



(21) 申请号 202210428808.4

(22) 申请日 2022.04.22

(71) 申请人 宁波市稻禾科技有限公司

地址 315201 浙江省宁波市镇海区庄市街
道兆龙路435号

(72) 发明人 焦玉志 秦军 李金武 张超
阮殿波 李胜

(74) 专利代理机构 北京睿智保诚专利代理事务
所(普通合伙) 11732

专利代理师 刘晓静

(51) Int.Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 10/054 (2010.01)

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

一种NASICON磷酸钛钠包覆磷酸铁钠正极材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种NASICON磷酸钛钠包覆磷酸铁钠正极材料及其制备方法,属于钠离子电池技术领域。本发明的制备过程包括磷酸钛钠前驱体浆料的制备、磷酸钛钠对磷酸铁钠的均匀包覆与前驱体的干燥和NASICON磷酸钛钠包覆磷酸铁钠正极材料的固相合成。磷酸钛锂快离子导体包覆可以阻碍电解液与磷酸铁钠直接接触,降低界面副反应,快离子导体的引入能加快钠离子的运输速率,提升磷酸铁钠的循环稳定性及倍率性能。此外,湿法包覆可提升磷酸铁钠表面包覆的均匀性,保证包覆产品的一致性。

1. 一种NASICON磷酸钛钠包覆磷酸铁钠正极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

- 1) 将磷源、钛源、钠源与分散剂溶液混合后研磨得到磷酸钛钠前驱体浆料;
- 2) 将磷酸铁钠与分散剂溶液混合后得到磷酸铁钠浆料;
- 3) 将磷酸铁钠浆料与磷酸钛钠前驱体浆料混合后顺次进行剪切分散、喷雾干燥、焙烧处理即得到NASICON磷酸钛钠包覆磷酸铁钠正极材料。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述磷源包含磷酸、磷酸一氢铵、磷酸二氢铵、磷酸二氢钠和磷酸氢二钠中的一种或几种;所述钛源包含锐钛型二氧化钛、板钛矿型二氧化钛、金红石型二氧化钛和无定形二氧化钛中的一种或几种;所述钠源包含无水乙酸钠、氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠、草酸钠、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、柠檬酸钠和无水硫酸钠中的一种或几种。

3. 根据权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于,所述步骤1) 和步骤2) 中,分散剂溶液中的分散剂独立的为高分子表面活性剂或季铵盐阳离子表面活性剂;所述高分子表面活性剂包含聚乙二醇、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酸、聚丙烯腈和羧甲基纤维素钠中的一种或几种;所述季铵盐阳离子表面活性剂包含十四烷基三甲基溴化铵、十六烷基三甲基溴化铵、3-烷氧基-2-羟丙基三甲基溴化铵和十六烷基三甲基水杨酸铵中的一种或几种;所述分散剂溶液的质量浓度独立的为0.5~5%。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,步骤1) 中,所述研磨的线速度 $\geq 15\text{m/s}$,研磨的时间为4~10h,研磨的介质为直径0.1~0.3mm的氧化锆球;所述磷酸钛钠前驱体浆料的粒径为80~250nm。

5. 根据权利要求2或4所述的制备方法,其特征在于,步骤1) 中,所述磷酸钛钠前驱体浆料中磷元素、钛元素和钠元素的摩尔比为0.5~2:0.2~1.5:0.2~1.0;所述分散剂溶液的质量为磷源、钛源和钠源总质量的2~5倍。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,步骤2) 中,所述磷酸铁钠中磷、铁的摩尔比为1:0.940~0.999,所述分散剂溶液的质量为磷酸铁钠质量的1~5倍;所述磷酸铁钠浆料的粒径为100~300nm;

