



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115312782 A

(43) 申请公布日 2022. 11. 08

(21) 申请号 202211233853.0

(22) 申请日 2022.10.10

(71) 申请人 苏州大学

地址 215000 江苏省苏州市吴中区石湖西路188号

(72) 发明人 赵建庆

(74) 专利代理机构 苏州市中南伟业知识产权代理事务所(普通合伙) 32257

专利代理师 苏张林

(51) Int. Cl.

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 10/054 (2010.01)

H01M 10/058 (2010.01)

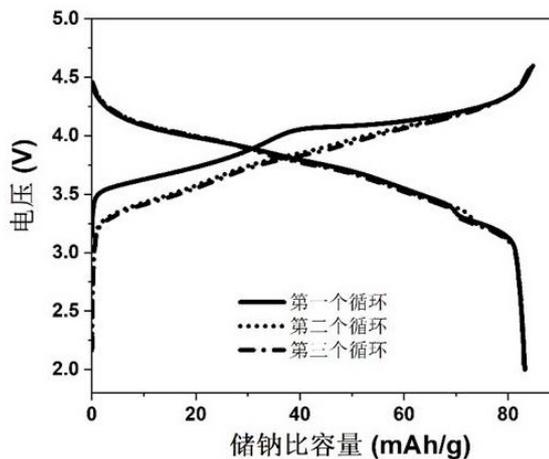
权利要求书2页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

一种钠离子电池正极材料及其制备方法以及钠离子电池

(57) 摘要

本发明公开了一种钠离子电池正极材料,所述正极材料为核壳结构,其自内向外依次包括一氧化钛内核、硫酸铁钠多孔包裹层以及碳包覆层。本发明还公开了所述钠离子电池正极材料的制备方法以及由其制备的钠离子电池。本发明的钠离子电池正极材料,解决了现有钠离子电池中聚阴离子型正极材料电子导电率不佳的问题。



1. 一种钠离子电池正极材料,其特征在于,所述正极材料为核壳结构,其自内向外依次包括一氧化钛内核、硫酸铁钠多孔包裹层以及碳包覆层。

2. 根据权利要求1所述的一种钠离子电池正极材料,其特征在于,所述一氧化钛为微米级一氧化钛,所述碳包覆层的原料为石墨烯。

3. 根据权利要求2所述的一种钠离子电池正极材料,其特征在于,所述微米级一氧化钛为多孔一氧化钛,所述石墨烯为氮掺杂石墨烯。

4. 根据权利要求1所述的一种钠离子电池正极材料,其特征在于,所述钠离子电池正极材料中,一氧化钛内核的质量占比为5-7%,硫酸铁钠多孔包裹层的质量占比为85-90%,碳包覆层的质量占比为5-10%。

5. 一种钠离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1. 将硫酸亚铁溶液和硫酸钠溶液依次喷雾至一氧化钛的表面,静置渗透;重复多次后,于密封条件下进行烧结,得到硫酸铁钠包裹一氧化钛;

S2. 将所述硫酸铁钠包裹一氧化钛清洗、过滤、干燥后,得到多孔性硫酸铁钠包裹一氧化钛;

S3. 将所述多孔性硫酸铁钠包裹一氧化钛于碳材料分散液中分散,取出烘干后,得到所述钠离子电池正极材料。

6. 根据权利要求5所述的一种钠离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,步骤S1中,所述硫酸亚铁溶液的配制方法为:将硫酸亚铁和乙基纤维素加入甘油中搅拌均匀,形成硫酸亚铁溶液;所述硫酸亚铁在甘油中的浓度为30-60g/L,乙基纤维素的加入量为硫酸亚铁质量的5-10%,搅拌速度为1000-2000r/min;

所述硫酸钠溶液的配制方法为:将硫酸钠和乙基纤维素加入甘油中搅拌均匀,形成硫酸钠溶液;所述硫酸钠在甘油中的浓度为7.1-14.2g/L,乙基纤维素的加入量为硫酸钠质量的3-6%,搅拌速度为1000-2000r/min。

7. 根据权利要求5所述的一种钠离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,步骤S1中,所述一氧化钛为经过分散处理的一氧化钛,所述分散处理的方法为:将一氧化钛加入乙醇中,低温超声处理10-20min,然后取出密封晾置1-2h,得到分散处理的一氧化钛;所述一氧化钛与乙醇的质量比为1:10-20,低温超声的温度为5-10℃,超声频率为50-80kHz;所述密封晾置的氛围为氮气氛围,晾置温度为20-30℃;

步骤S1中,所述喷雾的量均为1-2mL/cm<sup>2</sup>,静置渗透的时间为30-50min,温度为40-60℃;所述烧结的温度为350-380℃,且烧结在氮气氛围下进行。

