(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111435742 A
(43)申请公布日 2020.07.21

(21)申请号 201910026561.1

(22)申请日 2019.01.11

(71)申请人 宁德时代新能源科技股份有限公司
地址 352100 福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号

(72)发明人 刘倩 郭永胜 梁成都 林文光

(74)专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理有限责任公司 11258
代理人 段月欣

(51)Int.Cl.
H01M 4/505(2010.01)
H01M 4/525(2010.01)
H01M 4/48(2010.01)
H01M 4/131(2010.01)
H01M 10/054(2010.01)

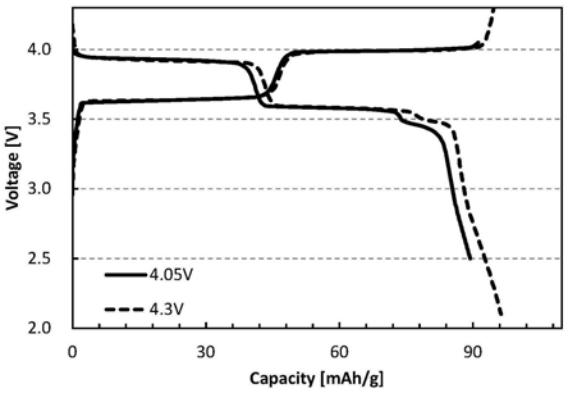
权利要求书1页 说明书12页 附图1页

(54)发明名称

正极活性材料、正极极片及钠离子电池

(57)摘要

本申请公开了一种正极活性材料、正极极片及钠离子电池，所述正极活性材料的分子式为$Na_{2+x}Cu_hMn_kM_lO_{7-y}$，分子式中，M为过渡金属位掺杂元素，且M为Li、B、Mg、Al、K、Ca、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Zn、Ga、Sr、Y、Nb、Mo、Sn、Ba及W中的一种或多种，$0\leq x\leq 0.5$，$0.1<h\leq 2$，$1\leq k\leq 3$，$0\leq l\leq 0.5$，$0\leq y\leq 1$；其中，$2\leq h+k+l\leq 3.5$，$0.57\leq (2+x)/(h+k+l)\leq 0.9$。本申请提供的正极活性材料，能够同时兼顾较高的初始容量、倍率性能及循环性能。



CN 111435742 A

1.一种正极活性材料，其特征在于，所述正极活性材料的分子式为$Na_{2+x}Cu_hMn_kM_lO_{7-y}$，所述分子式中，M为过渡金属位掺杂元素，且M为Li、B、Mg、Al、K、Ca、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Zn、Ga、Sr、Y、Nb、Mo、Sn、Ba及W中的一种或多种，$0\leqslant x\leqslant 0.5$，$0.1<h\leqslant 2$，$1\leqslant k\leqslant 3$，$0\leqslant l\leqslant 0.5$，$0\leqslant y\leqslant 1$；

其中，$2\leqslant h+k+l\leqslant 3.5$，$0.57\leqslant (2+x)/(h+k+l)\leqslant 0.9$。

2.根据权利要求1所述的正极活性材料，其特征在于，所述分子式中，$0.6\leqslant (2+x)/(h+k+l)\leqslant 0.8$。

3.根据权利要求1所述的正极活性材料，其特征在于，所述分子式中，$0.5\leqslant h\leqslant 1.5$，$1.5\leqslant k\leqslant 2.5$；优选地，$0.9\leqslant h\leqslant 1.5$；更优选地，$0.9\leqslant h\leqslant 1.2$。

4.根据权利要求1所述的正极活性材料，其特征在于，所述分子式中，$k/(h+l)\geqslant 1.4$，优选为$1.6\leqslant k/(h+l)\leqslant 6$。

5.根据权利要求1至4任一项所述的正极活性材料，其特征在于，所述正极活性材料的比表面积为$0.01m^2/g$～$20m^2/g$，优选为$0.1m^2/g$～$15m^2/g$；

和/或，所述正极活性材料的平均粒径D_v50为0.5μm～25μm，优选为1μm～15μm。

6.根据权利要求1所述的正极活性材料，其特征在于，所述正极活性材料具有三斜相晶体结构或六方相晶体结构；

优选地，所述正极活性材料在X射线衍射下包含在15.8°～16.0°衍射角2θ处的第一衍射峰和在32.0°～32.2°衍射角2θ处的第二衍射峰，且所述第一衍射峰和所述第二衍射峰的强度比为5～30，所述第一衍射峰的半峰宽为0.02°～0.5°，所述第二衍射峰的半峰宽为0.02°～0.5°。

7.根据权利要求1所述的正极活性材料，其特征在于，所述正极活性材料在12MPa压力下的粉体电阻率为10Ω·cm～300kΩ·cm，优选为20Ω·cm～3kΩ·cm。

8.根据权利要求1所述的正极活性材料，其特征在于，所述正极活性材料的振实密度为$0.5g/cm^3$～$3.5g/cm^3$，优选为$1.5g/cm^3$～$3.0g/cm^3$；

和/或，所述正极活性材料在8吨压力下的压实密度为$2.5g/cm^3$～$4.5g/cm^3$，优选为$3.5g/cm^3$～$4.5g/cm^3$。

9.根据权利要求1所述的正极活性材料，其特征在于，所述正极活性材料具有位于3.8V～4.1V的第一放电电压平台和位于3.4V～3.7V的第二放电电压平台；

所述正极活性材料在所述第一放电电压平台处的放电容量为Q_1，所述正极活性材料在所述第二放电电压平台处的放电容量为Q_2，所述正极活性材料的满放电容量为Q，且所述Q_1、Q_2及Q之间满足：

$30\%\leqslant (Q_1+Q_2)/Q\times 100\%\leqslant 90\%$，优选为$50\%\leqslant (Q_1+Q_2)/Q\times 100\%\leqslant 80\%$。

