



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111559741 B

(45) 授权公告日 2023. 03. 28

(21) 申请号 202010265732.9

H01M 10/054 (2010.01)

(22) 申请日 2020.04.07

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 107546372 A, 2018.01.05

申请公布号 CN 111559741 A

CN 1675785 A, 2005.09.28

CN 1652999 A, 2005.08.10

(43) 申请公布日 2020.08.21

CN 107154493 A, 2017.09.12

(73) 专利权人 哈尔滨工业大学

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

地址 150001 黑龙江省哈尔滨市南岗区西大直街92号

(72) 发明人 赵力 朱昱龙 宋可心 李海娟

Hongming Yi等. VSC-doping and VSU-doping of Na₃V₂-xTi_x(PO₄)₂F₃ compounds for sodium ion battery cathodes: Analysis of electrochemical performance and kinetic properties.《Nano Energy》.2018,

(74) 专利代理机构 哈尔滨市松花江专利商标事务所 23109

专利代理师 李红媛

审查员 万鹏程

(51) Int. Cl.

C01B 25/455 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

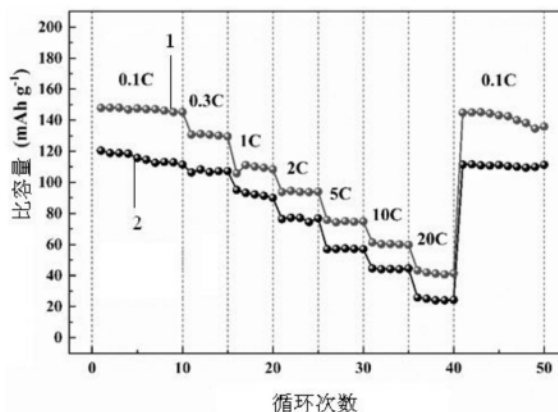
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种聚阴离子型复合材料的制备方法

(57) 摘要

一种聚阴离子型复合材料的制备方法,涉及一种钠离子电池的正极材料。本发明是要解决现有的聚阴离子型磷酸盐正极材料导电性较差、高倍率下电化学活性较低的技术问题。本发明通过溶胶凝胶法将原料溶于乙醇与水的混合溶液中,再加入氮源与碳源的溶液,混合蒸干后进行真空干燥,后进行退火处理,研磨过筛后得到正极材料。在烧结过程中,形成具有NASICON晶格结构的氟化磷酸盐材料,实现氮掺杂的碳层在氟化磷酸盐材料表面的均一包覆,氮原子掺杂进入碳层,引入更多的活性位点和缺陷,可以有效地提升该正极材料的可逆比容量,大大提升材料的电子电导率以及储钠性能,而且促进了钠离子的传输速率,使材料的电化学性能得到改善。



1. 一种聚阴离子型复合材料的制备方法,其特征在于聚阴离子型复合材料的制备方法的过程如下:

一、将络合剂溶解于乙醇水溶液中,然后加入偏钒酸铵、乙酸钠、钛酸四丁酯、氟化铵和磷酸二氢铵源进行溶解,加入氨水调节溶液的pH为7,搅拌3h,然后静置2h进行陈化,得到溶胶;所述的络合剂为柠檬酸;

所述的乙醇水溶液中无水乙醇和去离子水的体积比为1:2;

络合剂溶解于乙醇水溶液后络合剂的浓度为1mol/L;

所述的络合剂与钠源中钠元素的摩尔比为2:1;

所述的乙酸钠中钠元素的物质的量:偏钒酸铵中钒元素的物质的量:钛酸四丁酯中钛元素的物质的量:氟化铵中氟元素的物质的量:磷酸二氢铵中磷酸根的物质的量的比为2:1:1:3:2;

二、将氮源的溶液加入到步骤一得到的溶胶中,混合均匀,在80℃下搅拌蒸干8h至凝胶状,然后进行真空干燥12h,干燥温度为80℃;

所述的氮源的溶液中的氮源为十六烷基三甲基溴化铵;所述的氮源的溶液中的溶剂为乙醇水溶液,其中无水乙醇和去离子水的体积比为1:2;

