



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114094047 A

(43) 申请公布日 2022.02.25

(21) 申请号 202111391906.7

(22) 申请日 2021.11.23

(71) 申请人 天津中电新能源研究院有限公司
地址 300384 天津市滨海新区华苑产业区
(环外)海泰华科五路6号17幢七层

(72) 发明人 刘凯 许寒 朱波青 顾世杰
杨萌 刘兴江

(74) 专利代理机构 天津诺德知识产权代理事务
所(特殊普通合伙) 12213
代理人 朱卉

(51) Int. Cl.

H01M 4/13 (2010.01)

H01M 4/139 (2010.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种改性钠离子正极的制备方法及其钠离子正极

(57) 摘要

本发明提供一种改性钠离子正极的制备方法,包括:将钠离子活性材料放入溶剂A中,搅拌均匀,形成第一溶液;将六氟酸磷钠溶液加入至所述第一溶液中,搅拌均匀,形成第二溶液;将所述第二溶液过滤、烘干,得到固体,对所述固体进行煅烧,再冷却,得到工作电极活性物质;在溶剂B中加入粘结剂,搅拌均匀,得到粘结剂溶液;在所述粘结剂溶液中依次加入导电剂和所述工作电极活性物质,搅拌分散形成浆料,将所述浆料涂布在正极集流体的表面,得到改性钠离子正极。本发明的有益效果是显著提高材料的比容量,明显改善材料的高压倍率性能,显著提高材料在大倍率下的循环稳定性,使改性工作电极的循环与倍率性能得以改善,且生产价格低廉。

1. 一种改性钠离子正极的制备方法,包括:
将钠离子活性材料放入溶剂A中,搅拌均匀,形成第一溶液;
将六氟酸磷钠溶液加入至所述第一溶液中,搅拌均匀,形成第二溶液;
将所述第二溶液过滤、烘干,得到固体,对所述固体进行煅烧,再冷却,得到工作电极活性物质;
在溶剂B中加入粘结剂,搅拌均匀,得到粘结剂溶液;
在所述粘结剂溶液中依次加入导电剂和所述工作电极活性物质,搅拌分散形成浆料,将所述浆料涂布在正极集流体的表面,得到改性钠离子正极。
2. 根据权利要求1所述的一种改性钠离子正极的制备方法,其特征在于:所述钠离子活性材料与所述溶剂A的质量比为1:20-1:2。
3. 根据权利要求1所述的一种改性钠离子正极的制备方法,其特征在于:所述第二溶液中,所述六氟磷酸钠占所述钠离子活性材料的0.1%-15%wt。
4. 根据权利要求1所述的一种改性钠离子正极的制备方法,其特征在于:所述粘结剂溶液的质量浓度为5-10%。
5. 根据权利要求1所述的一种改性钠离子正极的制备方法,其特征在于:所述浆料中,所述工作电极物质、所述导电剂和所述粘结剂的质量比为8:0.5:0.5-9:1:1。
6. 根据权利要求1所述的一种改性钠离子正极的制备方法,其特征在于:将所述第二溶液过滤、烘干,得到固体,对所述固体进行煅烧,再冷却,得到工作电极活性物质的步骤中,煅烧的温度范围为150-650℃,煅烧时间为0.5-8h,然后将煅烧后的所述固体冷却至室温,即得。
7. 根据权利要求1-6任一所述的一种改性钠离子正极的制备方法,其特征在于:所述钠离子正极活性材料为磷酸钒钠、氟磷酸钒钠、镍锰酸钠、镍铁锰酸钠、镍钴锰酸钠三元材料、普鲁士蓝类似物中的一种或几种。
8. 根据权利要求1-6任一所述的一种改性钠离子正极的制备方法,其特征在于:所述溶剂A为超纯水;所述溶剂B为N-甲基吡咯烷酮、二甲基亚砜、乙腈中的一种或几种。
9. 根据权利要求1-6任一所述的一种改性钠离子正极的制备方法,其特征在于:所述粘结剂为聚偏氟乙烯;
所述导电剂为乙炔黑、导电炭黑、科琴黑中的一种或几种;
所述正极集流体为铝箔或镍箔。
10. 一种使用如权利要求1-9任一一种改性钠离子正极的制备方法制备得到的改性钠离子正极。