10.一种正极极片，其特征在于，包括正极集流体以及设置于所述正极集流体上的正极活性物质层，所述正极活性物质层包括权利要求1至9任一项所述的正极活性材料。

11.一种钠离子电池，其特征在于，包括权利要求10所述的正极极片。

正极活性材料、正极极片及钠离子电池

技术领域

[0001] 本申请属于储能装置技术领域，尤其涉及一种正极活性材料、正极极片及钠离子电池。

背景技术

[0002] 目前，锂离子电池占据动力电池的核心地位，同时锂离子电池也面临着极大的挑战，如锂资源的日益紧缺、上游材料价格不断攀升、循环回收技术开发滞后、老旧电池循环回收利用率低下等问题。钠离子电池能够利用钠离子在正负极之间的脱嵌过程实现充放电，而且钠资源的储量远比锂丰富、分布更为广泛、成本远比锂低，因此钠离子电池成为很有潜能替代锂离子电池的新一代电化学体系。但是，当前被广泛研究的用于钠离子电池的正极活性材料，其容量较低，倍率性能及循环性能较差，阻碍了钠离子电池的商业化进程。

发明内容

[0003] 鉴于背景技术中存在的问题，本申请提供一种正极活性材料、正极极片及钠离子电池，旨在使正极活性材料具有较高的容量发挥，并兼具较高的倍率性能及循环性能。

[0004] 为了达到上述目的，本申请第一方面提供一种正极活性材料，正极活性材料的分子式为$Na_{2+x}Cu_hMn_kM_lO_{7-y}$，分子式中，M为过渡金属位掺杂元素，且M为Li、B、Mg、Al、K、Ca、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Zn、Ga、Sr、Y、Nb、Mo、Sn、Ba及W中的一种或多种，$0\leqslant x\leqslant 0.5$，$0.1<h\leqslant 2$，$1\leqslant k\leqslant 3$，$0\leqslant l\leqslant 0.5$，$0\leqslant y\leqslant 1$；其中，$2\leqslant h+k+l\leqslant 3.5$，$0.57\leqslant (2+x)/(h+k+l)\leqslant 0.9$。

[0005] 本申请第二方面提供一种正极极片，正极极片包括正极集流体以及设置于正极集流体上的正极活性物质层，其中正极活性物质层包括根据本申请第一方面的正极活性材料。

[0006] 本申请第三方面提供一种钠离子电池，钠离子电池包括根据本申请第二方面的正极极片。

[0007] 相对于现有技术，本申请至少具有以下有益效果：

[0008] 本申请提供的正极活性材料满足分子式$Na_{2+x}Cu_hMn_kM_lO_{7-y}$，其具有特定的化学组成，使得正极活性材料具有较高的导离子性和导电子性，以及较高的结构稳定性，因此正极活性材料兼具较高的倍率性能及循环性能。

[0009] 进一步地，当正极活性材料还具有两个较高的充放电电压平台时，这两个充放电电压平台的区域较长且平坦，电压平台容量占相应循环满电容量的比率较高，提高了正极活性材料的充放电容量发挥和材料利用率。

附图说明

[0010] 为了更清楚地说明本发明实施例的技术方案，下面将对本发明实施例中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面所描述的附图仅仅是本发明的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据附图获得其他的附

图。

[0011] 图1为本申请实施例6提供的钠离子电池首圈充放电曲线图。

[0012] 图2为本申请实施例11提供的钠离子电池首圈充放电曲线图。

具体实施方式

[0013] 为了使本申请的发明目的、技术方案和有益技术效果更加清晰，以下结合具体实施例对本申请进行详细说明。应当理解的是，本说明书中描述的实施例仅仅是为了解释本申请，并非为了限定本申请。

[0014] 为了简便，本文仅明确地公开了一些数值范围。然而，任意下限可以与任何上限组合形成未明确记载的范围；以及任意下限可以与其它下限组合形成未明确记载的范围，同样任意上限可以与任意其它上限组合形成未明确记载的范围。此外，尽管未明确记载，但是范围端点间的每个点或单个数值都包含在该范围内。因而，每个点或单个数值可以作为自身的下限或上限与任意其它点或单个数值组合或与其它下限或上限组合形成未明确记载的范围。

[0015] 在本文的描述中，需要说明的是，除非另有说明，“以上”、“以下”为包含本数，“一种或多种”中“多种”的含义是两个以上。

[0016] 本申请的上述发明内容并不意欲描述本申请中的每个公开的实施方式或每种实现方式。如下描述更具体地举例说明示例性实施方式。在整篇申请中的多处，通过一系列实施例提供了指导，这些实施例可以以各种组合形式使用。在各个实例中，列举仅作为代表性组，不应解释为穷举。

[0017] 正极活性材料

[0018] 首先说明根据本申请第一方面的正极活性材料。正极活性材料的分子式为$Na_{2+x}Cu_hMn_kM_lO_{7-y}$，分子式中，M为过渡金属位掺杂元素，且M为Li、B、Mg、Al、K、Ca、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Zn、Ga、Sr、Y、Nb、Mo、Sn、Ba及W中的一种或多种，$0\leqslant x\leqslant 0.5$，$0.1<h\leqslant 2$，$1\leqslant k\leqslant 3$，$0\leqslant l\leqslant 0.5$，$0\leqslant y\leqslant 1$。

[0019] 分子式中钠原子个数优选为2以上，有利于提高正极活性材料的首圈充放电容量；分子式中钠原子个数优选为2.5以下，有利于提高正极活性材料对空气、水及二氧化碳的稳定性，减少正极活性材料在充放电循环及存储过程中的容量损失，保证正极活性材料具有较高的容量保持率。

[0020] 进一步地，分子式中，$0.1<h\leqslant 2$，$1\leqslant k\leqslant 3$，使得在充放电过程中，Cu及Mn的电子转移为钠离子的脱嵌入嵌提供了有效的电荷补偿，从而提高了正极活性材料的充放电电压平台，使得正极活性材料具有较高的比容量。

[0021] 进一步地，分子式中，$2\leqslant h+k+l\leqslant 3.5$，且$0.57\leqslant (2+x)/(h+k+l)\leqslant 0.9$。具有该种化学组成，能够使正极活性材料具有较少的化学组成缺陷，减少材料中的杂质相；改善正极活性材料的内部结构及结构稳定性；并提高正极活性材料中钠离子及电子的迁移速率，使得正极活性材料具有较高的导离子性和导电子性；因此，能够提高正极活性材料的容量发挥，减小极化现象，使得正极活性材料兼具较高的倍率性能及循环性能。