所述的氮源水溶液中的氮源浓度为1mol/L;

所述的氮源的溶液中的氮源与步骤一中的络合剂的质量比为1:2;

三、将步骤二干燥后的产物在保护气氛和750℃的条件下退火10h,自然冷却至室温,取出后在研钵中充分研磨,过300目筛,得到聚阴离子型复合材料 $\text{Na}_2\text{VTi}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$;

所述的保护气氛为Ar与 H_2 的混合气体,其中 H_2 的体积占5%,其余为Ar气。

一种聚阴离子型复合材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种钠离子电池的正极材料。

背景技术

[0002] 目前,为了实现资源的有效利用,新型高效的电化学储能已成为研究热点之一。其中锂离子电池作为二次电池的一种,具有工作电压高、循环寿命长、能量密度高、高低温放电性能优良、环境友好等优点,已成为电化学储能的重要技术之一,广泛应用于各种便携式电子产品和仪器设备中,并正在向混合动力汽车、电动汽车及大型储能装置领域发展。然而地球中的含锂化合物储备有限,且分布极不均匀,这势必增加了开采难度和成本,最终导致越来越高昂的产品价格。因此,迫切需要开发新型的原材料丰富易取、生产成本合理、综合性能优异的储能设备来替代锂离子电池。

[0003] 与锂处于同一主族且具有相似性质的钠,活泼性比锂强,单质钠的理论比容量高达1165mAh/g,且资源丰富,分布广泛,成本优势明显,因此钠离子电池的开发利用具有相当广阔的发展前景。钠离子电池的工作原理可参照锂离子电池,但仍然存在不少的差异。由于钠离子半径较大,其嵌入和脱出能力相对锂离子较弱,因此适合钠离子电池的电极材料需要提供足够大的离子扩散通道和插入位点,以能够维持Na⁺的自由脱嵌而不会破坏材料本身的晶格结构。

[0004] 聚阴离子型磷酸盐正极材料属于钠超离子导体(NASICON)材料,其晶格结构是由PO₄四面体和MO₆(M=过渡金属)八面体共顶点所构成,形成开放的三维结构框架。这种结构不仅拥有较大的空间间隙,方便离子的快速传输,而且具有高的化学稳定性,在离子脱嵌过程中的晶格体积变化小,能够满足对电极材料长循环寿命的要求。但是由于磷酸基团具有电子绝缘性,这类材料的电子电导率很差,导致了该材料的库伦效率低、循环稳定性差、在高倍率下的放电容量不理想等情况,严重影响了该材料的储钠性能(Advanced Science, 2017,4(3):1600275;Materials Today Nano,2020:100072)。

[0005] 目前,解决该材料的导电性差以及高倍率下储钠性能不佳的方法主要包括表面碳包覆、与高导电性物质进行复合以及离子掺杂。文献(Journal of Alloys&Compounds, 2018,767:131-140;Journal of Colloid and Interface Science,2020,567:84-91)通过将本征电子电导率较高的碳层复合在材料表面,构建互联的导电骨架,可大大提升材料的电化学性能。而文献(Electrochimica Acta,2018,281:208-217;ACS Applied Materials&Interfaces,2019,11(13):12421-12430)以及专利(CN110611080A;CN110556518A)基于表面碳层的非金属元素掺杂以及体相金属元素的引入,能够在碳层和体相内部产生大量的缺陷以及活性位点,有利于Na⁺通过缺陷位置在碳层中进行穿梭,提高Na⁺的扩散速度。此外,由于F元素具有很强的电负性,可以显著提高过渡金属氧化物中氧化还原电对的电化学活性,将F⁻部分地取代PO₄³⁻可以获得比磷酸盐电极材料更高的输出工作电压以及输出能量密度。

[0006] 然而,上述方案仍然存在着过程复杂、工艺繁琐、成本较高等问题。因此,通过采用多种简便高效的改性方式,同时开发可大规模生产的技术路线,结合聚阴离子型材料本身

