



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119673994 A

(43) 申请公布日 2025. 03. 21

(21) 申请号 202411806503.8

(22) 申请日 2024.12.10

(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20-10号

(72) 发明人 刘国昌 尚俊龙 韩星 张须苗
钟天奇 卢言明

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 10/054 (2010.01)

C01B 25/45 (2006.01)

C01B 32/05 (2017.01)

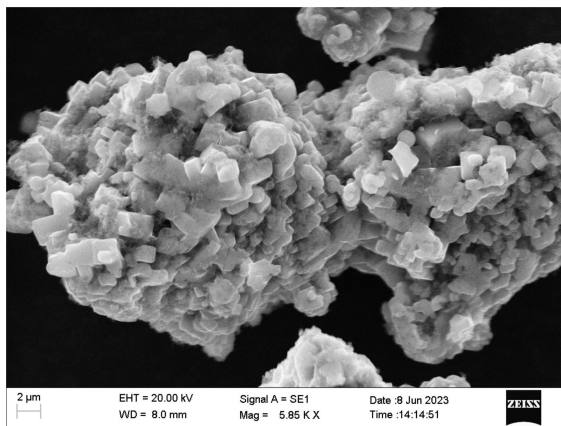
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种大粒度碳包覆磷酸钒钠、其制备方法
及用途

(57) 摘要

本发明提供一种大粒度碳包覆磷酸钒钠、其制备方法及用途,所述大粒度碳包覆磷酸钒钠的制备方法包括以下步骤:将钠源、钒源和纯水置于容器中,并水浴控制反应温度为70-100°C;待反应成均一溶液后,将容器置于40-60°C水浴中进行冷却结晶,结晶时间为2-6h,得到偏钒酸钠固体;将偏钒酸钠固体置于还原性气氛中焙烧制备得到 NaVO_2 ;将 NaVO_2 、钠源、磷源、碳源混合,进行砂磨、喷雾干燥,得到磷酸钒钠前驱体;将磷酸钒钠前驱体置于惰性气氛中进行两段焙烧,得到大粒度碳包覆磷酸钒钠。本发明制备得到的大粒度碳包覆磷酸钒钠尺寸大且可控,用于钠离子电池正极材料时,能提高单位质量的能量密度,从而提高电池的电化学性能。



1. 一种大粒度碳包覆磷酸钒钠的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1、按 $\text{Na}:\text{V}:\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比 $=1.01-1.05:1:4-5$,将钠源、钒源和纯水一次性放入容器中,并置于水浴中,控制反应温度为 $70-100^\circ\text{C}$,反应1-4小时;

步骤2、将容器置于 $40-60^\circ\text{C}$ 水浴中进行冷却结晶,结晶时间为2-6h,过滤得到偏钒酸钠固体;

步骤3、将偏钒酸钠固体置于还原性气氛中焙烧制备得到 NaVO_2 ,焙烧温度为 $600-800^\circ\text{C}$,焙烧时间为3-8h;

步骤4、按 $\text{Na}:\text{V}:\text{P}:\text{C}$ 摩尔比 $=3:2:3:0.5-2$,将 NaVO_2 、钠源、磷源、碳源混合,进行砂磨、喷雾干燥,得到磷酸钒钠前驱体;

步骤5、将磷酸钒钠前驱体置于惰性气氛中进行两段焙烧,制备得到大粒度碳包覆磷酸钒钠。

2. 根据权利要求1所述大粒度碳包覆磷酸钒钠的制备方法,其特征在于,步骤1所述钠源为碳酸钠、草酸钠、柠檬酸钠、磷酸钠、磷酸二氢钠、乳酸钠、碳酸氢钠、氯化钠、硫酸钠、乳酸钠、硝酸钠和氢氧化钠中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述大粒度碳包覆磷酸钒钠的制备方法,其特征在于,步骤1所述钒源为偏钒酸铵、五氧化二钒和多钒酸铵中的一种或多种。

4. 根据权利要求1所述大粒度碳包覆磷酸钒钠的制备方法,其特征在于,步骤3所述还原性气氛为氨气、氢气、甲烷和一氧化碳中的一种或多种。

5. 根据权利要求1所述大粒度碳包覆磷酸钒钠的制备方法,其特征在于,步骤4所述磷源为磷酸二氢铵、磷酸、磷酸二氢钠、磷酸氢二铵和磷酸一铵中的一种或多种。

6. 根据权利要求1所述大粒度碳包覆磷酸钒钠的制备方法,其特征在于,步骤4所述碳源为柠檬酸、草酸、葡萄糖、硬脂酸、抗坏血酸、柠檬酸铵和柠檬酸钠中的一种或多种。

7. 根据权利要求1所述大粒度碳包覆磷酸钒钠的制备方法,其特征在于,步骤5所述两段焙烧为:预烧温度 $300\sim 500^\circ\text{C}$,预烧时间 $3\sim 8\text{h}$,再次煅烧温度 $700\sim 900^\circ\text{C}$,煅烧时间 $5\sim 10\text{h}$ 。