[0022] 在本申请的一些实施方式中，$(2+x)/(h+k+l)$的下限值可以任选自0.57、0.60、0.62、0.64、0.66、0.68、0.70、0.72、0.74、0.75；$(2+x)/(h+k+l)$的上限值可以任选自0.71、

0.72、0.73、0.74、0.75、0.76、0.77、0.78、0.80、0.85、0.90。(2+x)/(h+k+l)的范围可以由下限值和上限值的任意数值组成。

[0023] 进一步地，分子式中，0.6≤(2+x)/(h+k+l)≤0.8。该种正极活性材料具有更好的综合电化学性能。

[0024] 进一步优选地，0.5≤h≤1.5，1.5≤k≤2.5。具有该种化学组成，更好地改善正极活性材料在充放电循环过程中的容量保持率。

[0025] 进一步优选地，0.9≤h≤1.5，1.5≤k≤2.5。如图1所示，具有该种化学组成，使得正极活性材料具有位于3.8V～4.1V的第一放电电压平台和位于3.4V～3.7V的第二放电电压平台，并使充放电电压平台的区域较宽且平坦化，提高了电压平台容量占相应循环满电容量的比率，表现出较高的充放电稳定性，使得正极活性材料具有较高的充放电容量发挥和材料利用率。

[0026] 进一步地，该种正极活性材料在第一放电电压平台处的放电容量Q_1、在第二放电电压平台处的放电容量Q_2及满放电容量为Q之间满足：30％≤(Q_1+Q_2)/Q×100％≤90％，优选地，50％≤(Q_1+Q_2)/Q×100％≤80％。

[0027] 进一步地，正极活性材料在第一放电电压平台处的放电容量Q_1为30mAh/g～55mAh/g，在第二放电电压平台处的放电容量Q_2为30mAh/g～75mAh/g，表现出较高的电压平台放电容量。

[0028] 上述正极活性材料的满放电容量指的是对充电至充电截至电压的钠离子电池放电至放电截至电压的放电容量。

[0029] 正极活性材料的放电电压平台及放电容量是通过将包含重量比为90:5:5的正极活性材料、导电炭黑及粘结剂聚偏二氟乙烯的正极与负极钠金属片组成的电池，以0.1C恒流充电至充电截至电压，之后以0.1C放电至放电截至电压测得。

[0030] 进一步优选地，0.9≤h≤1.2，1.5≤k≤2.5。

[0031] 优选地，本申请的正极活性材料分子式中，k/(h+l)≥1.4，能够更加改善正极活性材料的容量发挥及动力学性能，使正极活性材料具有更高的首圈放电比容量及倍率性能。进一步优选地，1.6≤k/(h+l)≤6。

[0032] 可选地，分子式中，0<l≤0.5，通过在过渡金属位进行M元素掺杂，能够进一步提高正极活性材料的比容量及倍率性能。

[0033] 本申请的正极活性材料的比表面积优选为0.01m^2/g～20m^2/g。正极活性材料的比表面积为0.01m^2/g以上，保证正极活性材料具有较小的粒径，钠离子和电子在正极活性材料中的传输路径较短，能够提高正极活性材料的导离子性和导电子性，从而提高充放电过程中的电化学动力学性能及倍率性能，并能够减小正极极化现象，提高充放电循环过程中的容量保持率。并且，正极活性材料的比表面积在20m^2/g以下，保证正极活性材料的粒径不会过小，粒径过小的正极活性材料会降低正极活性材料电化学性能。正极活性材料的比表面积在20m^2/g以下，还能够有效抑制正极活性材料的颗粒与颗粒之间的团聚，保证正极具有较高的倍率性能和循环性能。

[0034] 正极活性材料的比表面积在上述的范围内，还能够减少正极浆料制备过程中的吸液现象，提高正极浆料中的固含量及颗粒分散均匀性，从而能够提高正极活性物质层的颗粒分散均匀性和压实密度，进而提高电池的比容量和能量密度，并改善电池的倍率性能及

循环性能。

[0035] 进一步优选地，正极活性材料的比表面积为0.1m^2/g～15m^2/g。

[0036] 优选地，正极活性材料的平均粒径D_v50为0.5μm～25μm，更优选为1μm～15μm。

[0037] 优选地，正极活性材料的振实密度为0.5g/cm^3～3.5g/cm^3，更优选为1.5g/cm^3～3.0g/cm^3。

[0038] 优选地，正极活性材料在8吨压力下的压实密度为2.5g/cm^3～4.5g/cm^3，更优选为3.5g/cm^3～4.5g/cm^3。

[0039] 优选地，本申请的正极活性材料在12MPa压力下的粉体电阻率为10Ω·cm～300kΩ·cm，更优选地为20Ω·cm～3kΩ·cm。正极活性材料的粉体电阻率在上述的范围内，更好地改善钠离子电池的倍率性能及安全性能。

[0040] 本申请的正极活性材料的形貌优选地为球体、类球体及多边形薄片状中的一种或多种。其中球体及类球体正极活性材料是由一次颗粒团聚组成的二次颗粒，一次颗粒的形貌可以是球形、类球形或片状。多边形薄片状正极活性材料可以是三角形薄片状、四方形薄片状及六方形薄片状中的一种或多种。具有该种形貌的正极活性材料在充放电循环过程中具有更稳定的结构，因而能够使钠离子电池具有更好的循环性能。

[0041] 优选地，本申请的正极活性材料具有三斜相晶体结构或六方相晶体结构。具有该种晶体结构的正极活性材料结构稳定性更好，钠离子脱嵌、入嵌过程中引起的结构变化较小，构成了一个良好的进行钠离子可逆脱嵌的主体框架，因此能够提高正极活性材料的容量发挥及循环性能。

[0042] 进一步地，本申请的正极活性材料为三斜相晶体结构时，在X射线衍射下包含由$(\bar{1}10)$晶面产生的在15.8°～16.0°衍射角2θ处的第一衍射峰和由$(\bar{2}02)$晶面产生的在32.0°～32.2°衍射角2θ处的第二衍射峰，且第一衍射峰和第二衍射峰的强度比为5～30，第一衍射峰的半峰宽FWHM为0.02°～0.5°，第二衍射峰的半峰宽FWHM为0.02°～0.5°。

