



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117747762 A

(43) 申请公布日 2024. 03. 22

(21) 申请号 202311743093.2

(22) 申请日 2023.12.18

(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 宋明明 张须苗 杜乃旭

(51) Int. Cl.

H01M 4/1397 (2010.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/136 (2010.01)

H01M 10/054 (2010.01)

C01B 25/455 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图3页

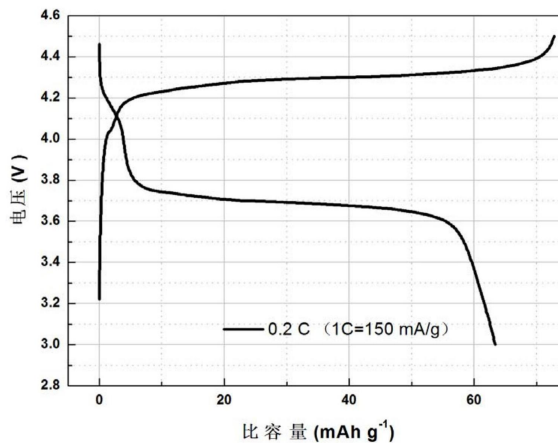
(54) 发明名称

一种钠离子电池正极、其制备方法及应用

(57) 摘要

本发明提供一种钠离子电池正极、其制备方法及应用,所述钠离子电池正极的制备方法包括以下步骤:将模板材料 $MVPO_4F$ 和粘结剂混合均匀并涂覆在铝箔上,其中M为除Na以外的碱金属,涂覆后的铝箔为正极片,与水系锌电解液和金属负极构成电池;通入直流电,正极的 M^+ 从模板材料的晶格中脱嵌,并进入电解液中,锌离子在负极上析出形成金属锌;将电解液更换为钠电解液,通入直流电,进行放电,使电解液中的钠进入模板材料中制备得到氟磷酸钒钠;将电池拆解,将正极片洗涤、干燥脱水,制备得到钠离子电池正极。本发明借助容易合成的纯相 $MVPO_4F$ 为模板,通过电化学辅助离子交换的方法,实现 $NaVPO_4F$ 的原位制备。

CN 117747762 A



1. 一种钠离子电池正极的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1、模板材料的离子脱嵌

将模板材料 $MVPO_4F$ 和粘结剂混合均匀并涂覆在铝箔上,其中M为除Na以外的碱金属,涂覆后的铝箔为正极片,与水系锌电解液和金属负极构成电池;通入直流电,正极的碱金属离子 M^+ 从模板材料的晶格中脱嵌,并进入电解液中, M^+ 脱除后正极材料变成氟磷酸钒 VPO_4F ,锌离子在负极上析出形成金属锌;

步骤2、嵌钠

将电解液抽出,更换为钠电解液,通入直流电,进行放电,使电解液中的钠进入模板材料中制备得到氟磷酸钒钠,负极的锌溶解进入电解液中;

步骤3、将电池拆解,将正极片洗涤、干燥脱水,制备得到钠离子电池正极。

2. 根据权利要求1所述钠离子电池正极的制备方法,其特征在于,步骤1所述模板材料 $MVPO_4F$ 中M为Li和/或K。

3. 根据权利要求1所述钠离子电池正极的制备方法,其特征在于,步骤1所述粘结剂为PVDF和/或PTFE。

4. 根据权利要求1-3任意一项所述钠离子电池正极的制备方法,其特征在于,步骤1所述模板材料和粘结剂混合质量比为7:3~9:1。

5. 根据权利要求1所述钠离子电池正极的制备方法,其特征在于,步骤1所述水系锌电解液中锌盐为硫酸锌、氯化锌、硝酸锌、草酸锌和乙酸锌中的一种或多种。

6. 根据权利要求1所述钠离子电池正极的制备方法,其特征在于,步骤1所述金属负极为锌板、锌片或锌箔。

7. 根据权利要求1所述钠离子电池正极的制备方法,其特征在于,步骤2所述钠电解液中钠盐为氯化钠、硫酸钠、氢氧化钠、高氯酸钠、磷酸钠和氟化钠中的一种或多种。

8. 根据权利要求1所述钠离子电池正极的制备方法,其特征在于,步骤1所述通入直流电的电流密度为20~400mA/g,截止电压上限为1.1V;