8. 一种大粒度碳包覆磷酸钒钠,其特征在于,采用权利要求1-7任意一项所述方法制备而成。

9. 根据权利要求8所述大粒度碳包覆磷酸钒钠,其特征在于,所述大粒度碳包覆磷酸钒钠的粒度为1-5微米。

10. 一种权利要求8或9所述大粒度碳包覆磷酸钒钠在钠离子电池正极材料领域的用途。

一种大粒度碳包覆磷酸钒钠、其制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及电池材料技术,尤其涉及一种大粒度碳包覆磷酸钒钠、其制备方法及应用。

背景技术

[0002] 钠离子电池作为新一代动力电池,具有能量密度高、循环寿命长、无记忆效应、自放电小、无污染、安全性能好,价格低廉等优点。在众多钠离子电池正极材料中,NASICON结构的正极材料因具有稳定的三维骨架结构和较高的离子传导性,而备受关注,其中最具有代表性的钠离子电池NASICON型正极材料是磷酸钒钠(化学式 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$,简称NVP)。NVP是菱形结构,属于R-3C空间群,由 $(\text{VO})_6$ 八面体和 $(\text{PO})_4$ 四面体共用顶点上的氧原子互相连接形成 $[\text{V}_2(\text{PO}_4)_3]$ “灯笼”状基本单元,钠离子占据了六配位和八配位位置。在充放电过程中,占据八配位的钠离子可以可逆的脱嵌,在3.4V附近形成一个电压平台,对应的理论容量为117.6mAh/g(能量密度高达400Wh/Kg)。

[0003] 但是传统磷酸钒钠粒径较小,约为0.2-1微米,导致其压实密度过低,从而导致单位质量能量密度过低。目前可以通过水热反应,提高反应的压力和时间,从而提高材料的结晶度,进而提高压实密度,但是水热反应设备为高压特种设备,安全系数低,且难于实现工业化生产;此外,还可以通过提高反应温度,通常提高到1000-1200°C,使小颗粒熔融到一起,结合成大的颗粒,但是该方法反应温度高,耗能大,且反应不易控制,易导致颗粒太大,影响电池性能。

[0004] 所以,亟待一种简单、易行的提高磷酸钒钠颗粒度的制备方法。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于,针对传统磷酸钒钠压实密度过低,导致单位质量能量密度过低的问题,提出一种大粒度碳包覆磷酸钒钠的制备方法,该方法步骤科学、合理,制备得到的大粒度碳包覆磷酸钒钠尺寸大、且可控,用于钠离子电池正极材料时,能提高单位质量的能量密度,从而提高电池的电化学性能。

[0006] 需要注意的是,在本发明中,除非另有规定,涉及组成限定和描述的“包括”的具体含义,既包含了开放式的“包括”、“包含”等及其类似含义,也包含了封闭式的“由…组成”、“由…构成”等及其类似含义。

[0007] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案是:一种大粒度碳包覆磷酸钒钠的制备方法,包括以下步骤:

[0008] 步骤1、按Na:V:H₂O摩尔比=1.01-1.05:1:4-5,将钠源、钒源和纯水一次性放入容器中,并置于水浴中,控制反应温度为70-100°C,反应1-4小时;

[0009] 步骤2、将容器置于40-60°C水浴中进行冷却结晶,结晶时间为2-6h,过滤得到偏磷酸钠固体;本发明在40-60°C水浴中冷却结晶有利于控制晶粒生长尺寸,其尺寸大于室温析出的晶粒;

