



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114988480 A

(43) 申请公布日 2022.09.02

(21) 申请号 202210896404.8

(22) 申请日 2022.07.28

(71) 申请人 珠海科创电力电子有限公司

地址 519000 广东省珠海市南屏科技园屏
东三路1号(二期)厂房B栋(一至四层)

(72) 发明人 李永富

(74) 专利代理机构 广东政道慧权专利代理事务
所(普通合伙) 44775

专利代理师 何崇康

(51) Int. Cl.

C01G 45/12 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 10/054 (2010.01)

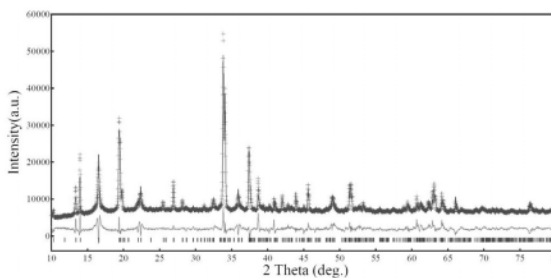
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种隧道型锰基钠离子电池正极材料的制备方法

(57) 摘要

本发明公开的属于钠离子电池技术领域,具体为一种隧道型锰基钠离子电池正极材料的制备方法,包括具体步骤如下:步骤一:按照化学计量式Na和Mn及Ti的摩尔比为(0.44~0.56):(0.8~0.95):(0.05~0.2),其中由于 Na_2CO_3 或 NaHCO_3 在高温烧结过程中的挥发,可适当增加 Na_2CO_3 或 NaHCO_3 量,将称量好的 Na_2CO_3 或 NaHCO_3 和 MnCO_3 以及 TiO_2 三种物料球磨混合,得到混合均匀的前驱体,本发明采用固相烧结的方法,是通过两步热处理工艺制备出隧道型锰基钠离子电池正极材料 $\text{Na}_{0.44+x}\text{Mn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_2$,这种隧道型锰基氧化物在钠离子嵌入和脱出过程中能够保持晶体结构的稳定性、提高首次充放电可逆比容量、具有优异的循环稳定性和倍率性能。



1. 一种隧道型锰基钠离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,包括具体步骤如下:

步骤一:按照化学计量式Na和Mn及Ti的摩尔比为 $(0.44\sim 0.56):(0.8\sim 0.95):(0.05\sim 0.2)$,其中由于 Na_2CO_3 或 NaHCO_3 在高温烧结过程中的挥发,可适当增加 Na_2CO_3 或 NaHCO_3 量,将称量好的 Na_2CO_3 或 NaHCO_3 和 MnCO_3 以及 TiO_2 三种物料球磨混合,得到混合均匀的前驱体;

步骤二:将前驱体首先在 $300\sim 450^\circ\text{C}$ 下进行低温固相反应,再在 $700\sim 900^\circ\text{C}$ 下进行高温固相反应,得到隧道型锰基钠离子电池正极材料 $\text{Na}_{0.44+x}\text{Mn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_2$ 。

2. 根据权利要求1所述的一种隧道型锰基钠离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,所述步骤一中,Na和Mn及Ti的摩尔比所形成的化合物 $\text{Na}_{0.44+x}\text{Mn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_2$,其中 $0\leq x\leq 0.12, 0\leq y\leq 0.2$ 。

3. 根据权利要求1所述的一种隧道型锰基钠离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,所述步骤一中, Na_2CO_3 或 NaHCO_3 在高温烧结过程中的挥发,可适当过量增加 Na_2CO_3 或 NaHCO_3 的量为 $3\sim 10\text{ wt.}\%$ 。

4. 根据权利要求1所述的一种隧道型锰基钠离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,所述步骤一中,球料比为 $15\sim 20:1$,球磨速度为 $300\sim 400\text{rpm}$,球磨时间为 $5\sim 8\text{h}$ 。

5. 根据权利要求1所述的一种隧道型锰基钠离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,所述步骤二中,通过在 $300\sim 450^\circ\text{C}$ 下进行低温固相反应,以及再通过 $700\sim 900^\circ\text{C}$ 下进行高温固相反应的两步法高低温煅烧热处理工艺,制备工艺简单,不使用酸性原料,对设备无腐蚀;不产生工业废水,环境友好。

