



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 106920946 B

(45) 授权公告日 2020.11.06

(21) 申请号 201710246400.4

H01M 10/054 (2010.01)

(22) 申请日 2017.04.15

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 105576200 A, 2016.05.11

申请公布号 CN 106920946 A

CN 103606660 A, 2014.02.26

CN 105336924 A, 2016.02.17

(43) 申请公布日 2017.07.04

(73) 专利权人 三峡大学

Tao Jiang等. "Sol-gel preparation and electrochemical properties of Na₃V₂(PO₄)₂F₃/C composite cathode material for lithium ion batteries".《Journal of Alloys and Compounds》.2008,第478卷

地址 443002 湖北省宜昌市大学路8号

(72) 发明人 张露露 马迪 杨学林 周英贤

(74) 专利代理机构 宜昌市三峡专利事务所

审查员 王雪坤

42103

代理人 蒋悦

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

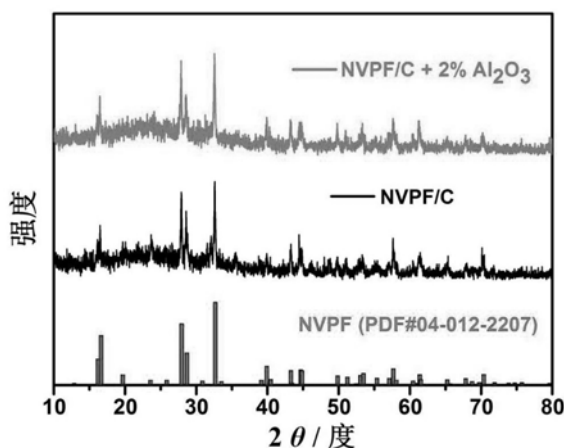
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种氧化铝和碳复合包覆氟磷酸钒钠正极材料的制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种氧化铝和碳复合包覆氟磷酸钒钠正极材料及制备方法,将草酸H₂C₂O₄、氟化钠NaF、钒源和磷源溶于去离子水后在60℃下搅拌,形成凝胶,干燥后所得粉末于管式炉中预烧,得到前驱体;在前驱体中加入碳源,球磨,烘干后在管式炉中氮气气氛下煅烧,过筛后得到碳包覆氟磷酸钒钠正极材料;将碳包覆氟磷酸钒钠在去离子水中超声分散均匀后,加入九水硝酸铝Al(NO₃)₃·9H₂O超声20分钟后再搅拌30分钟,然后加入氨水NH₃·H₂O,在60℃下继续搅拌1.5小时后抽滤,并用去离子水洗涤多次后干燥,最后在管式炉中进行终烧,冷却后过筛,得到氧化铝和碳复合包覆氟磷酸钒钠正极材料。



1. 一种氧化铝和碳复合包覆氟磷酸钒钠正极材料的制备方法,其特征在于,具体步骤如下:

将11.3459 g草酸、2.5193 g氟化钠、4.6010 g五氧化二钒和3.6376 g磷酸二氢铵溶于去离子水后在60 °C下搅拌,形成凝胶,干燥后在氮气气氛下350 °C预烧6小时,得到前驱体;在5 g前驱体中加入0.45 g葡萄糖,球磨2小时后在50 °C烘箱中烘干;所得粉末在管式炉中氮气气氛下700 °C烧结10小时;冷却后,研磨过筛,得到碳包覆氟磷酸钒钠正极材料;取1 g 碳包覆氟磷酸钒钠正极材料加入到50 ml去离子水中超声40分钟,搅拌形成黑色悬浮物,再加入0.02g九水硝酸铝 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,超声20分钟后再搅拌30分钟,然后加入氨水 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,在60 °C下继续搅拌1.5小时后抽滤,并用去离子水洗涤多次后干燥,将所得粉末在管式炉中600 °C下烧结2小时,冷却后过筛,得到氧化铝和碳复合包覆氟磷酸钒钠正极材料。

一种氧化铝和碳复合包覆氟磷酸钒钠正极材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种氧化铝和碳复合包覆氟磷酸钒钠正极材料及其制备方法,属于电化学电源领域。