[0043] 本申请的正极活性材料为六方相晶体结构时，在X射线衍射下包含由(002)晶面产生的在15.8°～16.0°衍射角2θ处的第一衍射峰和由(004)晶面产生的在32.0°～32.2°衍射角2θ处的第二衍射峰，且第一衍射峰和第二衍射峰的强度比为5～30，第一衍射峰的半峰宽FWHM为0.02°～0.5°，第二衍射峰的半峰宽FWHM为0.02°～0.5°。

[0044] 具有上述晶体结构的正极活性材料，其结晶度较好，有利于进一步提高正极活性材料的容量发挥及循环性能。

[0045] 正极活性材料的晶体结构可以采用X射线粉末衍射仪测定，例如使用德国Brucker AxS公司的Brucker D8A_A25型X射线衍射仪，以CuK_α射线为辐射源，射线波长$\lambda=1.5418Å$，扫描2θ角范围为10°～90°，扫描速率为4°/min。

[0046] 正极活性材料的比表面积为本领域公知的含义，可以用本领域公知的仪器及方法进行测定，例如可以用氮气吸附比表面积分析测试方法测试，并用BET(Brunauer Emmett Teller)法计算得出，其中氮气吸附比表面积分析测试可以是通过美国Micromeritics公司的Tri StarⅡ型比表面与孔隙分析仪进行。

[0047] 正极活性材料的平均粒径D_v50为本领域公知的含义，可以用本领域公知的仪器及方法进行测定。例如可以用激光粒度分析仪方便地测定，如英国马尔文仪器有限公司的

Mastersizer 3000型激光粒度分析仪。

[0048] 正极活性材料的形貌可以用本领域公知的仪器及方法进行测定，例如用场发射扫描电子显微镜检测，如德国卡尔蔡司公司的SIGMA 500型高分辨率场发射扫描电镜。

[0049] 正极活性材料的振实密度可以用本领域公知的仪器及方法进行测定，例如用振实密度测定仪方便地测定，如FZS4-4B型振实密度测定仪。

[0050] 正极活性材料的压实密度可以用本领域公知的仪器及方法进行测定，例如用电子压力试验机方便地测定，如UTM7305型电子压力试验机。

[0051] 接下来说明一种本申请中正极活性材料的制备方法。根据该制备方法，能够制备得到上述的正极活性材料。制备方法包括以下步骤：

[0052] S10、按照化学计量比将铜盐、锰盐及可选的含有M元素的盐加入溶剂中，制备混合溶液。

[0053] S20、将沉淀剂和络合剂加入混合溶液，制备反应溶液，并调节反应溶液的pH值在预定范围内。

[0054] S30、使反应溶液在预定的温度和搅拌速率下进行共沉淀反应，分离并收集所得共沉淀产物，用适量的溶剂洗涤沉淀产物若干次，并在预定温度下干燥，得到过渡金属源$[Cu_hFe_kMn_lM_m]X_u$，其中，X为取自沉淀剂的阴离子，h、k、l、m及u使分子式$[Cu_hFe_kMn_lM_m]X_u$呈电中性。

[0055] S40、将过渡金属源与钠源混合并进行烧结处理，得到的烧结产物经洗涤、干燥后，得到正极活性材料。

[0056] 其中，由于不同反应物在溶剂中、以及同一反应物在不同的溶剂中会有不同的解离强度，从而会影响反应速率，包括晶体成核和生长的速率，从而影响过渡金属源的化学组成、比表面积、粒径、形貌及晶体结构，最终影响正极活性材料的化学组成、比表面积、粒径、形貌和晶体结构。另外，反应物中金属原子的氧化价态也会影响最终产物正极活性材料的电化学性能。

[0057] 在一些优选的实施例中，步骤S10中，铜盐为硝酸铜、氯化铜、硫酸铜、草酸铜及醋酸铜中的一种或多种；锰盐为硝酸锰、氯化锰、硫酸锰、草酸锰及醋酸锰中的一种或多种；含有M元素的盐为含有M元素的硝酸盐、氯化盐、硫酸盐、草酸盐及醋酸盐中的一种或多种，例如M为Fe时，含有M元素的盐为硝酸亚铁、硝酸铁、氯化亚铁、氯化铁、硫酸亚铁、硫酸铁、草酸亚铁、草酸铁、醋酸亚铁及醋酸铁中的一种或多种，例如M为Zn时，含有M元素的盐为硝酸锌、氯化锌、硫酸锌、草酸锌及醋酸锌中的一种或多种；溶剂为去离子水、甲醇、乙醇、丙酮、异丙醇及正己醇中的一种或多种。

[0058] 反应溶液中反应物的浓度不同，一方面会使反应物的解离速率不同，从而影响反应速率，另一方面会直接影响反应速率，从而影响过渡金属源的化学组成及结构，最终影响正极活性材料的化学组成及结构。

[0059] 在一些优选的实施例中，步骤S10中，混合溶液中金属离子的总浓度优选为0.1mol/L～10mol/L，更优选地为0.5mol/L～5mol/L。

[0060] 反应体系中，沉淀剂的种类及浓度会影响与金属离子之间的反应速率，络合剂的种类及浓度对过渡金属源的晶体成核及生长过程具有重要影响，均会影响过渡金属源的化学组成及结构。

[0061] 在一些优选的实施例中，步骤S20中，沉淀剂为氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸氢钠、碳酸钠、碳酸氢钾及碳酸钾中的一种或多种；络合剂为氨水、碳酸铵、尿素、六亚甲基四胺、乙二胺四乙酸、柠檬酸及抗坏血酸中的一种或多种。

[0062] 反应体系的pH值会影响各金属离子的沉淀速率，从而对过渡金属源的晶体成核及生长速率产生直接影响，进而影响过渡金属源的化学组成及结构，最终影响正极活性材料的化学组成及结构。为了实现本申请的正极活性材料，在步骤S20中，反应溶液的pH值控制为6～13。必要时，可以通过调节沉淀剂和/或络合剂的种类及含量来调节反应溶液的pH值。

