



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116130621 A

(43) 申请公布日 2023.05.16

(21) 申请号 202211557118.5

(22) 申请日 2022.12.06

(71) 申请人 上海苏迪恩新能源科技有限责任公司

地址 200240 上海市闵行区剑川路600号第1幢

(72) 发明人 崔桂嘉 朱火光

(74) 专利代理机构 上海科盛知识产权代理有限公司 31225

专利代理师 蒋亮珠

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

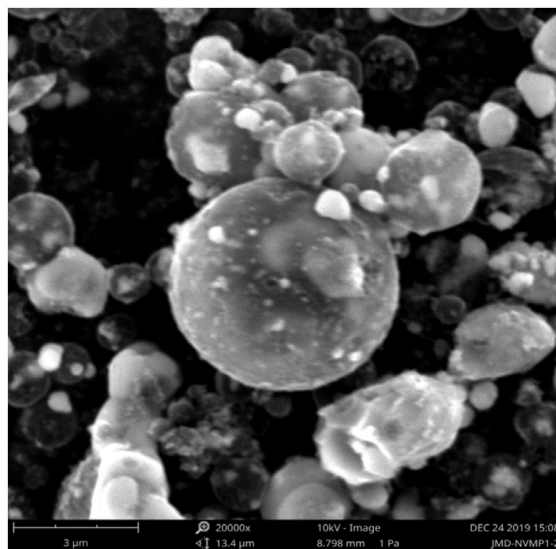
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种聚阴离子型钠离子电池正极材料及其制备和应用

(57) 摘要

本发明涉及一种聚阴离子型钠离子电池正极材料及其制备和应用,该正极材料化学式为 $\text{Na}_{4-(n-2)x}\text{Mn}_{1-x}\text{VM}_x(\text{PO})_3\text{@C}$,其中M为掺杂离子,包括 W^{3+} 、 Ga^{3+} 、 La^{3+} 、 Y^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Sn^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Mo^{6+} 中的至少一种,n为掺杂离子的价态, $0 < x \leq 0.2$ 。本发明采用高价态、大半径离子取代Mn位可以调节晶格内局域离子键强弱和电子-空穴分布状态,降低能带间隙提高电子导电性,扩展晶格内的钠离子扩散通道增大钠离子迁移能力;从而提高材料高倍率性能。另一方面元素掺杂可以减小John-Teller效应,加强材料晶格稳定性,提高材料循环稳定性。本发明设计的材料具有良好的倍率性能和循环寿命,适合产业化放大。



1. 一种聚阴离子型钠离子电池正极材料,其特征在于,该正极材料化学式为 $\text{Na}_{4-(n-2)}\text{Mn}_{1-x}\text{VM}_x(\text{PO}_4)_3\text{@C}$,其中M为掺杂离子,包括 W^{3+} 、 Ga^{3+} 、 La^{3+} 、 Y^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Sn^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Mo^{6+} 中的至少一种,n为掺杂离子的价态, $0 < x \leq 0.2$ 。

2. 如权利要求1所述的一种聚阴离子型钠离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1将钠源、钒源、锰源、磷源、掺杂离子源、导电剂或导电剂前驱体在溶剂中混合后,加热搅拌形成均匀的前驱体溶液,所述加热搅拌温度为 $25-80^\circ\text{C}$,时间为 $0.5-10\text{h}$;

其中,钠、锰、钒和磷元素摩尔比为 $3.95\sim 4.05:0.8\sim 0.99:1.0\sim 1.2:2.95\sim 3.05$,锰位取代的掺杂离子M与钒的摩尔比为 $(0\sim 0.2):1$;

S2对步骤S1所得的前驱体溶液通过喷雾干燥工艺进行处理得到前驱体粉体;

S3对步骤S2所得的前驱体粉体进行二步烧结处理,获得锰位取代改性的磷酸盐型钠离子电池正极材料,其中,第一步在 $300-550^\circ\text{C}$ 下煅烧 $1-5\text{h}$,得到预分解中间产物,对第一步得到的预分解中间产物进行研磨混合后进行第二步烧结,第二步烧结温度为 $500\sim 800^\circ\text{C}$ 烧结时间为 $4-15\text{h}$,烧结处理中所用保护气体为氩气、氮气、氩氮混合气中的一种或多种。

3. 根据权利要求2所述的一种聚阴离子型钠离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,所述钠源为乙酸钠、草酸钠、柠檬酸钠、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、硝酸钠、碳酸钠、碳酸氢钠中的一种或多种。

