



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115064689 A

(43) 申请公布日 2022.09.16

(21) 申请号 202210942304.4

(22) 申请日 2022.08.08

(71) 申请人 东南大学

地址 211102 江苏省南京市江宁区东南大学路2号

(72) 发明人 欧阳健为 陈可瑄 朱星宇
王潞扬 徐峰

(74) 专利代理机构 南京瑞弘专利商标事务所
(普通合伙) 32249

专利代理师 冯慧

(51) Int. Cl.

H01M 4/48 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/054 (2010.01)

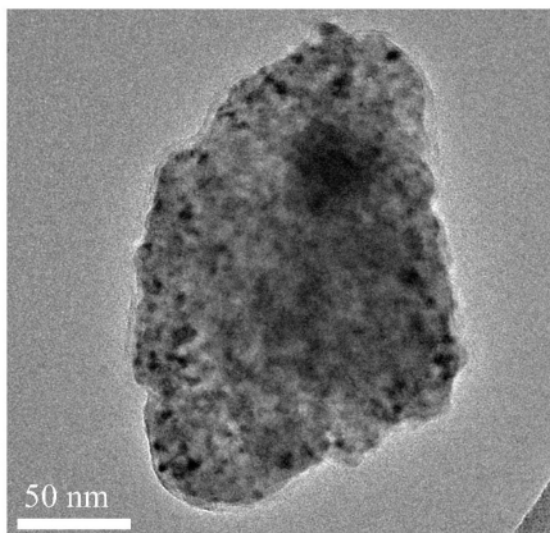
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

盐岩相六元高熵氧化物离子电池电极材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种盐岩相六元高熵氧化物离子电池电极材料及其制备方法,所述六元高熵氧化物化学式为 $(\text{Fe}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{Mg}_d\text{Ni}_e\text{Zn}_f)_g\text{O}_h$,其晶体结构为单一的盐岩相立方结构,空间点群为 $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$,阳离子晶格位点由六种金属离子以相同几率随机占据且均匀分布。将对应的六种氧化物粉末原料按照设定的摩尔量进行称量,并在手套箱中惰性气氛保护下将其倒入球磨罐,装入密封球后盖上密封盖,然后按照设定的球磨参数进行高能机械球磨使之发生合成反应,即可获得本发明的电极材料。本发明的材料具有较高的比容量和超长寿命的循环稳定性,且制备方法工艺简单,可在常温下制备出结构稳定的单相高熵氧化物材料,适用于实际工业生产。



1. 一种盐岩相六元高熵氧化物离子电池电极材料,其特征在于:所述的六元高熵氧化物的化学式为 $(\text{Fe}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{Mg}_d\text{Ni}_e\text{Zn}_f)_g\text{O}_h$,其中 $a=0.1\sim 0.3$, $b=0.1\sim 0.3$, $c=0.1\sim 0.3$, $d=0.1\sim 0.3$, $e=0.1\sim 0.3$, $f=0.1\sim 0.3$, $g=2.8\sim 3$, $h=3.6\sim 4$;晶体结构为单一的盐岩相立方结构,空间点群为 $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$,阳离子晶格位点由六种金属离子以相同几率随机占据且均匀分布。

2. 权利要求1所述的一种盐岩相六元高熵氧化物离子电池电极材料的制备方法,其特征在于,具体制备工艺步骤为:

(1) 将 FeO 、 CoO 、 MnO 、 MgO 、 NiO 、 ZnO 六种氧化物粉末原料按照设定的摩尔量进行称量;

(2) 在手套箱中非反应气氛保护下将六种氧化物倒入球磨罐,装入球磨球后盖上密封盖;

(3) 然后按照设定的球磨参数进行高能机械球磨使之发生合成反应,即获得具有单一盐岩相结构的 $(\text{Fe}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{Mg}_d\text{Ni}_e\text{Zn}_f)_g\text{O}_h$ 高熵氧化物材料。

3. 根据权利要求2所述的一种盐岩相六元高熵氧化物离子电池电极材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中原料摩尔百分比(mol%): FeO 为10%~30%, CoO 为10%~30%, MnO 为10%~30%, MgO 为10%~30%, NiO 为10%~30%, ZnO 为10%~30%。