步骤2所述通入直流电的电流密度为-20~-400mA/g,截止电压下限为-1.2V。

9. 一种钠离子电池正极,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。

10. 一种权利要求9所述钠离子电池正极在离子电池领域的用途。

一种钠离子电池正极、其制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及材料技术,尤其涉及一种钠离子电池正极、其制备方法及应用。

背景技术

[0002] 锂离子电池在电子产品、摄影相机、医用电子微件、家用电器、不停电电源、工业光学仪器、便携式计算机、通讯设备、电动汽车动力、空间技术、国防工业等方面都有广泛的应用。钠离子电池具有与锂离子电池同一水平的工作电压和容量,安全性也优于锂离子电池,同时由于钠盐的丰富和成本低廉导致钠离子在电池成本方面更具优势,因此钠离子电池近些年被看做锂电池的有力竞争对手。研发人员发现钠离子电池正极材料氟磷酸钒钠的具有较高的工作电压、较大的理论比容量和良好的嵌入/脱嵌可逆性能,是一种非常有应用前景的钠离子电池正极材料。氟磷酸钒钠存在两种可合成的结构,分别是四方相 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 和单斜相 NaVPO_4F 。

[0003] 氟磷酸钒钠的制备方法主要有:两段高温固相法和合成法和水热合成法。

[0004] 两段固相法合法为:按一定的摩尔比例称取 V_2O_5 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$,乙炔黑(过量20%),在ND2-2L超级球磨机中球磨一定的时间得到前驱体,混合均匀后将前驱体置于管式炉中,第一步是在氩气保护下于 750°C 反应4h,冷却后取出,得到 VPO_4 前驱体;再将前驱体研磨,加入一定比例的 NaF ,混合均匀,第二步是在氩气保护下于 750°C 固相反应1h,随炉降温,得正极活性物质氟磷酸钒钠。这种固相反应法合成工艺简单,但材料的结构和成分控制困难,样品的一致性较差。

[0005] 水热合成法为:第一步:按一定的摩尔比例称取 V_2O_5 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$,乙炔黑(过量20%),在ND2-2L超级球磨机中球磨一定的时间得到前驱体,混合均匀后将前驱体置于管式炉中,在氩气保护下于 750°C 反应4h,冷却后取出,得到 VPO_4 前驱体;第二步:按一定的摩尔比例将前驱体 VPO_4 , NaF 和去离子水混合,然后放入高压釜中加热到 250°C 反应48h,然后慢慢冷却到室温,再用去离子水反复洗涤得到的产物,将洗涤后的产物置于管式炉中,在氩气保护下于 250°C 反应1h,随炉降温,得正极活性物质 NaVPO_4F 。水热合成工艺复杂,但材料的结构和成分易控制,得到的产物形貌规则,粒径比较均匀。

[0006] 然而上述方法合成的氟磷酸钒钠为 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 型,即使通过调整各元素比例也很难形成 NaVPO_4F 。李龙等人也在《Adv. Energy Mater. 2018, 1801064》中阐述了这一问题。

发明内容

[0007] 基于上述情况,本发明的目的在于,针对目前氟磷酸钒钠制备方法无法较有效的合成单斜晶相 NaVPO_4F 的问题,提出一种钠离子电池正极的制备方法,该方法借助容易合成的纯相 MVPO_4F (M为除Na以外的碱金属)为模板,通过电化学辅助离子交换的方法,实现 NaVPO_4F 的原位制备。