4. 根据权利要求2所述的一种聚阴离子型钠离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,所述锰源为乙酸锰、硝酸锰、碳酸锰、二氧化锰、氧化锰、草酸亚锰中的一种或多种。

5. 根据权利要求2所述的一种聚阴离子型钠离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,所述钒源为偏钒酸铵、偏钒酸钠、五氧化二钒、草酸氧钒、乙酰丙酮氧钒、乙酰丙酮钒、三氧化二钒中的一种或多种。

6. 根据权利要求2所述的一种聚阴离子型钠离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,所述掺杂离子包括 W^{3+} 、 Ga^{3+} 、 La^{3+} 、 Y^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Sn^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Mo^{6+} 中的至少一种,所述掺杂离子来源为含有目标掺杂元素的纳米氧化物,草酸盐,醋酸盐,硝酸盐或碳酸盐中的至少一种。

7. 根据权利要求2所述的一种聚阴离子型钠离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,所述磷源为磷酸、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、磷酸三钠中的一种或多种。

8. 根据权利要求2所述的一种聚阴离子型钠离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,所述导电剂是炭黑,碳纳米管,石墨烯中的一种或几种。

9. 根据权利要求2所述的一种聚阴离子型钠离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,所述的导电剂前驱体为葡萄糖、蔗糖、淀粉、聚乙二醇、柠檬酸、柠檬酸钠、聚乙烯吡咯烷酮中的一种或多种。

10. 一种如权利要求1所述的聚阴离子型钠离子电池正极材料的应用,其特征在于,将所述聚阴离子型钠离子电池正极材料应用于钠离子电池。

一种聚阴离子型钠离子电池正极材料及其制备和应用

技术领域

[0001] 本发明属于钠离子电池正极材料技术领域,特别涉及一种聚阴离子型钠离子电池正极材料及其制备和应用。

背景技术

[0002] 可充电锂离子电池得益于高能量密度和长循环寿命,已被广泛应用于电动车辆和大规模储能领域。然而,锂资源全球分布不均,供给能力不足,在此情况下市场快速扩张导致锂离子电池价格高涨,严重限制了其在大规模电网储能中的应用。相比之下,钠离子电池(SIB)虽然在电化学性能方面与锂离子电池存在差距,但是钠离子电池具有钠元素资源丰富、成本低廉的显著优势。面对万亿级规模的储能市场以及储能战略需求,钠离子电池在很大程度上可以避免锂离子电池因锂元素资源紧缺导致市场波动风险,将会是锂离子电池市场的有效补充。随着钠离子电池技术的逐步精进,将有可能替代部分铅酸电池的市场,或可成为今后大规模分布式储能领域的技术主导,钠离子电池的发展已经驶入快车道。

[0003] 以磷酸钒钠($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$)为代表的钠超离子导体型(NASICON)磷酸盐钠离子电池正极材料得益于晶格结构中磷酸根稳固的磷氧离子键(P-O),具备高的晶体结构稳定性和热安全性,可以媲美锂电池中的磷酸铁锂,是一类颇具市场化前景的钠离子电池正极材料。由于V源比较昂贵,将部分V用廉价的Mn取代得到的 $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ 具有很好的应用前景。与 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 相同, $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ 正极材料同样存在本征电子导电性差的问题,导致其电化学性能尤其是倍率性能方面存在短板。为了克服这一问题,如发明CN 106992298 A和CN 112242525 A等所报道,通常以补充外来导电剂的方式,改善材料整体导电性,特别是引入高导电性碳材料如碳纳米管、石墨烯、乙炔黑等,是解决上述问题常用的手段。但是过多混合碳纳米管、石墨烯、乙炔黑等高导电性碳材料,往往会显著降低材料可加工性、降低电极材料振实密度、削弱体积能量密度。通过元素掺杂调整基体材料的电子能带结构和晶格结构,从而提高材料本征电子导电性和离子扩散能力的措施,对开发综合性能优秀的聚阴离子型钠离子电池正极材料更具实用价值。

发明内容

[0004] 本发明的目的就是为了解决上述现有采用大量碳基导电剂提高聚阴离子型正极材料电化学性能方法存在的缺陷而提供的一种具有高倍率充放电性能和长期循环寿命的聚阴离子型钠离子电池正极材料及其制备方法。

