



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117401661 A

(43) 申请公布日 2024.01.16

(21) 申请号 202311194109.9

H01M 4/04 (2006.01)

(22) 申请日 2023.09.15

H01M 10/054 (2010.01)

C01B 32/05 (2017.01)

(71) 申请人 宜都兴发化工有限公司

地址 443311 湖北省宜昌市宜都市枝城镇  
兴宜大道66号

(72) 发明人 龚晓飞 郑磊 马会娟 周鹏飞  
汤傲

(74) 专利代理机构 宜昌市三峡专利事务所  
42103

专利代理师 成钢

(51) Int. Cl.

C01B 25/45 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

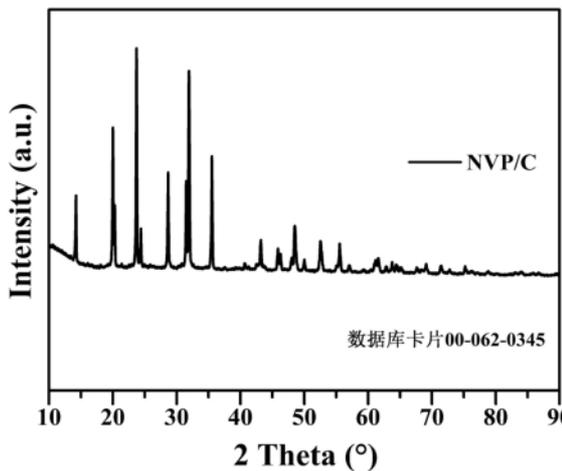
权利要求书2页 说明书8页 附图3页

(54) 发明名称

一种钠离子电池用碳包覆磷酸钒钠正极材料的制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种钠离子电池用碳包覆磷酸钒钠正极材料的制备方法,通过加热搅拌的方式增大溶解度使其以离子态均匀分散于溶液中,同时借助小分子A类含巯基碳源和高分子B类碳源之间的相互作用一方面防止碳源结晶,另一方面在碳化后形成稳定且内外分布均匀的碳包覆结构,显著提高磷酸钒钠材料的电子电导率。通过该方法制备得到的碳包覆磷酸钒钠材料作为钠离子电池正极具备着优异的电化学性能,在1 C倍率下首次放电比容量>110 mAh/g,5 C倍率下放电比容量>105 mAh/g,且在5 C倍率下循环1000圈后容量保持率>99.2%,实现碳包覆磷酸钒钠正极材料在电子电导率和电化学性能方面的双重提升。



1. 一种钠离子电池用碳包覆磷酸钒钠正极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 磷酸钒钠复合前驱体分散液的制备:称取一定量的钠源、钒源、磷源和碳源,通过加热搅拌的方式使其完全分散于溶剂中,得到均匀的磷酸钒钠复合前驱体分散液;

(2) 磷酸钒钠复合固体前驱体的制备:所述的磷酸钒钠复合前驱体分散液使钠源、钒源、磷酸和碳源固体材料得到充分均匀混合,通过干燥方式使溶剂气化后得到磷酸钒钠复合固体前驱体;

(3) 碳包覆磷酸钒钠正极材料的制备:称取一定量所述的磷酸钒钠复合固体前驱体并置于刚玉中,放入管式炉中煅烧,在保护气氛下升温,等待自然降至室温后取出,用打粉机进行破碎并充分混合均匀,随后将破碎完成的粉末状固体倒入筛网中过筛,得到粒径分布均一的高性能碳包覆磷酸钒钠正极材料。

2. 根据权利要求1所述的一种钠离子电池用碳包覆磷酸钒钠正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述的钠源包括乙酸钠、碳酸钠、四乙酸二钠、硝酸钠、硫酸钠、氯化钠、碳酸氢钠、磷酸钠、磷酸氢二钠和磷酸二氢钠中的一种或几种;

所述钒源包括偏钒酸铵、五氧化二钒、氧化钒、三氧化二钒、一水合磷酸钒、硫酸钒、硫酸氧钒、正钒酸钠和草酸氧钒中的一种或几种;

所述磷源包括次磷酸钠、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、磷酸三钠、磷酸、磷酸二氢铵和磷酸氢二铵中的一种或几种。

3. 根据权利要求1所述的一种钠离子电池用碳包覆磷酸钒钠正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述的碳源包括小分子A类含巯基碳源和高分子B类碳源,小分子A类含巯基碳源与高分子B类碳源的摩尔比为1:1-3:1,其中,小分子A类含巯基碳源包括2-巯基丁酸、3-巯基丁酸、3-巯基丙酸、2-巯基乙胺、2-巯基吡啶、2-巯基吡嗪和1,5-二巯基萘中的一种或几种;高分子B类碳源包括聚乙烯醇、聚环氧乙烷、聚丙烯酸、聚乙烯醇、聚异丁烯、聚甘氨酸、聚苯胺、聚丙烯腈和聚吡咯中的一种或几种。

4. 根据权利要求1所述的一种钠离子电池用碳包覆磷酸钒钠正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述钠源与钒源的摩尔比为1:1-3:1,钠源与磷源的摩尔比为1:3-1:1,磷酸钒钠正极活性材料前驱体与碳源的质量比为5:1-15:1。

5. 根据权利要求1所述的一种钠离子电池用碳包覆磷酸钒钠正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述溶剂包括去离子水、无水乙醇、无水乙醚和无水甲醇中的一种或几种,所述磷酸钒钠正极活性材料前驱体与碳源质量占溶液总质量的10%-30%。

6. 根据权利要求1所述的一种钠离子电池用碳包覆磷酸钒钠正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中加热溶剂温度为60°C-80°C,搅拌转速为300-2000 rpm,加热搅拌时间为1-10 h;需加热搅拌至溶液完全澄清、无固体沉淀状态。

