

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织  
国际局

(43) 国际公布日  
2016年1月21日 (21.01.2016)



(10) 国际公布号  
WO 2016/008350 A1

- (51) 国际专利分类号:  
H01M 4/485 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)  
H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/131 (2010.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/081802
- (22) 国际申请日: 2015年6月18日 (18.06.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:  
201410342541.2 2014年7月17日 (17.07.2014) CN
- (71) 申请人: 中国科学院物理研究所 (INSTITUTE OF PHYSICS, THE CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国北京市海淀区中关村南三街8号, Beijing 100190 (CN)。
- (72) 发明人: 胡勇胜 (HU, Yongsheng); 中国北京市海淀区中关村南三街8号, Beijing 100190 (CN)。 李云明 (LI, Yunming); 中国北京市海淀区中关村南三街8号, Beijing 100190 (CN)。 徐淑银 (XU, Shuyin); 中国北京市海淀区中关村南三街8号, Beijing 100190 (CN)。 王跃生 (WANG, Yueheng); 中国北京市海淀区中关村南三街8号, Beijing 100190 (CN)。 陈立泉 (CHEN, Liqun); 中国北京市海淀区中关村南三

街8号, Beijing 100190 (CN)。 黄学杰 (HUANG, Xuejie); 中国北京市海淀区中关村南三街8号, Beijing 100190 (CN)。

- (74) 代理人: 北京亿腾知识产权代理事务所 (E-TONE INTELLECTUAL PROPERTY FIRM); 中国北京市海淀区中关村紫金数码园3号楼707, Beijing 100190 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,

[见续页]

(54) Title: LAYERED OXIDE MATERIAL CONTAINING COPPER, AND PREPARATION METHOD AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种层状含铜氧化物材料及其制备方法和用途

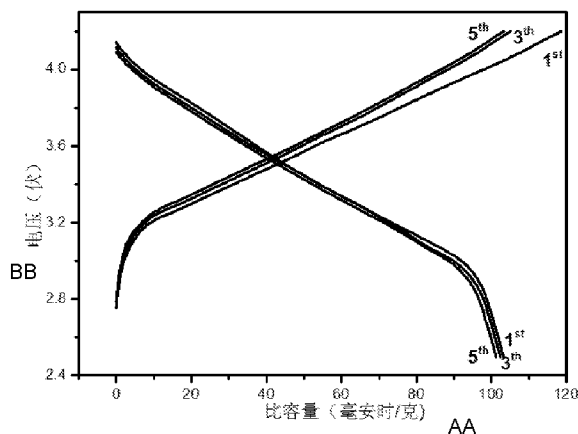


图 15 / Fig.15

AA Specific capacity (mAh/g)  
BB Voltage (V)

(57) Abstract: Disclosed are a layered oxide material containing copper, and a preparation method and the use thereof. The material has the general chemical formula of  $\text{Na}_{0.68+a}\text{Ni}_b\text{Cu}_c\text{M}_d\text{Mn}_e\text{O}_{2+\delta}$ , wherein Ni, Cu, M and Mn respectively form an octahedral structure with six nearest-neighbour oxygen atoms and form transition metal layers through an edge-shared arrangement; alkali metal ions  $\text{Na}^+$  are located between every two layers of transition metal layers; M is specifically one or more of  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Mo}^{4+}$ ,  $\text{Ru}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{4+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$  and  $\text{Te}^{6+}$ ; and a, b, c, d, e,  $\delta$  and m satisfy  $(0.68 + a) + 2(b + c) + md + 4e = 2(2 + \delta)$  and  $b + c + d + e = 1$ .

(57) 摘要: 本发明公开了一种层状含铜氧化物材料及其制备方法和用途, 所述材料的化学通式为:  $\text{Na}_{0.68+a}\text{Ni}_b\text{Cu}_c\text{M}_d\text{Mn}_e\text{O}_{2+\delta}$ ; 其中 Ni、Cu、M、Mn 分别与最近邻的六个氧原子形成八面体结构并共边排布构成过渡金属层; 碱金属离子

$\text{Na}^+$  位于每两层过渡金属层之间; M 具体为  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Mo}^{4+}$ ,  $\text{Ru}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{4+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Te}^{6+}$  中的一种或多种; a, b, c, d, e,  $\delta$  和 m 满足  $(0.68+a)+2(b+c)+md+4e=2(2+\delta)$  且  $b+c+d+e=1$ 。

WO 2016/008350 A1

IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

**本国际公布:**  
— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

## 一种层状含铜氧化物材料及其制备方法和用途

### 5 技术领域

本发明涉及材料技术领域，尤其涉及一种层状含铜氧化物材料及其制备方法和用途。

### 背景技术

10 传统化石能源如煤、石油、天然气等为人类社会提供主要的能源，但随着化石能源的逐渐枯竭，及其带来的日益严重的生态环境恶化等问题，各国都在努力寻找可再生、环境友好的新能源。近来，风能、太阳能等可再生能源得到大力发展，但其间歇性、不稳定性等特点制约了其发展，因此，需要大规模的储能系统实现风电、光电的顺利并网，并用于电网的“削  
15 峰填谷”，降低供电成本，提高电网的供电效率、稳定性和可靠性。目前的二次电池主要有镍-氢电池、镍-镉电池、铅酸蓄电池、锂离子电池等。锂离子电池由于体积小、质量轻、比能量高、无记忆效应、无污染、自放电小、循环寿命长而被广泛应用，但是，因为锂资源有限，提取成本高，使得锂离子电池成本升高，无法满足大规模应用的低成本需求，而与其处  
20 于同一主族具有相似物理化学性质的钠含量丰富、成本低廉。因此，发展钠离子二次电池作为大规模储能设备再一次引起人们的关注。

近来，钠离子电池电极材料被广泛研究，并有大量钠离子电池正极材料被报道，主要有磷酸盐、氧化物、氟化物、有机化合物等。其中，氟化物动力学性能很差，难以应用；而有机化合物做正极充电到高电压时会发  
25 生分解，无法实现高电压，限制了其能量密度。对于磷酸盐正极材料，虽然其聚阴离子对于提高电压有帮助，但由于其质量较大，导致其容量偏低，

限制了在实际中的应用。具有高钠离子电导的 NASICON 结构是备受关注的  
一种磷酸盐正极材料，典型的是  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 。胡勇胜等首次提出对其进行  
碳包覆，并对电解液进行优化，3.4V 的平台容量达到 107mAh/g，显著提高了  
其循环稳定性【Electrochem. Commun., 2012, 14, 86-89, Adv. Energy  
5 Mater., 2013, 3, 156-160】。另一种具有代表性的是具有最高平均电压  
的  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ，平均电压 3.95V，具有 120mAh/g 的容量【J. Mater.  
Chem., 2012, 22, 20535-20541】。尽管  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  表现出了优异的性能，  
但是由于钒资源不够丰富并且五价钒有毒而阻碍了其进一步的发展。

除此之外，氧化物正极材料分为层状和隧道型两种。隧道结构氧化物  
10 主要是具有 S 型大通道的  $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ ，Cao 等人研究了  $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$  纳米线，以  
0.5C 循环 1000 周后容量保持率为 77%，显示优异的循环性能【Adv. Mater.,  
2011, 23, 3155-3160】，但其首周充电只有一半的容量，另一半容量来自  
于金属钠负极，而实际应用中负极不提供钠，所以其难以应用。层状氧化  
物根据钠离子所处环境和氧的堆积方式可分为 P2 相和 O3 相【Physical B&C,  
15 1980, 99, 81-85】。O3 相的电化学循环性能差，而且对于空气和水敏感，  
难以应用；P2 相不仅容量较高，而且由于钠离子所处的空间较大，在电化  
学循环过程中稳定性好，但是大部分 P2 相材料在空气中不稳定。2001 年，  
Lu 等制备出了 P2 相的  $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  材料，并对其电化学性能进行了表征，  
其在 2.0V-4.5V 之间有 160mAh/g 的容量【Z. H. Lu and J. R. Dahn, J.  
20 Electrochem. Soc., 2001, 148, A1225-A1229】，但其电化学曲线表现出多  
个平台，循环稳定性极差。

## 发明内容

本发明实施例提供了一种层状含铜氧化物材料及其制备方法和用途。所  
25 述层状含铜氧化物材料制备简单，原料资源丰富，成本低廉，是无污染的  
绿色材料，可以应用于钠离子二次电池正极活性材料，应用本发明的层状

含铜氧化物材料的钠离子二次电池,具有较高的工作电压和首周库仑效率、空气中稳定、循环稳定、安全性能好,可以用于太阳能发电、风力发电、智能电网调峰、分布电站、后备电源或通信基站的大规模储能设备。

第一方面,本发明实施例提供了一种层状含铜氧化物材料,化学通式为:



其中, Ni、Cu、Mn 为过渡金属元素, M 为对过渡金属位进行掺杂取代的元素; Ni、Cu、Mn 和 M 分别与最近邻的六个氧原子形成八面体结构, 多个所述八面体结构共边排布构成过渡金属层; 碱金属离子  $\text{Na}^+$  位于每两层所述过渡金属层之间; 所述 M 具体为  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  
 10  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Mo}^{4+}$ ,  $\text{Ru}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{4+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Te}^{6+}$  中的一种或多种; 所述 M 的化合价态为 m, 所述 m 具体为一价、二价、三价、四价、五价或六价; 所述 a, b, c, d, e,  $\delta$  分别为对应元素所占的摩尔百分比; 所述 a, b, c, d, e,  $\delta$  和 m 之间的关系满足  $(0.68+a)+2(b+c)+md+4e=2(2+\delta)$ , 并且满足  
 15  $b+c+d+e=1$ ; 其中,  $-0.08 \leq a \leq 0.08$ ;  $0 < b \leq 0.38$ ;  $0 < c < 0.38$ ;  $0 \leq d < 0.36$ ;  $0 < e \leq 0.7$ ;  $-0.02 < \delta < 0.02$ 。

优选的, 所述层状含铜氧化物材料用于钠离子二次电池的正极活性材料。

在第二方面, 本发明实施例提供了一种如上述第一方面所述的层状含铜氧化物材料的制备方法, 所述方法为固相法, 包括:

将所需钠的化学计量 102wt%~108wt% 的碳酸钠和所需化学计量的氧化镍、  
 20 氧化铜、二氧化锰和 M 的氧化物按比例混合成前驱体; 所述 M 具体为  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Mo}^{4+}$ ,  $\text{Ru}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{4+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Te}^{6+}$  中的一种或多种;

采用球磨的方法将所述前驱体均匀混合得到前驱体粉末;

将所述前驱体粉末置于马弗炉内, 在  $750^\circ\text{C}$ ~ $1000^\circ\text{C}$  的空气气氛中热处理  
 25 10~24 小时;