[0005] 本发明的目的可以通过以下技术方案来实现:一种聚阴离子型钠离子电池正极材料,该正极材料化学式为 $\text{Na}_{4-(n-2)x}\text{Mn}_{1-x}\text{VM}_x(\text{PO}_4)_3@C$,其中M为掺杂离子,包括 W^{3+} 、 Ga^{3+} 、 La^{3+} 、 Y^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Sn^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Mo^{6+} 中的至少一种,n为掺杂离子的价态, $0 < x \leq 0.2$ 。

[0006] 在本发明技术方案中,采用高价态、大半径阳离子针对性取代部分锰原子,调节局域离子键和电子能带,扩展 Na^+ 迁移通道空间,提升材料本征电子导电性和离子导电性,增强大电流充放电能力。通过减少Mn-O八面体的John-Teller效应,加强材料晶格稳定性,提

升循环寿命,实现所制备正极材料具备良好的储钠性能。

[0007] 本发明的目的之二在于提供一种聚阴离子型钠离子电池正极材料的制备方法,本发明正极材料为常规碳包覆的针对锰位取代改性的聚阴离子型钠离子电池复合正极材料,并且以喷雾工艺干燥前驱体溶液,结合高温碳热还原的方法制备得到,具体包括如下步骤:

[0008] S1将钠源、钒源、锰源、磷源、掺杂离子源、导电剂或导电剂前驱体在溶剂中混合后,加热搅拌形成均一的前驱体溶液,所述加热搅拌温度为25-80℃,时间为0.5-10h;溶剂为易挥发溶剂。

[0009] 钠、锰、钒与磷元素的摩尔比Na:Mn:V:M:P为3.95~4.05:0.8~0.99:1.0~1.2:2.95~3.05,锰位取代的掺杂离子M与钒的摩尔比为(0~0.2):1。

[0010] 较优选的方案,钠、锰、钒与磷元素的摩尔比为4.05:0.95:1:0.05:3。

[0011] 本发明的技术方案中溶有钠源、锰源、钒源和磷源的水溶液中钒离子浓度为0.1~0.5mol/L,较优选为0.25mol/L;

[0012] 所述导电剂是炭黑,碳纳米管,石墨烯中的一种或几种;所述的导电剂前驱体为葡萄糖、蔗糖、淀粉、聚乙二醇、柠檬酸、柠檬酸钠、聚乙烯吡咯烷酮中的一种或多种,导电剂或导电剂前驱体与钠源的摩尔比为(0.5~1.8):1。

[0013] S2对步骤S1所得的前驱体溶液通过喷雾干燥工艺进行处理得到前驱体粉体,所述喷雾干燥的入口温度为170~240℃,最优选为220℃。

[0014] S3对步骤S2所得的前驱体粉体进行二步烧结处理,获得锰位取代改性的磷酸盐型钠离子电池正极材料,其中,第一步在300-550℃下煅烧1-5h,得到预分解中间产物,对第一步得到的预分解中间产物进行研磨混合后进行第二步烧结,第二步烧结温度为500~800℃,优选700-750℃,烧结时间为4-15h,优选为6~15h;较优选为8~12h,较优选的方案,所述煅烧的过程升温速率为1~10℃/min,最优选为5℃/min。前述烧结中所用保护气体为氩气、氮气、氩氮混合气中的一种或多种,混合气体中H₂体积分数为3~20%,优选10%。

[0015] 较优选的方案,所述钠源包括有机钠盐或无机钠盐的一种或多种;具体地,所述钠源为乙酸钠、草酸钠、柠檬酸钠、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、硝酸钠、碳酸钠、碳酸氢钠中的一种或多种,优选为乙酸钠。

[0016] 较优选的方案,所述锰源为乙酸锰、硝酸锰、碳酸锰、二氧化锰、氧化锰中的一种或多种,优选为乙酸锰。

[0017] 较优选的方案,所述钒源包括偏钒酸钠、偏钒酸铵、五氧化二钒和三氧化二钒中至少一种。优选的钒源为偏钒酸铵、五氧化二钒,优选为偏钒酸铵。

[0018] 较优选的方案,所述磷源为磷酸、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、磷酸三钠中的一种或多种;优选为磷酸氢二铵。

