



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116062807 A

(43) 申请公布日 2023. 05. 05

(21) 申请号 202310267446.X

(22) 申请日 2023.03.15

(71) 申请人 北京航空航天大学

地址 100191 北京市海淀区学院路37号北  
京航空航天大学

(72) 发明人 杨树斌 王梓铭

(74) 专利代理机构 北京国贝知识产权代理有限  
公司 11698

专利代理师 牟昌兵 于倩

(51) Int. Cl.

C01G 53/00 (2006.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 10/054 (2010.01)

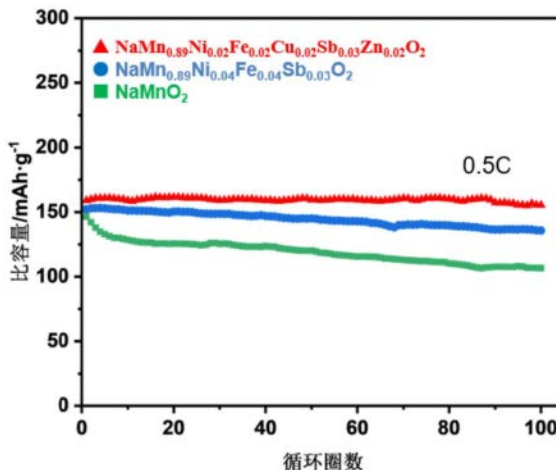
权利要求书2页 说明书11页 附图8页

(54) 发明名称

高熵掺杂锰基层状氧化物及其制备方法、钠离子电池正极材料和电池

(57) 摘要

本发明公开了一种高熵掺杂锰基层状氧化物及其制备方法、钠离子电池正极材料和电池,其中,该高熵掺杂锰基层状氧化物的化学式表示为:Na<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>M<sub>z</sub>O<sub>2</sub>,其中,Na代表钠元素,Mn代表锰元素,M代表掺杂元素,所述掺杂元素选自元素周期表中第三周期至第五周期中的五种以上不同于钠和锰的金属元素,0.6≤x≤1,0.8≤y<1,0<z≤0.2,y+z=1。本发明五种以上低含量的金属元素实现高熵掺杂得到一类新型的高熵掺杂锰基层状氧化物,其作为钠离子电池的正极材料,结果显示其表现出优异倍率性能和循环稳定性的电化学特性。



1. 一种高熵掺杂锰基层状氧化物,其特征在于,所述高熵掺杂锰基层状氧化物的化学式表示为: $\text{Na}_x\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_2$ ,其中,Na代表钠元素,Mn代表锰元素,M代表掺杂元素,所述掺杂元素选自元素周期表中第三周期至第五周期中的五种以上不同于钠和锰的金属元素; $0.6 \leq x \leq 1, 0.8 \leq y < 1, 0 < z \leq 0.2, y+z=1$ ;

优选地,所述掺杂元素选自铁、镍、钴、铜、钛、镁、锌、钙、钒、铬、锆、铌、钼、钨、锡、锑、铝元素中的五种以上元素。

2. 如权利要求1所述的高熵掺杂锰基层状氧化物,其特征在于,所述M中包括:至少1至3种选自第五周期的金属元素,和,至少2至4种选自第三周期和/或第四周期的金属元素;

优选地,所述第五周期的金属元素选自锆、铌、钼、钨、锡、锑元素;所述第三周期的金属元素选自镁、铝元素;所述第四周期的金属元素选自钙、钛、钒、铬、镍、铁、钴、铜、锌。

3. 如权利要求1所述的高熵掺杂锰基层状氧化物,其特征在于,所述高熵掺杂锰基层状氧化物的化学式表示为: $\text{Na}_x\text{Mn}_y(\text{M}_{1a}\text{M}_{2b}\text{M}_{3c}\text{M}_{4d}\text{M}_{5e}\text{M}_{6f})\text{O}_2$ , $\text{M}_1$ 、 $\text{M}_2$ 、 $\text{M}_3$ 、 $\text{M}_4$ 、 $\text{M}_5$ 、 $\text{M}_6$ 代表不同的所述掺杂元素, $0 < a \leq 0.05, 0 < b \leq 0.05, 0 < c \leq 0.05, 0 < d \leq 0.05, 0 < e \leq 0.05, 0 \leq f \leq 0.05$ ;

优选地, $0 < a \leq 0.04, 0 < b \leq 0.04, 0 < c \leq 0.04, 0 < d \leq 0.04, 0 < e \leq 0.04, 0 \leq f \leq 0.04$ ;优选地, $0 < a \leq 0.03, 0 < b \leq 0.03, 0 < c \leq 0.03, 0 < d \leq 0.03, 0 < e \leq 0.03, 0 \leq f \leq 0.03$ ;更优选地, $0 < a \leq 0.02, 0 < b \leq 0.02, 0 < c \leq 0.02, 0 < d \leq 0.02, 0 < e \leq 0.02, 0 \leq f \leq 0.02$ ;和/或,所述a、b、c、d、e、f中至少4个的值小于等于0.02且大于0。

4. 如权利要求1至3中任一项所述的高熵掺杂锰基层状氧化物,其特征在于,所述掺杂元素选自铁、镍、铜、钛、镁、锌、锑、锡、锆、铝、铌元素;

和/或,所述高熵掺杂层状锰基氧化物为P2和/或O'3相。

5. 如权利要求1至3中任一项所述的高熵掺杂锰基层状氧化物,其特征在于,所述高熵掺杂层状锰基氧化物的XRD衍射图谱包括P2相衍射峰(002)(004)(100)(102);

和/或,O'3相衍射峰(001)(002)(200)(-111)(-202)(111)。

6. 一种如权利要求1至5任一项所述的高熵锰基掺杂层状氧化物的制备方法,其特征在于,步骤包括:

按照所述高熵掺杂锰基层状氧化物的化学式称取相应摩尔比的钠盐和锰氧化物,以及所述掺杂元素的氧化物,进行混合处理,得到混合粉末;

将所述混合粉末压制处理,得到压制成型的块状物;

将所述块状物烧结处理。

7. 如权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述钠盐选自碳酸钠、碳酸氢钠、醋酸钠、草酸钠、柠檬酸钠、硝酸钠、氢氧化钠中的至少一种;

和/或,所述混合处理包括球磨法混合,其中球料质量比为(5~20):1,球磨速度为300至600r/min,球磨时间为3至24h;

和/或,所述压制处理中,步骤更具体的包括,将所述混合粉末装入模具中,加压压制成型;优选地,所述加压的压力为5至30Mpa;

和/或,所述烧结处理中,烧结温度介于500至1100℃,升温速率为3至20℃/min,烧结时间为1至24h;优选地,烧结温度介于800至1000℃。

8. 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包括:如权利要求1至5中任一项所述的高熵掺杂锰基层状氧化物;或如权利要求6或7所述的制备方法得到的

高熵掺杂锰基层状氧化物。

9. 一种电极片,其特征在于,包括如权利要求8所述的钠离子电池正极材料。

10. 一种钠离子电池,其特征在于,包括如权利要求8所述的钠离子电池正极材料,或,如权利要求9所述的电极片。

11. 一种用电装置,其特征在于,包括如权利要求10所述的钠离子电池。

## 高熵掺杂锰基层状氧化物及其制备方法、钠离子电池正极材料和电池

### 技术领域

[0001] 本发明是属于钠离子电池领域,特别是关于一种高熵掺杂锰基层状氧化物及其制备方法、钠离子电池正极材料和电池。

### 背景技术

[0002] 随着新能源汽车市场的不断扩大,以及风电和光电等电力产业规模的不断提升,对大规模储能装置的需求也在不断增加,而锂离子电池由于具备优异的电化学性能和成熟的制备技术,成为了在各个领域广泛应用的首选者。但是由于锂资源的匮乏和局部丰度,导致很多国家锂资源短缺,价格急剧增长,严重限制了锂离子电池在大规模储能领域的应用。

[0003] 而钠离子电池由于原料储量极其丰富,价格低廉,并且安全性能更好,非常适用于大规模储能装置,成为了替代锂离子电池的候选者,引起了国内外研究人员的广泛研究。然而,钠离子电池正极材料的容量低,循环性能差并且能量密度低成为了限制钠离子电池广泛应用的主要原因。因此,开发一种低成本、高容量、高能量密度并且具有良好循环稳定性的钠离子电池正极材料对于实现钠离子电池的广泛应用具有重要意义。

[0004] 在钠离子电池的正极材料中,层状氧化物由于其较高的比容量以及和锂离子电池正极材料类似的结构,成为了最有可能走向实际应用的钠离子电池正极材料。为了优化层状氧化物正极材料的循环稳定性,研究人员主要采用了元素掺杂和替换的策略。例如Prakash等人(Chem.Mater.2012,24,1846-1853)利用Co元素掺杂制备了 $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料,虽然一定程度上改善了循环稳定性,但是该正极材料的倍率性能较差,难以适应于快速充电的需求;Yan等人(Journal of Advanced Ceramics.2022,11,158-171)制备了一种中熵层状氧化物 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/4}\text{Al}_{1/12}\text{O}_2$ ,该电极材料具有较高的容量和良好的倍率性能,但是循环稳定性还有待提高;CN112467119A公开了一种用于钠离子电池的高熵层状氧化物正极材料 $\text{Na}(\text{Fe}_{(1-x)/5}\text{Co}_{(1-x)/5}\text{Ni}_{(1-x)/5}\text{Sn}_{(1-x)/5}\text{Ti}_{(1-x)/5})\text{Li}_x\text{O}_2$ ,由于其各种元素都是等比例加入,导致该正极材料虽然具有良好的循环稳定性,但是容量极低,不能满足实际应用;

[0005] 虽然通过单个或少数元素掺杂和替换可以改善层状氧化物正极材料的循环性能,但是上述方案制备的钠离子电池正极材料的循环稳定性和放电比容量仍然达不到实际应用的要求,需要进一步优化层状氧化物正极材料的制备方法。

### 发明内容

[0006] 本发明针对钠离子电池正极材料的循环稳定性不佳的技术问题,提出一种通过五种以上低含量金属元素在 $\text{Na}_x\text{MnO}_2$ 晶格中形成高熵掺杂的技术方案,得到了一种新型高熵掺杂锰基层状氧化物,并将该高熵掺杂锰基层状氧化物用于钠离子电池正极材料,结果显示通过高熵掺杂能够提高 $\text{Na}_x\text{MnO}_2$ 晶格的稳定性,作为钠离子电池正极材料表现出优异的循环稳定性和倍率特性。