将热处理后的前驱体粉末进行研磨, 得到所述层状含铜氧化物材料。

在第三方面，本发明实施例提供了一种如上述第一方面所述的层状含铜氧化物材料的制备方法，所述方法为喷雾干燥法，包括：

将所需钠的化学计量 102wt%~108wt%的碳酸钠和所需化学计量的氧化镍、氧化铜、二氧化锰和 M 的氧化物按比例混合成前驱体；所述 M 具体为

5  $Mg^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Al^{3+}, B^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Co^{3+}, V^{3+}, Zr^{4+}, Ti^{4+}, Sn^{4+}, Mo^{4+}, Ru^{4+}, Nb^{4+}, Sb^{5+}, Nb^{5+}, Mo^{6+}, Te^{6+}$  中的一种或多种；

将所述前驱体加乙醇或水后形成浆料并搅拌均匀；

对所述浆料进行喷雾干燥后得到前驱体粉末；

将所述前驱体粉末置于马弗炉内，在 750℃~1000℃的空气气氛中热处理  
10 10~24 小时；

将热处理后的前驱体粉末进行研磨，得到所述层状含铜氧化物材料。

在第四方面，本发明实施例提供了一种如上述第一方面所述的层状含铜氧化物材料的制备方法，所述方法为溶胶-凝胶法，包括：

将所需钠的化学计量 102wt%~108wt%的乙酸钠、所需化学计量的过渡金  
15 属的硝酸盐和掺杂元素 M 的硝酸盐溶于一定体积的去离子水中，在 80℃下磁力搅拌，逐渐加入柠檬酸，蒸干形成前驱体凝胶；其中，所述 M 具体为  
 $Mg^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Al^{3+}, B^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Co^{3+}, V^{3+}, Zr^{4+}, Ti^{4+}, Sn^{4+}, Mo^{4+}, Ru^{4+}, Nb^{4+}, Sb^{5+}, Nb^{5+}, Mo^{6+}, Te^{6+}$  中的一种或多种；

将所述前驱体凝胶置于坩埚中，在 250℃~500℃的空气气氛下，预烧 2  
20 个小时；

再在 750℃~1000℃下热处理 5~24 小时；

将热处理后的前驱体粉末进行研磨，得到所述层状含铜氧化物材料。

优选的，所述过渡金属包括：Ni、Cu 和 Mn。

第五方面，本发明实施例提供了一种如上述第二方面、第三方面或第  
25 四方面所述的方法制备的层状含铜氧化物材料的用途，所述层状含铜氧化物材料用于太阳能发电、风力发电、智能电网调峰、分布电站、后备电源

或通信基站的大规模储能设备。

第六方面，本发明实施例提供了一种钠离子二次电池的正极极片，所述正极极片包括：

集流体、涂覆于所述集流体之上的导电添加剂和粘结剂和如上述第一方面所述的层状含铜氧化物材料。

第七方面，本发明实施例提供了一种包括上述第六方面所述的正极极片的钠离子二次电池。

第八方面，本发明实施例提供了一种如上述第七方面所述的钠离子二次电池的用途，所述钠离子二次电池用于太阳能发电、风力发电、智能电网调峰、分布电站、后备电源或通信基站的大规模储能设备。

本发明实施例提供的层状含铜氧化物材料制备简单，原料资源丰富，成本低廉，是无污染的绿色材料，可以应用于钠离子二次电池正极活性材料，应用本发明的层状含铜氧化物材料的钠离子二次电池，具有较高的工作电压和首周库仑效率、循环稳定、安全性能好，可以用于太阳能发电、风力发电、智能电网调峰、分布电站、后备电源或通信基站的大规模储能设备。

## 附图说明

下面通过附图和实施例，对本发明实施例的技术方案做进一步详细描述。

图 1 为本发明实施例 1 提供的不同元素摩尔百分比的多个层状含铜氧化物材料的 XRD 图谱；

图 2 为本发明实施例 2 提供的一种层状含铜氧化物材料的制备方法流程图；

图 3 为本发明实施例 3 提供的另一种层状含铜氧化物材料的制备方法流程图；

图 4 为本发明实施例 4 提供的又一种层状含铜氧化物材料的制备方法流程图；

- 图 5 为本发明实施 5 提供的  $\text{Na}_{0.68}\text{Ni}_{0.23}\text{Cu}_{0.11}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$  的 SEM 图；
- 图 6 为本发明实施例 5 提供的一种钠离子电池的充放电曲线图；
- 图 7 为本发明实施例 6 提供的一种钠离子电池的充放电曲线图；
- 图 8 为本发明实施例 7 提供的一种钠离子电池的充放电曲线图；
- 5 图 9 为本发明实施例 8 提供的一种钠离子电池的充放电曲线图；
- 图 10 为本发明实施例 9 提供的一种钠离子电池的充放电曲线图；
- 图 11 为本发明实施例 10 提供的一种钠离子电池的充放电曲线图；
- 图 12 为本发明实施例 11 提供的一种钠离子电池的充放电曲线图；
- 图 13 为本发明实施例 12 提供的一种钠离子电池的充放电曲线图；
- 10 图 14 为本发明实施例 13 提供的  $\text{Na}_{0.68}\text{Ni}_{0.23}\text{Cu}_{0.11}\text{Ti}_{0.16}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  的 SEM 图；
- 图 15 为本发明实施例 13 提供的一种钠离子电池的充放电曲线图；
- 图 16 为本发明实施例 14 提供的一种钠离子电池的充放电曲线图。

## 具体实施方式

- 15 下面结合实施例，对本发明进行进一步的详细说明，但并不意于限制本发明的保护范围。

### 实施例 1

本发明实施例 1 提供了一种层状含铜氧化物材料，其的化学通式为：



其中，Ni、Cu、Mn 为过渡金属元素，M 为对过渡金属位进行掺杂取代的元素，所述 M 具体为  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{B}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{V}^{3+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{Mo}^{4+}$ 、 $\text{Ru}^{4+}$ 、 $\text{Nb}^{4+}$ 、 $\text{Sb}^{5+}$ 、 $\text{Nb}^{5+}$ 、 $\text{Mo}^{6+}$ 、 $\text{Te}^{6+}$  中的一种或多种；所述 M 的化合价态为 m，所述 m 具体为一价、二价、三价、四价、五价或者六价；

- 25 所述 a, b, c, d, e,  $\delta$  分别为对应元素所占的摩尔百分比；所述 a, b, c, d, e,  $\delta$  和 m 之间的关系满足  $(0.68+a)+2(b+c)+md+4e=2(2+\delta)$ ，并且满

足  $b+c+d+e=1$ ；其中， $-0.08 \leq a \leq 0.08$ ； $0 < b \leq 0.38$ ； $0 < c < 0.38$ ； $0 \leq d < 0.36$ ； $0 < e \leq 0.7$ ； $-0.02 < \delta < 0.02$ 。

在  $\text{Na}_{0.68+a}\text{Ni}_b\text{Cu}_c\text{M}_d\text{Mn}_e\text{O}_{2+\delta}$  的结构中，Ni、Cu、M、Mn 分别与最近邻的六个氧原子形成八面体结构，多个八面体结构共边排布构成了过渡金属层，碱金属离子  $\text{Na}^+$  位于每两层过渡金属层之间，从而构成层状结构。

在图 1 中给出了不同元素摩尔百分比的多个层状含铜氧化物材料的 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 图谱，由 XRD 图谱可以看出，本实施例提供的  $\text{Na}_{0.68+a}\text{Ni}_b\text{Cu}_c\text{M}_d\text{Mn}_e\text{O}_{2+\delta}$  晶体结构为 P2 相的层状结构的氧化物。

本实施例提供的层状含铜氧化物材料，制备简单，原料资源丰富，成本低廉，是无污染的绿色材料，可以应用于钠离子二次电池的正极活性材料，应用本发明的层状含铜氧化物材料作为正极活性材料的钠离子二次电池，具有较高的工作电压和首周库仑效率、空气中稳定、循环稳定、安全性好。

## 15 实施例 2

本实施例提供了一种层状含铜氧化物材料的制备方法，具体为固相法，如图 2 所示，包括：

步骤 201，将所需钠的化学计量 102wt%~108wt% 的碳酸钠和所需化学计量的氧化镍、氧化铜、二氧化锰和 M 的氧化物按比例混合成前驱体；

20 具体的，所述 M 可以为  $\text{Mg}^{2+}$ ， $\text{Mn}^{2+}$ ， $\text{Zn}^{2+}$ ， $\text{Co}^{2+}$ ， $\text{Al}^{3+}$ ， $\text{B}^{3+}$ ， $\text{Cr}^{3+}$ ， $\text{Mn}^{3+}$ ， $\text{Co}^{3+}$ ， $\text{V}^{3+}$ ， $\text{Zr}^{4+}$ ， $\text{Ti}^{4+}$ ， $\text{Sn}^{4+}$ ， $\text{Mo}^{4+}$ ， $\text{Ru}^{4+}$ ， $\text{Nb}^{4+}$ ， $\text{Sb}^{5+}$ ， $\text{Nb}^{5+}$ ， $\text{Mo}^{6+}$ ， $\text{Te}^{6+}$  中的一种或多种。

步骤 202，采用球磨的方法将所述前驱体均匀混合得到前驱体粉末；

步骤 203，将所述前驱体粉末置于马弗炉内，在  $750^\circ\text{C}$ ~ $1000^\circ\text{C}$  的空气气氛中热处理 10~24 小时；

25 步骤 204，将热处理后的前驱体粉末进行研磨，得到所述层状含铜氧化物材料。

本实施例提供的层状含铜氧化物材料的制备方法，能够用于制备上述实施例 1 中所述的层状含铜氧化物材料。本实施例提供的方法简单易行、成本低廉、适用于可大规模制造的应用。

### 5 实施例 3

本实施例提供了一种层状含铜氧化物材料的制备方法，具体为喷雾干燥法，如图 3 所示，包括：

步骤 301，将所需钠的化学计量 102wt%~108wt%的碳酸钠和所需化学计量的氧化镍、氧化铜、二氧化锰和 M 的氧化物按比例称量作为前驱体；

10 具体的，所述 M 可以为  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $B^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Mo^{4+}$ ,  $Ru^{4+}$ ,  $Nb^{4+}$ ,  $Sb^{5+}$ ,  $Nb^{5+}$ ,  $Mo^{6+}$ ,  $Te^{6+}$  中的一种或多种。

步骤 302，将所述前驱体加乙醇或水后搅拌均匀形成浆料；

步骤 303，对所述浆料进行喷雾干燥后得到前驱体粉末；

15 步骤 304，将所述前驱体粉末置于马弗炉内，在  $750^{\circ}C \sim 1000^{\circ}C$  的空气气氛中热处理 10~24 小时。

步骤 305，将热处理后的前驱体粉末进行研磨，得到所述层状含铜氧化物材料。

本实施例提供的层状含铜氧化物材料的制备方法，能够用于制备上述实施例 1 中所述的层状含铜氧化物材料。本实施例提供的方法简单易行、  
20 成本低廉、适用于可大规模制造的应用。

