



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112242525 A

(43) 申请公布日 2021.01.19

(21) 申请号 202011118695.5

(22) 申请日 2020.10.19

(71) 申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

(72) 发明人 王海燕 朱琳 孙旦 唐有根

(74) 专利代理机构 长沙市融智专利事务所(普通合伙) 43114

代理人 袁靖

(51) Int. Cl.

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 10/054 (2010.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

权利要求书1页 说明书8页 附图3页

(54) 发明名称

一种氮掺杂碳包覆磷酸钒锰钠复合材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种氮掺杂碳包覆磷酸钒锰钠复合材料及其制备方法和应用,该复合材料是由氮掺杂的碳包覆 $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ 构成,直径为 $1\mu\text{m}$ 左右,碳包覆层厚度为 $5\sim 10\text{nm}$ 。本发明的特点是利用油酸充当表面活性剂及碳源,石蜡充当非极性溶剂,采用廉价的钠源、磷源、锰源、钒源以及氮源,通过简单的球磨法,高产量地制备出具有杨梅状特殊形貌的 $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3@\text{NC}$ 。该材料作为钠离子电池正极时,展现出工作电压高、循环稳定性好、倍率性能佳等优势,同时该材料的制备也为低成本高性能的钠离子储能电池的发展及规模应用打下基础。

1. 一种氮掺杂碳包覆磷酸钒锰钠复合材料,其特征在于,由氮掺杂的碳层包覆 $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ 构成的杨梅状颗粒复合材料。

2. 根据权利要求1所述的氮掺杂碳包覆磷酸钒锰钠复合材料,其特征在于,所述的复合材料的直径为800-1200nm,氮掺杂的碳包覆层厚度为5~10nm。

3. 一种 $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3\text{@NC}$ 复合材料的制备方法,其特征在于,具体步骤如下:

将钒源与草酸溶于去离子水中,加热搅拌至溶剂挥发完全、干燥,得到草酸氧钒,再将磷源、碳源、石蜡、草酸氧钒、锰源、钠源与氮源依次置于球磨机中球磨,将混合均匀的材料在惰性气氛中,升温烧结处理,即得。

4. 根据权利要求3所述的 $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3\text{@NC}$ 复合材料的制备方法,其特征在于,

所述的钒源包括:五氧化二钒、偏钒酸铵中的至少一种;

所述的磷源包括:磷酸二氢铵、磷酸二氢钠、磷酸中的至少一种;

所述的钠源包括:乙酸钠、碳酸钠、碳酸氢钠、氢氧化钠中的至少一种;

所述的氮源包括:硫脲、烯丙基硫脲、三聚氰胺、双氰胺中的至少一种;

所述的锰源包括:乙酸锰、碳酸锰、六水合硝酸锰、乙酰丙酮锰的至少一种;

所述的碳源包括:油酸、碳纳米管、酚醛树脂中的至少一种。

5. 根据权利要求3所述的 $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3\text{@NC}$ 复合材料的制备方法,其特征在于,

钒源与草酸的摩尔比为1:2.9~3.1,钠源、草酸氧钒、锰源与磷源以 $\text{Na}:\text{V}:\text{Mn}:\text{P}$ 的摩尔比为3.8~4.2:0.8~1.2:0.8~1.2:2.8~3.2计量,磷酸钒锰钠、石蜡、碳源与氮源的质量比为0.8~1.2:3.4~3.8:1.7~2.1:1.4~1.8。

6. 根据权利要求3所述的 $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3\text{@NC}$ 复合材料的制备方法,其特征在于,所述的升温烧结处理的温度为650-800℃;烧结处理2~8h。

7. 根据权利要求3所述的 $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3\text{@NC}$ 复合材料的制备方法,其特征在于,球磨的转速为300-400r/min,球磨时间为3~5h。

8. 根据权利要求3所述的 $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3\text{@NC}$ 复合材料的制备方法,其特征在于,所述的惰性气氛为Ar与 H_2 的混合气体; H_2 与Ar的混合气体中 H_2 体积分数为3~20%。

9. 权利要求3-8任一项所述的制备方法制备得到的 $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3\text{@NC}$ 复合材料的应用方法,其特征在于,用作钠离子电池正极材料。

一种氮掺杂碳包覆磷酸钒锰钠复合材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及材料化学领域及高能电池材料技术,具体涉及高性能钠离子电池用杨梅状的氮掺杂碳包覆磷酸钒锰钠正极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 能源和环境问题成为人类21世纪面临的重大挑战。开发水能、太阳能、风能、潮汐能、生物能等绿色可再生清洁能源替代化石能源是实现可持续发展,解决日益严重的环境问题的有效途径。然而,这些新型能源的不稳定性和间歇性极大的限制了其并网使用,开发与之配套的高效储能系统变得尤为重要。锂离子电池已广泛的应用于便携式电子器件和电动汽车,在大规模储能领域也有着良好的应用前景。然而,锂资源有限无法满足大规模的储能需求。近年来,室温可充钠离子电池重新受到了关注,被认为是可以替代锂离子电池的下一代储能技术。目前针对钠离子电池的研究主要集中在新型高能量密度电极材料开发和电解液体系优化等。其中,正极材料既是直接影响电池整体性能的核心因素,也是决定钠离子电池成本的最重要因素,因此高性能正极材料的开发具有重要意义。