7. 根据权利要求1所述的一种钠离子电池用碳包覆磷酸钒钠正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(2)中干燥方式可为喷雾干燥、鼓风干燥和真空干燥中的一种或几种;其中,所述喷雾干燥风机设定75-95,温度设定160-250 °C,蠕动泵设定10-50 mL/min,通针设定5-15 s,通过调节溶液固含量和喷雾干燥参数可精密调控出口颗粒的粒径大小,粒径范围为2-10 μm,所述喷雾干燥所需时间依据样品量而定;鼓风干燥温度设定为80-180 °C,干燥时间为10-30 h;所述真空干燥箱体内压力需小于-30 MPa,干燥温度设定为80-180 °C,干

燥时间为10-30 h;得到的磷酸钒钠复合固体前驱体材料通过固相研磨方式研磨为粉末状。

8. 根据权利要求1所述的一种钠离子电池用碳包覆磷酸钒钠正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(3)中保护气氛可为氮气、氦气、氩气、氙气以及其他惰性气体,气流流速为2-50 mL/min;升温速率为2-10 °C/min,煅烧温度为600-1000 °C,煅烧时间为5-20 h,特别地,可采用分段煅烧的方式充分增加碳化时间,一次煅烧升温速率为2-10 °C/min,一次煅烧温度为300-500 °C,一次煅烧时间为2-5 h,二次煅烧升温速率为2-10 °C/min,二次煅烧温度为600-1000 °C,煅烧时间为5-20 h。

9. 根据权利要求1所述的一种钠离子电池用碳包覆磷酸钒钠正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(3)中打粉机功率为200-2000 W,工作时间不超过30s,出料粒径小于0.5 mm,过筛目数为200-350目。

10. 根据权利要求1-12任一项所述方法制备得到的一种磷酸钒钠复合材料。

## 一种钠离子电池用碳包覆磷酸钒钠正极材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明具体涉及一种钠离子电池用碳包覆磷酸钒钠正极材料的制备方法。属于新能源电池材料技术领域的钠离子电池正极方向。

### 背景技术

[0002] 正极材料作为钠离子电池体系中关键材料之一,很大程度上决定了电池的性能指标、循环寿命和制造成本。其中,钠超离子导体( $\text{Na}^+$  Super Ionic Conductor, NASICON)结构磷酸钒钠( $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , NVP)正极材料属六方晶系,具备着高倍率性能和循环性能的双重优势,拥有两类独特的钠离子迁移通道(Na1位点和Na2位点),Na2位点的钠离子可逆脱嵌位于3.3V电压平台,对应 $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ 的氧化还原反应,能提供约117mAh/g的理论容量,但是极低的电子电导率也严重限制了其容量性能的发挥。目前,常用磷酸钒钠的制备方法有高温固相法、溶胶凝胶法、静电纺丝法和水热法。其中,高温固相法工艺简单、易产业化,在CN115954456A工作中采用高温固相法,将钒源( $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{VO}_2$ 或 $\text{NH}_4\text{VO}_3$ )、钠源( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{COONa}$ 或 $\text{NaCl}$ )、磷源( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 或 $\text{H}_3\text{PO}_4$ )和碳源(柠檬酸、草酸或葡萄糖)按一定比例球磨后进行分段高温煅烧,然而得到的磷酸钒钠产品易团聚,导致颗粒粒径较大且分布不均匀。溶胶凝胶法制备化学计量比易控制,产品颗粒均匀、形貌可控,采用可溶性钠源、钒源和磷源在络合剂的作用下缩聚水解形成溶胶,干燥后形成的凝胶经热处理得到磷酸钒钠产品,在CN115872383A的工作中采用溶胶凝胶法和甘氨酸燃烧法耦合,硝酸钠作为钠源的同时作为氧化剂以促进甘氨酸的燃烧,从而缩短反应时间,然而,溶胶凝胶法工艺复杂、处理周期长,不易于工业化生产。在CN115275140的工作中采用偏钒酸铵、草酸和磷酸二氢钠为原料,硼酸和聚乙烯吡咯烷酮分别为掺杂剂和粘结剂,通过静电纺丝技术和高温退火工艺成功制备纳米纤维状硼掺杂磷酸钒钠,该材料比表面积大、导电性好,有利于提升电化学性能,然而该法制备成本高、工艺难度大、工作效率低,难以实现大规模工业化应用。水热法是一种常见的液相化学法,反应条件温和、操作方便,制备出的产品粒径较小、分布均匀,但反应在密封的反应釜中进行,无法观察调控晶体的生长过程,同时对设备依赖性强、成本高昂,工业化生产存在较大的安全隐患。

[0003] 因此,急需一种简易有效的制备方法,一方面可原位生成大批量的纯相磷酸钒钠材料,满足工业化应用需求,另一方面改善材料的固有缺陷(低电子电导率)发挥高容量和高稳定特性。

### 发明内容

[0004] 基于上述相关技术手段,本发明通过加热及高速搅拌的方式增大钒源、钠源、磷源和碳源的溶解度,并通过小分子A类含巯基碳源和高分子B类碳源在高温煅烧后对纯相磷酸钒钠材料实现混合碳包覆,其中高分子B类碳源可增强前驱体溶液的粘性和吸附性,有效防止A类含巯基碳源结晶,此外,高温煅烧相转后形成的大尺寸碳层可很好地包覆原位生成的磷酸钒钠材料,同时促进由小分子A类含巯基碳源碳化形成的小粒径硫掺杂碳(硫与碳通过

d-p轨道耦合产生协同效应调节费米能级,提高电子电导率)颗粒通过内部孔洞延伸磷酸钒钠材料的内核,形成内外均匀的碳包覆结构,提高磷酸钒钠材料的电子电导率,进而具备优异的电池性能,在1C倍率下首次放电比容量 $>110\text{mAh/g}$ ,5C倍率下放电比容量 $>105\text{mAh/g}$ ,且在5C倍率下循环1000圈后容量保持率 $>99.2\%$ 。