[0010] 步骤3、将偏钒酸钠固体置于还原性气氛中焙烧制备得到 NaVO_2 ，焙烧温度为600-800°C，焙烧时间为3-8h；

[0011] 步骤4、按Na:V:P:C摩尔比=3:2:3:0.5-2，将 NaVO_2 、钠源、磷源、碳源混合，进行砂磨、喷雾干燥，得到磷酸钒钠前驱体；

[0012] 步骤5、将磷酸钒钠前驱体置于惰性气氛中进行两段焙烧，制备得到大粒度碳包覆磷酸钒钠。

[0013] 进一步的，步骤1所述钠源为碳酸钠、草酸钠、柠檬酸钠、磷酸钠、磷酸二氢钠、乳酸钠、碳酸氢钠、氯化钠、硫酸钠、乳酸钠、硝酸钠和氢氧化钠中的一种或多种。

[0014] 进一步的，步骤1所述钒源为偏钒酸铵、五氧化二钒和多钒酸铵中的一种或多种。

[0015] 进一步地，步骤1反应温度为75-90°C。

[0016] 进一步地，步骤2水浴温度为40-50°C，结晶时间为2-4h。

[0017] 进一步的，步骤3所述还原性气氛为氨气、氢气、甲烷和一氧化碳中的一种或多种。

[0018] 进一步地，步骤3焙烧温度为600-700°C，焙烧时间为3-6h。

[0019] 进一步的，步骤4所述磷源为磷酸二氢铵、磷酸、磷酸二氢钠、磷酸氢二铵和磷酸一铵中的一种或多种。

[0020] 进一步的，步骤4所述碳源为柠檬酸、草酸、葡萄糖、硬脂酸、抗坏血酸、柠檬酸铵和柠檬酸钠中的一种或多种。

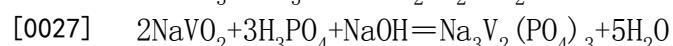
[0021] 进一步的，步骤4所述砂磨、喷雾干燥，砂磨转速为1200-1500rpm，喷雾干燥温度为200-240°C。

[0022] 进一步的，步骤5所述惰性气氛为氨气、氩气和氮气中的一种或多种。

[0023] 进一步的，步骤5所述两段焙烧为：预烧温度300~500°C，预烧时间3~8h，再次煅烧温度700~900°C，煅烧时间5~10h。

[0024] 进一步地，步骤5所述两段焙烧为：预烧温度350-450°C，预烧时间3-6h，再次煅烧温度750-850°C，煅烧时间5-8h。

[0025] 本发明大粒度碳包覆磷酸钒钠制备方法的反应方程式如下：



[0028] 本发明的另一个目的还公开了一种大粒度碳包覆磷酸钒钠采用上述方法制备而成。

[0029] 进一步地，所述大粒度碳包覆磷酸钒钠的粒度为1-5微米，优选为2-4微米。

[0030] 进一步地，所述大粒度碳包覆磷酸钒钠呈方糖形。

[0031] 进一步地，所述大粒度碳包覆磷酸钒钠的压实密度为2.2-2.5g/cm³。

[0032] 进一步地，所述大粒度碳包覆磷酸钒钠的纯度大于等于99.5%。如无特殊说明，本发明中%均为质量百分含量。

[0033] 本发明的另一个目的还公开了一种大粒度碳包覆磷酸钒钠在钠离子电池正极材料领域的用途。

[0034] 本发明大粒度磷酸钒钠、其制备方法及用途，与现有技术相比较具有以下优点：

[0035] 1) 本发明通过控制钒水摩尔比，配置得到特定浓度的钒溶液，这一步骤对于实现偏钒酸钠的尺寸精准控制至关重要。进而，这一尺寸控制策略有效地引导了碳包覆磷酸钒

钠的粒径尺寸,确保了最终产品的大粒度特性。此制备方法不仅创新,而且在实际操作中易于实施,为大规模生产提供了可能。

[0036] 2) 本发明采用两段焙烧磷酸钒钠前驱体,保证碳源充分碳化的同时,也使产物结晶性更好;这为其在电化学应用中的高性能表现奠定了基础。

[0037] 3) 本发明大粒度碳包覆磷酸钒钠的颗粒度大,用于钠离子电池正极材料时,对溶剂的吸液量大大降低(实验数据表明,其吸液量为普通磷酸钒钠吸液量的0.5-0.7倍),这一特性不仅减少了溶剂的使用量,降低了匀浆成本,还提高了材料的固含量。固含量的提升直接增强了材料的电化学性能,使得电池在能量密度、循环寿命等方面表现出色。

[0038] 4) 本发明采用偏钒酸钠制备 NaVO_2 ,再由 NaVO_2 作为钒源制备碳包覆磷酸钒钠,因为先制备的 NaVO_2 和后续原料在混合时不会发生反应而破坏粒度,由此为基本粒度骨架进行粒度长大,从而提高材料的颗粒度,本发明制备得到的粒度碳包覆磷酸钒钠的粒度为1-5微米,优选为2-4微米。传统的利用偏钒酸钠作为钒源,会在混合时和磷源反应而不会有颗粒存在,不能控制后续磷酸钒钠的粒度。