[0007] 本发明第一方面提供一种钠离子电池正极材料,也即一种高熵掺杂锰基层状氧化物,该高熵掺杂锰基层状氧化物,化学式表示为: $\text{Na}_x\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_2$ ,其中,Na代表钠元素,Mn代表锰元素,M代表掺杂元素,所述掺杂元素选自元素周期表中第三至第五周期中的五种以上不同于钠(Na)和锰(Mn)的金属元素; $0.6 \leq x \leq 1, 0.8 \leq y < 1, 0 < z \leq 0.2, y+z=1$ 。

[0008] 在一些实施例中,所述掺杂元素(M)选自铁(Fe)、镍(Ni)、钴(Co)、铜(Cu)、钛(Ti)、镁(Mg)、锌(Zn)、钙(Ca)、钒(V)、铬(Cr)、锆(Zr)、铌(Nb)、钼(Mo)、钌(Ru)、锡(Sn)、锑(Sb)、铝(Al)元素中的五种以上元素。本发明中的掺杂元素选取的金属元素,包括过渡金属元素。

[0009] 在一些实施方式中,所上述掺杂元素(M)中包括:至少1至3种选自第五周期的金属元素,和,至少2至4种选自第三周期和/或第四周期的金属元素;

[0010] 在一些实施方式中,上述第五周期的金属元素选自锆(Zr)、铌(Nb)、钼(Mo)、钌(Ru)、锡(Sn)、锑(Sb)元素;所述第三周期的金属元素选自镁(Mg)、铝(Al)元素;所述第四周期的金属元素选自钙(Ca)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、镍(Ni)、铁(Fe)、钴(Co)、铜(Cu)、锌(Zn)。

[0011] 在一些实施例中,所述高熵掺杂锰基层状氧化物中的掺杂元素的种类为五种或六种,其化学式表示为: $\text{Na}_x\text{Mn}_y(\text{M}_{1a}\text{M}_{2b}\text{M}_{3c}\text{M}_{4d}\text{M}_{5e}\text{M}_{6f})\text{O}_2$ , $\text{M}_1$ 、 $\text{M}_2$ 、 $\text{M}_3$ 、 $\text{M}_4$ 、 $\text{M}_5$ 、 $\text{M}_6$ 代表不同的所述掺杂元素, $0 < a \leq 0.05, 0 < b \leq 0.05, 0 < c \leq 0.05, 0 < d \leq 0.05, 0 < e \leq 0.05, 0 \leq f \leq 0.05$ 。

[0012] 在一些实施例中,上述化学式中 $0 < a \leq 0.04, 0 < b \leq 0.04, 0 < c \leq 0.04, 0 < d \leq 0.04, 0 < e \leq 0.04, 0 \leq f \leq 0.04$ 。

[0013] 在一些实施例中,上述化学式中 $0 < a \leq 0.03, 0 < b \leq 0.03, 0 < c \leq 0.03, 0 < d \leq 0.03, 0 < e \leq 0.03, 0 \leq f \leq 0.03$ 。

[0014] 在一些实施例中,上述化学式中 $0 < a \leq 0.02, 0 < b \leq 0.02, 0 < c \leq 0.02, 0 < d \leq 0.02, 0 < e \leq 0.02, 0 \leq f \leq 0.02$ 。

[0015] 在一些实施例中,上述化学式中,a、b、c、d、e、f中至少4个的值小于等于0.02且大于0。

[0016] 在一些实施例中,上述掺杂元素(M)选自铁(Fe)、镍(Ni)、铜(Cu)、钛(Ti)、镁(Mg)、锌(Zn)、锑(Sb)、锡(Sn)、锆(Zr)、铝(Al)、铌(Nb)元素。

[0017] 在一些实施例中,上述高熵掺杂层状氧化物为P2/O'3双相,或,O'3相。

[0018] 在一些实施例中,上述高熵掺杂层状锰基氧化物的XRD衍射图谱包括P2相衍射峰(002) (004) (100) (102);和/或,O'3相衍射峰(001) (002) (200) (-111) (-202) (111)。

[0019] 本发明第二方面提供一种上述的高熵掺杂锰基层状氧化物的制备方法,步骤包括:按照所述高熵掺杂锰基层状氧化物的化学式称取相应摩尔比的钠盐和锰氧化物,以及所述掺杂元素的氧化物,进行混合处理,得到混合粉末;将所述混合粉末压制处理,得到压制成型的块状物;将所述块状物烧结处理。

[0020] 在一些实施例中,上述钠盐选自于碳酸钠( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )、碳酸氢钠( $\text{NaHCO}_3$ )、醋酸钠( $\text{CH}_3\text{COONa}$ )、草酸钠( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )、柠檬酸钠( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ )、硝酸钠( $\text{NaNO}_3$ )、氢氧化钠( $\text{NaOH}$ )中的一种或多种。

[0021] 在一些实施例中,上述混合处理包括球磨法混合,其中球料质量比为(5~20):1,球磨速度为300至600r/min,球磨时间为3至24h。

[0022] 在一些实施例中,上述压制处理中,步骤更具体的包括,将所述混合粉末装入模具

中,加压压制成型,加压的压力为5至30Mpa。

[0023] 在一些实施例中,上述烧结处理中,烧结温度介于500至1100℃,升温速率为3至20℃/min,烧结时间为1至24h。

[0024] 本发明第三方面提供一种钠离子电池正极材料,该钠离子电池正极材料包括:上述高熵掺杂锰基层状氧化物,或上述制备方法得到的高熵掺杂锰基层状氧化物。

[0025] 本发明第四方面提供一种电极片,该电极片包括上述高熵掺杂锰基层状氧化物,或上述制备方法得到的高熵掺杂锰基层状氧化物。

[0026] 本发明第五方面提供一种钠离子电池,包括上述钠离子电池正极材料。

[0027] 本发明第六方面提供一种用电装置,包括上述的钠离子电池。该些用电装置包括电动汽车、电动自行车、储能电站、电子电器等。

[0028] 与现有技术相比,根据本发明以锰基层状氧化物正极材料 $\text{Na}_x\text{MnO}_2$ 为基体,通过五种以上低含量的金属元素实现高熵掺杂,得到一类新型的高熵掺杂锰基层状氧化物,其中各掺杂元素通过共享相同的原子位点可以形成一种联合晶格,造成一定程度的晶格畸变,各掺杂元素的无序排布增加材料的混合熵,提高材料的结构稳定性。将该高熵掺杂锰基层状氧化物作为钠离子电池的正极材料,结果显示其表现出优异倍率性能和循环稳定性的电化学特性。

## 附图说明

[0029] 图1为本发明实施例1中P2/O'3双相的高熵掺杂锰基层状氧化物 $\text{NaMn}_{0.89}(\text{Ni}_{0.02}\text{Fe}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Sb}_{0.03}\text{Zn}_{0.02})\text{O}_2$ 的XRD谱图。

[0030] 图2为本发明实施例1中P2/O'3双相高熵掺杂锰基层状氧化物 $\text{NaMn}_{0.89}(\text{Ni}_{0.02}\text{Fe}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Sb}_{0.03}\text{Zn}_{0.02})\text{O}_2$ 的SEM照片(a)和其中各元素Na、Mn、Ni、Fe、Cu、Sb和Zn的分布图(b~h)。

[0031] 图3为本发明实施例1中P2/O'3双相高熵掺杂锰基层状氧化物作为钠离子电池正极材料的首次充放电曲线。

[0032] 图4为本发明实施例1中P2/O'3双相高熵掺杂锰基层状氧化物作为钠离子电池正极材料的循环性能测试结果。

[0033] 图5为本发明实施例1中P2/O'3双相高熵掺杂锰基层状氧化物作为钠离子电池正极材料的倍率性能测试结果。

[0034] 图6为本发明实施例1中的高熵掺杂锰基层状氧化物作为正极材料循环100圈后与初始状态的XRD谱图的比较。

[0035] 图7为本发明实施例2中P2/O'3双相的高熵掺杂锰基层状氧化物 $\text{NaMn}_{0.8}(\text{Ni}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{Sb}_{0.03}\text{Zn}_{0.02})\text{O}_2$ 的XRD谱图。

[0036] 图8为本发明实施例2中P2/O'3双相的高熵掺杂锰基层状氧化物 $\text{NaMn}_{0.8}(\text{Ni}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{Sb}_{0.03}\text{Zn}_{0.02})\text{O}_2$ 的SEM照片(a)以及各元素Na、Mn、Ni、Fe、Cu、Sb和Zn(b~h)的元素分布图。

[0037] 图9为本发明实施例2中P2/O'3双相高熵掺杂锰基层状氧化物作为钠离子电池正极材料的首次充放电曲线。

[0038] 图10为本发明实施例2中P2/O'3双相高熵掺杂锰基层状氧化物作为钠离子电池正

极材料的循环性能测试结果。

[0039] 图11为本发明实施例2中P2/O'3双相高熵掺杂锰基层状氧化物作为钠离子电池正极材料的倍率性能测试结果。

[0040] 图12为本发明实施例2中P2/O'3双相高熵掺杂锰基层状氧化物作为正极材料循环100圈后与初始状态的XRD谱图的比较。

[0041] 图13为本发明实施例3中P2/O'3双相高熵掺杂锰基层状氧化物的XRD谱图。

[0042] 图14为本发明实施例3中P2/O'3双相高熵掺杂锰基层状氧化物的SEM照片。

[0043] 图15为本发明实施例3中不同P2/O'3双相高熵掺杂锰基层状氧化物作为正极材料的钠离子电池的循环性能测试比较结果。

### 具体实施方式

[0044] 以下通过具体实施例说明本发明的技术方案。应该理解,本发明提到的一个或者多个步骤不排斥在组合步骤前后还存在其他方法和步骤,或者这些明确提及的步骤间还可以插入其他方法和步骤。还应理解,这些实例仅用于说明本发明而不用来限制本发明的范围。除非另有说明,各方法步骤的编号仅为鉴别各方法步骤的目的,而非限制每个方法的排列次序或限定本发明的实施范围,其相对关系的改变或调整,在无实质技术内容变更的条件下,亦可视为本发明可实施的范畴。

[0045] 实施例中所采用的原料和仪器,对其来源没有特定限制,在市场购买或者按照本领域内技术人员熟知的常规方法制备即可。

[0046] 本发明中记载的钠离子电池正极片的制备方法,步骤包括:1)将钠离子电池正极材料(在本发明中为高熵掺杂锰基层状氧化物)与导电剂(Super P)、粘结剂(PVDF)按照质量比7:2:1混合并研磨10min,然后加入适量的N-甲基吡咯烷酮(NMP)再研磨20min,调制得到混合浆料;2)将得到的混合浆料涂敷在直径12mm的铝箔圆片上,负载量为 $1.5\text{mg}/\text{cm}^2$ ,再将涂好的电极片放入 $80^\circ\text{C}$ 的真空烘箱中干燥12h,即可得到正极片。