[0005] 本发明提供的磷酸钒钠复合钠离子电池正极材料制备方法在传统高温固相法的基础上实现创新,通过升温以及搅拌的方式提高溶解度,实现溶剂中的离子态混合,同时通过小分子A类含巯基碳源和高分子B类碳源在高温碳化后对磷酸钒钠材料的内-外均匀碳包覆实现材料的高电子电导率,整体操作简单、过程简便,对实验设备依赖性低,易于实现大规模商业化生产,为制备纯相且高导电性的磷酸钒钠材料及其他锂/钠电极材料提供了新的思路,制备得到的磷酸钒钠复合材料应用于钠离子电池正极材料领域具备着高比容量和长循环寿命,有利于推动钠电行业乃至新能源板块的发展。

[0006] 针对上述问题,本专利的目的在于提供一种钠离子电池用碳包覆磷酸钒钠正极材料的制备方法,具体包括以下步骤:

(1) 磷酸钒钠复合前驱体分散液的制备:称取一定量的钠源、钒源、磷源和碳源,通过加热搅拌的方式使其完全分散于溶剂中,得到均匀的磷酸钒钠复合前驱体分散液;

(2) 磷酸钒钠复合固体前驱体的制备:所述的磷酸钒钠复合前驱体分散液使钠源、钒源、磷酸和碳源固体材料得到充分均匀混合,通过干燥方式使溶剂气化后得到磷酸钒钠复合固体前驱体;

(3) 碳包覆磷酸钒钠正极材料的制备:称取一定量所述的磷酸钒钠复合固体前驱体并置于刚玉中,放入管式炉中煅烧,在保护气氛下升温,等待自然降至室温后取出,用打粉机进行破碎并充分混合均匀,随后将破碎完成的粉末状固体倒入筛网中过筛,得到粒径分布均一的高性能碳包覆磷酸钒钠正极材料。

[0007] 本发明的工艺过程中离子形式的引入有利于更好实现前驱体材料的均一复合,在高温作用下提高各原料组元间的键合强度,增强材料的结构稳定性,有利于生成高纯度和高结晶度的磷酸钒钠材料,提升碳包覆磷酸钒钠正极材料的比容量和循环性能。

[0008] 优选的,步骤(1)中所述的钠源包括乙酸钠、碳酸钠、四乙酸二钠、硝酸钠、硫酸钠、氯化钠、碳酸氢钠、磷酸钠、磷酸氢二钠和磷酸二氢钠中的一种或几种。

[0009] 优选的,步骤(1)中所述的钒源包括偏钒酸铵、五氧化二钒、氧化钒、三氧化二钒、一水合磷酸钒、硫酸钒、硫酸氧钒、正钒酸钠和草酸氧钒中的一种或几种。

[0010] 优选的,步骤(1)中所述的磷源包括次磷酸钠、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、磷酸三钠、磷酸、磷酸二氢铵和磷酸氢二铵中的一种或几种;

优选的,步骤(1)中所述的碳源包括小分子A类含巯基碳源和高分子B类碳源,小分子A类含巯基碳源与高分子B类碳源的摩尔比为 $1:1-3:1$ ,其中,小分子A类含巯基碳源包括2-巯基丁酸、3-巯基丁酸、3-巯基丙酸、2-巯基乙胺、2-巯基吡啶、2-巯基吡嗪和1,5-二巯基萘中的一种或几种;高分子B类碳源包括聚乙烯醇、聚环氧乙烷、聚丙烯酸、聚乙炔醇、聚异丁烯、聚甘氨酸、聚苯胺、聚丙烯腈和聚吡咯中的一种或几种。

[0011] 优选的,步骤(1)中所述钠源与钒源的摩尔比为 $1:1-3:1$ ,钠源与磷源的摩尔比为 $1:3-1:1$ ,磷酸钒钠正极活性材料前驱体(包括钠源、钒源和磷源)与碳源的质量比为 $5:1-15:1$ 。特别地,磷酸钒钠前驱体材料还可添加锰源、硼源、铬源和钴源等一系列可提高磷酸

钒钠性能的掺杂元素。

[0012] 优选的,步骤(1)中所述溶剂包括去离子水、无水乙醇、无水乙醚和无水甲醇中的一种或几种,所述磷酸钒钠正极活性材料前驱体(包括钠源、钒源和磷源)与碳源质量占溶液总质量的10%-30%。

[0013] 优选的,步骤(1)中加热溶剂温度为60℃-80℃,搅拌转速为300-2000rpm,加热搅拌时间为0.5-10h,需加热搅拌至溶液完全澄清、无固体沉淀状态。

[0014] 优选的,步骤(2)中干燥方式可为喷雾干燥、鼓风干燥和真空干燥中的一种或几种。其中,所述喷雾干燥风机设定75-95,温度设定160-250℃,蠕动泵设定10-50mL/min,通针设定5-15s,通过调节溶液固含量和喷雾干燥参数可精密调控出口颗粒的粒径大小,粒径范围为2-10 $\mu$ m,所述喷雾干燥所需时间依据样品量而定;鼓风干燥温度设定为80-180℃,干燥时间为10-30h;所述真空干燥箱体内部压力需小于-30MPa,干燥温度设定为80-180℃,干燥时间为10-30h。

