



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115954482 A

(43) 申请公布日 2023.04.11

(21) 申请号 202310249455.6

(22) 申请日 2023.03.15

(71) 申请人 江苏正力新能电池技术有限公司
地址 215000 江苏省苏州市常熟市东南街
道新安江路68号

(72) 发明人 董英男 王迪 张继宗 蒋绮雯

(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 4/525 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 10/054 (2010.01)

H01M 4/131 (2010.01)

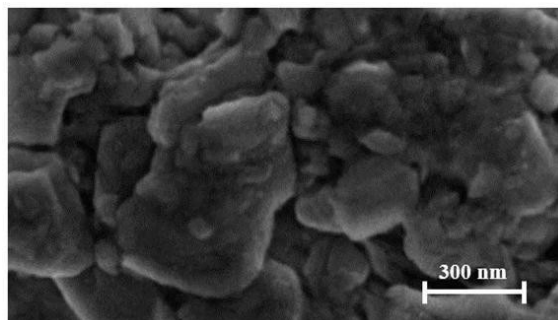
权利要求书2页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称

层状氧化物复合材料及其制备方法、正极片和钠离子电池

(57) 摘要

本发明公开了一种层状氧化物复合材料,所述层状氧化物复合材料的分子式为 $\text{Na}_x\text{Ni}_i\text{Fe}_j\text{Mn}_k\text{M}_m\text{O}_2/\text{KFeF}_3$,其中:M为 Li^+ 、 B^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Ti^{4+} 、 Co^{3+} 、 V^{3+} 、 V^{4+} 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Zr^{4+} 、 Nb^{5+} 和 Sn^{4+} 中的一种或多种; $0.8 < x \leq 1$, $0 < i \leq 0.4$, $0 < j \leq 0.5$, $0 < k \leq 0.6$, $0 < m \leq 0.2$,且 $i+j+k+m=1$ 。本发明还公开了所述层状氧化物复合材料的制备方法,由其制备的正极片和钠离子电池。本发明的层状氧化物复合材料,改善了现有的03相层状氧化物的结构稳定性,提升了钠离子电池的循环性能和倍率性能。



1. 一种层状氧化物复合材料,其特征在于,所述层状氧化物复合材料的分子式为 $\text{Na}_x\text{Ni}_i\text{Fe}_j\text{Mn}_k\text{M}_m\text{O}_2/\text{KFeF}_3$,其中:M为 Li^+ 、 B^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Ti^{4+} 、 Co^{3+} 、 V^{3+} 、 V^{4+} 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Zr^{4+} 、 Nb^{5+} 和 Sn^{4+} 中的一种或多种; $0.8 < x \leq 1$, $0 < i \leq 0.4$, $0 < j \leq 0.5$, $0 < k \leq 0.6$, $0 < m \leq 0.2$,且 $i+j+k+m=1$ 。

2. 根据权利要求1所述的一种层状氧化物复合材料,其特征在于,所述层状氧化物复合材料中, $\text{Na}_x\text{Ni}_i\text{Fe}_j\text{Mn}_k\text{M}_m\text{O}_2$ 为O3相层状氧化物。

3. 一种层状氧化物复合材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

将 $\text{Na}_x\text{Ni}_i\text{Fe}_j\text{Mn}_k\text{M}_m\text{O}_2$ 粉末、 KFeF_3 前驱体粉末球磨混合后,在保护气氛下进行烧结,得到层状氧化物复合材料 $\text{Na}_x\text{Ni}_i\text{Fe}_j\text{Mn}_k\text{M}_m\text{O}_2/\text{KFeF}_3$;

其中,M为 Li^+ 、 B^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Ti^{4+} 、 Co^{3+} 、 V^{3+} 、 V^{4+} 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Zr^{4+} 、 Nb^{5+} 和 Sn^{4+} 中的一种或多种; $0.8 < x \leq 1$, $0 < i \leq 0.4$, $0 < j \leq 0.5$, $0 < k \leq 0.6$, $0 < m \leq 0.2$,且 $i+j+k+m=1$ 。

4. 根据权利要求3所述的一种层状氧化物复合材料的制备方法,其特征在于, $\text{Na}_x\text{Ni}_i\text{Fe}_j\text{Mn}_k\text{M}_m\text{O}_2$ 粉末与 KFeF_3 前驱体粉末的质量配比为9~9.5 : 1~0.5;

和/或,所述球磨的转速为250~500r/min,球磨的时间为2~8h;

和/或,所述保护气氛选自氮气、惰性气体中的一种或多种;

和/或,所述烧结的温度为350~650°C,烧结的时间为2~6h。

5. 根据权利要求3所述的一种层状氧化物复合材料的制备方法,其特征在于,所述 $\text{Na}_x\text{Ni}_i\text{Fe}_j\text{Mn}_k\text{M}_m\text{O}_2$ 粉末的制备方法为:

a. 将 $\text{Ni}_i\text{Fe}_j\text{Mn}_k\text{M}_m(\text{OH})_2$ 前驱体与钠源球磨混合均匀;

b. 将步骤a得到的混合物进行烧结处理,得到所述 $\text{Na}_x\text{Ni}_i\text{Fe}_j\text{Mn}_k\text{M}_m\text{O}_2$ 粉末。

6. 根据权利要求5所述的一种层状氧化物复合材料的制备方法,其特征在于,步骤a中,所述钠源包括碳酸钠、氢氧化钠、乙酸钠、草酸钠、硝酸钠中的一种或多种;

和/或,所述钠源与 $\text{Ni}_i\text{Fe}_j\text{Mn}_k\text{M}_m(\text{OH})_2$ 前驱体的摩尔比为0.01~1.25 : 0.01~1;

和/或,所述球磨的转速300~800r/min,球磨的时间为0.5~5h;

步骤b中,所述烧结包括预烧结和高温固相烧结;所述预烧结的温度为200~550°C,预烧结的时间为1~8h;所述高温固相烧结的温度为750~1100°C,高温固相烧结的时间为4~20h。

7. 根据权利要求3所述的一种层状氧化物复合材料的制备方法,其特征在于,所述 KFeF_3 前驱体粉末的制备方法为:

c. 在搅拌的条件下,向含有乳化剂的油相溶剂中滴加溶液A和溶液B,得到微乳液;

d. 将所述微乳液离心分离,收集沉淀物,洗涤、干燥、研磨后,得到所述 KFeF_3 前驱体粉末;

其中,所述溶液A为含有 K^+ 和 Fe^{2+} 的水溶液,所述溶液B为含有 F^- 的水溶液。

8. 根据权利要求7所述的一种层状氧化物复合材料的制备方法,其特征在于,步骤c中:所述乳化剂包括十六烷基三甲基溴化铵、N-十二烷基二甲胺、聚氧乙烯醚中的至少一种;

和/或,所述油相溶剂包括异辛醇、正丁醇、辛烷中的至少一种;

和/或,所述乳化剂与油相溶剂的质量比为1~1.5 : 6~8;

和/或,所述溶液A为 KNO_3 和 FeCl_2 溶于水中得到的,所述溶液B是由 NH_4F 溶于水中得到的;

和/或,所述溶液A与溶液B的体积比为4~6.5 : 1.5~3;