[0003] 目前,研究较多的钠离子电池正极材料包括过渡金属氧化物、普鲁士蓝类似物、聚阴离子化合物等。其中,NASICON结构的聚阴离子化合物是由强共价键构成的三维框架结构,不仅具有较高的结构稳定性,还具有快速的钠离子扩散速率,且离子脱嵌过程中体积变化小、相变少,从而保障了在钠离子电池中良好的循环稳定性和优异的安全性。 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 是研究较多的典型NASICON结构材料,它具有较高的理论容量(118mAh g^{-1})和能量密度(370Wh kg^{-1})。尽管 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 具有结构稳定等优点,但钒的价格昂贵和高毒性,依然是其商业应用的主要阻碍。对此,元素掺杂以替代V是解决 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 诸多问题的一种有效手段。最近,Goodenough等将 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 中V的一半与其他过渡金属取代,合成了一系列NASICON结构的 $\text{Na}_x\text{MV}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}$)化合物。从能量密度和成本的角度分析, $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ 具有高的理论容量(111mAh g^{-1}),工作电压高(3.6V),并且锰价格低廉,毒性低。因此,与 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 相比, $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ 是一种很有应用前景的高比能正极材料。但是, $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ 的导电性差,导致理论容量难以实现。同时,对 $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ 的脱嵌钠机理等方面的研究较为缺乏,亟待深入了解。

[0004] 本发明通过形貌设计、表面改性等手段提高 $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ 材料的电子/离子传输速率,解析相关脱嵌钠机制。这种 $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3@\text{NC}$ 复合材料具有较好的循环稳定性,在5C的倍率下经过1000次循环后容量可保持90.2%,而且倍率性能也十分优异。

发明内容

[0005] 本发明第一个目的在于,提供一种杨梅状的氮掺杂碳包覆磷酸钒锰钠($\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3@\text{NC}$)复合材料,旨在提供一种形貌独特、稳定性好、电化学性能优异的全新钠离子电池正极材料。该材料是由氮掺杂的碳层包覆 $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ 构成的杨梅状颗粒复合材料。所述的复合材料的直径为800-1200nm,氮掺杂的碳包覆层厚度为5~10nm。

[0006] 本发明第二个目的在于,提供一种操作简单,成本低廉的制备杨梅状形貌的 $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3@ \text{NC}$ 正极材料的方法,使其大规模生产和工业化应用变为可能。

[0007] 一种 $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3@ \text{NC}$ 复合材料的制备方法,具体步骤如下:

[0008] 将钒源与草酸溶于去离子水中,加热搅拌至溶剂挥发完全、干燥,得到草酸氧钒,再将磷源、碳源、石蜡、草酸氧钒、锰源、钠源与氮源依次置于球磨机中球磨,将混合均匀的材料在惰性气氛中,升温烧结处理,即得。

[0009] 所述的钒源包括:五氧化二钒、偏钒酸铵中的至少一种;优选五氧化二钒。

[0010] 所述的磷源包括:磷酸二氢铵、磷酸二氢钠、磷酸中的至少一种,优选磷酸二氢铵。

[0011] 所述的钠源包括:乙酸钠、碳酸钠、碳酸氢钠、氢氧化钠中的至少一种,优选乙酸钠。

[0012] 所述的氮源包括:硫脲、烯丙基硫脲、三聚氰胺、双氰胺中的至少一种,优选硫脲。

[0013] 所述的锰源包括:乙酸锰、碳酸锰、六水合硝酸锰、乙酰丙酮锰的至少一种;优选乙酸锰。

[0014] 所述的碳源包括:油酸、碳纳米管、酚醛树脂中的至少一种,优选油酸。

[0015] 所述的钒源与草酸的摩尔比为1:2.9~3.1,优选1:3.0;所述的钠源、草酸氧钒、锰源与磷源以 $\text{Na}:\text{V}:\text{Mn}:\text{P}$ 的摩尔比为3.8~4.2:0.8~1.2:0.8~1.2:2.8~3.2计量,优选4:1:1:3;所述的磷酸钒锰钠、石蜡、碳源与氮源的质量比为0.8~1.2:3.4~3.8:1.7~2.1:1.4~1.8,优选1:3.6:1.9:1.6。

[0016] 所述的升温烧结处理的温度为650~800℃;烧结处理2~8h,优选800℃;烧结处理5h。

[0017] 所述的球磨的转速为300~400r/min,球磨时间为3~5h,优选球磨转速360r/min,球磨时间为4h。

[0018] 所述的升温烧结处理的升温速率1~5℃/min,优选2℃/min。

[0019] 所述的惰性气氛为Ar与 H_2 的混合气体; H_2 与Ar的混合气体中 H_2 体积分数为3~20%,优选10%。

[0020] 上述方法制备的 $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3@ \text{NC}$ 材料粒径为1微米左右,呈杨梅状。

[0021] $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3@ \text{NC}$ 材料的碳层中掺氮,可以实现钠离子与电子的快速传输,从而具有优异的电化学性能。

[0022] 本发明第三个目的在于,提供上述方法制备的全新杨梅状形貌的 $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3@ \text{NC}$ 材料在钠离子电池领域的应用,具体是钠离子电池正极材料技术领域。

