



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117542975 A

(43) 申请公布日 2024. 02. 09

(21) 申请号 202311500962.9

(22) 申请日 2023.11.13

(71) 申请人 大连融科储能集团股份有限公司
地址 116450 辽宁省大连市花园口经济区
迎春街20号

(72) 发明人 李宗麟 韩星 钟天奇

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 10/054 (2010.01)

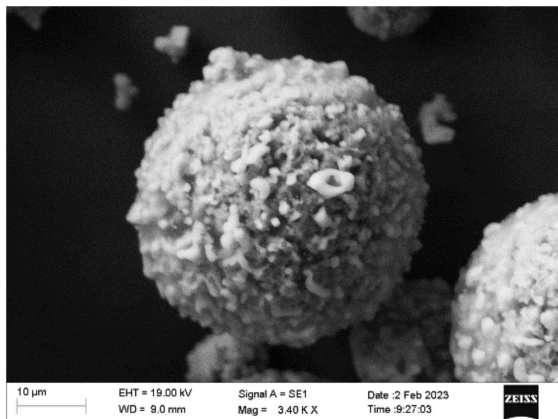
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种低比表面积碳包覆磷酸钒钠正极材料、其制备方法及应用

(57) 摘要

本发明提供一种低比表面积碳包覆磷酸钒钠正极材料、其制备方法及应用,低比表面积碳包覆磷酸钒钠正极材料的制备方法包括以下步骤:步骤1、将五氧化二钒、低价钒化合物、碳源和水混合;步骤2、将物料砂磨后转入喷雾干燥机喷雾干燥;步骤3、收集喷雾干燥后的物料放入管式炉焙烧,通入惰性气体保护,400°C-600°C预烧2-6小时,再升温至750°C-950°C焙烧4-9小时,制备得到低比表面积碳包覆磷酸钒钠正极材料。本发明通过调整高价钒和低价钒化合物的混合量,使得制备的碳包覆磷酸钒钠正极材料一次颗粒粒径可控。本发明低比表面积碳包覆磷酸钒钠正极材料具有电解液吸收量小、单位体积能量密度高和涂布面密度高的优点。



1. 一种低比表面积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:

步骤1、混合溶液的制备:

先将五氧化二钒、低价钒化合物、碳源和水混合,升温搅拌,再加入磷酸,当溶液变成黄绿色均一溶液后,最后加入十二水磷酸三钠;

或,先将五氧化二钒、磷酸、十二水磷酸三钠和水混合,升温搅拌,再加入碳源,待溶液冷却至室温最后加入低价钒化合物;

步骤2、砂磨喷干:将步骤1所得物料砂磨后转入喷雾干燥机喷雾干燥;

步骤3、焙烧:收集喷雾干燥后的物料放入管式炉焙烧,通入惰性气体保护,400℃-600℃预烧2-6小时,再升温至750℃-950℃焙烧4-9小时,制备得到低比表面积碳包覆磷酸钒钠正极材料。

2. 根据权利要求1所述低比表面积碳包覆磷酸钒钠正极材料的制备方法,其特征在于,所述低价钒化合物为四氧化二钒、三氧化二钒、 V_6O_{13} , $VOHPO_4$, VPO_4 和 V_nO_{2n-1} 中的一种或多种,其中n选自2-100的整数。

3. 根据权利要求1或2所述低比表面积碳包覆磷酸钒钠正极材料的制备方法,其特征在于,所述五氧化二钒和低价钒化合物的摩尔比为1:1~1:4。

4. 根据权利要求1所述低比表面积碳包覆磷酸钒钠正极材料的制备方法,其特征在于,步骤1中五氧化二钒、碳源、磷酸、十二水磷酸三钠和水的质量比为1:2~4:5.5~6.5:8~10:21~31。

5. 根据权利要求1所述低比表面积碳包覆磷酸钒钠正极材料的制备方法,其特征在于,步骤2中砂磨时间为0.5-3h,砂磨条件为砂磨进料泵频为2~10s/次,砂磨转速为600~1400rpm,循环次数3~10次。

6. 根据权利要求1所述低比表面积碳包覆磷酸钒钠正极材料的制备方法,其特征在于,步骤2喷雾干燥温度为160℃-240℃,雾化盘转速100~300Hz,蠕动泵转速30~80rpm。