6. 根据权利要求1所述的一种隧道型锰基钠离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,所述步骤二中, $300\sim 450^\circ\text{C}$ 下进行低温固相反应时间为 $3\sim 5\text{h}$, $700\sim 900^\circ\text{C}$ 下进行高温固相反应时间为 $6\sim 8\text{h}$ 。

7. 根据权利要求1所述的一种隧道型锰基钠离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,所述步骤二中,升温速率为 $5\sim 410^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

8. 根据权利要求1所述的一种隧道型锰基钠离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,还包括:

利用该制备方法合成的隧道型结构 $\text{Na}_{0.44+x}\text{Mn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_2$,其中 $0\leq x\leq 0.12, 0\leq y\leq 0.2$ 。

9. 根据权利要求8所述的一种隧道型锰基钠离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,所述隧道型结构 $\text{Na}_{0.44+x}\text{Mn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_2$,其中 $0\leq x\leq 0.12, 0\leq y\leq 0.2$,获得的电极材料为高纯相,不含共生相 $\text{Na}_{0.67}\text{MnO}_2$ 和 $\text{Na}_4\text{Mn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ 以及杂质相 TiO_2 和 Mn_2O_3 。

10. 根据权利要求8所述的一种隧道型锰基钠离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,所述隧道型结构 $\text{Na}_{0.44+x}\text{Mn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_2$,其中 $0\leq x\leq 0.12, 0\leq y\leq 0.2$,作为钠离子正极材料在钠离子电池中的应用。

一种隧道型锰基钠离子电池正极材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及钠离子电池技术领域,具体为一种隧道型锰基钠离子电池正极材料的制备方法。

背景技术

[0002] 随着“碳达峰、碳中和”成为国家战略,可再生能源将成为能源主力,但是由于可再生能源具有很强的间歇性和地域性,高比例可再生能源需要大规模储能。电化学储能作为简单、高效的一种储能方式,已成为储能技术发展的主流。锂离子电池因其优异的性能,在诸多领域得到了较快的发展。正因为锂离子电池的大规模应用,导致碳酸锂原材料价格大涨,而且锂资源在全球分布不均衡,是一种战略资源,使其在大规模储能方面的发展受到限制。钠离子电池具有与锂离子电池相似的工作机理,且资源丰富、分布广泛,目前处在从基础研究逐步开始产业化阶段。

[0003] 正极材料的结构和性能是影响钠离子电池的能量密度、循环寿命等指标的关键因素。 $\text{Na}_{0.44+x}\text{Mn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_2$ 作为一种钠离子电池正极材料,具有典型的隧道型结构,属于正交晶系,空间群为Pbam,主要是由 MO_6 八面体和 MO_5 四棱锥构成的S型隧道,钠离子位于三种不同位点的隧道中,其开放性的三维隧道型结构有利于大尺寸钠离子的嵌入和脱出,有较好的循环稳定性及倍率性能,且原材料资源丰富、制备方法简单、环境友好等优点,非常适合应用于大规模储能领域。

[0004] 研究人员通过固相法、水热法、共沉淀法等制备手段并采用Cu、Fe、Ti、Al等各种元素掺杂进行晶体结构方面的优化以及表面包覆来改善其电化学性能。目前报道的 $\text{Na}_{0.44+x}\text{Mn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_2$ 制备方法为采用草酸共沉淀液相法,制备过程中使用草酸等酸性物质,该方法不仅过程复杂,需先制备得到草酸盐前驱体,再高温烧结,而且较难获得高纯相,产物中含有 $\text{Na}_4\text{Mn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ 、 Mn_2O_3 等杂质相,还会产生酸性污水排放,对环境造成影响。与此同时,制备的电极材料性能并没有显著提升。究其原因,主要是没有充分考虑到这种材料的首次可逆比容量较低以及锰元素在电解液中的溶解,同时碳酸盐及二氧化钛掺杂时高低温热处理工艺的未充分优化。

[0005] 因此,发明一种隧道型锰基钠离子电池正极材料的制备方法。

发明内容

[0006] 鉴于上述和/或现有一种隧道型锰基钠离子电池正极材料的制备方法中存在的问题,提出了本发明。

[0007] 因此,本发明的目的是提供一种隧道型锰基钠离子电池正极材料的制备方法,通过一种制备工艺简单高效、环境友好、循环性能优异、首次可逆比容量较高的隧道型结构锰基钠离子电池正极材料 $\text{Na}_{0.44+x}\text{Mn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_2$ 的制备方法,能够解决上述提出现有的问题。