和/或,所述微乳液中,硝酸钾、氯化亚铁和氟化铵的摩尔比为1:1:3;

和/或,所述离心分离的速度为2000~3000r/min,离心时间为0.5~1.5h;

和/或,所述洗涤用的溶液为无水乙醇;

和/或,所述干燥的温度为80~120℃,干燥时间为5~15h。

9. 一种正极片,其特征在于,包括权利要求1或2所述的层状氧化物复合材料或权利要求3~8任一项所述的制备方法制备得到的层状氧化物复合材料。

10. 一种钠离子电池,其特征在于,包括权利要求9所述的正极片。

层状氧化物复合材料及其制备方法、正极片和钠离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及钠离子电池技术领域,具体涉及一种层状氧化物复合材料及其制备方法、正极片和钠离子电池。

背景技术

[0002] 在钠离子电池的各种正极材料中,03相层状氧化物由于其在全电池中可以提供足够的钠、电化学活性高、理论比容量高和易于合成的优点而受到广泛关注。然而,03相层状氧化物材料的结构稳定性较差,这就导致材料的循环性能和倍率性能受到一定的影响,进而限制了03相层状氧化物的实际应用。

[0003] 因此,如何提高03相层状氧化物正极材料的循环性能和倍率性能就成为了钠离子电池相关技术中的关键问题之一。

发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题是提供一种层状氧化物复合材料,以改善层状氧化物的结构稳定性,进而提升钠离子电池的循环性能和倍率性能。

[0005] 为了解决上述技术问题,本发明提供了如下的技术方案:

本发明第一方面提供了一种层状氧化物复合材料,所述层状氧化物复合材料的分子式为 $\text{Na}_x\text{Ni}_i\text{Fe}_j\text{Mn}_k\text{M}_m\text{O}_2/\text{KFeF}_3$,其中:M为 Li^+ 、 B^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Ti^{4+} 、 Co^{3+} 、 V^{3+} 、 V^{4+} 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Zr^{4+} 、 Nb^{5+} 和 Sn^{4+} 中的一种或多种; $0.8 < x \leq 1$, $0 < i \leq 0.4$, $0 < j \leq 0.5$, $0 < k \leq 0.6$, $0 < m \leq 0.2$,且 $i+j+k+m=1$ 。

[0006] 进一步地,所述层状氧化物复合材料中, $\text{Na}_x\text{Ni}_i\text{Fe}_j\text{Mn}_k\text{M}_m\text{O}_2$ 为03相层状氧化物。

[0007] 本发明第二方面提供了一种层状氧化物复合材料的制备方法,包括以下步骤:

将 $\text{Na}_x\text{Ni}_i\text{Fe}_j\text{Mn}_k\text{M}_m\text{O}_2$ 粉末、 KFeF_3 前驱体粉末球磨混合后,在保护气氛下进行烧结,得到层状氧化物复合材料 $\text{Na}_x\text{Ni}_i\text{Fe}_j\text{Mn}_k\text{M}_m\text{O}_2/\text{KFeF}_3$;

其中,M为 Li^+ 、 B^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Ti^{4+} 、 Co^{3+} 、 V^{3+} 、 V^{4+} 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Zr^{4+} 、 Nb^{5+} 和 Sn^{4+} 中的一种或多种; $0.8 < x \leq 1$, $0 < i \leq 0.4$, $0 < j \leq 0.5$, $0 < k \leq 0.6$, $0 < m \leq 0.2$,且 $i+j+k+m=1$ 。

[0008] 进一步地, $\text{Na}_x\text{Ni}_i\text{Fe}_j\text{Mn}_k\text{M}_m\text{O}_2$ 粉末与 KFeF_3 前驱体粉末的质量配比为9~9.5 : 1~0.5;

和/或,所述球磨的转速为250~500r/min,球磨的时间为2~8h;

和/或,所述保护气氛选自氮气、惰性气体中的一种或多种;

和/或,所述烧结的温度为350~650℃,烧结的时间为2~6h。

[0009] 进一步地,所述 $\text{Na}_x\text{Ni}_i\text{Fe}_j\text{Mn}_k\text{M}_m\text{O}_2$ 粉末的制备方法为:

a. 将 $\text{Ni}_i\text{Fe}_j\text{Mn}_k\text{M}_m(\text{OH})_2$ 前驱体与钠源球磨混合均匀;

b. 将步骤a得到的混合物进行烧结处理,得到所述 $\text{Na}_x\text{Ni}_i\text{Fe}_j\text{Mn}_k\text{M}_m\text{O}_2$ 粉末。

[0010] 进一步地,步骤a中,所述钠源包括碳酸钠、氢氧化钠、乙酸钠、草酸钠、硝酸钠中的一种或多种;

和/或,所述钠源与 $\text{Ni}_i\text{Fe}_j\text{Mn}_k\text{M}_m(\text{OH})_2$ 前驱体的摩尔比为0.01~1.25 : 0.01~1;

和/或,所述球磨的转速300~800r/min,球磨的时间为0.5~5h;

步骤b中,所述烧结包括预烧结和高温固相烧结;所述预烧结的温度为200~550℃,预烧结的时间为1~8h;所述高温固相烧结的温度为750~1100℃,高温固相烧结的时间为4~20h。

[0011] 进一步地,所述 KFeF_3 前驱体粉末的制备方法为:

c. 在搅拌的条件下,向含有乳化剂的油相溶剂中滴加溶液A和溶液B,得到微乳液;

d. 将所述微乳液离心分离,收集沉淀物,洗涤、干燥、研磨后,得到所述 KFeF_3 前驱体粉末;

其中,所述溶液A为含有 K^+ 和 Fe^{2+} 的水溶液,所述溶液B为含有 F^- 的水溶液。

[0012] 进一步地,步骤c中:所述乳化剂包括十六烷基三甲基溴化铵、N-十二烷基二甲胺、聚氧乙烯醚中的至少一种;

和/或,所述油相溶剂包括异辛醇、正丁醇、辛烷中的至少一种;

和/或,所述乳化剂与油相溶剂的质量比为1~1.5 : 6~8;

和/或,所述溶液A为 KNO_3 和 FeCl_2 溶于水得到的,所述溶液B是由 NH_4F 溶于水得到的;

和/或,所述溶液A与溶液B的体积比为4~6.5 : 1.5~3;

和/或,所述微乳液中,硝酸钾、氯化亚铁和氟化铵的摩尔比为1:1:3;

和/或,所述离心分离的速度为2000~3000r/min,离心时间为0.5~1.5h;

和/或,所述洗涤用的溶液为无水乙醇;

和/或,所述干燥的温度为80~120℃,干燥时间为5~15h。

[0013] 本发明第三方面提供了一种正极片,包括前述的层状氧化物复合材料或由前述的方法制备得到的层状氧化物复合材料。

[0014] 本发明第四方面提供了一种钠离子电池,包括前述的正极片。

[0015] 与现有技术相比,本发明的有益效果在于:

1. 本发明通过在层状氧化物材料中引入了钙钛矿结构的 KFeF_3 ,钙钛矿结构的 KFeF_3 可以作为“钉子”,将层状结构钉扎住,使得层状氧化物在脱钠的过程中保持结构的稳定性,减轻有害的结构相变,从而提高了层状氧化物的结构稳定性。