8. 根据权利要求5所述的一种钠离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,步骤S2中,所述硫酸铁钠包裹一氧化钛于无水乙醚中超声清洗20-30min,其中,所述硫酸铁钠包裹一氧化钛与无水乙醚的质量比为1:5-10,超声清洗的温度为5-10℃,超声频率为40-60kHz,干燥温度为40-50℃,且干燥在氮气氛围下进行。

9. 根据权利要求5所述的一种钠离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,步骤S3中,所述碳材料分散液的制备方法为:将碳材料加入乙醇乙醚混合液中,超声清洗,经球磨处理后过滤晾干,得到洁净碳材料;然后将洁净碳材料加入乙醚中,超声分散,得到所述碳材料分散液;其中,所述乙醇乙醚混合液中,乙醇和乙醚的体积比为1:3,碳材料在乙醇乙醚混合液中的浓度为30-40g/L;球磨处理的温度为10-20℃,压力为0.2-0.3MPa,晾干温度为

80-90℃;所述洁净碳材料在乙醚中的浓度为40-70g/L,超声分散的频率为50-70kHz,超声分散的温度为10-20℃;

步骤S3中,所述多孔性硫酸铁钠包裹一氧化钛加入碳材料分散液中,搅拌2-3h;取出后烘干,所述烘干的温度为200-300℃。

10.一种钠离子电池,包括正极片、负极片、隔膜和电解液,所述隔膜被设置为隔离所述正极片与负极片,其特征在于,所述正极片的活性材料为权利要求1-4任一项所述的钠离子电池正极材料。

## 一种钠离子电池正极材料及其制备方法以及钠离子电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及钠离子电池技术领域,具体涉及一种钠离子电池正极材料及其制备方法以及钠离子电池。

### 背景技术

[0002] 近年来,全球的环境问题日益严峻,对于新型可再生能源的开发已经迫在眉睫。钠离子电池由于钠资源极其丰富,而且制造成本低、性能优异,因此有望成为新能源行业发展后期的主要储能器件。正极材料作为整个电池体系的关键一环,其循环稳定性、输出电压、热稳定性、输出容量、功率密度等指标在整个电池体系中起到了决定性的作用,而钠离子电池的性能受限于正极材料。目前,常用的聚阴离子型钠离子电池正极材料因较低的电子电导率造成其实用性不强。表面包覆碳层或者建立二维及三维碳骨架网络来提高电子电导率是非常有效的手段,但是该手段依托于表面接触,只能够加快电子流转,无法从根本上提升正极材料的本征电子电导率。

### 发明内容

[0003] 本发明要解决的技术问题是提供一种钠离子电池正极材料,以解决现有钠离子电池中聚阴离子型正极材料电子电导率不佳的问题。

[0004] 为了解决上述技术问题,本发明提供了如下的技术方案:

本发明提供了一种钠离子电池正极材料,所述正极材料为核壳结构,其自内向外依次包括一氧化钛内核、硫酸铁钠多孔包裹层以及碳包覆层。

[0005] 本发明的钠离子电池正极材料中,一氧化钛材料位于内核层,其具有优异的导电性,能够加快内部电子的流转,从而缩短了电子传递距离;同时,一氧化钛自身具有缺氧性和缺钛性,能够对硫酸铁钠包裹层中的亚铁离子形成稳定的吸引,来缓解一氧化钛的缺钛现象。一氧化钛作为内核形成的金属吸引体系大大增加了硫酸铁钠的缺陷性体系,该缺陷性体系能够大幅度提升正极材料的活性,同时表面包裹的碳材料能够大幅度提升表面电子传递能力,从而提高了钠离子电池正极材料的电子传导率和电子传导速度。

[0006] 本发明中,所述一氧化钛优选为微米级一氧化钛,更优选为微米级多孔一氧化钛。微米级一氧化钛不仅具备一氧化钛自身良好的导电性能,而且由于其属于微米材料,具有微米级材料的特殊活性。因此,对于微米级一氧化钛来说,自身的微米级粒径以及表面的微米级活性结构大大增加了一氧化钛的缺氧性和缺钛性,从而表现出更为优异的性能,其在整个结构中对亚铁离子吸引力更为强大。

[0007] 在一种实施方式中,上述微米级多孔一氧化钛的制备方法包括如下步骤:

a. 将钛酸正丁酯和乙基纤维素加入无水乙醚中,搅拌均匀,得到混合溶解液;其中,钛酸正丁酯在无水乙醚中的浓度为50-80g/L,乙基纤维素在无水乙醚中的浓度为80-100g/L,搅拌速度为100-200r/min。

[0008] b. 将混合溶解液喷雾至反应釜内,并吹扫得到混合颗粒,然后将混合颗粒进行恒

温烧结处理,得到多孔二氧化钛;其中,喷雾的速度为20-30mL/min,喷雾面积为100-200cm<sup>2</sup>,喷雾温度为50-60℃;反应釜氛围为氮气与水蒸气氛围,且水蒸气的体积占比为8%;吹扫采用80℃的氮气,恒温烧结的温度为300-400℃。