[0008] 为解决上述技术问题,根据本发明的一个方面,本发明提供了如下技术方案:

一种隧道型锰基钠离子电池正极材料的制备方法,其包括具体步骤如下:

步骤一：按照化学计量式Na和Mn及Ti的摩尔比为(0.44~0.56):(0.8~0.95):(0.05~0.2)，其中由于 Na_2CO_3 或 NaHCO_3 在高温烧结过程中的挥发，可适当增加 Na_2CO_3 或 NaHCO_3 量，将称量好的 Na_2CO_3 或 NaHCO_3 和 MnCO_3 以及 TiO_2 三种物料球磨混合，得到混合均匀的前驱体；

步骤二：将前驱体首先在300~450℃下进行低温固相反应，再在700~900℃下进行高温固相反应，得到隧道型锰基钠离子电池正极材料 $\text{Na}_{0.44+x}\text{Mn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_2$ 。

[0009] 作为本发明所述的一种隧道型锰基钠离子电池正极材料的制备方法的一种优选方案，其中：所述步骤一中，Na和Mn及Ti的摩尔比所形成的化合物 $\text{Na}_{0.44+x}\text{Mn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_2$ ，其中 $0 \leq x \leq 0.12$ ， $0 \leq y \leq 0.2$ 。

[0010] 作为本发明所述的一种隧道型锰基钠离子电池正极材料的制备方法的一种优选方案，其中：所述步骤一中， Na_2CO_3 或 NaHCO_3 在高温烧结过程中的挥发，可适当过量增加 Na_2CO_3 或 NaHCO_3 的量为3~10 wt.%。

[0011] 作为本发明所述的一种隧道型锰基钠离子电池正极材料的制备方法的一种优选方案，其中：所述步骤一中，球料比为15~20:1，球磨速度为300~400rpm，球磨时间为5~8h。

[0012] 作为本发明所述的一种隧道型锰基钠离子电池正极材料的制备方法的一种优选方案，其中：所述步骤二中，通过在300~450℃下进行低温固相反应，以及再通过700~900℃下进行高温固相反应的两步法高低温煅烧热处理工艺，制备工艺简单，不使用酸性原料，对设备无腐蚀；不产生工业废水，环境友好。

[0013] 作为本发明所述的一种隧道型锰基钠离子电池正极材料的制备方法的一种优选方案，其中：所述步骤二中，300~450℃下进行低温固相反应时间为3-5h，700~900℃下进行高温固相反应时间为6-8h。

[0014] 作为本发明所述的一种隧道型锰基钠离子电池正极材料的制备方法的一种优选方案，其中：所述步骤二中，升温速率为5~410℃/min。

[0015] 作为本发明所述的一种隧道型锰基钠离子电池正极材料的制备方法的一种优选方案，其中：还包括：

利用该制备方法合成的隧道型结构 $\text{Na}_{0.44+x}\text{Mn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_2$ ，其中 $0 \leq x \leq 0.12$ ， $0 \leq y \leq 0.2$ 。

[0016] 作为本发明所述的一种隧道型锰基钠离子电池正极材料的制备方法的一种优选方案，其中：所述隧道型结构 $\text{Na}_{0.44+x}\text{Mn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_2$ ，其中 $0 \leq x \leq 0.12$ ， $0 \leq y \leq 0.2$ ，获得的电极材料为高纯相，不含共生相 $\text{Na}_{0.67}\text{MnO}_2$ 和 $\text{Na}_4\text{Mn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ 以及杂质相 TiO_2 和 Mn_2O_3 。

[0017] 作为本发明所述的一种隧道型锰基钠离子电池正极材料的制备方法的一种优选方案，其中：所述隧道型结构 $\text{Na}_{0.44+x}\text{Mn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_2$ ，其中 $0 \leq x \leq 0.12$ ， $0 \leq y \leq 0.2$ ，作为钠离子正极材料在钠离子电池中的应用。

[0018] 与现有技术相比：

1. 本发明采用固相烧结的方法通过两步热处理工艺合成出隧道型锰基钠离子电池正极材料 $\text{Na}_{0.44+x}\text{Mn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_2$ ，相对于层状结构锰基氧化物，这种隧道型锰基氧化物在钠离子嵌入和脱出过程中，其晶格体积膨胀较小，属于“零应变材料”，能够保持晶体结构的稳定性和提高电化学的循环稳定性，本发明具有制备方法简单、原材料丰富、成本低廉等优