7. 根据权利要求1所述低比表面积碳包覆磷酸钒钠正极材料的制备方法,其特征在于,步骤3惰性气体为氮气或氩气。

8. 一种低比表面积碳包覆磷酸钒钠正极材料,其特征在于,采用权利要求1-8任意一项所述方法制备而成。

9. 根据权利要求8所述低比表面积碳包覆磷酸钒钠正极材料,其特征在于,所述低比表面积碳包覆磷酸钒钠正极材料的比表面积为50~600m²/kg。

10. 一种权利要求8或9所述低比表面积碳包覆磷酸钒钠正极材料在领域的应用。

一种低比表面积碳包覆磷酸钒钠正极材料、其制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及材料技术,尤其涉及一种低比表面积碳包覆磷酸钒钠正极材料、其制备方法及应用。

背景技术

[0002] 当今社会飞速发展,能源需求越来越大,同时,化石能源枯竭和环境恶化问题日益突出,为了减少化石能源的使用,人们开始广泛的开发利用风能和太阳能,但弃风弃光率的比例较大。为了更有效的利用风能和太阳能,越来越多的人开始关注储能技术的发展。钠离子电池作为一种廉价环保的新型储能电池,相比锂资源而言,钠的储量非常丰富,占地壳储量的2.64%,且分布广泛,价格便宜。

[0003] 正极材料作为钠离子电池的关键部分,目前,主要的正极材料有:钴酸钠、锰酸钠,但两者在电池循环过程中存在着稳定性较差的问题。而聚阴离子体磷酸钒钠 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 作为一种具有NASICON结构的材料,具备稳定的容钠骨架和良好的三维钠离子迁移通道,这使其作为钠离子电池正极材料具备良好的比容量(理论比容量117.6mAh/g)、合适的电压平台($\sim 3.4\text{V}$)和优秀的循环稳定性等优点,被作为钠离子电池的优选正极材料。

[0004] 目前合成磷酸钒钠的方法包括固相法、溶胶凝胶法、水热法等。其中,固相法工艺简单、成本低,但是能耗较大、效率较低,且不能完全保证碳完全包覆在磷酸钒钠表面,导致材料电化学性能差。溶胶凝胶法合成工艺复杂,成本过高,不适合大规模工业化生产。水热法合成法同样是工艺复杂,并且产量低,反应时间太长,不适合批量化生产。例如:

[0005] CN105336924A以葡萄糖作为还原剂和碳源,水为分散剂,将 NH_4VO_3 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和葡萄糖在水中球磨,经过喷雾干燥,煅烧后,得碳包覆的磷酸钒钠正极材料。

[0006] CN109904450B①含钒源的水溶液和磷源经混合反应后得反应液A;②将物料与还原糖混合反应后得反应液C;当磷源中不含有钠原子时,物料为反应液A与钠源混合反应后所得;当磷源中同时含有钠原子时,物料为反应液A;③反应液C经喷雾干燥、煅烧后即得。

[0007] 上述文件制备出的磷酸钒钠颗粒其一次粒径不可控,不利于与后续的正极材料的制备。如喷雾干燥出的球体一次颗粒低于300nm。一次颗粒小,导致比表面积大,制备正极材料时,电解液吸收量大;一次颗粒小,导致正极材料粉碎后压实密度小,正极材料所提供的单位体积能量密度低;一次颗粒小,导致正极吸液量大,匀浆固含低,涂布面密度降低。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于,针对传统方法制备的碳包覆磷酸钒钠一次颗粒小,电解液吸收量大、单位体积能量密度低和涂布面密度低的问题,提出一种低比表面积碳包覆磷酸钒钠正极材料的制备方法,该方法通过在一定比例范围内,调整高价钒和低价钒化合物的混合量,使得制备的碳包覆磷酸钒钠正极材料一次颗粒粒径可控,具有电解液吸收量小、单位体积能量密度高和涂布面密度高的优点。

[0009] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案是:一种低比表面积碳包覆磷酸钒钠正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0010] 步骤1、混合溶液的制备:

[0011] 先将五氧化二钒、低价钒化合物(所述低价钒化合物为四氧化二钒和/或三氧化二钒)、碳源和水混合,升温搅拌,再加入磷酸,当溶液变成黄绿色均一溶液后,最后加入十二水磷酸三钠;提前加入磷酸三钠会改变溶液pH,阻碍五价钒的还原,影响整个体系的反应速率;

