



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114678523 A

(43) 申请公布日 2022.06.28

(21) 申请号 202210596290.5

C01G 53/00 (2006.01)

(22) 申请日 2022.05.30

(71) 申请人 广东青禾能源技术有限公司

地址 528200 广东省佛山市南海区丹灶镇
建沙路东二区1号联东优谷北苑3座
101-16室

(72) 发明人 梅龙伟

(74) 专利代理机构 佛山市明高知识产权代理事

务所(普通合伙) 44701

专利代理师 廖珍珍

(51) Int. Cl.

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/054 (2010.01)

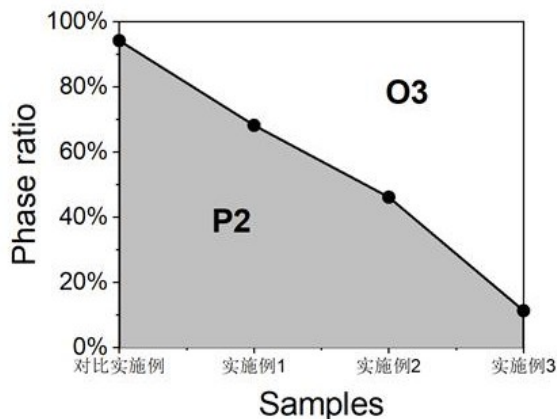
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种新型双相层状钠离子电池正极材料

(57) 摘要

本发明属于电化学技术领域,具体公开了一种新型双相层状钠离子电池正极材料,其通式为 $\text{Na}_x\text{M}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Ti}_z\text{O}_2$,该通式中,M包括铁、锌、镍、镁、锂、钴、铬、钒、钛、铝中的至少一种,且 $0.5 \leq x \leq 1.0, 0 < y \leq 1.0, 0 < z \leq 1.0$ 。通过适量的Ti掺杂促进O3相的产生,并可通过调节Ti的掺杂比例进一步调节P2和O3相的两相比例。在P2/O3双相的协同作用下,高电压4.3V下P2→O2相变能够被有效抑制,并有效缓解体积变化,因此保持了稳定的P2/O3相结构以及确保 Na^+ 嵌入和脱出的稳定性,从而实现更高的循环稳定性。本发明制备的正极材料具有较高的能量密度、倍率性能及较好的循环性能。



1. 一种新型双相层状钠离子电池正极材料,其特征在于:其通式为 $\text{Na}_x\text{M}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Ti}_z\text{O}_2$,该通式中,M包括铁、锌、镍、镁、锂、钴、铬、钒、钛、铝中的至少一种,且 $0.5 \leq x \leq 1.0$, $0 < y \leq 1.0$, $0 < z \leq 1.0$ 。

2. 根据权利要求1所述的一种新型双相层状钠离子电池正极材料,其特征在于,其制备方法如下:将钠源、金属源、锰源和钛源混合均匀,得到混合物,将混合物通过固相烧结法、溶胶凝胶法或水热法,合成得到双相层状正极材料。

3. 根据权利要求2所述的一种新型双相层状钠离子电池正极材料,其特征在于:所述钠源包括氢氧化钠、碳酸钠和乙酸钠中的一种或多种。

4. 根据权利要求2所述的一种新型双相层状钠离子电池正极材料,其特征在于:所述金属源包括三氧化二铁、氧化亚铁、氧化锌、氧化镍、氧化镁、碳酸锂、氧化钴、三氧化二铬、五氧化二钒、二氧化钛和三氧化二铝中的一种或多种。

5. 根据权利要求2所述的一种新型双相层状钠离子电池正极材料,其特征在于:所述锰源包括三氧化二锰、氧化锰、四氧化三锰和碳酸锰中的一种或多种。

6. 根据权利要求2所述的一种新型双相层状钠离子电池正极材料,其特征在于:所述钛源包括二氧化钛或钛酸正丁酯中的一种或两种。

7. 根据权利要求2所述的一种新型双相层状钠离子电池正极材料,其特征在于:该固相烧结法包括将所得混合物在空气气氛下以700-1000℃烧结10-20小时,得到双相层状正极材料。