步骤3) 中,所述磷酸钛钠前驱体浆料的添加量为磷酸铁钠浆料质量的1~10%。

7. 根据权利要求1或6所述的制备方法,其特征在于,所述剪切分散的频率为25~30Hz,剪切分散的时间为1~3h。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述喷雾干燥为离心喷雾干燥或二流体喷雾干燥;所述喷雾干燥的进料口温度为220~260℃,喷雾干燥的出料口温度为90~130℃,喷雾干燥后物料的粒径为5~12 μm 。

9. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于,所述焙烧处理的温度为750~850℃,升温至焙烧处理温度的升温速率为3~10℃/min,焙烧处理的时间为4~10h,焙烧处理在保护气氛下进行,所述保护气氛为氮气和/或氩气。

10. 权利要求1~9任一项所述制备方法得到的NASICON磷酸钛钠包覆磷酸铁钠正极材料,其特征在于,所述NASICON磷酸钛钠包覆磷酸铁钠正极材料的中值粒径为8~15 μm ,比表面积为3~20 m^2/g ,振实密度为0.5~1.5 g/cm^3 。

一种NASICON磷酸钛钠包覆磷酸铁钠正极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及钠离子电池技术领域,尤其涉及一种NASICON磷酸钛钠包覆磷酸铁钠正极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 钠离子电池与锂离子电池具有类似的工作机理和电池结构,而且可以直接使用现有的锂离子电池生产线进行生产。相较于锂资源,钠资源储量丰富,是锂资源的1353倍,在地壳中储量高达2.36%,价格便宜,工业级钠价格目前约2.3万元/吨。而全球锂资源储量有限,且分布极为不均,70%锂分布在南美洲,叠加开采周期较长,供需错配导致锂价格波动巨大,价格整体高昂,工业级金属锂目前价格约115万元/吨,锂价格提升将提速钠电池的应用。因此钠离子电池的应用可以一定程度地缓解锂资源短缺引发的锂电发展受限问题。

[0003] 在目前已知的正极储钠材料中,铁基磷酸盐由于成本低廉、环境友好引起广泛关注。其中, NaFePO_4 因理论比容量高(154mAh g^{-1})和工作电位适宜脱颖而出。鉴于 LiFePO_4 的橄榄石结构在锂离子电池中取得的巨大成功,橄榄石型 NaFePO_4 已经被广泛尝试用作钠离子电池正极材料。然而,橄榄石型 NaFePO_4 并非热力学稳定相,往往需要通过复杂的离子交换过程从橄榄石结构 LiFePO_4 制得,限制其实际应用。相比而言,热力学稳定相磷酸铁钠矿 NaFePO_4 由于缺乏钠离子传输通道通常被认为不具有电化学活性。此外, NaFePO_4 较低的本征电导率和脱/嵌钠过程中较大的晶格差异影响其倍率性能和循环稳定性,有待改善。目前主要通过包覆(如碳包覆/无机物)、掺杂(F、P或者金属离子等)、颗粒纳米化等手段来改善磷酸铁钠正极材料的循环稳定性及倍率性能。

[0004] NASICON结构是一种钠离子超导体结构,该结构具有较大的三维通道结构,能够供钠离子进行快速的脱嵌,而且NASICON型的磷酸盐类材料具有较高的工作电压,较好的结构热稳定性。通过磷酸钛钠纳米颗粒对磷酸铁钠表面进行均匀包覆还未曾报道。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种磷酸钛钠纳米颗粒对磷酸铁钠表面进行均匀包覆的正极材料及其制备方法。

[0006] 为了实现上述发明目的,本发明提供以下技术方案:

[0007] 本发明提供了一种NASICON磷酸钛钠包覆磷酸铁钠正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0008] 1) 将磷源、钛源、钠源与分散剂溶液混合后研磨得到磷酸钛钠前驱体浆料;

[0009] 2) 将磷酸铁钠与分散剂溶液混合后得到磷酸铁钠浆料;