4. 根据权利要求2所述的一种盐岩相六元高熵氧化物离子电池电极材料的制备方法,其特征在于,步骤(2)中非反应气氛为氩气或者氮气。

5. 根据权利要求2所述的一种盐岩相六元高熵氧化物离子电池电极材料的制备方法,其特征在于,步骤(2)中球磨罐和球磨球材质均为碳化钨或碳化钛硬质合金,球磨罐容量为50~500mL,球磨球的直径为5~50mm。

6. 根据权利要求2所述的一种盐岩相六元高熵氧化物离子电池电极材料的制备方法,其特征在于,步骤(3)中球磨参数为:球磨球和原料的质量比25~15:1,球磨转速600~650rpm,球磨时间65~72h。

7. 根据权利要求2所述的一种盐岩相六元高熵氧化物离子电池电极材料的制备方法,其特征在于,步骤(3)中高能机械球磨采用立式球磨机或卧式球磨机。

8. 权利要求1所述的一种盐岩相六元高熵氧化物离子电池电极材料在制备锂离子电池、钠离子电池、钾离子电池、锌离子电池中任一种二次电池的电极材料中的应用。

盐岩相六元高熵氧化物锂离子电池电极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种岩盐相六元高熵氧化物锂离子电池电极材料及其制备方法,该方法具体涉及高能机械球磨方法,可规模化制备高质量的单相高熵氧化物粉体材料,属于新储能材料领域范畴。

背景技术

[0002] 在当今信息电子化社会,无处不在的可移动电子设备对为其提供能源的锂离子电池提出越来越高的要求,尤其对高容量和高循环稳定性的不懈追求已经成为锂离子电池研究领域的热点课题。其中,过渡金属氧化物电极材料因其具有较高的比容量而受到广泛关注,然而随着充放电循环,氧化物电极的容量快速衰减失效。为此,美国杜克大学和北卡罗来州立大学等人率先联合报道了一种五元高熵氧化物材料($\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}$)O【Nature Communications,2015,6,8485】,是将五种金属氧化物以等摩尔的配比,在高温条件下合成为稳定的盐岩相结构。然而,在高温条件下得到单相结构,必须经历快速淬火等热处理方式,从而在常温下才能保持单相结构,不发生分相。该制备手段对温度和工艺条件要求苛刻,且产物在室温下长时间保存时,有分解成多相的风险,不适用于实际的规模化生产和储存。此外,根据高熵的概念,金属元素种类越多,结构越稳定,用作电池电极材料时循环稳定性就越好。然而,并不是所有的金属元素随意地放到一起都能形成稳定的单相高熵氧化物,需要经过反复的大量的实验筛选工作。因此,亟须一种常温下就能合成出五元金属以上的高熵氧化物材料的制备方法。

发明内容

[0003] 发明目的:提供一种六元岩盐相高熵氧化物锂离子电池电极材料及其制备方法。该方法在常温下即能制备出稳定的单相高熵氧化物材料,且工艺简单、能耗低、成本低廉,可以实现优异的电化学储锂性能,还可用于其他二次电池的电极材料。

[0004] 技术方案:一种盐岩相六元高熵氧化物锂离子电池电极材料,所述的六元高熵氧化物的化学式为 $(\text{Fe}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{Mg}_d\text{Ni}_e\text{Zn}_f)_g\text{O}_h$,其中 $a=0.1\sim 0.3$, $b=0.1\sim 0.3$, $c=0.1\sim 0.3$, $d=0.1\sim 0.3$, $e=0.1\sim 0.3$, $f=0.1\sim 0.3$, $g=2.8\sim 3$, $h=3.6\sim 4$;晶体结构为单一的盐岩相立方结构,空间点群为 $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$,阳离子晶格位点由六种金属离子以相同几率随机占据且均匀分布。

[0005] 一种盐岩相六元高熵氧化物锂离子电池电极材料的制备方法,具体制备工艺步骤为:

[0006] (1) 将 FeO 、 CoO 、 MnO 、 MgO 、 NiO 、 ZnO 六种氧化物粉末原料按照设定的摩尔量进行称量;

[0007] (2) 在手套箱中非反应气氛保护下将六种氧化物倒入球磨罐,装入球磨球后盖上密封盖;

[0008] (3) 然后按照设定的球磨参数进行高能机械球磨使之发生合成反应,即获得具有

单一盐岩相结构的 $(\text{Fe}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{Mg}_d\text{Ni}_e\text{Zn}_f)_g\text{O}_h$ 高熵氧化物材料。

[0009] 所述步骤(1)中原料摩尔百分比(mol%):FeO为10%~30%,CoO为10%~30%,MnO为10%~30%,MgO为10%~30%,NiO为10%~30%,ZnO为10%~30%。

[0010] 步骤(2)中非反应气氛为氩气或者氮气。

[0011] 步骤(2)中球磨罐和球磨球材质均为碳化钨或碳化钛硬质合金,球磨罐容量为50~500mL,球磨球的直径为5~50mm。

[0012] 步骤(3)中球磨参数为:球磨球和原料的质量比25~15:1,球磨转速600~650rpm,球磨时间65~72h。

[0013] 步骤(3)中高能机械球磨采用立式球磨机或卧式球磨机。

[0014] 所述的一种盐岩相六元高熵氧化物锂离子电池电极材料在制备锂离子电池、钠离子电池、钾离子电池、锌离子电池中任一种二次电池的电极材料中的应用。

[0015] 有益效果:(1)本发明提供一种岩盐相六元高熵氧化物锂离子电池电极材料及其制备方法,打破了现有文献报道中只能在1150K高温以上才能合成单相高熵氧化物电极材料的禁锢,室温下实现了该材料体系的组分可控的高质量制备,具有方法简单、操作简单等优点,适用于工业化生产应用。(2)目前没有任何文献和专利报道过该六元金属组分配方的盐岩相高熵氧化物粉体材料,用做锂离子电池电极材料可以实现更优的储能性能。本发明所制备的六元高熵氧化物材料用做锂离子电池电极,具有较高的比容量和超长寿命的循环稳定性。

附图说明

[0016] 图1为本发明方法制备的岩盐相六元高熵氧化物锂离子电池电极材料的透射电镜照片。其中标尺为50nm。

[0017] 图2为本发明方法制备的岩盐相六元高熵氧化物锂离子电池电极材料的选区电子衍射图谱。其中电子衍射图谱标尺为 $2\pi/\text{nm}$ 。

[0018] 图3为本发明方法制备的岩盐相六元高熵氧化物锂离子电池电极材料的粉末X射线衍射(XRD)图谱。横坐标为衍射角(2θ),单位为度($^\circ$),纵坐标为衍射强度,单位为无量纲(counts)。

[0019] 图4为本发明方法制备的岩盐相六元高熵氧化物锂离子电池电极材料的电化学充放电性能曲线,电流为 0.1Ag^{-1} 。其中横坐标为电池容量,单位为毫安克/时(mAgh^{-1}),纵坐标为充放电的电压,单位为伏特(V)。

具体实施方式

[0020] 为了更好地理解发明,下面结合实例和附图对本发明做进一步的说明。

[0021] 一种盐岩相六元高熵氧化物锂离子电池电极材料,所述的六元高熵氧化物的化学式为 $(\text{Fe}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{Mg}_d\text{Ni}_e\text{Zn}_f)_g\text{O}_h$,其晶体结构为单一的盐岩相立方结构,空间点群为 $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$,阳离子晶格位点由六种金属离子以相同几率随机占据且均匀分布。

[0022] 所述的一种盐岩相六元高熵氧化物锂离子电池电极材料的制备方法,具体制备工艺步骤为:

[0023] (1)将FeO、CoO、MnO、MgO、NiO、ZnO六种氧化物粉末原料按照设定的摩尔量进行称

量；

[0024] (2) 在手套箱中惰性气氛保护下将六种氧化物倒入特定容量的球磨罐，装入不同直径的球磨球后盖上密封盖；

[0025] (3) 然后按照设定的球磨参数进行高能机械球磨使之发生合成反应，即可获得具有单一盐岩相结构的 $(\text{Fe}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{Mg}_d\text{Ni}_e\text{Zn}_f)_g\text{O}_h$ 新型高熵氧化物材料。

[0026] 所述的原料摩尔百分比 (mol%) : FeO 为 10%~30% , CoO 为 10%~30% , MnO 为 10%~30% , MgO 为 10%~30% , NiO 为 10%~30% , ZnO 为 10%~30% 。

[0027] 所述的惰性气体为氩气或者氦气，球磨罐和球磨球材质均为碳化钨或碳化钛硬质合金，球磨罐容量为 50~500mL，球磨球的直径为 5~50mm。

[0028] 所述的球磨参数为：球磨球和原料的质量比 25:1~15:1，球磨转速 600~650r/pm，球磨时间 65~72h。

[0029] 所述的高能机械球磨采用立式球磨机或卧式球磨机均可。

[0030] 所述的单一盐岩相结构的 $(\text{Fe}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{Mg}_d\text{Ni}_e\text{Zn}_f)_g\text{O}_h$ 新型高熵氧化物材料，不仅可以用作锂离子电池电极材料，还可用做钠离子电池、钾离子电池、锌离子电池等具有类似工作原理的其他二次电池的电极材料。

[0031] 实施例1

[0032] (1) 将 FeO、CoO、MnO、MgO、NiO、ZnO 六种氧化物粉末原料按照 0.1mol (16.7mol%)、0.12mol (20mol%)、0.08mol (13.3mol%)、0.1mol (16.7mol%)、0.12mol (20mol%)、0.08mol (13.3mol%) 的摩尔量进行称量；

[0033] (2) 在手套箱中氩气气氛保护下将六种氧化物倒入容量为 50mL 的碳化钨球磨罐，装入直径为 5mm 的碳化钨球磨球后盖上密封盖；

[0034] (3) 然后按照 15:1 的球料质量比、600r/pm 的转速，采用立式行星球磨机进行 65h 高能机械球磨使之发生合成反应，即可获得具有单一盐岩相结构的 $(\text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.08}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{0.12}\text{Zn}_{0.08})_5\text{O}_3$ 新型高熵氧化物材料。

[0035] 实施例2

[0036] (1) 将 FeO、CoO、MnO、MgO、NiO、ZnO 六种氧化物粉末原料按照 0.2mol (16.7mol%)、0.2mol (16.7mol%)、0.2mol (16.7mol%)、0.2mol (16.7mol%)、0.2mol (16.7mol%)、0.2mol (16.7mol%) 的摩尔量进行称量；

[0037] (2) 在手套箱中氦气气氛保护下将六种氧化物倒入容量为 100mL 的碳化钨球磨罐，装入直径为 10mm 的碳化钨球磨球后盖上密封盖；

[0038] (3) 然后按照 20:1 的球料质量比、620r/pm 的转速，采用立式行星球磨机进行 70h 高能机械球磨使之发生合成反应，即可获得具有单一盐岩相结构的 $(\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})_5\text{O}_6$ 新型高熵氧化物材料。

[0039] 图1为本实施例制备的岩盐相六元高熵氧化物锂离子电池电极材料的透射电镜照片。从图中可以看到，所制备的 $(\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})_5\text{O}_6$ 高熵氧化物电极材料是纳米尺度的粉末材料。

[0040] 图2为本实施例制备的岩盐相六元高熵氧化物锂离子电池电极材料的选区电子衍射图谱。从图中可以看到，电子衍射环分别对应盐岩相立方结构的 (111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)、(331)、(422) 的 8 个晶面，证明所制备的六元高熵氧化物是单一的盐岩

相晶体结构。

[0041] 图3为本实施例制备的岩盐相六元高熵氧化物锂离子电池电极材料的粉末X射线衍射(XRD)图谱。从图中可以看到,衍射峰分别对应盐岩相立方结构的(111)、(200)、(220)、(311)、(222)的5个晶面,也证明所制备的六元高熵氧化物是单一的盐岩相晶体结构。