[0047] 采用相同的方法,将高熵掺杂锰基层状氧化物分别替换为其他层状氧化物,如 $\text{NaMnO}_2$ 、少量掺杂的层状氧化物 $\text{NaMn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{NaMn}_{0.89}\text{Ni}_{0.04}\text{Fe}_{0.04}\text{Sb}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{NaMn}_{0.8}\text{Ni}_{0.07}\text{Fe}_{0.07}\text{Sb}_{0.06}\text{O}_2$ ,得到对比样正极片。

[0048] 本发明中记载的钠离子电池的组装方法,步骤包括:以金属钠片作为负极,上述制备得到的正极片作为正极,在氩气手套箱中制成CR2032扣式电池,隔膜采用的是玻纤隔膜,电解液采用的是浓度为1M的 $\text{NaClO}_4$ 溶液,溶剂为体积比1:1的碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC),并含有体积比2%的氟代碳酸乙烯酯(FEC)。

[0049] 本发明中钠离子电池的充放电性能测试是在Land BT2000电池测试系统上进行,测试的温度为室温,测试电压范围为2.0-4.0V。

[0050] 本发明的高熵掺杂层状氧化物中 $\text{Na}_x\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_2$ ,通过五种以上低含量的金属元素实现高熵掺杂,选择该些掺杂元素的种类是形成高熵掺杂的技术关键点,高熵不同的掺杂金属原子大小,选择原子大小参差配比的金属元素有利于形成稳定的高熵掺杂晶格相。因此,掺杂元素优选通过第三和/或第四周期的金属元素与第五周期的金属元素进行匹配,进而获得稳定的高熵掺杂层状氧化物。

[0051] 在一些实施例中,掺杂元素M选自元素周期表第五周期的金属元素锆(Zr)、铌

(Nb)、钼(Mo)、钌(Ru)、锡(Sn)、锑(Sb)元素中的一种至三种;和/或,掺杂元素M选自元素周期表第三周期和第四周期镁(Mg)、铝(Al)、钙Ca、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、铁(Fe)、钴(Co)、铜(Cu)、锌(Zn)中的两种至四种。

[0052] 实施例1

[0053] 本实施例提供一种高熵掺杂锰基层状氧化物  $\text{NaMn}_{0.89}(\text{Ni}_{0.02}\text{Fe}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Sb}_{0.03}\text{Zn}_{0.02})\text{O}_2$  及其制备方法。其中,制备方法包括步骤:

[0054] S01:按照高熵掺杂锰基层状氧化物的化学式称取相应摩尔比的 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 和 $\text{MnO}_2$ ,以及掺杂元素的氧化物粉末,进行球磨处理,得到混合粉末;具体地,按照摩尔比为0.5:0.89:0.02:0.01:0.02:0.015:0.02,分别称取 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 以及 $\text{ZnO}$ 粉末,并置于玛瑙罐中,按照球料质量比10:1加入玛瑙球,然后加入适量乙醇作为分散剂,最后将球磨罐放在球磨机上球磨4h,球磨完成后将球磨罐放入80℃鼓风烘箱中干燥10h后,得到球磨后的混合粉末;

[0055] S02:将球磨处理后的所述混合粉末压制处理,得到压制成型的块状物;具体地,将上述干燥后的混合粉末放置于直径14mm圆形槽模具中,在10MPa的压力下进行压片,得到直径14mm的圆形块体;

[0056] S03:将所述块状物烧结处理,将烧结后得到产物研磨后得到高熵掺杂锰基层状氧化物;具体地,将压好的圆形块体放入氧化铝坩埚中,再将坩埚放入马弗炉中,10℃/min升温至950℃,在空气气氛中烧结12h后,并随炉冷却,将烧结好的块体进行研磨并过筛,即可得到目标产物 $\text{NaMn}_{0.89}(\text{Ni}_{0.02}\text{Fe}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Sb}_{0.03}\text{Zn}_{0.02})\text{O}_2$ 。

[0057] 得到的目标产物的XRD测试结果如图1所示,可以看出该目标产物在15.9°、32°、35.7°、39.4°、43.5°、48.9°出现P2相的特征峰,分别对应于(002) (004) (100) (102) (103) (104)晶面,在16.6°、31.7°、33.6°、34.4°、36.6°、37.7°、42.7°出现O'3相的特征峰,分别对应于(001)、(-201) (002) (200) (-111) (-202) (111)晶面,说明该目标产物既包含P2相的特征峰,也包含O'3相的特征峰,目标产物 $\text{NaMn}_{0.89}(\text{Ni}_{0.02}\text{Fe}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Sb}_{0.03}\text{Zn}_{0.02})\text{O}_2$ 为P2/O'3双相复合结构,其中,(002) (102)对应P2相强衍射峰,相对而言(004) (100) (103) (104)为弱衍射峰;(001) (111)对应O'3相强衍射峰,相对而言(002) (200) (-111) (-202)为弱衍射峰。图2a给出了目标产物的扫描电镜(SEM)照片,可见该目标产物微观结构为微米级层状颗粒状,从图2b~h的各元素分布图可以看到,目标产物中各元素Na、Mn、Ni、Fe、Cu、Sb和Zn的均匀分布。

[0058] 本实施例还提供一种上述得到的P2/O'3双相高熵掺杂锰基层状氧化物作为钠离子电池正极材料的用途,也即提供了一种钠离子电池正极材料和钠离子电池。图3给出了以上述得到的P2/O'3双相高熵掺杂锰基层状氧化物 $\text{NaMn}_{0.89}(\text{Ni}_{0.02}\text{Fe}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Sb}_{0.03}\text{Zn}_{0.02})\text{O}_2$ 作为正极材料的钠离子电池的首次充放电曲线图,可以看出本发明的高熵掺杂锰基层状氧化物作为钠离子电池正极材料,具有188mAhg<sup>-1</sup>的初始容量,首圈库伦效率可以达到85%。图4给出了以上述得到的P2/O'3双相高熵掺杂锰基层状氧化物作为正极材料的钠离子电池的循环性能测试结果,可以看到本发明的高熵掺杂锰基层状氧化物作为钠离子电池正极材料的初始容量与 $\text{NaMnO}_2$ 和 $\text{NaMn}_{0.89}\text{Ni}_{0.04}\text{Fe}_{0.04}\text{Sb}_{0.03}\text{O}_2$ 正极材料相当(>150mAhg<sup>-1</sup>),但本发明的高熵掺杂锰基层状氧化物在经过100次的充放循环后,容量几乎没有衰减,仍然保持在约160mAhg<sup>-1</sup>,而对比电池中, $\text{NaMnO}_2$ 和 $\text{NaMn}_{0.89}\text{Ni}_{0.04}\text{Fe}_{0.04}\text{Sb}_{0.03}\text{O}_2$ 正极材料的容量出现明显的



衰减,100次循环后分别仅剩约 $120\text{mAhg}^{-1}$ 和 $130\text{mAhg}^{-1}$ ,显示本发明的高熵掺杂锰基层状氧化物作为钠离子电池正极材料具有优异的容量保持能力和循环稳定性。通过不同倍率下(0.1C~5C)的测试结果对比(图5),还可以看到,本发明的高熵掺杂锰基层状氧化物作为钠离子电池正极材料,在0.1C的充放电倍率下的初始容量可高达 $195\text{mAhg}^{-1}$ ,0.2C下的容量约 $170\text{mAhg}^{-1}$ ,当充放电倍率增大至5C时,仍然保持在约 $123\text{mAhg}^{-1}$ ,对比 $\text{NaMnO}_2$ 和 $\text{NaMn}_{0.89}\text{Ni}_{0.04}\text{Fe}_{0.04}\text{Sb}_{0.03}\text{O}_2$ 正极材料仅为 $80\text{mAhg}^{-1}$ 和 $104\text{mAhg}^{-1}$ ,可见本发明的高熵掺杂锰基层状氧化物还表现出优异的倍率性能。优异的倍率性能得益于材料特性,在层状氧化物 $\text{NaMnO}_2$ 中引入了高熵掺杂,多元素产生化学无序及扭曲将局部扰乱位点能量,从而产生位点能量的分布。当这种分布足够宽以致于相邻位点的能量重叠时,将促进它们之间的离子跳跃。如果这种具有相似能量的位点网络渗透,则宏观离子扩散会因无序而增强。在材料特性上,会表现出电导率的增强。这可以通过第一性原理计算以及实验证明利用高熵向无机固体电解质中引入化学无序可将离子电导率提高几个数量级,从而降低整体电池电阻以提升性能。

[0059] 特别地,从图5中还可以看到,当充放电倍率恢复至0.1C时,本发明的高熵掺杂锰基层状氧化物的容量能够恢复至 $185\text{mAhg}^{-1}$ ,而 $\text{NaMnO}_2$ 和 $\text{NaMn}_{0.89}\text{Ni}_{0.04}\text{Fe}_{0.04}\text{Sb}_{0.03}\text{O}_2$ 正极材料的容量仅为 $140\text{mAhg}^{-1}$ 和 $173\text{mAhg}^{-1}$ ,无法恢复至接近初始容量。经过高倍率充放电过程后容量能够恢复说明,钠离子在本发明的高熵掺杂锰基层状氧化物中反复嵌入和脱嵌并没有破坏其材料结构,这与高熵掺杂能够提高层状氧化物材料的结构稳定性有关。图6给出了将经过100次循环后的高熵掺杂锰基层状氧化物与初始高熵掺杂锰基层状氧化物的XRD谱图对比,可以看出该高熵掺杂锰基层状氧化物正极材料即使经过100圈充放电循环后仍然保持原始的晶型,进一步证明了其结构稳定性极好。

[0060] 在烧结处理过程中,原料中的碳酸钠( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )原料中的碳酸钠( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )加热后与金属氧化物在高温条件下发生固相烧结反应。在另一些实施方式中,原料中的碳酸钠还可以替换为其他钠盐如碳酸氢钠( $\text{NaHCO}_3$ )、醋酸钠( $\text{CH}_3\text{COONa}$ )、草酸钠( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )、柠檬酸钠( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ )、硝酸钠( $\text{NaNO}_3$ )、氢氧化钠( $\text{NaOH}$ )。原料中的锰氧化物包括: $\text{MnO}$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_5$ 等;原料中的镍氧化物包括 $\text{NiO}$ 、 $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ,原料中的铁氧化物包括 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。