### 实施例 4

本实施例提供了一种层状含铜氧化物材料的制备方法，具体为溶胶-凝胶法，如图 4 所示，包括：

25 步骤 401，将所需钠的化学计量 102wt%~108wt%的乙酸钠、所需化学计量的过渡金属的硝酸盐和掺杂元素 M 的硝酸盐溶于一定体积的去离子水

中，在 80℃ 下磁力搅拌，并逐渐加入适量的柠檬酸，蒸干形成前驱体凝胶；

其中，过渡金属可以包括：Ni、Cu 和 Mn。M 为对过渡金属位进行掺杂取代的元素，具体为  $Mg^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $B^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Mn^{3+}$ 、 $Co^{3+}$ 、 $V^{3+}$ 、 $Zr^{4+}$ 、 $Ti^{4+}$ 、 $Sn^{4+}$ 、 $Mo^{4+}$ 、 $Ru^{4+}$ 、 $Nb^{4+}$ 、 $Sb^{5+}$ 、 $Nb^{5+}$ 、 $Mo^{6+}$ 、 $Te^{6+}$  中的一种或多种。

5 步骤 402，将所述前驱体凝胶置于坩埚中，在 250℃~500℃ 的空气气氛下，预烧 2 个小时；

步骤 403，再在 750℃~1000℃ 下热处理 5~24 小时；

步骤 404，将热处理后的前驱体粉末进行研磨，得到所述层状含铜氧化物材料。

10 本实施例提供的层状含铜氧化物材料的制备方法，能够用于制备上述实施例 1 中所述的层状含铜氧化物材料。本实施例提供的方法简单易行、成本低廉、适用于可大规模制造的应用。

15 下述以多个具体实例说明应用本发明实施例 2 提供的方法制备层状含铜氧化物材料的具体过程，以及将其应用于二次电池的方法和电池特性。

### 实施例 5

本实施例中采用前述实施例 2 所述的固相法制备层状含铜氧化物材料。

20 将  $Na_2CO_3$ （分析纯）、NiO（分析纯）、CuO 及  $MnO_2$  按所需化学计量比混合；在玛瑙研钵中研磨半小时，得到前驱体；将前驱体物质转移到  $Al_2O_3$  坩埚内，在马弗炉中 900 摄氏度下处理 15 小时，得到黑色粉末的层状含铜氧化物材料  $Na_{0.68}Ni_{0.23}Cu_{0.11}Mn_{0.66}O_2$ ，其 XRD 图谱参见图 1，从 XRD 图谱上看， $Na_{0.68}Ni_{0.23}Cu_{0.11}Mn_{0.66}O_2$  的晶体结构为 P2 相层状结构的氧化物。图 5 为  
25  $Na_{0.68}Ni_{0.23}Cu_{0.11}Mn_{0.66}O_2$  的扫描电子显微镜（SEM）图，从图中可以看出， $Na_{0.68}Ni_{0.23}Cu_{0.11}Mn_{0.66}O_2$  的颗粒尺寸分布主要从一微米到五微米，并且伴有一

些棒状颗粒。

将上述制备得到的层状含铜氧化物材料作为电池正极材料的活性物质用于钠离子电池的制备。具体步骤为：将制备好的  $\text{Na}_{0.68}\text{Ni}_{0.23}\text{Cu}_{0.11}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$  粉末与乙炔黑、粘结剂聚偏氟乙烯 (PVDF) 按照 80:10:10 的质量比混合，加入适量的 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 溶液，在常温干燥的环境中研磨形成浆料，然后把浆料均匀涂覆于集流体铝箔上，并在红外灯下干燥后，裁成  $(8 \times 8) \text{mm}^2$  的极片。极片在真空条件下， $100^\circ\text{C}$  干燥 10 小时，随即转移到手套箱备用。

模拟电池的装配在 Ar 气氛的手套箱内进行，以金属钠作为对电极，以  $\text{NaClO}_4$ /碳酸二乙酯 (EC:DEC) 溶液作为电解液，装配成 CR2032 扣式电池。使用恒流充放电模式，在 C/10 电流密度下进行充放电测试。在放电截至电压为 2.5V，充电截至电压为 4.2V 的条件下，测试结果见图 6。图 6 中示出了第一周、第三周和第五周的充放电循环曲线，可以看出，其首周放电比容量可达 88.5mAh/g，首周库仑效率约为 87.6%，循环非常稳定。

15

#### 实施例 6

本实施例中采用前述实施例 2 所述的固相法制备层状含铜氧化物材料。

本实施例的具体制备步骤同实施例 5，但所用前驱体化合物  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (分析纯)、NiO (分析纯)、CuO 及  $\text{MnO}_2$  的化学计量与实施例 5 中不同，得到黑色粉末的层状含铜氧化物材料  $\text{Na}_{0.68}\text{Ni}_{0.28}\text{Cu}_{0.06}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$ 。

将上述制备得到的层状含铜氧化物材料作为电池正极材料的活性物质用于钠离子电池的制备，并进行电化学充放电测试。其制备过程和测试方法同实施例 5。测试电压范围为 2.5V~4.2V，测试结果见图 7。图 7 中示出了第一周、第三周及第五周充放电曲线。可以看出，首周放电比容量可达 86.4mAh/g，首周库仑效率约为 88.4%，并且具有很好的循环稳定性。

25

## 实施例 7

本实施例中采用前述实施例 2 所述的固相法制备层状含铜氧化物材料。

本实施例的具体制备步骤同实施例 5，但所用前驱体化合物  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ （分析纯）、 $\text{NiO}$ （分析纯）、 $\text{CuO}$ 、 $\text{MnO}_2$  及  $\text{MgO}$  的化学计量与实施例 5 中不同，得到黑色粉末的层状含铜氧化物材料  $\text{Na}_{0.68}\text{Ni}_{0.22}\text{Cu}_{0.06}\text{Mg}_{0.06}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$ 。

将上述制备得到的层状含铜氧化物材料作为电池正极材料的活性物质用于钠离子电池的制备，并进行电化学充放电测试。其制备过程和测试方法同实施例 5。测试电压范围为 2.5V~4.2V，测试结果见图 8。图 8 中示出了第一周、第三周及第五周充放电曲线。可以看出，首周放电比容量可达 84.3mAh/g，首周库仑效率约为 91.3%，并且具有很好的循环稳定性。

## 实施例 8

本实施例中采用前述实施例 2 所述的固相法制备层状含铜氧化物材料。

本实施例的具体制备步骤同实施例 5，但所用前驱体化合物  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ （分析纯）、 $\text{NiO}$ （分析纯）、 $\text{CuO}$ 、 $\text{MnO}_2$  及  $\text{ZnO}$  的化学计量与实施例 5 中不同，得到黑色粉末的层状含铜氧化物材料为  $\text{Na}_{0.68}\text{Ni}_{0.22}\text{Cu}_{0.08}\text{Zn}_{0.04}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$ 。

将上述制备得到的层状含铜氧化物材料作为电池正极材料的活性物质用于钠离子电池的制备，并进行电化学充放电测试。其制备过程和测试方法同实施例 5。测试电压范围为 2.5V~4.2V，测试结果见图 9。图 9 中示出了第一周、第三周及第五周充放电曲线。可以看出，首周放电比容量可达 91.2mAh/g，首周库仑效率约为 89.6%。

## 实施例 9

本实施例中采用前述实施例 2 所述的固相法制备层状含铜氧化物材

料。

本实施例的具体制备步骤同实施例 5，但所用前驱体化合物  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ （分析纯）、 $\text{NiO}$ （分析纯）、 $\text{CuO}$ 、 $\text{MnO}_2$  及  $\text{B}_2\text{O}_3$  的化学计量与实施例 5 中不同，得到黑色粉末的层状含铜氧化物材料为  $\text{Na}_{0.68}\text{Ni}_{0.21}\text{Cu}_{0.10}\text{B}_{0.06}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$ 。

5 将上述制备得到的层状含铜氧化物材料作为电池正极材料的活性物质用于钠离子电池的制备，并进行电化学充放电测试。其制备过程和测试方法同实施例 5。测试电压范围为 2.5V~4.2V，测试结果见图 10。图 10 中示出了第一周、第三周及第五周充放电曲线。可以看出，首周放电比容量可达 88.3mAh/g，首周库仑效率约为 93.6%，并且具有很好的循环稳定性。

10

#### 实施例 10

本实施例中采用前述实施例 2 所述的固相法制备的层状含铜氧化物材料。

15 本实施例的具体制备步骤同实施例 5，但所用前驱体化合物  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ （分析纯）、 $\text{NiO}$ （分析纯）、 $\text{CuO}$ 、 $\text{MnO}_2$  及  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的化学计量与实施例 5 中不同，得到黑色粉末的层状含铜氧化物材料为  $\text{Na}_{0.68}\text{Ni}_{0.24}\text{Cu}_{0.08}\text{Al}_{0.04}\text{Mn}_{0.64}\text{O}_2$ 。

20 将上述制备得到的层状含铜氧化物材料作为电池正极材料的活性物质用于钠离子电池的制备，并进行电化学充放电测试。其制备过程和测试方法同实施例 5。测试电压范围为 2.5V~4.2V，测试结果见图 11。图 11 中示出了第一周、第三周及第五周充放电曲线。可以看出，首周放电比容量可达 71.5mAh/g，首周库仑效率约为 92.8%，并且具有很好的循环稳定性。

#### 实施例 11

25 本实施例中采用前述实施例 2 所述的固相法制备层状含铜氧化物材料。

本实施例的具体制备步骤同实施例 5，但所用前驱体化合物  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ （分

析纯)、NiO(分析纯)、CuO、MnO<sub>2</sub>及Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的化学计量与实施例5中不同,得到黑色粉末的层状含铜氧化物材料为Na<sub>0.68</sub>Ni<sub>0.20</sub>Cu<sub>0.10</sub>Co<sub>0.08</sub>Mn<sub>0.62</sub>O<sub>2</sub>,其XRD图谱参见图1。

将上述制备得到的层状含铜氧化物材料作为电池正极材料的活性物质用于钠离子电池的制备,并进行电化学充放电测试。其制备过程和测试方法同实施例5。测试电压范围为2.5V~4.2V,测试结果见图12。图12中示出了第一周、第三周及第五周充放电曲线。可以看出,首周放电比容量可达73mAh/g,首周库仑效率约为85.7%,并且具有很好的循环稳定性。

## 10 实施例12

本实施例中采用前述实施例2所述的固相法制备层状含铜氧化物材料。

本实施例的具体制备步骤同实施例5,但所用前驱体化合物Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(分析纯)、NiO(分析纯)、CuO、MnO<sub>2</sub>及Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的化学计量与实施例5中不同,得到黑色粉末的层状含铜氧化物材料为Na<sub>0.68</sub>Ni<sub>0.25</sub>Cu<sub>0.06</sub>Fe<sub>0.06</sub>Mn<sub>0.63</sub>O<sub>2</sub>,其XRD图谱参见图1。