点,制备过程不引入酸等原料,环境友好,合成的隧道型结构 $\text{Na}_{0.44+x}\text{Mn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_2$ 相为高纯相,无杂质相的存在;

2.本发明采用固相烧结的方法,是通过两步热处理工艺制备出隧道型锰基钠离子电池正极材料 $\text{Na}_{0.44+x}\text{Mn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_2$,这种隧道型锰基氧化物在钠离子嵌入和脱出过程中能够保持晶体结构的稳定性、提高首次充放电可逆比容量、具有优异的循环稳定性和倍率性能。

附图说明

- [0019] 图1为本发明实施例1的X射线衍射图谱的rietveld分析图;
图2为本发明实施例1的扫描电子显微镜图;
图3为本发明实施例1的充放电循环图;
图4为本发明实施例2的X射线衍射图谱的rietveld分析图;
图5为本发明实施例2的扫描电子显微镜图;
图6为本发明实施例2的充放电循环图。

具体实施方式

[0020] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合附图对本发明的实施方式作进一步地详细描述。

[0021] 实施例1:

本发明提供一种隧道型锰基钠离子电池正极材料的制备方法,请参阅图1-图3;

首先将 $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{MnCO}_3:\text{TiO}_2$ 原材料按0.44:0.95:0.05的摩尔比称取后,放入500mL球磨罐中,加入少量无水乙醇,将原材料调成浆状,按照球料比15:1称取磨球放入该球磨罐中,在行星式球磨机中以350rpm的转速球磨6h得到混合均匀的前驱体,将前驱体放入80℃烘箱中烘干后,在热处理炉中以5℃/min的加热速率升至300℃,保温3h,再以10℃/min的加热速率升至800℃,保温6h后,自然冷却,得到 $\text{Na}_{0.5}\text{Mn}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料,如图1所示:X射线衍射图谱的rietveld分析表明所得产物具有良好的隧道结构,结晶度较高;如图2所示的扫描电子显微镜图中可以看出Al体相掺杂的 $\text{Na}_{0.5}\text{Mn}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ 是棒状结构,棒宽度1微米,长度7-10微米,并夹杂粉碎的 $\text{Na}_{0.5}\text{Mn}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$;如图3所示:在0.5C倍率下充放电,且循环次数在0-200之间时,克容量在100-90之间,且呈逐渐下降趋势,其趋势线波动较多,与此同时,库伦效率在100上下;

将 $\text{Na}_{0.5}\text{Mn}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料、导电炭黑(Super P)和粘结剂(PVDF)按照85:10:5的质量比研磨均匀后,加入适量的N-甲基吡咯烷酮(NMP)搅拌均匀,得到电极浆料,将浆料涂覆在铝箔上,然后将该铝箔放入110℃的真空干燥箱中真空烘干24h,待自然冷却到室温后,冲裁成 ϕ 12mm的极片用于组装纽扣电池,涂膜质量约为2 mg/cm²;

以 ϕ 12mm的极片为正极, ϕ 15mm的金属钠片为负极, ϕ 19mm的玻璃纤维(Whatman GF/D)为隔膜,1M NaPF₆的碳酸丙烯酯(PC)为电解液,以氟代碳酸乙烯酯(FEC)为电解液添加剂(体积为电解液体积的5%),在充满氩气的手套箱中组装成CR2025型纽扣电池,待静置24h后,采用蓝电电池测试系统上进行恒流充放电循环测试,电压范围为2~3.9V(vs. Na/Na⁺)。

[0022] 实施例2:

本发明提供一种隧道型锰基钠离子电池正极材料的制备方法,请参阅图4-图6;

本实施例与实施例1基本相同,不同的是 $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{MnCO}_3:\text{TiO}_2$ 的摩尔比为0.44:0.85:0.15,首先将 $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{MnCO}_3:\text{TiO}_2$ 原材料按0.44:0.85:0.15的摩尔比称取后,放入球磨罐中,加入少量无水乙醇,将原材料调成浆状,按照球料比为15:1,在行星式球磨机中以350rpm的转速球磨6h得到混合均匀的前驱体,将前驱体放入80℃烘箱中烘干后,在热处理炉中以5℃/min的加热速率升至300℃,保温3h,再以10℃/min的加热速率升至800℃,保温6h后,自然冷却,得到 $\text{Na}_{0.5}\text{Mn}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 正极材料,如图4所示:X射线衍射图谱的rietveld分析表明所得产物具有良好的隧道结构,结晶度高;如图5所示的扫描电子显微镜图中可以看出Al体相掺杂的 $\text{Na}_{0.5}\text{Mn}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ 是棒状结构,棒宽度1微米,长度12-15微米;如图6所示:在0.5C倍率下充放电,且循环次数在0-200之间时,克容量在110-100之间,且呈逐渐下降趋势,其趋势线平缓,与此同时,库伦效率在100上下;

