



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107221664 A

(43)申请公布日 2017.09.29

(21)申请号 201710486820.X

(22)申请日 2017.06.23

(71)申请人 武汉理工大学

地址 430070 湖北省武汉市洪山区珞狮路
122号

(72)发明人 陶海征 熊方宇 麦立强 安琴友

(74)专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限
公司 42102

代理人 张秋燕

(51) Int. Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/58(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/054(2010.01)

B82Y 30/00(2011.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

碳包覆磷酸铁钠玻璃陶瓷复合材料及其制备方法
和作为二次电池正极材料的应用

(57)摘要

本发明提供了一种碳包覆磷酸铁钠玻璃陶瓷复合材料,颗粒大小为20~200纳米,其制备方法为:通过溶胶凝胶法结合煅烧合成碳包覆磷酸铁钠矿型磷酸铁钠晶态材料,再通过高能球磨获得碳包覆晶态和非晶态磷酸铁钠玻璃陶瓷复合材料。该材料作为钠离子二次电池正极材料使用时,与纯非晶态磷酸铁钠相比,拥有接近理论容量的类似电池容量,并具有明显提升的循环稳定性;同时具有制备工艺简单、环保无污染、电化学性能优异等特点。

1. 碳包覆磷酸铁钠玻璃陶瓷复合材料,其特征在于它为碳包覆晶态和非晶态磷酸铁钠的复合结构,颗粒大小为20~200纳米,按质量百分比计,碳含量为0.5~25%,磷酸铁钠含量为75~99.5%;其中,磷酸铁钠包括晶态磷酸铁钠和非晶态磷酸铁钠,非晶态磷酸铁钠的质量百分比为70~90%,晶态磷酸铁钠的质量百分比为10~30%。

2. 一种碳包覆磷酸铁钠玻璃陶瓷复合材料的制备方法,其特征主要在于主要步骤如下:

1) 将硫酸亚铁、磷酸二氢钠、柠檬酸混合均匀得到前驱体粉末;

2) 将步骤1)所得的前驱体粉末进行预烧和煅烧处理,得到碳包覆晶态磷酸铁钠粉末;

3) 将步骤2)所得的晶态磷酸铁钠粉末进行高能球磨处理,得到碳包覆晶态和非晶态磷酸铁钠组成的复合材料。

3. 根据权利要求2所述的一种碳包覆磷酸铁钠玻璃陶瓷复合材料的制备方法,其特征主要在于步骤1)所述的硫酸亚铁、磷酸二氢钠和柠檬酸的摩尔比为1:1:0.1~3。

4. 根据权利要求2所述的一种碳包覆磷酸铁钠玻璃陶瓷复合材料的制备方法,其特征主要在于步骤1)所述的硫酸亚铁、磷酸二氢钠和柠檬酸溶解在去离子水中,所得溶液经干燥、研磨混合均匀,得到前驱体粉末;

5. 根据权利要求2所述的一种碳包覆磷酸铁钠玻璃陶瓷复合材料的制备方法,其特征主要在于步骤1)中水和硫酸亚铁的质量比为100:(0.01~20)。

6. 根据权利要求2所述的一种碳包覆磷酸铁钠玻璃陶瓷复合材料的制备方法,其特征主要在于步骤1)所述的干燥温度为60~200℃。

7. 根据权利要求2所述的一种碳包覆磷酸铁钠玻璃陶瓷复合材料的制备方法,其特征主要在于步骤2)所述的预烧温度为250~320℃,预烧时间为0.2~10小时。

8. 根据权利要求2所述的一种碳包覆磷酸铁钠玻璃陶瓷复合材料的制备方法,其特征主要在于步骤2)煅烧温度为450~900℃,煅烧时间为4~20小时,煅烧气氛为氮气、真空或惰性气氛。

9. 根据权利要求2所述的一种碳包覆磷酸铁钠玻璃陶瓷复合材料的制备方法,其特征主要在于步骤3)所述的高能球磨转速为600~1000r/min,球磨时间为10~30小时。

10. 权利要求1所述的碳包覆磷酸铁钠玻璃陶瓷复合材料作为钠离子二次电池正极材料的应用。

碳包覆磷酸铁钠玻璃陶瓷复合材料及其制备方法和作为二次 电池正极材料的应用

技术领域

[0001] 本发明属于电化学电池技术领域,具体涉及碳包覆磷酸铁钠玻璃陶瓷复合材料及其制备方法,以及该材料作为钠离子电池正极材料的应用。

背景技术

[0002] 大规模能源存储系统的建立对于新型可再生能源(风能、太阳能等)的开发利用具有重要意义,这也对储能器件提出了更高的要求。锂离子二次电池因具有高能量密度、长使用寿命等优点而被广泛应用于便携式电子设备,并逐步应用于电动汽车。然而,锂资源的稀缺限制了锂离子电池在大规模能源存储中的应用。