[0015] 优选的,步骤(2)中得到的磷酸钒钠复合固体前驱体材料可通过固相研磨方式研磨为粉末状。

[0016] 优选的,步骤(3)中保护气氛可为氮气、氦气、氩气、氙气以及其他惰性气体,气流流速为2-50mL/min。

[0017] 优选的,步骤(3)中升温速率为2-10℃/min,煅烧温度为600-1000℃,煅烧时间为5-20h,特别地,可采用分段煅烧的方式充分增加碳化时间,一次煅烧升温速率为2-10℃/min,一次煅烧温度为300-500℃,一次煅烧时间为2-5h,二次煅烧升温速率为2-10℃/min,二次煅烧温度为600-1000℃,煅烧时间为5-20h。

[0018] 优选的,步骤(3)中打粉机功率为200-2000W,工作时间不超过30s,出料粒径应小于0.5mm,过筛目数为200-350目。

[0019] 本发明利用该制备方法得到的碳包覆磷酸钒钠正极材料所组装成的电池。

[0020] 本发明的复合正极材料在高倍率性能和长循环稳定性钠离子电池体系内的应用。

[0021] 本发明通过加热搅拌的方式提高原材料的溶解度使之以离子形式存在于溶剂中实现充分均匀混合,同时采用小分子A类含巯基碳源和高分子B类碳源煅烧相转后共同包覆原位生成的磷酸钒钠材料,显著提高磷酸钒钠材料的离子/电子电导率和电化学性能,旨在通过高导电性和高活性的正极材料实现高能量密度、长循环寿命以及低制造成本的新型商用化钠离子电池应用。

## 附图说明

[0022] 图1为实施例1所制备的碳包覆磷酸钒钠正极材料的XRD图。

[0023] 图2为实施例1所制备的碳包覆磷酸钒钠正极材料前驱体的SEM图。

[0024] 图3为实施例1所制备的碳包覆磷酸钒钠正极材料的SEM图。

[0025] 图4为实施例1所制备的碳包覆磷酸钒钠正极材料的粒径分布图。

[0026] 图5为实施例1所制备的碳包覆磷酸钒钠正极材料在5C倍率下的循环性能图。

[0027] 图6为实施例2所制备的碳包覆磷酸钒钠正极材料的SEM图。

[0028] 图7为实施例3所制备的钴掺杂碳包覆磷酸钒钠正极材料的SEM图。

[0029] 图8为实施例4所制备的硼掺杂碳包覆磷酸钒钠正极材料的SEM图。

## 具体实施方式

[0030] 以下将更详细地描述本发明的具体实施方式。虽然以下描述了本发明的具体实施方式,但值得注意的是,本发明专利可以在权利要求的条件内通过各种方式实现,而不被具体实施方式所限制。此外,值得提出的是,具体实施方式中未注明具体技术方案或手段者,均需按照权利要求所限制的条件进行,具体实施方式中所提到的药品和试剂均为市场渠道可购买到的常规产品。

### [0031] 实施例1

磷酸钒钠复合前驱体分散液的制备:偏钒酸铵、无水碳酸钠、磷酸二氢铵按照V:Na:P摩尔比2:3:3,小分子A类含巯基碳源2-巯基丁酸和高分子B类碳源聚异丁烯按照质量比3:1加入去离子水中,其中,磷酸钒钠正极活性材料前驱体(包括钠源、钒源和磷源)与碳源的质量比为5:1,调节溶液固含量为20%,在400rpm转速下进行磁力搅拌,将溶液温度加热至70℃后继续搅拌0.5h,直至溶液完全变为澄清状态,得到均匀的前驱体分散液。

[0032] 磷酸钒钠复合固体前驱体的制备:将上述前驱体分散液进行喷雾干燥,调节喷雾干燥风机设定值为95,温度设定为180℃,蠕动泵设定值为20,通针设定值为10s,待出口温度升至80℃以上开气泵,待进水将物料全部喷完后关闭蠕动泵(约5min),等进风温度降至90℃以下关闭风机,在收集器中收集到绿色的磷酸钒钠复合固体前驱体。

[0033] 碳包覆磷酸钒钠正极材料的制备:称取2g所述的磷酸钒钠复合固体前驱体并置于刚玉中,放入管式炉中煅烧,在氮气气氛下升温,调节气流流速为10mL/min,先以3℃/min的升温速率升至500℃,保温2h后以5℃/min的速率升至850℃,保温10h后等待自然降至室温后取出,用功率为200W的打粉机进行破碎,连续破碎20s使充分混合均匀,随后将破碎完成的粉末状固体倒入325目筛网中过筛,使出料粒径低于0.045mm,最终得到粒径分布均一的高性能碳包覆磷酸钒钠正极材料。

[0034] 高倍率性能和长循环稳定性钠离子电池的组装:将上述制备的NVP/C(0.35g)与PVDF和SP按7:2:1质量比称取,NMP为溶剂配制成5wt.%的PVDF溶液使用,浆料固含量控制在22%-25%,通过涂布机涂覆在铝箔上,120℃鼓风干燥1-3h,随后采用手动冲片机裁成直径12mm圆片并将其作为工作电极备用,150℃真空干燥过夜后称取极片质量,采用金属钠片为对电极,采用玻璃纤维隔膜组成钠离子传输通道,采用1.0M NaClO<sub>4</sub> in EC:PC=1:1 Vol% with 5.0% FEC (NC-004)为实验电解液体系进行扣式电池(半电池)组装并进行充放电倍率测试及稳定性测试。

[0035] 图1为所制备的碳包覆磷酸钒钠正极材料的XRD图。碳包覆磷酸钒钠正极材料的XRD谱图与NASICON结构的磷酸钒钠Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>标准数据库卡片00-062-0345完全对应,且无任何其他杂峰,表明采用本发明专利所述的方法能成功制备出纯相且高结晶度的磷酸钒钠材料。