[0023] 本发明的 $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3@ \text{NC}$ 复合材料作为钠离子电池正极材料采用现有的方法来组装电池,并进行电化学性能测试:按质量比7:2:1称取 $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3@ \text{NC}$ 复合材料、乙炔黑(导电剂)和聚偏二氟乙烯(粘结剂),在玛瑙研钵中充分研磨均匀,加入N-甲基吡咯烷酮(NMP)形成均匀的浆料,涂覆在铝箔集流体上作为测试电极,以金属钠作对电极组装成扣式电池,采用的电解液为1.0M NaClO_4 in PC with 5%FEC,测试电化学性能时 $1\text{C}=111\text{mA g}^{-1}$ 。

[0024] 本发明的原理

[0025] 正极材料既是直接影响电池整体性能的核心因素,也是决定钠离子电池成本的最重要因素。 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 是典型的NASICON结构材料,因具有较高的结构稳定性和快速的钠离

子扩散速率,作为钠离子正极材料被广泛研究。但该材料电子导电性差、比能量偏低且钒的价格昂贵并具有高毒性等缺陷限制了其走向实际应用。元素掺杂以替代V是解决 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 诸多问题的一种有效手段。本发明采用价格低廉,毒性低的过渡金属Mn将 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 中V的一半取代,合成了一种很有应用前景的高比能正极材料 $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ 。纳米材料因为具有较高的比表面积和较短的离子传输路径而拥有优异的电化学性能,所以材料纳米化技术是可以大幅提高电极材料电化学性能的重要途径。由于 $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ 的电子电导率较低,碳材料包覆能够有效地提高材料的电子导电性,防止材料团聚。氮掺杂可以在包覆碳层中引入一些缺陷,促进 Na^+ 的输运和存储。研究发现,不同碳源烧结后的成碳质量有明显差异,且碳层的包覆好坏也直接影响材料最终的电化学性能,同时氮源的不同,也导致材料的电化学性能有较大差异。

[0026] 此外,本发明通过形貌设计、表面改性等方式改善了材料电子/离子传输速率的同时也降低了材料成本与毒性,使材料具有良好的稳定性和优异的电化学性能。制备方法流程简单、操作方便、适合规模化生产。用该方法制备的复合材料具有优异的电化学性能,解决了现有技术中该类材料容量低及循环寿命短的问题。

[0027] 因此,本发明通过体相结构调控、形貌设计和表面改性优化等手段,设计了一种简单易行,产率高的球磨法,制备出的能量密度高且电化学性能优异的新颖的杨梅状形貌的 $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3@\text{NC}$ 电极材料。

[0028] 本发明带来的有益效果:

[0029] 1、本发明提供了一种全新杨梅状形貌的 $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3@\text{NC}$ 复合材料,使材料的稳定性提高,且发明该材料能够解决 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 比能量偏低且毒性高等问题。

[0030] 2、本发明的 $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3@\text{NC}$ 复合材料是在 $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ 颗粒表面均匀包覆碳层,并在碳层上进行掺氮,有利于提高电子/离子传输速率,从而具有优异的电化学性能。

[0031] 3、本发明的 $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3@\text{NC}$ 复合材料中碳层对于 $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ 的包覆以及氮掺杂进碳层,均在烧结过程中一步成型,大大简化了工艺步骤。

[0032] 4、本发明的 $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3@\text{NC}$ 复合材料的制备过程简单,采用价格低廉的钠源、磷源、锰源、碳源等作为原料,通过球磨混合均匀,降低了成本,也有望使其大规模生产和工业化应用。

[0033] 5、本发明的 $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3@\text{NC}$ 复合材料作为钠离子电池正极材料时,表现出高工作电压,好的循环稳定性以及倍率性能。

附图说明

[0034] 图1:实施例1、6、7和对比例1制备得到的复合材料的XRD图;

[0035] 图2:实施例1制备的 $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3@\text{NC}$ -1材料的SEM图(a)和HRTEM图(b);

[0036] 图3:对比例2制备的 $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3@\text{NC}$ -9(a)和对比例9制备的 $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3@\text{NC}$ -16(b)的SEM;

[0037] 图4:实施例1的XPS图;

[0038] 图5:实施例1(a)和对比例1(b)的循环伏安曲线图。

[0039] 图6:实施例1、2和对比例2、9制备的材料组装成的钠离子电池在5C($1\text{C}=111\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$)下的循环性能图。

具体实施方式

[0040] 以下通过实施例对本发明作进一步说明,而非限制本发明。

[0041] 实施例1

[0042] 先将200mg V_2O_5 与416mg $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 溶于25mL去离子水中,70℃加热搅拌至溶液完全挥发得到草酸氧钒,将其放于80℃烘箱中干燥24h。将690mg $NH_4H_2PO_4$ 与1.8g油酸放在球磨罐中球磨1h,将3.5g石蜡加入到上述球磨罐中球磨1h,再依次加入草酸氧钒、656mg CH_3COONa 、490mg $Mn(CH_3COO)_2$ 和1.5g硫脲球磨3h,球磨转速均为360r/min,将混合均匀的材料置于105℃的烘箱中烘30min,在含10% H_2 的Ar/ H_2 气氛中对上述样品进行高温烧结,升温速率2℃/min,控温在800℃,保温时间为5h制备得到的纳米材料命名为 $Na_4MnV(PO_4)_3@NC-1$ 。