[0010] 3) 将磷酸铁钠浆料与磷酸钛钠前驱体浆料混合后顺次进行剪切分散、喷雾干燥、焙烧处理即得到NASICON磷酸钛钠包覆磷酸铁钠正极材料。

[0011] 进一步的,所述磷源包含磷酸、磷酸一氢铵、磷酸二氢铵、磷酸二氢钠和磷酸氢二钠中的一种或几种;所述钛源包含锐钛型二氧化钛、板钛矿型二氧化钛、金红石型二氧化钛

和无定形二氧化钛中的一种或几种;所述钠源包含无水乙酸钠、氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠、草酸钠、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、柠檬酸钠和无水硫酸钠中的一种或几种。

[0012] 进一步的,所述步骤1)和步骤2)中,分散剂溶液中的分散剂独立的为高分子表面活性剂或季铵盐阳离子表面活性剂;所述高分子表面活性剂包含聚乙二醇、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酸、聚丙烯腈和羧甲基纤维素钠中的一种或几种;所述季铵盐阳离子表面活性剂包含十四烷基三甲基溴化铵、十六烷基三甲基溴化铵、3-烷氧基-2-羟丙基三甲基溴化铵和十六烷基三甲基水杨酸铵中的一种或几种;

[0013] 所述分散剂溶液的质量浓度独立的为0.5~5%。

[0014] 进一步的,步骤1)中,所述研磨的线速度 $\geq 15\text{m/s}$,研磨的时间为4~10h,研磨的介质为直径0.1~0.3mm的氧化锆球;

[0015] 所述磷酸钛钠前驱体浆料的粒径为80~250nm。

[0016] 进一步的,步骤1)中,所述磷酸钛钠前驱体浆料中磷元素、钛元素和钠元素的摩尔比为0.5~2:0.2~1.5:0.2~1.0;所述分散剂溶液的质量为磷源、钛源和钠源总质量的2~5倍。

[0017] 进一步的,步骤2)中,所述磷酸铁钠中磷、铁的摩尔比为1:0.940~0.999,所述分散剂溶液的质量为磷酸铁钠质量的1~5倍;

[0018] 所述磷酸铁钠浆料的粒径为100~300nm;

[0019] 步骤3)中,所述磷酸钛钠前驱体浆料的添加量为磷酸铁钠浆料质量的1~10%。

[0020] 进一步的,所述剪切分散的频率为25~30Hz,剪切分散的时间为1~3h。

[0021] 进一步的,所述喷雾干燥为离心喷雾干燥或二流体喷雾干燥;所述喷雾干燥的进口口温度为220~260℃,喷雾干燥的出料口温度为90~130℃,喷雾干燥后物料的粒径为5~12 μm 。

[0022] 进一步的,所述焙烧处理的温度为750~850℃,升温至焙烧处理温度的升温速率为3~10℃/min,焙烧处理的时间为4~10h,焙烧处理在保护气氛下进行,所述保护气氛为氮气和/或氩气。

[0023] 本发明提供了一种NASICON磷酸钛钠包覆磷酸铁钠正极材料,所述NASICON磷酸钛钠包覆磷酸铁钠正极材料的中值粒径为8~15 μm ,比表面积为3~20 m^2/g ,振实密度为0.5~1.5 g/cm^3 。

[0024] 本发明的有益效果:

[0025] 本发明通过纳米超细研磨与均匀分散、喷雾干燥及焙烧处理(固相反应)等技术实现磷酸钛钠纳米颗粒对磷酸铁钠的均匀包覆。该制备方法具有以下优点:

[0026] (1) 纳米磷酸钛钠对磷酸铁钠的均匀包覆阻碍电解液与磷酸铁钠的直接接触,降低副反应的发生,提升电池的循环稳定性;

[0027] (2) 磷酸钛钠提供的钠快离子导体(NASICON)能加速钠离子的迁移速率,增强倍率性能;