背景技术

[0002] 近年来,随着锂离子电池在便携式电子市场的广泛应用,尤其是电动汽车市场的迅速发展,锂资源被大量消耗并将面临枯竭。因此,以资源丰富、成本低廉、分布广泛的钠为基础原料的钠离子电池受到了人们的广泛关注。与锂离子电池类似,钠离子电池也是“摇椅式”工作原理,在充放电过程中,钠离子在正负极之间来回运动。与锂离子电池相比,钠离子电池具有许多潜在优势,比如:钠是地球上第六丰富元素,在地壳中含量约为2.74%,大量存在于海水中;钠离子电池能利用分解电势更低的电解质溶剂及电解质盐,电解质的选择范围更宽;具有更稳定的电化学性能,使其安全性更高。因此,钠离子电池被视为最有希望替代锂离子电池的下一代蓄电池。

[0003] 作为钠离子电池正极材料,氟磷酸钒钠($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$)具有开放式三维NASICON结构,能产生很大的间隙空间适合钠离子快速地迁移,可提高具有较大半径和重量的钠离子在电化学迁移过程中的动力学特性;同时具有聚阴离子型正极材料的共同特点,晶体结构稳定、灵活可控充放电电位。然而,在NASICON结构中, VO_6 八面体被聚阴离子基团 PO_4 四面体分隔,导致材料的电子电导率较小;此外, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 在充放电过程中需要较高的电压,使得活性物质与电解液之间易发生一些副反应,从而导致材料的循环性能下降。所以,本专利通过引入氧化铝来改性氟磷酸钒钠/碳正极材料,氧化铝和碳复合包覆层不仅可减少 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 与电解液的接触,抑制活性物质与电解液之间副反应的发生,稳定材料结构,从而提高材料的循环稳定性;氧化铝和碳复合包覆还可有效降低活性物质/电解液界面电阻,提高钠离子的脱嵌速度,从而减小活性材料在高倍率下的极化,有效提高 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 的倍率容量。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种氧化铝和碳复合包覆氟磷酸钒钠正极材料(标记为NVPF/C-A1,N、V、P、F、C、A1分别代表钠、钒、磷、氟、碳和氧化铝)。所涉及的NVPF/C-A1正极材料其合成原料为草酸 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、氟化钠 NaF 、五氧化二钒 V_2O_5 (或偏钒酸铵 NH_4VO_3)、磷酸二氢铵 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (或磷酸氢二铵 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)、葡萄糖 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (或蔗糖 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)、九水硝酸铝 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和氨水 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

[0005] 所述的草酸、氟化钠、五氧化二钒和磷酸二氢铵的摩尔比为4.5:3:1:2。

[0006] 所用的草酸、氟化钠、五氧化二钒、磷酸二氢铵和九水硝酸铝的纯度均大于99%。

[0007] 具体制备方法为:

[0008] (1)将草酸,氟化钠,钒源和磷源溶于去离子水后在60 °C下搅拌,形成凝胶,将该凝胶干燥后在管式炉中预烧得前驱体;

[0009] (2)在前驱体中加入碳源,以无水乙醇为介质球磨1~3小时,干燥后所得粉末在管式炉中煅烧,过筛后得碳包覆氟磷酸钒钠正极材料;

[0010] (3)将碳包覆氟磷酸钒钠在去离子水中超声分散均匀后,再加入九水硝酸铝 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,超声20分钟后再搅拌30分钟,然后加入氨水 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,在60 °C下继续搅拌1.5小时后抽滤,并用去离子水洗涤多次后干燥,得到粉末在管式炉中进行终烧,冷却后过筛,得到氧化铝和碳复合包覆氟磷酸钒钠正极材料;(4)将氧化铝和碳复合包覆氟磷酸钒钠正极材料与乙炔黑、聚偏氟乙烯(PVDF)搅拌成浆料,涂布于铝箔上,经过干燥、冲膜和压膜制成氧化铝和碳复合包覆氟磷酸钒钠正极材料极片。

[0011] 所述的草酸、氟化钠、钒源和磷源的摩尔质量比为3-5:1-4:0.5-2:1-3,碳源的添加量为第一步烧结后所得前驱体质量的5-15 wt.%,九水硝酸铝的添加量为所取样品质量的0.5-5 wt. %。

[0012] 进一步优选为草酸、氟化钠、钒源和磷源的摩尔质量比为4.5:3:1:2,碳源的添加量为第一步烧结后所得前驱体质量的9 wt.%,九水硝酸铝的添加量为所取样品质量的2 wt. %。