一种改性钠离子正极的制备方法及改性钠离子正极

技术领域

[0001] 本发明属于钠离子电池技术领域,尤其是涉及一种改性钠离子正极的制备方法及改性钠离子正极。

背景技术

[0002] 随着新能源行业的不断进步,储能技术已广泛应用于生活之中的各个方面;由于全球锂资源的分布不均,加之开采难度较大,引起含锂矿石材料等价格的不断上升,造成电池制造成本持续增加,严重影响了锂基储能器件的进一步应用;而钠与锂位于同一主族,资源丰富,同时与锂具有相似的物理与化学特性;当制备成钠离子电极材料时,展现了与锂离子电池材料相一致的物化性质,成为替代锂离子电池的首选之一。

[0003] 尽管钠离子电池收到了极大的关注,但钠离子正极材料面临各类的问题;钠离子具有更大的离子半径,导致在充放电过程中,动力学特性缓慢,限制了材料中的钠离子传输速率,进而引起了非常低的比容量,同时脱嵌钠过程中伴随着多重的相转变,致使材料结构发生不同转变,损坏了材料的结构完整性,影响了钠离子电池的物理与电化学;离子掺杂与表面包覆是当前上述问题主要的解决方案;如Liu等利用简单的溶液混合在 $\text{Na}_{0.65}[\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.14}]\text{O}_2$ 的表面包覆了一层 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$,可以明显提高材料的容量保持率,但往往材料的包覆不均匀,致使电池在循环过程中出现颗粒部分的破碎,影响其结构完整性;Xiao等在 $\text{Na}_{0.85}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 正极材料上掺杂不同的元素Ti,Fe,Cu,Co以改善材料的循环特性,但惰性离子的掺杂导致了电池初始容量的降低;活性材料掺入往往导致新相的产生,降低了材料的结构稳定性;阻碍了钠离子正极材料的产业化进程。

[0004] 六氟磷酸钠作为钠离子电池中电解液的重要组成部分,价格低廉,受到人们的广泛关注,它是作为钠离子电池的钠盐,必须要求在无水的条件下,由于六氟磷酸钠遇少量的水即可发生水解反应,产生的氟化氢破坏了电池的活性材料与集流体,严重影响电池的使用寿命,目前,尚未有将六氟磷酸钠应用于电池的电极改性材料制备的报道。

发明内容

[0005] 本发明要解决的问题是提供一种改性钠离子正极的制备方法及改性钠离子正极,有效的解决现有技术中活性材料掺入往往导致新相的产生,降低了材料的结构稳定性,六氟磷酸钠遇少量的水即可发生水解反应,产生的氟化氢破坏了电池的活性材料与集流体,严重影响电池的使用寿命的问题。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明的一个目的是:一种改性钠离子正极的制备方法,包括:

[0007] 将钠离子活性材料放入溶剂A中,搅拌均匀,形成第一溶液;

[0008] 将六氟磷酸钠溶液加入至所述第一溶液中,搅拌均匀,形成第二溶液;

[0009] 将所述第二溶液过滤、烘干,得到固体,对所述固体进行煅烧,再冷却,得到工作电极活性物质;

- [0010] 在溶剂B中加入粘结剂,搅拌均匀,得到粘结剂溶液;
- [0011] 在所述粘结剂溶液中依次加入导电剂和所述工作电极活性物质,搅拌分散形成浆料,将所述浆料涂布在正极集流体的表面,得到改性钠离子正极。
- [0012] 优选地,所述钠离子活性材料与所述溶剂A的质量比为1:20-1:2。
- [0013] 优选地,所述第二溶液中,所述六氟磷酸钠占所述钠离子活性材料的0.1%-15% wt。
- [0014] 优选地,所述粘结剂溶液的质量浓度为5-10%。
- [0015] 优选地,所述浆料中,所述工作电极物质、所述导电剂和所述粘结剂的质量比为8:0.5:0.5-9:1:1。
- [0016] 优选地,将所述第二溶液过滤、烘干,得到固体,对所述固体进行煅烧,再冷却,得到工作电极活性物质的步骤中,煅烧的温度范围为150-650℃,煅烧时间为0.5-8h,然后将煅烧后的所述固体冷却至室温,即得。
- [0017] 优选地,所述钠离子正极活性材料为磷酸钒钠、氟磷酸钒钠、镍锰酸钠、镍铁锰酸钠、镍钴锰酸钠三元材料、普鲁士蓝类似物中的一种或几种。
- [0018] 优选地,所述溶剂A为超纯水;所述溶剂B为N-甲基吡咯烷酮、二甲基亚砜、乙腈中的一种或几种。
- [0019] 优选地,所述粘结剂为聚偏氟乙烯;
- [0020] 所述导电剂为乙炔黑、导电炭黑、科琴黑中的一种或几种;
- [0021] 所述正极集流体为铝箔或镍箔。
- [0022] 本发明的另一目的是提供一种使用一种改性钠离子正极的制备方法制备得到的改性钠离子正极。
- [0023] 采用上述技术方案,使用简单高效的制备方法,可以显著提高材料的比容量,还可以明显改善材料的高压倍率性能,同时还能显著提高材料的大倍率下的循环稳定性,使改性工作电极的循环与倍率性能得以改善,同时煅烧温度较低,生产价格低廉,解决现有技术中活性材料掺入往往导致新相的产生,降低了材料的结构稳定性以及六氟磷酸钠遇少量的水即可发生水解反应,产生的氟化氢破坏了电池的活性材料与集流体,严重影响电池的使用寿命的问题。