[0063] 在一些实施例中，步骤S20中包括：

[0064] S21、提供沉淀剂溶液和络合剂溶液。

[0065] S22、将沉淀剂溶液和络合剂溶液加入混合溶液，得到反应溶液，并调节反应溶液的pH值在预定范围内。

[0066] 在一些实施方式中，步骤S21中包括，将沉淀剂分散于溶剂中，得到沉淀剂溶液。

[0067] 用于沉淀剂溶液的溶剂可以为去离子水、甲醇、乙醇、丙酮、异丙醇及正己醇中的一种或多种。

[0068] 进一步地，沉淀剂溶液中沉淀剂的浓度优选为0.5mol/L～15mol/L，更优选为2mol/L～10mol/L。

[0069] 在一些实施方式中，步骤S21中包括，将络合剂分散于溶剂中，得到络合剂溶液。

[0070] 用于络合剂溶液的溶剂可以为去离子水、甲醇、乙醇、丙酮、异丙醇及正己醇中的一种或多种。

[0071] 进一步地，络合剂溶液中络合剂的浓度优选为0.1mol/L～15mol/L，更优选为0.5mol/L～10mol/L。

[0072] 另外，反应体系的温度会直接影响化学反应的速率和反应产率，反应时间会影响反应产物的生长过程，进而影响反应产物的化学组成及结构。作为优选地，步骤S30中，反应温度为25℃～70℃，反应时间为10小时～60小时。

[0073] 反应过程中的搅拌速率会影响物料的混合均匀性，因此对络合和沉淀反应进行的效果具有重要影响，进而影响过渡金属源的结构。作为优选地，步骤S30中，搅拌速率为200rpm～1600rpm。“rpm”即转每分，表征搅拌设备每分钟的旋转次数。

[0074] 步骤S30中的干燥温度优选为80℃～120℃，干燥时间优选为2小时～48小时。

[0075] 在步骤S40中，烧结处理的温度及时间会影响反应产物的比表面积、粒径、形貌和晶体结构。作为优选地，步骤S40中，烧结处理的温度为500℃～900℃，更优选地为550℃～850℃；烧结处理的时间优选为4h～30h，更优选地为8h～20h。

[0076] 在步骤S40中，钠源可以为碳酸钠、氢氧化钠及硝酸钠中的一种或多种。

[0077] 在步骤S40中，烧结处理可以在空气或氧气气氛中进行。

[0078] 在步骤S30及S40中，对洗涤所用的洗涤剂及洗涤的次数没有特别地限制，可以根据实际需求进行选择，只要将产物表面的剩余离子除去即可。例如，洗涤剂可以为去离子水。

[0079] 本申请的正极活性材料制备过程中，通过对反应物的种类及含量、pH值、沉淀剂的种类及浓度、络合剂的种类及浓度、反应温度、搅拌速率、反应时间、烧结温度及时间等进行综合地调控，使正极活性材料具有本申请所述的特定化学组成和结构，能够大幅度提高正

极活性材料的电化学性能，最终提高钠离子电池的比容量、倍率性能及循环性能。

[0080] 正极极片

[0081] 本申请的第二方面提供一种正极极片，包括正极集流体以及设置于正极集流体上的正极活性物质层。例如正极集流体包括相对的两个表面，正极活性物质层层叠设置于正极集流体的两个表面中的任意一者或两者上。

[0082] 正极集流体可以采用金属箔材、涂炭金属箔材或多孔金属板，优选采用铝箔。

[0083] 正极活性物质层包括本申请第一方面的正极活性材料。可选地，正极活性物质层中的正极活性材料为$Na_{2.2}Cu_{1.1}Mn_{2.0}O_7$、$Na_{2.0}Cu_{0.9}Mn_{2.0}O_7$、$Na_{2.0}Cu_{0.6}Mn_{2.4}O_7$、$Na_{2.0}Cu_{0.4}Mn_{2.4}Fe_{0.2}O_7$及$Na_{2.0}Cu_{0.4}Mn_{2.4}Zn_{0.2}O_7$中的一种或多种。

[0084] 正极活性物质层中还包括粘结剂和导电剂。

[0085] 上述粘结剂可以是丁苯橡胶(SBR)、水性丙烯酸树脂(water-based acrylic resin)、羧甲基纤维素(CMC)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)及聚乙烯醇(PVA)中的一种或多种。

[0086] 上述导电剂可以是超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的一种或多种。

[0087] 可以按照本领域常规方法制备上述正极极片。通常将正极活性材料及可选的导电剂和粘结剂分散于溶剂(例如N-甲基吡咯烷酮，简称为NMP)中，形成均匀的正极浆料，将正极浆料涂覆在正极集流体上，经烘干、冷压等工序后，得到正极极片。

[0088] 由于采用了本申请第一方面的正极活性材料，因此本申请的正极极片具有较高的综合电化学性能。

[0089] 钠离子电池

[0090] 本申请的第三方面提供一种钠离子电池，包括本申请第二方面的正极极片。

[0091] 钠离子电池还包括负极极片、隔离膜和电解液。

[0092] 上述负极极片可以是金属钠片。

[0093] 负极极片也可以是包括负极集流体及设置于负极集流体上的负极活性物质层。例如负极集流体包括相对的两个表面，负极活性物质层层叠设置于负极集流体的两个表面中的任意一者或两者上。

[0094] 负极集流体可以采用金属箔材、涂炭金属箔材或多孔金属板等材料，优选采用铜箔。

[0095] 负极活性物质层通常包括负极活性材料以及可选的导电剂、粘结剂和增稠剂，负极活性材料可以是天然石墨、人造石墨、中间相微碳球(MCMB)、硬碳及软碳中的一种或多种，导电剂可以是超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的一种或多种，粘结剂可以是丁苯橡胶(SBR)、水性丙烯酸树脂(water-based acrylic resin)及羧甲基纤维素(CMC)中的一种或多种，增稠剂可以是羧甲基纤维素(CMC)。但本申请并不限定于这些材料，本申请还可以使用其它可被用作钠离子电池负极活性材料、导电剂、粘结剂、增稠剂的材料。

[0096] 可以按照本领域常规方法制备上述负极极片。通常将负极活性材料及可选的导电剂、粘结剂和增稠剂分散于溶剂中，溶剂可以是去离子水，形成均匀的负极浆料，将负极浆料涂覆在负极集流体上，经烘干、冷压等工序后，得到负极极片。