将上述制备得到的层状含铜氧化物材料作为电池正极材料的活性物质用于钠离子电池的制备,并进行电化学充放电测试。其制备过程和测试方法同实施例5。测试电压范围为2.5V~4.2V,测试结果见图13。图13中示出了第一周、第二周及第三周充放电曲线。可以看出,首周放电比容量可达83.5mAh/g,首周库仑效率约为84.6%,并且具有很好的循环稳定性。

## 实施例13

本实施例中采用前述实施例2所述的固相法制备层状含铜氧化物材料。

本实施例的具体制备步骤同实施例5,但所用前驱体化合物Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(分

析纯)、NiO(分析纯)、CuO、MnO<sub>2</sub>及TiO<sub>2</sub>的化学计量与实施例5中不同,得到黑色粉末的层状含铜氧化物材料为Na<sub>0.68</sub>Ni<sub>0.23</sub>Cu<sub>0.11</sub>Ti<sub>0.16</sub>Mn<sub>0.50</sub>O<sub>2</sub>。

图14为Na<sub>0.68</sub>Ni<sub>0.23</sub>Cu<sub>0.11</sub>Ti<sub>0.16</sub>Mn<sub>0.50</sub>O<sub>2</sub>的扫描电子显微镜(SEM)图,从图中可以看出,Na<sub>0.68</sub>Ni<sub>0.23</sub>Cu<sub>0.11</sub>Ti<sub>0.16</sub>Mn<sub>0.50</sub>O<sub>2</sub>的颗粒尺寸分布主要从几微米到十几微米。

将上述制备得到的层状含铜氧化物材料作为电池正极材料的活性物质用于钠离子电池的制备,并进行电化学充放电测试。其制备过程和测试方法同实施例5。测试电压范围为2.5V~4.2V,测试结果见图15。图15中示出了第一周、第三周及第五周充放电曲线。可以看出,首周放电比容量可达103.2mAh/g,首周库仑效率约为87%,并且具有很好的循环稳定性。

#### 实施例14

本实施例中采用前述实施例2所述的固相法制备层状含铜氧化物材料。

本实施例的具体制备步骤同实施例5,但所用前驱体化合物Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(分析纯)、NiO(分析纯)、CuO、MnO<sub>2</sub>及TiO<sub>2</sub>化学计量比与实施例5不同,得到黑色粉末的层状含铜氧化物材料为Na<sub>0.68</sub>Ni<sub>0.28</sub>Cu<sub>0.06</sub>Ti<sub>0.16</sub>Mn<sub>0.50</sub>O<sub>2</sub>。

将上述制备得到的层状含铜氧化物材料作为电池正极材料的活性物质用于钠离子电池的制备,并进行电化学充放电测试。其制备过程和测试方法同实施例5。测试电压范围为2.5V~4.2V,测试结果见图16。图16中示出了第一周、第二周及第三周充放电曲线。可以看出,首周放电比容量可达106.2mAh/g,首周库仑效率约为84.9%。

#### 实施例15

本实施例中采用前述实施例2所述的固相法制备层状含铜氧化物材料。

本实施例的具体制备步骤同实施例 5，但所用前驱体化合物  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ （分析纯）、 $\text{NiO}$ （分析纯）、 $\text{CuO}$ 、 $\text{MnO}_2$  及  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  化学计量比与实施例 5 不同，得到黑色粉末的层状含铜氧化物材料为  $\text{Na}_{0.68}\text{Ni}_{0.23}\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.69}\text{O}_2$ 。

将上述制备得到的层状含铜氧化物材料作为电池正极材料的活性物质用于钠离子电池的制备，并进行电化学充放电测试。其制备过程和测试方法同实施例 5。测试电压范围为 2.5V~4.2V，结果见下表 1。

#### 实施例 16

本实施例中采用前述实施例 2 所述的固相法制备层状含铜氧化物材料。

本实施例的具体制备步骤同实施例 5，但所用前驱体化合物  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ （分析纯）、 $\text{NiO}$ （分析纯）、 $\text{CuO}$ 、 $\text{MnO}_2$  及  $\text{V}_2\text{O}_5$  化学计量比与实施例 5 不同，得到黑色粉末的层状含铜氧化物材料为  $\text{Na}_{0.68}\text{Ni}_{0.22}\text{Cu}_{0.08}\text{V}_{0.08}\text{Mn}_{0.62}\text{O}_2$ 。

将上述制备得到的层状含铜氧化物材料作为电池正极材料的活性物质用于钠离子电池的制备，并进行电化学充放电测试。其制备过程和测试方法同实施例 5。测试电压范围为 2.5V~4.2V，结果见下表 1。

#### 实施例 17

本实施例中采用前述实施例 2 所述的固相法制备层状含铜氧化物材料。

本实施例的具体制备步骤同实施例 5，但所用前驱体化合物  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ （分析纯）、 $\text{NiO}$ （分析纯）、 $\text{CuO}$ 、 $\text{MnO}_2$  及  $\text{SnO}_2$  化学计量比与实施例 5 不同，得到黑色粉末的层状含铜氧化物材料为  $\text{Na}_{0.68}\text{Ni}_{0.24}\text{Cu}_{0.10}\text{Mn}_{0.54}\text{Sn}_{0.12}\text{O}_2$ 。

将上述制备得到的层状含铜氧化物材料作为电池正极材料的活性物质用于钠离子电池的制备，并进行电化学充放电测试。其制备过程和测试方法同实施例 5。测试电压范围为 2.5V~4.2V，结果见下表 1。

## 实施例 18

本实施例中采用前述实施例 2 所述的固相法制备层状含铜氧化物材料。

- 5 本实施例的具体制备步骤同实施例 5, 但所用前驱体化合物  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (分析纯)、 $\text{NiO}$  (分析纯)、 $\text{CuO}$ 、 $\text{MnO}_2$  及  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  化学计量比与实施例 5 不同, 得到黑色粉末的层状含铜氧化物材料为  $\text{Na}_{0.68}\text{Ni}_{0.26}\text{Cu}_{0.10}\text{Mn}_{0.60}\text{Nb}_{0.04}\text{O}_2$ 。

将上述制备得到的层状含铜氧化物材料作为电池正极材料的活性物质用于钠离子电池的制备, 并进行电化学充放电测试。其制备过程和测试  
10 方法同实施例 5。测试电压范围为 2.5V~4.2V, 结果见下表 1。

## 实施例 19

本实施例中采用前述实施例 2 所述的固相法制备层状含铜氧化物材料。

- 15 本实施例的具体制备步骤同实施例 5, 但所用前驱体化合物  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (分析纯)、 $\text{NiO}$  (分析纯)、 $\text{CuO}$  及  $\text{MnO}_2$  化学计量比与实施例 5 不同, 得到黑色粉末的层状含铜氧化物材料为  $\text{Na}_{0.72}\text{Ni}_{0.24}\text{Cu}_{0.12}\text{Mn}_{0.64}\text{O}_2$ 。

将上述制备得到的层状含铜氧化物材料作为电池正极材料的活性物质用于钠离子电池的制备, 并进行电化学充放电测试。其制备过程和测试  
20 方法同实施例 5。测试电压范围为 2.5V~4.2V, 结果见下表 1。

## 实施例 20

本实施例中采用前述实施例 2 所述的固相法制备层状含铜氧化物材料。

- 25 本实施例的具体制备步骤同实施例 5, 但所用前驱体化合物  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (分析纯)、 $\text{NiO}$  (分析纯)、 $\text{CuO}$ 、 $\text{MnO}_2$  及  $\text{MgO}$  化学计量比与实施例 5 不同, 得

到黑色粉末的层状含铜氧化物材料为  $\text{Na}_{0.70}\text{Ni}_{0.22}\text{Cu}_{0.08}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ 。

将上述制备得到的层状含铜氧化物材料作为电池正极材料的活性物质用于钠离子电池的制备，并进行电化学充放电测试。其制备过程和测试方法同实施例 5。测试电压范围为 2.5V~4.2V，结果见下表 1。

5

实施例	电极活性材料	首周充电比容量 (mAh/g)	首周放电比容量 (mAh/g)
15	$\text{Na}_{0.68}\text{Ni}_{0.23}\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.69}\text{O}_2$	112	88
16	$\text{Na}_{0.68}\text{Ni}_{0.22}\text{Cu}_{0.08}\text{V}_{0.08}\text{Mn}_{0.62}\text{O}_2$	103	84
17	$\text{Na}_{0.68}\text{Ni}_{0.24}\text{Cu}_{0.10}\text{Mn}_{0.54}\text{Sn}_{0.12}\text{O}_2$	110	87
18	$\text{Na}_{0.68}\text{Ni}_{0.26}\text{Cu}_{0.10}\text{Mn}_{0.60}\text{Nb}_{0.04}\text{O}_2$	105	81
19	$\text{Na}_{0.72}\text{Ni}_{0.24}\text{Cu}_{0.12}\text{Mn}_{0.64}\text{O}_2$	118	94
20	$\text{Na}_{0.70}\text{Ni}_{0.22}\text{Cu}_{0.08}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$	114	91

表 1

虽然上述实施例 5-20 以应用本发明实施例 2 提供的方法来说明制备层状含铜氧化物材料的具体过程，以及将其应用于二次电池的方法和电池特性，但并不限定上述实施例 5-20 只能应用本发明实施例 2 提供的固相法来进行材料制备，本领域技术人员容易想到，还可采用本发明实施例 3 提供的喷雾干燥法或实施例 4 提供的溶胶-凝胶法来制备获得上述实施例 5-20 的层状含铜氧化物材料。

本发明上述实施例中提供的层状含铜氧化物材料制备简单，原料资源丰富，成本低廉，是无污染的绿色材料，可以作为钠离子二次电池的正极活性材料应用于钠离子二次电池中，这样制备获得的钠离子二次电池，具有较高的工作电压和首周库仑效率、空气中稳定、循环稳定、安全性能好，可以应用于太阳能发电、风力发电、智能电网调峰、分布电站、后备电源或通信基站的大规模储能设备。

以上所述的具体实施方式，对本发明的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明，所应理解的是，以上所述仅为本发明的具体实施方式而已，并不用于限定本发明的保护范围，凡在本发明的精神和原则之内，所做的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

## 权 利 要 求 书

1、一种层状含铜氧化物材料，其特征在于，所述层状含铜氧化物材料的化学通式为： $\text{Na}_{0.68+a}\text{Ni}_b\text{Cu}_c\text{M}_d\text{Mn}_e\text{O}_{2+\delta}$ ；