[0043] 在制备扣式电池时,按质量比7:2:1称取活性物质35mg、乙炔黑10mg和聚偏二氟乙烯5mg,在玛瑙研钵中充分研磨均匀,加入N-甲基吡咯烷酮(NMP)数滴,搅拌均匀后涂片。80℃的真空干燥箱中干燥6h后,将极片冲成直径约12mm的电极片,每个电极片中活性物质质量在1.5mg左右。以金属钠作为负极材料,自配的1.0M $NaClO_4$ in PC with 5%FEC混合溶液为电解液,在惰性气体手套箱(UNILAB MBRAUN德国产)内组装扣式半电池(CR2016),手套箱操作系统为高纯氩气。在30℃的恒温箱中活化6h以上,用新威电池充放电仪测试其电化学数据。采用恒流充放电模式,电压范围为2.5~3.8V。在上海辰华电化学工作站进行循环伏安测试,扫描速度为0.2mV/s。

[0044] 实施例2

[0045] 和实施例1相比,区别在于,降低油酸的用量,具体如下:

[0046] 由实施例1中所述方法制备出草酸氧钒。将690mg $NH_4H_2PO_4$ 与1.5g油酸放在球磨罐中球磨1h,将3.5g石蜡加入到上述球磨罐中球磨1h,再依次加入草酸氧钒、656mg CH_3COONa 、490mg $Mn(CH_3COO)_2$ 和1.5g硫脲球磨3h,球磨转速均为360r/min;将混合均匀的材料置于105℃的烘箱中烘30min,在含10% H_2 的Ar/ H_2 气氛中对上述样品进行高温烧结,升温速率2℃/min,控温在800℃,保温时间为5h制备得到的纳米材料命名为 $Na_4MnV(PO_4)_3@NC-2$ 。

[0047] 材料涂片和扣式电池的制备及电化学性能测试同实施例1。

[0048] 实施例3

[0049] 和实施例1相比,区别在于,增加油酸的用量,具体如下:

[0050] 由实施例1中所述方法制备出草酸氧钒。将690mg $NH_4H_2PO_4$ 与2.5g油酸放在球磨罐中球磨1h,将3.5g石蜡加入到上述球磨罐中球磨1h,再依次加入草酸氧钒、656mg CH_3COONa 、490mg $Mn(CH_3COO)_2$ 和1.5g硫脲球磨3h,球磨转速均为360r/min;将混合均匀的材料置于105℃的烘箱中烘30min,在含10% H_2 的Ar/ H_2 气氛中对上述样品进行高温烧结,升温速率2℃/min,控温在800℃,保温时间为5h制备得到的纳米材料命名为 $Na_4MnV(PO_4)_3@NC-3$ 。

[0051] 材料涂片和扣式电池的制备及电化学性能测试同实施例1。

[0052] 实施例4

[0053] 和实施例1相比,区别在于,降低硫脲的用量,具体如下:

[0054] 由实施例1中所述方法制备出草酸氧钒。将690mg $NH_4H_2PO_4$ 与1.8g油酸放在球磨罐中球磨1h,将3.5g石蜡加入到上述球磨罐中球磨1h,再依次加入草酸氧钒、656mg CH_3COONa 、490mg $Mn(CH_3COO)_2$ 和0.5g硫脲3h,球磨转速均为360r/min;将混合均匀的材料置

于105℃的烘箱中烘30min,在含10% H_2 的Ar/ H_2 气氛中对上述样品进行高温烧结,升温速率2℃/min,控温在800℃,保温时间为5h制备得到的纳米材料命名为 $Na_4MnV(PO_4)_3@NC-4$ 。

[0055] 材料涂片和扣式电池的制备及电化学性能测试同实施例1。

[0056] 实施例5

[0057] 和实施例1相比,区别在于,增加硫脲的用量,具体如下:

[0058] 由实施例1中所述方法制备出草酸氧钒。将690mg $NH_4H_2PO_4$ 与1.8g油酸放在球磨罐中球磨1h,将3.5g石蜡加入到上述球磨罐中球磨1h,再依次加入草酸氧钒、656mg CH_3COONa 、490mg $Mn(CH_3COO)_2$ 和2.5g硫脲球磨3h,球磨转速均为360r/min;将混合均匀的材料置于105℃的烘箱中烘30min,在含10% H_2 的Ar/ H_2 气氛中对上述样品进行高温烧结,升温速率2℃/min,控温在800℃,保温时间为5h制备得到的纳米材料命名为 $Na_4MnV(PO_4)_3@NC-5$ 。材料涂片和扣式电池的制备及电化学性能测试同实施例1。

[0059] 实施例6

[0060] 和实施例1相比,区别在于,降低烧结的温度,具体如下:

[0061] 由实施例1中所述方法制备出草酸氧钒。将690mg $NH_4H_2PO_4$ 与1.8g油酸放在球磨罐中球磨1h,将3.5g石蜡加入到上述球磨罐中球磨1h,再依次加入草酸氧钒、656mg CH_3COONa 、490mg $Mn(CH_3COO)_2$ 和1.5g硫脲球磨3h,球磨转速均为360r/min;将混合均匀的材料置于105℃的烘箱中烘30min,在含10% H_2 的Ar/ H_2 气氛中对上述样品进行高温烧结,升温速率2℃/min,控温在700℃,保温时间为5h制备得到的纳米材料命名为 $Na_4MnV(PO_4)_3@NC-6$ 。材料涂片和扣式电池的制备及电化学性能测试同实施例1。