[0012] 或,先将五氧化二钒、磷酸、十二水磷酸三钠和水混合,升温(放入水浴锅中加热)搅拌,再加入碳源,待溶液冷却至室温最后加入低价钒化合物(四氧化二钒和/或三氧化二钒);如果先加入低价钒化合物,低价钒化合物会与磷酸反应生成磷酸氢氧钒,且没反应的低价钒化合物不溶于水,会沉于溶液底部影响砂磨效率。

[0013] 以上两种加料顺序均会将负反应的影响降到最低。

[0014] 步骤2、砂磨喷干:将步骤1所得物料砂磨后转入喷雾干燥机喷雾干燥;

[0015] 步骤3、焙烧:收集喷雾干燥后的物料放入管式炉焙烧,通入惰性气体保护,400℃~600℃预烧2~6小时,再升温至750℃~950℃焙烧4~9小时,制备得到低比表面积碳包覆磷酸钒钠正极材料。第一步预烧能去除有机物及水分,并使粉状材料结构更加致密,为高温固相反应做准备,第二部焙烧是材料的高温固相反应

[0016] 进一步地,所述低价钒化合物为四氧化二钒、三氧化二钒、 V_6O_{13} , $VOHPO_4$, VP_4O_4 和 V_nO_{2n-1} 中的一种或多种,其中n选自2-100的整数,优选为2-10的整数。

[0017] 进一步地,所述碳源为葡萄糖、蔗糖、果糖、麦芽糖和柠檬酸中的一种或多种。

[0018] 进一步地,所述五氧化二钒和低价钒化合物(四氧化二钒和/或三氧化二钒)的摩尔比为1:1~1:4,由此比例制备得到的低比表面积碳包覆磷酸钒钠正极材料形貌为5~25 μ m球状,其中球体的一次粒径为300~2500nm。研究发现,当五氧化二钒和低价钒化合物摩尔比大于1:1时,一次颗粒粒径没有明显变化;当五氧化二钒和低价钒化合物摩尔比等于1:4时,喷雾后得到的中间体出现轻微焦化现象,当五氧化二钒和低价钒化合物摩尔比小于1:4时,喷雾后得到的中间体为酥松的片层状,且中间体焦化现象严重,大量附着在喷雾干燥仪管壁影响收集。

[0019] 进一步地,所述五氧化二钒和低价钒化合物的摩尔比为1:1.5~1:3.5。

[0020] 进一步地,步骤1中升温搅拌温度为50℃以上,待碳源充分溶解,开始加入磷酸,经过5-20min反应,溶液变成黄绿色均一溶液后,迅速(3秒内)加入十二水磷酸三钠。

[0021] 进一步地,步骤1中五氧化二钒、碳源、磷酸、十二水磷酸三钠和水的质量比为1:2~4:5.5~6.5:8~10:21~31,优选为1:1.5~3.5:5~6:8.3~9.7:24~28。

[0022] 进一步地,步骤2中砂磨时间为0.5-3h,砂磨进料泵频为2~10s/次,砂磨转速为600~1400rpm,循环次数3~10次。

[0023] 进一步地,步骤2喷雾干燥温度为160℃~240℃,雾化盘转速100~300Hz,蠕动泵转速30~80rpm。

[0024] 进一步地,步骤3惰性气体为氮气和/或氩气。

[0025] 进一步地,步骤3中450℃~550℃预烧3~5小时,再升温至800℃~900℃焙烧5.5~7.5小时。

[0026] 本发明的工作原理如下：

[0027] 步骤 $14V_2O_5+8V_2O_4+4O_2+24H_3PO_4+C_6H_{12}O_6=24VOHPO_4+6CO_2+30H_2O$

[0028] $2VOHPO_4+Na_3PO_4=2NaVOPO_4+NaH_2PO_4$

[0029] 步骤3

[0030] $C_6H_{12}O_6=6C+6H_2O$

[0031] $4NaVOPO_4+2NaH_2PO_4+C=2Na_3V_2(P_4)_3+CO_2+2H_2O$

[0032] 本发明的另一个目的还公开了一种低比表面积碳包覆磷酸钒钠正极材料,采用上述方法制备而成。

[0033] 进一步地,所述低比表面积碳包覆磷酸钒钠正极材料的比表面积为 $50\sim 600m^2/kg$,优选的比表面积为 $50\sim 300m^2/kg$ 。