[0036] 图2为所制备的碳包覆磷酸钒钠正极材料前驱体的SEM图。经喷雾干燥后,固体前驱体整体呈现出微米级的球状结构,表面光滑、结构致密。

[0037] 图3为所制备的碳包覆磷酸钒钠正极材料的SEM图。经高温煅烧后形成的磷酸钒钠正极材料整体维持前驱体的致密微球状结构,同时,在高温作用下微球表面变得粗糙,更有利于电解质浸润。

[0038] 图4为所制备的碳包覆磷酸钒钠正极材料的粒径分布图。碳包覆磷酸钒钠正极材

料粒径分布在0.4-40 $\mu\text{m}$ 之间的范围内,其中D10粒径为2.610 $\mu\text{m}$ ,D50粒径为7.721 $\mu\text{m}$ ,D90粒径为16.817 $\mu\text{m}$ 。

[0039] 图5为所制备的碳包覆磷酸钒钠正极材料在5C倍率下的循环性能图。在1000次循环过程中,所制备的碳包覆磷酸钒钠正极材料的库伦效率基本维持在100%,同时容量保持率高达99.99%,基本无衰减。

#### [0040] 实施例2

磷酸钒钠复合前驱体分散液的制备:硫酸氧钒、磷酸二氢钠和碳纳米管按照V:Na:P摩尔比2:3:3,小分子A类含巯基碳源1,5-二巯基萘和高分子B类碳源聚乙烯醇按照质量比3:1加入无水乙醇中,其中,磷酸钒钠正极活性材料前驱体(包括钠源、钒源和磷源)与碳源的质量比为15:1,调节溶液固含量为10%,在2000rpm转速下进行磁力搅拌,将溶液温度加热至60 $^{\circ}\text{C}$ 后继续搅拌2h,直至溶液完全变为完全混合均匀的悬浊液状态,除碳纳米管外其他物质均溶解,得到均匀的前驱体分散液。

[0041] 磷酸钒钠复合固体前驱体的制备:将上述前驱体分散液进行鼓风干燥,鼓风干燥温度为120 $^{\circ}\text{C}$ ,时间为20h,直至完全烘干,经固相研磨后得到磷酸钒钠复合固体前驱体粉末。

[0042] 碳包覆磷酸钒钠正极材料的制备:称取3g所述的磷酸钒钠复合固体前驱体并置于刚玉中,放入管式炉中煅烧,在氩气气氛下升温,调节气流流速为20mL/min,以5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至700 $^{\circ}\text{C}$ ,保温20h后等待自然降至室温后取出,用功率为2000W的打粉机进行破碎,连续破碎10s使充分混合均匀,随后将破碎完成的粉末状固体倒入350目筛网中过筛,使出料粒径低于0.045mm,最终得到粒径分布均一的高性能碳包覆磷酸钒钠正极材料。

[0043] 高倍率性能和长循环稳定性钠离子电池的组装:将上述制备的NVP/C(0.35g)与PVDF和SP按7:2:1质量比称取,NMP为溶剂配制成5wt.%的PVDF溶液使用,浆料固含量控制在22%-25%,通过涂布机涂覆在铝箔上,120 $^{\circ}\text{C}$ 鼓风干燥1-3h,随后采用手动冲片机裁成直径12mm圆片并将其作为工作电极备用,150 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥过夜后称取极片质量,采用金属钠片为对电极,采用玻璃纤维隔膜组成钠离子传输通道,采用1.0M  $\text{NaClO}_4$  in EC:PC=1:1 Vol% with 5.0% FEC (NC-004)为实验电解液体系进行扣式电池(半电池)组装并进行充放电倍率测试及稳定性测试。

[0044] 图6为所制备的碳包覆磷酸钒钠正极材料的SEM图。碳包覆磷酸钒钠正极材料整体呈现出蓬松多孔状结构。

#### [0045] 实施例3

钴掺杂磷酸钒钠复合前驱体分散液的制备:三氧化二钒、氯化钠、四水合乙酸钴和磷酸按照V:Co:Na:P质量比1.8:0.3:3:3,小分子A类含巯基碳源2-巯基乙胺和高分子B类碳源聚甘氨酸按照质量比2:1加入无水乙醇中,其中,磷酸钒钠正极活性材料前驱体(包括钠源、钒源和磷源)与碳源的质量比为10:1,加入无水乙醚中,调节溶液固含量为15%,在1000rpm转速下进行磁力搅拌,将溶液温度加热至80 $^{\circ}\text{C}$ 后继续搅拌5h,直至溶液完全变为完全混合均匀的悬浊液状态,除五氧化二钒外其他物质均溶解,得到均匀的前驱体分散液。

[0046] 钴掺杂磷酸钒钠复合固体前驱体的制备:将上述前驱体分散液进行真空干燥,真空干燥箱体内压力小于-30MPa,真空干燥温度设定为180 $^{\circ}\text{C}$ ,干燥时间为10h,直至完全烘干,经固相研磨后得到钴掺杂磷酸钒钠复合固体前驱体粉末。

[0047] 钴掺杂碳包覆磷酸钒钠正极材料的制备:称取5g所述的磷酸钒钠复合固体前驱体并置于刚玉中,放入管式炉中煅烧,在氦气气氛下升温,调节气流流速为40mL/min,以升温速率为6°C/min升至300°C,保温5h后以10°C/min升至1000°C,保温5h,用功率为1000W的打粉机进行破碎,连续破碎5s使充分混合均匀,随后将破碎完成的粉末状固体倒入200目筛网中过筛,使出料粒径低于0.074mm,最终得到粒径分布均一的高性能钴掺杂碳包覆磷酸钒钠正极材料。