[0062] 实施例7

[0063] 和实施例1相比,区别在于,减少烧结的时间,具体如下:

[0064] 由实施例1中所述方法制备出草酸氧钒。将690mg $NH_4H_2PO_4$ 与1.8g油酸放在球磨罐中球磨1h,将3.5g石蜡加入到上述球磨罐中球磨1h,再依次加入草酸氧钒、656mg CH_3COONa 、490mg $Mn(CH_3COO)_2$ 和1.5g硫脲球磨3h,球磨转速均为360r/min;将混合均匀的材料置于105℃的烘箱中烘30min,在含10% H_2 的Ar/ H_2 气氛中对上述样品进行高温烧结,升温速率2℃/min,控温在800℃,保温时间为2h制备得到的纳米材料命名为 $Na_4MnV(PO_4)_3@NC-7$ 。材料涂片和扣式电池的制备及电化学性能测试同实施例1。

[0065] 对比例1(无氮源)

[0066] 由实施例1中所述方法制备出草酸氧钒。将690mg $NH_4H_2PO_4$ 与1.8g油酸放在球磨罐中球磨1h,将3.5g石蜡加入到上述球磨罐中球磨1h,再依次加入草酸氧钒、656mg CH_3COONa 和490mg $Mn(CH_3COO)_2$ 球磨3h,球磨转速均为360r/min;将混合均匀的材料置于105℃的烘箱中烘30min,在含10% H_2 的Ar/ H_2 气氛中对上述样品进行高温烧结,升温速率2℃/min,控温在800℃,保温时间为5h制备得到的纳米材料命名为 $Na_4MnV(PO_4)_3@NC-8$ 。

[0067] 材料涂片和扣式电池的制备及电化学性能测试同实施例1。

[0068] 对比例2(无碳源)

[0069] 由实施例1中所述方法制备出草酸氧钒。将690mg $NH_4H_2PO_4$ 与3.5g石蜡加入到上述球磨罐中球磨1h,再依次加入草酸氧钒、656mg CH_3COONa 、490mg $Mn(CH_3COO)_2$ 和1.5g硫脲球磨3h,球磨转速均为360r/min;将混合均匀的材料置于105℃的烘箱中烘30min,在含10% H_2 的Ar/ H_2 气氛中对上述样品进行高温烧结,升温速率2℃/min,控温在800℃,保温时间为5h

制备得到的纳米材料命名为 $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3\text{@NC-9}$ 。

[0070] 材料涂片和扣式电池的制备及电化学性能测试同实施例1。

[0071] 对比例3(其他碳源)

[0072] 由实施例1中所述方法制备出草酸氧钒。将690mg $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 与1.8g葡萄糖放在球磨罐中球磨1h,将3.5g石蜡加入到上述球磨罐中球磨1h,再依次加入草酸氧钒、656mg CH_3COONa 、490mg $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和1.5g硫脲球磨3h,球磨转速均为360r/min;将混合均匀的材料置于105℃的烘箱中烘30min,在含10% H_2 的 Ar/H_2 气氛中对上述样品进行高温烧结,升温速率2℃/min,控温在800℃,保温时间为5h制备得到的纳米材料命名为 $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3\text{@NC-10}$ 。材料涂片和扣式电池的制备及电化学性能测试同实施例1。

[0073] 对比例4(其他氮源)

[0074] 由实施例1中所述方法制备出草酸氧钒。将690mg $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 与1.8g油酸放在球磨罐中球磨1h,将3.5g石蜡加入到上述球磨罐中球磨1h,再依次加入草酸氧钒、656mg CH_3COONa 、490mg $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和1.5g三聚氰胺球磨3h,球磨转速均为360r/min;将混合均匀的材料置于105℃的烘箱中烘30min,在含10% H_2 的 Ar/H_2 气氛中对上述样品进行高温烧结,升温速率2℃/min,控温在800℃,保温时间为5h制备得到的纳米材料命名为 $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3\text{@NC-11}$ 。材料涂片和扣式电池的制备及电化学性能测试同实施例1。

[0075] 对比例5(其他磷源)

[0076] 由实施例1中所述方法制备出草酸氧钒。将720mg NaH_2PO_4 与1.8g油酸放在球磨罐中球磨1h,将3.5g石蜡加入到上述球磨罐中球磨1h,再依次加入草酸氧钒、164mg CH_3COONa 、490mg $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和1.5g硫脲球磨3h,球磨转速均为360r/min;将混合均匀的材料置于105℃的烘箱中烘30min,在含10% H_2 的 Ar/H_2 气氛中对上述样品进行高温烧结,升温速率2℃/min,控温在800℃,保温时间为5h制备得到的纳米材料命名为 $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3\text{@NC-12}$ 。材料涂片和扣式电池的制备及电化学性能测试同实施例1。

[0077] 对比例6(其他钠源)

[0078] 由实施例1中所述方法制备出草酸氧钒。将690mg $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 与1.8g油酸放在球磨罐中球磨1h,将3.5g石蜡加入到上述球磨罐中球磨1h,再依次加入草酸氧钒、424mg Na_2CO_3 、490mg $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和1.5g硫脲球磨3h,球磨转速均为360r/min;将混合均匀的材料置于105℃的烘箱中烘30min,在含10% H_2 的 Ar/H_2 气氛中对上述样品进行高温烧结,升温速率2℃/min,控温在800℃,保温时间为5h制备得到的纳米材料命名为 $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3\text{@NC-13}$ 。