将 $\text{Na}_{0.5}\text{Mn}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 正极材料、导电炭黑(Super P)和粘结剂(PVDF)按照85:10:5的质量比研磨均匀后,加入适量的N-甲基吡咯烷酮(NMP)搅拌均匀,得到电极浆料,将浆料涂覆在铝箔上,然后将该铝箔放入110℃的真空干燥箱中真空烘干24h,待自然冷却到室温后,冲裁成 $\phi 12\text{mm}$ 的极片用于组装纽扣电池,涂膜质量约为 $2\text{ mg}/\text{cm}^2$;

以 $\phi 12\text{mm}$ 的极片为正极, $\phi 15\text{mm}$ 的金属钠片为负极, $\phi 19\text{mm}$ 的玻璃纤维(Whatman GF/D)为隔膜,1M NaPF6的碳酸丙烯酯(PC)为电解液,以氟代碳酸乙烯酯(FEC)为电解液添加剂(体积为电解液体积的5%),在充满氩气的手套箱中组装成CR2025型纽扣电池,待静置24h后,采用蓝电电池测试系统上进行恒流充放电循环测试,电压范围为2~3.9V(vs. Na/Na^+)。

[0023] 结论:

将实施例1和实施例2所得到的 $\text{Na}_{0.5}\text{Mn}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 正极材料进行对比可知:

实施例1和实施例2的隧道结构都为良好,但是实施例1的结晶度没有实施例2的结晶度高;

将实施例1和实施例2所得到的 $\text{Na}_{0.5}\text{Mn}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 正极材料进行对比可知:

实施例1所得到的 $\text{Na}_{0.5}\text{Mn}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 正极材料,其中夹杂较多的粉碎的 $\text{Na}_{0.5}\text{Mn}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$,而实施例2所得到的 $\text{Na}_{0.5}\text{Mn}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 正极材料不仅大小统一,且排放整齐,因此,实施例2比实施例1的晶体结构稳定性好;

将实施例1和实施例2所得到的 $\text{Na}_{0.5}\text{Mn}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 正极材料进行对比可知:

实施例1在充放电时,其克容量的趋势线波动较多,而实施例2在充放电时,其克容量的趋势线平缓,因此,实施例2比实施例1的循环稳定性和倍率性能好;

综上所述,实施例2所得到的 $\text{Na}_{0.5}\text{Mn}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 正极材料其结晶度、晶体结构稳定性、循环稳定性和倍率性能都比实施例1所得到的 $\text{Na}_{0.5}\text{Mn}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 正极材料好。

[0024] 虽然在上文中已经参考实施方式对本发明进行了描述,然而在不脱离本发明的范围的情况下,可以对其进行各种改进并且可以用等效物替换其中的部件。尤其是,只要不存在结构冲突,本发明所披露的实施方式中的各项特征均可通过任意方式相互结合起来使用,在本说明书中未对这些组合的情况进行穷举性的描述仅仅是出于省略篇幅和节约资源的考虑。因此,本发明并不局限于文中公开的特定实施方式,而是包括落入权利要求的范围内的所有技术方案。