的高离子电导性,为钠离子电池正极材料的实际应用打下良好的基础,对钠离子电池的商业化、多用途发展有着相当重大的研究意义。

发明内容

[0007] 本发明是要解决现有的聚阴离子型磷酸盐正极材料导电性较差、高倍率下电化学反应活性较低的技术问题,而提供一种聚阴离子型复合材料的制备方法。

[0008] 本发明的聚阴离子型复合材料的制备方法如下:

[0009] 一、将络合剂溶解于乙醇水溶液中,然后加入钒源、钠源、钛源、氟源和磷酸根源进行溶解,调节溶液的pH为3.5~7.5,搅拌1h~3h,然后静置1h~6h进行陈化,得到溶胶;

[0010] 所述的乙醇水溶液中无水乙醇和去离子水的体积比为1:(2~2.5);

[0011] 络合剂溶解于乙醇水溶液后络合剂的浓度为0.5mol/L~2mol/L;

[0012] 所述的络合剂与钠源中钠元素的摩尔比为(1~4):1;

[0013] 所述的钠源中钠元素的物质的量:钒源中钒元素的物质的量:钛源中钛元素的物质的量:氟源中氟元素的物质的量:磷酸根源中磷酸根的物质的量的比为(1.9~2.1):(0.9~1.1):(0.9~1.1):(2.9~3.1):(1.9~2.1);

[0014] 二、将氮源的溶液加入到步骤一得到的溶胶中,混合均匀,在80°C~100°C下搅拌蒸干至凝胶状,然后进行真空干燥12h~13h,干燥温度为80°C~120°C;

[0015] 所述的氮源的溶液中的氮源为尿素、十六烷基三甲基溴化铵和聚乙烯吡咯烷酮中的一种或几种的混合物;所述的氮源的溶液中的溶剂为乙醇水溶液,其中无水乙醇和去离子水的体积比为1:(2~2.5);

[0016] 所述的氮源水溶液中的氮源浓度为0.1mol/L~2mol/L;

[0017] 所述的氮源的溶液中的氮源与步骤一中的络合剂的质量比为1:(1~10);

[0018] 三、将步骤二干燥后的产物在保护气氛和700°C~800°C的条件下退火8h~10h,自然冷却至室温,取出后在研钵中充分研磨,过300目筛,得到聚阴离子型复合材料;

[0019] 所述的保护气氛为Ar与H₂的混合气体,其中H₂的体积占5%~6%,其余为Ar气。

[0020] 本发明通过溶胶凝胶法将原料按化学计量比溶于无水乙醇与去离子水的混合溶液中,再加入氮源与碳源的溶液,混合蒸干后进行真空干燥,后进行退火处理,研磨过筛后得到正极材料。在烧结过程中,形成具有NASICON晶格结构的氟化磷酸盐材料,使用氟离子部分地取代磷酸根离子,同时实现氮掺杂的碳层在氟化磷酸盐材料表面的均一包覆,氮原子掺杂进入碳层,引入更多的活性位点和缺陷,可以有效的提升该正极材料的可逆比容量,大大提升材料的电子电导率以及储钠性能,而且促进了钠离子的传输,使材料的电化学反应性能得到改善。在倍率性能方面,本发明制备的材料作为正极组装成电池后,在20C大电流密度时保留了41.24mAh/g的比容量,10C的比容量为0.1C时的44.22%;放电比容量在2C循环过程中容量可达88.35mAh/g,且容量保持率也高达95.45%。

附图说明

[0021] 图1为试验一制备的聚阴离子型复合材料的SEM图;

[0022] 图2为电池的倍率性能对比曲线图;

[0023] 图3是电池的循环性能对比图。

具体实施方式

[0024] 具体实施方式一：本实施方式为一种聚阴离子型复合材料的制备方法，具体过程如下：

[0025] 一、将络合剂溶解于乙醇水溶液中，然后加入钒源、钠源、钛源、氟源和磷酸根源进行溶解，调节溶液的pH为3.5~7.5，搅拌1h~3h，然后静置1h~6h进行陈化，得到溶胶；