[0034] 进一步地,所述低比表面积碳包覆磷酸钒钠正极材料的粒径为 $5\sim 25\mu m$,优选为 $8\sim 20\mu m$ 。

[0035] 进一步地,所述低比表面积碳包覆磷酸钒钠正极材料的一次颗粒的粒度为 $300\sim 3000nm$,优选为 $1000-2000nm$ 。

[0036] 本发明的另一个目的还公开了一种低比表面积碳包覆磷酸钒钠正极材料在液态钠离子电池、半固态钠离子电池或固态钠离子电池领域的应用。

[0037] 本发明低比表面积碳包覆磷酸钒钠正极材料的制备方法,与现有技术相比较具有以下优点:

[0038] 1) 本发明通过调节高价钒(五氧化二钒)和低价钒化合物(四氧化二钒和/或三氧化二钒)的比例,实现了一次颗粒粒径可控。与现有技术相比较本发明低比表面积碳包覆磷酸钒钠正极材料的一次颗粒粒径尺寸较大,一次颗粒粒径从纳米级提高到了微米级,由 $100nm$ 以下的致密结构变成了 $300\sim 2500nm$ 疏松结构;一次颗粒指的是晶粒粒径;二次颗粒指团聚后颗粒的粒径。

[0039] 2) 本发明低比表面积碳包覆磷酸钒钠正极材料的比较面积为 $50\sim 300m^2/kg$,较现有技术比表面积 $330\sim 600m^2/kg$ 低,低比表面积能减少正极材料表面孔隙率,进而减少电芯对电解液的吸收量;

[0040] 3) 本发明低比表面积碳包覆磷酸钒钠正极材料因具有的低比表面积,在相同工艺条件下,能减少碳包覆磷酸钒钠正极材料对NMP的吸收量,固含量可提高 $3\%\sim 8\%$,从而在涂布时增大正极材料的面密度,面密度从 $13\sim 14mg/cm^2$ 提高到 $15\sim 18mg/cm^2$;

[0041] 4) 本发明低比表面积碳包覆磷酸钒钠正极材料粉碎后,由于一次颗粒的不规则叠加,可提高正极材料的压实密度;

[0042] 5) 本发明制备工艺简单,可重复性强,设备价格低廉;

[0043] 6) 本发明制备的低比表面积碳包覆磷酸钒钠正极材料分布均匀,一致性高。

附图说明

[0044] 图1为实施例1碳包覆磷酸钒钠的SEM图;

[0045] 图2为实施例2碳包覆磷酸钒钠的SEM图;

[0046] 图3为实施例3碳包覆磷酸钒钠的SEM图;

[0047] 图4为实施例4碳包覆磷酸钒钠的SEM图;

[0048] 图5为对照例1碳包覆磷酸钒钠的SEM图。

具体实施方式

[0049] 以下结合实施例对本发明进一步说明：

[0050] 实施例1

[0051] 钒源五氧和四氧比例为1:1制备出的NVP

[0052] 本实施例公开了一种低比表面积碳包覆磷酸钒钠正极材料,其制备方法如下:

[0053] 分别称取纯水300g,五氧化二钒25g,十二水磷酸三钠104.32g,磷酸68.16g,将以上物料置于1L烧杯中充分混合,随后放入70℃的水浴锅中加热搅拌直至形成均一溶液,再加入葡萄糖33g,继续搅拌至完全溶解。

[0054] 将溶液转移至砂磨机中,待溶液冷却至室温加入四氧化二钒22.92g,砂磨1.5h,砂磨进料泵频为5s/次,砂磨转速为800rpm,砂磨结束后将浆料转移到喷雾干燥机,200℃进行喷雾干燥。

[0055] 收集喷雾干燥后的物质进行高温处理,在管式炉中以200ml/min的流量通入氩气进行保护,500℃预烧4小时,再升温至850℃焙烧6h,自然降温后得到低比表面积碳包覆磷酸钒钠正极材料。

[0056] 图1为实施例1碳包覆磷酸钒钠的SEM图,可以看出一次颗粒规则有序,一次颗粒粒径约在300nm~1000nm之间,比表面积为297m²/kg。正极涂布时折叠无掉料现象,面密度最高可达到15.3mg/cm²。正极材料辊压时,最高压实密度可达2.03g/cm³

[0057] 实施例2

[0058] 钒源五氧和四氧比例为1:2制备出的NVP

[0059] 本实施例公开了一种低比表面积碳包覆磷酸钒钠正极材料,其制备方法如下:

[0060] 称取五氧化二钒100g、四氧化二钒182.36g、葡萄糖198g和二级水1700g,混合后置于水浴锅中升温至90℃,缓慢倒入磷酸408.96g,当溶液变成黄绿色均一溶液后,再加入十二水磷酸三钠625.92g。

[0061] 将溶液转移至砂磨机中,待溶液冷却至室温开始进行砂磨,砂磨进料泵频为6s/次,砂磨转速为1000rpm,共砂磨4h,砂磨结束后将浆料转移到喷雾干燥机,210℃进行喷雾干燥。

[0062] 收集喷雾干燥后的物质进行高温处理,在管式炉中以220ml/min的流量通入氮气进行保护,550℃预烧3小时,再升温至800℃焙烧6.5h,自然降温后得到低比表面积碳包覆磷酸钒钠正极材料。

[0063] 图2为实施例2碳包覆磷酸钒钠的SEM图,可以看出,一次颗粒粒径约在600nm~2000nm之间,比表面积为243m²/kg。正极涂布时折叠无掉料现象,面密度最高可达到15.9mg/cm²。正极材料辊压时,最高压实密度可达2.10g/cm³。

[0064] 实施例3

[0065] 钒源五氧和四氧比例为1:3制备出的NVP

[0066] 本实施例公开了一种低比表面积碳包覆磷酸钒钠正极材料,其制备方法如下:

[0067] 分别称取纯水850g,五氧化二钒37.5g,十二水磷酸三钠312.96g,磷酸204.48g,将以上物料置于2L烧杯中充分混合,随后放入75℃的水浴锅中加热搅拌直至形成均一溶液,

再加入葡萄糖99g,继续搅拌至完全溶解。

[0068] 将溶液转移至砂磨机中,待溶液冷却至室温加入四氧化二钒103.14g,砂磨约3h,砂磨进料泵频为4s/次,砂磨转速为900rpm,砂磨结束后将浆料转移到喷雾干燥机,220℃进行喷雾干燥。

[0069] 收集喷雾干燥后的物质进行高温处理,在管式炉中以180ml/min的流量通入氮气进行保护,400℃预烧5.5小时,再升温至800℃焙烧7h,自然降温后得到低比表面积碳包覆磷酸钒钠正极材料。

[0070] 图3为实施例3碳包覆磷酸钒钠的SEM图,可以看出一次颗粒粒径约在800nm~2500nm之间,比表面积为186m²/kg。正极涂布时打折无掉料现象,面密度最高可达到16.7mg/cm²。正极材料辊压时,最高压实密度可达2.12g/cm³。

[0071] 实施例4

[0072] 钒源五氧和四氧比例为1:4制备出的NVP

[0073] 本实施例公开了一种低比表面积碳包覆磷酸钒钠正极材料,其制备方法如下:

[0074] 称取五氧化二钒20g、四氧化二钒72.94g、葡萄糖62g和二级水550g,混合后置于水浴锅中升温至75℃,缓慢倒入磷酸136.35g,当溶液变成黄绿色均一溶液后,再加入十二水磷酸三钠208.64g。

[0075] 将溶液转移至砂磨机中,待溶液冷却至室温开始进行砂磨,砂磨进料泵频为5s/次,砂磨转速为900rpm,共砂磨3h,砂磨结束后将浆料转移到喷雾干燥机,200℃进行喷雾干燥。

[0076] 收集喷雾干燥后的物质进行高温处理,在管式炉中以200ml/min的流量通入氩气进行保护,500℃预烧3.5小时,再升温至850℃焙烧4h,自然降温后得到低比表面积碳包覆磷酸钒钠正极材料。

[0077] 图4实施例4碳包覆磷酸钒钠的SEM图,可以看出一次颗粒规则有序,一次颗粒粒径约在1000nm~3000nm之间,比表面积为124m²/kg。正极涂布时打折无掉料现象,面密度最高可达到17.4mg/cm²。正极材料辊压时,最高压实密度可达2.19g/cm³。

[0078] 对照例1

[0079] 钒源全部为五氧制备出的NVP

[0080] 本实施例公开了一种碳包覆磷酸钒钠正极材料,其制备方法如下:

[0081] 称取五氧化二钒50g、葡萄糖35g和二级水400g,混合后置于水浴锅中升温至90℃,缓慢倒入磷酸69g,当溶液变成黄绿色均一溶液后,再加入十二水磷酸三钠105g。