一种新型双相层状钠离子电池正极材料

技术领域

[0001] 本发明涉及电化学技术领域,特别涉及一种新型双相层状钠离子电池正极材料。

背景技术

[0002] 在过去几十年里,锂离子电池受到能源行业的广泛关注,并大量应用于能源转换和电能储存系统。然而由于锂资源在地壳中的分布不均以及原材料成本上升等问题,一定程度上阻碍了锂离子电池未来进一步的发展及应用。相比之下,钠离子电池由于钠资源丰富、成本低等原因,被认为是最有前景的能部分替代锂离子电池的候选电池之一。而开发高性能的正极材料是实现其大规模应用的必要条件。目前钠离子电池正极材料主要有层状过渡金属氧化物、聚阴离子化合物、普鲁士蓝类似物等不同类型的。其中层状过渡金属氧化物正极材料因具有高理论容量、工作电压合适以及合成工艺简单等优点受到广泛关注。

[0003] 根据钠离子(Na^+)的配位环境和氧离子的堆垛顺序不同,层状过渡金属氧化物的常见相结构可分为P2、P3和O3几种。其中P和O代表钠离子两种不同M06多面体配位环境,其中O代表Na离子位于八面体配位中心,P代表Na离子位于三棱柱配位中心,数字代表氧离子的最少重复单元的堆垛层数。P2型正极材料由于具有较大的Na层间距,从而能够提高Na离子传输速率并保持层状结构完整,从而有更好的循环稳定性和倍率性能。P2型正极材料的缺钠结构以及高电压状态下发生的P2 \rightarrow O2不可逆相变会导致材料容量迅速衰减,因此严重限制了其在钠离子电池中的应用。相较于P2型正极材料,O型材料由于具有更高的初始钠含量,因此更能满足实际应用要求。但由于O型正极材料在充放电过程中复杂的相变行为以及缓慢的Na离子传输动力学,致使其难以应用于快速充放电场合。

[0004] 作为典型的层状过渡金属氧化物钠离子电池正极材料体系,P2型的 $\text{Na}_2/3\text{Ni}_1/3\text{Mn}_2/3\text{O}_3$ 具有较高的平均电压和比容量,但是在充电至高压下时材料不可避免的P2 \rightarrow O2相变和 Na^+ /空位有序排列会导致结构不稳定并阻碍 Na^+ 的扩散。为解决单一结构相所带来的性能局限问题,可采用不同相以及不同晶体结构组成的复合正极材料。目前有相关研究通过掺杂Co或Sn等制备出P2/O3相或P2/O1/O3三相正极材料,但是材料成本、毒性和长期结构稳定性等方面问题仍然有待进一步提升,因此需要进一步研发低成本、高容量和高循环稳定性的多相系统。

发明内容

[0005] 为了克服现有技术存在的缺陷,本发明提供一种新型双相层状钠离子电池正极材料。

[0006] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:一种新型双相层状钠离子电池正极材料,其通式为 $\text{Na}_x\text{M}_{1-y-z}\text{M}_y\text{Ti}_z\text{O}_2$,该通式中,M包括铁、锌、镍、镁、锂、钴、铬、钒、钛、铝中的至少一种,且 $0.5 \leq x \leq 1.0$, $0 < y \leq 1.0$, $0 < z \leq 1.0$ 。

[0007] 作为上述方案的细化方案,其制备方法如下:将钠源、金属源、锰源和钛源混合均匀,得到混合物,将混合物通过固相烧结法、溶胶凝胶法或水热法,合成得到双相层状正极

材料。

[0008] 作为上述方案的细化方案,所述钠源可以选择氢氧化钠、碳酸钠和乙酸钠中的一种或多种。

[0009] 作为上述方案的细化方案,所述金属源可以选择三氧化二铁、氧化亚铁、氧化锌、氧化镍、氧化镁、碳酸锂、氧化钴、三氧化二铬、五氧化二钒、二氧化钛和三氧化二铝中的一种或多种。