[0079] 材料涂片和扣式电池的制备及电化学性能测试同实施例1。

[0080] 对比例7(其他锰源)

[0081] 由实施例1中所述方法制备出草酸氧钒。将690mg $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 与1.8g油酸放在球磨罐中球磨1h,将3.5g石蜡加入到上述球磨罐中球磨1h,再依次加入草酸氧钒、656mg CH_3COONa 、230mg MnCO_3 和1.5g硫脲球磨3h,球磨转速均为360r/min;将混合均匀的材料置于105℃的烘箱中烘30min,在含10% H_2 的 Ar/H_2 气氛中对上述样品进行高温烧结,升温速率2℃/min,控温在800℃,保温时间为5h制备得到的纳米材料命名为 $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3\text{@NC-14}$ 。

[0082] 材料涂片和扣式电池的制备及电化学性能测试同实施例1。

[0083] 对比例8(其他钒源)

[0084] 先将234mg NH_4VO_3 与416mg $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于25mL去离子水中,70℃加热搅拌至溶

液完全挥发得到草酸氧钒,将其放于80℃烘箱中干燥24h。将690mg $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 与1.8g油酸放在球磨罐中球磨1h,将3.5g石蜡加入到上述球磨罐中球磨1h,再依次加入草酸氧钒、656mg CH_3COONa 、490mg $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和1.5g硫脲球磨3h,球磨转速均为360r/min;将混合均匀的材料置于105℃的烘箱中烘30min,在含10% H_2 的 Ar/H_2 气氛中对上述样品进行高温烧结,升温速率2℃/min,控温在800℃,保温时间为5h制备得到的纳米材料命名为 $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3@\text{NC}-15$ 。

[0085] 材料涂片和扣式电池的制备及电化学性能测试同实施例1。

[0086] 对比例9(无石蜡)

[0087] 先将200mg V_2O_5 与416mg $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于25mL去离子水中,70℃加热搅拌至溶液完全挥发得到草酸氧钒,将其放于80℃烘箱中干燥24h。将690mg $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 与1.8g油酸放在球磨罐中球磨2h,再依次加入草酸氧钒、656mg CH_3COONa 、490mg $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、和1.5g硫脲球磨3h,球磨转速均为360r/min,将混合均匀的材料置于105℃的烘箱中烘30min,在含10% H_2 的 Ar/H_2 气氛中对上述样品进行高温烧结,升温速率2℃/min,控温在800℃,保温时间为5h制备得到的纳米材料命名为 $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3@\text{NC}-16$ 。

[0088] 材料涂片和扣式电池的制备及电化学性能测试同实施例1。

[0089] 表1是以实施例1-7和对比例1-9制备的目标材料为正极,组装成钠离子电池在5C的电流密度下的电化学性能。

[0090] 表1

[0091]	样品	首次放电容量 (mAh g ⁻¹)	首次充电容量 (mAh g ⁻¹)	首次库伦效率 (%)	400 次循环后 放电比容量 (mAh g ⁻¹)
--------	----	----------------------------------	----------------------------------	------------	---

[0092]

实施例 1	102.6	104.3	98.4	97.9
实施例 2	92.4	94.3	98.0	83.9
实施例 3	104.3	112.0	93.1	88.2
实施例 4	99.8	101.6	98.2	82.2
实施例 5	77.0	81.6	94.4	59.5
实施例 6	88.8	96.5	92.0	79.2
实施例 7	93.2	95.3	97.8	75.9
对比例 1	87.6	94.3	92.9	71.1
对比例 2	33.5	36.6	91.4	29.5
对比例 3	82.5	84.9	97.2	62.5
对比例 4	98.5	102.2	96.4	74.8
对比例 5	76.9	83.7	91.9	54.6
对比例 6	86.5	95.5	90.6	68.4
对比例 7	67.5	73.0	92.5	46.7
对比例 8	75.1	84.5	88.9	43.2
对比例 9	77.3	78.0	99.2	72.7