[0042] 图4为本实施例制备的岩盐相六元高熵氧化物锂离子电池电极材料的电化学充放电性能曲线,横坐标为电池容量,纵坐标为充放电的电压。从图中可以看到,所制备的 $(\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})_5\text{O}_6$ 高熵氧化物电极材料在充放电150圈之后仍然保持 600mAh^{-1} 表现出高容量的储锂性能。

[0043] 实施例3

[0044] (1) 将 FeO 、 CoO 、 MnO 、 MgO 、 NiO 、 ZnO 六种氧化物粉末原料按照 0.3mol ($12.5\text{mol}\%$)、 0.35mol ($14.6\text{mol}\%$)、 0.4mol ($16.7\text{mol}\%$)、 0.4mol ($16.7\text{mol}\%$)、 0.45mol ($18.75\text{mol}\%$)、 0.5mol ($20.8\text{mol}\%$)的摩尔量进行称量;

[0045] (2) 在手套箱中氩气气氛保护下将六种氧化物倒入容量为 500mL 的碳化钛球磨罐,装入直径为 50mm 的碳化钛球磨球后盖上密封盖;

[0046] (3) 然后按照 $25:1$ 的球料质量比、 $650\text{r}/\text{pm}$ 的转速,采用立式行星球磨机进行 72h 高能机械球磨使之发生合成反应,即可获得具有单一盐岩相结构的 $(\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.4}\text{Mg}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.5})_5\text{O}_{12}$ 新型高熵氧化物材料。

[0047] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出: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。