[0061] 实施例2

[0062] 本实施例提供一种高熵掺杂锰基层状氧化物 $\text{NaMn}_{0.8}(\text{Ni}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{Sb}_{0.03}\text{Zn}_{0.02})\text{O}_2$ 及其制备方法。其中,制备方法包括步骤:

[0063] S11:按照高熵掺杂锰基层状氧化物的化学式称取相应摩尔比的 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 和 $\text{MnO}_2$ ,以及掺杂元素的氧化物粉末,进行球磨处理,得到混合粉末;具体地,按照摩尔比为0.5:0.8:0.05:0.025:0.05:0.015:0.02分别称取 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 以及 $\text{ZnO}$ 粉末,并置于玛瑙罐中,按照球料质量比10:1加入玛瑙球,然后加入适量乙醇作为分散剂,最后将球磨罐放在球磨机上球磨4h,球磨完成后将球磨罐放入 $80^\circ\text{C}$ 鼓风烘箱中干燥10h后,得到球磨后的混合粉末;

[0064] S12:将球磨处理后的所述混合粉末压制处理,得到压制成型的块状物;具体地,将上述干燥后的混合粉末放置于直径14mm圆形槽模具中,在10MPa的压力下进行压片,得到直径14mm的圆形块体;

[0065] S13:将所述块状物烧结处理,将烧结后得到产物研磨后得到高熵掺杂锰基层状氧

化物;具体地,将压好的圆形块体放入氧化铝坩埚中,再将坩埚放入马弗炉中,10°C/min升温至950°C,在空气气氛中烧结12h后,并随炉冷却,将烧结好的块体进行研磨并过筛,即可得到目标产物P2/O'3双相的 $\text{NaMn}_{0.8}(\text{Ni}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{Sb}_{0.03}\text{Zn}_{0.02})\text{O}_2$ 。

[0066] 得到的目标产物的XRD测试结果如图7所示,可以看出该目标产物在15.8°、31.9°、35.8°、39.2°、43.4°、48.7°出现P2相的特征峰,分别对应于(002) (004) (100) (102) (103) (104)晶面,在16.5°、31.8°、33.5°、34.3°、36.7°、37.6°、42.6°出现O'3相的特征峰,分别对应于(001)、(-201) (002) (200) (-111) (-202) (111)晶面,说明该目标产物既包含P2相的特征峰,也包含O'3相的特征峰,目标产物 $\text{NaMn}_{0.8}(\text{Ni}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{Sb}_{0.03}\text{Zn}_{0.02})\text{O}_2$ 为P2/O'3双相复合结构;与图1中不同的是,各晶面的衍射强度有所不同,具体地是,图1中O'3相晶面特征峰强度要大于P2相特征峰强度,图7中P2相晶面特征峰强度要大于O'3相晶面特征峰强度,说明实施例1中所得产物O'3相所占比例要大于P2相所占比例,而实施例2中所得产物O'3相所占比例要小于P2相所占比例;图8a给出了目标产物的扫描电镜(SEM)照片,可见该目标产物微观结构为微米级层状颗粒状,从图8b~h的各元素分布图可以看到,目标产物中各元素Na、Mn、Ni、Fe、Cu、Sb和Zn的均匀分布。

[0067] 本实施例还提供一种上述得到的P2/O'3双相高熵掺杂锰基层状氧化物作为钠离子电池正极材料的用途,也即提供了一种钠离子电池正极材料和钠离子电池。图9给出了以本实施例的P2/O'3双相高熵掺杂锰基层状氧化物作为钠离子电池正极材料的钠离子电池的首次充放电曲线,可以看出本发明的高熵掺杂锰基层状氧化物作为钠离子电池正极材料,具有156mAhg<sup>-1</sup>的初始容量,首圈库伦效率可以达到83%。

[0068] 图10给出了以上述得到的P2/O'3双相高熵掺杂锰基层状氧化物 $\text{NaMn}_{0.8}(\text{Ni}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{Sb}_{0.03}\text{Zn}_{0.02})\text{O}_2$ 作为正极材料的钠离子电池的循环性能测试结果,可以看到本发明的高熵掺杂锰基层状氧化物作为钠离子电池正极材料在0.5C下的初始容量(约为120mAhg<sup>-1</sup>)略高于对比样 $\text{NaMn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 和 $\text{NaMn}_{0.8}\text{Ni}_{0.07}\text{Fe}_{0.07}\text{Sb}_{0.06}\text{O}_2$ 正极材料相当,但本发明的高熵掺杂锰基层状氧化物在经过100次的充放循环后,容量几乎没有衰减,仍然保持在约122mAhg<sup>-1</sup>,而对比电池中, $\text{NaMn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 和 $\text{NaMn}_{0.8}\text{Ni}_{0.07}\text{Fe}_{0.07}\text{Sb}_{0.06}\text{O}_2$ 正极材料的容量出现明显的衰减,100次循环后容量分别仅剩74mAhg<sup>-1</sup>和98mAhg<sup>-1</sup>,显示本发明的高熵掺杂锰基层状氧化物作为钠离子电池正极材料具有优异的容量保持能力和循环稳定性。通过不同倍率下(0.1C~5C)的测试结果对比(图11),还可以看到,本发明的高熵掺杂锰基层状氧化物作为钠离子电池正极材料,在0.1C的充放电倍率下的初始容量可高达156mAhg<sup>-1</sup>,0.2C下的容量约138mAhg<sup>-1</sup>,当充放电倍率增大至5C时,仍然保持在约88mAhg<sup>-1</sup>,对比样 $\text{NaMn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 和 $\text{NaMn}_{0.8}\text{Ni}_{0.07}\text{Fe}_{0.07}\text{Sb}_{0.06}\text{O}_2$ 正极材料分别仅为51mAhg<sup>-1</sup>和63mAhg<sup>-1</sup>,可见,本发明的高熵掺杂锰基层状氧化物表现出优异的倍率性能;特别地,当充放电倍率恢复至0.1C时,本发明的高熵掺杂锰基层状氧化物的容量能够恢复至152mAhg<sup>-1</sup>,而对比样 $\text{NaMn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 和 $\text{NaMn}_{0.8}\text{Ni}_{0.07}\text{Fe}_{0.07}\text{Sb}_{0.06}\text{O}_2$ 正极材料的容量仅能分别恢复至131mAhg<sup>-1</sup>和144mAhg<sup>-1</sup>,无法恢复至接近初始容量。这与高熵掺杂元素能够提高材料的稳定性有关。可见本发明的高熵掺杂锰基层状氧化物与 $\text{NaMn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 和 $\text{NaMn}_{0.8}\text{Ni}_{0.07}\text{Fe}_{0.07}\text{Sb}_{0.06}\text{O}_2$ 相比,还表现出优异的倍率高容量性能和循环稳定性。从图12的XRD谱图中可以看出该高熵掺杂锰基层状氧化物正极材料经过100圈充放电循环后仍然保持原始的晶型,结构稳定性极好。

[0069] 通过实施例1和2的电化学测试结果可以看出,本发明高熵掺杂锰基层状氧化物作

为钠离子电池正极材料,其电化学性能的循环稳定性及倍率性能要优于无掺杂的 $\text{NaMnO}_2$ ,也要优于少量元素掺杂的层状氧化物(如: $\text{NaMn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{NaMn}_{0.89}\text{Ni}_{0.04}\text{Fe}_{0.04}\text{Sb}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{NaMn}_{0.8}\text{Ni}_{0.07}\text{Fe}_{0.07}\text{Sb}_{0.06}\text{O}_2$ )。这与高熵掺杂能够提高材料结构稳定性以及改善电导率有关。

[0070] 在另一实施方式中,将实施例2中的ZnO替换为MgO后,其他条件不变,高温固相烧结得到 $\text{NaMn}_{0.8}(\text{Ni}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{Sb}_{0.03}\text{Mg}_{0.02})\text{O}_2$ 。

[0071] 通过实施例1和2中的高熵掺杂锰基层状氧化物 $\text{NaMn}_{0.89}(\text{Ni}_{0.02}\text{Fe}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Sb}_{0.03}\text{Zn}_{0.02})\text{O}_2$ 和 $\text{NaMn}_{0.8}(\text{Ni}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{Sb}_{0.03}\text{Zn}_{0.02})\text{O}_2$ 作为钠离子电池正极材料的电化学性能测试结果对比(请见图4、5和图10和11),还可以看出,实施例1中的高熵掺杂锰基层状氧化物 $\text{NaMn}_{0.89}(\text{Ni}_{0.02}\text{Fe}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Sb}_{0.03}\text{Zn}_{0.02})\text{O}_2$ 的掺杂含量要低于实施例2中 $\text{NaMn}_{0.8}(\text{Ni}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{Sb}_{0.03}\text{Zn}_{0.02})\text{O}_2$ ,但是从比容量、循环性能和倍率性能上来看,实施例1的 $\text{NaMn}_{0.89}(\text{Ni}_{0.02}\text{Fe}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Sb}_{0.03}\text{Zn}_{0.02})\text{O}_2$ 均优于实施例2中的 $\text{NaMn}_{0.8}(\text{Ni}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{Sb}_{0.03}\text{Zn}_{0.02})\text{O}_2$ ,可见掺杂含量也是影响锰基层状氧化物的因素之一,并且掺杂含量并非是越高越好,较低的掺杂量反而有益于高熵掺杂锰基层状氧化物作为钠离子电池正极材料的电化学性能提升。因此,用化学式表示,高熵掺杂锰基层状氧 $\text{Na}_x\text{Mn}_y(\text{M}_{1a}\text{M}_{2b}\text{M}_{3c}\text{M}_{4d}\text{M}_{5e}\text{M}_{6f})\text{O}_2$ ,其中 $0 < a \leq 0.05, 0 < b \leq 0.05, 0 < c \leq 0.05, 0 < d \leq 0.05, 0 < e \leq 0.05, 0 \leq f \leq 0.05$ ;进一步的降低掺杂元素含量,优选地, $0 < a \leq 0.04, 0 < b \leq 0.04, 0 < c \leq 0.04, 0 < d \leq 0.04, 0 < e \leq 0.04, 0 \leq f \leq 0.04$ ;更优选地, $0 < a \leq 0.03, 0 < b \leq 0.03, 0 < c \leq 0.03, 0 < d \leq 0.03, 0 < e \leq 0.03, 0 \leq f \leq 0.03$ 。在一优选地实施方式中, $0 < a \leq 0.02, 0 < b \leq 0.02, 0 < c \leq 0.02, 0 < d \leq 0.02, 0 < e \leq 0.03, 0 \leq f \leq 0.02$ 。在另一优选的实施方式中, $a \sim f$ 中至少有4个数值 $\leq 0.02$ ,且大于0。