[0019] 较优选的方案,所述碳源前驱体为葡萄糖、蔗糖、淀粉、聚乙二醇、柠檬酸、柠檬酸钠、聚乙烯吡咯烷酮中的一种或多种。

[0020] 本发明还提供了针对锰位取代改性的聚阴离子型钠离子电池正极材料的应用,将其作为钠离子电池的正极材料应用。

[0021] 在本发明技术方案中,采用其它高价态、大半径阳离子针对性取代部分锰原子位,调节局域化学键和电子云分布,提升电子和离子电导率,增强晶格稳定性,从而使得材料具有更加优异的储钠性能。基于全溶液型前驱体工艺,各原料组分在原子级别上实现均匀混

合,有利于得到杂质含量较低的纯相产物。将所得材料应用于钠离子电池具有高放电比容量、良好的循环稳定性和倍率性能。

[0022] 与现有技术相比,本发明带来的有益效果:

[0023] 1、本发明提供了一种聚阴离子型钠离子电池复合正极材料,该材料能够解决磷酸锰钒钠正极材料本征导电性低、倍率性能不佳和循环稳定性差的问题。

[0024] 2、本发明采用其它阳离子取代部分锰离子,以及通过控制晶格中锰钒原子数的分布比例,实现晶体内部局域电荷重排以及半导体能带间隙的有利转变,显著提升材料晶格内部电子导电性和离子电导率,使得材料的电化学储钠性能从本质上得以有效提升。通过阳离子取代方式提高材料本征电子导电性的策略对于该类材料的实际应用具有重要意义。

[0025] 3、本发明采用高效易行的喷雾干燥工艺和廉价常规碳源即可实现均匀导电碳层包覆于 $\text{Na}_{4-(n-2)x}\text{Mn}_{1-x}\text{VM}_x(\text{PO}_4)_3$ 活性晶体颗粒的复合结构,在不使用石墨烯、纳米碳管等昂贵导电碳材的情况下亦可具备良好的电子/离子传输特性,实现优异的电化学性能。

[0026] 4、本发明的 $\text{Na}_{4-(n-2)x}\text{Mn}_{1-x}\text{VM}_x(\text{PO}_4)_3$ @C复合材料的制备工艺简单可行,且全液相混合工艺可以实现原料物质原子级别上均匀混合,所采用的钠源、磷源、锰源、碳源和掺杂离子源等来源广泛,成本低廉,有利于大规模生产和工业化应用。

[0027] 5、本发明的 $\text{Na}_{4-(n-2)x}\text{Mn}_{1-x}\text{VM}_x(\text{PO}_4)_3$ @C复合材料作为钠离子电池正极材料时,表现出优异的倍率性能和循环稳定性。

[0028] 6、本发明制备高性能磷酸盐型钠离子电池正极材料的方法,操作简单,快速高效,成本低廉,推动其大规模生产和商业化应用变为可能。

附图说明

[0029] 图1为实施例1制得的聚阴离子型钠离子电池复合正极材料 $\text{Na}_{3.95}\text{Mn}_{0.95}\text{VLa}_{0.05}(\text{PO}_4)_3$ @C的X射线衍射图谱(XRD);

[0030] 图2为实施例1制得的聚阴离子型钠离子电池复合正极材料 $\text{Na}_{3.95}\text{Mn}_{0.95}\text{VLa}_{0.05}(\text{PO}_4)_3$ @C的扫描电镜图(SEM);

[0031] 图3为实施例1制得的聚阴离子型钠离子电池复合正极材料 $\text{Na}_{3.95}\text{Mn}_{0.95}\text{VLa}_{0.05}(\text{PO}_4)_3$ @C在0.1C倍率下的特征充放电曲线;

[0032] 图4为对比例1制得的未改性优化的聚阴离子型钠离子电池正极材料 $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ @C在1C倍率下充放电曲线;

[0033] 图5为本发明制得的 $\text{Na}_{3.95}\text{Mn}_{0.95}\text{VLa}_{0.05}(\text{PO}_4)_3$ @C与对比例1未改性优化的 $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ @C材料在1C倍率下循环寿命保持情况比较。

具体实施方式

[0034] 下面结合附图和具体实施例对本发明进行详细说明。

[0035] 本发明将针对锰位取代改性的聚阴离子型复合材料用于制备钠离子电池的正极,测试其电化学储钠性能。例如,将所述聚阴离子型复合材料与导电剂和粘结剂混合后,通过在铝箔上涂覆成膜,制成钠离子电池正极片。所采用的导电剂、粘结剂可采用本领域技术人员所熟知的材料。组装制备钠离子电池正极材料的方法也可参考现有方法。例如,本发明制得聚阴离子型钠离子电池正极材料与导电炭黑和PVDF粘结剂按照8:1:1的质量比例进行混