[0013] 所述的钒源为五氧化二钒 V_2O_5 或偏钒酸铵 NH_4VO_3 ,所述的磷源为磷酸二氢铵 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 或磷酸氢二铵 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$,所述的碳源为葡萄糖 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 或蔗糖 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 。

[0014] 所述的步骤(1)是在氮气或氩气气氛中300~400 °C下烧结4~8小时;步骤(2)是在氮气或氩气气氛中650~750 °C下烧结8~12小时;步骤(3)是在氮气或氩气气氛中550~650 °C下烧结1~3小时。

[0015] 本发明所述的氧化铝和碳复合包覆氟磷酸钒钠(NVPF/C-A1)正极材料有以下几个显著特点:

[0016] (1)工艺简单(只需将碳包覆氟磷酸钒钠NVPF/C与九水硝酸铝混合均匀后在一定温度下烧结1~3小时即可得到氧化铝和碳复合包覆氟磷酸钒钠NVPF/C-A1正极材料);

[0017] (2)材料循环性能好(氧化铝和碳复合包覆层可有效减少基体与电解液的接触,抑制活性物质与电解液之间副反应的发生,提高材料的结构稳定性);

[0018] (3)材料倍率容量高(氧化铝和碳复合包覆可有效降低活性物质/电解液界面电阻,减小极化)。

附图说明

[0019] 图1为比较例1中样品NVPF/C和实施例2中样品NVPF/C-A1的X射线衍射图谱。

[0020] 图2为实施例2中样品NVPF/C-A1在1 C时的充放电曲线。

[0021] 具体实施方式:

[0022] 下面通过实施例和比较例的描述,进一步阐述本发明的实质性特点和优势。为描述方便,首先对比较例加以叙述,然后再描述实施例,与之比较,显示出本发明的效果。

[0023] 比较例1

[0024] 将草酸、氟化钠、五氧化二钒和磷酸二氢铵以摩尔比为4.5:3:1:2溶于去离子水后在60 °C下搅拌,形成凝胶,干燥后在氮气气氛下350 °C预烧6小时,得到前驱体;在前驱体中加入9 wt. %葡萄糖,球磨2小时后在50 °C烘箱中烘干;所得粉末在管式炉中氮气气氛下700 °C烧结10小时;冷却后,研磨过筛,得到NVPF/C正极材料。将所得NVPF/C与乙炔黑、聚偏

氟乙烯 (PVDF) 按 75:15:10 质量比搅拌成浆料, 涂布于铝箔上, 经过干燥、冲膜和压膜制成钠离子电池正极材料极片。以金属钠为对电极, GradeGF/D 为隔膜, 含 2 wt.% FEC 的 1M $\text{NaClO}_4/(\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMC})$ ($\text{EC}:\text{DMC}:\text{EMC}=1:1:1$) 为电解液组装成电池进行恒流充放电测试, 电压范围在 3.0~4.6 V 之间。材料 1C 时的首次放电比容量为 104.4 mAh g^{-1} , 经 100 次循环后放电比容量维持在 98.1 mAh g^{-1} , 容量保持率仅为 94.0%。

[0025] 实施例1

[0026] 将草酸 (11.3459 g)、氟化钠 (2.5193 g)、五氧化二钒 (4.6010 g) 和磷酸二氢铵 (3.6376 g) 溶于去离子水后在 60 °C 下搅拌, 形成凝胶, 干燥后在氮气气氛下 350 °C 预烧 6 小时, 得到前驱体; 在 5 g 前驱体中加入 0.45 g 葡萄糖, 球磨 2 小时后在 50 °C 烘箱中烘干; 所得粉末在管式炉中氮气气氛下 700 °C 烧结 10 小时; 冷却后, 研磨过筛, 得到 NVPF/C 正极材料。取 1 g NVPF/C 加入到 50 ml 去离子水中超声 40 分钟, 搅拌形成黑色悬浮物, 再加入 0.01 g 九水硝酸铝 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 超声 20 分钟后再搅拌 30 分钟, 然后加入氨水 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 在 60 °C 下继续搅拌 1.5 小时后抽滤, 并用去离子水洗涤多次后干燥, 将所得粉末在管式炉中 600 °C 下烧结 2 小时, 冷却后过筛, 得到氧化铝和碳复合包覆氟磷酸钒钠正极材料。将所得氧化铝和碳复合包覆氟磷酸钒钠正极材料与乙炔黑、聚偏氟乙烯 (PVDF) 按 75:15:10 质量比搅拌成浆料, 涂布于铝箔上, 经过干燥、冲膜和压膜制成钠离子电池正极材料极片。以金属钠为对电极, GradeGF/D 为隔膜, 含 2 wt.% FEC 的 1M $\text{NaClO}_4/(\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMC})$ ($\text{EC}:\text{DMC}:\text{EMC}=1:1:1$) 为电解液组装成电池进行恒流充放电测试, 电压范围在 3.0~4.6 V 之间。材料 1C 时的首次放电比容量为 111.3 mAh g^{-1} , 经 100 次循环后放电比容量维持在 104.9 mAh g^{-1} , 容量保持率仅为 94.2%。