[0097] 对上述隔离膜没有特别的限制，可以选用任意公知的具有电化学稳定性和化学稳定性的多孔结构隔离膜，例如可以是玻璃纤维、无纺布、聚乙烯、聚丙烯及聚偏二氟乙烯中的一种或多种的单层或多层薄膜。

[0098] 上述电解液可以是包括有机溶剂和电解质钠盐。作为示例，有机溶剂可以是碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸甲乙酯(EMC)及碳酸二乙酯(DEC)中的一种或多种；电解质钠盐可以是$NaPF_6$、$NaClO_4$、$NaBCl_4$、$NaSO_3CF_3$及$Na(CH_3)C_6H_4SO_3$中的一种或多种。

[0099] 将上述正极极片、隔离膜、负极极片按顺序堆叠好，使隔离膜处于正极极片与负极极片之间起到隔离的作用，得到电芯，也可以是经卷绕后得到电芯；将电芯置于包装外壳中，注入电解液并封口，得到钠离子电池。

[0100] 由于采用了本申请第一方面的正极活性材料，本申请的钠离子电池具有较高的综合电化学性能，其具有较高的首圈放电比容量和能量密度，并兼具较高的倍率性能及循环性能。采用本申请的正极活性材料，还增大了钠离子电池的电化学窗口，在不影响电池的比容量及能量密度的情况下，使钠离子电池能够在较宽的电化学窗口内进行充放电。

[0101] 实施例

[0102] 下述实施例更具体地描述了本申请公开的内容，这些实施例仅仅用于阐述性说明，因为在本申请公开内容的范围内进行各种修改和变化对本领域技术人员来说是明显的。除非另有声明，以下实施例中所报道的所有份、百分比、和比值都是基于重量计，而且实施例中使用的所有试剂都可商购获得或是按照常规方法进行合成获得，并且可直接使用而无需进一步处理，以及实施例中使用的仪器均可商购获得。

[0103] 实施例1

[0104] 正极活性材料的制备

[0105] S10、按照化学计量比将五水硫酸铜及一水硫酸锰在惰性气氛保护下溶解在去离子水中，制备混合溶液，其中金属离子的总浓度为1.2mol/L。

[0106] S21、将沉淀剂碳酸钠分散于去离子水中，制备沉淀剂溶液，其中碳酸钠的浓度为4mol/L。采用浓度为2mol/L的氨水作为络合剂溶液。

[0107] S22、将沉淀剂溶液和络合剂溶液加入混合溶液，得到反应溶液，并控制反应溶液的pH值为11.0。

[0108] S30、使反应溶液在50℃、800rpm的搅拌速率下反应20h，分离并收集所得共沉淀产物，用适量的去离子水洗涤沉淀产物若干次，并在真空干燥箱中、100℃下干燥，得到过渡金属源$[Cu_{1.1}Mn_{2.0}][CO_3]_{3.1}$。

[0109] S40、按照化学计量比将氢氧化钠与过渡金属源混合均匀，并在800℃、空气气氛下进行烧结处理16h，得到的烧结产物冷却至室温后，用适量的去离子水洗涤沉淀产物若干次，经干燥后，得到正极活性材料。

[0110] 扣式电池的制备

[0111] 1)正极极片的制备

[0112] 将上述制备的正极活性材料、导电炭黑Super P、粘结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)按90:5:5重量比在适量的N-甲基吡咯烷酮(NMP)中充分搅拌混合，使其形成均匀的正极浆料；将正极浆料涂覆于正极集流体铝箔上，干燥后冲成直径为14mm的圆片。

[0113] 2)负极极片的制备

[0114] 将金属钠片冲成直径为14mm的圆片。

[0115] 3)隔离膜采用玻璃纤维薄膜。

[0116] 4)电解液的制备

[0117] 将等体积的碳酸乙烯酯(EC)及碳酸丙烯酯(PC)混合均匀,得到有机溶剂,然后将高氯酸钠$NaClO_4$均匀溶解在上述有机溶剂中,得到电解液,其中高氯酸钠的浓度为1mol/L。

[0118] 5)将上述正极极片、隔离膜、负极极片按顺序叠好,加入上述电解液并封口,得到扣式电池。

[0119] 实施例2～19及对比例1～3

[0120] 与实施例1相似,不同的是,调整正极活性材料的制备步骤中的反应参数。具体参数详见下面的表1。

[0121] 测试部分

[0122] (1)倍率性能测试

[0123] 在25℃、常压(0.1MPa)下,将实施例和对比例制备得到的钠离子电池以2C的倍率恒流充电至4.3V,再用2C倍率恒流放电至2.1V,测试得到钠离子电池2C倍率放电比容量。每实施例和对比例各测试4个样品,测试结果取平均值。

[0124] (2)容量发挥及循环性能测试

[0125] 在25℃、常压(0.1MPa)下,将实施例和对比例制备得到的钠离子电池以0.1C倍率恒流充电至电压为4.3V,此时的充电容量记为钠离子电池的首圈充电容量,之后静置5min,再以0.1C倍率恒流放电至电压为2.1V,静置5min,此为一个循环充放电过程,此次的放电容量记为钠离子电池首圈放电比容量,也即为钠离子电池的初始容量。将钠离子电池按照上述方法进行300圈循环充放电测试,检测得到第300圈循环的放电比容量。

[0126] 钠离子电池循环300圈后的容量保持率(%)＝第300圈循环的放电比容量/首圈放电比容量×100%。

[0127] 实施例1～19及对比例1～3的测试结果示于下面的表2。

[0128] 表1

[0129]