[0048] 高倍率性能和长循环稳定性钠离子电池的组装:将上述制备的NVP/C (0.35g) 与PVDF和SP按7:2:1质量比称取,NMP为溶剂配制成5wt.%的PVDF溶液使用,浆料固含量控制在22%-25%,通过涂布机涂覆在铝箔上,120°C鼓风干燥1-3h,随后采用手动冲片机裁成直径12mm圆片并将其作为工作电极备用,150°C真空干燥过夜后称取极片质量,采用金属钠片为对电极,采用玻璃纤维隔膜组成钠离子传输通道,采用1.0M NaClO<sub>4</sub> inEC:PC=1:1Vol% with 5.0% FEC (NC-004) 为实验电解液体系进行扣式电池(半电池)组装并进行充放电倍率测试及稳定性测试。

[0049] 图7为所制备的钴掺杂碳包覆磷酸钒钠正极材料的SEM图。碳包覆磷酸钒钠正极材料整体呈现出分布均匀的块状结构。

[0050] 实施例4

硼掺杂磷酸钒钠复合前驱体分散液的制备:五氧化二钒、硼氢化钠、磷酸氢二钠和果糖按照V:Na:P:B质量比2:3:2.8:0.2,,小分子A类含巯基碳源2-巯基吡啶和高分子B类碳源聚苯胺按照质量比3:1加入无水乙醇中,其中,磷酸钒钠正极活性材料前驱体(包括钠源、钒源和磷源)与碳源的质量比为5:1,加入无水乙醚中,调节溶液固含量为20%,在500rpm转速下进行磁力搅拌,将溶液温度加热至80°C后继续搅拌2h,直至溶液变为完全澄清状态,得到均匀的前驱体分散液。

[0051] 硼掺杂磷酸钒钠复合固体前驱体的制备:将上述前驱体分散液进行喷雾干燥,调节喷雾干燥风机设定值为90,温度设定为230°C,蠕动泵设定值为30,通针设定值为6s,待出口温度升至80°C以上开气泵,待进水将物料全部喷完后关闭蠕动泵(约5min),等进风温度降至90°C以下关闭风机,在收集器中收集到硼掺杂磷酸钒钠复合固体前驱体。

[0052] 硼掺杂碳包覆磷酸钒钠正极材料的制备:称取3g所述的磷酸钒钠复合固体前驱体并置于刚玉中,放入管式炉中煅烧,在氦气气氛下升温,调节气流流速为15mL/min,以升温速率为2°C/min升至500°C,保温3h后以5°C/min的升温速率升至900°C,保温20h,用功率为500W的打粉机进行破碎,连续破碎25s使充分混合均匀,随后将破碎完成的粉末状固体倒入300目筛网中过筛,使出料粒径低于0.048mm,最终得到粒径分布均一的高性能硼掺杂碳包覆磷酸钒钠正极材料。

[0053] 高倍率性能和长循环稳定性钠离子电池的组装:将上述制备的NVP/C (0.35g) 与PVDF和SP按7:2:1质量比称取,NMP为溶剂配制成5wt.%的PVDF溶液使用,浆料固含量控制在22%-25%,通过涂布机涂覆在铝箔上,120°C鼓风干燥1-3h,随后采用手动冲片机裁成直径12mm圆片并将其作为工作电极备用,150°C真空干燥过夜后称取极片质量,采用金属钠片为对电极,采用玻璃纤维隔膜组成钠离子传输通道,采用1.0M NaClO<sub>4</sub> inEC:PC=1:1Vol% with 5.0% FEC (NC-004) 为实验电解液体系进行扣式电池(半电池)组装并进行充放电倍率测试及稳定性测试。

[0054] 图8为所制备的硼掺杂碳包覆磷酸钒钠正极材料的SEM图。碳包覆磷酸钒钠正极材料整体呈现出微球/块状结构。

[0055] 实施例5

实施步骤同实施例1,仅钠源为四乙酸二钠,步骤5.1中得到磷酸钒钠复合前驱体分散液,其他步骤同实施例1,得到碳包覆磷酸钒钠正极材料。

[0056] 实施例6

实施步骤同实施例1,仅磷源为磷酸三钠,步骤6.1中得到磷酸钒钠复合前驱体分散液,其他步骤同实施例1,得到碳包覆磷酸钒钠正极材料。

[0057] 实施例7

实施步骤同实施例1,仅小分子A类含巯基碳源为3-巯基丙酸,步骤7.1中得到磷酸钒钠复合前驱体分散液,其他步骤同实施例1,得到碳包覆磷酸钒钠正极材料。

[0058] 实施例8

实施步骤同实施例1,仅高分子B类碳源为聚丙烯腈,得到磷酸钒钠复合固体前驱体,其他步骤同实施例1,得到碳包覆磷酸钒钠正极材料。

[0059] 实施例9

实施步骤同实施例1,调整步骤9.2中喷雾干燥温度设定为200℃,其他步骤同实施例1,得到碳包覆磷酸钒钠正极材料。

[0060] 实施例10

实施步骤同实施例1,调整步骤10.3中二次煅烧时间为20h,其他步骤同实施例1,得到碳包覆磷酸钒钠正极材料。

[0061] 对比例1

实施步骤同实施例1,不添加小分子A类含巯基碳源2-巯基丁酸,其他步骤同实施例1,得到碳包覆磷酸钒钠正极材料。

[0062] 对比例2

实施步骤同实施例4,不添加高分子B类碳源聚异丁烯,其他步骤同实施例1,得到碳包覆磷酸钒钠正极材料。

[0063] 表1:实施例1-10及对比例1-2的主要物化参数及钠离子电池性能:

实例	D10 ( $\mu\text{m}$ )	D50 ( $\mu\text{m}$ )	D90 ( $\mu\text{m}$ )	电子电导率 ( $\text{S cm}^{-1}$ )	1 C首次放电比容量 (mAh/g)	5 C首次放电比容量 (mAh/g)	5 C倍率下1000次循环后容量保持率 (%)
实施例1	2.610	7.271	16.817	326	115.4	108.9	99.99
实施例2	1.720	5.822	13.814	257	112.7	107.3	99.76
实施例3	1.349	4.730	11.829	124	111.5	106.5	99.77
实施例4	2.070	4.677	8.881	87	114.9	106.2	99.63
实施例5	4.566	7.896	13.789	364	111.2	105.3	99.33
实施例6	5.432	9.080	15.908	297	113.7	108.2	99.21
实施例7	3.441	5.901	12.884	115	114.9	107.2	99.21
实施例8	4.988	9.003	16.455	155	112.0	105.5	99.46
实施例9	6.543	8.907	12.304	239	113.7	106.3	99.88
实施例10	4.590	9.087	15.882	76	114.7	108.5	99.23
对比例1	4.873	7.892	15.908	0.12	99.2	95.5	78.3
对比例2	3.511	7.681	12.334	0.33	97.5	93.8	80.1

根据表1内容可以看出,根据本发明专利可以成功制备出钠离子电池性能良好的纯相高结晶度的碳包覆磷酸钒钠正极材料,包括多类型金属/非金属掺杂碳包覆磷酸钒钠

正极材料。

[0064] 根据表1内容可以看出,碳包覆磷酸钒钠正极材料的D50粒径均在4-10 $\mu\text{m}$ 范围内,精密调控制备过程中的实验参数可以调节碳包覆磷酸钒钠正极材料的粒径以及电池性能,小分子A类含巯基碳源或高分子B类碳源的引入均有利于提升磷酸钒钠的电子电导率、比容量及循环稳定性。

[0065] 应当理解的是,上述实施例仅为说明本发明的技术构思及特点,其目的在于让熟悉此项技术的人士能够了解本发明的内容并据以实施,并不能以此限制本发明的保护范围。凡根据本发明精神实质所作的等效变化或修饰,都应涵盖在本发明的保护范围之内。