[0010] 作为上述方案的细化方案,所述锰源可以选择三氧化二锰、氧化锰、四氧化三锰和碳酸锰中的一种或多种。

[0011] 作为上述方案的细化方案,所述钛源可以选择二氧化钛或钛酸正丁酯中的一种或两种。

[0012] 作为上述方案的细化方案,该固相烧结法包括将所得混合物在空气气氛下以700-1000℃烧结10-20小时,得到双相层状正极材料。

[0013] 本发明至少具有以下有益效果之一:

1、通过适量的Ti掺杂促进O3相的产生,并可通过调节Ti的掺杂比例进一步调节P2和O3相的两相比。在P2/O3双相的协同作用下,高电压4.3V下P2→O2相变能够被有效抑制,并有效缓解体积变化,因此保持了稳定的P2/O3相结构以及确保Na⁺嵌入和脱出的稳定性,从而实现更高的循环稳定性。本发明制备的正极材料具有较高的能量密度、倍率性能及较好的循环性能。

[0014] 2、通过简单的固相烧结法制备了一种性能优异的层状钠离子电池正极材料,烧结工艺简单,环境友好,适合大规模工业化生产及应用。通过在层状钠离子电池正极材料中掺杂Ti元素并调控其掺杂比例,制备具有P2/O3双相的层状正极材料,制备后的材料具有低成本、高容量和高循环稳定性。

附图说明

[0015] 图1为本发明实施例1~3和对比实施例精修后的XRD图;

图2为本发明实施例1~3和对比实施例的P2/O3比例图;

图3为本发明实施例2正极材料晶界的 HAADF-STEM图及区域放大图;

图4为本发明实施例1~3及对比实施例制备的扣式电池在1C 100圈循环后的循环性能图;

图5为本发明实施例1~3及对比实施例制备的扣式电池的倍率性能图;

图6为本发明实施例2及对比实施例在5 C下的循环性能图。

具体实施方式

[0016] 下面结合附图对本发明的具体实施方式作进一步说明。在此需要说明的是,对于这些实施方式的说明用于帮助理解本发明,但并不构成对本发明的限定。此外,下面所描述的本发明各个实施方式中所涉及的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互组合。

[0017] 实施例1

钠源选择Na₂CO₃,金属源选择NiO,锰源选择MnCO₃,钛源选择TiO₂,按照摩尔比Na₂CO₃:NiO:MnCO₃:TiO₂=0.35:0.4:0.5:0.1,称取Na₂CO₃、NiO、MnCO₃和TiO₂混合均

匀,得到混合物(为避免在高温烧结过程中Na损失,钠源 Na_2CO_3 中钠在原计量比的基础上过量3%),采用固相烧结法:将混合物转移到马弗炉中烧结,在空气气氛下升温至 900°C 后保温15h,得到通式为 $\text{Na}_{0.7}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 的双相层状正极材料。

[0018] 实施例2

相比实施例1,调整 MnCO_3 和 TiO_2 的比例,按照摩尔比 $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{NiO} : \text{MnCO}_3 : \text{TiO}_2 = 0.35 : 0.4 : 0.4 : 0.2$,称取 Na_2CO_3 、 NiO 、 MnCO_3 和 TiO_2 混合均匀,得到混合物,具体制备方法参照实施例1进行,得到通式为 $\text{Na}_{0.7}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ 的双相层状正极材料。

[0019] 实施例3

相比实施例1,调整 MnCO_3 和 TiO_2 的比例,按照摩尔比 $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{NiO} : \text{MnCO}_3 : \text{TiO}_2 = 0.35 : 0.4 : 0.2 : 0.4$,称取 Na_2CO_3 、 NiO 、 MnCO_3 和 TiO_2 混合均匀,得到混合物,具体制备方法参照实施例1进行,得到通式为 $\text{Na}_{0.7}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.2}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$ 的双相层状正极材料。

[0020] 对比实施例

相比实施例1,不添加钛源,同时调整 MnCO_3 的比例,按照摩尔比 $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{NiO} : \text{MnCO}_3 = 0.35 : 0.4 : 0.6$,称取 Na_2CO_3 、 NiO 和 MnCO_3 混合均匀,得到混合物,具体制备方法参照实施例1进行,得到通式为 $\text{Na}_{0.7}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 的双相层状正极材料。