[0082] 将溶液转移至砂磨机中,待溶液冷却至室温开始进行砂磨,砂磨进料泵频为4s/次,砂磨转速为950rpm,共砂磨3h,砂磨结束后将浆料转移到喷雾干燥机,200℃进行喷雾干燥。

[0083] 收集喷雾干燥后的物质进行高温处理,在管式炉中以200ml/min的流量通入氮气进行保护,580℃预烧2.5小时,再升温至900℃焙烧4h,自然降温后得到碳包覆磷酸钒钠正极材料。

[0084] 图5为钒源全部为五氧制备出的磷酸钒钠正极材料SEM图,可以看到,微球表面呈致密状态,一次颗粒不明显,且一次颗粒粒径均小于100nm,比表面积为385m²/kg。当作为正极材料涂布时,面密度仅能达到14.5mg/cm²,压实密度仅为1.95g/cm³。

[0085] 最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。

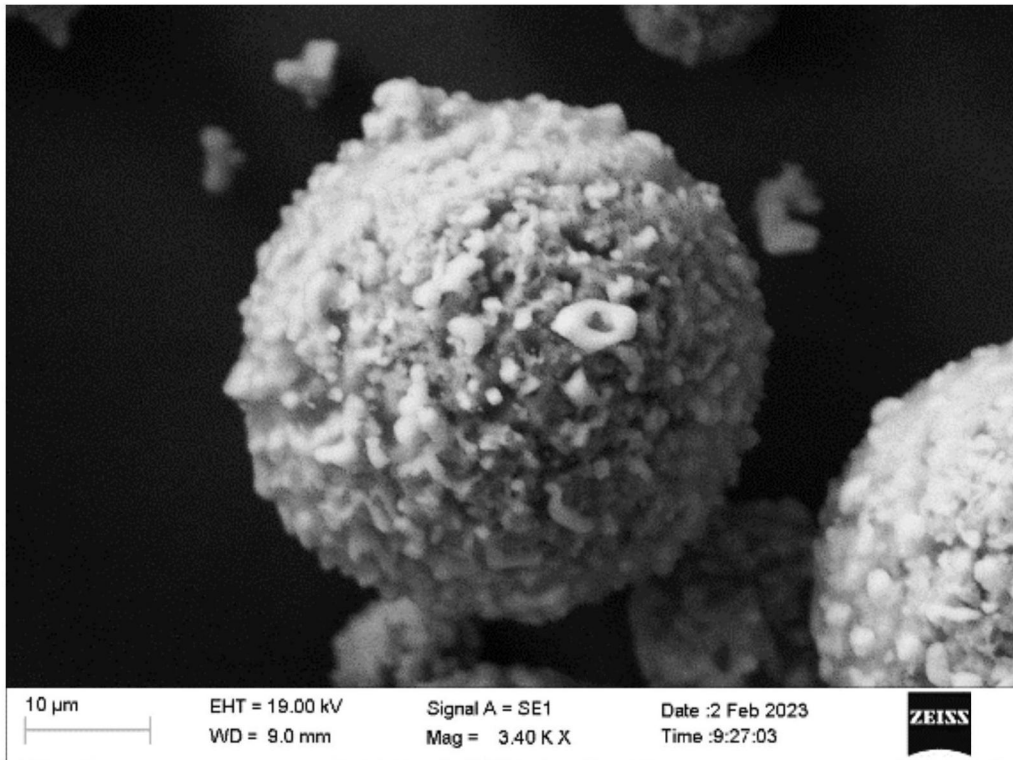