[0009] c. 将多孔二氧化钛进行氢气还原处理,得到微米级多孔一氧化钛;其中,还原处理的温度为200-230℃,压力为0.2-0.4MPa,时间为15-20min。

[0010] 上述步骤a中,以无水乙醚作为溶剂,利用无水乙醚对乙基纤维素和钛酸正丁酯良好的溶解性,形成稳定的溶解效果,形成复合溶解体系;同时,乙基纤维素和钛酸正丁酯可以形成优异的混合效果。

[0011] 上述步骤b中,利用喷雾的方式将混合溶解液分散形成液滴,并将液滴内的无水乙醚气态化,钛酸正丁酯裸露并与水蒸气接触反应,转化为钛酸,同时与乙基纤维素形成混合颗粒。需要注意的是,此处的颗粒为细小颗粒,且液滴先转化为混合颗粒,后与空气中的水分子发生水解反应。经烧结后得到多孔的二氧化钛颗粒,且二氧化钛颗粒尺寸呈微米级,乙基纤维素被烧结去除。

[0012] 上述步骤c中,利用二氧化钛还原形成一氧化钛,并且多孔二氧化钛具有大面积的裸露。由于乙基纤维素与钛酸正丁酯均属于原位沉积析出,自身具有良好的分散性,从理论上来说,此处二氧化钛完全裸露,并在氢气还原中均转化为一氧化钛,即得到的一氧化钛属于纯度极高的多孔一氧化钛。多孔一氧化钛自身具有大比表面积的裸露,暴露出大量的表面缺钛活性,在与硫酸铁钠形成连接时,该大面积的裸露促使硫酸铁钠内亚铁离子受吸引效果更强,即硫酸铁钠的缺陷活性更强。

[0013] 如上所述,硫酸铁钠是以硫酸钠和硫酸亚铁为原材料,经恒温活化后得到。

[0014] 本发明中,所述碳包覆层的原料可采用本领域常用的碳材料,包括但不限于石墨烯材料。优选地,所述碳材料采用氮掺杂石墨烯材料。石墨烯材料自身具有一定的缺陷性,该缺陷来自于石墨烯自身的结构,造成电子传输速度下降;氮元素的掺杂能够将石墨烯材料形成的缺陷填补,大幅度提升碳材料的活性;同时,一氧化钛为内核的硫酸铁钠表现出优异的缺陷活性,该缺陷能够与氮元素形成稳定的化学基团连接,不仅提升了碳材料与硫酸铁钠的连接稳定性,同时也提升了石墨烯材料的电子转移速度。

[0015] 进一步地,所述钠离子电池正极材料中,一氧化钛内核的质量占比为5-7%,所述硫酸铁钠多孔包裹层的质量占比为85-90%,所述碳包覆层的质量占比为5-10%。

[0016] 本发明还提供了所述钠离子电池正极材料的制备方法,包括以下步骤:

S1. 将硫酸亚铁溶液和硫酸钠溶液依次喷雾至一氧化钛的表面,静置渗透;重复多次后,于密封条件下进行烧结,得到硫酸铁钠包裹一氧化钛;

S2. 将所述硫酸铁钠包裹一氧化钛清洗、过滤、干燥后,得到多孔性硫酸铁钠包裹一氧化钛;

S3. 将所述多孔性硫酸铁钠包裹一氧化钛于碳材料分散液中分散,取出烘干后,得到所述钠离子电池正极材料。

[0017] 进一步地,步骤S1中,所述硫酸亚铁溶液的配制方法为:将硫酸亚铁和乙基纤维素加入甘油中搅拌均匀,形成硫酸亚铁溶液;所述硫酸亚铁在甘油中的浓度为30-60g/L,乙基纤维素的加入量是硫酸亚铁质量的5-10%,搅拌速度为1000-2000r/min。

[0018] 进一步地,步骤S1中,所述硫酸钠溶液的配制方法为:将硫酸钠和乙基纤维素加入

甘油中搅拌均匀,形成硫酸钠溶液;所述硫酸钠在甘油中的浓度为7.1-14.2g/L,乙基纤维素的加入量是硫酸钠质量的3-6%,搅拌速度为1000-2000r/min。

[0019] 进一步地,步骤S1中,所述一氧化钛为经过分散处理的一氧化钛,所述分散处理的方法为:将一氧化钛放入乙醇中,低温超声处理10-20min,然后取出密封晾置1-2h,得到分散处理的一氧化钛;所述一氧化钛与乙醇的质量比为1:10-20,低温超声的温度为5-10℃,超声频率为50-80kHz,所述密封晾置的氛围为氮气氛围,且温度为20-30℃。该步骤利用一氧化钛在无水乙醇中的不溶性,配合低温超声处理,使一氧化钛均匀分散,并在过滤后密封晾置,使其缓慢的晾干,得到表面略微湿润的一氧化钛。