合,将所得均匀浆料涂覆在铝箔上作为测试电极,以金属钠作为对电极,电解液采用1M NaPF₆ (PC-EMC-FEC),于手套箱中制备钠离子半电池并测试其电化学性能。

[0036] 实施例1

[0037] 首先取5mmol柠檬酸溶解在50mL去离子水中,然后加入2.5mmol偏钒酸铵,在70℃水浴中加热40分钟得到澄清溶液。然后,再向溶液中加入2.375mmol四水合乙酸锰和0.125mmol硝酸镧后,继续搅拌20分钟,然后加入4.9375mmol磷酸氢二钠和2.5625mmol磷酸二氢铵。得到澄清的前驱体溶液,通过喷雾干燥得到类球形的前驱体粉末,设定工作参数为:入口温度220℃,进料速率100mL/h。将前驱体在氩气气氛保护下的管式炉中以4℃/min的升温速率升温到400℃,并保温3h,然后再以5℃/min的速率升温到720℃,并保温10h,得到类球形碳包覆的聚阴离子型钠离子电池复合正极材料Na_{3.95}Mn_{0.95}VL_{a0.05}(PO₄)₃@C。

[0038] 采用本实施例所制备的聚阴离子型钠离子电池复合正极材料Na_{3.95}Mn_{0.95}VL_{a0.05}(PO₄)₃@C的XRD谱图如图1所示,材料具有明确的R-3C空间群特征,出峰强度高、峰型尖锐且无其它杂质峰,表明材料为结晶性良好的纯相磷酸锰钒钠晶体结构。如图2所示,该工艺所得材料为粒径在3-5μm左右的球形颗粒。Na_{3.95}Mn_{0.95}VL_{a0.05}(PO₄)₃@C的分子组成与磷酸钒钠(Na₃V₂(PO₄)₃)相比,其钒元素使用量只有磷酸钒钠的二分之一,有效降低了制造成本和毒性污染。Na_{3.95}Mn_{0.95}VL_{a0.05}(PO₄)₃@C与钠片组装成扣式半电池,如图3所示,该材料在0.1C倍率下容量达104.9mAh g⁻¹,接近理论容量(110mAh g⁻¹),能量密度可达347Wh kg⁻¹,且循环100圈后容量保持率达到97.1%。

[0039] 实施例2

[0040] 首先取5mmol柠檬酸溶解在50mL去离子水中,然后加入2.5mmol偏钒酸铵,在70℃水浴中加热40分钟得到澄清溶液。然后,再向溶液中加入2.375mmol四水合乙酸锰,在超声辅助下加入0.125mmol硝酸锆后,继续搅拌10分钟,然后加入4.875mmol磷酸氢二钠和2.625mmol磷酸二氢铵。得到澄清的前驱体溶液,通过喷雾干燥得到类球形的前驱体粉末,设定工作参数为:入口温度220℃,进料速率100mL/h。将前驱体在氩气气氛保护下的管式炉中以4℃/min的升温速率升温到400℃,并保温3h,然后再以5℃/min的速率升温到730℃,并保温10h,得到类球形碳包覆的聚阴离子型钠离子电池复合正极材料Na_{3.9}Mn_{0.95}VZr_{0.05}(PO₄)₃@C。

[0041] 采用本实施例所制备的聚阴离子型钠离子电池复合正极材料Na_{3.9}Mn_{0.95}VZr_{0.05}(PO₄)₃@C与钠片组装成扣式半电池,其1C倍率下容量为103.1mAh g⁻¹,循环100圈后容量保持率达到96.6%。

[0042] 实施例3

[0043] 首先取5mmol柠檬酸溶解在50mL去离子水中,然后加入2.5mmol偏钒酸铵,在70℃水浴中加热40分钟得到澄清溶液。然后,再向溶液中加入2.375mmol四水合乙酸锰,在超声辅助下加入0.125mmol钼酸铵后,继续搅拌5分钟,然后加入4.75mmol磷酸氢二钠和2.75mmol磷酸二氢铵。得到澄清的前驱体溶液,通过喷雾干燥得到类球形的前驱体粉末,设定工作参数为:入口温度220℃,进料速率100mL/h。将前驱体在氩气气氛保护下的管式炉中以4℃/min的升温速率升温到400℃,并保温3h,然后再以5℃/min的速率升温到710℃,并保温10h,得到类球形碳包覆的聚阴离子型钠离子电池复合正极材料Na_{3.8}Mn_{0.95}VM_{o0.05}(PO₄)₃@C。

