1

采用 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 作为钠源,Me源选择锰源、镍源、铁源。具体的,选择 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作为锰源,选择 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为镍源,选择 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 作为铁源,随后进行固相混料,得到第一混合物。随后搭配酒精进行半固相砂磨,氮气作为反应气体,磨砂后得到第二混合物。将混合物升温至1200℃进行高温固相烧结,得到正极材料 $\text{Na}_{0.8}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 。化学反应方程式为:



[0041] 图1是本申请实施例1中正极材料的XRD(X射线衍射)图,从图1中黑色粗线可以看到,含有钠离子电池O3相层状氧化物特征峰~16.5°的(003)和~41°的(104)衍射峰。

[0042] 图2是本申请实施例1中正极材料的SEM(扫描电镜)图,可以看到该物质为一种均一的物质,形貌较好。测试材料的粒径和振实密度,D50(累计粒度分布百分数达到50%时对应的粒径)为12 $\mu\text{m}$ ,振实密度高达2.45g/cm<sup>3</sup>,比表面积为0.28m<sup>2</sup>/g。

[0043] 图3是本申请实施例1中 $\text{Na}_{0.8}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的扣电化成曲线,从图3中可看出,首充128mAh/g,首放117mAh/g,首效91.41%。

[0044] 以 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的均价为6800元/吨, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的均价为42300元/吨, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

的均价为380元/吨,硫酸钠 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 的均价为620元/吨,按照化学反应方程式 $6\text{Na}_2\text{SO}_4+5\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}+5\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}+5\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}\rightarrow 21\text{SO}_2\uparrow+70\text{H}_2\text{O}\uparrow+15\text{Na}_{0.8}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2+21\text{O}_2\uparrow$ 核算成本,实施例的正极材料 $\text{Na}_{0.8}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的材料成本为38895.3元/吨。

#### [0045] 对比例1

采用二氧化锰作为锰源,氧化铁作为铁源,氧化镍作为镍源,硫酸钠作为钠源,随后进行固相混料;将混合均匀的料升温至1100℃进行高温固相烧结,获得层状钠离子电池正极材料 $\text{Na}_{0.8}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 。化学反应方程式为:



[0046] 测试该传统方法制备的 $\text{Na}_{0.8}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料的粒径、比表面积、振实密度,结果显示,材料的D50为10 $\mu\text{m}$ ,比表面积0.32 $\text{m}^2/\text{g}$ ,振实密度为2.2 $\text{g}/\text{cm}^3$ 。使用该正极材料组装扣电进行0.1C化成,首充125mAh/g,首放113mAh/g,首效90.40%。

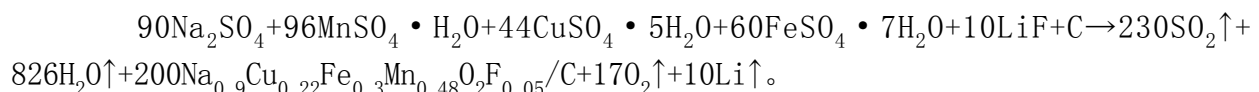
[0047] 制备二氧化锰的工业合成方案为 $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{MnO}_2+\text{SO}_2\uparrow+\text{H}_2\text{O}\uparrow$ 。制备三氧化二铁的工业合成方案为 $2\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{SO}_2\uparrow+\text{SO}_3\uparrow+14\text{H}_2\text{O}\uparrow$ 。制备氧化镍的工业合成方案为 $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{NiO}+\text{SO}_3\uparrow+6\text{H}_2\text{O}\uparrow$ 。以电解二氧化锰的均价为17750元/吨,三氧化二铁的均价为3920元/吨,氧化镍的均价为166500元/吨,硫酸钠的均价为620元/吨,按照化学反应方程式: $20\text{MnO}_2+10\text{Fe}_2\text{O}_3+20\text{NiO}+24\text{Na}_2\text{SO}_4\rightarrow 60\text{Na}_{0.8}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2+24\text{SO}_2\uparrow+90\text{O}_2\uparrow$ 核算成本,对比例1制备 $\text{Na}_{0.8}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的材料成本为45018.7元/吨。

