



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114656001 A

(43) 申请公布日 2022.06.24

(21) 申请号 202210559272.X

H01M 4/1391 (2010.01)

(22) 申请日 2022.05.23

H01M 4/505 (2010.01)

(71) 申请人 天津蓝天太阳科技有限公司

H01M 4/525 (2010.01)

地址 300380 天津市滨海新区华苑产业区  
(环外)海泰华科七路6号太阳电池及  
控制器厂房二层

H01M 10/054 (2010.01)

(72) 发明人 许国峰 梁婷婷 李文升 刘攀  
裴东

(74) 专利代理机构 天津创智睿诚知识产权代理  
有限公司 12251

专利代理师 李薇

(51) Int. Cl.

C01G 53/00 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/131 (2010.01)

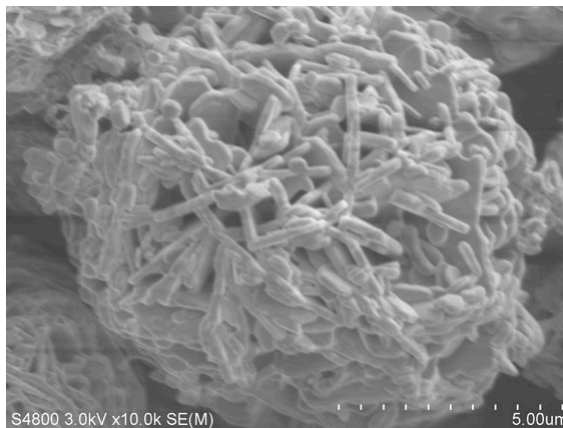
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

### (54) 发明名称

阴阳离子共掺杂镍锰基材料和在钠离子电  
池正极中的应用

### (57) 摘要

本发明公开了一种阴阳离子共掺杂的镍锰基材料及其制备方法和作为正极材料的应用。该方法氨水溶液中的 $\text{NH}_4^+$ 与镍离子和锰离子络合,形成初步的络合物作为“核”,然后, $\text{NH}_4^+$ 与镍离子和锰离子络合的同时,镍离子和锰离子与溶液中的 $\text{OH}^-$ 形成沉淀,如此继续络合沉淀,让“核”长大,制备得到球形阴离子掺杂的镍锰基氢氧化物前驱体,再将其与钠源、金属化合物混合,煅烧,得到阴阳离子共掺杂的镍锰基钠离子正极材料。本发明首先在前驱体合成阶段通过氢氧化钠溶解的纤维素溶液调节了反应所需的PH,同时纤维素也作为模板剂在前驱体的骨架上形成通道,后续烧结形成多孔结构,有利于钠离子脱嵌和电解液浸润。本发明制备过程简单,提高了钠离子材料的循环性能。



1. 一种阴阳离子共掺杂的镍锰基材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1,分别配置含有氨水和阴离子化合物的混合溶液A、含有镍盐和锰盐的混合溶液B、以及含有模板剂和强碱的混合溶液C;

步骤2,配置氨水溶液,调节至预定pH值后,使其作为反应釜底液D,在加热搅拌以及保护气体的保护下,先按照预定比例加入混合溶液B,然后继续按照预定比例加入混合溶液A和混合溶液B,加入混合溶液A和混合溶液B的同时,通过加入混合溶液C控制pH,同时保持反应温度,得到阴离子掺杂的镍锰基氢氧化物前驱体的浆料,然后陈化、过滤、洗涤、干燥得到阴离子掺杂的镍锰基氢氧化物前驱体;

步骤3,将所述阴离子掺杂的镍锰基氢氧化物前驱体和钠源、金属化合物按照预定比例混合;在空气或氧气气氛中先低温预烧然后高温煅烧,得到阴阳离子共掺杂的镍锰基材料。

2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤1中,所述混合溶液A中,氨水的浓度为0.5~5mol/L,阴离子化合物为 $\text{NH}_4\text{F}$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{NH}_4\text{I}$ 中的一种或者多种,阴离子化合物中阴离子的浓度为0.01~0.05mol/L;

所述混合溶液B中,镍盐和锰盐均为硫酸盐或硝酸盐中的一种或多种,镍盐和锰盐的总浓度为0.5~5mol/L,镍元素和锰元素的摩尔比(0.15~0.5):(0.5~0.85);