5 其中，Ni、Cu、Mn 为过渡金属元素，M 为对过渡金属位进行掺杂取代的元素；Ni、Cu、Mn 和 M 分别与最近邻的六个氧原子形成八面体结构，多个所述八面体结构共边排布构成过渡金属层；碱金属离子  $\text{Na}^+$  位于每两层所述过渡金属层之间；所述 M 具体为  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Mo}^{4+}$ ,  $\text{Ru}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{4+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Te}^{6+}$  中的一种或多种；  
10 所述 M 的化合价态为 m，所述 m 具体为一价、二价、三价、四价、五价或六价；所述 a, b, c, d, e,  $\delta$  分别为对应元素所占的摩尔百分比；所述 a, b, c, d, e,  $\delta$  和 m 之间的关系满足  $(0.68+a)+2(b+c)+md+4e=2(2+\delta)$ ，并且满足  $b+c+d+e=1$ ；其中， $-0.08 \leq a \leq 0.08$ ； $0 < b \leq 0.38$ ； $0 < c < 0.38$ ； $0 \leq d < 0.36$ ； $0 < e \leq 0.7$ ； $-0.02 < \delta < 0.02$ 。

15 2、根据权利要求 1 所述的层状含铜氧化物材料，其特征在于，所述层状含铜氧化物材料用于钠离子二次电池的正极活性材料。

3、一种如上述权利要求 1 所述的层状含铜氧化物材料的制备方法，其特征在于，所述方法为固相法，包括：

20 将所需钠的化学计量 102wt%~108wt%的碳酸钠和所需化学计量的氧化镍、氧化铜、二氧化锰和 M 的氧化物按比例混合成前驱体；所述 M 具体为  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Mo}^{4+}$ ,  $\text{Ru}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{4+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Te}^{6+}$  中的一种或多种；

采用球磨的方法将所述前驱体均匀混合得到前驱体粉末；

25 将所述前驱体粉末置于马弗炉内，在  $750^\circ\text{C}$ ~ $1000^\circ\text{C}$  的空气气氛中热处理 10~24 小时；

将热处理后的前驱体粉末进行研磨，得到所述层状含铜氧化物材料。

4、一种如上述权利要求 1 所述的层状含铜氧化物材料的制备方法，

其特征在于，所述方法为喷雾干燥法，包括：

将所需钠的化学计量 102wt%~108wt%的碳酸钠和所需化学计量的氧化镍、氧化铜、二氧化锰和 M 的氧化物按比例混合成前驱体；所述 M 具体为  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $B^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Mo^{4+}$ ,  $Ru^{4+}$ ,  
5  $Nb^{4+}$ ,  $Sb^{5+}$ ,  $Nb^{5+}$ ,  $Mo^{6+}$ ,  $Te^{6+}$  中的一种或多种；

将所述前驱体加乙醇或水后形成浆料并搅拌均匀；

对所述浆料进行喷雾干燥后得到前驱体粉末；

将所述前驱体粉末置于马弗炉内，在 750℃~1000℃ 的空气气氛中热处理 10~24 小时；

10 将热处理后的前驱体粉末进行研磨，得到所述层状含铜氧化物材料。

5、一种如上述权利要求 1 所述的层状含铜氧化物材料的制备方法，其特征在于，所述方法为溶胶-凝胶法，包括：

将所需钠的化学计量 102wt%~108wt%的乙酸钠、所需化学计量的过渡金属的硝酸盐和掺杂元素 M 的硝酸盐溶于一定体积的去离子水中，在 80℃  
15 下磁力搅拌，逐渐加入柠檬酸，蒸干形成前驱体凝胶；其中，所述 M 具体为  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $B^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Mo^{4+}$ ,  $Ru^{4+}$ ,  $Nb^{4+}$ ,  $Sb^{5+}$ ,  $Nb^{5+}$ ,  $Mo^{6+}$ ,  $Te^{6+}$  中的一种或多种；

将所述前驱体凝胶置于坩埚中，在 250℃~500℃ 的空气气氛下，预烧 2 个小时；

20 再在 750℃~1000℃ 下热处理 5~24 小时；

将热处理后的前驱体粉末进行研磨，得到所述层状含铜氧化物材料。

6、根据权利要求 5 所述的方法，其特征在于，所述过渡金属包括：  
Ni、Cu 和 Mn。

7、一种如上述权利要求 3-6 任一权项所述的方法制备的层状含铜氧化物材料的用途，其特征在于，所述层状含铜氧化物材料用于太阳能发电、  
25 风力发电、智能电网调峰、分布电站、后备电源或通信基站的大规模储能

设备。

8、一种钠离子二次电池的正极极片，其特征在于，所述正极极片包括：

5 集流体、涂覆于所述集流体之上的导电添加剂和粘结剂和如上述权利要求 1 所述的层状含铜氧化物材料。

9、一种包括上述权利要求 8 所述的正极极片的钠离子二次电池。

10、一种如上述权利要求 9 所述的钠离子二次电池的用途，其特征在于，所述钠离子二次电池用于太阳能发电、风力发电、智能电网调峰、分布电站、后备电源或通信基站的大规模储能设备。