[0044] 采用本实施例所制备的聚阴离子型钠离子电池复合正极材料 $\text{Na}_{3.8}\text{Mn}_{0.95}\text{VMo}_{0.05}(\text{PO}_4)_3@C$ 与钠片组装成扣式半电池,其0.1C和1C充放电倍率下,可逆放电比容量分别为104.2和101.8 mAh g^{-1} 。

[0045] 对比例1

[0046] 首先取5mmol柠檬酸溶解在40mL去离子水中,然后加入2.5mmol偏钒酸铵,在70℃水浴中加热40分钟得到澄清溶液。然后,再向溶液中加入2.5mmol四水合乙酸锰,继续搅拌20分钟,然后加入5mmol磷酸氢二钠和2.5mmol磷酸二氢铵。得到澄清的前驱体溶液,通过喷雾干燥得到类球形的前驱体粉末,设定工作参数为:入口温度220℃,进料速率100mL/h。将前驱体在氩气气氛保护下的管式炉中以4℃/min的升温速率升温到400℃,并保温3h,然后再以5℃/min的速率升温到700℃,并保温10h,得到类球形碳包覆的聚阴离子型钠离子电池复合正极材料 $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3@C$ 。

[0047] 采用本实施例所制备的聚阴离子型钠离子电池复合正极材料 $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3@C$ 与钠片组装成扣式半电池,从图4可以看出其0.1C倍率下容量为88.6 mAh g^{-1} ,从图5可以看到循环100圈后容量保持率仅为81.4%。结果表明,没有进行杂原子掺杂改性的磷酸锰钒钠材料电化学性能难以得到有效发挥。