所述混合溶液C中,所述模板剂为棉花、甲基纤维素、乙基纤维素中的一种或多种,所述强碱为氢氧化钠,将0.1wt%~2wt%的模板剂溶解到0.5~5mol/L的氢氧化钠溶液中得到所述混合溶液C。

3. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤2中,配置反应釜底液D时,氨水浓度为:0.01~0.2mol/L利用强碱溶液或者混合溶液C调节其pH为11.0~12.0,反应釜底液D的体积占反应釜体积的0.2~0.33。

4. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤2中,先按照预定比例加入混合溶液B时,混合溶液B的流速为3~5L/h,反应釜底液D中氨水的摩尔量与加入混合溶液B中镍锰总摩尔量的比为(5~2):1。

5. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,加入混合溶液A和混合溶液B时,混合溶液A的流速为3~6L/h,混合溶液B的流速为30~50L/h,同时加入混合溶液C控制pH为10.5~12.5,直到溶液的总容积达到反应釜体积的1/2~2/3倍。

6. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,整个步骤2中维持反应温度为50~70℃,整个步骤2在保护气体的保护下进行,陈化时间为5~8h,洗涤时利用蒸馏水洗涤,干燥温度为110~130℃。

7. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤3中,所述钠源中的Na的摩尔量与所述阴离子掺杂的镍锰基氢氧化物前驱体中的镍锰总摩尔量的比为(0.6~1.05):1;所述金属化合物与所述阴离子掺杂的镍锰基氢氧化物前驱体的质量比为(0.5~5):100;

所述钠源为碳酸钠、氢氧化钠、硝酸钠、氯化钠中的一种或多种;所述金属化合物为 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{LaF}_3$ 、 $\text{MoO}_3$ 中的一种或多种化合物;所述低温预烧的温度为450℃~750℃,低温预烧的时间为4h~10h;所述高温煅烧的温度为800℃~960℃;所述高温煅烧的时间为10h~24h。

8. 利用如权利要求1-7中任一项所述方法制备得到的阴阳离子共掺杂的镍锰基材料。

9. 如权利要求8所述的阴阳离子共掺杂的镍锰基材料作为钠离子电池正极材料的应

用。

10. 一种钠离子电池用正极,其特征在于,通过以下方法制备:将如权利要求8所述的阴阳离子共掺杂的镍锰基钠离子材料与粘合剂、导电剂混合均匀后,再加入溶剂,搅拌后得到混合均匀的浆料,再均匀涂布在铝箔集流体上,烘干,切片,得到钠离子电池用正极。

## 阴阳离子共掺杂镍锰基材料和在钠离子电池正极中的应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及材料化学技术领域,特别是涉及一种阴阳离子共掺杂的镍锰基材料及其制备方法和作为正极材料的应用。

### 背景技术

[0002] 钠与锂处于同一主族,他们具有相似的物理化学性质和存储机制,这也使得钠离子电池与锂离子电池具有相似的结构和工作原理,并且钠在地壳中储量丰富,因此钠离子电池被认为是有希望代替锂离子电池的替代品,将比锂离子电池具有更大的市场优势。

[0003] 钠离子正极材料作为钠离子电池至关重要的功能组成部分,对改进钠离子电池的性能起着关键作用。目前主流的钠离子正极材料包括层状过渡金属氧化物、聚阴离子化合物、有机正极材料和普鲁士蓝类似物等。其中层状过渡金属氧化物以其理论容量高、结构简单、易于合成等特点成为最有希望的正极材料之一。而在层状过渡金属氧化物中镍锰基正极材料的研究最为广泛,但是镍锰基正极材料存在容量衰减快、相变多等问题。目前针对这些问题常见的改进方法为掺杂和包覆。

[0004] CN110336010 A公布了一种具有强相互作用的阴阳离子共掺杂纳米级钠离子电池正极材料的制备方法。该方案通过湿法制备了阴离子掺杂的纳米级前驱体,然后再掺杂阳离子得到阴阳离子共掺杂纳米级钠离子电池正极材料。该法制备的钠离子材料虽然综合了阴阳离子的协同效应,但是该法制备的前驱体条件控制严苛,前驱体形貌不好控制,不易于大规模量产。

[0005] CN111697210 A公开了一种钠离子电池多元正极材料及其制备方法。其制备方法是通过溶胶凝胶法制备阳离子掺杂的钠离子正极材料,该法制备的钠离子正极材料简单,但是容量偏低,制备的成本较高,且工艺稳定性较差,不利于工业化生产。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的是针对现有技术中存在的技术缺陷,而提供一种阴阳离子共掺杂的镍锰基材料及其制备方法。