[0020] 本发明步骤S1中,利用层层喷雾的方式,使得硫酸亚铁和硫酸钠沉积在一氧化钛的表面,且以硫酸亚铁为内侧与一氧化钛表面形成界面接触,该过程属于喷雾沉积过程。这一过程中,一氧化钛表面残留的乙醇配合硫酸亚铁喷雾层,形成稳定的渗透性连接,确保一氧化钛对亚铁离子的吸引;同时层层喷雾后的恒温渗透,确保甘油表面的渗透性结构,使硫酸钠与硫酸亚铁形成接触。通过后续在氮气氛围下进行的恒温烧结,使硫酸钠和硫酸亚铁反应形成硫酸铁钠。在该过程中,一氧化钛表面的缺钛活性受温度影响更为活跃,能够与硫酸铁钠中的亚铁离子形成牵引性连接,达到活性提升的效果。同时甘油转化为气体,并形成稳定的释放,而乙基纤维素的熔点低于烧结温度,在烧结过程中能够转化为液态,确保一氧化钛的连接效果,同时流动化的结构能够施加由外向内的压力,促使一氧化钛与硫酸铁钠的紧密结合(特别是在温度下降过程中,乙基纤维素从液态转化为固态的瞬间),最终促使硫酸铁钠晶型的形成,以及硫酸铁钠与一氧化钛表面之间的紧密连接。

[0021] 进一步地,步骤S1中,所述喷雾的量均为1-2mL/cm<sup>2</sup>,静置渗透的时间为30-50min,温度为40-60℃;所述烧结的温度为350-380℃,且烧结在氮气氛围下进行。

[0022] 进一步地,步骤S2中,所述硫酸铁钠包裹一氧化钛于无水乙醚中超声清洗20-30min,其中,所述硫酸铁钠包裹一氧化钛与无水乙醚的质量比为1:5-10,超声清洗的温度为5-10℃,超声频率为40-60kHz,干燥温度为40-50℃,且干燥在氮气氛围下进行。该步骤采用超声清洗的方式,使得乙基纤维素于乙醚中逐步溶解,同时超声的振动能够形成小频率振动,在不牵动硫酸铁钠晶型和硫酸铁钠与一氧化钛连接结构的情况下,达到快速溶解的效果,并经烘干后得到多孔性结构。此时的一氧化钛保持自身的缺钛特性,对内层的硫酸铁钠中的亚铁离子形成牵引,造成铁离子活性电子的迁移,即硫酸铁钠中的亚铁离子的基团缺失,显示出类似缺钛性的缺亚铁离子特性,从而形成活性传递特性(简而言之,一氧化钛掠夺了亚铁离子上的电子,造成亚铁离子电子不稳定性,需要从外面吸取电子来补充,从而表现出缺陷型活性),最终确保整个硫酸铁钠包裹层均具有良好的活性。

[0023] 进一步地,步骤S3中,所述碳材料分散液的制备方法为:将碳材料放入乙醇乙醚混合液中超声清洗,经球磨处理后过滤晾干,得到洁净碳材料,然后将洁净碳材料放入乙醚中超声分散,得到所述碳材料分散液;其中,所述乙醇乙醚混合液中,乙醇和乙醚的体积比为1:3,碳材料在乙醇乙醚混合液中的浓度为30-40g/L;球磨处理的温度为10-20℃,压力为0.2-0.3MPa,晾干温度为80-90℃;所述洁净碳材料在乙醚中的浓度为40-70g/L,超声分散的频率为50-70kHz,超声分散的温度为10-20℃。

[0024] 进一步地,步骤S3中,所述多孔性硫酸铁钠包裹一氧化钛放入碳材料分散液中,通过搅拌进行分散,所述搅拌的时间为2-3h;取出后烘干,所述烘干的温度为200-300℃。

[0025] 本发明步骤S3中,利用乙醇乙醚混合液的渗透性,使得多孔性硫酸铁钠包裹一氧化钛于混合液中形成均匀分散,并在球磨处理中将碳材料均匀细化,且有机溶剂的存在减少了碳材料的团聚问题,从而得到小粒径的碳材料。分散在乙醚中的碳材料在浸泡搅拌过程中,表面形成碳材料的吸附,且在该过程中,硫酸铁钠的活性增强大大提升了对碳材料的吸附,从而达到优异的连接效果。

[0026] 本发明还提供了一种钠离子电池,包括正极片、负极片、隔膜和电解液,所述隔膜被设置为隔离所述正极片与负极片,所述正极片的活性材料为上述的钠离子电池正极材料。

[0027] 与现有技术相比,本发明的有益效果在于:

1. 本发明解决了现有钠离子正极材料电子导电率不佳的问题,利用一氧化钛实现对硫酸铁钠中亚铁离子的吸引,改善硫酸铁钠的缺陷型活性,同时,配合表面碳材料包裹,实现表面的电子传递效率提升,不仅实现了表面改性,而且实现了自身材料的活性提升。

[0028] 2. 本发明利用甘油对原材料的溶解性,以及自身的熔点、沸点温度和与乙醇的溶解特性,实现了稳定的层层包裹体系,为硫酸铁钠的晶型结合提供了流动性迁移条件。

[0029] 3. 本发明利用乙基纤维素作为阻隔剂,将硫酸亚铁和硫酸钠阻隔,并在一定温度下形成良好的流动性,达到优异的组装效果。

## 附图说明

[0030] 图1是实施例1中正极材料的前3个循环的充放电曲线(电流密度为 $1C=120\text{ mA/g}$ ;工作电压 $2.0-4.6\text{ V vs. Na}^+/\text{Na}$ );

图2是实施例1中正极材料的循环容量保持曲线(电流密度为 $1C=120\text{ mA/g}$ ;工作电压 $2.0-4.6\text{ V vs. Na}^+/\text{Na}$ );

图3是实施例2中正极材料的不同倍率下的充放电曲线(工作电压 $2.0-4.5\text{ V vs. Na}^+/\text{Na}$ );

图4是实施例3中正极材料的循环容量保持曲线(电流密度为 $2C=240\text{ mA/g}$ ;工作电压 $2.0-4.5\text{ V vs. Na}^+/\text{Na}$ )。

## 具体实施方式

[0031] 下面结合附图和具体实施例对本发明作进一步说明,以使本领域的技术人员可以更好地理解本发明并能予以实施,但所举实施例不作为对本发明的限定。

[0032] 除非另有定义,本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本发明的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。本发明的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实施例的目的,不是旨在于限制本发明。本文所使用的术语“及/或”包括一个或多个相关的所列项目的任意的和所有的组合。

[0033] 下述实施例中所使用的实验方法如无特殊说明,均为常规方法,所用的材料、试剂等,如无特殊说明,均可从商业途径得到。

### [0034] 实施例1

本实施例提供了一种钠离子电池正极材料,以一氧化钛为内核,以硫酸铁钠为多

孔包裹层,以碳材料为表面包覆层。其中,一氧化钛的质量占比为5%,硫酸铁钠的质量占比为85%,碳材料的质量占比为10%。

[0035] 上述钠离子电池正极材料的制备方法包括以下步骤:

1. 制备微米级多孔一氧化钛

a. 将钛酸正丁酯和乙基纤维素加入至无水乙醚中,以100r/min的速度搅拌均匀,得到混合溶解液,其中,钛酸正丁酯的浓度为50g/L,乙基纤维素的浓度为80g/L;

b. 将混合溶解液以20mL/min的速度喷雾至反应釜内,反应釜的氛围为氮气与水蒸气氛围,且水蒸气的体积占比为8%,喷雾面积为100cm<sup>2</sup>,温度为50℃,接着采用80℃的氮气吹扫得到混合颗粒;然后将混合颗粒在300℃下进行恒温烧结处理,得到多孔二氧化钛;

c. 将多孔二氧化钛在200℃、0.2MPa的条件下进行氢气还原处理15min,得到微米级多孔一氧化钛。

[0036] 2. 配制硫酸亚铁溶解液和硫酸钠溶液

将硫酸亚铁和乙基纤维素加入至甘油中,以1000r/min的速度搅拌均匀,得到硫酸亚铁溶解液;其中,硫酸亚铁的浓度为30g/L,乙基纤维素的加入量是硫酸亚铁质量的5%。

[0037] 将硫酸钠和乙基纤维素加入至甘油中,以1000r/min的速度搅拌均匀,得到硫酸钠溶液;其中,硫酸钠的浓度为7.1g/L,乙基纤维素的加入量是硫酸钠质量的3%。

[0038] 3. 制备钠离子电池正极材料

S1. 按照1 : 15的质量比将微米级多孔一氧化钛放入乙醇中,低温超声处理15min,低温超声的温度为5℃,超声频率为70kHz;然后取出,在氮气氛围下25℃晾置2h,得到分散一氧化钛。

[0039] S2. 将硫酸亚铁溶解液和硫酸钠溶液依次喷雾在分散一氧化钛表面,每次喷雾量均为1mL/cm<sup>2</sup>,并在40℃下恒温渗透30min,反复多次,得到预制硫酸铁钠包裹一氧化钛;然后将其放入反应釜内,在氮气氛围下350℃恒温烧结活化,得到硫酸铁钠包裹一氧化钛。

[0040] S3. 按照1:5的质量比将硫酸铁钠包裹一氧化钛放入无水乙醚中,5℃下超声清洗20min,超声频率为40kHz;过滤后,在氮气氛围下40℃烘干,得到多孔性硫酸铁钠包裹一氧化钛。