[0027] 实施例2

[0028] 将草酸 (11.3459 g)、氟化钠 (2.5193 g)、五氧化二钒 (4.6010 g) 和磷酸二氢铵 (3.6376 g) 溶于去离子水后在 60 °C 下搅拌, 形成凝胶, 干燥后在氮气气氛下 350 °C 预烧 6 小时, 得到前驱体; 在 5 g 前驱体中加入 0.45 g 葡萄糖, 球磨 2 小时后在 50 °C 烘箱中烘干; 所得粉末在管式炉中氮气气氛下 700 °C 烧结 10 小时; 冷却后, 研磨过筛, 得到 NVPF/C 正极材料。取 1 g NVPF/C 加入到 50 ml 去离子水中超声 40 分钟, 搅拌形成黑色悬浮物, 再加入 0.02 g 九水硝酸铝 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 超声 20 分钟后再搅拌 30 分钟, 然后加入氨水 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 在 60 °C 下继续搅拌 1.5 小时后抽滤, 并用去离子水洗涤多次后干燥, 将所得粉末在管式炉中 600 °C 下烧结 2 小时, 冷却后过筛, 得到氧化铝和碳复合包覆氟磷酸钒钠正极材料。将所得氧化铝和碳复合包覆氟磷酸钒钠正极材料与乙炔黑、聚偏氟乙烯 (PVDF) 按 75:15:10 质量比搅拌成浆料, 涂布于铝箔上, 经过干燥、冲膜和压膜制成钠离子电池正极材料极片。以金属钠为对电极, GradeGF/D 为隔膜, 含 2 wt.% FEC 的 1M $\text{NaClO}_4/(\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMC})$ ($\text{EC}:\text{DMC}:\text{EMC}=1:1:1$) 为电解液组装成电池进行恒流充放电测试, 电压范围在 3.0~4.6 V 之间。材料 1C 时的首次放电比容量为 124.4 mAh g^{-1} , 经 100 次循环后放电比容量维持在 114.0 mAh g^{-1} , 容量保持率仅为 91.6%。

[0029] 实施例3

[0030] 将草酸 (11.3459 g)、氟化钠 (2.5193 g)、五氧化二钒 (4.6010 g) 和磷酸二氢铵 (3.6376 g) 溶于去离子水后在 60 °C 下搅拌, 形成凝胶, 干燥后在氮气气氛下 350 °C 预烧 6 小时, 得到前驱体; 在 5 g 前驱体中加入 0.45 g 葡萄糖, 球磨 2 小时后在 50 °C 烘箱中烘干; 所

得粉末在管式炉中氮气气氛下700 °C烧结10小时;冷却后,研磨过筛,得到NVPF/C正极材料。取1 g NVPF/C加入到50 ml去离子水中超声40分钟,搅拌形成黑色悬浮物,再加入0.03 g九水硝酸铝 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,超声20分钟后再搅拌30分钟,然后加入氨水 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,在60 °C下继续搅拌1.5小时后抽滤,并用去离子水洗涤多次后干燥,将所得粉末在管式炉中600 °C下烧结2小时,冷却后过筛,得到氧化铝和碳复合包覆氟磷酸钒钠正极材料。将所得氧化铝和碳复合包覆氟磷酸钒钠正极材料与乙炔黑、聚偏氟乙烯(PVDF)按75:15:10质量比搅拌成浆料,涂布于铝箔上,经过干燥、冲膜和压膜制成钠离子电池正极材料极片。以金属钠为对电极,GradeGF/D为隔膜,含2 wt.% FEC的1M NaClO_4 /(EC+DMC+EMC) (EC:DMC:EMC=1:1:1)为电解液组装成电池进行恒流充放电测试,电压范围在3.0~4.6 V之间。材料1C时的首次放电比容量为107.9 mAh g^{-1} ,经100次循环后放电比容量维持在92.1 mAh g^{-1} ,容量保持率仅为85.4%。