[0007] 本发明的另一个目的是提供所述阴阳离子共掺杂的镍锰基材料作为正极材料的应用。

[0008] 为实现本发明的目的所采用的技术方案是:

一种阴阳离子共掺杂的镍锰基材料的制备方法,包括以下步骤:

步骤1,分别配置含有氨水和阴离子化合物的混合溶液A、含有镍盐和锰盐的混合溶液B、以及含有模板剂和强碱的混合溶液C;

步骤2,配置氨水溶液,调节至预定pH值后,使其作为反应釜底液D,在加热搅拌以及保护气体的保护下,先按照预定比例加入混合溶液B,然后继续按照预定比例加入混合溶液A和混合溶液B,加入混合溶液A和混合溶液B的同时,通过加入混合溶液C控制pH,同时保持反应温度,得到阴离子掺杂的镍锰基氢氧化物前驱体的浆料,然后陈化、过滤、洗涤、干燥

得到阴离子掺杂的镍锰基氢氧化物前驱体；

在本步骤中，配置氨水溶液调节至预定pH值后，作为反应釜底液D，先按照预定比例加入混合溶液B时，氨水溶液中的 $\text{NH}_4^+$ 与混合溶液B中的镍离子和锰离子络合，形成初步的络合物作为“核”，然后，再加入混合溶液A、混合溶液B、溶解有模板剂的强碱溶液时，混合溶液A中的 $\text{NH}_4^+$ 与混合溶液B中的镍离子和锰离子络合的同时，镍离子和锰离子与溶液中的 $\text{OH}^-$ 形成沉淀，如此继续络合沉淀，让“核”长大，形成 $5.0\mu\text{m}\sim 12.0\mu\text{m}$ 阴阳离子共掺杂的球形颗粒。

[0009] 步骤3，将所述阴离子掺杂的镍锰基氢氧化物前驱体和钠源、金属化合物按照预定比例混合；在空气或氧气气氛中先低温预烧然后高温煅烧，得到阴阳离子共掺杂的镍锰基材料。

[0010] 在上述技术方案中，所述步骤1中，所述混合溶液A中，氨水的浓度为 $0.5\sim 5\text{mol/L}$ ，阴离子化合物为 $\text{NH}_4\text{F}$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{NH}_4\text{I}$ 中的一种或者多种，阴离子化合物中阴离子的浓度为 $0.01\sim 0.05\text{mol/L}$ ；

所述混合溶液B中，镍盐和锰盐均为硫酸盐或硝酸盐中的一种或多种，镍盐和锰盐的总浓度为 $0.5\sim 5\text{mol/L}$ ，镍元素和锰元素的摩尔比 $(0.15\sim 0.5) : (0.5\sim 0.85)$ ；

所述混合溶液C中，所述模板剂为棉花、甲基纤维素、乙基纤维素中的一种或多种，所述强碱为氢氧化钠，将 $0.1\text{wt}\%\sim 2\text{wt}\%$ 的模板剂溶解到 $0.5\sim 5\text{mol/L}$ 的氢氧化钠溶液中得到所述混合溶液C。

[0011] 在上述技术方案中，所述步骤2中，配置反应釜底液D时，氨水浓度为： $0.01\sim 0.2\text{mol/L}$ 利用强碱溶液或者混合溶液C调节其pH为 $11.0\sim 12.0$ ，反应釜底液D的体积占反应釜体积的 $0.2\sim 0.33$ 。

[0012] 在上述技术方案中，所述步骤2中，先按照预定比例加入混合溶液B时，混合溶液B的流速为 $3\sim 5\text{L/h}$ ，反应釜底液D中氨水的摩尔量与加入混合溶液B中镍锰总摩尔量的比为 $(5\sim 2) : 1$ ；

加入混合溶液A和混合溶液B时，混合溶液A的流速为 $3\sim 6\text{L/h}$ ，混合溶液B的流速为 $30\sim 50\text{L/h}$ ，同时加入混合溶液C控制pH为 $10.5\sim 12.5$ ，直到溶液的总积达到反应釜体积的 $1/2\sim 2/3$ 倍。