10

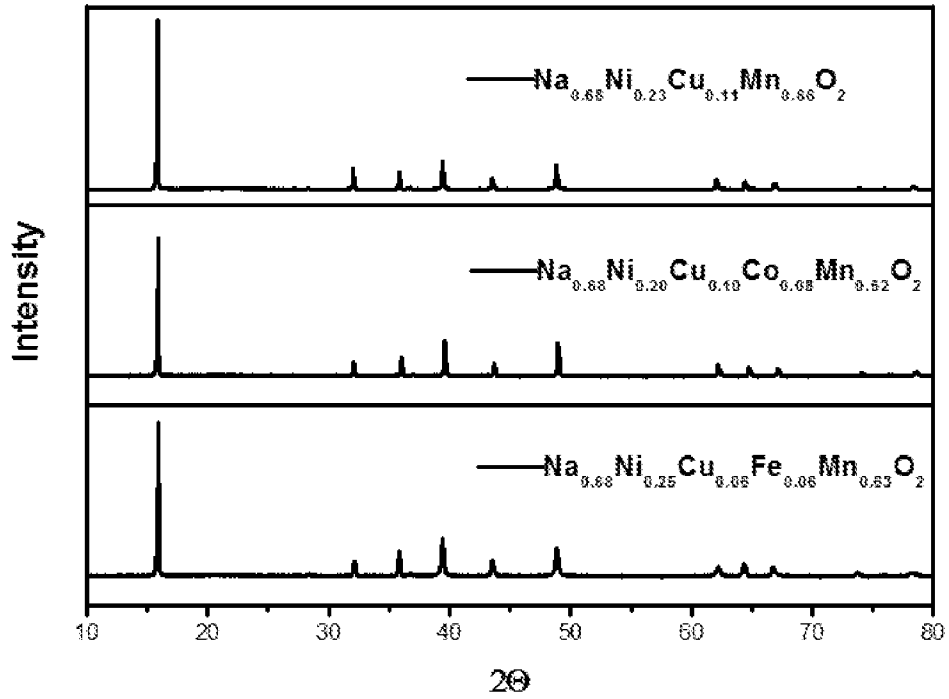


图 1

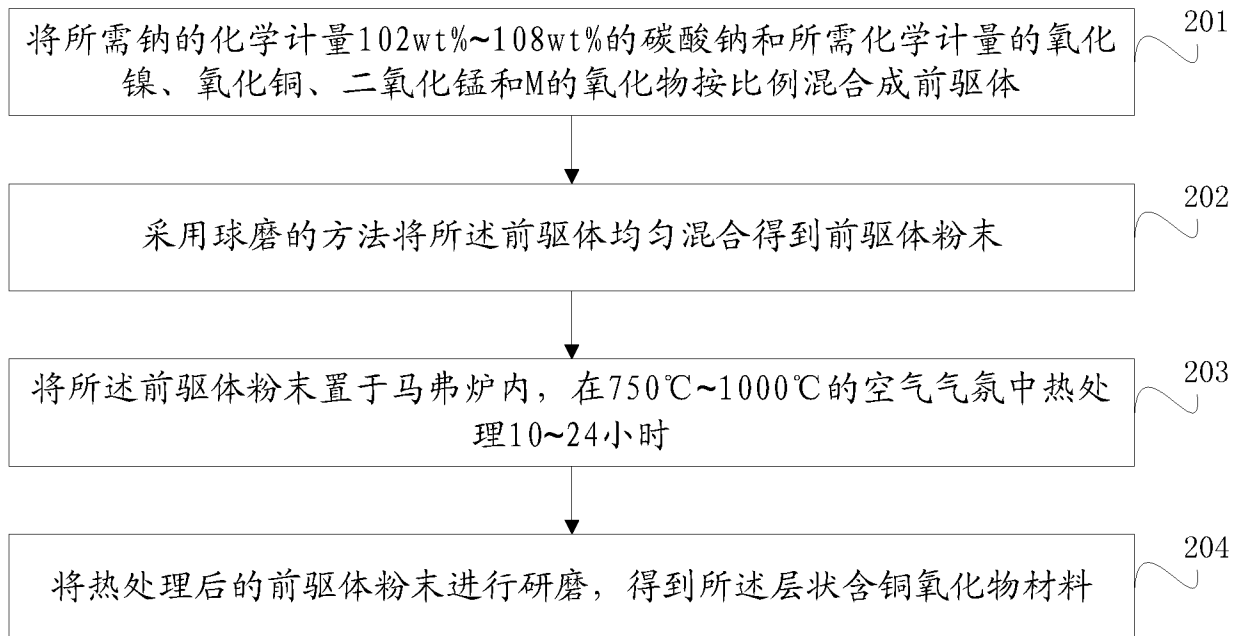


图 2

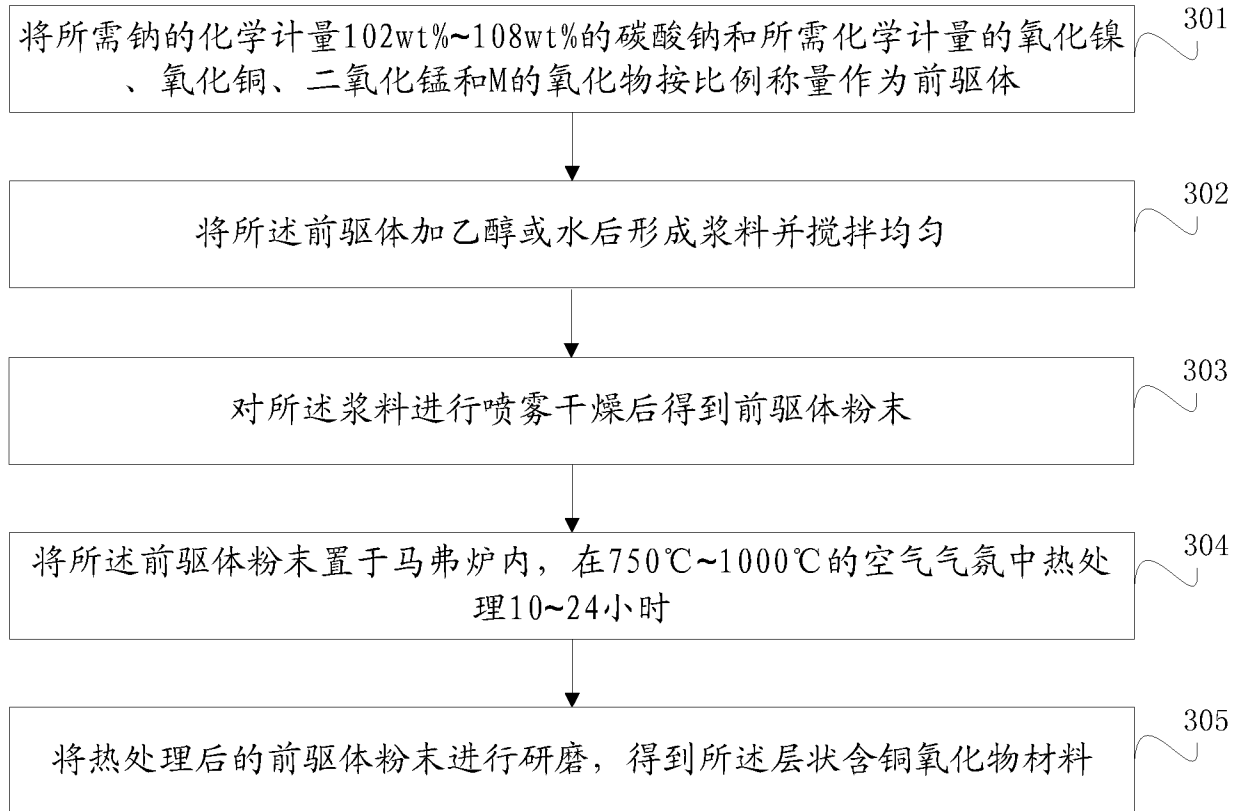


图 3

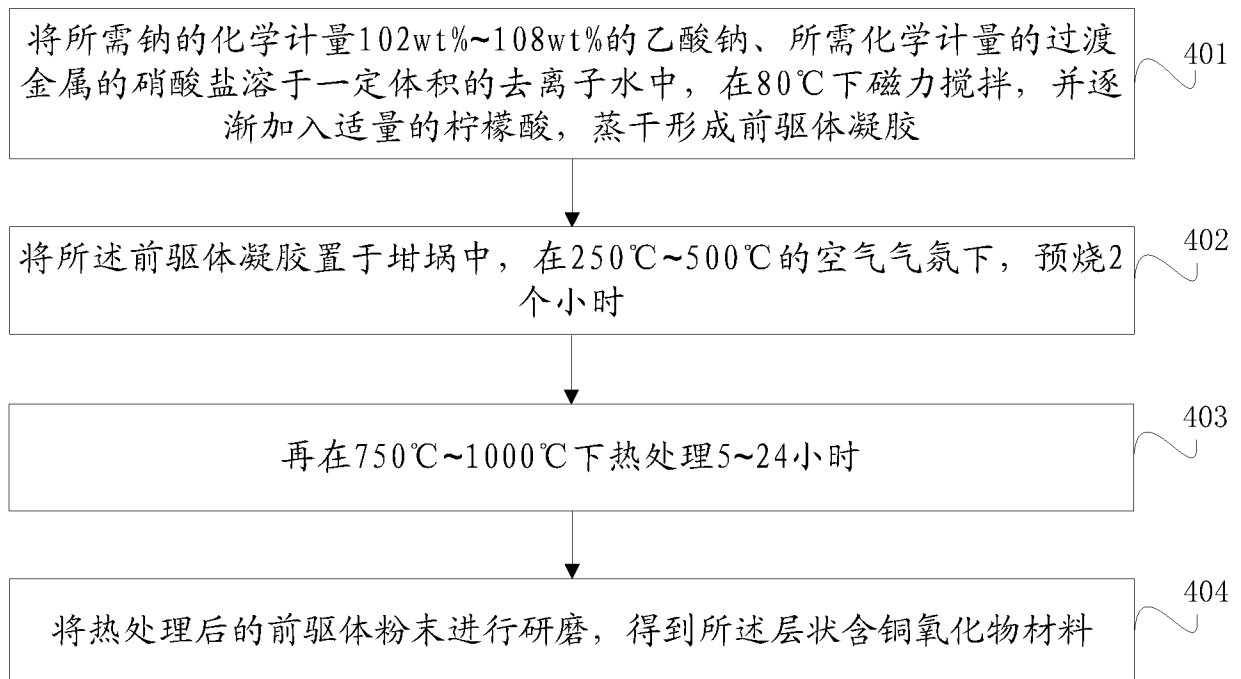


图 4

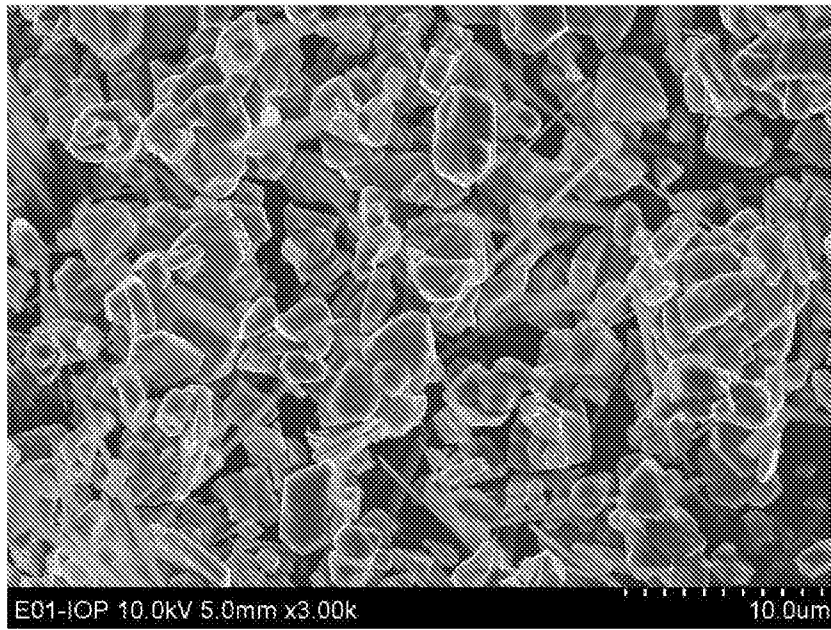


图 5

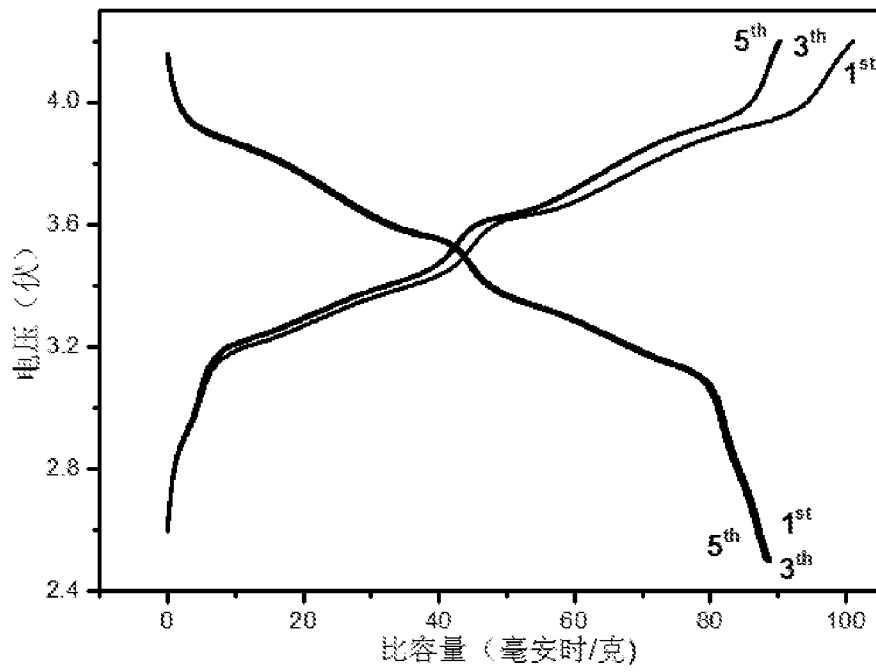


图 6

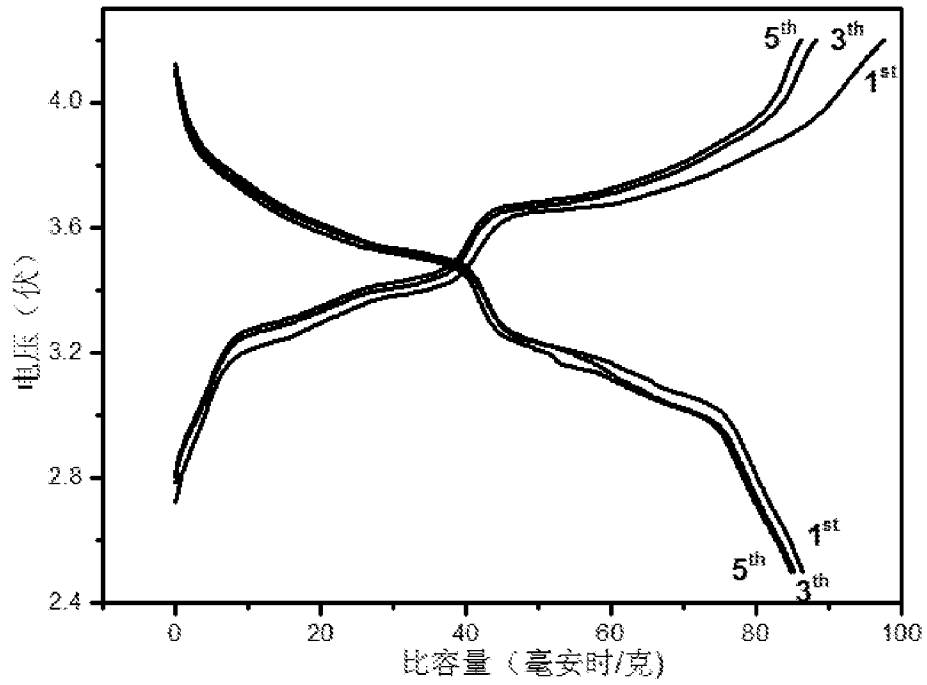


图 7

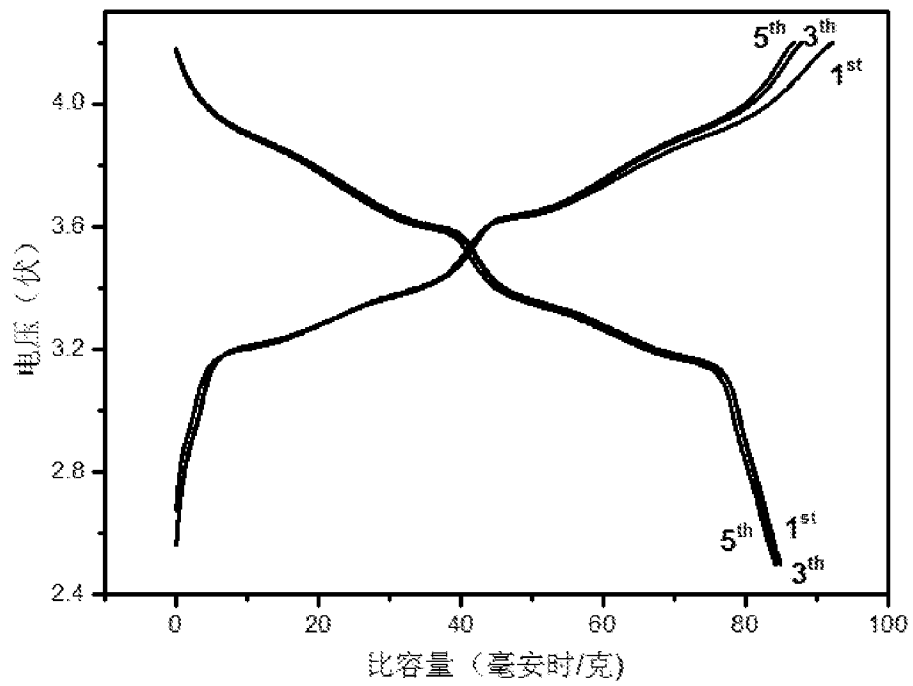


图 8

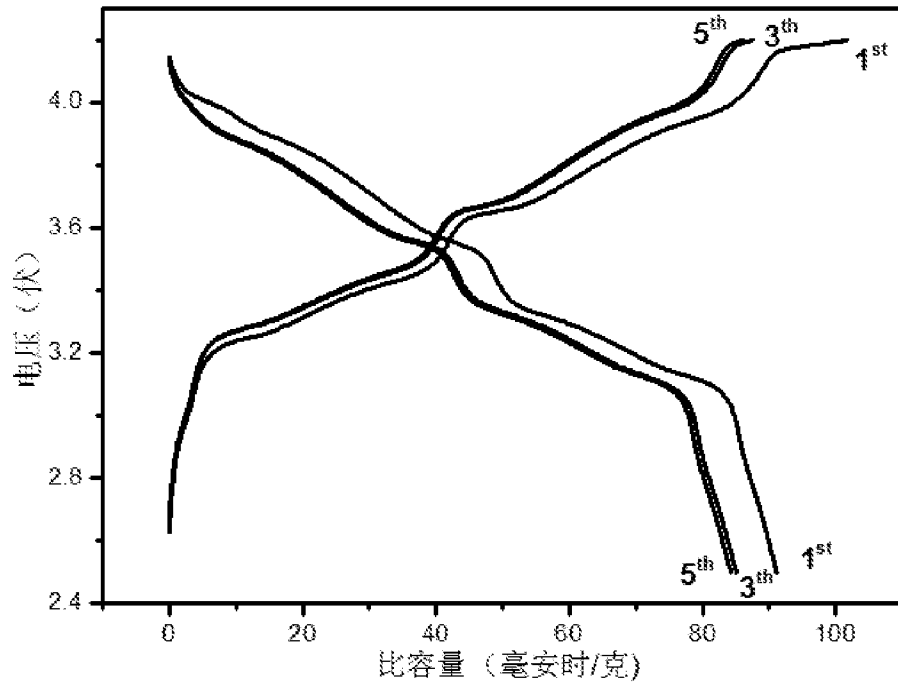


图 9

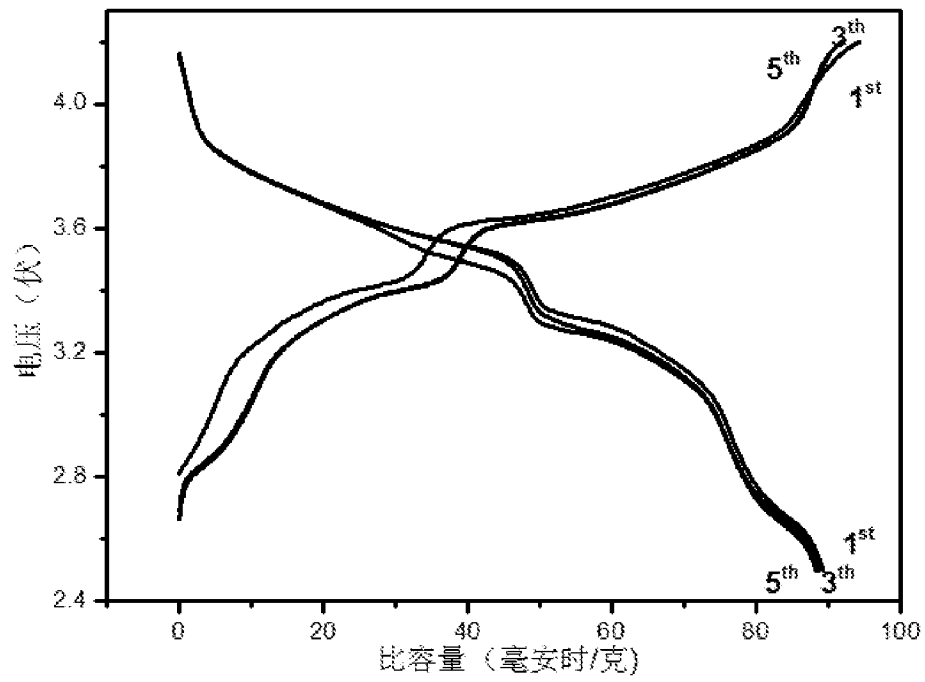


图 10

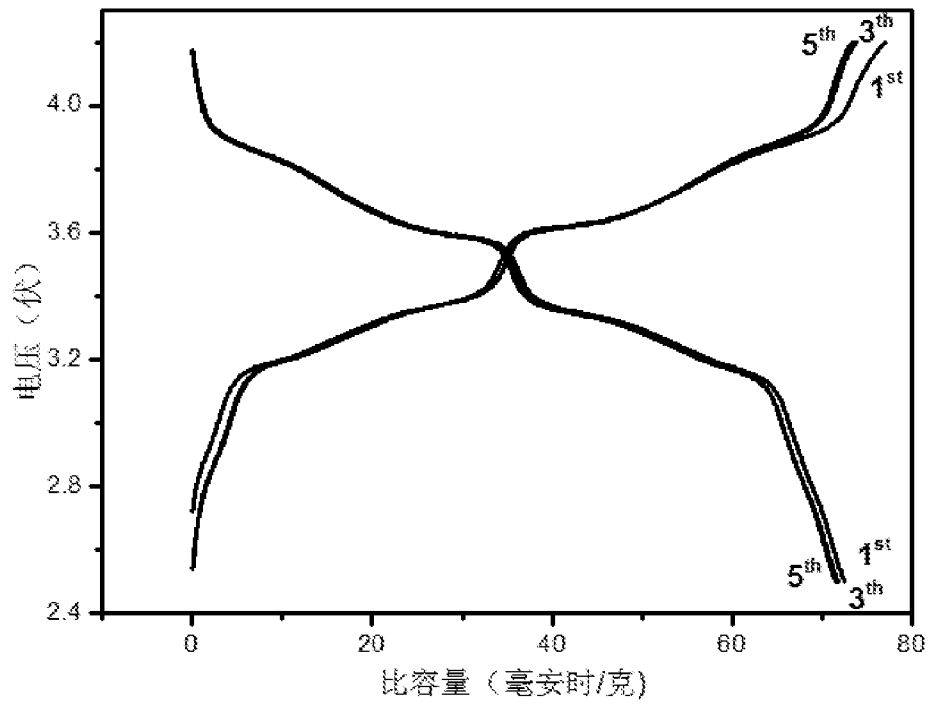


图 11

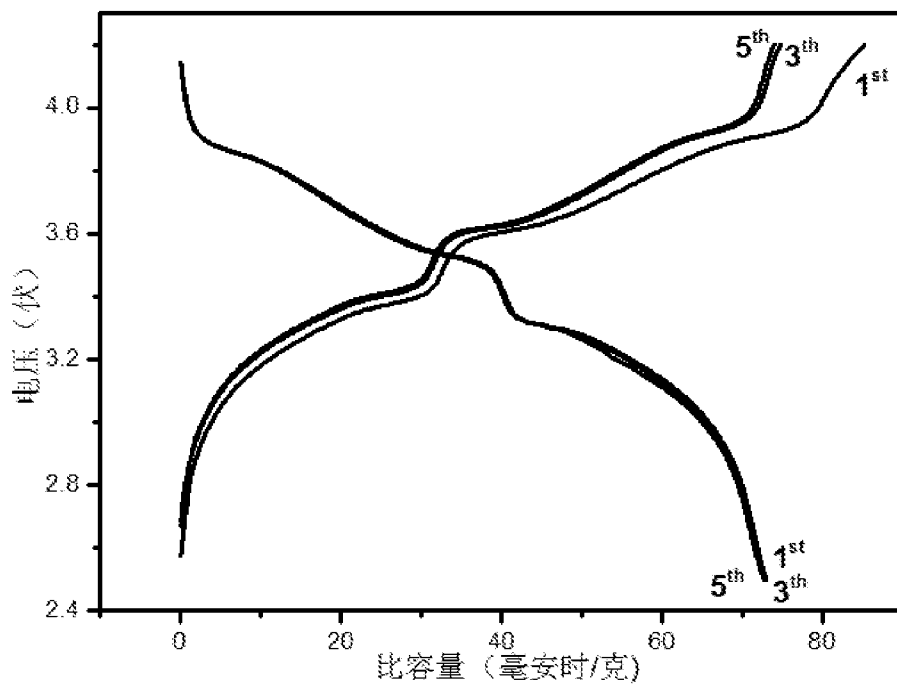


图 12

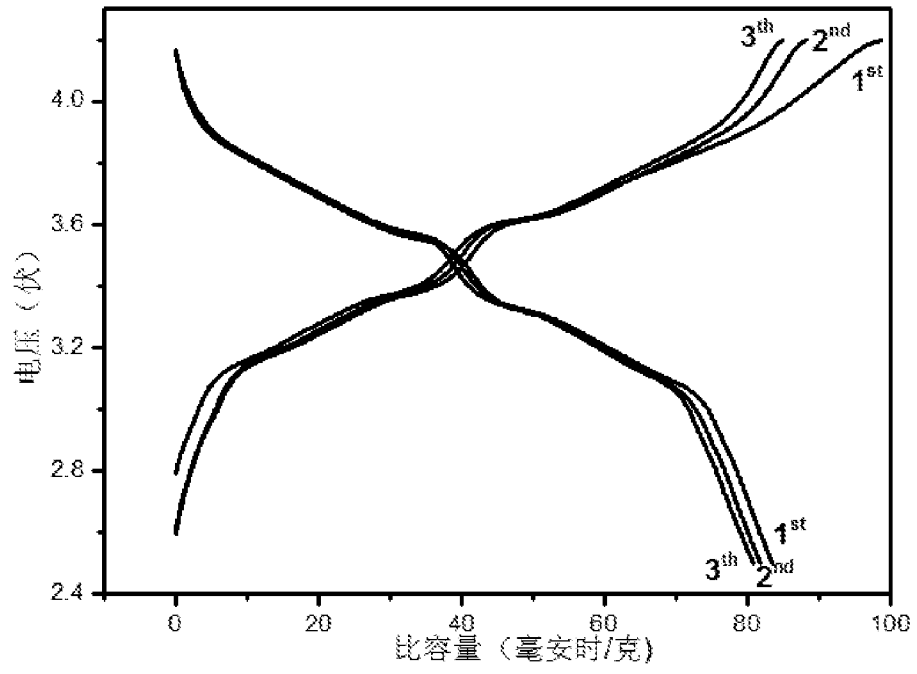


图 13

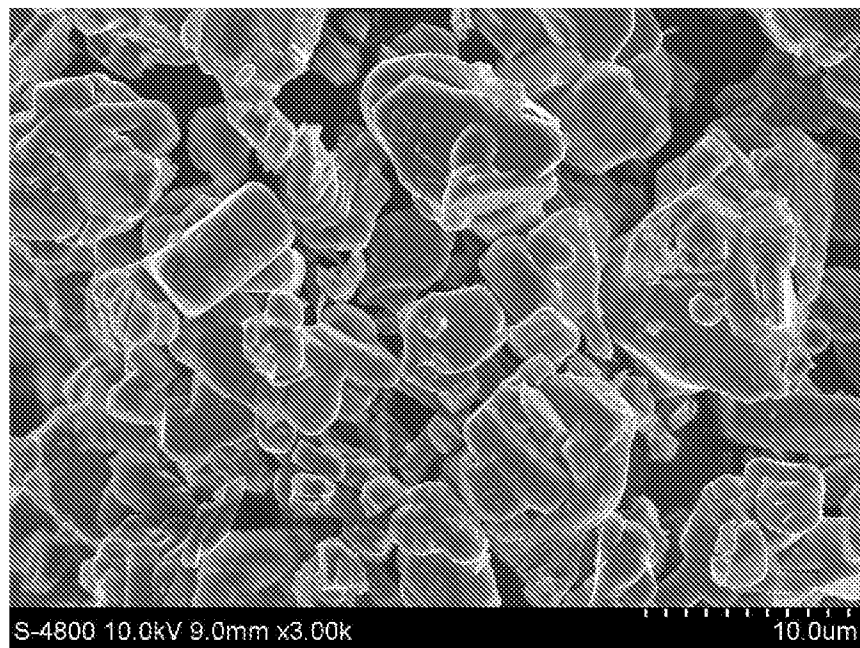


图 14

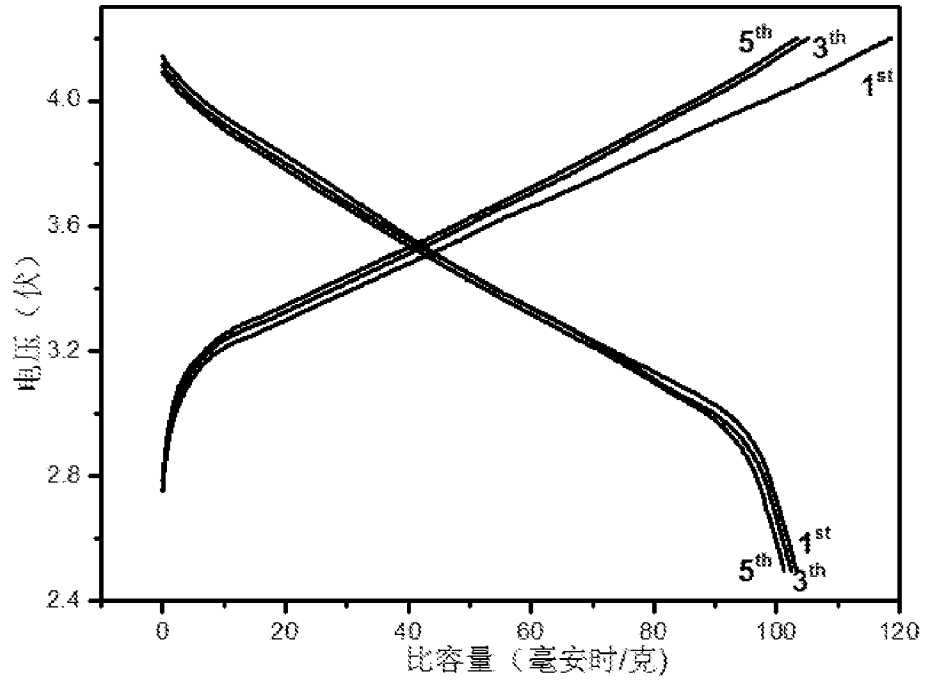


图 15

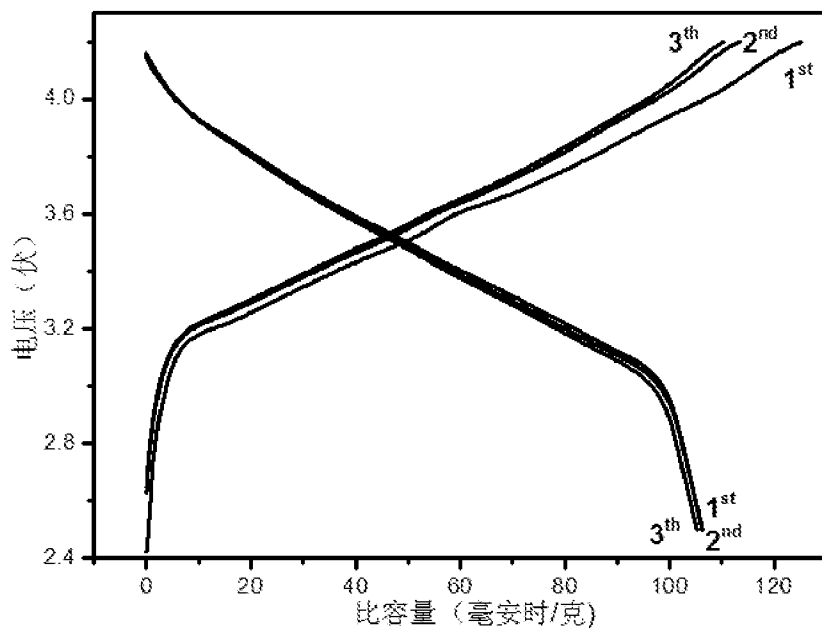


图 16

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/CN2015/081802

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/485 (2010. 01) i; H01M 4/505 (2010. 01) i; H01M 4/525 (2010. 01) i; H01M 4/131 (2010. 01) i  
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, DWPI, VEN, CNKI: Na, battery, electrode, active material, Mn, Ni, Cu, oxide

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014009722 A1 (FARADION LTD) 16 January 2014 (16.01.2014) description, page 15, line 20 to page 29, line 27	1-10
A	CN 103531778 A (BEIJING INST TECHNOLOGY) 22 January 2014 (22.01.2014) the whole document	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search  
04 August 2015

Date of mailing of the international search report  
26 August 2015

Name and mailing address of the ISA  
State Intellectual Property Office of the P. R. China  
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao  
Haidian District, Beijing 100088, China  
Facsimile No. (86-10) 62019451

Authorized officer  
XUE, Fei  
Telephone No. (86-10) 62089126

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/CN2015/081802

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2014009722 A1	16 January 2014	EP 2872451 A1	20 May 2015
		EP 2872450 A1	20 May 2015