[0016] 2. 本发明的层状氧化物复合材料中,引入的 KFeF_3 本身也是一种极为优异的储钠结构,且具有三维的快速离子通道,十分便于离子输运,因此引入 KFeF_3 后会强化该材料大倍率充放电的特性,大幅提升材料的倍率性能。

附图说明

[0017] 图1为实施例1制备的层状氧化物 $\text{NaNi}_{0.15}\text{Fe}_{0.15}\text{Mn}_{0.65}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 的扫描电镜图(SEM);

图2为实施例1制备的 KFeF_3 的扫描电镜图;

图3为实施例1制备的 $\text{NaNi}_{0.15}\text{Fe}_{0.15}\text{Mn}_{0.65}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2/\text{KFeF}_3$ 材料的扫描电镜图;

图4为实施例1制备的 $\text{NaNi}_{0.15}\text{Fe}_{0.15}\text{Mn}_{0.65}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2/\text{KFeF}_3$ 材料的X射线衍射图(XRD)。

具体实施方式

[0018] 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。

[0019] 作为钠离子电池重要的正极材料之一,03相层状氧化物由于存在结构稳定性差等问题,导致循环性能和倍率性能受到一定的影响,限制了其实际应用。目前,现有技术中出现了采用元素掺杂、包覆等手段对03相层状氧化物进行改性,这些手段虽然在一定程度上改善层状氧化物的循环性能和倍率性能,但不能解决其结构稳定性差的问题。

[0020] 为了解决层状氧化物存在的上述问题,本发明提供了一种层状氧化物的改性方法,通过引入钙钛矿结构的 KFeF_3 化合物,提高了层状氧化物的结构稳定性,从而改善了电池的循环性能和倍率性能。

[0021] 具体的,本发明提供的层状氧化物复合材料,其分子式为 $\text{Na}_x\text{Ni}_i\text{Fe}_j\text{Mn}_k\text{M}_m\text{O}_2/\text{KFeF}_3$,其中:M为 Li^+ 、 B^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Ti^{4+} 、 Co^{3+} 、 V^{3+} 、 V^{4+} 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Zr^{4+} 、 Nb^{5+} 和 Sn^{4+} 中的一种或多种; $0.8 < x \leq 1, 0 < i \leq 0.4, 0 < j \leq 0.5, 0 < k \leq 0.6, 0 < m \leq 0.2$,且 $i+j+k+m=1$ 。

[0022] 本发明中, $\text{Na}_x\text{Ni}_i\text{Fe}_j\text{Mn}_k\text{M}_m\text{O}_2$ 中的M既可以为一种元素,例如 $\text{NaNi}_{0.15}\text{Fe}_{0.15}\text{Mn}_{0.65}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{NaNi}_{0.3}\text{Fe}_{0.15}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{NaNi}_{0.15}\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.55}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_2$,也可为多种元素,例如 $\text{NaNi}_{0.22}\text{Fe}_{0.18}\text{Mn}_{0.56}\text{Mg}_{0.02}\text{Zr}_{0.02}\text{O}_2$ 。当M为多种元素时,得到的层状氧化物复合材料具有与M为一种元素时相似的技术效果。进一步优选地, $\text{Na}_x\text{Ni}_i\text{Fe}_j\text{Mn}_k\text{M}_m\text{O}_2$ 为03相层状氧化物。

[0023] $\text{Na}_x\text{Ni}_i\text{Fe}_j\text{Mn}_k\text{M}_m\text{O}_2$ 是典型的层状金属氧化物,在电池充放电的过程中,伴随着钠离子的嵌入和脱出。而嵌入和脱出的过程中通常会发生局部晶格畸变,而局部结构畸变又会加剧 Na^+ 的迁移,导致不可逆相变,最终导致结构机械疲劳,严重时会使材料表面出现裂纹,使得电池的性能发生严重下降。 KFeF_3 是一种具有钙钛矿结构的化合物,本发明通过在层状氧化物 $\text{Na}_x\text{Ni}_i\text{Fe}_j\text{Mn}_k\text{M}_m\text{O}_2$ 中引入钙钛矿结构的 KFeF_3 ,其可以作为“钉子”,将层状结构钉扎住,使得层状氧化物在脱钠的过程中能够保持结构的稳定性,从而减轻有害的结构相变,形成机械稳定结构;其次,钙钛矿结构是层状结构和岩盐结构的结合,因此和层状结构的 $\text{Na}_x\text{Ni}_i\text{Fe}_j\text{Mn}_k\text{M}_m\text{O}_2$ 具有很好的适配性,消除了引入 KFeF_3 出现额外结构的复杂性;再次,钙钛矿结构的 KFeF_3 具有零应变的结构特性,将其引入到层状氧化物中可以避免在循环过程中出现较大的体积变化,进一步稳定了复合材料的结构;最后, KFeF_3 本身还是一种极为优异的储钠结构,具有三维的快速离子通道,十分便于离子运输,因此引入 KFeF_3 后会强化该复合材料大倍率充放电的特性,大幅提升材料的倍率性能。

[0024] 本发明还公开了上述层状氧化物复合材料的制备方法,包括以下步骤:

将 $\text{Na}_x\text{Ni}_i\text{Fe}_j\text{Mn}_k\text{M}_m\text{O}_2$ 粉末、 KFeF_3 前驱体粉末混合后,在保护气氛下进行烧结,得到层状氧化物复合材料 $\text{Na}_x\text{Ni}_i\text{Fe}_j\text{Mn}_k\text{M}_m\text{O}_2/\text{KFeF}_3$;其中,M为 Li^+ 、 B^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Ti^{4+} 、 Co^{3+} 、 V^{3+} 、 V^{4+} 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Zr^{4+} 、 Nb^{5+} 和 Sn^{4+} 中的一种或多种; $0.8 < x \leq 1, 0 < i \leq 0.4, 0 < j \leq 0.5, 0 < k \leq 0.6, 0 < m \leq 0.2$,且 $i+j+k+m=1$ 。

[0025] 上述制备方法中, $\text{Na}_x\text{Ni}_i\text{Fe}_j\text{Mn}_k\text{M}_m\text{O}_2$ 粉末与 KFeF_3 前驱体粉末的质量配比优选为9~9.5 : 1~0.5,例如可以为9:1、9.1:0.9、9.2:0.8、9.3:0.7、9.4:0.6、9.5:0.5等。混合时优

选地采用球磨的方式进行混合,能够提高粉末混合的均匀性。球磨的转速优选为250~500r/min,例如250 r/min、300 r/min、350 r/min、400 r/min、450 r/min、500 r/min等;球磨的时间优选为2~8h,例如2h、3 h、4 h、5 h、6 h、7 h、8 h等。