具体实施方式

- [0024] 下面对本发明的具体实施方式作进一步详细的说明,但本发明并不局限于这些实施方式,任何本实施例基本方案上的改进或代替,仍属于本发明权利要求所要求保护的范围内。
- [0025] 一种改性钠离子正极的制备方法,包括:
- [0026] S1:称取一定质量的钠离子活性材料,将钠离子活性材料放入溶剂A中,搅拌均匀,形成第一溶液,其中,
- [0027] 钠离子正极活性材料为磷酸钒钠、氟磷酸钒钠、镍锰酸钠、镍铁锰酸钠、镍钴锰酸钠三元材料、普鲁士蓝类似物中的一种或几种;
- [0028] 溶剂A为超纯水;
- [0029] 钠离子活性材料与超纯水的质量比为1:20-1:2,超纯水一般为10ml,所以钠离子

活性材料的质量范围是0.5-5g,将在质量范围内的任意一种或几种钠离子活性材料溶入超纯水中,得到第一溶液。

[0030] S2:将六氟磷酸钠溶液加入至第一溶液中,搅拌均匀,形成第二溶液,其中,

[0031] 将一定质量的六氟磷酸钠加入至搅拌均匀的第一溶液中,得到第二溶液,在第二溶液中,六氟磷酸钠占钠离子活性材料的0.1%-15%wt,即六氟磷酸钠的质量与钠离子活性材料的质量相关。

[0032] S3:将第二溶液过滤、烘干,得到固体,对固体进行煅烧,再冷却,得到工作电极活性物质,其中,

[0033] 对固体进行煅烧的温度范围为150-650℃,煅烧时间为0.5-8h,然后将煅烧后的固体冷却至室温,即得到工作电极活性物质。

[0034] S4:在溶剂B中加入粘结剂,搅拌均匀,得到粘结剂溶液,其中,

[0035] 溶剂B为N-甲基吡咯烷酮、二甲基亚砷、乙腈中的一种或几种;

[0036] 粘结剂为聚偏氟乙烯;

[0037] 将一定质量的粘结剂加入至溶剂B中,粘结剂溶液的质量浓度为5-10%。

[0038] S5:在粘结剂溶液中依次加入导电剂和工作电极活性物质,搅拌分散形成浆料,将浆料涂布在正极集流体的表面,得到改性钠离子正极,其中,

[0039] 导电剂为乙炔黑、导电炭黑、科琴黑中的一种或几种;

[0040] 正极集流体为铝箔或镍箔,一般采用铝箔;

[0041] 在搅拌均匀形成的浆料中,工作电极活性物质、导电剂以及粘结剂的质量比为8:0.5:0.5-9:1:1,然后将该比例的浆料涂覆至正极集流体的表面,得到改性钠离子正极。

[0042] 因目前尚未有将六氟磷酸钠应用于电池的电极改性材料制备的报道,本发明创新型的使用该材料对电极进行改性,使用简单高效的制备方法,能够显著提高材料的比容量,还可以明显改善材料的高压倍率性能,同时还能显著提高材料的大倍率下的循环稳定性,使改性工作电极的循环与倍率性能得以改善,同时煅烧温度较低,生产价格低廉,解决现有技术中活性材料掺入往往导致新相的产生,降低了材料的结构稳定性以及六氟磷酸钠遇少量的水即可发生水解反应,产生的氟化氢破坏了电池的活性材料与集流体,严重影响电池的使用寿命的问题。

[0043] 下面列举几个具体实施例和对比例:

[0044] 实施例1

[0045] S1:称取0.5g的磷酸钒钠,将磷酸钒钠放入10ml超纯水中,搅拌均匀,形成第一溶液,其中,

[0046] S2:将六氟磷酸钠溶液加入至第一溶液中,搅拌均匀,形成第二溶液,其中,

[0047] 在第二溶液中,六氟磷酸钠占钠离子活性材料的0.1%wt。

[0048] S3:将第二溶液过滤、烘干,得到固体,对固体进行煅烧,再冷却,得到工作电极活性物质,其中,

[0049] 对固体进行煅烧的温度范围为350℃,煅烧时间为4h,然后将煅烧后的固体冷却至室温,即得到工作电极活性物质。

[0050] S4:在N-甲基吡咯烷酮中加入聚偏氟乙烯,搅拌均匀,得到粘结剂溶液,其中,

[0051] 粘结剂溶液的质量浓度为5%。

[0052] S5:在粘结剂溶液中依次加入导电剂和工作电极活性物质,搅拌分散形成浆料,将浆料涂布在正极集流体的表面,得到改性钠离子正极,其中,

[0053] 导电剂为乙炔黑;

[0054] 正极集流体为铝箔;

[0055] 在搅拌均匀形成的浆料中,工作电极活性物质、导电剂以及粘结剂的质量比为8:1:1,然后将该比例的浆料涂覆至正极集流体的表面,得到改性钠离子正极。

[0056] 实施例2

[0057] S1:称取0.5g的磷酸锰钒酸钠,将磷酸锰钒酸钠放入10ml超纯水中,搅拌均匀,形成第一溶液,其中,

[0058] S2:将六氟酸磷钠溶液加入至第一溶液中,搅拌均匀,形成第二溶液,其中,

[0059] 在第二溶液中,六氟磷酸钠占钠离子活性材料的5%wt。

[0060] S3:将第二溶液过滤、烘干,得到固体,对固体进行煅烧,再冷却,得到工作电极活性物质,其中,

[0061] 对固体进行煅烧的温度范围为400℃,煅烧时间为3.5h,然后将煅烧后的固体冷却至室温,即得到工作电极活性物质。

[0062] S4:在N-甲基吡咯烷酮中加入聚偏氟乙烯,搅拌均匀,得到粘结剂溶液,其中,

[0063] 粘结剂溶液的质量浓度为5%。

[0064] S5:在粘结剂溶液中依次加入导电剂和工作电极活性物质,搅拌分散形成浆料,将浆料涂布在正极集流体的表面,得到改性钠离子正极,其中,

[0065] 导电剂为乙炔黑;

[0066] 正极集流体为铝箔;

[0067] 在搅拌均匀形成的浆料中,工作电极活性物质、导电剂以及粘结剂的质量比为8:1:1,然后将该比例的浆料涂覆至正极集流体的表面,得到改性钠离子正极。

[0068] 实施例3

[0069] S1:称取3g的镍锰酸钠,将镍锰酸钠放入10ml超纯水中,搅拌均匀,形成第一溶液,其中,

[0070] S2:将六氟酸磷钠溶液加入至第一溶液中,搅拌均匀,形成第二溶液,其中,

[0071] 在第二溶液中,六氟磷酸钠占钠离子活性材料的7%wt。

[0072] S3:将第二溶液过滤、烘干,得到固体,对固体进行煅烧,再冷却,得到工作电极活性物质,其中,

[0073] 对固体进行煅烧的温度范围为650℃,煅烧时间为0.5h,然后将煅烧后的固体冷却至室温,即得到工作电极活性物质。

[0074] S4:在N-甲基吡咯烷酮中加入聚偏氟乙烯,搅拌均匀,得到粘结剂溶液,其中,

[0075] 粘结剂溶液的质量浓度为6%。

[0076] S5:在粘结剂溶液中依次加入导电剂和工作电极活性物质,搅拌分散形成浆料,将浆料涂布在正极集流体的表面,得到改性钠离子正极,其中,

[0077] 导电剂为科琴黑;

[0078] 正极集流体为铝箔;

[0079] 在搅拌均匀形成的浆料中,工作电极活性物质、导电剂以及粘结剂的质量比为8:

1:1,然后将该比例的浆料涂覆至正极集流体的表面,得到改性钠离子正极。

[0080] 实施例4

[0081] S1:称取5g的镍锰铁酸钠,将镍锰铁酸钠放入10ml超纯水中,搅拌均匀,形成第一溶液,其中,

[0082] S2:将六氟磷酸钠溶液加入至第一溶液中,搅拌均匀,形成第二溶液,其中,

[0083] 在第二溶液中,六氟磷酸钠占钠离子活性材料的12.5%wt。

[0084] S3:将第二溶液过滤、烘干,得到固体,对固体进行煅烧,再冷却,得到工作电极活性物质,其中,

[0085] 对固体进行煅烧的温度范围为150℃,煅烧时间为8h,然后将煅烧后的固体冷却至室温,即得到工作电极活性物质。

[0086] S4:在N-甲基吡咯烷酮中加入聚偏氟乙烯,搅拌均匀,得到粘结剂溶液,其中,

[0087] 粘结剂溶液的质量浓度为10%。

[0088] S5:在粘结剂溶液中依次加入导电剂和工作电极活性物质,搅拌分散形成浆料,将浆料涂布在正极集流体的表面,得到改性钠离子正极,其中,

[0089] 导电剂为科琴黑;