[0026] 所述的乙醇水溶液中无水乙醇和去离子水的体积比为1:(2~2.5)；

[0027] 络合剂溶解于乙醇水溶液后络合剂的浓度为0.5mol/L~2mol/L；

[0028] 所述的络合剂与钠源中钠元素的摩尔比为(1~4):1；

[0029] 所述的钠源中钠元素的物质的量:钒源中钒元素的物质的量:钛源中钛元素的物质的量:氟源中氟元素的物质的量:磷酸根源中磷酸根的物质的量的比为(1.9~2.1):(0.9~1.1):(0.9~1.1):(2.9~3.1):(1.9~2.1)；

[0030] 二、将氮源的溶液加入到步骤一得到的溶胶中，混合均匀，在80℃~100℃下搅拌蒸干至凝胶状，然后进行真空干燥12h~13h，干燥温度为80℃~120℃；

[0031] 所述的氮源的溶液中的氮源为尿素、十六烷基三甲基溴化铵和聚乙烯吡咯烷酮中的一种或几种的混合物；所述的氮源的溶液中的溶剂为乙醇水溶液，其中无水乙醇和去离子水的体积比为1:(2~2.5)；

[0032] 所述的氮源水溶液中的氮源浓度为0.1mol/L~2mol/L；

[0033] 所述的氮源的溶液中的氮源与步骤一中的络合剂的质量比为1:(1~10)；

[0034] 三、将步骤二干燥后的产物在保护气氛和700℃~800℃的条件下退火8h~10h，自然冷却至室温，取出后在研钵中充分研磨，过300目筛，得到聚阴离子型复合材料；

[0035] 所述的保护气氛为Ar与H₂的混合气体，其中H₂的体积占5%~6%，其余为Ar气。

[0036] 具体实施方式二：本实施方式与具体实施方式一不同的是：步骤一中所述的络合剂为柠檬酸、草酸、抗坏血酸、蔗糖和乙醇酸中的一种或几种的混合物，同时作为碳源与络合剂。其他与具体实施方式一相同。

[0037] 具体实施方式三：本实施方式与具体实施方式一或二不同的是：步骤一中所述的钒源为偏钒酸铵或五氧化二钒。其他与具体实施方式一或二相同。

[0038] 具体实施方式四：本实施方式与具体实施方式一至三之一不同的是：步骤一中所述的钠源为乙酸钠、柠檬酸钠、碳酸钠、碳酸氢或氢氧化钠。其他与具体实施方式一至三之一相同。

[0039] 具体实施方式五：本实施方式与具体实施方式四不同的是：步骤一中所述的钛源为钛酸正丁酯或钛酸异丙酯。其他与具体实施方式四相同。

[0040] 具体实施方式六：本实施方式与具体实施方式五不同的是：步骤一中所述的氟源为氟化铵或氟化钠。其他与具体实施方式五相同。

[0041] 具体实施方式七：本实施方式与具体实施方式六不同的是：步骤一中所述的磷酸根源为磷酸二氢铵、磷酸氢二铵或磷酸铵。其他与具体实施方式六相同。

[0042] 用以下试验对本发明进行验证：

[0043] 试验一：本试验为一种聚阴离子型复合材料的制备方法，具体过程如下：

[0044] 一、将络合剂溶解于乙醇水溶液中，然后加入偏钒酸铵、乙酸钠、钛酸四丁酯、氟化铵和磷酸二氢铵源进行溶解，加入氨水调节溶液的pH为7，搅拌3h，然后静置2h进行陈化，得

到溶胶;所述的络合剂为柠檬酸;

[0045] 所述的乙醇水溶液中无水乙醇和去离子水的体积比为1:2;

[0046] 络合剂溶解于乙醇水溶液后络合剂的浓度为1mol/L;

[0047] 所述的络合剂与钠源中钠元素的摩尔比为2:1;

[0048] 所述的乙酸钠中钠元素的物质的量:偏钒酸铵中钒元素的物质的量:钛酸四丁酯中钛元素的物质的量:氟化铵中氟元素的物质的量:磷酸二氢铵中磷酸根的物质的量的比为2:1:1:3:2;

[0049] 二、将氮源的溶液加入到步骤一得到的溶胶中,混合均匀,在80℃下搅拌蒸干8h至凝胶状,然后进行真空干燥12h,干燥温度为80℃;