[0039] 综上所述,本发明的大粒度磷酸钒钠及其制备方法在制备工艺、粒径控制、结晶性提升以及电化学性能优化等方面均展现出显著优势,为钠离子电池正极材料的发展提供了新的思路与解决方案。

附图说明

[0040] 图1为实施例1制备得到的 NaVO_2 XRD衍射图谱;

[0041] 图2为实施例1制备得到的大粒度碳包覆磷酸钒钠SEM扫描电镜图。

具体实施方式

[0042] 以下,结合实施例对本发明进一步说明。以下所记载的技术特征的说明基于本发明的代表性的实施方案、具体例子而进行,但本发明不限于这些实施方案、具体例子。需要说明的是:

[0043] 如无特殊声明,本说明书中所使用的单位均为国际标准单位,并且本发明中出现的数值,数值范围,均应当理解为包含了工业生产中所不可避免的系统性误差。

[0044] 本说明书中,使用“数值A~数值B”表示的数值范围是指包含端点数值A、B的范围。

[0045] 本说明书中,使用“以上”或“以下”表示的数值范围是指包含本数的数值范围。

[0046] 本说明书中,使用“可以”表示的含义包括了进行某种处理以及不进行某种处理两方面的含义。

[0047] 本说明书中,使用“任选”或“任选的”表示某些物质、组分、执行步骤、施加条件等因素使用或者不使用。

[0048] 本说明书中,使用“常温”、“室温”时,其温度可以是15-25°C。

[0049] 本说明书中,所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市购获得的常规产品。

[0050] 实施例1

[0051] 本实施例公开了一种大粒度碳包覆磷酸钒钠,其制备方法如下:

[0052] 1、按 $\text{Na}:\text{V}:\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比=1.01:1:5,将氢氧化钠、五氧化二钒和纯水一次性放入容

器中,并置于水浴中,控制反应温度为90°C,反应2小时;

[0053] 2、待反应成均一溶液后,将容器置于50°C水浴中进行冷却结晶,结晶时间为3h,得到偏钒酸钠固体;

[0054] 3、将偏钒酸钠固体置于氨气气氛中焙烧,焙烧温度为800°C,焙烧时间2h,产物 NaVO_2 采用XRD分析,见图1;

[0055] 4、按 $\text{Na}:\text{V}:\text{P}:\text{C}=3:2:3:2$ 摩尔比,将3中得到的 NaVO_2 和氢氧化钠、磷酸、葡萄糖混合,进行砂磨1200rpm,4h、喷雾干燥220°C,得到磷酸钒钠前驱体;

[0056] 5、将磷酸钒钠前驱体置于氩气气氛中进行两段焙烧,第一段焙烧温度为400°C,焙烧时间为4h,第二段焙烧温度为850°C,焙烧时间为6h,得到产物进行SEM测试,见图2。

[0057] 本实施例制备得到的大粒度碳包覆磷酸钒钠的表征如图1和图2所示,材料的XRD峰值很高、很尖锐,证明材料的结晶性很高,SEM看到材料粒径成方糖形,粒径均一,粒径为2-3微米,经检测其压实密度为 $2.40\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0058] 实施例2

[0059] 本实施例公开了一种大粒度碳包覆磷酸钒钠,其制备方法如下:

[0060] 1、按 $\text{Na}:\text{V}:\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比=1.02:1:4.5,将氢氧化钠、五氧化二钒和纯水一次性放入容器中,并置于水浴中,控制反应温度为85°C,反应3小时;

[0061] 2、将容器置于55°C水浴中进行冷却结晶,结晶时间为4h,得到偏钒酸钠固体;

[0062] 3、将偏钒酸钠固体置于氢气气氛中焙烧,焙烧温度为850°C,焙烧时间3h,制备得到 NaVO_2 ;

[0063] 4、按 $\text{Na}:\text{V}:\text{P}:\text{C}=3:2:3:1.5$ 摩尔比,将3中得到的 NaVO_2 和氢氧化钠、磷酸、葡萄糖混合,进行砂磨、喷雾干燥,得到磷酸钒钠前驱体;