[0008] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案是:一种钠离子电池正极的制备方法,包

括以下步骤:

[0009] 步骤1、模板材料的离子脱嵌

[0010] 将模板材料 $MVPO_4F$ 和粘结剂混合均匀并涂覆在铝箔上,其中M为除Na以外的碱金属,涂覆后的铝箔为正极片,与水系锌电解液和金属负极构成电池;通入直流电,正极的碱金属离子 M^+ 从模板材料的晶格中脱嵌,并进入电解液中, M^+ 脱除后正极材料变成氟磷酸钒 VPO_4F ,锌离子在负极上析出形成金属锌;

[0011] 反应过程为:

[0012] 正极反应: $MVPO_4F \rightarrow VPO_4F + M^+ + e^-$

[0013] 负极反应: $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$

[0014] 步骤2、嵌钠

[0015] 将电解液抽出,更换为钠电解液,通入直流电,进行放电,使电解液中的钠进入模板材料中制备得到氟磷酸钒钠($NaVPO_4F$),负极的锌溶解进入电解液中;

[0016] 反应过程为:

[0017] 正极反应: $VPO_4F + Na^+ + e^- \rightarrow NaVPO_4F$

[0018] 负极反应: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

[0019] 步骤3、将电池拆解,将正极片洗涤、干燥脱水,制备得到离子电池。

[0020] 进一步地,步骤1所述模板材料 $MVPO_4F$ 中M优选为Li和/或K,即模板材料为氟磷酸钒锂和/或氟磷酸钒钾。

[0021] 进一步地,步骤1所述粘结剂为PVDF(聚偏二氟乙烯)和/或PTFE(聚四氟乙烯)。

[0022] 进一步地,步骤1所述模板材料和粘结剂混合质量比为7:3~9:1。

[0023] 进一步地,步骤1涂覆面密度为2-10mg/cm²,优选为3-5mg/cm²,涂覆厚度为10-50um,优选为15-30um。

[0024] 进一步地,步骤1所述水系锌电解液中锌盐为硫酸锌、氯化锌、硝酸锌、草酸锌或乙酸锌中的一种或多种,优选为硫酸锌,硫酸锌为中性盐,无腐蚀性且环境友好。

[0025] 进一步地,步骤1所述水系锌电解液中锌盐的浓度为0.1-10mol/L,优选为0.5-5mol/L。

[0026] 进一步地,步骤1所述水系锌电解液与模板材料的用量需满足:电解液中Zn离子的摩尔用量与模板材料的摩尔用量比 ≥ 10 ,优选 ≥ 20 ,即水系锌电解液用量应远大于模板材料用量,以确保模板材料可以进行充分的离子交换。

[0027] 进一步地,步骤1所述金属负极为锌板、锌片或锌箔。

[0028] 进一步地,步骤1所述通入直流电的电流密度为20~400mA/g,具体电流按照正极片上模板材料的质量计算,截止电压上限为1.1V。

[0029] 进一步地,步骤2所述钠电解液中钠盐为氯化钠、硫酸钠、氢氧化钠、高氯酸钠、磷酸钠和氟化钠中的一种或多种,优选为中性,环境友好的氯化钠、硫酸钠和氢氧化钠中的一种或多种。

[0030] 进一步地,步骤2所述钠电解液中钠盐的浓度为0.1-10mol/L,优选为1-5mol/L。

[0031] 进一步地,步骤2所述钠电解液与液模板材料的用量需满足钠电解液中Na离子的摩尔用量与模板材料的摩尔用量比 ≥ 10 ,优选 ≥ 20 。即钠电解液用量远大于模板材料用量,以确保模板材料可以进行充分的离子交换。