	铜盐	锰盐	M 盐	金属离子总浓度 mol/L	沉淀剂种类及浓度	络合剂种类及浓度	pH	反应温度及时间	烧结温度及时间
实施例 1	硫酸铜	硫酸锰	/	1.2	4mol/L 碳酸钠	2mol/L 氨水	11.0	50℃ 20h	800℃ 16h
实施例 2	硫酸铜	硫酸锰	/	1.2	4mol/L 碳酸钠	2mol/L 氨水	11.0	50℃ 20h	800℃ 12h
实施例 3	硫酸铜	硫酸锰	/	1.2	4mol/L 碳酸钠	2mol/L 氨水	11.0	50℃ 20h	800℃ 8h
实施例 4	硝酸铜	硝酸锰	/	1.8	6mol/L 碳酸钠	1mol/L 氨水	11.4	55℃ 20h	760℃ 16h
实施例 5	硝酸铜	硝酸锰	/	1.8	6mol/L 碳酸钠	1mol/L 氨水	11.4	55℃ 20h	760℃ 12h
实施例 6	硝酸铜	硝酸锰	/	1.8	6mol/L 碳酸钠	1mol/L 氨水	11.4	55℃ 20h	760℃ 8h
实施例 7	硝酸铜	硝酸锰	/	2.2	6mol/L 碳酸钠	2mol/L 氨水	11.6	60℃ 20h	720℃ 12h
实施例 8	硝酸铜	硝酸锰	/	2.2	6mol/L 碳酸钠	2mol/L 氨水	11.6	60℃ 20h	720℃ 8h
实施例 9	硫酸铜	硫酸锰	/	2.48	6mol/L 碳酸钠	1mol/L 氨水	11.4	50℃ 20h	760℃ 16h
实施例 10	硫酸铜	硫酸锰	/	2.34	5mol/L 碳酸钠	1mol/L 氨水	11.4	50℃ 20h	760℃ 16h
实施例 11	硫酸铜	硫酸锰	/	2.31	4mol/L 碳酸钠	1mol/L 氨水	11.4	50℃ 20h	760℃ 16h
实施例 12	硫酸铜	硫酸锰	/	2.13	5mol/L 碳酸钠	2mol/L 氨水	11.4	50℃ 20h	760℃ 16h
实施例 13	硫酸铜	硫酸锰	/	2.48	5mol/L 碳酸钠	1mol/L 氨水	11.4	50℃ 20h	760℃ 16h

[0130]

实施例 14	硫酸铜	硫酸锰	/	2.18	5mol/L 碳酸钠	1mol/L 氨水	11.4	50℃ 20h	760℃ 16h
实施例 15	硫酸铜	硫酸锰	/	2.27	5mol/L 碳酸钠	1mol/L 氨水	11.4	50℃ 20h	760℃ 16h
实施例 16	硫酸铜	硫酸锰	/	2.06	5mol/L 碳酸钠	1mol/L 氨水	11.4	50℃ 20h	760℃ 16h
实施例 17	硫酸铜	硫酸锰	/	2.13	5mol/L 碳酸钠	1mol/L 氨水	11.4	50℃ 20h	760℃ 16h
实施例 18	硫酸铜	硫酸锰	硫酸锌	2.13	5mol/L 碳酸钠	1mol/L 氨水	11.4	50℃ 20h	760℃ 16h
实施例 19	硫酸铜	硫酸锰	/	2.2	5mol/L 碳酸钠	1mol/L 氨水	11.2	50℃ 20h	760℃ 16h
对比例 1	硫酸铜	硫酸锰	/	2.77	6mol/L 碳酸钠	1mol/L 氨水	11.2	50℃ 20h	760℃ 16h
对比例 2	硫酸铜	硫酸锰	/	1.42	4mol/L 碳酸钠	1mol/L 氨水	11.2	50℃ 20h	700℃ 16h
对比例 3	硫酸铜	硫酸锰	/	2.13	5mol/L 碳酸钠	1mol/L 氨水	11.2	50℃ 20h	760℃ 16h

[0131] 表2

[0132]

	正极活性材料	比表面积 m^2/g	D_v50 μm	粉体电阻率 Ω·cm	首圈放电比容量 mAh/g	倍率性能 mAh/g	循环 300 圈容量保持率 %
实施例 1	$Na_{2.2}Cu_{1.1}Mn_{2.0}O_7$	0.01	25	10	110	105	99
实施例 2	$Na_{2.2}Cu_{1.1}Mn_{2.0}O_7$	0.1	15	20	109	102	98
实施例 3	$Na_{2.2}Cu_{1.1}Mn_{2.0}O_7$	1	10	300	107	100	95
实施例 4	$Na_{2.2}Cu_{1.1}Mn_{2.0}O_7$	2	8	1 k	104	97	95
实施例 5	$Na_{2.2}Cu_{1.1}Mn_{2.0}O_7$	5	6	3 k	99	93	93
实施例 6	$Na_{2.2}Cu_{1.1}Mn_{2.0}O_7$	10	3	10 k	96	91	91
实施例 7	$Na_{2.2}Cu_{1.1}Mn_{2.0}O_7$	15	1	100 k	95	90	90
实施例 8	$Na_{2.2}Cu_{1.1}Mn_{2.0}O_7$	20	0.5	300 k	93	86	88
实施例 9	$Na_{2.0}Cu_{0.5}Mn_{3.0}O_7$	3	7	2 k	98	85	86
实施例 10	$Na_{2.3}Cu_{0.35}Mn_{2.7}O_7$	3	7	3 k	113	96	85
实施例 11	$Na_{2.3}Cu_{0.7}Mn_{2.5}O_7$	3	7	1 k	102	86	85
实施例 12	$Na_{2.1}Cu_{1.2}Mn_{2.0}O_7$	3	7	8 k	96	90	92
实施例 13	$Na_{2.5}Cu_{2.0}Mn_{1.0}O_7$	3	7	6 k	88	70	90
实施例 14	$Na_{2.2}Cu_{0.8}Mn_{2.2}O_7$	3	7	3 k	100	93	96
实施例 15	$Na_{2.4}Cu_{1.0}Mn_{2.0}O_7$	3	7	3 k	98	91	94

[0133]

实施例 16	$Na_{2.0}Cu_{0.9}Mn_{2.0}O_7$	3	7	800	90	71	83
实施例 17	$Na_{2.0}Cu_{0.6}Mn_{2.4}O_7$	3	7	600	96	85	87
实施例 18	$Na_{2.0}Cu_{0.4}Zn_{0.2}Mn_{2.4}O_7$	6	9	4 k	111	100	91
实施例 19	$Na_{2.3}Cu_{1.1}Mn_{2.0}O_7$	1	2	9 k	77	72	79
对比例 1	$Na_{2.0}Cu_{1.4}Mn_{2.5}O_7$	2	8	900	70	60	67
对比例 2	$Na_{2.3}Cu_{0.3}Mn_{2.0}O_7$	2	8	2 k	91	69	43
对比例 3	$Na_{2.7}Cu_{1.5}Mn_{2.5}O_7$	2	7	4 k	71	63	56