[0064] 5、将磷酸钒钠前驱体置于氮气气氛中进行两段焙烧,第一段焙烧温度为450°C,焙烧时间为3h,第二段焙烧温度为800°C,焙烧时间为7h。

[0065] 经检测本实施例大粒度碳包覆磷酸钒钠的XRD峰值很高、很尖锐,证明材料的结晶性很高,SEM看到材料粒径成方糖形,粒径均一,粒径为3-4微米,经检测其压实密度为 $2.30\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0066] 实施例3

[0067] 本实施例公开了一种大粒度碳包覆磷酸钒钠,其制备方法如下:

[0068] 1、按 $\text{Na}:\text{V}:\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比=1.03:1:5,将氢氧化钠、五氧化二钒和纯水一次性放入容器中,并置于水浴中,控制反应温度为85°C,反应3小时;

[0069] 2、将容器置于50°C水浴中进行冷却结晶,结晶时间为4h,得到偏钒酸钠固体;

[0070] 3、将偏钒酸钠固体置于氨气气氛中焙烧,焙烧温度为850°C,焙烧时间2h,制备得到 NaVO_2 ;

[0071] 4、按 $\text{Na}:\text{V}:\text{P}:\text{C}=3:2:3:1.8$ 摩尔比,将3中得到的 NaVO_2 和氢氧化钠、磷酸、葡萄糖混合,进行砂磨、喷雾干燥,得到磷酸钒钠前驱体;

[0072] 5、将磷酸钒钠前驱体置于氩气气氛中进行两段焙烧,第一段焙烧温度为400°C,焙烧时间为3h,第二段焙烧温度为800°C,焙烧时间为8h。

[0073] 经检测本实施例大粒度碳包覆磷酸钒钠的XRD峰值很高、很尖锐,证明材料的结晶性很高,SEM看到材料粒径成方糖形,粒径均一,粒径为2-3微米,经检测其压实密度 $2.33\text{g}/$

cm³。

[0074] 实施例4

[0075] 本实施例公开了一种大粒度碳包覆磷酸钒钠,其制备方法如下:

[0076] 1、按Na:V:H₂O摩尔比=1.03:1:5,将碳酸钠、偏钒酸铵和纯水一次性放入容器中,并置于水浴中,控制反应温度为90°C,反应3小时;

[0077] 2、将容器置于55°C水浴中进行冷却结晶,结晶时间为3h,得到偏钒酸钠固体;

[0078] 3、将偏钒酸钠固体置于氨气气氛中焙烧,焙烧温度为850°C,焙烧时间2h,制备得到NaVO₂;

[0079] 4、按Na:V:P:C=3:2:3:1.7摩尔比,将3中得到的产物和碳酸钠、磷酸二氢铵、柠檬酸混合,进行砂磨、喷雾干燥,得到磷酸钒钠前驱体;

[0080] 5、将磷酸钒钠前驱体置于氨气气氛中进行两段焙烧,第一段焙烧温度为450°C,焙烧时间为4h,第二段焙烧温度为800°C,焙烧时间为6h。

[0081] 经检测本实施例大粒度碳包覆磷酸钒钠的XRD峰值很高、很尖锐,证明材料的结晶性很高,SEM看到材料粒径成方糖形,粒径均一,粒径2-3为微米,经检测其压实密度2.35g/cm³。