[0032] 进一步地,步骤2所述通入直流电的电流密度为-20~-400mA/g,具体电流按照正极片上模板材料的质量计算,截止电压下限为-1.2V。

[0033] 进一步地,步骤3所述洗涤为去离子水和无水乙醇交替洗涤多次,优选为三次。

[0034] 进一步地,步骤3所述干燥脱水为真空烘干,烘干温度为60-80℃,时间为不低于12h。

[0035] 本发明的另一个目的还公开了一种钠离子电池正极,采用上述方法制备而成。

[0036] 进一步地,所述钠离子电池正极的活性组分为 NaVPO_4F 氟磷酸钒钠。

[0037] 进一步地,所述钠离子电池正极还包括粘结剂和铝箔。

[0038] 本发明的另一个目的还公开了一种钠离子电池正极在离子电池领域的用途。

[0039] 本发明钠离子电池正极、其制备方法及用途,与现有技术相比较具有以下优点:

[0040] 1) NASICON结构因其存在三维的钠离子通道,用作钠电池正极材料时,具有突出的结构稳定性和低温容量保持率。本发明通过电化学辅助阳离子交换的方法,借助容易合成的其他纯相碱金属 MVPO_4F 为模板(M可选为Li、K)实现 NaVPO_4F 的原位制备,本方法可以保持材料其他组分不变和结构微调。

[0041] 2) 本发明采用水系电解液体系,实现离子交换,避免了采用有机电解液作为离子交换介质存在的如下问题:材料回收困难,操作环境苛刻,成本高昂,且存在有机电解液挥发分解、燃烧爆炸的风险。

附图说明

[0042] 图1为实施例1中 NaVPO_4F 的0.2C充放电曲线。

[0043] 图2为实施例1中原 LiVPO_4F 极片的SEM。

[0044] 图3为实施例1中 NaVPO_4F 极片的SEM。

[0045] 图4为实施例1中原 LiVPO_4F 物料和离子交换合成的 NaVPO_4F 极片的XRD对比。

具体实施方式

[0046] 以下结合实施例对本发明进一步说明:

[0047] 实施例1

[0048] 使用氟化锂、磷酸钒,高温合成氟磷酸钒锂(LiVPO_4F)。

[0049] 将氟磷酸钒锂和PVDF粘结剂按质量比8:2混合均匀并涂覆于铝箔上,涂布面密度为 $5\text{mg}/\text{cm}^2$,涂布厚度为 $25\mu\text{m}$ 。将上述制备好的极片裁剪为 $1\text{cm}\times 3\text{cm}$ 的长方形片,并与500ml浓度为 $1\text{mol}/\text{L}$ 的硫酸锌溶液、 $3\text{cm}\times 5\text{cm}$ 锌片,构成电池系统。以 $50\text{mA}/\text{g}$ 电流密度进行直流充电,充电截止电压为1.1V,使氟磷酸钒锂中的锂脱出,形成氟磷酸钒(VPO_4F),锌在负极析出,将氯化锌溶液抽出并更换为500ml浓度为 $1\text{mol}/\text{L}$ 的硫酸钠溶液,通入 $50\text{mA}/\text{g}$ 的直流电对电池进行放电,钠离子由电解液进入正极材料,形成氟磷酸钒钠 NaVPO_4F 。对合成的 NaVPO_4F 进行元素含量检测,结果如表1所示。拆解电池,将正极拆除,使用去离子水和无水乙醇交替洗涤三次,随后进行 80°C 真空干燥12h。烘干好的正极与六氟磷酸钠电解液、硬碳负极,构成钠离子电池进行性能测试,结果如图1所示,可见0.2C放电比容量为 $63.3\text{mAh}/\text{g}$,放电中值电压3.7V。制备的 NaVPO_4F 极片的微观结构如图3所示,与原 LiVPO_4F 极片微观结构(图2)相比无明显差异。表1为制备的 NaVPO_4F 进行EDS测试主元素含量测试,结果表明制备的产品符合

NaVPO₄F,其中F量偏多来源于极片中的粘结剂PVDF。图4为NaVPO₄F极片和原LiVPO₄F材料的XRD对比,表明合成的NaVPO₄F仍保留原LiVPO₄F的结构。