[0048] 相比于对比例1传统方法制备的正极材料 $\text{Na}_{0.8}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ,实施例1制备的正极材料 $\text{Na}_{0.8}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ,粒径略更大,比表面积更小,振实密度更高。更高的压实密度可以使得极片辊压密度做的高,极片薄后使得给定的电池壳内可以容纳更多的极片,最终使得电池具有更高的能量密度。同时低比表面积可以降低粘结剂的含量,使得活性物质的占比更高,进一步提高电池的能量密度;并且低比表面积使得材料与电解液的副反应更少,提高电池的首效。

[0049] 比于对比例1传统方法制备的正极材料 $\text{Na}_{0.8}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ,实施例2制备的 $\text{Na}_{0.8}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料成本具有15%以上的显著优势。

#### [0050] 实施例2

采用 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 作为钠源,Me源选择锰源、铜源、铁源。具体的,选择 $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 作为锰源,选择 $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 作为铜源,选择 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 作为铁源。A源选择氟源,具体的,采用氟化锂作为氟源。蔗糖 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 作为碳源,随后进行固相混料,得到第一混合物。随后搭配NMP(N-甲基吡咯烷酮)进行半固相砂磨,氮气作为反应气体,磨砂后得到第二混合物。将混合物升温至1100℃进行高温固相烧结,得到正极材料 $\text{Na}_{0.9}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.48}\text{O}_2\text{F}_{0.05}/\text{C}$ 。化学反应方程式为:



[0051] 图4是本申请实施例2中正极材料的XRD(X射线衍射)图,从图4中黑色粗线可以看到,含有钠离子电池O3相层状氧化物特征峰~16.5°的(003)和~41°的(104)衍射峰。

[0052] 图5是本申请实施例2中正极材料的SEM(扫描电镜)图,可以看到该物质为一种均一的物质,形貌较好,表面有碳包覆层。测试材料的粒径和振实密度,D50(累计粒度分布百分数达到50%时所对应的粒径)为10 $\mu\text{m}$ ,振实密度高达2.35 $\text{g}/\text{cm}^3$ ,比表面积为0.20 $\text{m}^2/\text{g}$ 。使用

该正极材料组装扣电进行0.1C化成,首充130mAh/g,首放119.6mAh/g,首效92%。

[0053] 以 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的均价为6800元/吨, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的均价为15675元/吨, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的均价为380元/吨,硫酸钠 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 的均价为620元/吨,按照化学反应方程式 $90\text{Na}_2\text{SO}_4 + 96\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 44\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 60\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow 230\text{SO}_2\uparrow + 826\text{H}_2\text{O}\uparrow + 200\text{Na}_{0.9}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.48}\text{O}_2 + 170\text{O}_2\uparrow$ 核算成本(应实施例和对比例都用到NaF,且占比较小,都忽略不计),实施例的正极材料 $\text{Na}_{0.9}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.48}\text{O}_2\text{F}_{0.05}/\text{C}$ 的成本为13708元/吨。

[0054] 对比例2

采用二氧化锰作为锰源,氧化铁作为铁源,氧化铜作为铜源,硫酸钠作为钠源,氟化锂作为氟源,蔗糖作为碳源,随后进行固相混料;将混合均匀的料升温至1100℃进行高温固相烧结,获得层状钠离子电池正极材料 $\text{Na}_{0.9}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.48}\text{O}_2\text{F}_{0.05}/\text{C}$ 。化学反应方程式为:

$$96\text{MnO}_2 + 30\text{Fe}_2\text{O}_3 + 22\text{CuO} + 90\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{LiF} + \text{C} \rightarrow 200\text{Na}_{0.9}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.48}\text{O}_2\text{F}_{0.05}/\text{C} + 90\text{SO}_2\uparrow + 530\text{O}_2\uparrow + 10\text{Li}\uparrow$$