[0134] 对比分析实施例1～19和对比例1～2可知，通过使分子式为$Na_{2+x}Cu_hMn_kM_1O_{7-y}$的正极活性材料满足$2 \leqslant h+k+1 \leqslant 3.5$且$0.57 \leqslant (2+x)/(h+k+1) \leqslant 0.9$，能够显著改善材料的综合电化学性能，使正极活性材料具有较高的容量发挥，并兼具较高的倍率性能及循环性能。

[0135] 对比例3中，正极活性材料的钠含量较高，材料对空气、水及二氧化碳的稳定性较差，正极活性材料的首圈放电比容量较低，倍率性能较差，在循环充放电过程中的容量保持率较低。

[0136] 综上所述，本申请通过使正极活性材料具有前文所述特定的化学组成，显著提高了正极活性材料的首圈放电比容量、大电流下的电性能及在循环充放电过程中的容量保持率，使得正极活性材料能够同时兼顾较高的容量发挥和较高的倍率性能及循环性能。

[0137] 以上所述，仅为本申请的具体实施方式，但本申请的保护范围并不局限于此，任何熟悉本技术领域的技术人员在本申请揭露的技术范围内，可轻易想到各种等效的修改或替换，这些修改或替换都应涵盖在本申请的保护范围之内。因此，本申请的保护范围应以权利要求的保护范围为准。

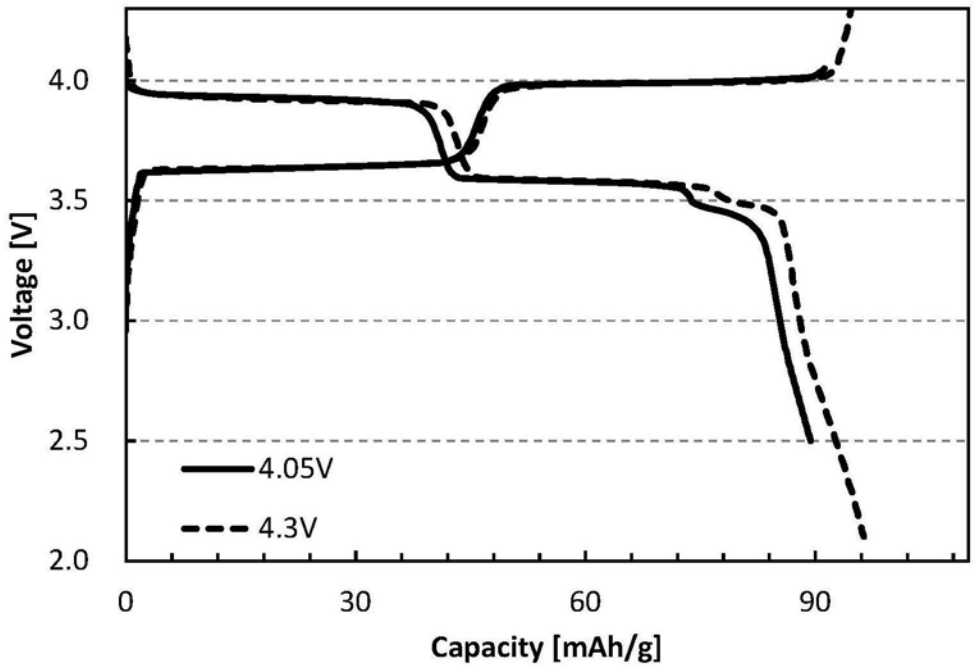

4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
Voltage [V]
4.05V
4.3V
0
30
60
90
Capacity [mAh/g]

图1

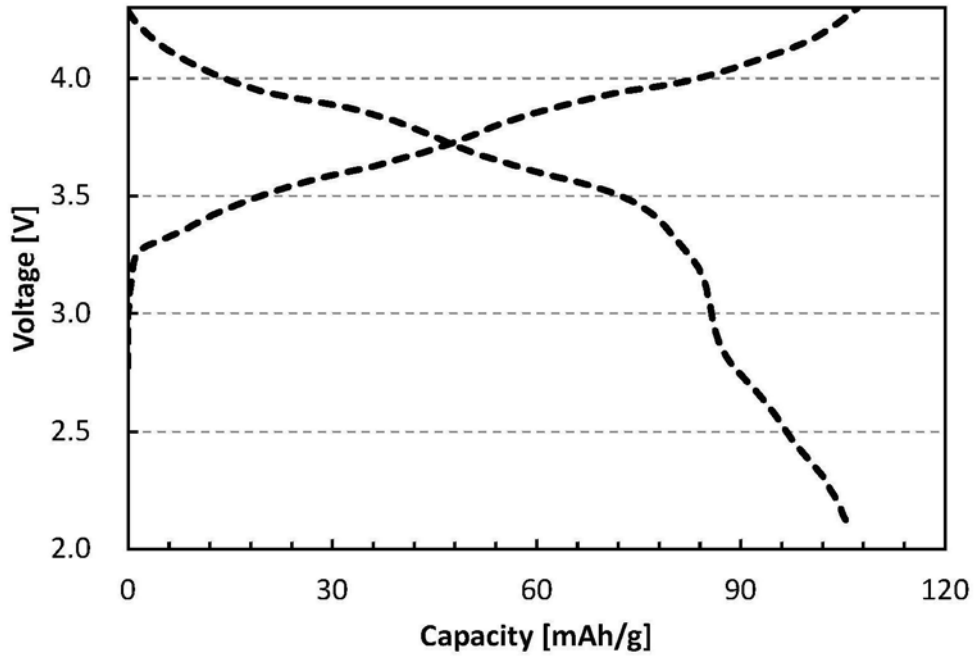

4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
Voltage [V]
0
30
60
90
120
Capacity [mAh/g]

图2