[0090] 正极集流体为铝箔;

[0091] 在搅拌均匀形成的浆料中,工作电极活性物质、导电剂以及粘结剂的质量比为8:1:1,然后将该比例的浆料涂覆至正极集流体的表面,得到改性钠离子正极。

[0092] 实施例5

[0093] S1:称取5g的锰铁铜酸钠,将锰铁铜酸钠放入10ml超纯水中,搅拌均匀,形成第一溶液,其中,

[0094] S2:将六氟磷酸钠溶液加入至第一溶液中,搅拌均匀,形成第二溶液,其中,

[0095] 在第二溶液中,六氟磷酸钠占钠离子活性材料的15%wt。

[0096] S3:将第二溶液过滤、烘干,得到固体,对固体进行煅烧,再冷却,得到工作电极活性物质,其中,

[0097] 对固体进行煅烧的温度范围为150℃,煅烧时间为8h,然后将煅烧后的固体冷却至室温,即得到工作电极活性物质。

[0098] S4:在N-甲基吡咯烷酮中加入聚偏氟乙烯,搅拌均匀,得到粘结剂溶液,其中,

[0099] 粘结剂溶液的质量浓度为10%。

[0100] S5:在粘结剂溶液中依次加入导电剂和工作电极活性物质,搅拌分散形成浆料,将浆料涂布在正极集流体的表面,得到改性钠离子正极,其中,

[0101] 导电剂为科琴黑;

[0102] 正极集流体为铝箔;

[0103] 在搅拌均匀形成的浆料中,工作电极活性物质、导电剂以及粘结剂的质量比为8:1:1,然后将该比例的浆料涂覆至正极集流体的表面,得到改性钠离子正极。

[0104] 对比例1

[0105] 其余与实施例1相同,不同之处在于未加入六氟磷酸钠。

[0106] 对比例2

[0107] 其余与实施例1相同,不同之处在于未加入六氟磷酸钠。

[0108] 对比例3

[0109] 其余与实施例1相同,不同之处在于未加入六氟磷酸钠。

[0110] 对比例4

[0111] 其余与实施例1相同,不同之处在于未加入六氟磷酸钠。

[0112] 对比例5

[0113] 其余与实施例1相同,不同之处在于未加入六氟磷酸钠。

[0114] 上述实施例1-5制备的改性钠离子正极,与对电极(将钠块辊压裁制成对电极极片)和电解液(按体积比为1:1的比例,取电池级的碳酸丙烯酯与碳酸乙烯酯混匀,加入5wt%的氟代碳酸乙烯酯制备获得终浓度为1M NaPF₆) 在手套箱中组装成钠电池。

[0115] 表1实施例1-5制备改性钠离子正极和对比例1-5制备改性钠离子正极电化学性能

	容量保持率(%)	电压范围(V)
实施例 1	95 (0.3C 下 100 次)	2.5-4.2
对比例 1	80(0.3C 下 100 次)	
实施例 2	92 (0.5C 下 120 次)	2.0-4.3
对比例 2	73(0.5C 下 120 次)	
实施例 3	90 (1C 下 150 次)	2.5-4.3
对比例 3	75 (1C 下 150 次)	
实施例 4	89.2 (0.5C 下 60 次)	1.5-4.5
对比例 4	45.3(0.5C 下 60 次)	
实施例 5	85 (10C 下 2500 次)	2.0-4.0
对比例 5	60 (10C 下 2500 次)	

[0117] 从表1中的数据可以看出,在不同的正极体系中,不论采用哪种列出的前驱体,通过六氟磷酸钠改性制备获得的正极材料的容量保持率明显高于未改性所获得的材料的保持率,这充分展示了此种改性方法的优越性与实用型,显著提高了材料的比容量,明显改善了材料的高压倍率性能,同时还提高了材料在大倍率下的循环稳定性,使改性工作电极的循环与倍率性能得到改善。

[0118] 以上对本发明的几个实施例和对比例进行了详细说明,但所述内容仅为本发明的较佳实施例,不能被认为用于限定本发明的实施范围。凡依本发明申请范围所作的均等变化与改进等,均应仍归属于本发明的专利涵盖范围之内。