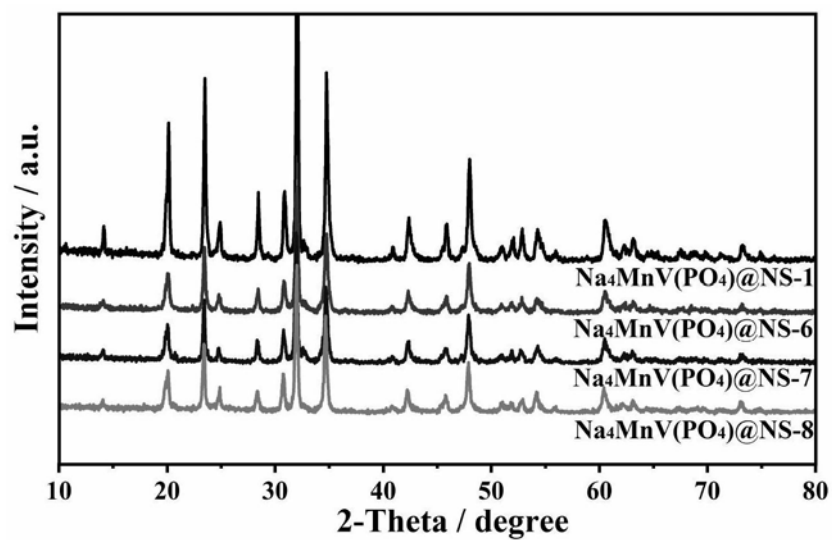


图1

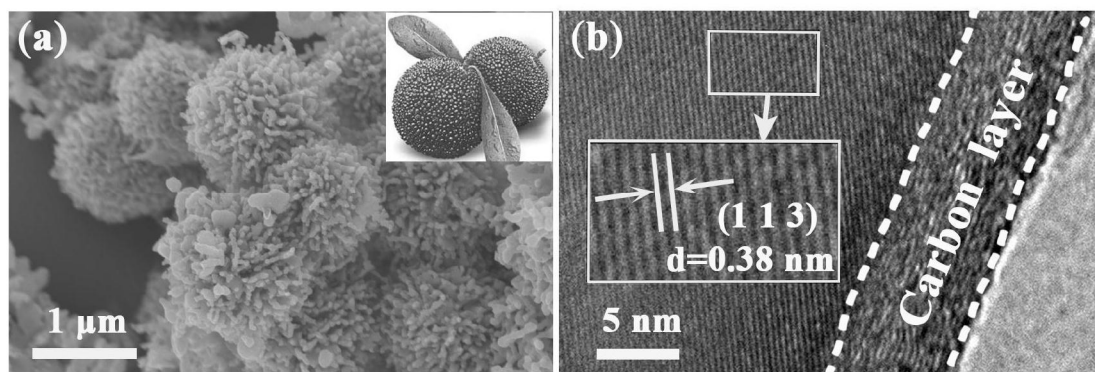


图2

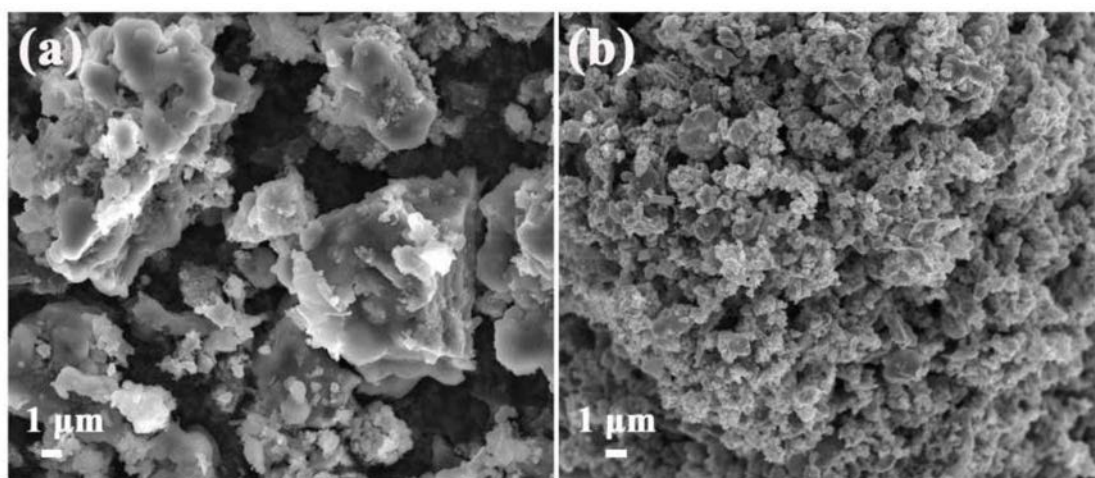


图3