[0072] 实施例3

[0073] 本实施例提供另一种高熵掺杂锰基层状氧化物 $\text{NaMn}_{0.8}(\text{Ni}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{Ti}_{0.03}\text{Zn}_{0.02})\text{O}_2$ 及其制备方法,其中的掺杂元素选自于元素周期表中的第四周期。该制备方法包括步骤:

[0074] S21:按照高熵掺杂锰基层状氧化物的化学式称取相应摩尔比的 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 和 $\text{MnO}_2$ ,以及掺杂元素的氧化物粉末,进行球磨处理,得到混合粉末;具体地,按照摩尔比为0.5:0.8:0.05:0.025:0.05:0.015:0.02分别称取 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 以及 $\text{ZnO}$ 粉末,并置于玛瑙罐中,按照球料质量比10:1加入玛瑙球,然后加入适量乙醇作为分散剂,最后将球磨罐放在球磨机上球磨4h,球磨完成后将球磨罐放入80℃鼓风烘箱中干燥10h后,得到球磨后的混合粉末;

[0075] S22:将球磨处理后的所述混合粉末压制处理,得到压制成型的块状物;具体地,将上述干燥后的混合粉末放置于直径14mm圆形槽模具中,在10MPa的压力下进行压片,得到直径14mm的圆形块体;

[0076] S23:将所述块状物烧结处理,将烧结后得到产物研磨后得到高熵掺杂锰基层状氧化物;具体地,将压好的圆形块体放入氧化铝坩埚中,再将坩埚放入马弗炉中,10℃/min升温至950℃,在空气气氛中烧结12h后,并随炉冷却,将烧结好的块体进行研磨并过筛,即可得到目标产物P2/O'3双相的 $\text{NaMn}_{0.8}(\text{Ni}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{Ti}_{0.03}\text{Zn}_{0.02})\text{O}_2$ 。

[0077] 得到的目标产物的XRD测试结果如图13所示,可以看出该目标产物在16°、31.8°、

35.9°、39.1°、43.3°、48.8°出现P2相的特征峰,分别对应于(002) (004) (100) (102) (103) (104)晶面,在16.6°、31.7°、33.4°、34.5°、36.8°、37.5°、42.4°出现O'3相的特征峰,分别对应于(001)、(-201) (002) (200) (-111) (-202) (111)晶面,说明该目标产物既包含P2相的特征峰,也包含O'3相的特征峰,目标产物 $\text{NaMn}_{0.8}(\text{Ni}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{Ti}_{0.03}\text{Zn}_{0.02})\text{O}_2$ 为P2/O'3双相复合结构;与图1和图7中不同的是,各晶面的衍射强度有所不同,具体地是,图1中O'3相晶面特征峰强度要大于P2相特征峰强度,图7中P2相晶面特征峰强度要大于O'3相晶面特征峰强度,而图13中O'3相晶面特征峰强度和P2相特征峰强度相差不大,说明实施例3中所得产物O'3相所占比例和P2相所占比例相似。图14给出了目标产物的扫描电镜(SEM)照片,可见该目标产物微观结构为微米级层状颗粒状。

[0078] 本实施例还提供一种上述得到的P2/O'3双相高熵掺杂锰基层状氧化物作为钠离子电池正极材料的用途,也即提供了一种钠离子电池正极材料和钠离子电池。并将其与具有不同周期掺杂元素的高熵掺杂层状氧化物正极材料的进行对比。

[0079] 图15给出了以上述得到的P2/O'3双相高熵掺杂锰基层状氧化物 $\text{NaMn}_{0.8}(\text{Ni}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{Ti}_{0.03}\text{Zn}_{0.02})\text{O}_2$ 作为正极材料的钠离子电池的循环性能测试结果,可以看到本发明的高熵掺杂锰基层状氧化物作为钠离子电池正极材料在0.5C下的初始容量(约为 $113\text{mAhg}^{-1}$ )低于于 $\text{NaMn}_{0.8}(\text{Ni}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{Sb}_{0.03}\text{Zn}_{0.02})\text{O}_2$ 正极材料(约为 $120\text{mAhg}^{-1}$ )和 $\text{NaMn}_{0.8}(\text{Ni}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{Sb}_{0.03}\text{Mg}_{0.02})\text{O}_2$ (约为 $125\text{mAhg}^{-1}$ )正极材料,并且本发明的高熵掺杂层状氧化物在经过100次的充放循环后,剩余容量约为 $96\text{mAhg}^{-1}$ ,容量保持率仅为87%,而对比电池中, $\text{NaMn}_{0.8}(\text{Ni}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{Sb}_{0.03}\text{Zn}_{0.02})\text{O}_2$ 正极材料经过100次循环后容量还剩约 $111\text{mAhg}^{-1}$ ,容量保持率为92%, $\text{NaMn}_{0.8}(\text{Ni}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{Sb}_{0.03}\text{Mg}_{0.02})\text{O}_2$ 正极材料经过100次循环后容量保持率为98%。通过对比可以显示出掺杂元素优选通过第三和/或第四周期的金属元素与第五周期的金属元素进行匹配,进而获得更加稳定的高熵掺杂锰基层状氧化物。

[0080] 实施例4

[0081] 采用与实施例1类似的制备方法,通过改变原料中 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 和 $\text{MnO}_2$ ,以及所述掺杂元素的氧化物粉末的配比,申请人还烧结合成得到了其他高熵掺杂锰基层状氧化物,如下表所示:

原料	比例	反应条件	化学式	相态
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$	0.5:0.9:0.02:0.0 1:0.01:0.01:0.02	950℃ 烧结 12h	$\text{NaMn}_{0.9}(\text{Zn}_{0.02}\text{Nb}_{0.02}\text{Al}_{0.02}\text{Fe}_{0.02}\text{Cu}_{0.02})\text{O}_2$	P2/O'3 双相
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MoO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$	0.5:0.8:0.04:0.0 4:0.015:0.015:0. 03:0.03	900℃ 烧结 12h	$\text{NaMn}_{0.8}(\text{Ti}_{0.04}\text{Mg}_{0.04}\text{V}_{0.03}\text{Cr}_{0.03}\text{Mo}_{0.03}\text{Zr}_{0.03})\text{O}_2$	O'3
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{RuO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoO}$	0.5:0.85:0.03:0.0 3:0.03:0.015:0.0 3	1000℃ 烧结 12h	$\text{NaMn}_{0.85}(\text{Ca}_{0.03}\text{Ru}_{0.03}\text{Sn}_{0.03}\text{Sb}_{0.03}\text{Co}_{0.03})\text{O}_2$	O'3
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$	0.425:0.80:0.02: 0.04:0.04:0.04:0. 04	850℃ 烧结 20h	$\text{Na}_{0.85}\text{Mn}_{0.8}(\text{Fe}_{0.04}\text{Cu}_{0.04}\text{Mg}_{0.04}\text{Ti}_{0.04}\text{Sn}_{0.04})\text{O}_2$	O'3 相
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_2$	0.35:0.80:0.04:0. 04:0.04:0.02:0.0 4	800℃ 烧结 8h	$\text{Na}_{0.7}\text{Mn}_{0.8}(\text{Ni}_{0.04}\text{Ti}_{0.04}\text{Mg}_{0.04}\text{Nb}_{0.04}\text{Mo}_{0.04})\text{O}_2$	P2 相
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$	0.3:0.9:0.02:0.0 2:0.02:0.01:0.02	900℃ 烧结 12h	$\text{Na}_{0.6}\text{Mn}_{0.9}(\text{Ni}_{0.02}\text{Ti}_{0.02}\text{Mg}_{0.02}\text{Sb}_{0.02}\text{Zn}_{0.02})\text{O}_2$	P2 相

[0084] 需要说明的是,高熵掺杂锰基层状氧化物的制备方法还可以进一步调整,在一些实施例中,球磨法混合中,球料质量比为(5~20):1,分散剂采用乙醇、丙酮、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、异丙醇(IPA)或水,球磨速度为300~600r/min,球磨时间为3~24h;压制步骤中,加压的压力为5~30Mpa;烧结步骤中,烧结温度介于500~1100℃,升温速率为3~20℃/min,烧结时间为1~24h。具体的实验条件可以根据不同的材料类型进行有限次的实验得到,或者说,通过有限次的实验得到更优化的实验条件。

[0085] 将本发明的高熵掺杂锰基层状氧化物作为钠离子电池正极材料,优选P2/O'3双相。O'3相锰基层状氧化物正极材料具有容量大、性价比高等优点。然而,在Na离子的提取和

插入过程中材料的动力学缓慢,体积变化剧烈,从而导致较低的倍率能力和较差的循环稳定性。P2相层状氧化物正极材料具有较宽的三角形Na离子输运通道和较低的迁移能垒,有利于Na离子的输运,并且其相变的能量势垒较高,因此P2相层状氧化物正极材料具有高倍率性能和相对稳定的结构。然而,P2相层状氧化物正极材料低钠含量的缺陷不利于其在全电池中的应用。通过将结构稳定的P2相整合到O'3相中不仅可以缓冲急剧的晶格应变,而且增强了Na离子的扩散,可以获得结构稳定的、高倍率性能的P2/O'3双相锰基层状氧化物正极材料。也即本发明优选的P2/O'3双相高熵掺杂锰基层状氧化物兼具P2相和O'3的优点,为解决P2相层状氧化物正极材料由于属于低钠型材料,应用于钠离子电池中存在严重的不可逆钠损耗,导致的电池理论密度降低的技术问题,提供了一种解决技术方案。