[0050] 所述的氮源的溶液中的氮源为十六烷基三甲基溴化铵;所述的氮源的溶液中的溶剂为乙醇水溶液,其中无水乙醇和去离子水的体积比为1:2;

[0051] 所述的氮源水溶液中的氮源浓度为1mol/L;

[0052] 所述的氮源的溶液中的氮源与步骤一中的络合剂的质量比为1:2;

[0053] 三、将步骤二干燥后的产物在保护气氛和750℃的条件下退火10h,自然冷却至室温,取出后在研钵中充分研磨,过300目筛,得到聚阴离子型复合材料($\text{Na}_2\text{VTi}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$);

[0054] 所述的保护气氛为Ar与 H_2 的混合气体,其中 H_2 的体积占5%,其余为Ar气。

[0055] 对试验一获得的聚阴离子型复合材料与导电剂、粘结剂混合制成正极,与钠片(负极)组装成CR2032型扣式电池,记为1号电池并进行测试。

[0056] 图1为试验一制备的聚阴离子型复合材料的SEM图,从图中可以看出所形成的复合材料为纳米颗粒,尺寸均一,能够减少钠离子的扩散距离,且无明显团聚,分散性较好,有利于增加活性物质利用率。

[0057] 对比试验1:本试验为在聚阴离子型正极材料的制备过程未加入氮源以及氟源,具体过程如下:

[0058] 一、将络合剂溶解于乙醇水溶液中,然后加入偏钒酸铵、乙酸钠、钛酸四丁酯和磷酸二氢铵源进行溶解,加入氨水调节溶液的pH为7,搅拌3h,然后静置2h进行陈化,得到溶胶;所述的络合剂为柠檬酸;

[0059] 所述的乙醇水溶液中无水乙醇和去离子水的体积比为1:2;

[0060] 络合剂溶解于乙醇水溶液后络合剂的浓度为1mol/L;

[0061] 所述的络合剂与钠源中钠元素的摩尔比为2:1;

[0062] 所述的乙酸钠中钠元素的物质的量:偏钒酸铵中钒元素的物质的量:钛酸四丁酯中钛元素的物质的量:磷酸二氢铵中磷酸根的物质的量的比为2:1:1:3;

[0063] 二、将步骤一得到的溶胶在80℃下搅拌蒸干8h至凝胶状,然后进行真空干燥12h,干燥温度为80℃;

[0064] 三、将步骤二干燥后的产物在保护气氛和750℃的条件下退火10h,自然冷却至室温,取出后在研钵中充分研磨,过300目筛,得到聚阴离子型复合材料;

[0065] 所述的保护气氛为Ar与 H_2 的混合气体,其中 H_2 的体积占5%,其余为Ar气。

[0066] 将对比试验1获得的聚阴离子型复合材料与导电剂、粘结剂混合制成正极,与钠片(负极)组装成CR2032型扣式电池,记为2号电池并进行测试。

[0067] 图2为电池的倍率性能对比曲线图,曲线1为1号电池,曲线2为2号电池。

[0068] 表1是1号电池的倍率性能数据,可以看出1号电池在倍率性能方面,在20C大电流密度时保留了41.24mAh/g的比容量,10C的比容量为0.1C时的44.22%,倍率性能提升十分可观。

[0069] 表1

电流密度	0.1C	0.3C	1C	2C	5C	10C	20C
比容量 /mAh/g	147.56	130.15	110.13	94.03	74.98	60.35	41.24

[0071] 表2是2号电池的倍率性能数据;可以看出在倍率性能方面,对于未加入氮源以及氟源的正极材料组成的2号电池,在20C大电流密度时仅仅释放了24.04mAh/g的比容量,10C的比容量仅为0.1C时的37.2%,倍率性能逊色于1号电池。

[0072] 表2

电流密度	0.1C	0.3C	1C	2C	5C	10C	20C
比容量 /mAh/g	118.87	106.59	92.20	74.48	57.09	44.22	24.04

[0074] 图3是电池的循环性能对比图,电流密度为2C,曲线1为2号电池,曲线2为1号电池,对应着左边的纵轴;曲线3为1号电池,曲线4为2号电池,对应着右边的纵轴。