[0055] 测试该传统方法制备的 $\text{Na}_{0.9}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.48}\text{O}_2\text{F}_{0.05}/\text{C}$ 材料的粒径、比表面积、振实密度,结果显示,材料的D50为9 $\mu\text{m}$ ,比表面积0.25 $\text{m}^2/\text{g}$ ,振实密度为2.1 $\text{g}/\text{cm}^3$ 。使用该正极材料组装扣电进行0.1C化成,首充120mAh/g,首放109.2mAh/g,首效91%。

[0056] 相比于对比例2传统方法制备的正极材料 $\text{Na}_{0.9}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.48}\text{O}_2\text{F}_{0.05}/\text{C}$ ,实施例2制备的正极材料 $\text{Na}_{0.9}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.48}\text{O}_2\text{F}_{0.05}/\text{C}$ ,粒径略更大,比表面积更小,振实密度更高。更高的压实密度可以使得极片辊压密度做的高,极片薄后使得给定的电池壳内可以容纳更多的极片,最终使得电池具有更高的能量密度。同时低比表面积可以降低粘结剂的含量,使得活性物质的占比更高,进一步提高电池的能量密度;并且低比表面积使得材料与电解液的副反应更少,提高电池的首效。

[0057] 制备二氧化锰的工业合成方案为 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{SO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}\uparrow$ 。制备三氧化二铁的工业合成方案为 $2\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2\uparrow + \text{SO}_3\uparrow + 14\text{H}_2\text{O}\uparrow$ 。制备氧化铜的工业合成方案为 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO} + \text{SO}_3\uparrow + 5\text{H}_2\text{O}\uparrow$ 。以电解二氧化锰的均价为17750元/吨,三氧化二铁的均价为3920元/吨,氧化铜的均价为91395元/吨,硫酸钠的均价为620元/吨,按照化学反应方程式: $96\text{MnO}_2 + 30\text{Fe}_2\text{O}_3 + 22\text{CuO} + 90\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{NaF} \rightarrow 200\text{Na}_{0.9}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.48}\text{O}_2\text{F}_{0.05} + 90\text{SO}_2\uparrow + 530\text{O}_2\uparrow + 10\text{Na}$ 核算成本(应实施例和对比例都用到NaF,且占比较小,都忽略不计),对比例2制备 $\text{Na}_{0.9}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.48}\text{O}_2\text{F}_{0.05}/\text{C}$ 的成本为15271元/吨。比于对比例2传统方法制备的正极材料 $\text{Na}_{0.9}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.48}\text{O}_2\text{F}_{0.05}$ ,实施例2制备的 $\text{Na}_{0.9}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.48}\text{O}_2\text{F}_{0.05}$ 材料成本具有11%以上的显著优势。

[0058] 综上所述,本申请实施例提供的正极材料的制备方法可制备层状结构的钠离子电池正极材料。该正极材料的制备方法包括获取固相的第一混合物,所述第一混合物包括钠源和Me源;将所述第一混合物与溶剂混合并进行砂磨,以得到第二混合物;对所述第二混合物进行固相烧结,以得到正极材料。本申请实施例提供的正极材料的制备方法,能够以较低的成本,合成出适用于钠离子电池的、具有较高振实密度的、表面致密的、比表面小的正极材料。

[0059] 本申请实施例提供的正极材料由上述的制备方法制得。本申请实施例提供的钠离子电池包括上述制备方法制得的正极材料。



[0060] 以上所述仅为本申请的优选实施例而已,并不用于限制本申请,对于本领域的技术人员来说,本申请可以有各种更改和变化。凡在本申请的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本申请的保护范围之内。