图1

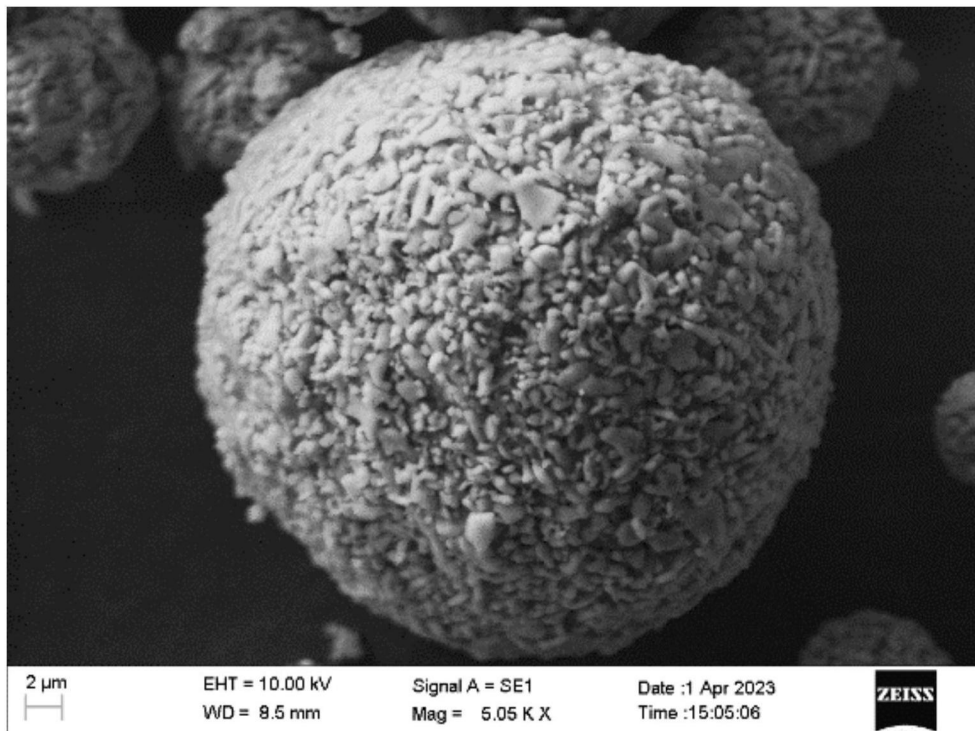


图2

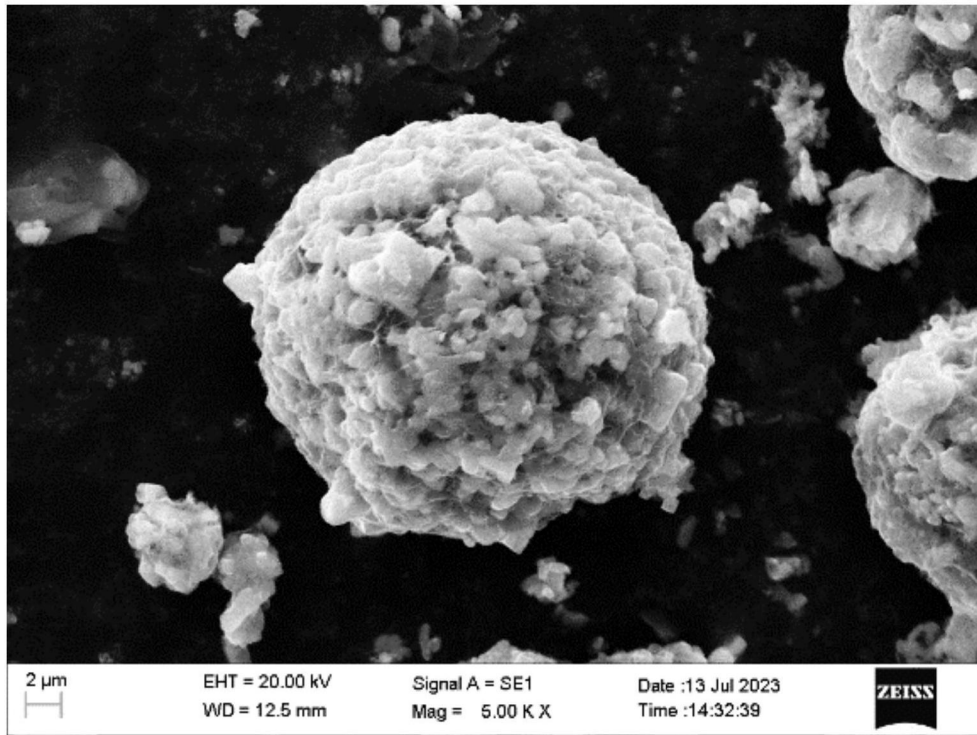


图3

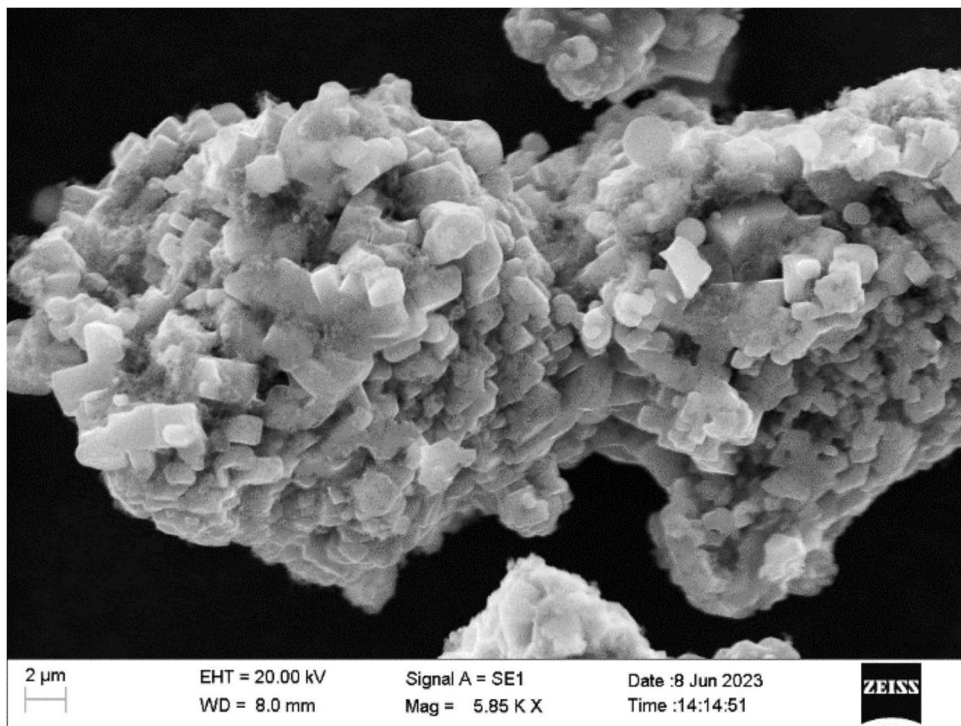


图4

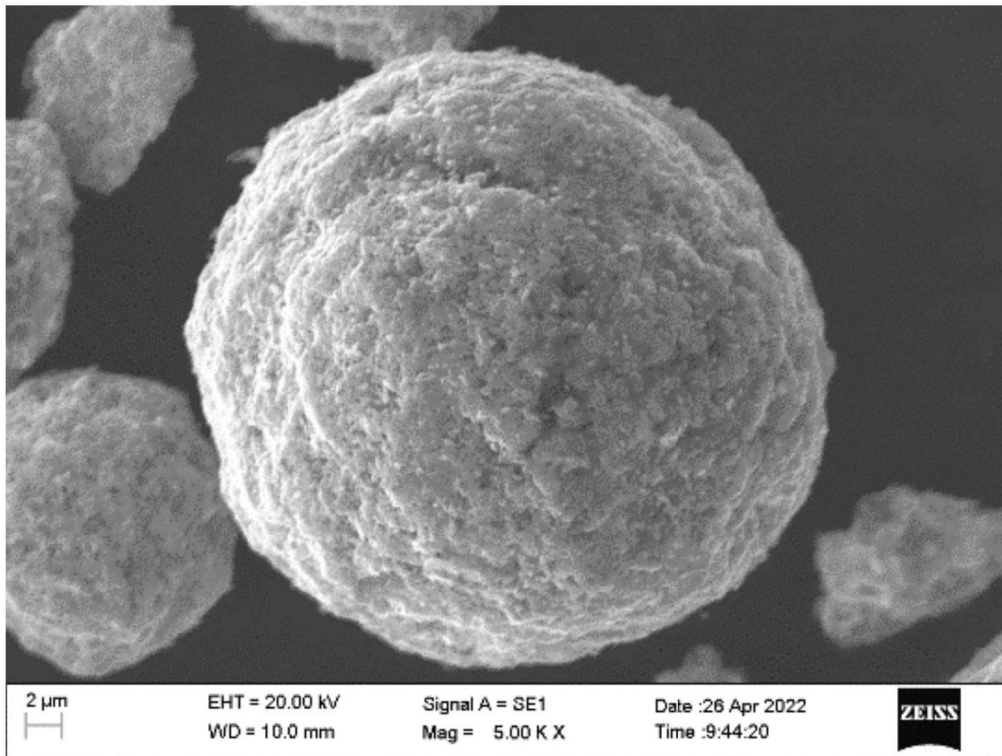


图5