[0013] 整个步骤2中维持反应温度为 $50\sim 70^\circ\text{C}$ ，整个步骤2在保护气体的保护下进行，陈化时间为 $5\sim 8\text{h}$ ，洗涤时利用蒸馏水洗涤，干燥温度为 $110\sim 130^\circ\text{C}$ 。

[0014] 在上述技术方案中，所述步骤3中，所述钠源中的Na的摩尔量与所述阴离子掺杂的镍锰基氢氧化物前驱体中的镍锰总摩尔量的比为 $(0.6\sim 1.05) : 1$ ；所述金属化合物与所述阴离子掺杂的镍锰基氢氧化物前驱体的质量比为 $(0.5\sim 5) : 100$ ；

在上述技术方案中，所述步骤3中，所述钠源为碳酸钠、氢氧化钠、硝酸钠、氯化钠中的一种或多种；所述金属化合物为 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{LaF}_3$ 、 $\text{MoO}_3$ 中的一种或多种化合物；

在上述技术方案中，所述步骤3中，所述低温预烧的温度为 $450^\circ\text{C}\sim 750^\circ\text{C}$ ，低温预烧的时间为 $4\text{h}\sim 10\text{h}$ ；所述高温煅烧的温度为 $800^\circ\text{C}\sim 960^\circ\text{C}$ ；所述高温煅烧的时间为 $10\text{h}\sim 24\text{h}$ 。

[0015] 本发明的另一方面，利用所述方法制备得到的阴阳离子共掺杂的镍锰基材料。

[0016] 本发明的另一方面，所述阴阳离子共掺杂的镍锰基材料作为钠离子电池正极材料

的应用。

[0017] 本发明的另一方面,一种钠离子电池用正极,通过以下方法制备:将所述的阴阳离子共掺杂的镍锰基钠离子材料与粘合剂、导电剂混合均匀后,再加入溶剂,搅拌后得到混合均匀的浆料,再均匀涂布在铝箔集流体上,烘干,切片,得到钠离子电池用正极。

[0018] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

1. 本发明通过络合共沉淀法制备镍锰基氢氧化物前驱体,在络合共沉淀中加入阴离子的溶液,然后通过强碱溶液来调控反应的pH,同时强碱溶液中的纤维素又可以作为模板剂,在前驱体的骨架上形成通道,然后通过后续的烧结形成多孔结构,有利于钠离子脱嵌和电解液浸润。

[0019] 2. 本发明中阴阳离子共同掺杂,可以兼带阴阳离子掺杂带来的协同效应,减少放电过程中的相变,提高材料的放电容量,提高材料的循环稳定性。

[0020] 3. 该工艺方法简单可靠,成本低廉,且工艺与锂离子电池正极材料的工艺接近,适合工业化生产。

## 附图说明

[0021] 图1为本发明实施例1制得的阴阳离子共掺杂的镍锰基钠离子材料的SEM图。

[0022] 图2为本发明实施例1制得的阴阳离子共掺杂的镍锰基钠离子材料的首次充放电曲线。

## 具体实施方式

[0023] 以下结合具体实施例对本发明作进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0024] 实施例1

一种阴阳离子共掺杂的镍锰基材料的制备方法,包括以下步骤:

步骤1,配置含有氨水和 $\text{NH}_4\text{F}$ 的混合溶液A,其中氨水浓度为 $1\text{mol/L}$ , $\text{NH}_4\text{F}$ 浓度为 $0.02\text{mol/L}$ ;

配置含有镍盐(硫酸镍)和锰盐(硫酸锰)的混合溶液B,其中硫酸镍和硫酸锰的摩尔比为 $0.25:0.75$ ,且硫酸镍和硫酸锰的总浓度为 $4\text{mol/L}$ ;

配置含有模板剂和强碱的混合溶液C:模板剂选用甲基纤维素,强碱选用氢氧化钠,将 $0.5\text{wt}\%$ 的甲基纤维素溶解到浓度为 $2\text{mol/L}$ 的氢氧化钠溶液中,得到混合溶液C。