[0028] (3) 湿法包覆能提高包覆产品的均匀性与一致性,提高产品的批次稳定性。

具体实施方式

[0029] 本发明提供了一种NASICON磷酸钛钠包覆磷酸铁钠正极材料的制备方法,包括以

下步骤:

[0030] 1) 将磷源、钛源、钠源与分散剂溶液混合后研磨得到磷酸钛钠前驱体浆料;

[0031] 2) 将磷酸铁钠与分散剂溶液混合后得到磷酸铁钠浆料;

[0032] 3) 将磷酸铁钠浆料与磷酸钛钠前驱体浆料混合后顺次进行剪切分散、喷雾干燥、焙烧处理即得到NASICON磷酸钛钠包覆磷酸铁钠正极材料。

[0033] 在本发明中,所述磷源包含磷酸、磷酸一氢铵、磷酸二氢铵、磷酸二氢钠和磷酸氢二钠中的一种或几种,优选为磷酸、磷酸一氢铵和磷酸二氢铵中的一种或几种。

[0034] 在本发明中,所述钛源包含锐钛型二氧化钛、板钛矿型二氧化钛、金红石型二氧化钛和无定形二氧化钛中的一种或几种,优选为锐钛型二氧化钛、板钛矿型二氧化钛和金红石型二氧化钛中的一种或几种。

[0035] 在本发明中,所述钠源包含无水乙酸钠、氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠、草酸钠、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、柠檬酸钠和无水硫酸钠中的一种或几种,优选为无水乙酸钠、氢氧化钠和碳酸钠中的一种或几种。

[0036] 在本发明中,所述步骤1)和步骤2)中,分散剂溶液中的分散剂独立的优选为高分子表面活性剂或季铵盐阳离子表面活性剂;所述高分子表面活性剂包含聚乙二醇、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酸、聚丙烯腈和羧甲基纤维素钠中的一种或几种,优选为聚乙二醇、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮和聚丙烯酸中的一种或几种。

[0037] 在本发明中,所述季铵盐阳离子表面活性剂包含十四烷基三甲基溴化铵、十六烷基三甲基溴化铵、3-烷氧基-2-羟丙基三甲基溴化铵和十六烷基三甲基水杨酸铵中的一种或几种,优选为十四烷基三甲基溴化铵、十六烷基三甲基溴化铵和3-烷氧基-2-羟丙基三甲基溴化铵中的一种或几种。

[0038] 在本发明中,所述分散剂溶液的质量浓度独立的为0.5~5%,优选为1.0~3.0%,进一步优选为2.0%。

[0039] 在本发明中,步骤1)中,所述研磨的线速度 $\geq 15\text{m/s}$,研磨的时间为4~10h,研磨的介质为直径0.1~0.3mm的氧化锆球;优选的,研磨的线速度 $\geq 20\text{m/s}$,研磨的时间为5~8h,研磨的介质为直径0.2mm的氧化锆球;进一步优选的,研磨的线速度 $\geq 35\text{m/s}$,研磨的时间为6h,研磨的介质为直径0.2mm的氧化锆球。

[0040] 在本发明中,所述磷酸钛钠前驱体浆料的粒径为80~250nm,优选为100~240nm,进一步优选为230nm。

[0041] 在本发明中,步骤1)中,所述磷酸钛钠前驱体浆料中磷元素、钛元素和钠元素的摩尔比为0.5~2:0.2~1.5:0.2~1.0,优选为0.8~1.5:0.5~1.2:0.3~0.8,进一步优选为1.5:1:0.5。

[0042] 在本发明中,所述分散剂溶液的质量为磷源、钛源和钠源总质量的2~5倍,优选为3~4倍,进一步优选为3倍。

[0043] 在本发明中,步骤2)中,所述磷酸铁钠中磷、铁的摩尔比为1:0.940~0.999,优选为1:0.955。

[0044] 在本发明中,步骤2)中,所述分散剂溶液的质量为磷酸铁钠质量的1~5倍,优选为2~4倍,进一步优选为3倍。

[0045] 在本发明中,步骤2)中,将磷酸铁钠与分散剂溶液混合后进行剪切分散,所述剪切

分散为先在5~15Hz的频率下分散2~6min,然后在 ≥ 20 Hz的频率下分散1~3h;优选的,剪切分散为先在10Hz的频率下分散5min,然后在 ≥ 25 Hz的频率下分散2h。