[0021] 需要说明的是,虽然上述实施例和对比实施例优选固相烧结法的制备方法,但通过溶胶凝胶法或水热法,同样可以得到双相层状正极材料。因后者两种方法为常规公知技术,因此便不做多述。

[0022] 将实施例1~3及对比实施例所制备的双相层状正极材料组装成扣式电池,并进行电化学性能表征。以实施例1为例,具体组装方法如下所示:

(1)将正极材料 $\text{Na}_{0.7}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 、乙炔黑和PVDF(聚偏氟乙烯)按质量比7:2:1在NMP(N-甲基吡咯烷酮)溶剂下进行分散混合。连续搅拌6h后,将浆料均匀涂覆在铝箔上,并在 100°C 下干燥4h。随后裁成直径为10mm的圆片,并转移到 120°C 真空烘箱干燥。

[0023] (2)扣式电池(CR2032)组装:采用金属Na作为负极材料、玻璃纤维作为隔膜、电解液以及制备好的正极圆片组装成扣式电池。这里电解液为1 mol/L的 NaClO_4 溶解在体积比1:1的EC(碳酸乙烯酯)和DEC(碳酸二乙酯)中,另有5% FEC(氟代碳酸乙烯酯)作添加剂。

[0024] 实施例1、2、3和对比实施例的结构信息对比

将实施例1、实施例2、实施例3和对比实施例制备的双相层状正极材料采用X射线衍射仪(Bruke D8-discover)进行结构信息表征测试,如图1和图2所示。除了少量的NiO杂质外,对比实施例基本为P63/mmc空间群的P2层状结构。掺入Ti后,在实施例1、实施例2和实施例3的XRD图谱中均可观察到额外的衍射峰,为R-3m空间群的O3型层状结构。结果表明在掺入Ti后,能够诱导O3相的产生。其中实施例2中P2相和O3相质量比为46.14:50.68。此外,O3相随着Ti含量增加而增加,主要是由于 Ti^{4+} 阳离子电位低于 Mn^{4+} , Ti^{4+} 部分置换了 Mn^{4+} 。

[0025] 实施例2的原子层晶体结构表征

采用球差校正的场发射透射电镜(Titan Z G3)获取实施例2制备的正极材料的HAADF-STEM图,具体结果如图3所示。部分区域的原子排列表现出紧凑的异质结构。分别从P2和O3的[010]和[42-1]晶带轴上标识P2和O3相。其中,晶面间距为 5.56 \AA 的晶格条纹为P2相,其中(100)和(002)晶面之间的角度接近 90° 。高亮区域中晶面间距为 2.44 \AA 的晶格条纹为O3相,其中(012)和(104)晶面之间的角度为 55.7° 。

[0026] 实施例1、2、3和对比实施例制备的电池电化学性能对比

将组装后电池安置在新威电化学测试通道上进行恒流充放电测试。其中扣式电池正极材料测试电压区间为2.0V-4.3V,负极材料测试电压区间为0-2.5V,其中1C为150 mA/g。实施例1、2、3和对比实施例制备的扣式电池循环性能和倍率性能如图4和图5所示。

[0027] 实施例2表现出优异的循环稳定性,在1C倍率下,100次循环后容量保持率为80.22%。而对比实施例表现出急剧的容量衰减,在1C倍率下,100次循环后容量损失为40.61%。从倍率性能图表明P2/O3双相正极具有更优异的倍率性,其中实施例2在5 C倍率下容量约为100 mAh/g。实施例2在可逆放电容量,倍率性能和循环稳定性方面均表现出更好的性能。