[0025] 步骤2,配置浓度为 $0.1\text{mol/L}$ 的氨水,利用混合溶液C调解至pH值为 $11.8$ 后,得到的反应釜底液D,反应釜底液的体积为反应釜的 $1/4$ (反应釜的体积为 $600\text{L}$ );在加热搅拌以及氮气的保护下,先以 $5\text{L/h}$ 的速度加入混合溶液B,反应釜底液D中的氨水的摩尔量和所加入混合溶液B中的镍锰总摩尔量的比为 $5:1$ ;然后分别以 $4\text{L/h}$ 的速度、 $30\text{L/h}$ 的速度同时加入混合溶液A、混合溶液B,在加入混合溶液A、混合溶液B的过程中同时加入混合溶液C控制pH在 $12.0$ ,直到达到反应釜体积的 $2/3$ 停止,加料过程中保持反应温度为 $55^\circ\text{C}$ ,且在氮气保护气氛中反应,反应完成后,陈化 $6\text{h}$ ,过滤,蒸馏水洗涤 $3$ 次, $120^\circ\text{C}$ 干燥得到阴离子掺杂的镍锰基氢氧化物前驱体;

步骤3,称取 $200\text{g}$ 的阴离子掺杂的镍锰基氢氧化物前驱体,然后按 $\text{Na}/\text{M}$ 的摩尔比为

0.70:1称取碳酸钠,其中,M为含前驱体中金属元素的摩尔数,再加入1.2wt%的 $\text{TiO}_2$ ,然后将其混合均匀,放入通干燥空气的气氛炉中,先600℃烧结6h,然后900℃烧结15h,烧结完成后冷却到室温,得到阴阳离子共掺杂的镍锰基钠离子材料。

[0026] 将实施例1所制得阴阳离子共掺杂的镍锰基钠离子材料进行SEM表征(如图1),从电镜可以看出:阴阳离子共掺杂的镍锰基钠离子材料为球形形貌。

[0027] 以钠片为负极,将实施例1制备的阴阳离子共掺杂的镍锰基钠离子材料与PVDF(粘结剂)、乙炔黑(导电剂)以质量比8:1:1混匀,然后加入N-甲基吡咯烷酮溶剂混匀,得到浆料,随后将其均匀涂布在铝箔集流体上,然后烘干,切片,作为正极,在充满氩气的手套箱中制作扣式电池。从图2可以看出:阴阳离子共掺杂的镍锰基钠离子材料作为正极材料的放电曲线相变较少,说明阴阳离子掺杂有助于减少相变。

[0028] 实施例2

与实施例1相比,只改变了混合溶液C中甲基纤维素的重量为2wt%,其他条件维持不变。

[0029] 实施例3

与实施例1相比,只改变了混合溶液C中甲基纤维素的重量为0.1wt%,其他条件维持不变。

[0030] 对比例1

本对比例与实施例1相比,不加入氨水,也不会形成 $\text{NH}_4^+$ 和镍离子、锰离子的络合物,无法形成球形的微观形态。

[0031] 一种阴阳离子共掺杂的镍锰状钠离子材料,通过以下步骤制备:

步骤1,配置浓度为0.02mol/L的 $\text{NH}_4\text{F}$ 溶液。

[0032] 配置含有镍盐和锰盐的混合溶液B,其中镍盐和锰盐的硫酸盐摩尔比为0.25:0.75,且镍盐和锰盐的总浓度为4mol/L;

配置含有模板剂和强碱的混合溶液C:模板剂选用甲基纤维素,强碱选用氢氧化钠,将0.5wt%的甲基纤维素溶解到浓度为2mol/L的氢氧化钠溶液中,得到混合溶液C;

步骤2,以0.02mol/L的 $\text{NH}_4\text{F}$ 溶液作为釜底液( $\text{NH}_4\text{F}$ 溶液的体积为反应釜体积的1/4),在加热搅拌以及氮气的保护下,以30L/h、4L/h速度将混合溶液B以及混合溶液C加入到釜底液,保持反应温度为55℃,直到加满反应釜体积的2/3停止,然后进行过滤,采用蒸馏水洗涤3次,120℃干燥得到阴离子掺杂的镍锰基氢氧化物前驱体;

步骤3,称取200g的阴离子掺杂的镍锰基氢氧化物前驱体,然后按Na/M的摩尔比为0.70:1称取碳酸钠,其中,M为含前驱体中金属元素的摩尔数,再加入1.2wt%的 $\text{TiO}_2$ ,然后将其混合均匀,放入通干燥空气的气氛炉中,先600℃烧结6h,然后900℃烧结15h,烧结完成后冷却到室温,得到阴阳离子共掺杂的镍锰状钠离子材料。