[0026] 粉末混合均匀后,置于烧结炉(例如管式炉)中,于保护气氛下进行烧结。保护气氛可为氮气、惰性气体(如He、Ne、Ar)中的一种或由多种组成的混合气氛。其中,保护气氛为一种气体时或由多种气体组成的混合气体时,能够达到相同的效果。烧结过程可在较低的温度下进行,烧结炉的升温速率可为1~10°C/min,例如1°C/min、2°C/min、3°C/min、4°C/min、5°C/min、6°C/min、7°C/min、8°C/min、9°C/min、10°C/min等。烧结的温度优选为350~650°C,例如350°C、360°C、380°C、400°C、420°C、440°C、450°C、460°C、480°C、500°C、520°C、540°C、550°C、560°C、5980°C、600°C、620°C、640°C、650°C等;烧结的时间优选为2~6h,例如2h、3 h、4 h、5 h、6 h等。

[0027] 上述制备方法中, $\text{Na}_x\text{Ni}_i\text{Fe}_j\text{Mn}_k\text{M}_m\text{O}_2$ 粉末的制备方法为:

- a. 将 $\text{Ni}_i\text{Fe}_j\text{Mn}_k\text{M}_m(\text{OH})_2$ 前驱体与钠源混合均匀;
- b. 将步骤a得到的混合物进行烧结处理,得到所述 $\text{Na}_x\text{Ni}_i\text{Fe}_j\text{Mn}_k\text{M}_m\text{O}_2$ 粉末。

[0028] 上述步骤a中,钠源为各类含钠化合物,包括但不限于碳酸钠、氢氧化钠、乙酸钠、草酸钠、硝酸钠中的一种或多种。其中,钠源为一种或多种时,都能够烧结得到 $\text{Na}_x\text{Ni}_i\text{Fe}_j\text{Mn}_k\text{M}_m\text{O}_2$ 粉末。

[0029] 上述步骤a中,钠源与 $\text{Ni}_i\text{Fe}_j\text{Mn}_k\text{M}_m(\text{OH})_2$ 前驱体按照 $\text{Na}_x\text{Ni}_i\text{Fe}_j\text{Mn}_k\text{M}_m\text{O}_2$ ($0.8 < x \leq 1, 0 < i \leq 0.4, 0 < j \leq 0.5, 0 < k \leq 0.6, 0 < m \leq 0.2$, 且 $i+j+k+m=1$)中的化学计量比进行配料。在一些实施例中,钠源与 $\text{Ni}_i\text{Fe}_j\text{Mn}_k\text{M}_m(\text{OH})_2$ 前驱体的摩尔比为0.01-1.25 : 0.01-1。

[0030] 上述步骤a中, $\text{Ni}_i\text{Fe}_j\text{Mn}_k\text{M}_m(\text{OH})_2$ 前驱体与钠源优选地采用球磨的方式进行混合,球磨的转速优选为300~800r/min,例如300 r/min、350 r/min、400 r/min、450 r/min、500 r/min、550 r/min、600 r/min、650 r/min、700 r/min、750 r/min、800 r/min等;球磨的时间优选为0.5~5h,例如0.5h、1 h、2 h、3 h、4 h、5 h等。

[0031] 上述步骤b中,球磨后的混合物置于烧结炉(如马弗炉)中,升温进行烧结。升温速率优选为1~10°C/min,例如1°C/min、2°C/min、3°C/min、4°C/min、5°C/min、6°C/min、7°C/min、8°C/min、9°C/min、10°C/min等。所述烧结过程优选地包括预烧结和高温固相烧结两个阶段。其中,预烧结的温度优选为200~550°C,例如200°C、250°C、300°C、350°C、400°C、450°C、500°C、550°C等;预烧结的时间优选为1~8h,例如1h、2h、3 h、4 h、5 h、6 h、7h、8h等。所述高温固相烧结的温度优选为750~1100°C,例如750°C、800°C、850°C、900°C、950°C、1000°C、1050°C、1100°C等;高温固相烧结的时间优选为4~20h,例如4h、5 h、6h、8 h、10 h、12 h、15 h、16 h、18 h、20 h等。

[0032] 上述制备方法中,所述 KFeF_3 前驱体粉末的制备方法为:

- c. 在搅拌的条件下,向含有乳化剂的油相溶剂中滴加溶液A和溶液B,得到微乳液;
- d. 将所述微乳液离心分离,收集沉淀物,洗涤、干燥、研磨后,得到所述 KFeF_3 前驱体粉末。

[0033] 上述步骤c中,溶液A为含有 K^+ 和 Fe^{2+} 的水溶液,溶液B为含有 F^- 的水溶液。在不断搅拌的条件下,溶液A和溶液B(即水相)被滴加到含有乳化剂的油相溶剂(油相)中,形成均匀

透明的微乳液；形成微乳液后，继续搅拌一段时间，使液滴之间相互接触发生化学反应，生成 KFeF_3 沉淀物。其中，所述乳化剂包括但不限于十六烷基三甲基溴化铵、N-十二烷基二甲胺、聚氧乙烯醚中的至少一种；所述油相溶剂包括异辛醇、正丁醇、辛烷中的至少一种。所述乳化剂与油相溶剂的质量比为1~1.5 : 6~8，例如1:4、1:5、1:6、1:7、1:8，优选为1:6。所述溶液A与溶液B的体积比为4~6.5 : 1.5~3，例如4:1、4:2、5:2、4:3等，优选为5:2。

[0034] 优选地，所述溶液A为 KNO_3 和 FeCl_2 溶于水得到的，所述溶液B是由 NH_4F 溶于水得到的。所述微乳液中，硝酸钾、氯化亚铁和氟化铵的摩尔比为1:1:3。

[0035] 上述步骤d中，微乳液经过离心分离，使沉淀物析出。所述离心分离的速度优选为2000~3000r/min，例如2000 r/min、2200 r/min、2400 r/min、2500 r/min、2600 r/min、2800 r/min、3000 r/min等；离心时间优选为0.5~1.5h，例如0.5h、0.6 h、0.8 h、1.0 h、1.2 h、1.5 h等。收集沉淀物后，进行洗涤，洗涤用的溶剂优选为无水乙醇。干燥时，优选地置于鼓风干燥箱中干燥，干燥的温度优选为80~120℃，例如80℃、90℃、100℃、110℃、120℃等；干燥时间优选为5~15h，例如5h、6 h、7h、8h、9h、10 h、11 h、12 h、13 h、14 h、15 h等。干燥后的沉淀物，经磨碎后，即得到 KFeF_3 前驱体粉末。

[0036] 在上述层状氧化物复合材料的基础上，本发明还提供了一种钠离子电池，包括正极片、负极片、隔膜和电解质，所述隔膜被设置为隔离所述正极片与负极片。

[0037] 上述钠离子电池中，正极片可采用本领域通用的极片制备工艺制备得到。示意性的制备方法为：将层状氧化物复合材料、导电剂和粘结剂混合，制备成浆料，涂覆在正极集流体的至少一侧面上，经干燥、压片后得到正极片。

[0038] 上述正极片的制备方法中，导电剂的种类和含量不受具体的限制，可根据实际需求进行选择。在一些实施例中，上述导电剂包括导电炭黑、碳纳米管、乙炔黑、石墨烯、科琴黑、碳纳米纤维等中的至少一种。应理解，在不违背本申请的精神下，可以根据具体需要选择其他能够实现本申请功能的导电剂，而不受其限制。