[0041] S4. 将氮掺杂石墨烯材料放入体积比为1:3的乙醇乙醚混合液中超声清洗,碳材料在乙醇乙醚混合液中的浓度为30g/L;在10℃、0.2MPa下经球磨处理后过滤,80℃下晾干,得到洁净碳材料;然后将洁净碳材料放入乙醚中,碳材料在乙醚中的浓度为40g/L,10℃下超声分散,超声的频率为50kHz;接着加入多孔性硫酸铁钠包裹一氧化钛,搅拌2h,取出后200℃下烘干,得到钠离子电池正极材料。

[0042] 实施例2

本实施例提供了一种钠离子电池正极材料,以一氧化钛为内核,以硫酸铁钠为多孔包裹层,以碳材料为表面包覆层。其中,一氧化钛的质量占比为5%,硫酸铁钠的质量占比为90%,碳材料的质量占比为5%。

[0043] 上述钠离子电池正极材料的制备方法包括以下步骤:

1. 制备微米级多孔一氧化钛

a. 将钛酸正丁酯和乙基纤维素加入至无水乙醚中,以200r/min的速度搅拌均匀,得到混合溶解液,其中,钛酸正丁酯的浓度为80g/L,乙基纤维素的浓度为100g/L;

b. 将混合溶解液以30mL/min的速度喷雾至反应釜内,反应釜的氛围为氮气与水蒸气氛围,且水蒸气的体积占比为8%,喷雾面积为200cm<sup>2</sup>,温度为60℃,接着采用80℃的氮气吹扫得到混合颗粒;然后将混合颗粒在400℃下进行恒温烧结处理,得到多孔二氧化钛;

c. 将多孔二氧化钛在230℃、0.4MPa的条件下进行氢气还原处理20min,得到微米级多孔一氧化钛。

#### [0044] 2. 配制硫酸亚铁溶解液和硫酸钠溶液

将硫酸亚铁和乙基纤维素加入至甘油中,以2000r/min的速度搅拌均匀,得到硫酸亚铁溶解液;其中,硫酸亚铁的浓度为60g/L,乙基纤维素的加入量是硫酸亚铁质量的10%。

[0045] 将硫酸钠和乙基纤维素加入至甘油中,以2000r/min的速度搅拌均匀,得到硫酸钠溶液;其中,硫酸钠的浓度为14.2g/L,乙基纤维素的加入量是硫酸钠质量的6%。

#### [0046] 3. 制备钠离子电池正极材料

S1. 按照1 : 20的质量比将微米级多孔一氧化钛放入乙醇中,低温超声处理20min,低温超声的温度为10℃,超声频率为80kHz;然后取出,在氮气氛围下30℃晾置2h,得到分散一氧化钛。

[0047] S2. 将硫酸亚铁溶解液和硫酸钠溶液依次喷雾在分散一氧化钛表面,每次喷雾量均为2mL/cm<sup>2</sup>,并在60℃下恒温渗透50min,反复多次,得到预制硫酸铁钠包裹一氧化钛;然后将其放入反应釜内,在氮气氛围下380℃恒温烧结活化,得到硫酸铁钠包裹一氧化钛。

[0048] S3. 按照1:10的质量比将硫酸铁钠包裹一氧化钛放入无水乙醚中,10℃下超声清洗30min,超声频率为60kHz;过滤后,在氮气氛围下50℃烘干,得到多孔性硫酸铁钠包裹一氧化钛。

[0049] S4. 将氮掺杂石墨烯材料放入体积比为1:3的乙醇乙醚混合液中超声清洗,碳材料在乙醇乙醚混合液中的浓度为40g/L;在20℃、0.3MPa下经球磨处理后过滤,90℃下晾干,得到洁净碳材料;然后将洁净碳材料放入乙醚中,碳材料在乙醚中的浓度为70g/L,20℃下超声分散,超声的频率为70kHz;接着加入多孔性硫酸铁钠包裹一氧化钛,搅拌3h,取出后300℃下烘干,得到钠离子电池正极材料。

#### [0050] 实施例3

本实施例提供了一种钠离子电池正极材料,以一氧化钛为内核,以硫酸铁钠为多孔包裹层,以碳材料为表面包覆层。其中,一氧化钛的质量占比为7%,硫酸铁钠的质量占比为87%,碳材料的质量占比为6%。

[0051] 上述钠离子电池正极材料的制备方法包括以下步骤:

##### 1. 制备微米级多孔一氧化钛

a. 将钛酸正丁酯和乙基纤维素加入至无水乙醚中,以150r/min的速度搅拌均匀,得到混合溶解液,其中,钛酸正丁酯的浓度为70g/L,乙基纤维素的浓度为90g/L;

b. 将混合溶解液以25mL/min的速度喷雾至反应釜内,反应釜的氛围为氮气与水蒸气氛围,且水蒸气的体积占比为8%,喷雾面积为150cm<sup>2</sup>,温度为55℃,接着采用80℃的氮气吹扫得到混合颗粒;然后将混合颗粒在350℃下进行恒温烧结处理,得到多孔二氧化钛;

c. 将多孔二氧化钛在220℃、0.3MPa的条件下进行氢气还原处理20min,得到微米级多孔一氧化钛。

#### [0052] 2. 配制硫酸亚铁溶解液和硫酸钠溶液

将硫酸亚铁和乙基纤维素加入至甘油中,以1500r/min的速度搅拌均匀,得到硫酸亚铁溶解液;其中,硫酸亚铁的浓度为50g/L,乙基纤维素的加入量是硫酸亚铁质量的8%。

[0053] 将硫酸钠和乙基纤维素加入至甘油中,以1500r/min的速度搅拌均匀,得到硫酸钠溶液;其中,硫酸钠的浓度为14.2g/L,乙基纤维素的加入量是硫酸钠质量的5%。

[0054] 3. 制备钠离子电池正极材料

S1. 按照1 : 15的质量比将微米级多孔一氧化钛放入乙醇中,低温超声处理15min,低温超声的温度为8℃,超声频率为70kHz;然后取出,在氮气氛围下25℃晾置2h,得到分散一氧化钛。

[0055] S2. 将硫酸亚铁溶解液和硫酸钠溶液依次喷雾在分散一氧化钛表面,每次喷雾量均为2mL/cm<sup>2</sup>,并在50℃下恒温渗透40min,反复多次,得到预制硫酸铁钠包裹一氧化钛;然后将其放入反应釜内,在氮气氛围下370℃恒温烧结活化,得到硫酸铁钠包裹一氧化钛。

[0056] S3. 按照1:8的质量比将硫酸铁钠包裹一氧化钛放入无水乙醚中,8℃下超声清洗25min,超声频率为50kHz;过滤后,在氮气氛围下45℃烘干,得到多孔性硫酸铁钠包裹一氧化钛。

[0057] S4. 将氮掺杂石墨烯材料放入体积比为1:3的乙醇乙醚混合液中超声清洗,碳材料在乙醇乙醚混合液中的浓度为35g/L;在15℃、0.2MPa下经球磨处理后过滤,85℃下晾干,得到洁净碳材料;然后将洁净碳材料放入乙醚中,碳材料在乙醚中的浓度为60g/L,15℃下超声分散,超声的频率为60kHz;接着加入多孔性硫酸铁钠包裹一氧化钛,搅拌3h,取出后250℃下烘干,得到钠离子电池正极材料。

[0058] 制备钠离子半电池

硫酸铁钠复合正极材料、Super-p、聚偏氟乙烯按照90:5:5的质量比来称取,将称取的上述三种材料分散在N-甲基吡咯烷酮溶剂中,混合均匀后涂布到铝箔上,120℃真空条件下干燥12h,获得正极极片,所得极片面密度为9.5-11.5g/cm<sup>2</sup>。

[0059] 按正极极片、隔膜、锂片、垫片、弹片的依次顺序,将各部件放置于CR2032型纽扣电池中,添加以高氯酸钠为溶质、以体积比为1:1的碳酸乙烯酯和碳酸二甲酯为溶剂,溶质浓度为1mol/L的电解液,封装后获得钠离子半电池。

[0060] 电池性能检测

以实施例1制备的正极材料为例进行检测。如图1所示,采用该正极材料的半电池的工作电压平台在3.75V,在2.0-4.6V vs. Na<sup>+</sup>/Na宽工作电压条件下,首次库伦效率高于98%。如图2所示,在1C电流条件下,经100次循环的容量保持率在99%以上,具有优异的循环稳定性。

[0061] 以实施例2制备的正极材料为例进行检测。如图3所示,在2.0-4.5V vs. Na<sup>+</sup>/Na工作电位,5C电流条件下,放电容量高于75mAh/g,表明该正极材料具有优异的倍率性能。

[0062] 以实施例3制备的正极材料为例进行检测。如图4所示,在2.0-4.5V vs. Na<sup>+</sup>/Na工作电位,2C电流条件下,500次循环的容量保持率在95%以上,表明该正极材料具有优异的高倍率循环稳定性能。

[0063] 以上所述实施例仅是为充分说明本发明而所举的较佳的实施例,本发明的保护范围不限于此。本技术领域的技术人员在本发明基础上所作的等同替代或变换,均在本发明的保护范围之内。本发明的保护范围以权利要求书为准。