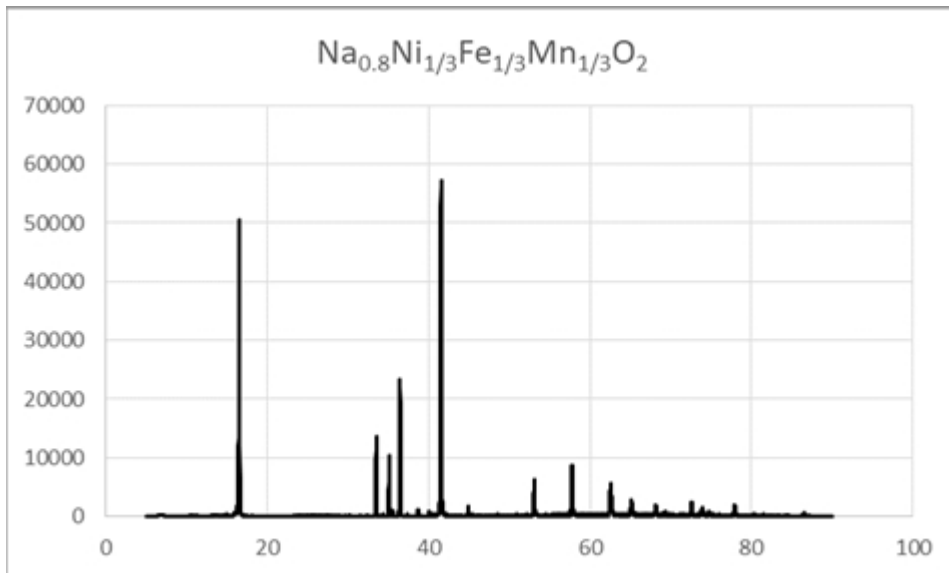


图1

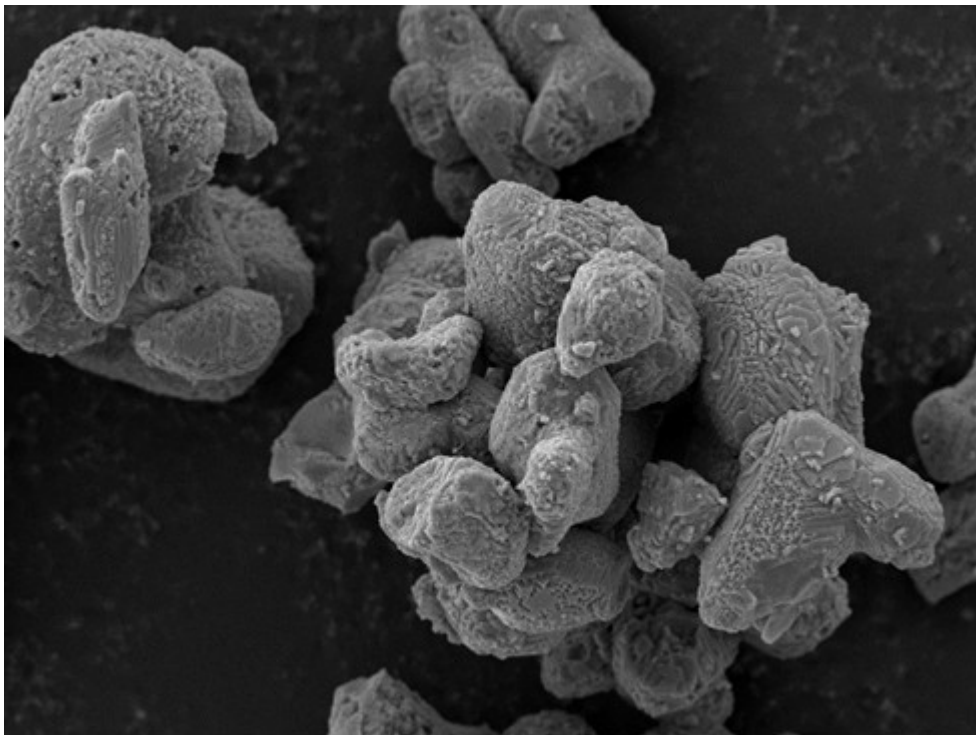