[0039] 上述正极片的制备方法中，粘结剂的种类和含量不受具体的限制，可根据实际需求进行选择。在一些实施例中，上述粘结剂包括聚丙烯腈、聚偏氟乙烯、聚乙烯醇、羧甲基纤维素钠、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸、聚丙烯酸钠、聚丙烯酰胺、聚酰胺、聚酰亚胺、聚丙烯酸酯、丁苯橡胶、海藻酸钠、壳聚糖、聚乙二醇、瓜尔胶等中的至少一种。

[0040] 上述正极集流体的种类不受具体的限制，可根据实际需求进行选择，例如，所述正极集流体可为铝箔、镍箔或高分子导电膜，优选地，所述正极集流体为铝箔。

[0041] 上述钠离子电池中，隔膜的种类不受具体的限制，可以是现有电池中使用的任何隔膜材料，例如聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯、无纺布，它们的多层复合膜以及对上述隔膜进行陶瓷修饰、PVDF修饰等改性隔膜，但不仅限于这些。

[0042] 上述钠离子电池中，电解质可以为有机液态电解质、有机固态电解质、固态陶瓷电解质、凝胶电解质中的一种或多种。优选地，所述电解质为有机液态电解质，其是由钠盐溶于非水有机溶剂中得到的；其中，上述钠盐可包括二氟磷酸钠(NaPO_2F_2)、六氟磷酸钠(NaPF_6)、双氟磺酰亚胺钠(NaFSI)、双三氟甲烷磺酰亚胺钠(NaTFSi)、及二氟草酸硼酸钠(NaDFOB)中的一种或多种。上述非水有机溶剂可包括环状碳酸酯、链状碳酸酯、羧酸酯中的一种或几种。其中，环状碳酸酯可选自碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸丁烯酯、 γ -丁内酯中的一种或多种；链状碳酸酯可选自碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙

酯(EMC)、碳酸甲丙酯(MPC)、乙酸甲酯(MA)、乙酸乙酯(EA)、丙酸乙酯(EP)中的一种或多种。

[0043] 在一些实施例中,有机液态电解液中还可以添加一定量的添加剂。所述添加剂可包含碳酸亚乙烯酯(VC)、乙烯基碳酸乙烯酯(VEC)、硫酸乙烯酯(DTD)、亚硫酸乙烯酯(ES)、甲烷二磺酸亚甲酯(MMDS)、1,3-丙烷磺酸内酯(PS)、丙烯磺酸内酯(PES)、硫酸亚丙酯(TMS)、三甲基硅烷磷酸酯(TMSP)、三甲基硅烷硼酸酯(TMSB)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)中的一种或多种。

[0044] 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。

[0045] 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。

[0046] 1. XRD测试方法

将制备好的粉体材料研磨,然后转移至玻璃片载物台上,再转移至X射线衍射仪,进行扫描测试,扫描范围为 $10-80^{\circ}$,扫描速度为 $5^{\circ}/\text{min}$ 。

[0047] 2. 钠离子电池的组装及测试

将正极材料与导电剂Super P、粘结剂PVDF按照质量比8:1:1研磨均匀,再加入适量NMP调成浆料,均匀涂在预处理后的铝箔上,在鼓风干燥箱中 80°C 干燥1h,再在真空干燥箱中 120°C 干燥12h;之后用裁片机裁剪成14mm圆形正极片。以直径14mm、厚度为0.2mm的钠金属片为负极,以 0.1mol/L 的高氯酸钠溶液为电解液(溶剂为体积比1:1的碳酸乙烯酯和碳酸二甲酯),以直径16mm的WhatmanGF/F玻璃纤维为隔膜,在高纯氩填充的手套箱内组装得到CR2032扣式电池。

[0048] 使用恒流充放电模式,在 0.1C 的电流密度下对组装的CR2032扣式电池进行充放电测试。测试项目包括:首圈充放电、倍率性能以及 1C 充放电100圈的容量保持率。

实施例1

[0049] (1)按照1:1.03的摩尔比,将 $\text{Ni}_{0.15}\text{Fe}_{0.15}\text{Mn}_{0.65}\text{Mg}_{0.05}(\text{OH})_2$ 前驱体与乙酸钠置于转速为 $300\text{r}/\text{min}$ 的球磨罐中,球磨2h使其充分混合。将混合后的粉末置于马弗炉中,以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率在 200°C 下预烧结3h,再提高温度至 800°C 高温固相烧结10h,自然冷却研磨后即得到层状氧化物材料 $\text{NaNi}_{0.15}\text{Fe}_{0.15}\text{Mn}_{0.65}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 的黑色粉末。

[0050] (2)将十六烷基三甲基溴化铵加入异辛醇中,混合配制成溶液C;将硝酸钾、氯化亚铁加入去离子水中,混合配制成溶液A;将氟化铵加入去离子水中,混合配制成溶液B;其中,溶液C中,十六烷基三甲基溴化铵和异辛醇的质量比为1:5.5;溶液A中,硝酸钾与氯化亚铁的摩尔比为1:1。接着在不断搅拌条件下,依次将溶液A和溶液B逐滴加入溶液C中,形成均匀透明的微乳液,并持续搅拌一段时间。该微乳液中,硝酸钾、氯化亚铁和氟化铵的摩尔比为1:1:3。将得到的微乳液在 $2000\text{r}/\text{min}$ 的离心转速下分离0.5h;将离心后得到的沉淀物用无水乙醇进行洗涤,之后置于鼓风干燥箱中在 120°C 下干燥10h,磨碎后得到 KFeF_3 的前驱体粉末。

[0051] (3)按照9.3:0.7的质量比,将得到的 $\text{NaNi}_{0.15}\text{Fe}_{0.15}\text{Mn}_{0.65}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 黑色粉末与 KFeF_3 的前驱体粉末置于转速为 $500\text{r}/\text{min}$ 的球磨机中,球磨2h,使二者均匀混合。然后将混合后的粉末置于管式炉中,以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 500°C ,惰性气氛中烧结4h,即得到

$\text{NaNi}_{0.15}\text{Fe}_{0.15}\text{Mn}_{0.65}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2/\text{KFeF}_3$ 材料。

实施例2

[0052] (1)按照1:1.03的摩尔比,将 $\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_{0.15}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.05}(\text{OH})_2$ 前驱体与硝酸钠置于转速为800r/min的球磨罐中,球磨0.5h使其充分混合。将混合后的粉末置于马弗炉中,以5℃/min的升温速率在400℃下预烧结5h,再提高温度至900℃高温固相烧结12h,自然冷却研磨后,即得到层状氧化物材料 $\text{NaNi}_{0.3}\text{Fe}_{0.15}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ 的黑色粉末。

[0053] (2)将十六烷基三甲基溴化铵加入异辛醇中,混合配制成溶液C;将硝酸钾、氯化亚铁加入去离子水中,混合配制成溶液A;将氟化铵加入去离子水中,混合配制成溶液B;其中,溶液C中,十六烷基三甲基溴化铵和异辛醇的质量比为1:5.5;溶液A中,硝酸钾与氯化亚铁的摩尔比为1:1。接着在不断搅拌条件下,依次将溶液A和溶液B逐滴加入溶液C中,形成均匀透明的微乳液,并持续搅拌一段时间。该微乳液中,硝酸钾、氯化亚铁和氟化铵的摩尔比为1:1:3。将得到的微乳液在2000r/min的离心转速下分离0.5h;将离心后得到的沉淀物用无水乙醇进行洗涤,之后置于鼓风干燥箱中在120℃下干燥10h,磨碎后得到 KFeF_3 的前驱体粉末。