[0003] 钠离子二次电池所用原料具有资源丰富、价格低廉等优势,是锂离子电池最具潜力的替代品之一,是在大规模能源存储系统十分合适的选择。正极材料是决定钠离子二次电池电化学性能的关键因素之一,因此开发高性能的正极材料对于钠离子二次电池的进一步发展具有重要意义。

[0004] 磷酸铁钠具有资源丰富、理论容量高(155mA h g^{-1})等优势,是十分具有潜力的钠离子二次电池正极材料。然而,热力学稳定的磷铁钠矿型磷酸铁钠的晶格结构导致高的钠离子扩散势垒,没有良好的钠离子扩散通道,因而目前本领域技术人员通常认为该材料是低电化学活性的。

[0005] 近期研究表明,通过无序化工程获得的非晶磷酸铁钠,可以获得接近其理论容量的钠离子电池,解决了晶态磷铁钠矿型磷酸铁钠容量低的问题,但循环稳定性较差,未见超过300次循环的报道,难以获得实际应用^[1-3]。提升非晶态磷酸铁钠的使用寿命是目前一个亟待解决的技术难题。

[0006] [1] J. Kim, D.-H. Seo, H. Kim, I. Park, J.-K. Yoo, S.-K. Jung, Y.-U. Park, W. A. Goddard III, K. Kang, Energy Environ. Sci., 2015, 8, 540.

[0007] [2] C. Li, X. Miao, W. Chu, P. Wu, D. Tong, J. Mater. Chem. A, 2015, 3, 8265.

[0008] [3] S. Nakata, T. Togashi, T. Honma, T. Komatsu, J. Non-Cryst. Solids, 2016, 450, 109.

发明内容

[0009] 针对上述现有技术存在的不足,本发明所要解决的技术问题是提供一种晶态和非晶态复合的磷酸铁钠玻璃陶瓷复合材料,该材料作为钠离子电池正极材料时,既具有高的容量,又可以显著提升制备的钠离子电池的使用寿命,具有重要的商用价值。

[0010] 本发明解决上述技术问题所采用的技术方案是:

[0011] 碳包覆磷酸铁钠玻璃陶瓷复合材料,它为碳包覆晶态和非晶态磷酸铁钠的复合结构,颗粒大小为20~200纳米,按质量百分比计,碳含量为0.5~25%,磷酸铁钠含量为75~99.5%;其中,磷酸铁钠包括晶态磷酸铁钠和非晶态磷酸铁钠,非晶态磷酸铁钠的质量百分

比为70~90%，晶态磷酸铁钠的质量百分比为10~30%。

[0012] 上述碳包覆磷酸铁钠玻璃陶瓷复合材料的制备方法，主要步骤如下：

[0013] 1) 将硫酸亚铁、磷酸二氢钠、柠檬酸混合均匀，得到前驱体粉末；

[0014] 2) 将步骤1) 所得的前驱体粉末进行预烧和煅烧处理，得到碳包覆晶态磷酸铁钠粉末；

[0015] 3) 将步骤2) 所得的晶态磷酸铁钠粉末进行高能球磨处理，得到碳包覆磷酸铁钠玻璃陶瓷复合材料。

[0016] 按上述方案，步骤1) 所述的硫酸亚铁、磷酸二氢钠和柠檬酸的摩尔比为1:1:0.1~3。

[0017] 按上述方案，步骤1) 中水适量即可，优选水和硫酸亚铁的质量比为100:(0.01~20)。

[0018] 按上述方案，步骤1) 优选为：将硫酸亚铁、磷酸二氢钠和柠檬酸溶解在去离子水中，所得溶液经干燥、研磨混合均匀，得到前驱体粉末。

[0019] 按上述方案，步骤1) 所述的干燥温度为60~200℃。

[0020] 按上述方案，步骤2) 所述的预烧温度为250~320℃，预烧时间为0.2~10小时，预烧气氛无具体限制。

[0021] 按上述方案，步骤2) 煅烧温度为450~900℃，煅烧时间为4~20小时，煅烧气氛为氮气、真空或氩气等惰性气氛。

[0022] 按上述方案，步骤3) 所述的高能球磨转速为600~1000r/min，球磨时间为10~30小时。

[0023] 本发明所述的碳包覆磷酸铁钠玻璃陶瓷复合材料作为钠离子二次电池正极活性材料的应用。

[0024] 与现有技术相比，本发明的有益效果是：

[0025] 首先，本发明所提供的碳包覆磷酸铁钠玻璃陶瓷复合材料具有晶态-非晶态的复合结构，作为钠离子电池正极材料时，展现出接近理论容量的高容量和显著提升的循环寿命(800次循环，平均单次容量衰减率仅为0.01%)；