图2

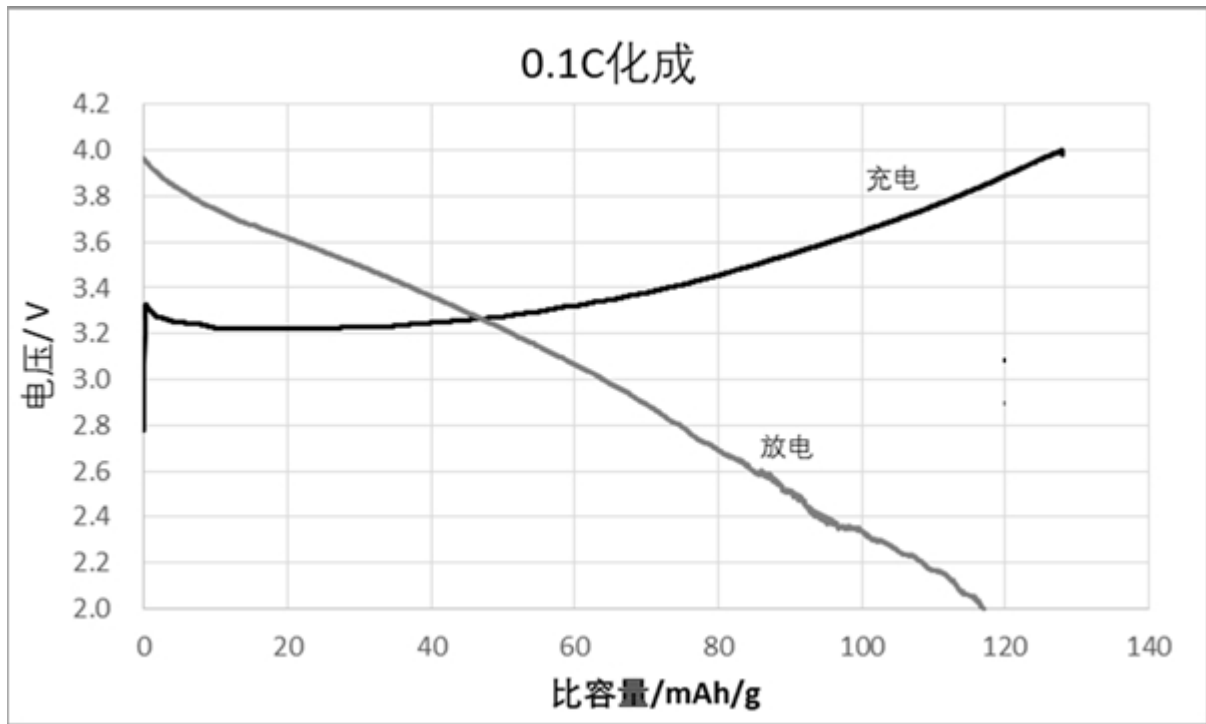


图3