[0054] (3)按照9.5:0.5的质量比,将得到的 $\text{NaNi}_{0.3}\text{Fe}_{0.15}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ 黑色粉末与 KFeF_3 的前驱体粉末置于转速为500r/min的球磨机中,球磨2h,使二者均匀混合。然后将混合后的粉末置于管式炉中,以5℃/min的升温速率升温至600℃,惰性气氛中烧结2h,即得到 $\text{NaNi}_{0.3}\text{Fe}_{0.15}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2/\text{KFeF}_3$ 材料。

实施例3

[0055] (1)按照1:1.03的摩尔比,将 $\text{Ni}_{0.15}\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.55}\text{Cu}_{0.05}(\text{OH})_2$ 前驱体与硝酸钠置于转速为500r/min的球磨罐中,球磨1.5h使其充分混合。将混合后的粉末置于马弗炉中,以5℃/min的升温速率在400℃下预烧结5h,再提高温度至1100℃高温固相烧结20h,自然冷却研磨后,即得到层状氧化物材料 $\text{NaNi}_{0.15}\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.55}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_2$ 的黑色粉末。

[0056] (2)将十六烷基三甲基溴化铵加入异辛醇中,混合配制成溶液C;将硝酸钾、氯化亚铁加入去离子水中,混合配制成溶液A;将氟化铵加入去离子水中,混合配制成溶液B;其中,溶液C中,十六烷基三甲基溴化铵和异辛醇的质量比为1:5.5;溶液A中,硝酸钾与氯化亚铁的摩尔比为1:1。接着在不断搅拌条件下,依次将溶液A和溶液B逐滴加入溶液C中,形成均匀透明的微乳液,并持续搅拌一段时间。该微乳液中,硝酸钾、氯化亚铁和氟化铵的摩尔比为1:1:3。将得到的微乳液在2000r/min的离心转速下分离0.5h;将离心后得到的沉淀物用无水乙醇进行洗涤,之后置于鼓风干燥箱中在120℃下干燥10h,磨碎后得到 KFeF_3 的前驱体粉末。

[0057] (3)按照9.7:0.3的质量比,将得到的 $\text{NaNi}_{0.15}\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.55}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_2$ 黑色粉末与 KFeF_3 的前驱体粉末置于转速为500r/min的球磨机中,球磨2h,使二者均匀混合。然后将混合后的粉末置于管式炉中,以5℃/min的升温速率升温至600℃,惰性气氛中烧结2h,即得到 $\text{NaNi}_{0.15}\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.55}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_2/\text{KFeF}_3$ 材料。

实施例4

[0058] (1) 按照1:1.03的摩尔比,将 $\text{Ni}_{0.22}\text{Fe}_{0.18}\text{Mn}_{0.56}\text{Mg}_{0.02}\text{Zr}_{0.02}(\text{OH})_2$ 前驱体与硝酸钠置于转速为500r/min的球磨罐中,球磨2h使其充分混合。将混合后的粉末置于马弗炉中,以5℃/min的升温速率在300℃下预烧结4h,再提高温度至900℃高温固相烧结12h,自然冷却研磨后,即得到层状氧化物材料 $\text{NaNi}_{0.22}\text{Fe}_{0.18}\text{Mn}_{0.56}\text{Mg}_{0.02}\text{Zr}_{0.02}\text{O}_2$ 的黑色粉末。

[0059] (2) 将十六烷基三甲基溴化铵加入异辛醇中,混合配制成溶液C;将硝酸钾、氯化亚铁加入去离子水中,混合配制成溶液A;将氟化铵加入去离子水中,混合配制成溶液B;其中,溶液C中,十六烷基三甲基溴化铵和异辛醇的质量比为1:5.5;溶液A中,硝酸钾与氯化亚铁的摩尔比为1:1。接着在不断搅拌条件下,依次将溶液A和溶液B逐滴加入溶液C中,形成均匀透明的微乳液,并持续搅拌一段时间。该微乳液中,硝酸钾、氯化亚铁和氟化铵的摩尔比为1:1:3。将得到的微乳液在2000r/min的离心转速下分离0.5h;将离心后得到的沉淀物用无水乙醇进行洗涤,之后置于鼓风干燥箱中在120℃下干燥10h,磨碎后得到 KFeF_3 的前驱体粉末。

[0060] (3) 按照9.5:0.5的质量比,将得到的 $\text{NaNi}_{0.22}\text{Fe}_{0.18}\text{Mn}_{0.56}\text{Mg}_{0.02}\text{Zr}_{0.02}\text{O}_2$ 黑色粉末与 KFeF_3 的前驱体粉末置于转速为500r/min的球磨机中,球磨2h,使二者均匀混合。然后将混合后的粉末置于管式炉中,以5℃/min的升温速率升温至600℃,惰性气氛中烧结2h,即得到 $\text{NaNi}_{0.22}\text{Fe}_{0.18}\text{Mn}_{0.56}\text{Mg}_{0.02}\text{Zr}_{0.02}\text{O}_2/\text{KFeF}_3$ 材料。

对比例1

[0061] 按照1:1.03的摩尔比,将 $\text{Ni}_{0.15}\text{Fe}_{0.15}\text{Mn}_{0.65}\text{Mg}_{0.05}(\text{OH})_2$ 前驱体与乙酸钠置于转速为300r/min的球磨罐中,球磨2h使其充分混合。将混合后的粉末置于马弗炉中,以5℃/min的升温速率在200℃下预烧结3h,再提高温度至800℃高温固相烧结10h,自然冷却研磨后,即得到层状氧化物材料 $\text{NaNi}_{0.15}\text{Fe}_{0.15}\text{Mn}_{0.65}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 的黑色粉末。

对比例2

[0062] 按照1:1.03的摩尔比,将 $\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_{0.15}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.05}(\text{OH})_2$ 前驱体与硝酸钠置于转速为800r/min的球磨罐中,球磨0.5h使其充分混合。将混合后的粉末置于马弗炉中,以5℃/min的升温速率在400℃下预烧结5h,再提高温度至900℃高温固相烧结12h,自然冷却研磨后,即得到层状氧化物材料 $\text{NaNi}_{0.3}\text{Fe}_{0.15}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ 的黑色粉末。

对比例3

[0063] 按照1:1.03的摩尔比,将 $\text{Ni}_{0.15}\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.55}\text{Cu}_{0.05}(\text{OH})_2$ 前驱体与硝酸钠置于转速为500r/min的球磨罐中,球磨1.5h使其充分混合。将混合后的粉末置于马弗炉中,以5℃/min的升温速率在400℃下预烧结5h,再提高温度至1100℃高温固相烧结20h,自然冷却研磨后,即得到层状氧化物材料 $\text{NaNi}_{0.15}\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.55}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_2$ 的黑色粉末。