[0028] 图6为实施例2 及对比实施例的长期循环性能。结果表明,由于其优异的结构稳定性,具有双相复合结构的实施例2在高倍率5C下,300次循环后仍能表现出90 mAh/g的容量,其容量保持率为80.04%。相比之下,对比实施例在相同的测量条件下仅表现出63.5%的容量保持率。通过掺入Ti调控的P2/O3相位结构,不仅能提供便捷的Na⁺运输路径,且能够保持其Na⁺嵌入和脱出的稳定性。P2/O3相结构材料具有较大的Na层间距,提升了Na⁺的传输速率,促进Na⁺的传输动力学,从而实现更高的容量及倍率性能。

[0029] 以上结果说明,Ti的掺杂形成了具备更高容量、倍率性能的P2/O3双相结构的层状钠离子电池正极材料,并可通过调节Ti的掺杂比例来调节P2和O3相的比例,其双相异质结构的协同效应使高电压4.3V下P2→O2相变被有效抑制,有效缓解体积变化,因此正极材料保持了稳定的P2/O3相结构以及确保Na⁺嵌入和脱出的稳定性,从而实现更高的循环稳定性。

[0030] 以上结合附图对本发明的实施方式作了详细说明,但本发明不限于所描述的实施方式。对于本领域的技术人员而言,在不脱离本发明原理和精神的情况下,对这些实施方式进行多种变化、修改、替换和变型,仍落入本发明的保护范围内。