[0050] 表1 NaVPO₄F极片的EDS元素含量测试结果。

元素	Na	P	V	F
原子百分比	5.87	6.53	5.89	12.9

[0052] 实施例2

[0053] 使用V₂O₅、NH₄H₂PO₄、葡萄糖、柠檬酸、氟化钾,水热法制备氟磷酸钒钾(KVPO₄F)。

[0054] 将氟磷酸钒钾和PTFE粘结剂按质量比7:3混合均匀并涂覆于铝箔上,,涂布面密度为3mg/cm²,涂布厚度为15um。将上述制备好的极片裁剪为1cm*3cm的长方形片,并与500ml浓度为1.6mol/L的氯化锌溶液、3cm*5cm锌片,构成电池系统。以100mA/g电流密度进行直流充电,使氟磷酸钒钾中的钾脱出,形成氟磷酸钒(VPO₄F),锌在负极析出,将氯化锌溶液抽出并更换为6mol/L的氢氧化钠溶液,通入40mA/g的直流电对电池进行放电,钠离子由电解液进入正极材料,形成氟磷酸钒钠NaVPO₄F。

[0055] 拆解电池,将正极拆除,使用去离子水和无水乙醇交替洗涤三次,随后进行80℃真空干燥12h。烘干好的正极与六氟磷酸钠电解液、硬碳负极,构成钠离子电池进行性能测试,0.2C下放电比容量为89mAh/g,放电中值电压为3.67V,制备的NaVPO₄F极片的微观结构与原LiVPO₄F极片微观结构相比无明显差异。