对比例4

[0064] 按照1:1.03的摩尔比,将 $\text{Ni}_{0.22}\text{Fe}_{0.18}\text{Mn}_{0.56}\text{Mg}_{0.02}\text{Zr}_{0.02}(\text{OH})_2$ 前驱体与硝酸钠置于转速为500r/min的球磨罐中,球磨2h使其充分混合。将混合后的粉末置于马弗炉中,以5℃/

min的升温速率在300℃下预烧结4h,再提高温度至900℃高温固相烧结12h,自然冷却研磨后,即得到层状氧化物材料 $\text{NaNi}_{0.22}\text{Fe}_{0.18}\text{Mn}_{0.56}\text{Mg}_{0.02}\text{Zr}_{0.02}\text{O}_2$ 的黑色粉末。

[0065] 下面针对实施例1制备的 $\text{NaNi}_{0.15}\text{Fe}_{0.15}\text{Mn}_{0.65}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2/\text{KFeF}_3$ 材料进行表征测试。

[0066] 图1-3分别为 $\text{NaNi}_{0.15}\text{Fe}_{0.15}\text{Mn}_{0.65}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 、 KFeF_3 和 $\text{NaNi}_{0.15}\text{Fe}_{0.15}\text{Mn}_{0.65}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2/\text{KFeF}_3$ 材料的扫描电镜图(SEM)。从图中可以看出,层状氧化物 $\text{NaNi}_{0.15}\text{Fe}_{0.15}\text{Mn}_{0.65}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 表面较为光滑,而 $\text{NaNi}_{0.15}\text{Fe}_{0.15}\text{Mn}_{0.65}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2/\text{KFeF}_3$ 材料的表面出现了一些呈不规则形状的包覆物,表面变得粗糙,这表明在层状氧化物 $\text{NaNi}_{0.15}\text{Fe}_{0.15}\text{Mn}_{0.65}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 中成功的引入了钙钛矿结构的 KFeF_3 。

[0067] 图4为 $\text{NaNi}_{0.15}\text{Fe}_{0.15}\text{Mn}_{0.65}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2/\text{KFeF}_3$ 材料的XRD衍射图,从图中可以看出,该材料与03相层状氧化物标准卡片的标准峰基本一致;另外,该材料衍射图谱中在 31° 、 45° 处出现了衍射峰,该衍射峰为 KFeF_3 的特征峰,表明在层状氧化物中成功地引入了 KFeF_3 。

[0068] 在放电截止电压为2.0 V,充电截止电压为4.0V的条件下,各实施例、对比例的电池的电化学测试结果如表1所示。

[0069] 表1

组别	0.1C首圈放电容量(mAh/g)	1C放电容量(mAh/g)	2C放电容量(mAh/g)	5C放电容量(mAh/g)	1C 100圈容量保持率(%)
实施例1	128.6	122.4	112.1	98.4	95.6
实施例2	137.3	129.3	120.9	103.6	94.5
实施例3	130.1	124.5	112.1	99.8	96.8
实施例4	133.5	127.1	115.6	100.5	94.6
对比例1	132.3	119.3	107.2	87.1	86.9
对比例2	141.5	120.2	112.1	79.6	85.1
对比例3	133.6	120.6	109.1	90.2	88.9
对比例4	137.2	122.4	110.4	78.8	83.6

实施例1~4和对比例1~4的主体材料均为层状金属氧化物,且类型相同,制备方法相同。从表1的结果可以看出,实施例1~4将钙钛矿结构的 KFeF_3 引入到了层状金属氧化物中,而钙钛矿结构 KFeF_3 中并不存在钠离子,因此表现出克容量略微下降的现象。但是, $\text{Na}_x\text{Ni}_i\text{Fe}_j\text{Mn}_k\text{M}_m\text{O}_2/\text{KFeF}_3$ 材料的倍率性能和循环稳定性均都有较大提升,尤其是在大倍率充放电条件下的克容量发挥优势非常明显。