[0082] 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。

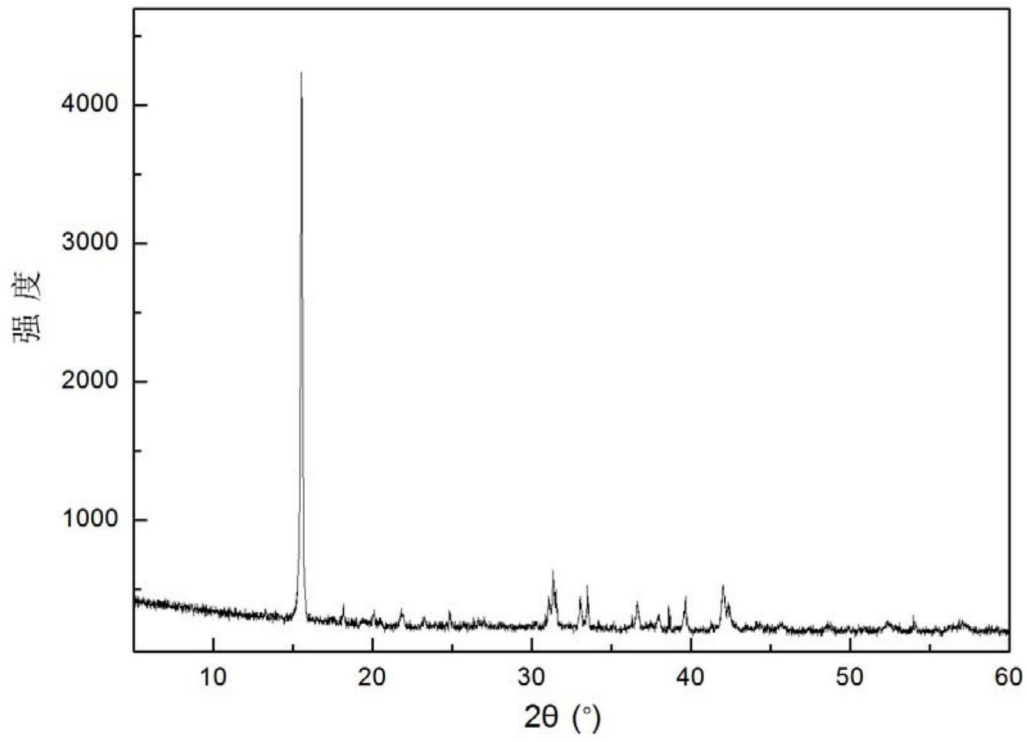


图1

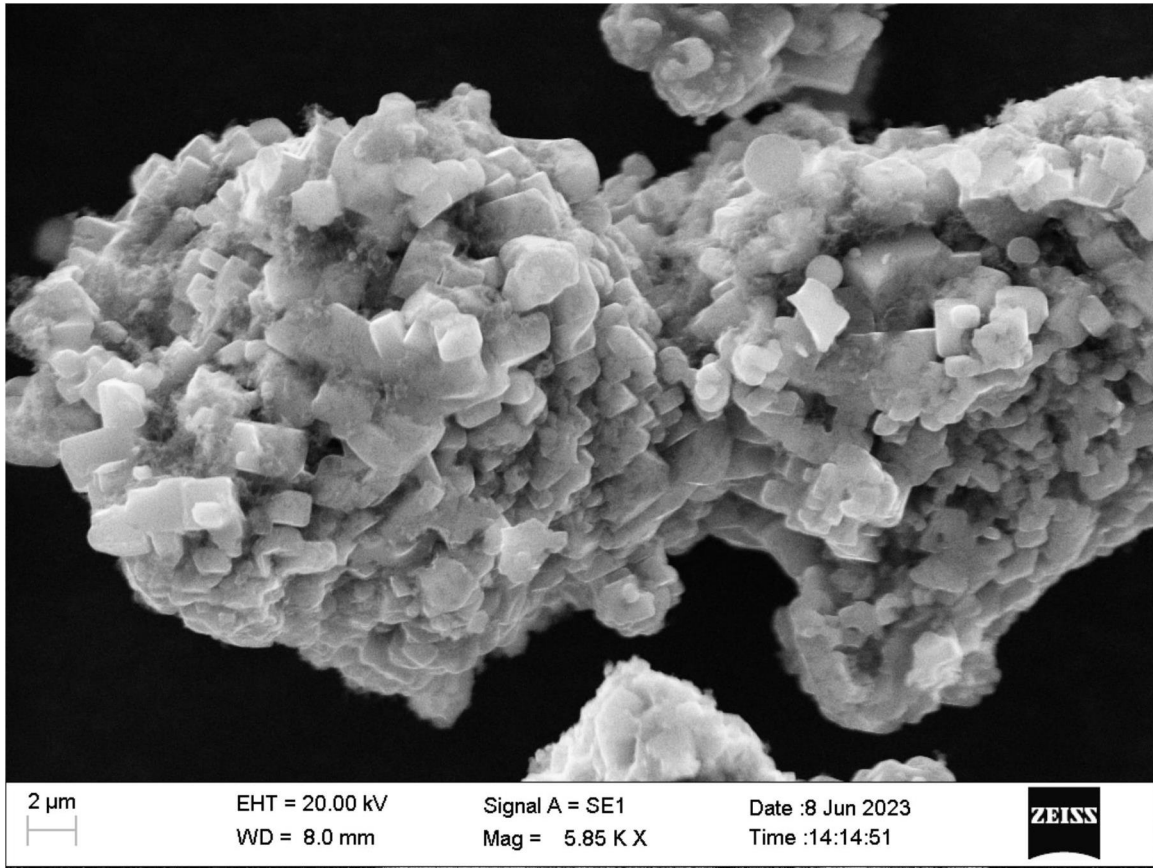


图2