[0056] 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。

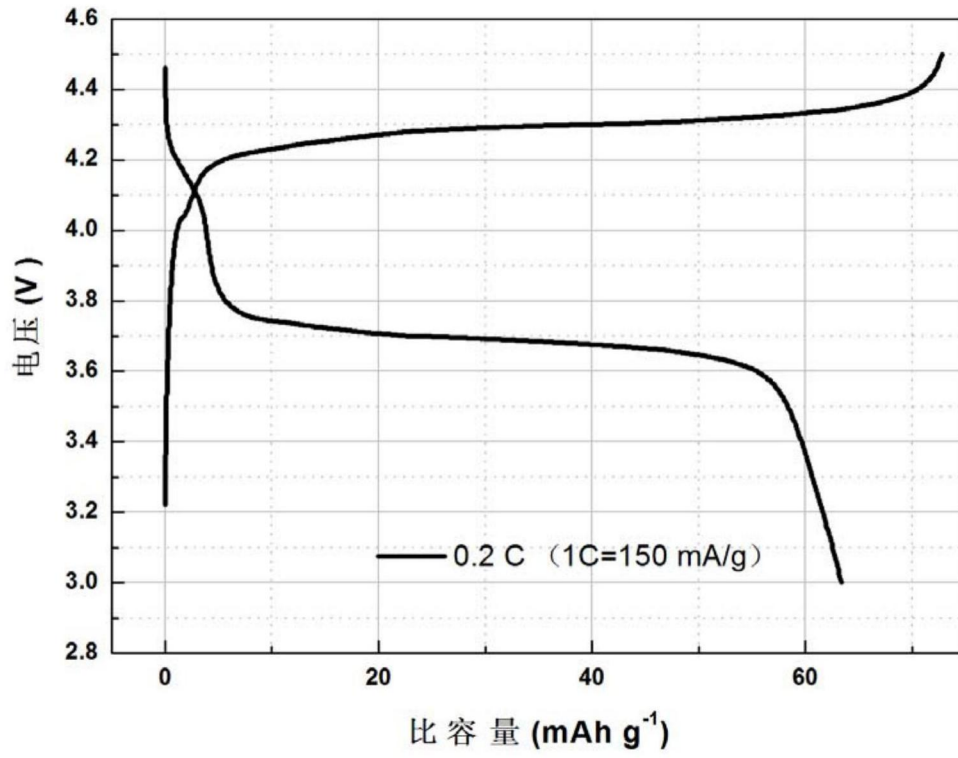


图1