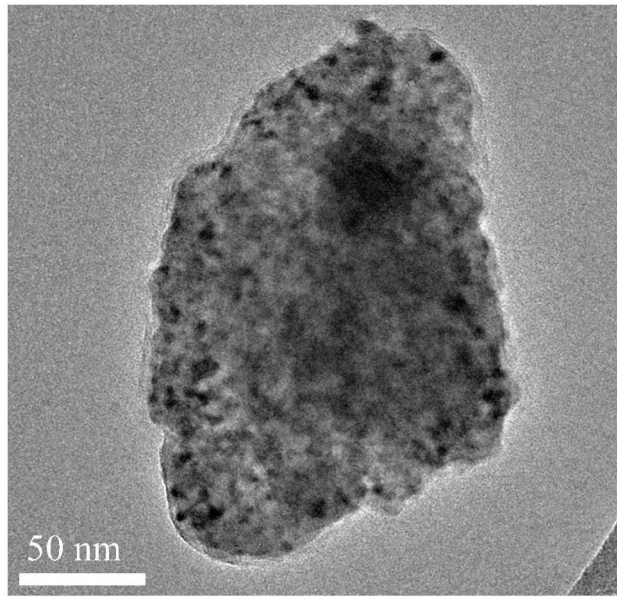


图1

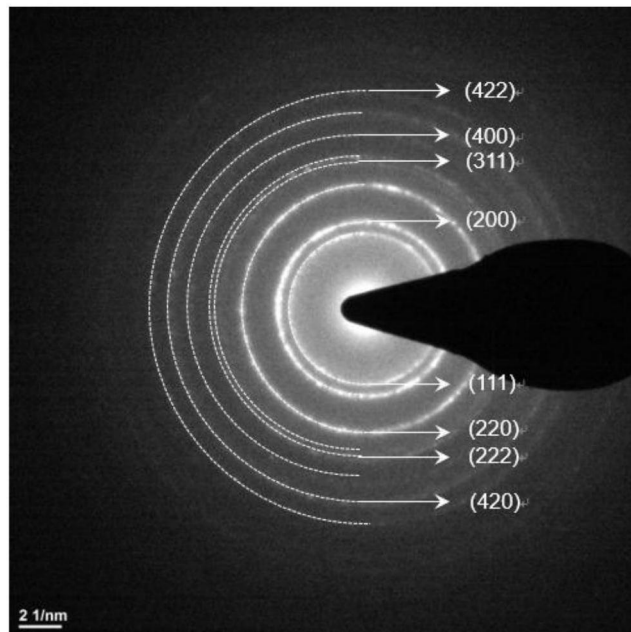


图2

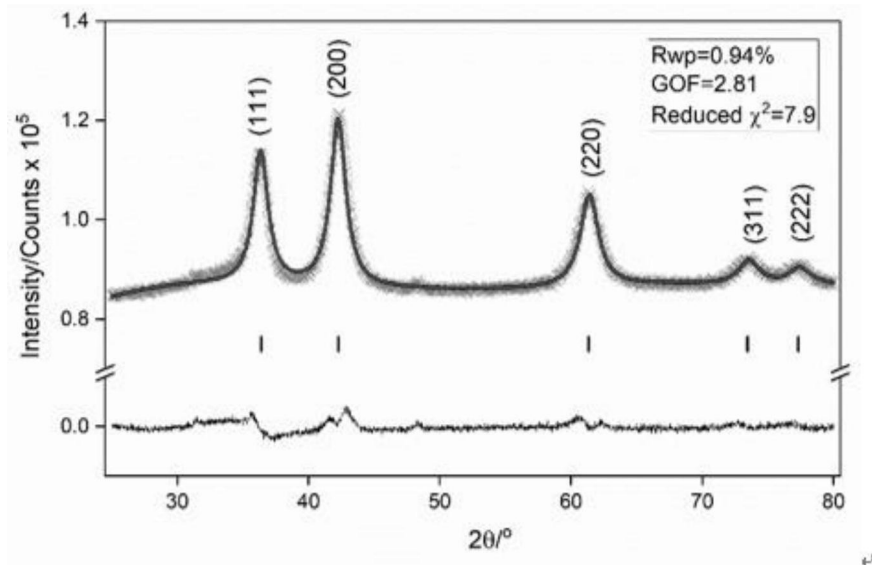


图3

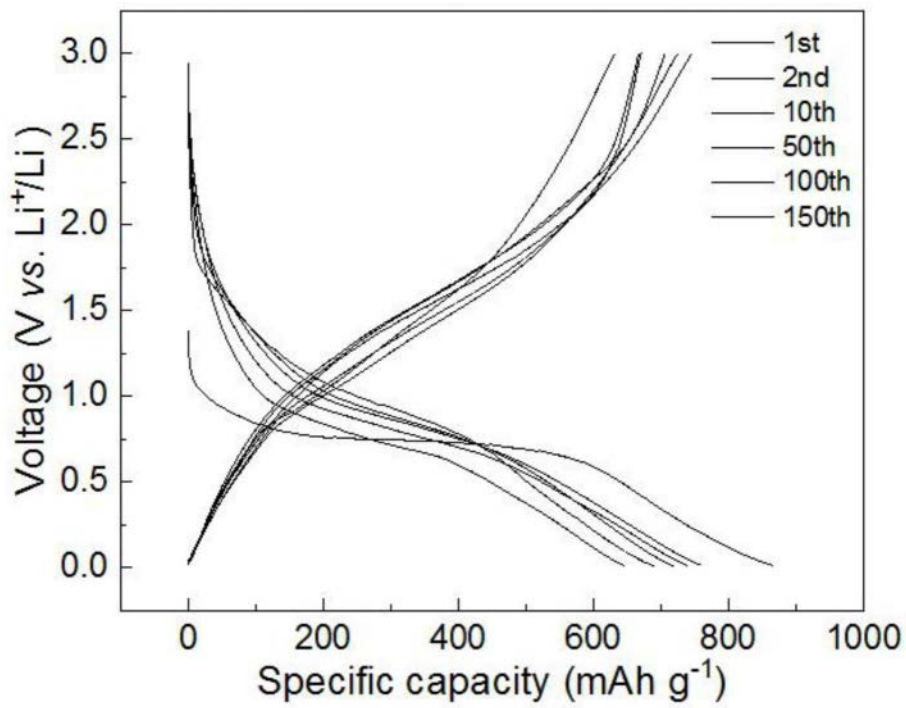


图4