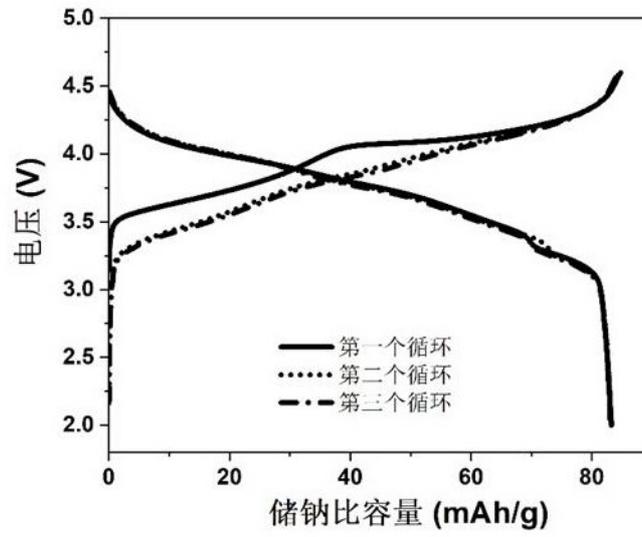


图 1

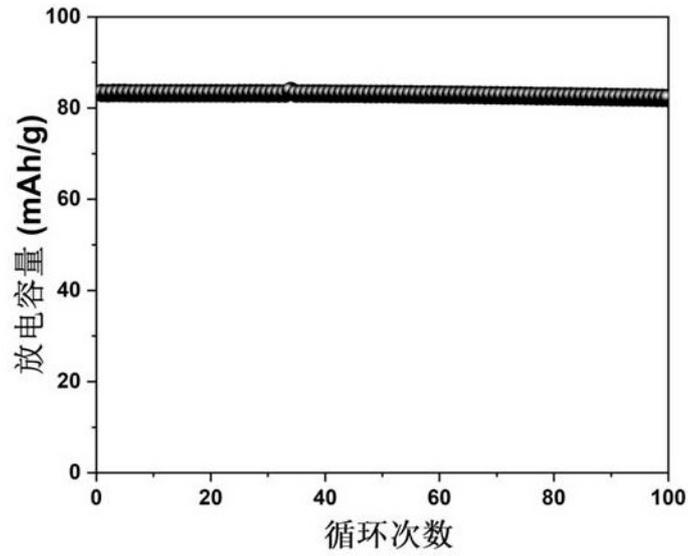


图 2

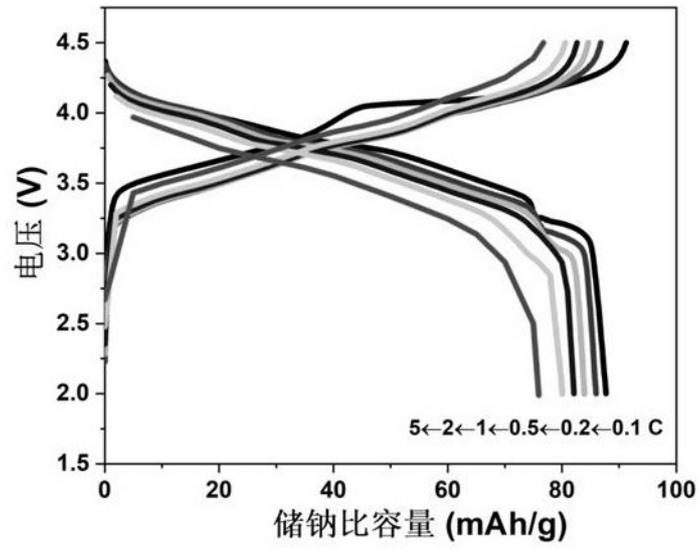


图 3

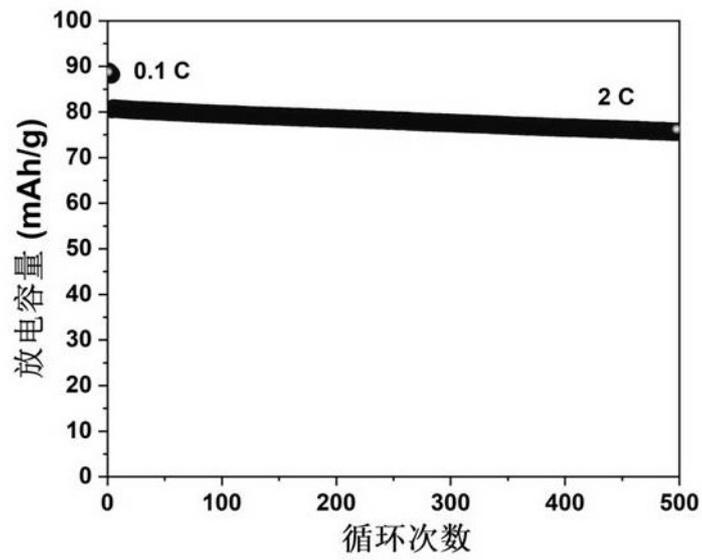


图 4