[0046] 在本发明中,所述磷酸铁钠浆料的粒径为100~300nm,优选为120~280nm,进一步优选为150~250nm。

[0047] 在本发明中,步骤3)中,所述磷酸钛钠前驱体浆料的添加量为磷酸铁钠浆料质量的1~10%,优选为2~8%,进一步优选为4~6%。

[0048] 在本发明中,所述剪切分散的频率为25~30Hz,剪切分散的时间为1~3h;优选的,剪切分散的频率为26~28Hz,剪切分散的时间为2~3h;进一步优选的,剪切分散的频率为27Hz,剪切分散的时间为2h。

[0049] 在本发明中,所述喷雾干燥为离心喷雾干燥或二流体喷雾干燥,优选为离心喷雾干燥。

[0050] 在本发明中,所述喷雾干燥的进料口温度为220~260℃,喷雾干燥的出料口温度为90~130℃,喷雾干燥后物料的粒径为5~12 μm ;优选的,喷雾干燥的进料口温度为230~250℃,喷雾干燥的出料口温度为100~120℃,喷雾干燥后物料的粒径为6~10 μm ;进一步优选的,喷雾干燥的进料口温度为240℃,喷雾干燥的出料口温度为110℃,喷雾干燥后物料的粒径为8 μm 。

[0051] 在本发明中,所述焙烧处理的温度为750~850℃,升温至焙烧处理温度的升温速率为3~10℃/min,焙烧处理的时间为4~10h,焙烧处理在保护气氛下进行,所述保护气氛为氮气和/或氩气;优选的,焙烧处理的温度为800~850℃,升温至焙烧处理温度的升温速率为4~8℃/min,焙烧处理的时间为5~8h,焙烧处理在氮气气氛下进行。

[0052] 本发明提供了一种NASICON磷酸钛钠包覆磷酸铁钠正极材料,所述NASICON磷酸钛钠包覆磷酸铁钠正极材料的中值粒径为8~15 μm ,比表面积为3~20 m^2/g ,振实密度为0.5~1.5 g/cm^3 。

[0053] 在本发明中,所述NASICON磷酸钛钠包覆磷酸铁钠正极材料的中值粒径优选为10~12 μm ,比表面积优选为5~15 m^2/g ,振实密度优选为0.8~1.2 g/cm^3 。

[0054] 下面结合实施例对本发明提供的技术方案进行详细的说明,但是不能把它们理解为对本发明保护范围的限定。

[0055] 实施例1

[0056] NASICON磷酸钛钠包覆磷酸铁钠正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0057] 1) 6.0g CMC粉末溶于520g超纯水中,剪切分散5min,使其完全分散,随后依次加入172.5g磷酸二氢铵、79.9g锐钛型二氧化钛和26.5g碳酸钠,继续剪切分散5min,随后将混合浆料转移至含有直径0.1mm氧化锆球的砂磨机中,以20m/s的线速度研磨6h,得到粒径为230nm的磷酸钛钠前驱体浆料;

[0058] 2) 300.0g铁磷比为0.955:1的磷酸铁钠正极材料分散于含有450.0g 2%的CMC溶液中,剪切分散5min后加入磷酸钛钠前驱体浆料35.6g,先10Hz低转速分散5min,然后25Hz频率继续分散2h得到磷酸铁钠浆料;