[0075] 表3是1号电池的循环性能数据(2C循环100圈),可以看出1号电池放电比容量在2C循环过程中容量可达88.35mAh/g,且容量保持率也高达95.45%,说明此电池的循环性能非常优异。

[0076] 表3

首次放电容量 /mAh/g	循环后放电容量 /mAh/g	容量保持率
88.35	83.23	95.45%

[0078] 表4是2号电池的循环性能数据(2C循环100圈),可以看出2号电池的放电比容量在2C循环过程中容量仅仅为74.01mAh/g,且容量保持率为87.83%,说明2号电池的循环性能也较差。

[0079] 表4

首次放电容量 /mAh/g	循环后放电容量 /mAh/g	容量保持率
74.01	65.69	87.83%

[0081] 对比试验2:本试验与试验一的区别为:在步骤三中将步骤二干燥后的产物在保护气氛和650℃的条件下退火10h。其它与试验一相同。

[0082] 将对比试验2获得的聚阴离子型复合材料与导电剂、粘结剂混合制成正极,与钠片

(负极) 组装成CR2032型扣式电池, 记为3号电池并进行测试。3号电池在0.1C下容量仅为12mAh/g。

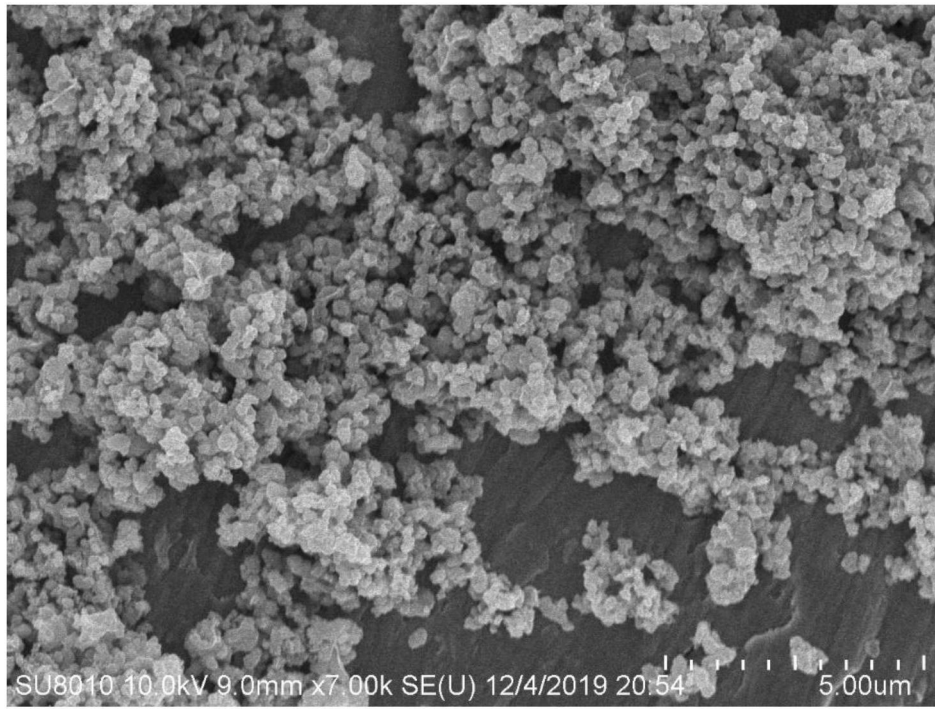


图1

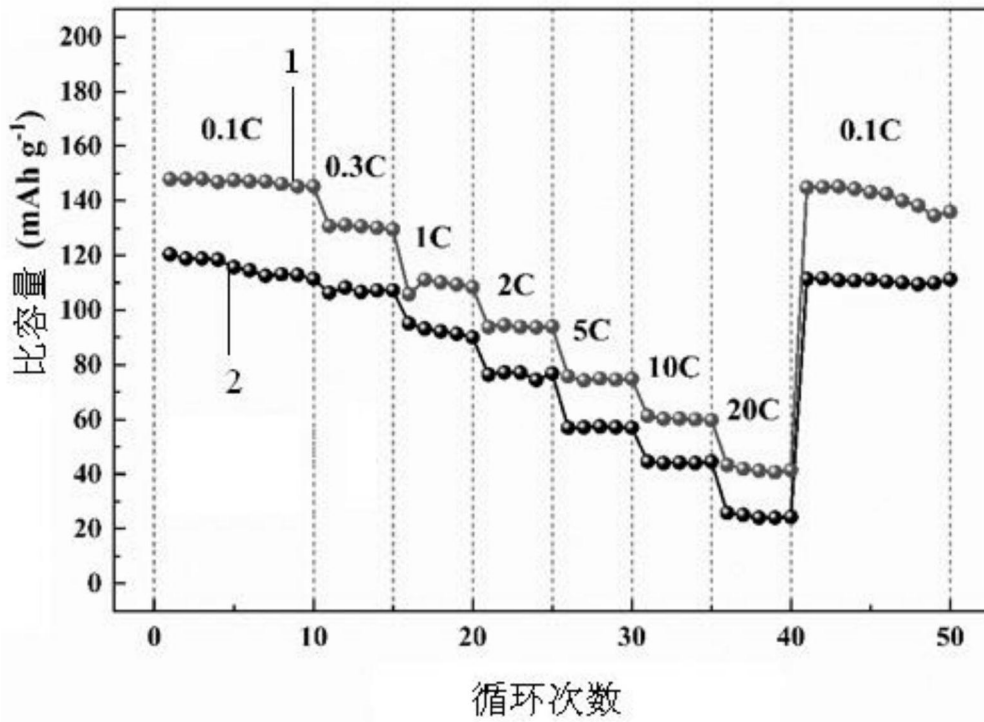


图2

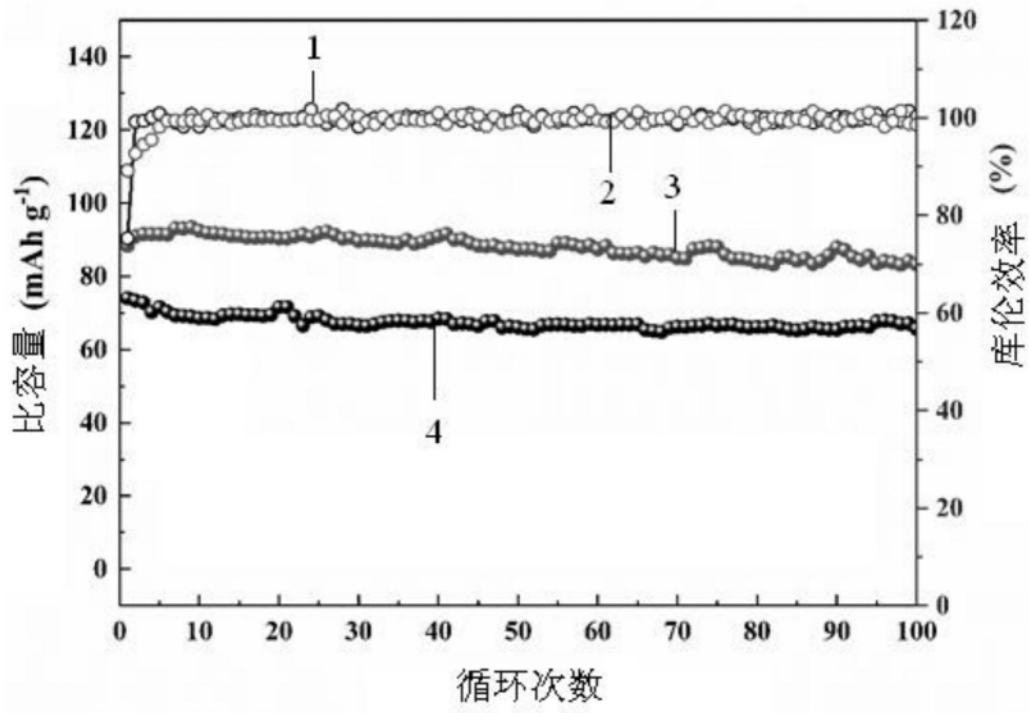


图3