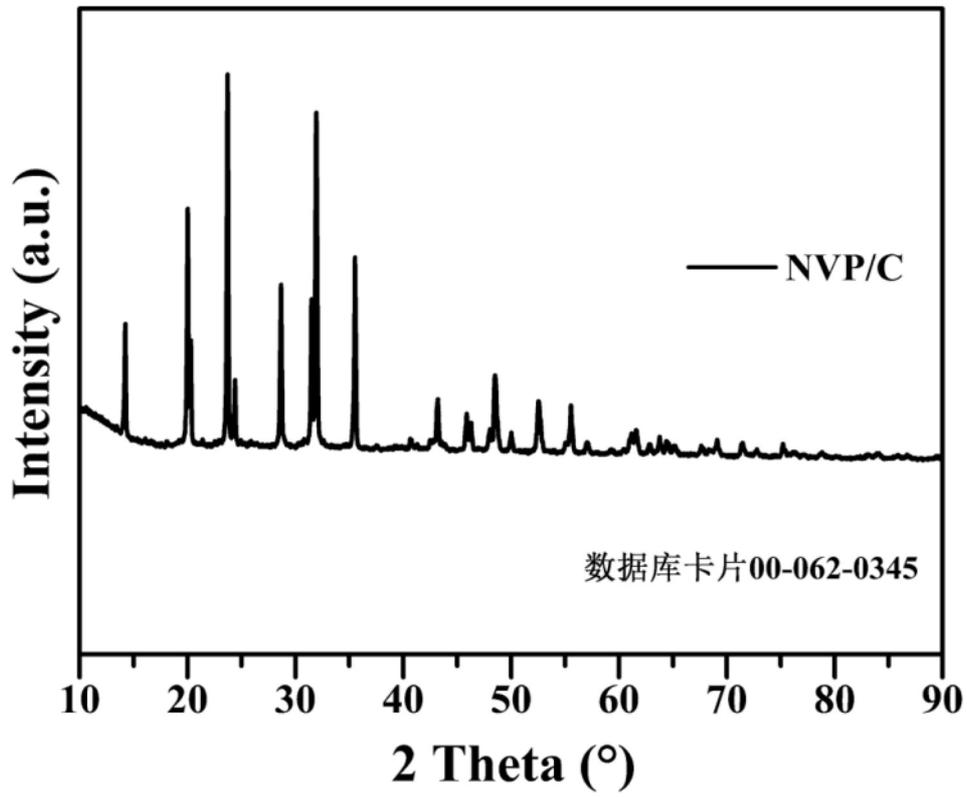


图1

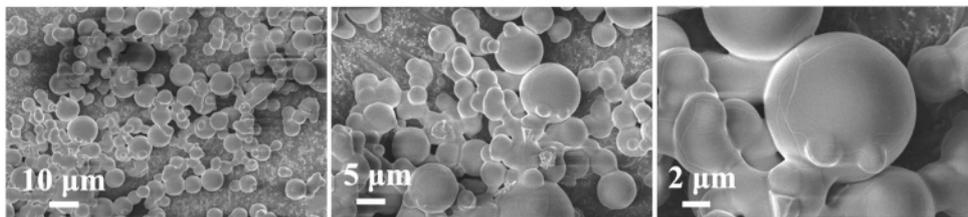


图2

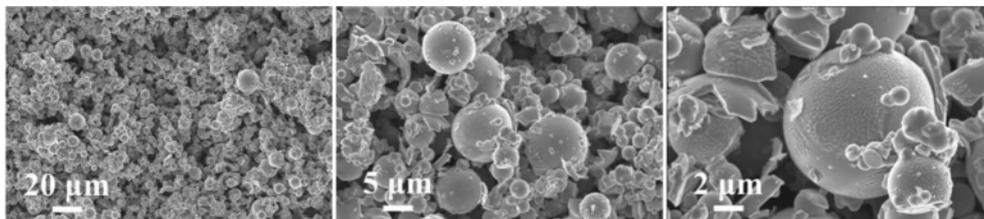


图3

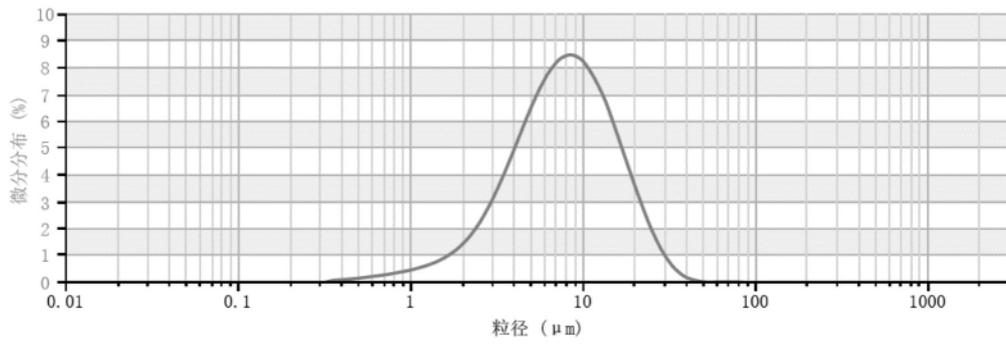


图4

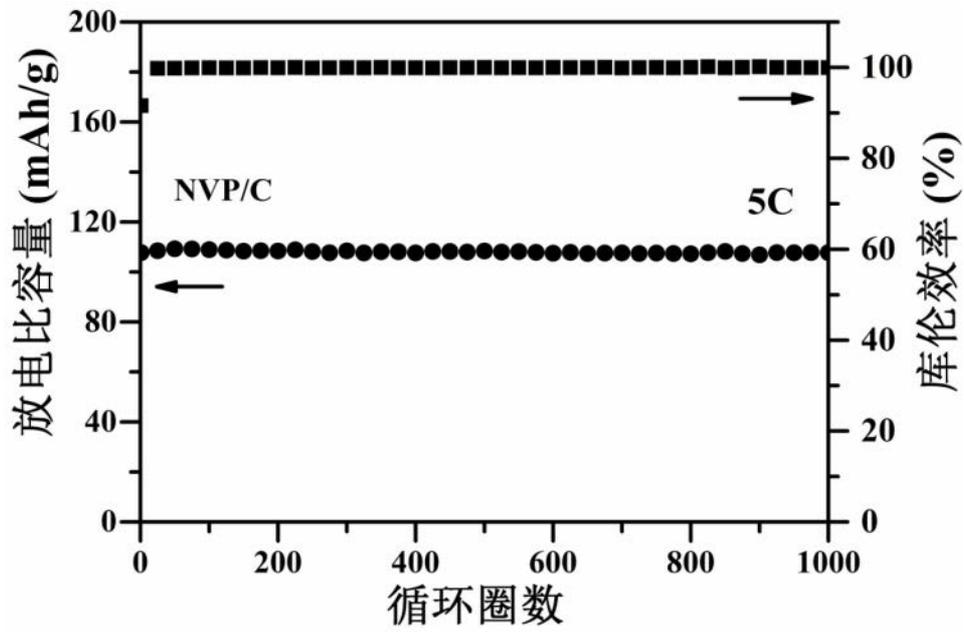


图5

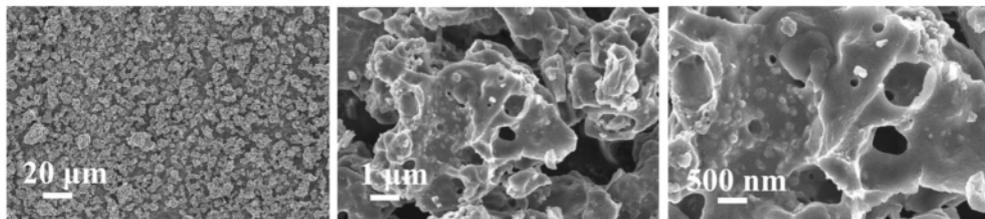


图6

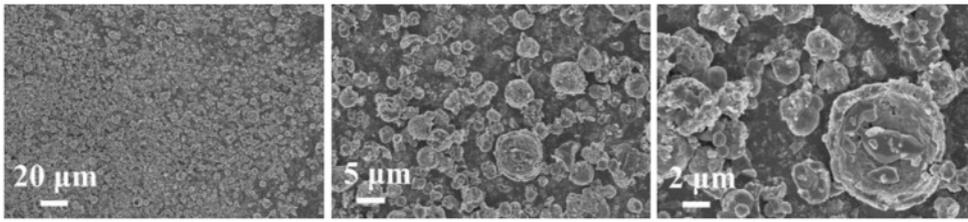


图7

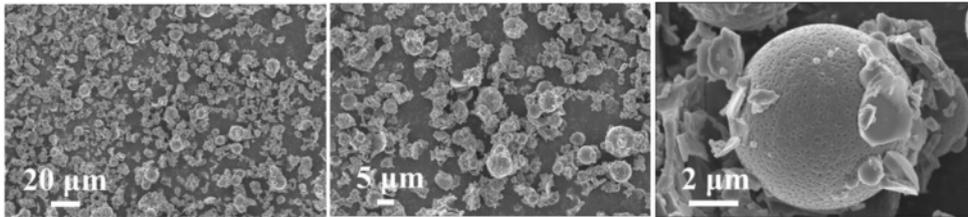


图8