[0059] 3) 将步骤1)和步骤2)的浆料混合后进行二流体喷雾处理,控制喷雾进料口温度240℃,出料口温度110℃,控制喷雾干燥后物料粒径为10 μm ,喷雾干燥后的物料转移至氮气保护的箱式炉中焙烧处理,温度为550℃,以5℃/min的升温速率升温至800℃,在800℃下保

温6h,待室温冷却后过100目筛即得到磷酸钛钠包覆磷酸铁钠正极材料。

[0060] 该实施例中NASICON磷酸钛钠包覆磷酸铁钠正极材料的中值粒径为 $12\mu\text{m}$,比表面积为 $6.73\text{m}^2/\text{g}$,振实密度为 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0061] 实施例2

[0062] NASICON磷酸钛钠包覆磷酸铁钠正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0063] 1) 6.0g CMC粉末溶于520g超纯水中,剪切分散5min,使其完全分散,随后依次加入97.9g磷酸二氢铵、79.9g板钛矿型二氧化钛和67.2g碳酸氢钠,继续剪切分散5min,随后将全部混合浆料转移至含有0.15mm氧化锆球的砂磨机中,以16m/s的线速度研磨7h,得到粒径为230nm的磷酸钛钠前驱体浆料;

[0064] 2) 300.0g铁磷比为0.955:1的磷酸铁钠正极材料分散于含有450.0g 2%的CMC溶液中,剪切分散5min后加入磷酸钛钠前驱体浆料59.2g,先10Hz低转速分散5min,然后25Hz频率继续分散2h得到磷酸铁钠浆料;

[0065] 3) 将步骤1)和步骤2)的浆料混合后进行二流体喷雾处理,控制喷雾进料口温度 240°C ,出料口温度 110°C ,控制喷雾干燥后物料粒径为 $10\mu\text{m}$,喷雾干燥后的物料转移至氮气保护的箱式炉中焙烧处理,温度为 550°C ,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 800°C ,在 800°C 下保温时间6h,待室温冷却后过筛100目筛即得到磷酸钛钠包覆磷酸铁钠正极材料。

[0066] 该实施例中NASICON磷酸钛钠包覆磷酸铁钠正极材料的中值粒径为 $10\mu\text{m}$,比表面积为 $5.66\text{m}^2/\text{g}$,振实密度为 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0067] 实施例3

[0068] NASICON磷酸钛钠包覆磷酸铁钠正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0069] 1) 6.0g CMC粉末溶于520g超纯水中,剪切分散5min,使其完全分散,随后依次加入97.9g磷酸二氢铵、79.9g金红石型二氧化钛和60g磷酸二氢钠,继续剪切分散5min,随后将混合浆料转移至含有0.2mm氧化锆球的砂磨机中,以15m/s的线速度研磨6h,得到粒径为230nm的磷酸钛钠前驱体浆料;

[0070] 2) 300.0g铁磷比为0.955:1的磷酸铁钠正极材料分散于含有450.0g 2%的CMC溶液中,剪切分散5min后加入磷酸钛钠前驱体浆料23.7g,先10Hz低转速分散5min,然后25Hz频率继续分散2h得到磷酸铁钠浆料;

[0071] 3) 将步骤1)和步骤2)的浆料混合后进行二流体喷雾处理,控制喷雾进料口温度 240°C ,出料口温度 110°C ,控制喷雾干燥粒径为 $10\mu\text{m}$,喷雾干燥后的物料转移至氮气保护的箱式炉中焙烧处理,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率升温至 800°C ,在 800°C 下保温6h,待室温冷却后过100目筛即得到磷酸钛钠包覆磷酸铁钠正极材料。

[0072] 该实施例中NASICON磷酸钛钠包覆磷酸铁钠正极材料的中值粒径为 $11\mu\text{m}$,比表面积为 $5.32\text{m}^2/\text{g}$,振实密度为 $1.35\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0073] 实施例4