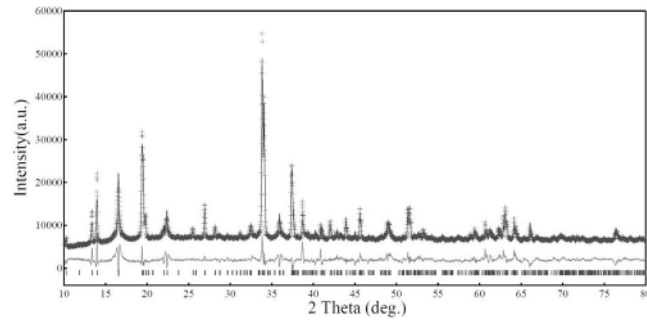


图1

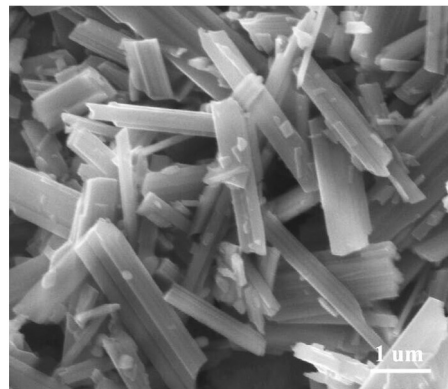


图2

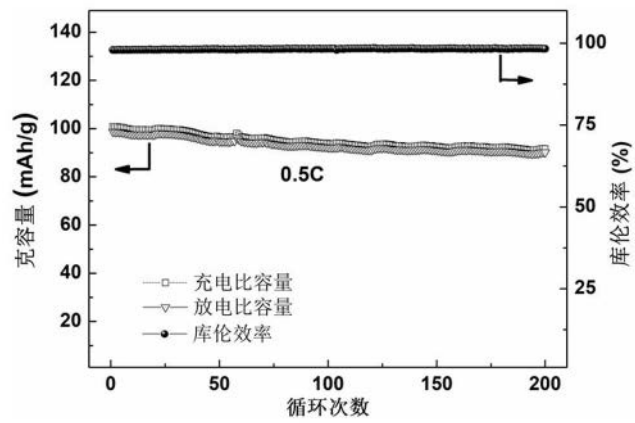


图3

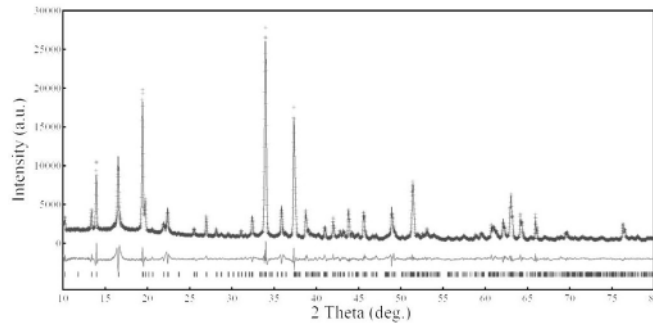


图4

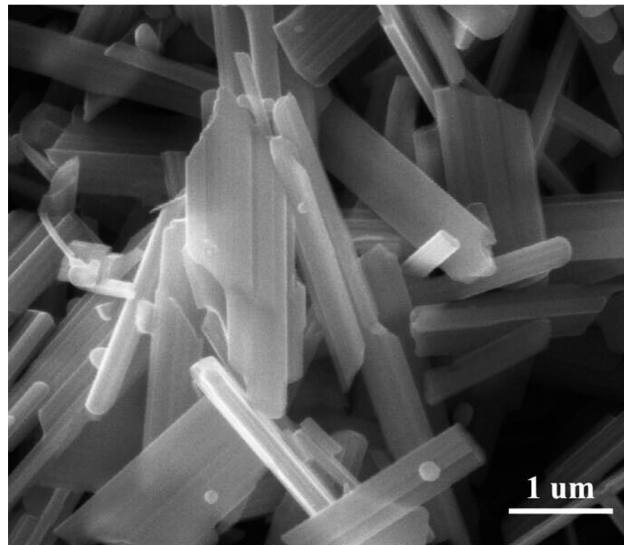


图5

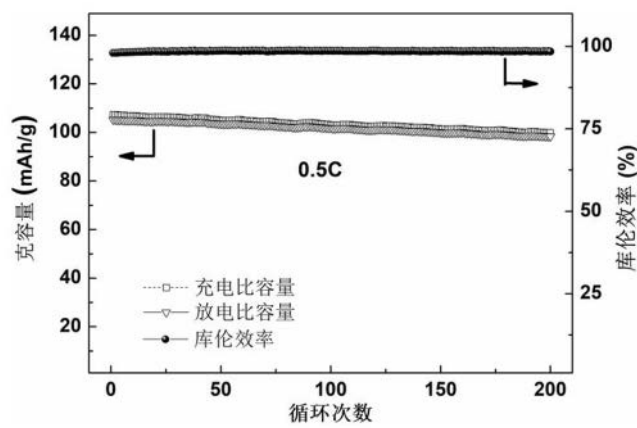


图6