[0086] 需要说明的是,本发明的制备方法步骤中,本发明中称取“相应摩尔比”的含义不仅包括按照高熵掺杂锰基层状氧化物的化学式中各元素的化学计量摩尔比;以 $\text{Na}_{0.6}\text{Mn}_{0.9}(\text{Ni}_{0.02}\text{Ti}_{0.02}\text{Mg}_{0.02}\text{Nb}_{0.02}\text{Mo}_{0.02})\text{O}_2$ 为例所述化学计量摩尔比是指制备单位摩尔的 $\text{Na}_{0.6}\text{Mn}_{0.9}(\text{Ni}_{0.02}\text{Ti}_{0.02}\text{Mg}_{0.02}\text{Nb}_{0.02}\text{Mo}_{0.02})\text{O}_2$ ,其中各元素的摩尔比为Na:Mn:Ni:Ti:Mg:Nb:Mo=0.6:0.9:0.02:0.02:0.02:0.02:0.02;也即,基于该化学通式中各元素的角标数值之比;还包括将一种或多种原料成分的化学计量摩尔比作适当的增减调整,计算得到的该原料成分的实际投料量相应的投料摩尔比;更具体地,所述适当的增减调整后投料摩尔比为化学计量摩尔比的90%至110%;在具体实施中,采用投料摩尔比和化学计量摩尔比均属于本发明“相应摩尔比”的含义范畴。在一具体的实施方式中, $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的实际投料摩尔比为化学计量摩尔比的102%至105%,其余Mn氧化物和M的氧化物按照化学计量摩尔比,分别根据投料摩尔比和化学计量摩尔比计算投料量。

[0087] 需要说明的是,本发明实施例中球磨处理的主要目的是将各原料充分均匀混合,属于混合处理的方法之一;在另一些实施方式中,采用其他的机械设备能够达成均匀混合目的同样可以使用,比如机械搅拌分散。

[0088] 前述对本发明的具体示例性实施方案的描述是为了说明和例证的目的。这些描述并非想将本发明限定为所公开的精确形式,并且很显然,根据上述教导,可以进行很多改变和变化。对示例性实施例进行选择 and 描述的目的在于解释本发明的特定原理及其实际应用,从而使得本领域的技术人员能够实现并利用本发明的各种不同的示例性实施方案以及各种不同的选择和改变。本发明的范围意在由权利要求书及其等同形式所限定。