[0026] 其次，传统的熔融淬冷法无法得到非晶态的磷酸铁钠^[3]，本发明首先通过溶胶凝胶法结合煅烧合成获得碳包覆晶态磷酸铁钠粉末，再经过高能球磨处理实现了对晶体磷酸铁钠的非晶化，保证了碳包覆磷酸铁钠复合材料中以非晶态为主的同时具有晶态-非晶态复合结构，玻璃相磷酸铁钠提供了较高的容量，磷酸铁钠晶粒则起到了增强结构稳定性的作用，因此获得的复合材料即具有较高的容量，又展现出良好的循环稳定性。

附图说明

[0027] 图1是本发明实施例1的碳包覆磷酸铁钠晶态-非晶态玻璃陶瓷复合材料的XRD图。

[0028] 图2是本发明实施例1的碳包覆磷酸铁钠晶态-非晶态玻璃陶瓷复合材料的TEM图。

[0029] 图3是本发明实施例1的碳包覆磷酸铁钠晶态-非晶态玻璃陶瓷复合材料的HRTEM图。

[0030] 图4是本发明实施例1的碳包覆磷酸铁钠晶态-非晶态玻璃陶瓷复合材料作为钠离子二次电池正极材料在155mA g⁻¹电流密度下的电池循环性能曲线图。

具体实施方式

[0031] 为了更好地理解本发明,下面结合实施例进一步阐明本发明的内容,但本发明的内容不仅仅局限于下面的实施例。

[0032] 实施例1

[0033] 碳包覆晶态-非晶态磷酸铁钠玻璃陶瓷复合材料,其制备方法包括有以下步骤:

[0034] 1) 将硫酸亚铁、磷酸二氢钠、柠檬酸按摩尔比1:1:1.5溶解在去离子水中,硫酸亚铁和水质量比为10:100;

[0035] 2) 将步骤1)得到的溶液在160℃下进行干燥,干燥后研磨得到前驱体粉末;

[0036] 3) 将步骤2)所得的前驱体粉末进行预烧和煅烧处理,得到碳包覆晶态磷酸铁钠粉末;其中,预烧温度为300℃,预烧时间为4小时,预烧气氛为空气;煅烧温度为600℃,煅烧时间为10小时,煅烧气氛为氩气;

[0037] 4) 将步骤3)所得的碳包覆晶态磷酸铁钠粉末进行高能球磨处理,球磨转速为800r min⁻¹,球磨时间为15小时,从而得到碳包覆晶态和非晶态磷酸铁钠玻璃陶瓷复合材料。

[0038] 以本实施例的产物碳包覆晶态和非晶态磷酸铁钠玻璃陶瓷复合材料为例,其结构由X-射线衍射仪确定。如图1所示,X-射线衍射图谱(XRD)表明,该复合材料主要为非晶态,少量宽化的衍射峰与磷酸铁钠型磷酸铁钠匹配。

[0039] 如图2所示,透射电子显微镜(TEM)测试表明,该碳包覆磷酸铁钠纳米晶-非晶态玻璃陶瓷复合材料颗粒大小为20~200纳米;如图3所示,高分辨透射电子显微镜(HRTEM)测试表明该碳包覆磷酸铁钠玻璃陶瓷复合材料具有晶态-非晶态的复合结构。

[0040] 应用:将本发明制备的碳包覆磷酸铁钠玻璃陶瓷复合材料作为钠离子二次电池正极活性材料,钠离子电池的制备方法其余步骤与通常的制备方法相同。其中,正极片的制备方法如下:采用碳包覆磷酸铁钠玻璃陶瓷复合材料作为活性材料,乙炔黑作为导电剂,聚四氟乙烯作为粘结剂;活性材料、乙炔黑、聚四氟乙烯的质量比为60:30:10;将它们按比例充分混合后,加入少量异丙醇,研磨均匀,在对辊机上压成约0.2mm厚的电极片;压好的正极片置于80℃的烘箱中干燥24小时后备用。然后,以1M的NaPF₆溶解于碳酸乙烯酯(EC)和碳酸丙烯酯(PC)中作为电解液,钠片为负极,玻璃纤维膜为隔膜,CR 2016型不锈钢为电池外壳组装成扣式钠离子电池。各实施例均采用该制备方法进行应用测试。