		GB 2503896 A	15 January 2014
		KR 20150028850 A	16 March 2015
		KR 20150028849 A	16 March 2015
		CN 104428254 A	18 March 2015
		CN 104428256 A	18 March 2015
		US 2015137031 A1	21 May 2015
		US 20150194672 A1	09 July 2015
		WO 2014009723 A1	16 January 2014
CN 103531778 A	22 January 2014	None	

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M 4/485 (2010.01) i; H01M 4/505 (2010.01) i; H01M 4/525 (2010.01) i; H01M 4/131 (2010.01) i</p> <p>按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类</p>												
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号)</p> <p>H01M4/-</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用))</p> <p>CNABS;DWPI;VEN;CNKI:钠离子二次电池, Mn, 锰, Ni, 镍, Cu, 铜, 氧化物, 活性物质, Na, battery, electrode, active material, Mn, Ni, Cu, oxide.</p>												
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>WO 2014009722 A1 (FARADION LTD) 2014年 1月 16日 (2014 - 01 - 16) 说明书第15页第20行-第29页第27行</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103531778 A (北京理工大学) 2014年 1月 22日 (2014 - 01 - 22) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	A	WO 2014009722 A1 (FARADION LTD) 2014年 1月 16日 (2014 - 01 - 16) 说明书第15页第20行-第29页第27行	1-10	A	CN 103531778 A (北京理工大学) 2014年 1月 22日 (2014 - 01 - 22) 全文	1-10	
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求										
A	WO 2014009722 A1 (FARADION LTD) 2014年 1月 16日 (2014 - 01 - 16) 说明书第15页第20行-第29页第27行	1-10										
A	CN 103531778 A (北京理工大学) 2014年 1月 22日 (2014 - 01 - 22) 全文	1-10										
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>												
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <table border="0"> <tr> <td>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</td> <td>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</td> </tr> <tr> <td>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</td> <td>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</td> </tr> <tr> <td>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)</td> <td>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</td> </tr> <tr> <td>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</td> <td>“&amp;” 同族专利的文件</td> </tr> <tr> <td>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</td> <td></td> </tr> </table>			“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件	“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利	“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性	“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)	“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性	“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件	“&” 同族专利的文件	“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	
“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件											
“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利	“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性											
“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)	“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性											
“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件	“&” 同族专利的文件											
“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件												
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2015年 8月 4日</p>	<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2015年 8月 26日</p>											
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中华人民共和国国家知识产权局 (ISA/CN) 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 中国</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>	<p>受权官员</p> <p>薛霏</p> <p>电话号码 (86-10)62089126</p>											

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/081802

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
WO	2014009722	A1	2014年 1月 16日	EP	2872451	A1	2015年 5月 20日
				EP	2872450	A1	2015年 5月 20日
				GB	2503896	A	2014年 1月 15日
				KR	20150028850	A	2015年 3月 16日
				KR	20150028849	A	2015年 3月 16日
				CN	104428254	A	2015年 3月 18日
				CN	104428256	A	2015年 3月 18日
				US	2015137031	A1	2015年 5月 21日
				US	20150194672	A1	2015年 7月 9日
				WO	2014009723	A1	2014年 1月 16日
<hr/>							
CN	103531778	A	2014年 1月 22日	无			
<hr/>							