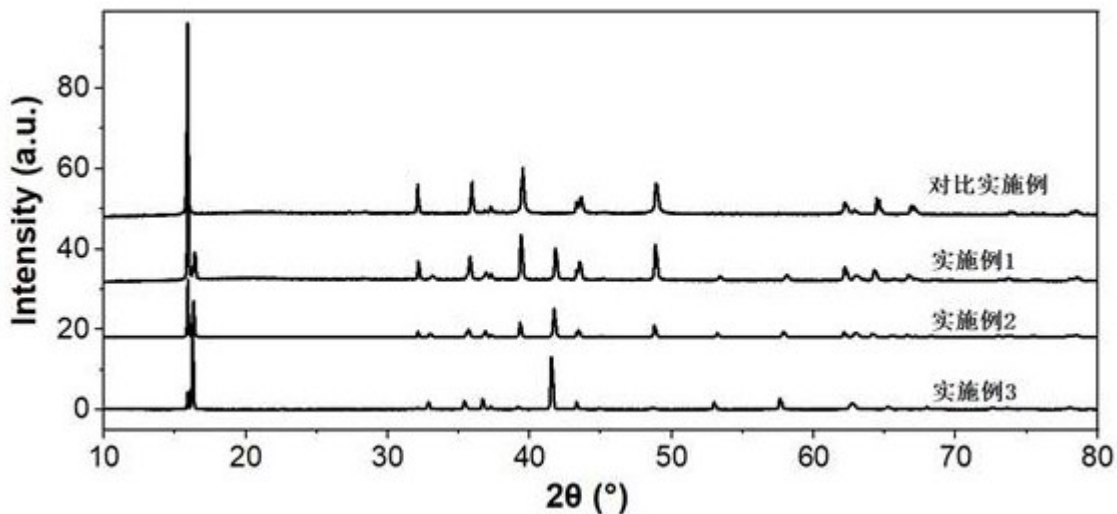


图1

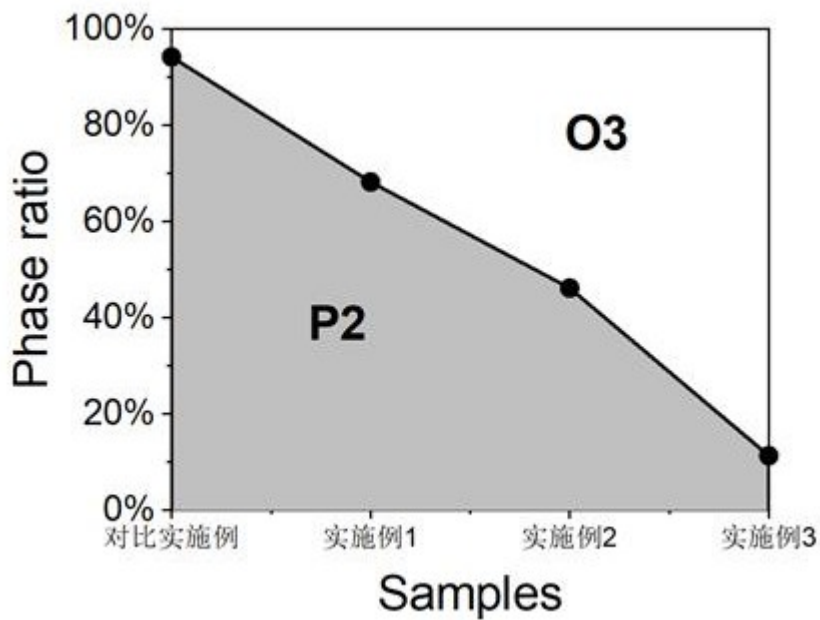


图2

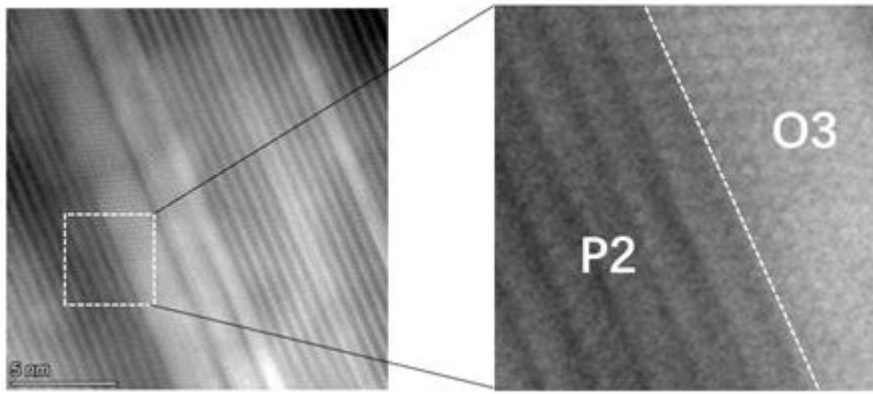


图3