[0041] 以实施例1所得的碳包覆磷酸铁钠玻璃陶瓷复合材料作为钠离子二次电池正极活性材料,如图4所示,在155mA g⁻¹的电流密度下,首次容量可达113mAh g⁻¹,循环800次后容量保持率为92.0%,单次容量衰减率仅为0.01%。该结果表明:碳包覆磷酸铁钠玻璃陶瓷复合材料具有优异的循环性能,可用作长寿命钠离子二次电池的正极材料。

[0042] 实施例2

[0043] 碳包覆晶态-非晶态磷酸铁钠玻璃陶瓷复合材料,其制备方法包括有以下步骤:

[0044] 1) 将硫酸亚铁、磷酸二氢钠、柠檬酸按摩尔比1:1:3溶解在去离子水中,硫酸亚铁和水质量比为0.1:100;

[0045] 2) 将步骤1)得到的溶液在160℃下进行干燥,干燥后研磨得到前驱体粉末;

[0046] 3) 将步骤2)所得的前驱体粉末进行预烧和煅烧处理,得到碳包覆晶态磷酸铁钠粉末;其中,预烧温度为300℃,预烧时间为4小时,预烧气氛为氮气;煅烧温度为600℃,煅烧时

间为10小时,煅烧气氛为氩气;

[0047] 4) 将步骤3) 所得的碳包覆晶态磷酸铁钠粉末进行高能球磨处理,球磨转速为600r min⁻¹,球磨时间为30小时,得到碳包覆晶态-非晶态磷酸铁钠玻璃陶瓷复合材料。

[0048] 应用:以实施例2所得的碳包覆磷酸铁钠玻璃陶瓷复合材料作为钠离子二次电池正极活性材料,在155mA g⁻¹的电流密度下,首次电容量可达110mAh g⁻¹,循环800次后保持率为91.3%。

[0049] 实施例3

[0050] 碳包覆晶态-非晶态磷酸铁钠玻璃陶瓷复合材料,其制备方法包括有以下步骤:

[0051] 1) 将硫酸亚铁、磷酸二氢钠、柠檬酸按摩尔比1:1:3溶解在去离子水中,硫酸亚铁和水质量比为20:100;

[0052] 2) 将步骤1) 得到的溶液在200℃下进行干燥,干燥后研磨得到前驱体粉末;

[0053] 3) 将步骤2) 所得的前驱体粉末进行预烧和煅烧处理,得到碳包覆晶态磷酸铁钠粉末;其中,预烧温度为250℃,预烧时间为2小时,预烧气氛为氩气;煅烧温度为800℃,煅烧时间为12小时,煅烧气氛为氮气;

[0054] 4) 将步骤3) 所得的碳包覆晶态磷酸铁钠粉末进行高能球磨处理,球磨转速为1000r min⁻¹,球磨时间为10小时,得到碳包覆磷酸铁钠纳米晶-非晶态玻璃陶瓷复合材料。

[0055] 应用:以实施例3所得的碳包覆晶态-非晶态磷酸铁钠玻璃陶瓷复合材料作为钠离子二次电池正极活性材料,在155mA g⁻¹的电流密度下,首次电容量可达108mAh g⁻¹,循环800次后保持率为92.5%。

[0056] 实施例4

[0057] 碳包覆晶态-非晶态磷酸铁钠玻璃陶瓷复合材料,其制备方法包括有以下步骤:

[0058] 1) 将硫酸亚铁、磷酸二氢钠、柠檬酸按摩尔比1:1:0.1溶解在去离子水中,硫酸亚铁和水质量比为10:100;

[0059] 2) 将步骤1) 得到的溶液在60℃下进行干燥,干燥后研磨得到前驱体粉末;

[0060] 3) 将步骤2) 所得的前驱体粉末进行预烧和煅烧处理,得到碳包覆晶态磷酸铁钠粉末;其中,预烧温度为320℃,预烧时间为0.2小时,预烧气氛为氢气;煅烧温度为450℃,煅烧时间为20小时,煅烧气氛为真空;