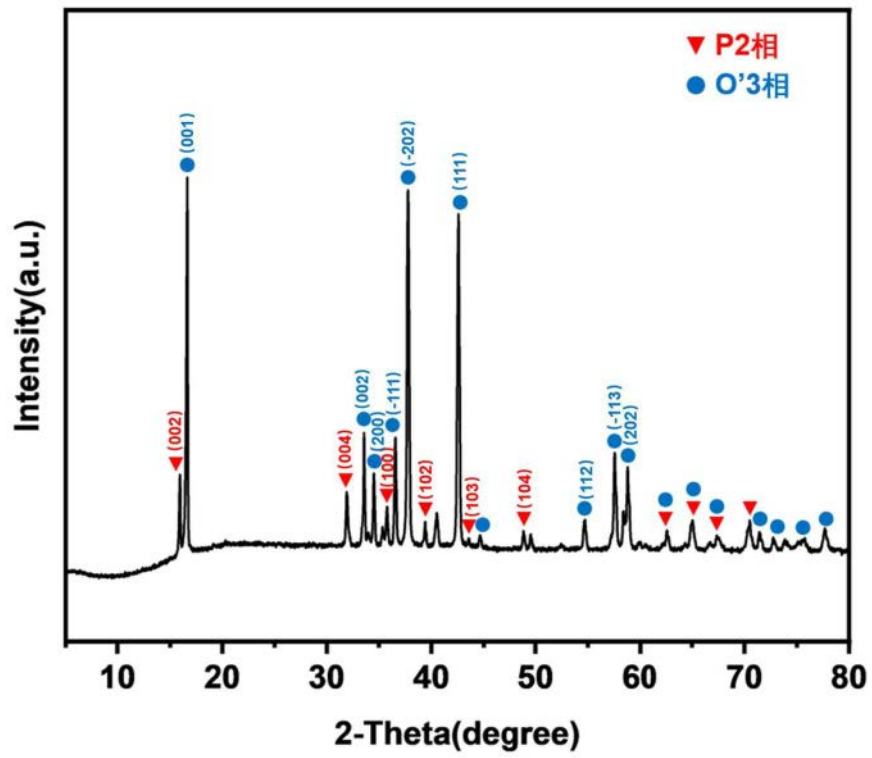


图1

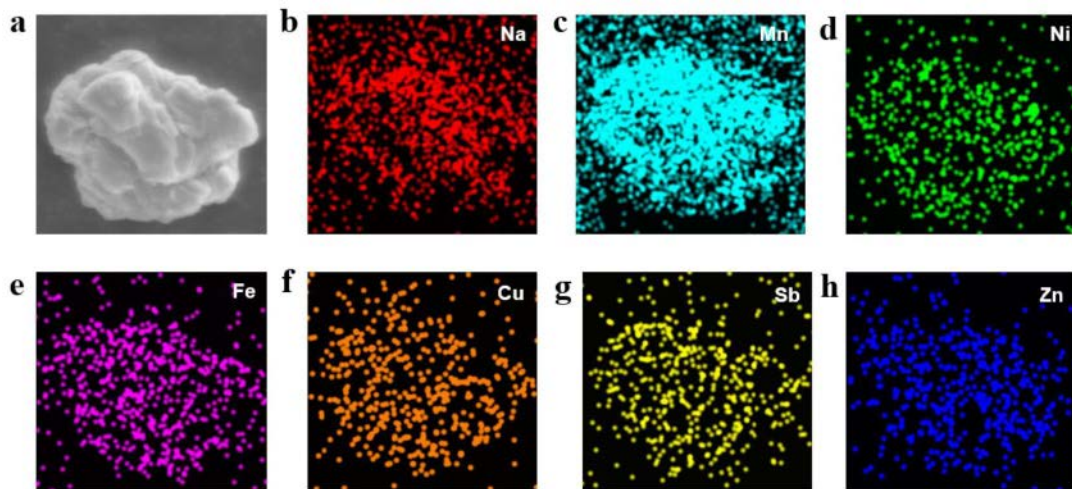


图2

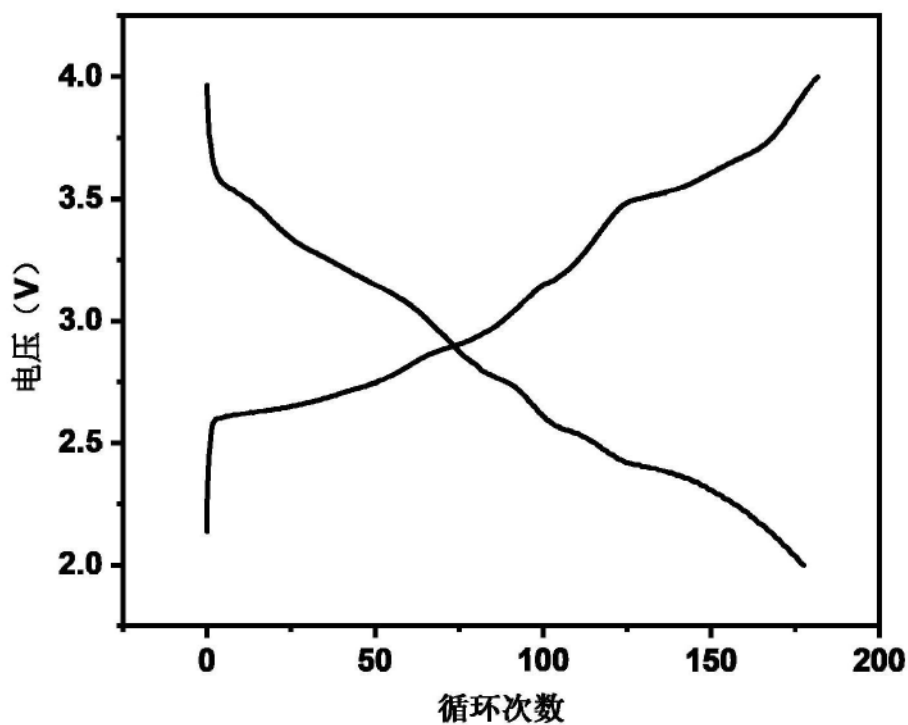


图3

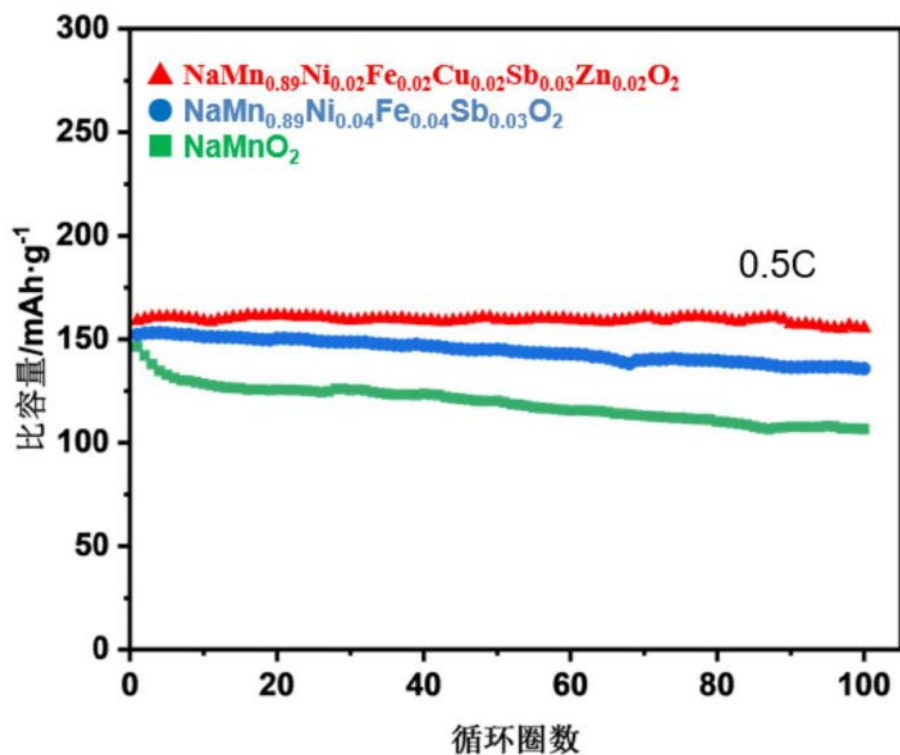


图4



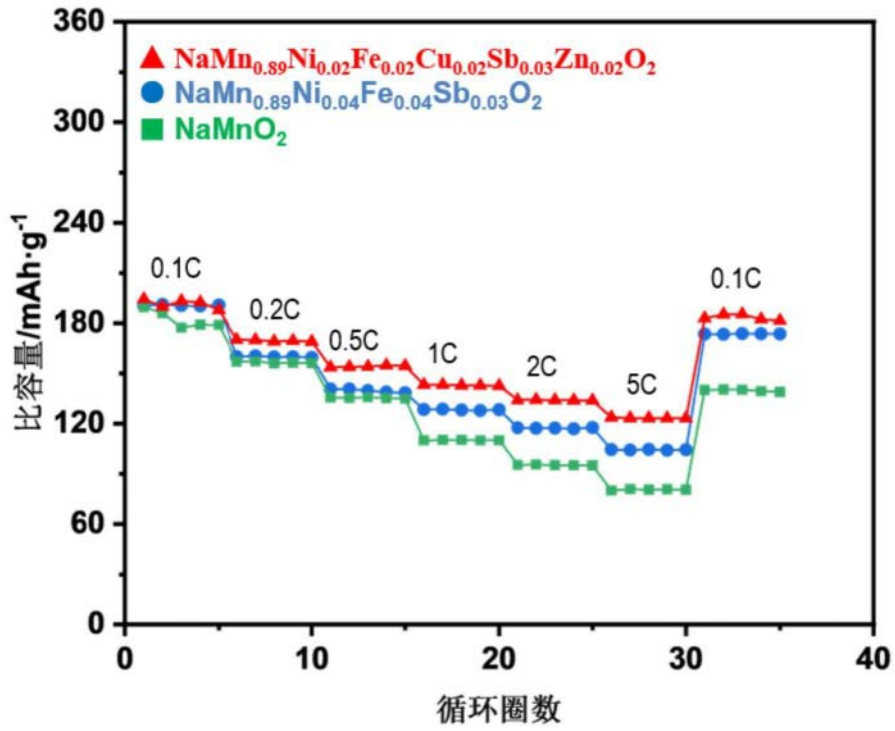


图5

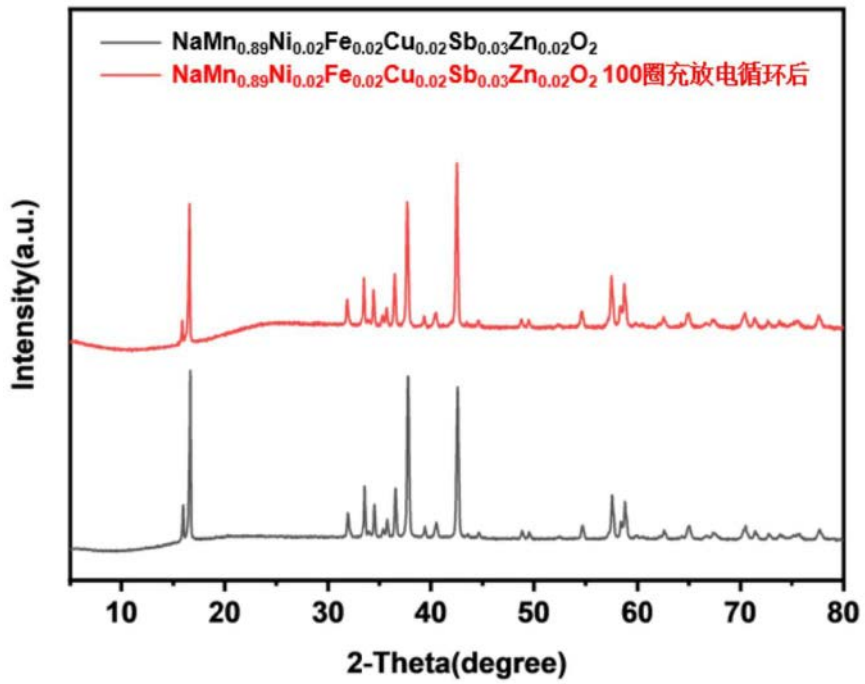


图6

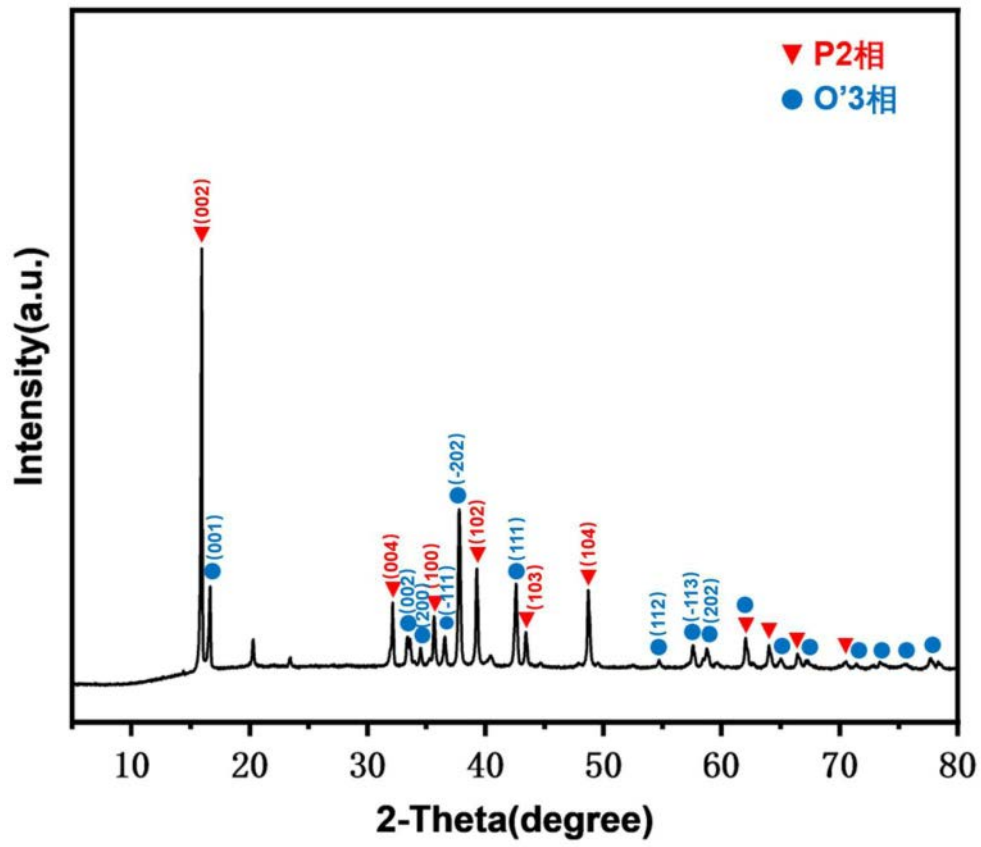


图7

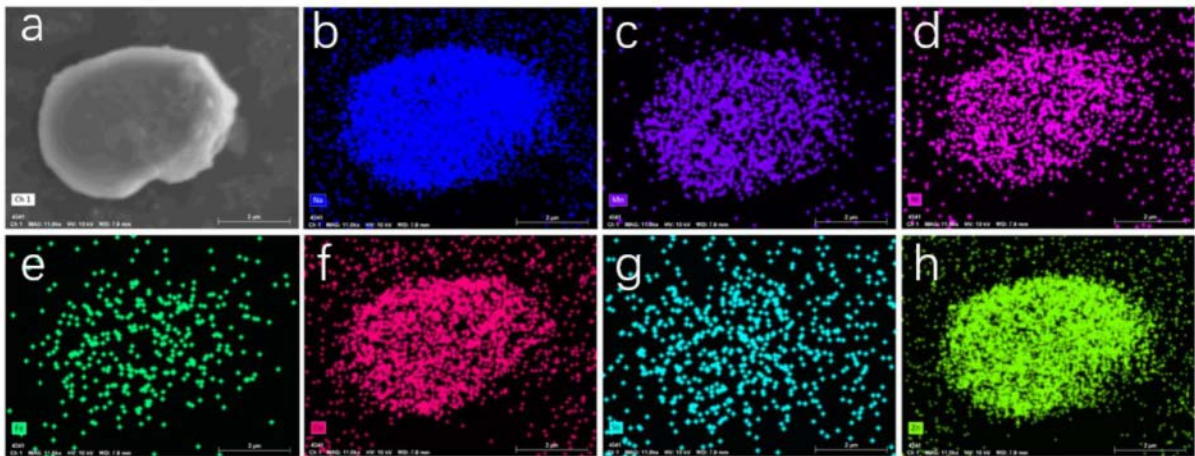