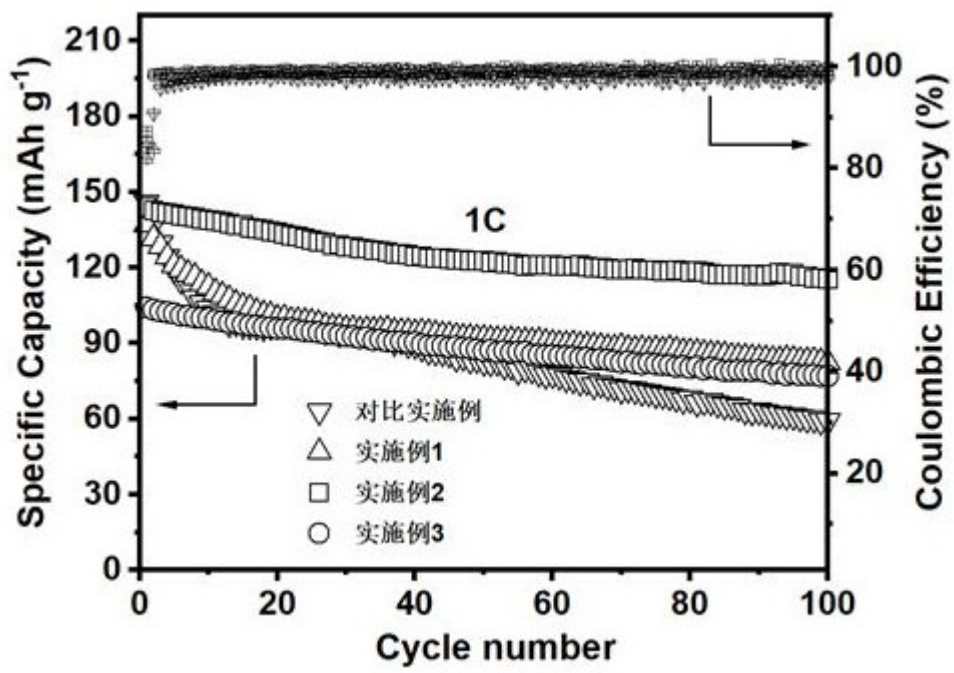


图4

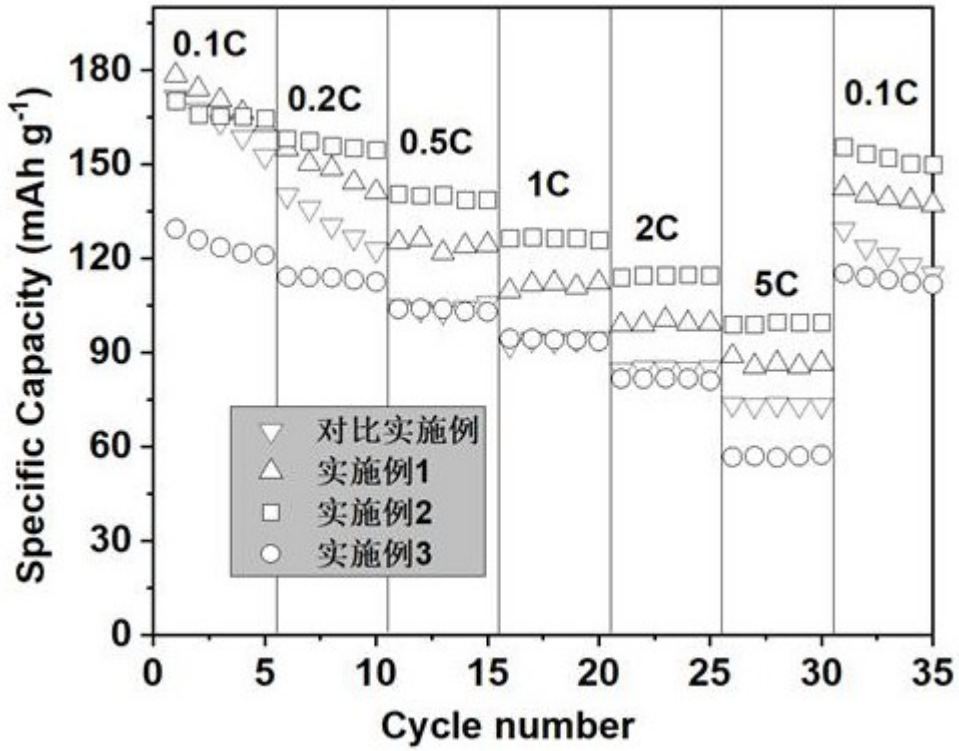


图5

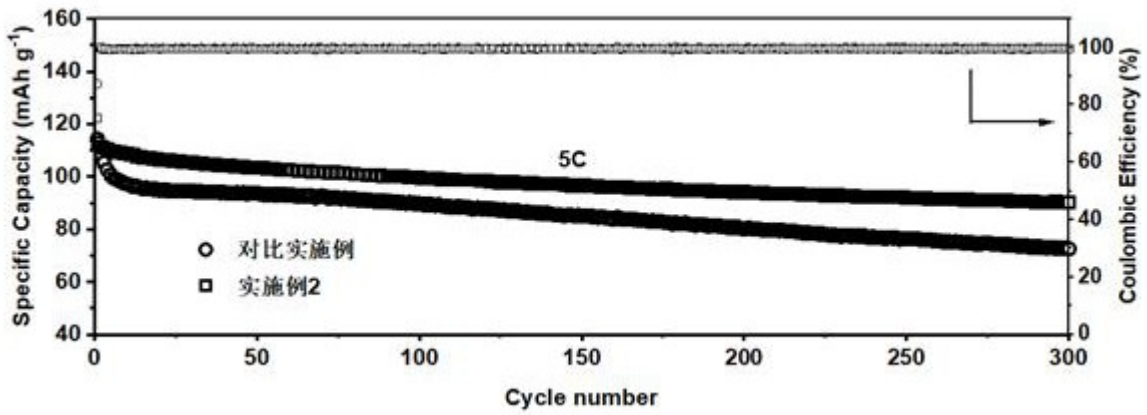


图6