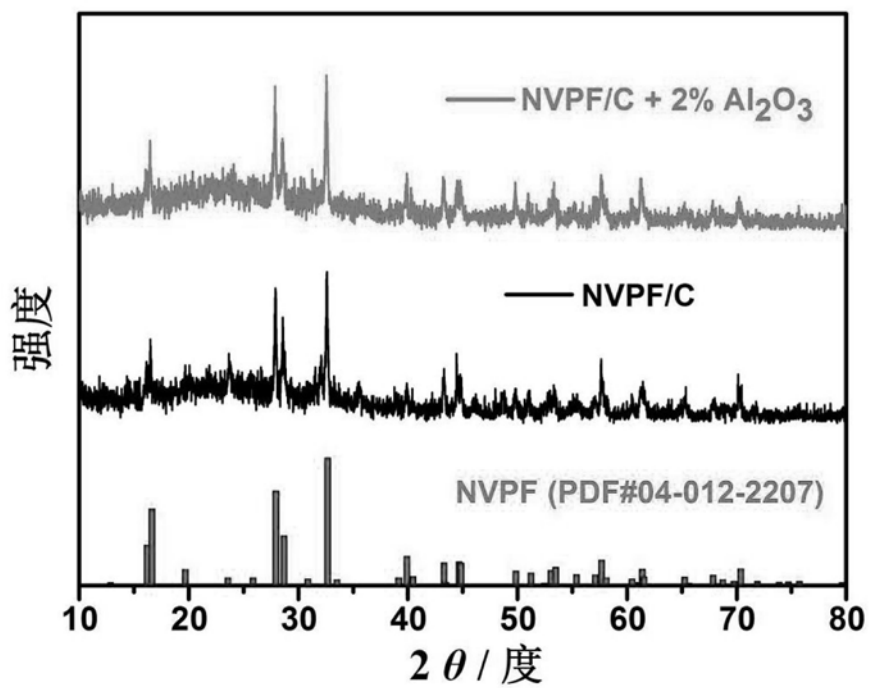


图 1

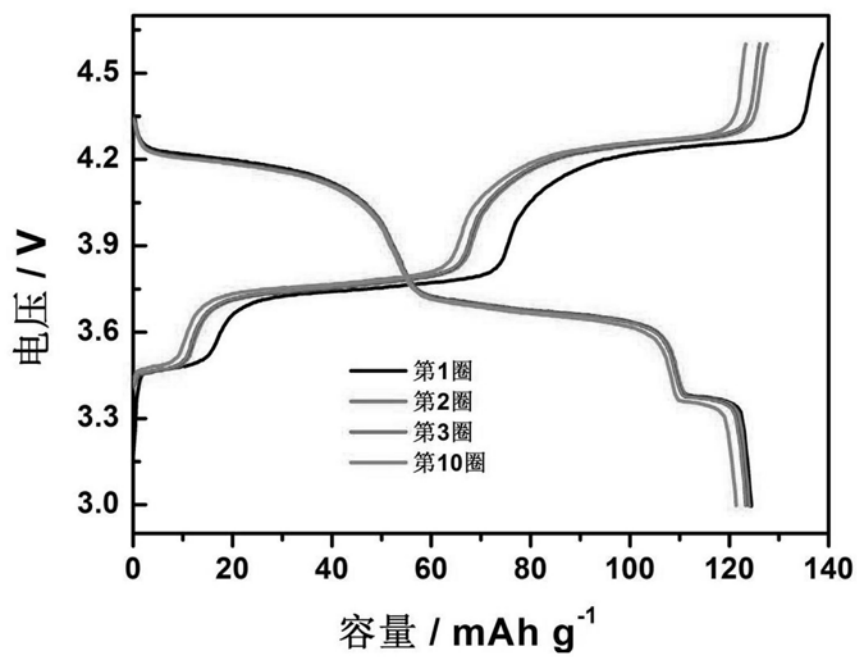


图 2