[0033] 对比例2

相比较于实施例1,步骤1中制备混合溶液A时不添加 $\text{NH}_4\text{F}$ ,步骤3中不添加 $\text{TiO}_2$ ,其他条件维持不变。

[0034] 对比例3

相比较于实施例1,步骤3中不添加 $\text{TiO}_2$ ,其他条件维持不变。

[0035] 对比例4

相比较于实施例1,步骤1中制备混合溶液A时不添加 $\text{NH}_4\text{F}$ ,其他条件维持不变。

[0036] 对比例5

相比较于实施例1,步骤1中制备混合溶液C时不添加模板剂,其他条件维持不变。

[0037] 实施例4

以钠片为负极,分别以实施例1~实施例3制备的阴阳离子共掺杂的镍锰基钠离子材料和对比例1~对比例5制备的材料为正极,在充满氩气的手套箱中制作扣式电池。

[0038] 电池制作方法为:采用钠片为负极,实施例1~实施例3制备的阴阳离子共掺杂的镍锰基钠离子材料和对比例1~对比例5制备的材料,分别与PVDF(粘结剂)、乙炔黑(导电剂)以质量比8:1:1混匀,然后加入N-甲基吡咯烷酮溶剂混匀,得到浆料,随后将其均匀涂布在铝箔集流体上,然后烘干,切片,作为正极,组装电池,分别进行电性能测试。

[0039] 测试结果如表1所示。

[0040] 其中,在0.5C测试放电容量和循环性能,放电容量测试条件为:常温 $25^\circ\text{C}$ ,电压范围是2.0~4.2V。循环性能测试条件为:电压范围是2.0~4.2V, $25^\circ\text{C}$ 下0.5C循环50周。

[0041] 表1 放电容量及循环性能测试数据

样品	0.5C 放电比容量 mAh	循环 50 周 电池容量 保持率/%
实施例 1	127.4	99.1
实施例 2	127.5	98.9
实施例 3	127.9	98.7
对比例 1	120.1	90.5
对比例 2	126.1	94.4
对比例 3	124.5	96.5
对比例 4	125.1	96.7
对比例 5	125.5	95.5

从表1中的数据可以看出,与对比例1相比,可以看出实施例1~3的容量和循环均高于对比例1,这主要是由于实施例1~3是先采用氨水、强碱溶液与少量的镍锰络合形成“核”,然后再继续添加氨水、镍锰硫酸盐继续络合,同时添加溶有纤维素的强碱控制PH,形成了球形形貌的前驱体,前驱体形貌规整,有利于后续烧结后的性能;而对比例1形成的前驱体直接采用氢氧化钠沉淀镍锰,沉淀速度过快,会导致材料的形貌杂乱,从而影响材料的性能。



[0042] 与对比例2、对比例3、对比例4相比,实施例1~实施例3的放电容量和循环性能都更好,这是由于阴阳离子共掺杂起到了协同作用,提高了材料的放电容量和循环性能。

[0043] 与对比例5相比可以看出:实施例1~实施例3的容量和循环更好,这主要是由于加氢氧化钠溶解的纤维素溶液中的纤维素在前驱体的骨架上形成通道,再通过后续的烧结形成多孔结构,有利于钠离子脱嵌和电解液浸润,从而提高了材料的容量和循环性能。

[0044] 因此,通过络合共沉淀法制备镍锰基氢氧化物前驱体,在络合共沉淀中加入阴离子的溶液,然后通过强碱溶液来调控反应的pH,同时强碱溶液中的纤维素又可以作为模板剂,在前驱体的骨架上形成通道,然后通过后续的烧结形成多孔结构,有利于钠离子脱嵌和电解液浸润。另外阴阳离子共掺杂镍锰基钠离子材料可以进一步提高材料的放电容量,同时可以改进材料的循环性能,使材料的电化学性能得到提高。另外,由于该工艺与锂离子材料工艺接近,且操作简单,价格低廉,适合工业生产。

[0045] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出的是,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