[0061] 4) 将步骤3) 所得的碳包覆晶态磷酸铁钠粉末进行高能球磨处理,球磨转速为800r min⁻¹,球磨时间为15小时,得到碳包覆晶态-非晶态磷酸铁钠玻璃陶瓷复合材料。

[0062] 应用:以实施例4所得的碳包覆晶态-非晶态磷酸铁钠玻璃陶瓷复合材料作为钠离子二次电池正极活性材料,在155mA g⁻¹的电流密度下,首次电容量可达110mAh g⁻¹,循环800次后保持率为92.0%。

[0063] 实施例5

[0064] 碳包覆晶态-非晶态磷酸铁钠玻璃陶瓷复合材料,其制备方法包括有以下步骤:

[0065] 1) 将硫酸亚铁、磷酸二氢钠、柠檬酸按摩尔比1:1:1.5溶解在去离子水中,硫酸亚铁和水质量比为20:100;

[0066] 2) 将步骤1) 得到的溶液在200℃下进行干燥,干燥后研磨得到前驱体粉末;

[0067] 3) 将步骤2) 所得的前驱体粉末进行预烧和煅烧处理,得到碳包覆晶态磷酸铁钠粉末;其中,预烧温度为250℃,预烧时间为10小时,预烧气氛为空气;煅烧温度为900℃,煅烧

时间为4小时,煅烧气氛为氩气;

[0068] 4) 将步骤3) 所得的碳包覆晶态磷酸铁钠粉末进行高能球磨处理,球磨转速为800r min⁻¹,球磨时间为25小时,得到碳包覆晶态-非晶态磷酸铁钠玻璃陶瓷复合材料。

[0069] 应用:以实施例5所得的碳包覆晶态-非晶态磷酸铁钠玻璃陶瓷复合材料作为钠离子二次电池正极活性材料,在155mA g⁻¹的电流密度下,首次电容量可达109mAh g⁻¹,循环800次后保持率为90.3%。

[0070] 对比例

[0071] Li等人^[2]制备了非晶态磷酸铁钠中空纳米球,并将该材料作为钠离子二次电池的正极材料,该材料的循环寿命是目前非晶态磷酸铁钠已报道的最长值(300次),平均单次容量衰减率为0.02%。而本发明所述的碳包覆晶态-非晶态磷酸铁钠玻璃陶瓷复合材料循环寿命可达该材料的2.7倍,且平均单次容量衰减率仅为该材料的一半。

[0072] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明创造构思的前提下,还可以做出若干改进和变换,这些都属于本发明的保护范围。