图8

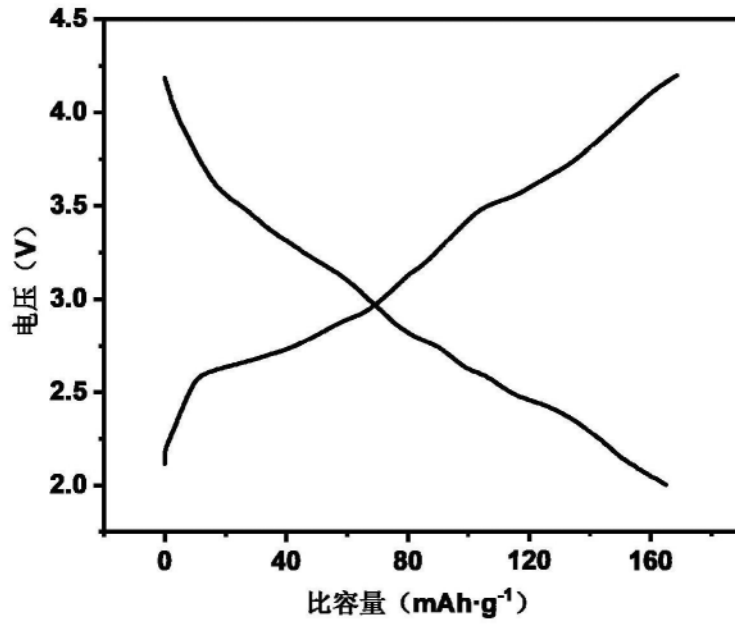


图9

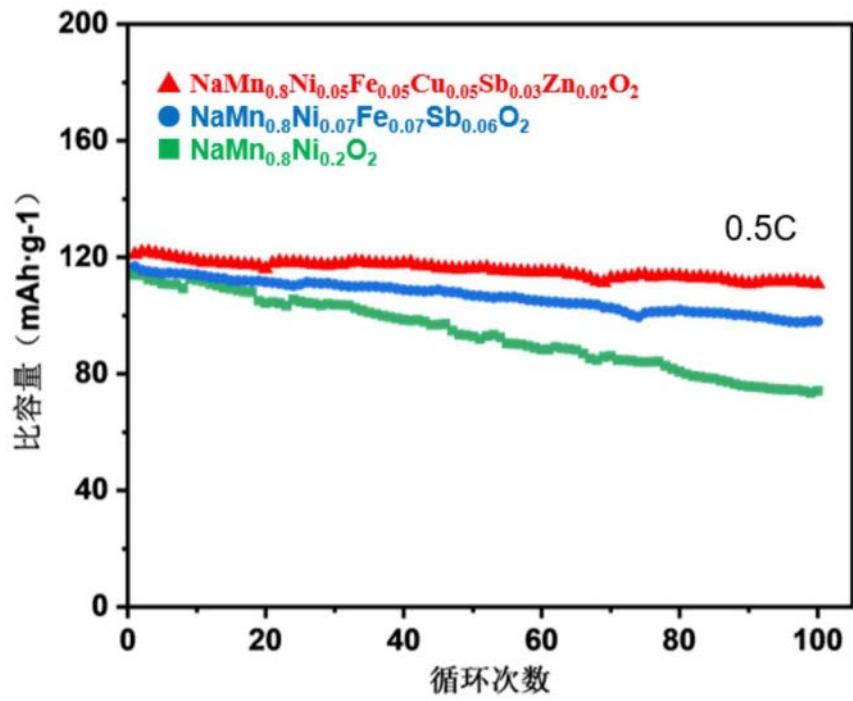


图10

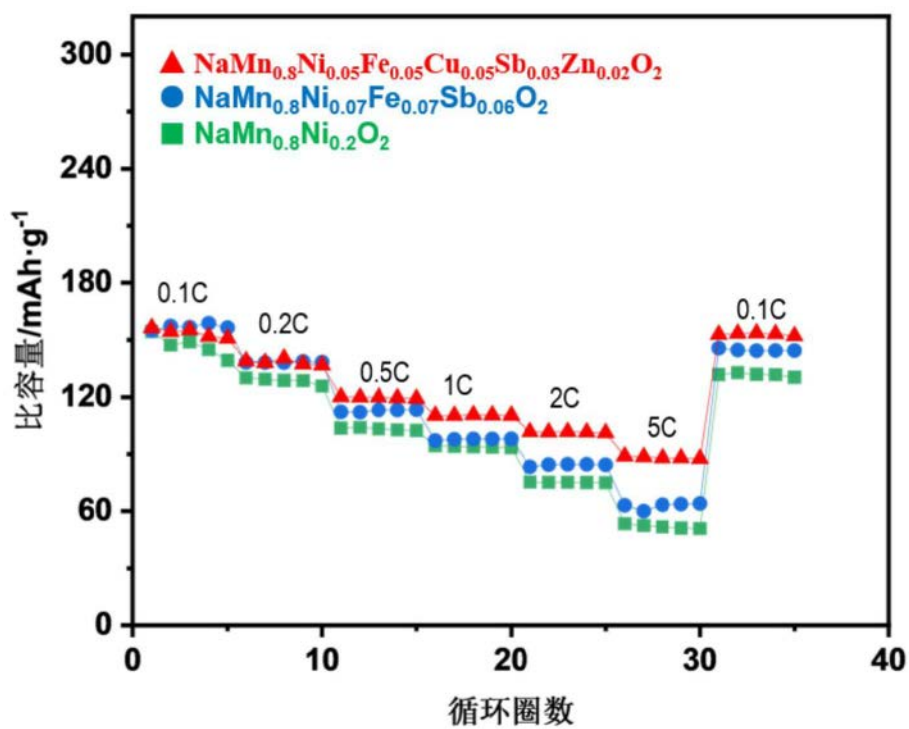


图11

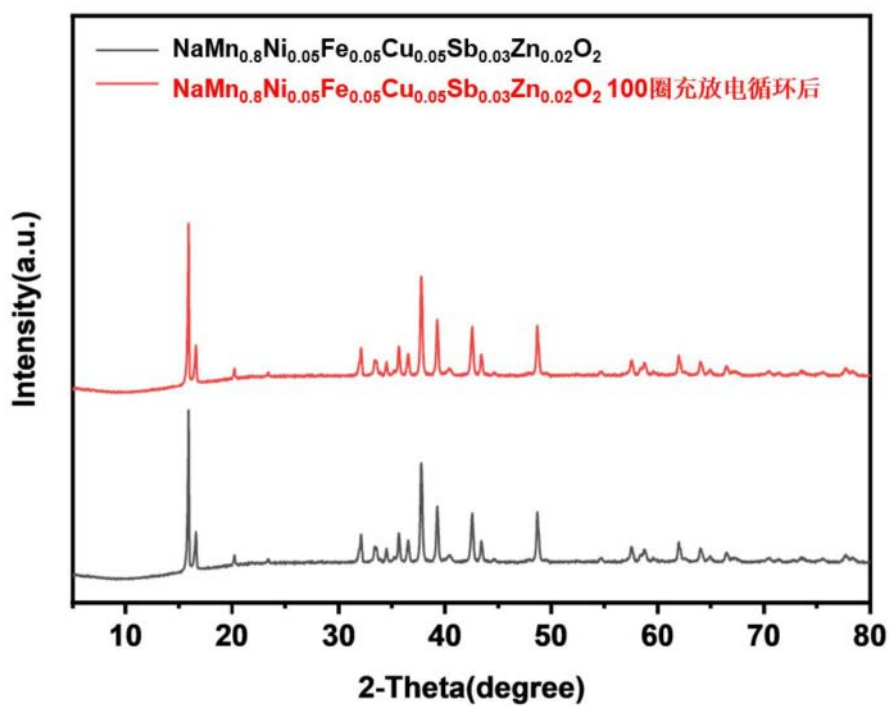


图12

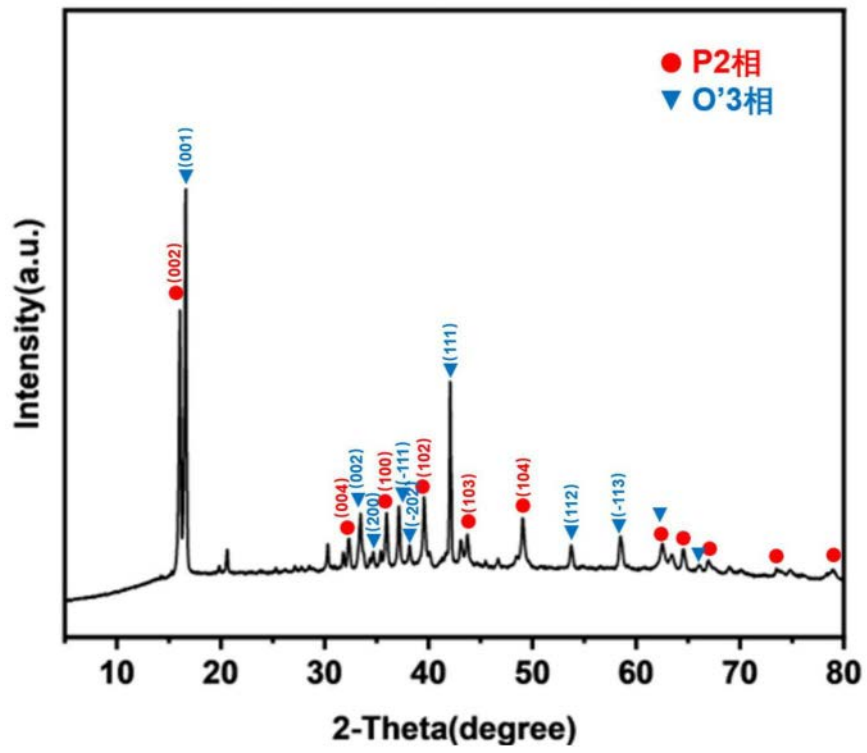


图13

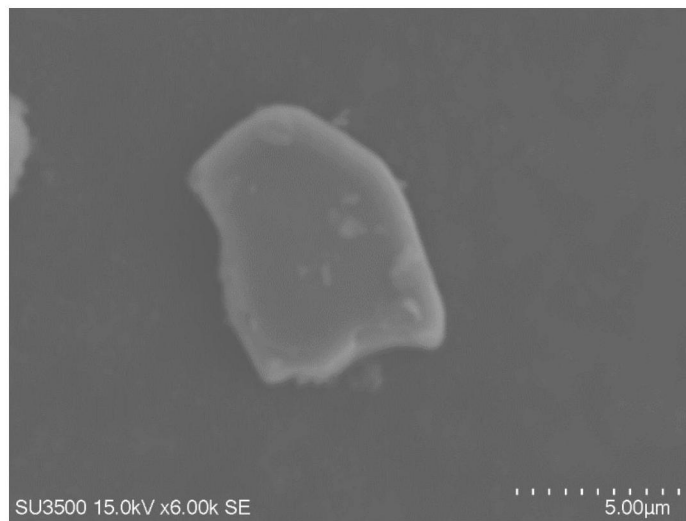


图14

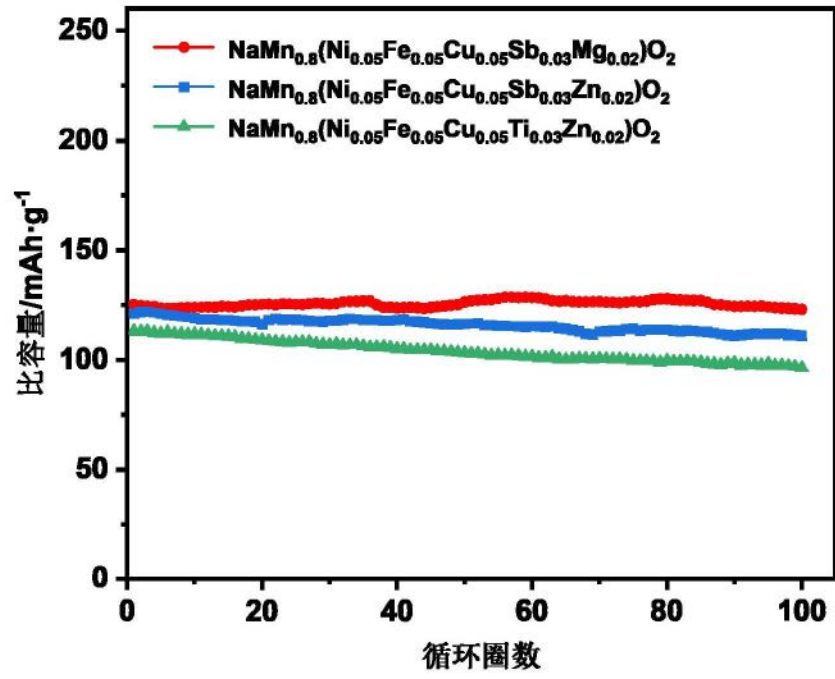


图15