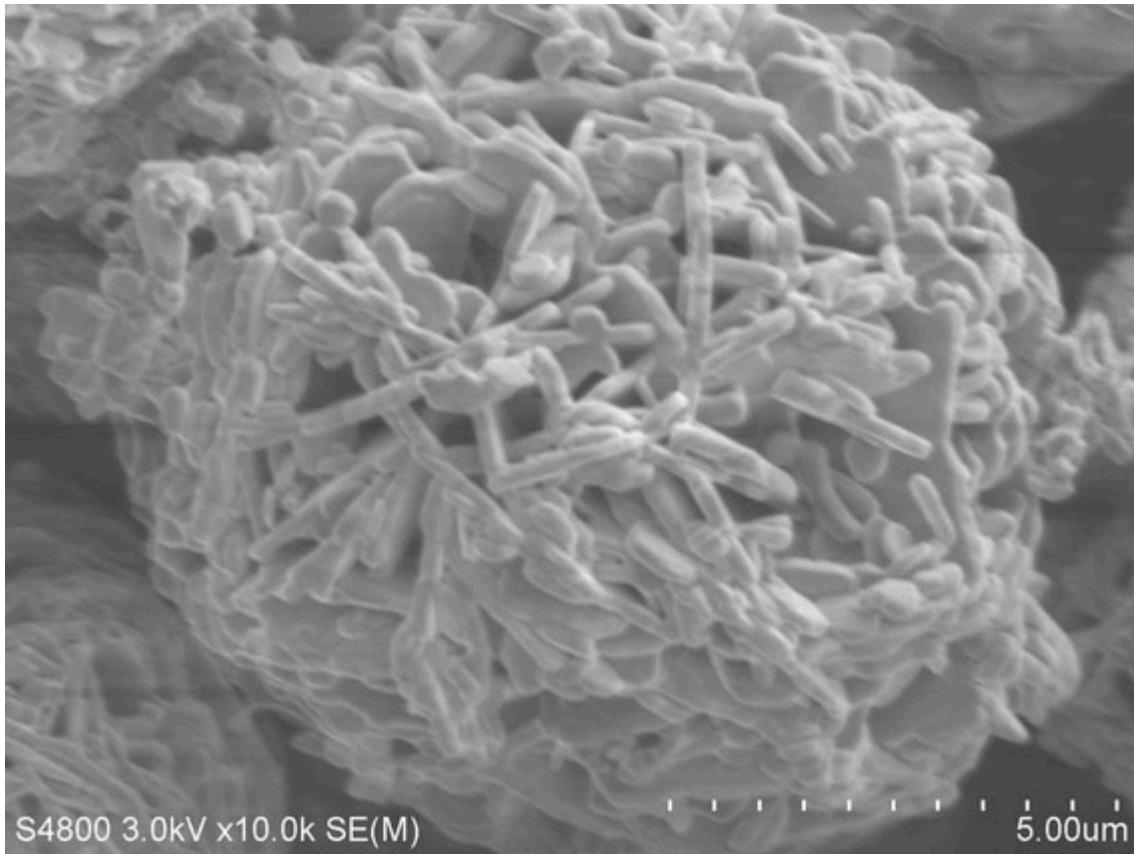


图1

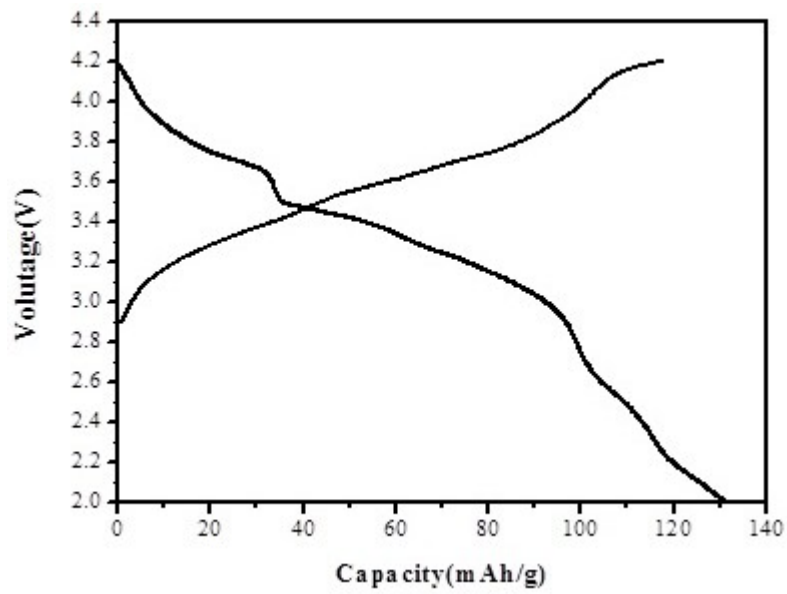


图2