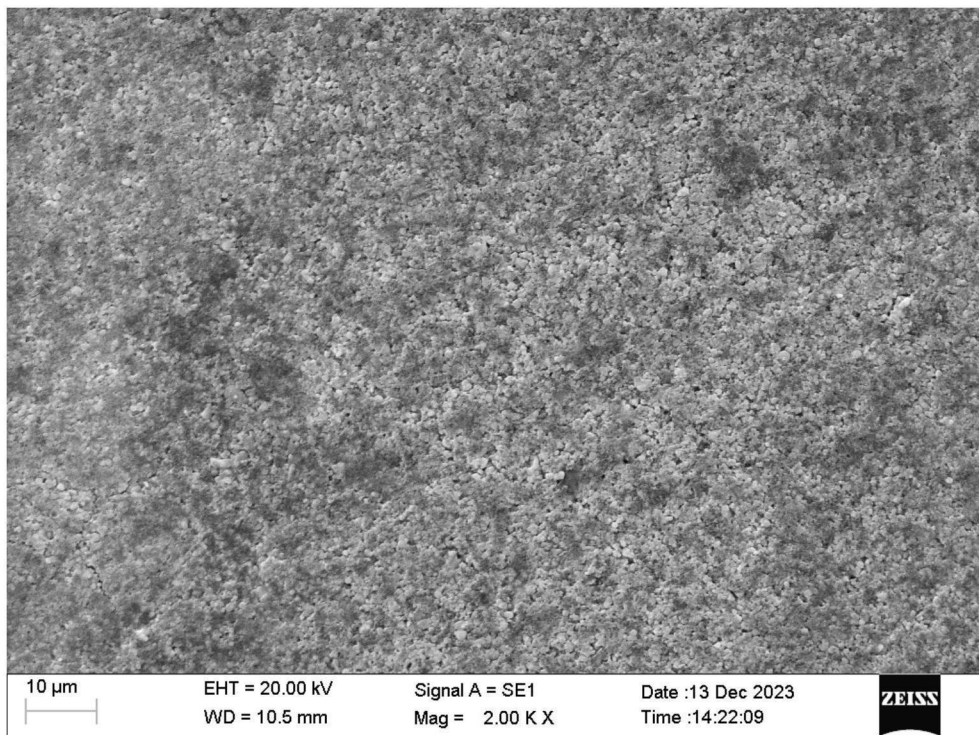


图2

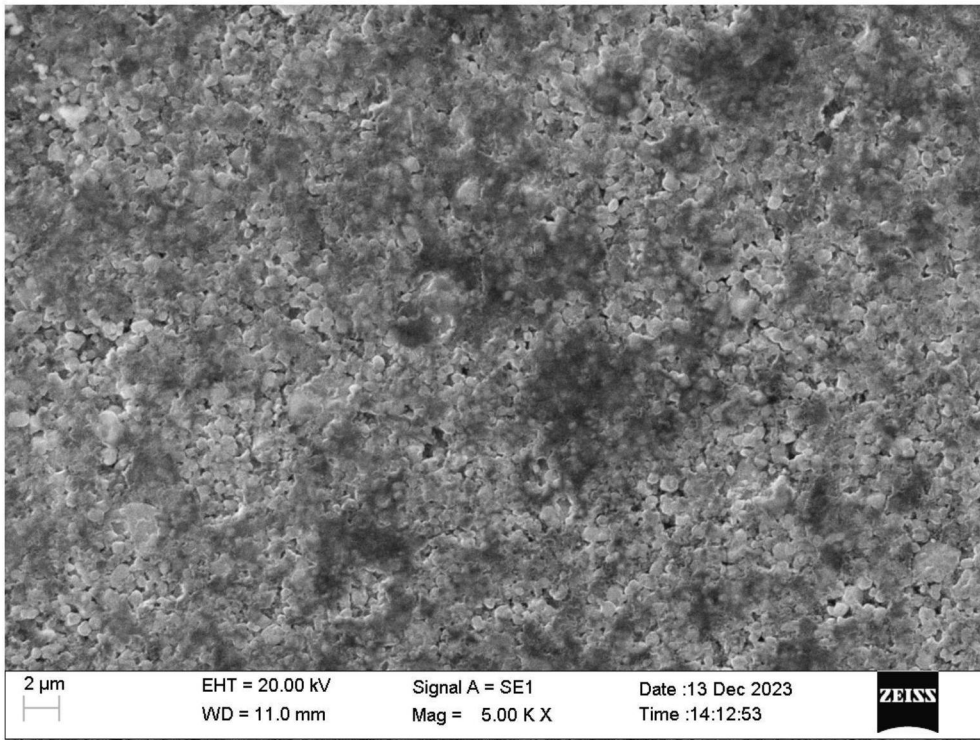


图3

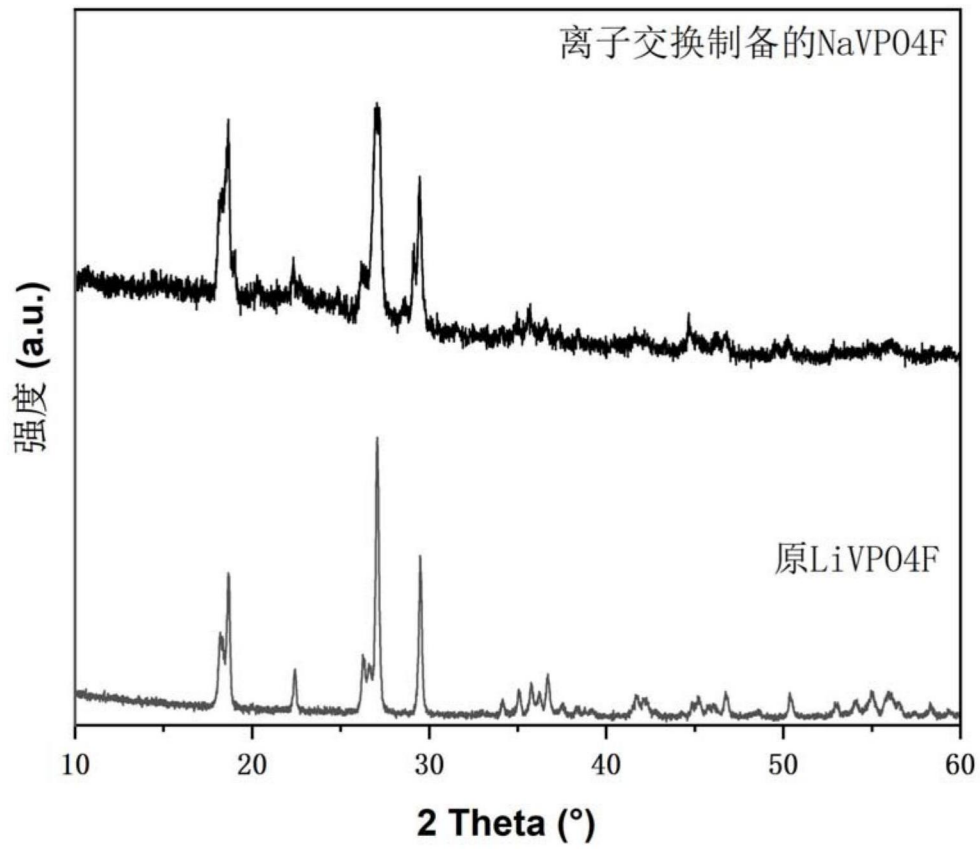


图4