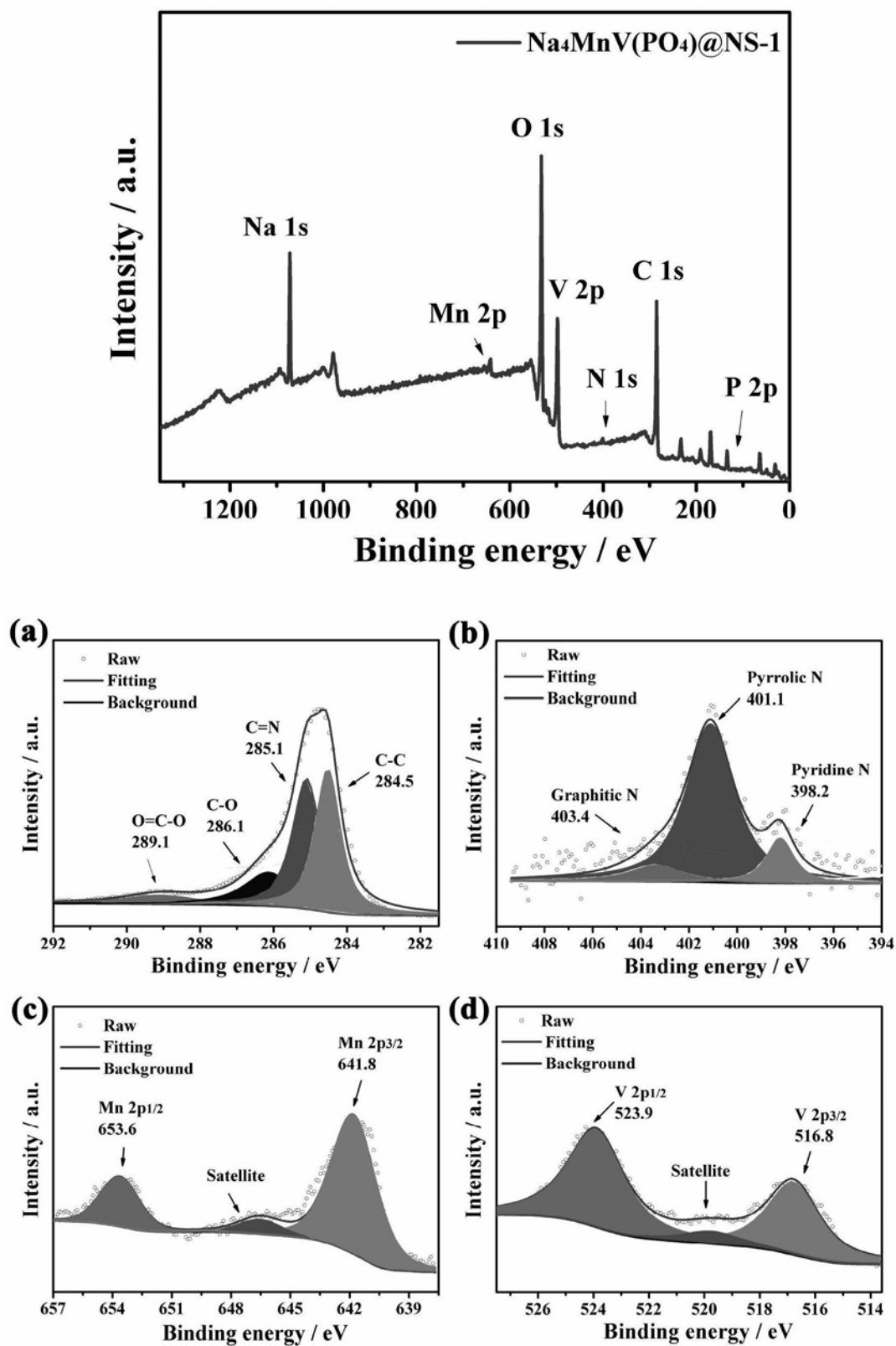


图4

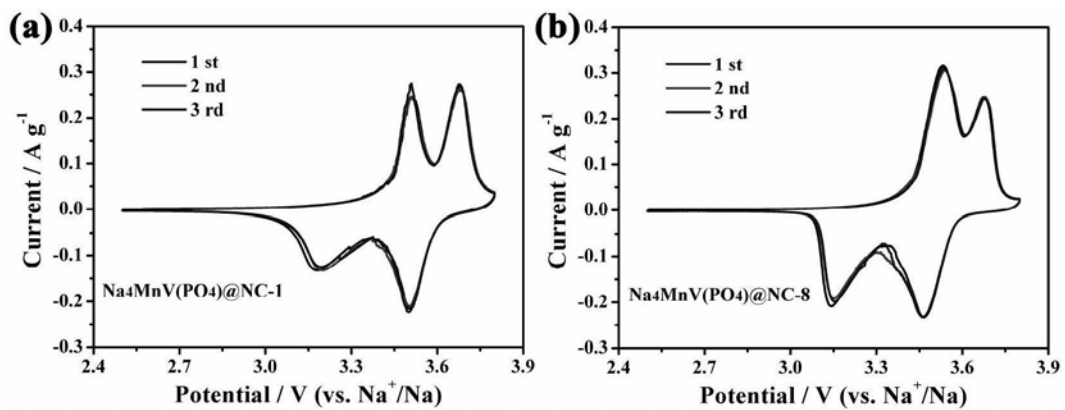


图5

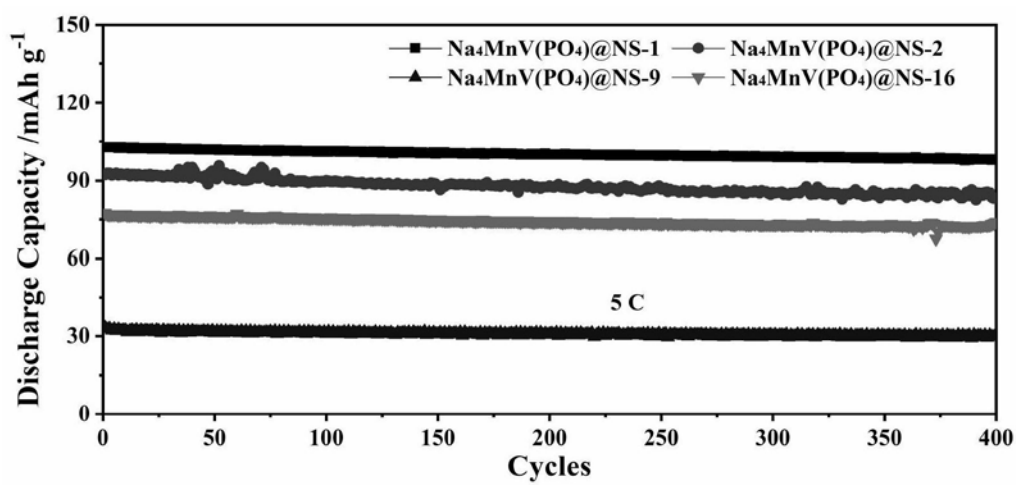


图6