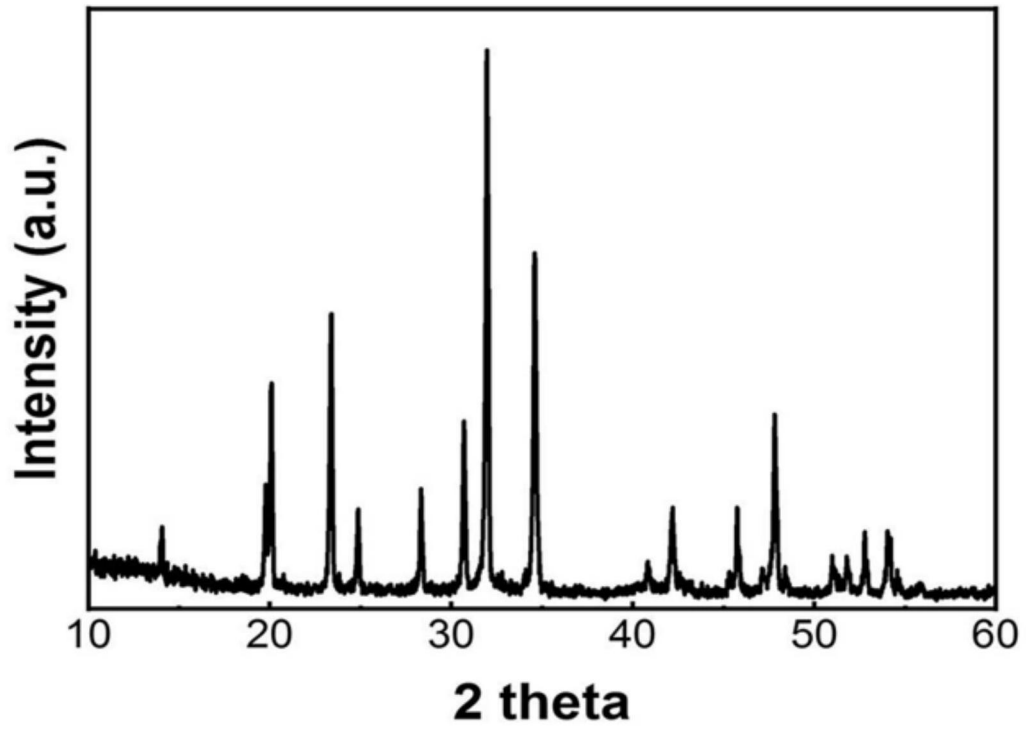


图1

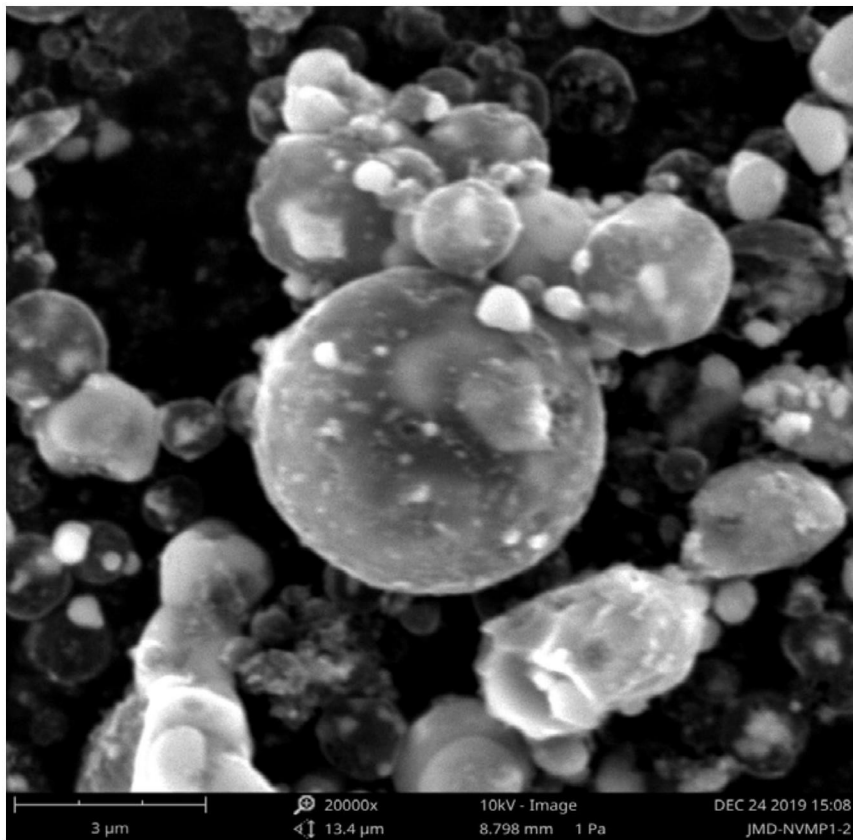


图2

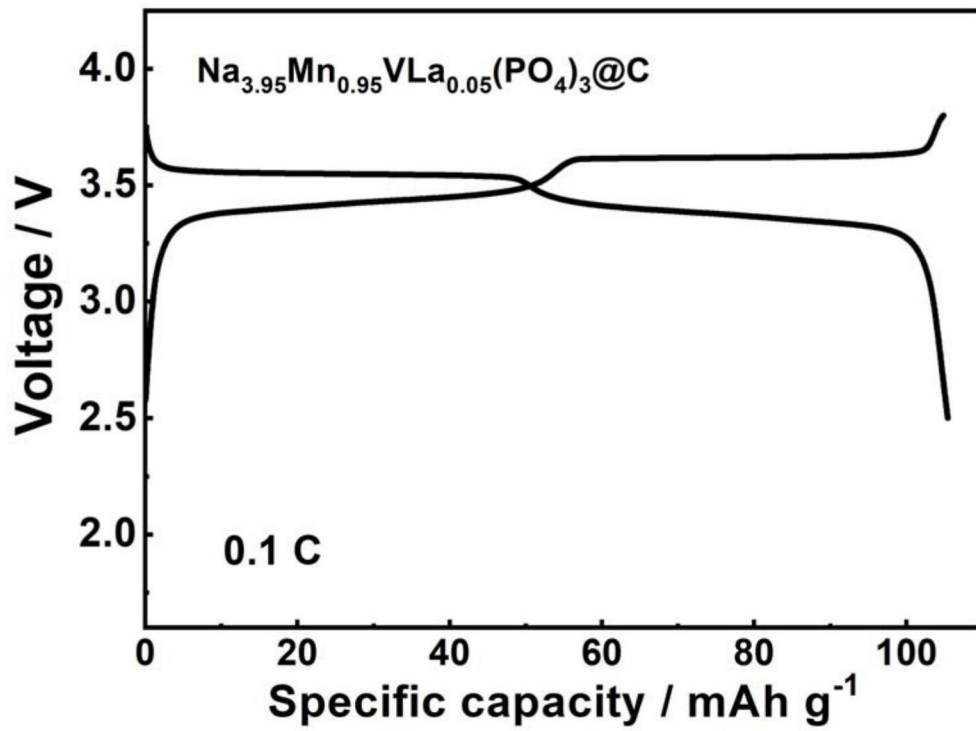