[0074] NASICON磷酸钛钠包覆磷酸铁钠正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0075] 1) 6.0g CMC粉末溶于520g超纯水中,剪切分散5min,使其完全分散,随后依次加入172.5g磷酸二氢铵、79.9g无定形二氧化钛和26.5g碳酸钠,继续剪切分散5min,随后将全部混合浆料转移至含有0.25mm氧化锆球的砂磨机中,以18m/s的线速度研磨5h,得到粒径为230nm的磷酸钛钠前驱体浆料;

[0076] 2) 300.0g铁磷比为0.955:1的磷酸铁钠正极材料分散于含有450.0g 2%的CMC溶液中,剪切分散5min后加入磷酸钛钠前驱体浆料59.2g,先10Hz低转速分散5min,然后25Hz频率继续分散2h得到磷酸铁钠浆料;

[0077] 3) 将步骤1) 和步骤2) 的浆料混合后进行二流体喷雾处理,控制喷雾进料口温度240℃,出料口温度110℃,控制喷雾干燥后物料粒径为8μm,喷雾干燥后的物料转移至氮气保护的箱式炉中焙烧处理,温度为850℃,5℃/min的升温速率升温至850℃,保温时间4h,待室温冷却后过筛100目筛即得到磷酸钛钠包覆磷酸铁钠正极材料。

[0078] 该实施例中NASICON磷酸钛钠包覆磷酸铁钠正极材料的中值粒径为13μm,比表面积为4.96m²/g,振实密度为1.40g/cm³。

[0079] 实施例5

[0080] NASICON磷酸钛钠包覆磷酸铁钠正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0081] 1) 6.0g CMC粉末溶于520g超纯水中,剪切分散5min,使其完全分散,随后依次加入172.5g磷酸二氢铵、79.9g锐钛型二氧化钛和26.5g碳酸钠,继续剪切分散5min,随后将全部混合浆料转移至含有0.3mm氧化锆球的砂磨机中,以20m/s的线速度研磨6h,得到粒径为230nm的磷酸钛钠前驱体浆料;

[0082] 2) 300.0g铁磷比为0.955:1的磷酸铁钠正极材料分散于含有450.0g 2%的CMC溶液中,剪切分散5min后加入磷酸钛钠前驱体浆料35.6g,先10Hz低转速分散5min,然后25Hz频率继续分散2h得到磷酸铁钠浆料;

[0083] 3) 将步骤1) 和步骤2) 的浆料混合后进行二流体喷雾处理,控制喷雾进料口温度240℃,出料口温度110℃,控制喷雾干燥后物料粒径为8μm,喷雾干燥后的物料转移至氮气保护的箱式炉中焙烧处理,温度为450℃,以5℃/min的升温速率升温至700℃,保温时间10h,待室温冷却后过筛100目筛即得到磷酸钛钠包覆磷酸铁钠正极材料。

[0084] 该实施例中NASICON磷酸钛钠包覆磷酸铁钠正极材料的中值粒径为8μm,比表面积为8.53m²/g,振实密度为0.96g/cm³。

[0085] 对比例1

[0086] 以铁磷比为0.955:1的磷酸铁钠作为正极材料。

[0087] 对比例2

[0088] 同实施例1,区别在于:

[0089] 步骤2) 中,300.0g铁磷比为0.955:1的磷酸铁钠正极材料分散于含有450.0g 2%的CMC溶液中,剪切分散5min后加入磷酸钛钠前驱体浆料71.1g,先10Hz低转速分散5min,然后25Hz频率继续分散2h得到磷酸铁钠浆料。

[0090] 对比例3

[0091] 同实施例1,区别在于:

[0092] 步骤2) 中,300.0g铁磷比为0.955:1的磷酸铁钠正极材料分散于含有450.0g 2%的CMC溶液中,剪切分散5min后加入磷酸钛钠前驱体浆料11.8g,先10Hz低转速分散5min,然后25Hz频率继续分散2h得到磷酸铁钠浆料。

[0093] 对比例4

[0094] 同实施例1,区别在于:

[0095] 步骤3) 中,将步骤1) 和步骤2) 的浆料混合后进行二流体喷雾处理,控制喷雾进料

口温度240℃,出料口温度110℃,控制喷雾干燥粒径为10 μ m,喷雾干燥后的物料转移至氮气保护的箱式炉中焙烧处理,温度为900℃,升温速率5℃/min,保温时间2h,待室温冷却后过筛100目即得到磷酸钛钠包覆磷酸铁钠正极材料。

[0096] 对比例5

[0097] 同实施例1,区别在于:

[0098] 步骤3)中,将步骤1)和步骤2)的浆料混合后进行二流体喷雾处理,控制喷雾进料口温度240℃,出料口温度110℃,控制喷雾干燥粒径为10 μ m,喷雾干燥后的物料转移至氮气保护的箱式炉中焙烧处理,温度为650℃,升温速率5℃/min,保温时间12h,待室温冷却后过筛100目即得到磷酸钛钠包覆磷酸铁钠正极材料。

[0099] 将实施例1~5和对比例1~5得到的正极材料按照正极材料:PVDF:Super P按质量比80:10:10混合,再用N-甲基吡咯烷酮溶解分散均匀后,涂覆于铝箔上,烘干后辊压制成正极极片。以正极极片为工作电极,以金属钠片为对电极及参比电极,以1mol/LNaPF₆(EC:DMC:EMC=1:1:1v/v/v)为电解液,以Whatman玻璃纤维为隔膜,在手套箱中组装成电池。组装后的电池以1C电流循环5圈进行活化,设置充放电范围为2.0~4.5V,之后以1C循环100圈。正极材料倍率性能测试以1C循环5圈后,分别以2C、3C、5C、10C循环5圈,然后恢复1C循环5圈。10C/1C容量保持率结果见表1。

[0100] 表1实施例1~5及对比例1~5正极材料制备的电池性能测试

	样品编号	1C 首次充电比容量 mAh/g	1C 首次放电比容量 mAh/g	首效	1C 100周容量保持率	10 放电 C 比容量 mAh/g	10C/1C 容量保持率
[0101]	实施例 1	158.6	147.3	92.88%	95.76%	137.2	93.14%
	实施例 2	152.3	141.5	92.91%	95.82%	132.1	93.36%
	实施例 3	161.1	147.7	91.68%	93.46%	134.4	91.00%
	实施例 4	154.4	144.1	93.33%	94.13%	131.7	91.39%
	实施例 5	155.7	143.6	92.23%	95.45%	132.6	92.34%
	对比例 1	157.4	137.9	87.61%	81.78%	110.8	80.35%
[0102]	对比例 2	150.2	139.8	93.08%	96.01%	130.3	93.20%
	对比例 3	155.8	139.4	89.47%	83.14%	115.5	82.86%
	对比例 4	158.6	146.6	92.43%	88.79%	123.9	84.52%
	对比例 5	158.5	135.2	85.30%	76.42%	104.7	77.44%

[0103] 由以上实施例可知,本发明提供了一种NASICON磷酸钛钠包覆磷酸铁钠正极材料

及其制备方法。本发明通过纳米磷酸钛钠对磷酸铁钠的均匀包覆阻碍电解液与磷酸铁钠的直接接触,降低副反应的发生,提升电池的循环稳定性,通过性能测试可以看出,本发明通纳米磷酸钛钠对磷酸铁钠进行均匀包覆,得到的正极材料制备的电池的1C 100圈容量保持率得到显著的提高,最高可达95.82%,且10C/1C容量保持率也高达93.36%,相比较单独以磷酸铁钠作为正极材料的电池的容量保持率得到显著的提高。由对比例4和对比例5可以看出,最后的焙烧处理的温度对电池容量的保持率影响很大,温度过高或者过低,电池的容量保持率均会下降,因此本发明优选为750~850℃。

[0104] 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。