[0070] 综上,本发明利用低温烧结将钙钛矿结构引入到层状氧化物中,稳定了材料的结构,提升了材料的离子导电特性,使得材料的循环稳定性和倍率性能有了较大的提升。

[0071] 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。

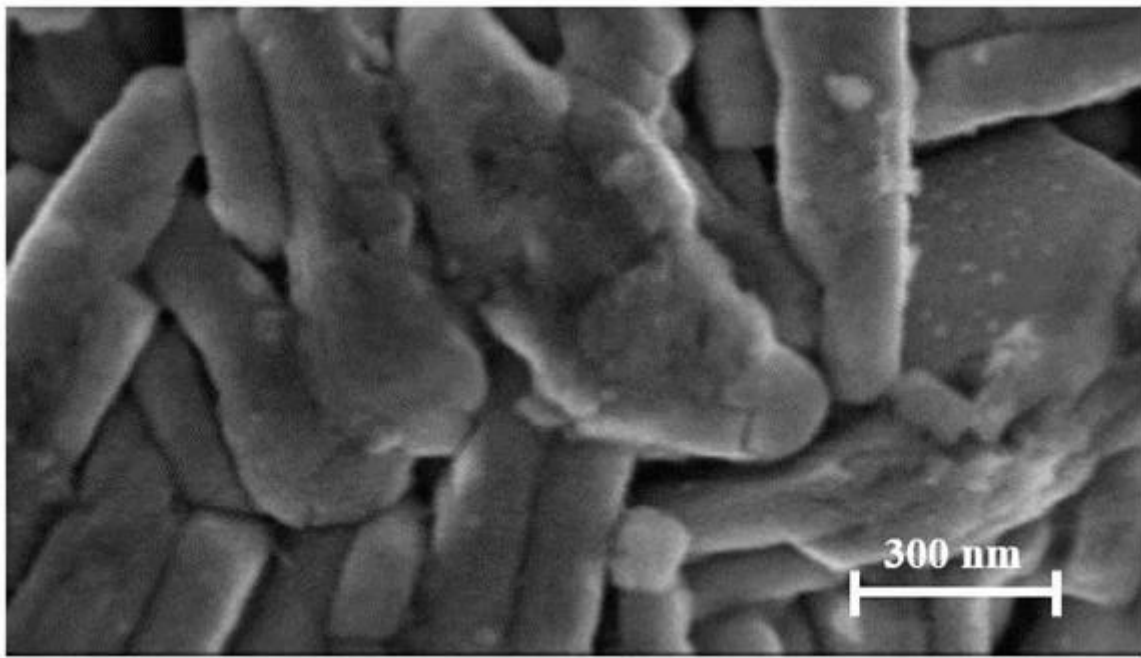


图 1

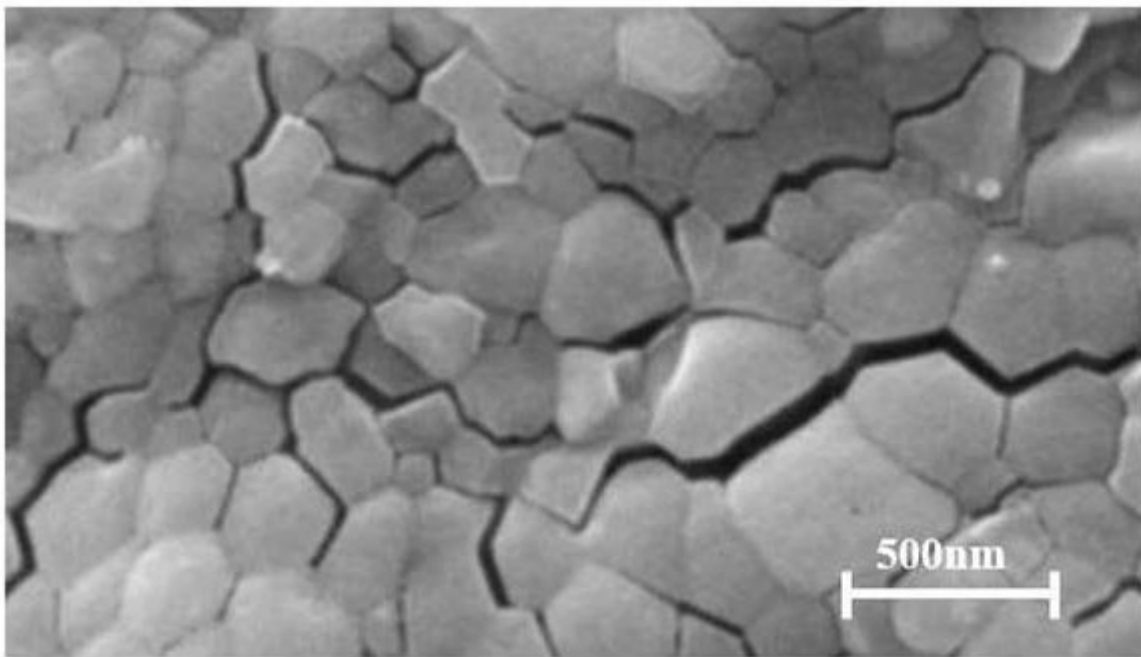


图 2

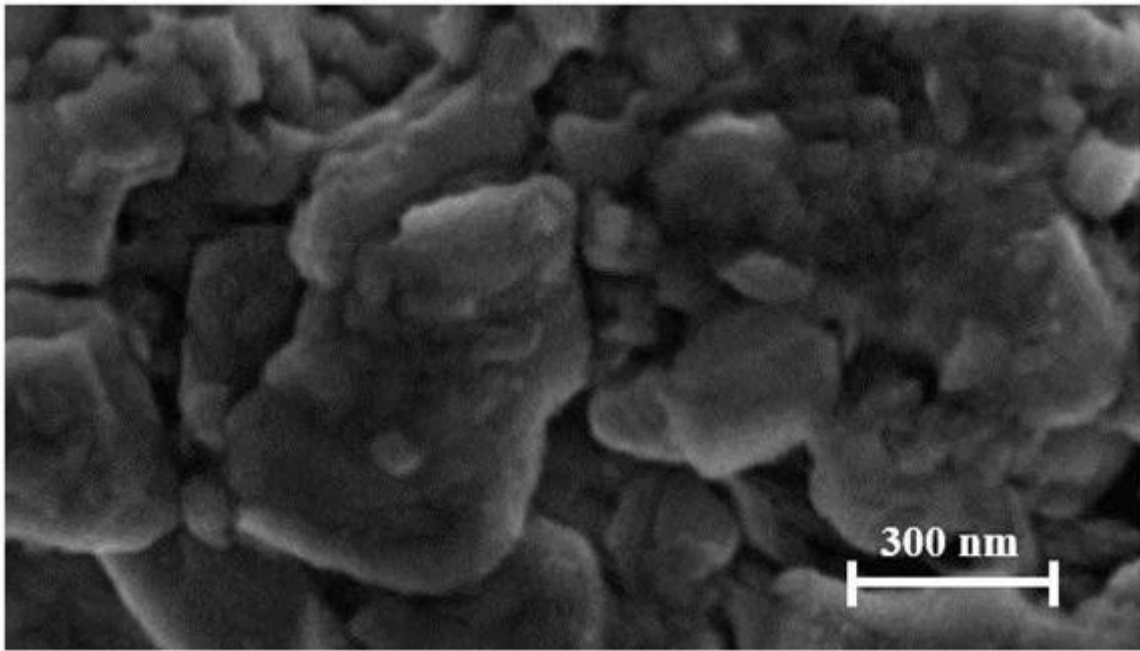


图 3

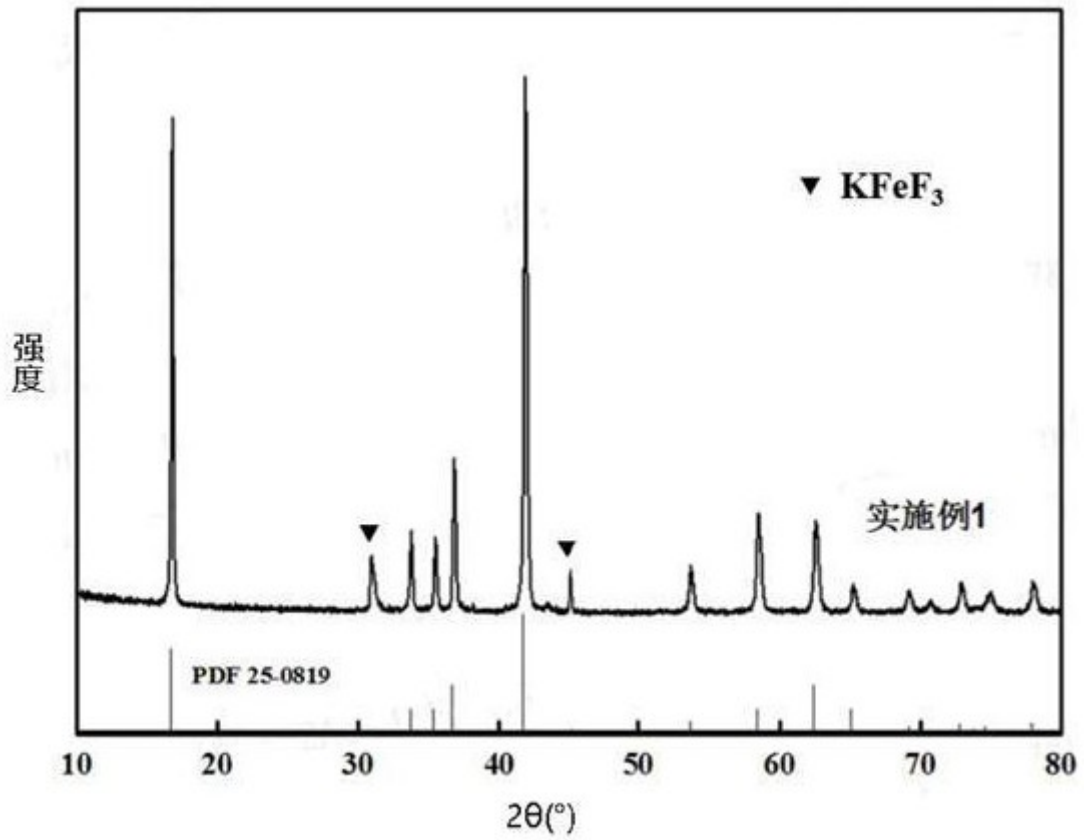


图 4