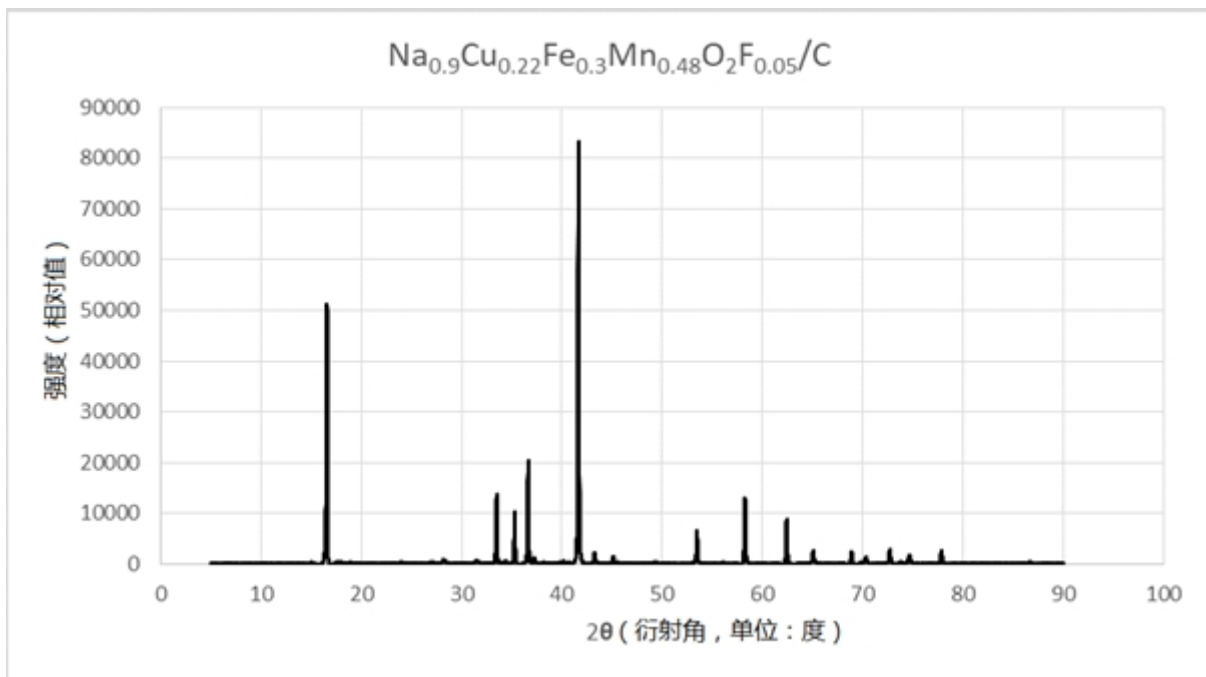


图4

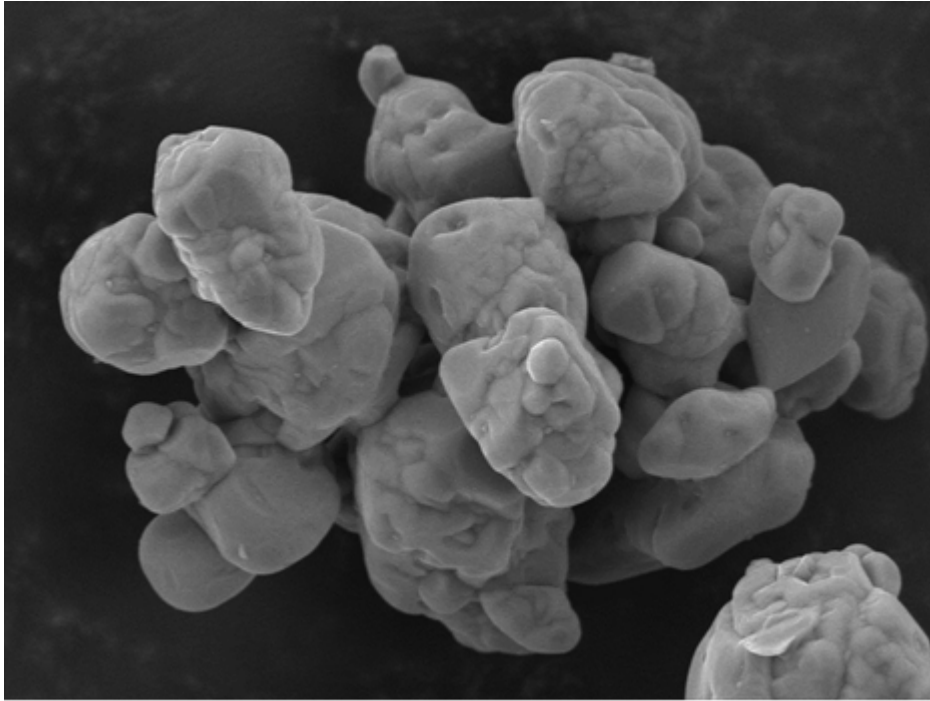


图5