图3

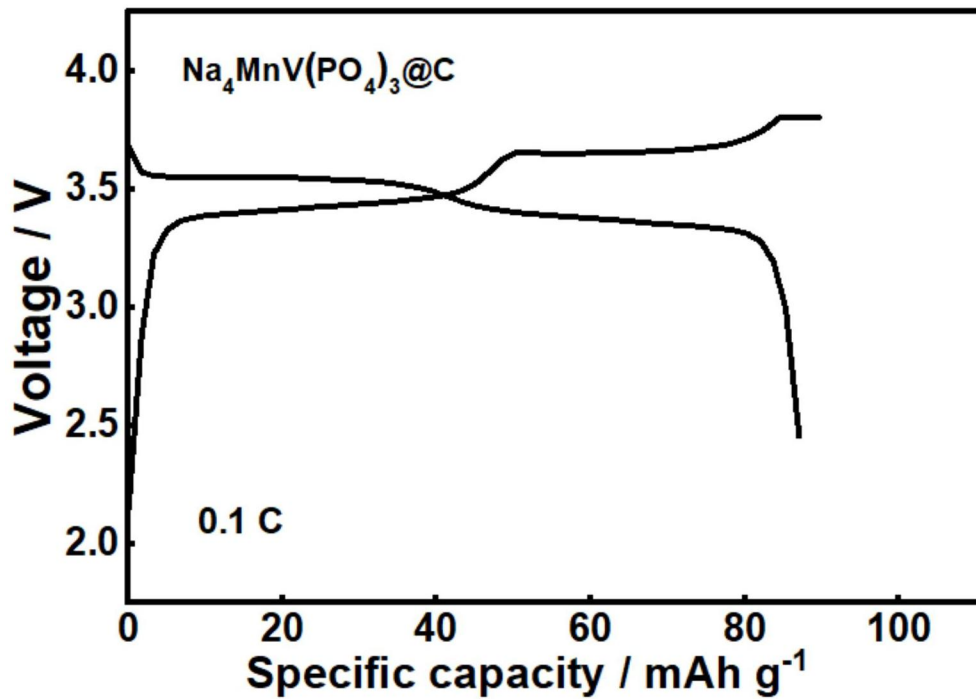


图4

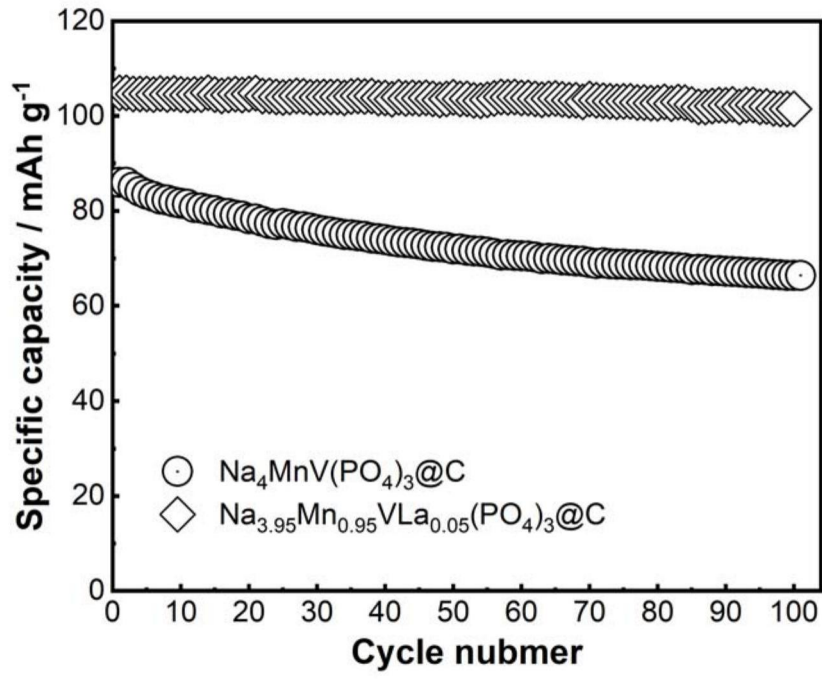


图5