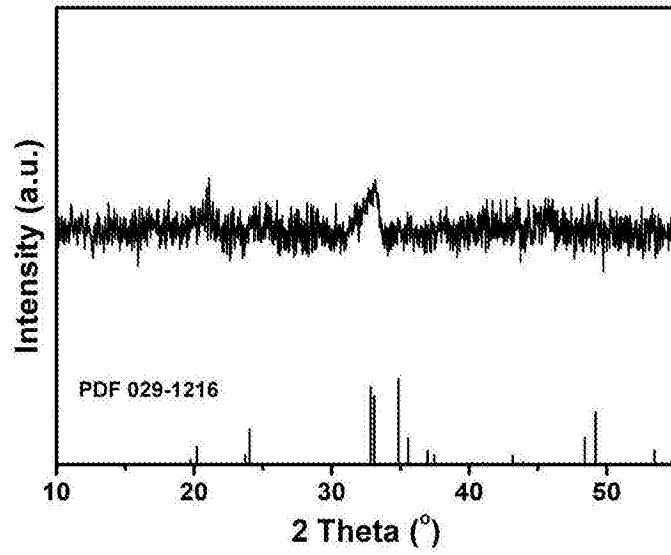


图1

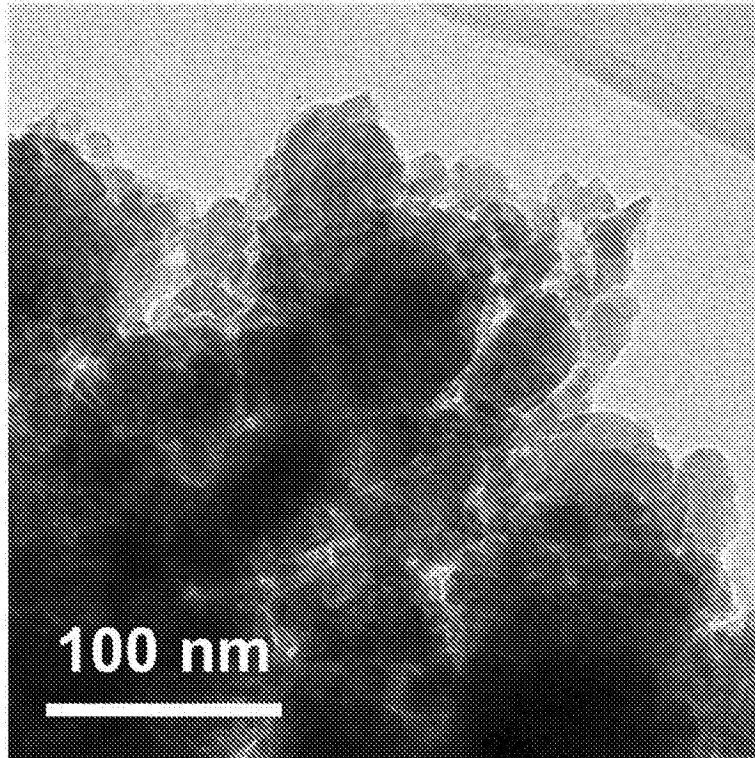


图2

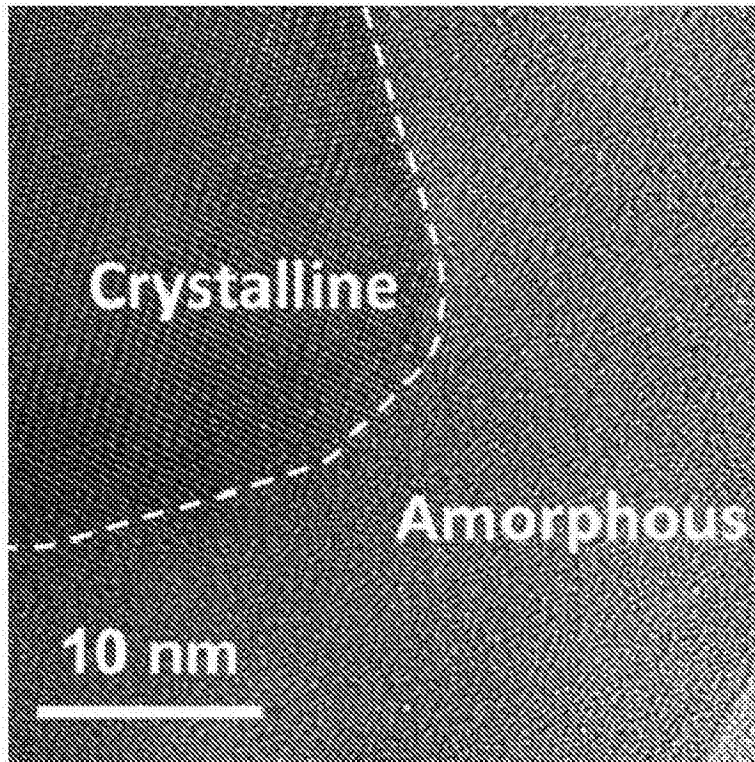


图3

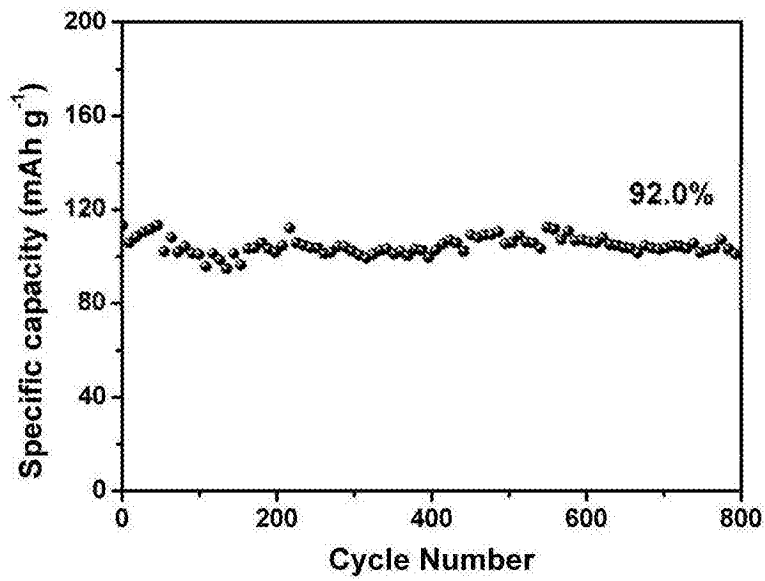


图4