



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119833600 A

(43) 申请公布日 2025. 04. 15

(21) 申请号 202411955673.2

(22) 申请日 2024.12.28

(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 张须苗 宋明明 卢言明

夏甫哈提·艾日肯江

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

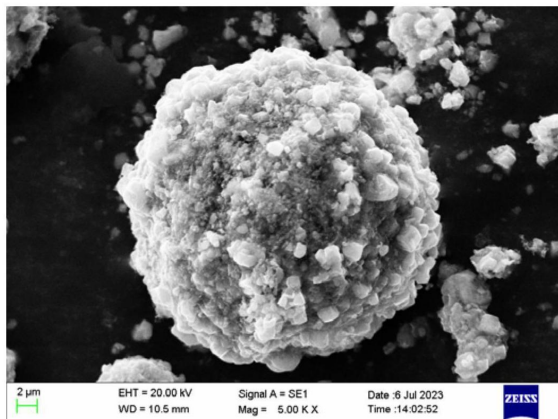
权利要求书1页 说明书7页 附图5页

(54) 发明名称

一种改性NASICON结构磷酸钒盐复合材料、
其制备方法及应用

(57) 摘要

本发明提供一种改性NASICON结构磷酸钒盐复合材料、其制备方法及应用,所述改性NASICON结构磷酸钒盐复合材料的制备方法包括以下步骤:将钒源、碳源和磷源混合,进行湿法反应得到悬浊液;根据分子式 $Li_xNa_{3-x}V_2(PO_4)_3$,其中 $0 \leq x \leq 3$,加入锂源和/或钠源,反应后烘干研磨得到前驱体,惰性气氛下煅烧得到非晶态多孔的预产物;将预产物进行湿法研磨,同时加入二次碳复合原料;将得到的混合物干燥、煅烧得到改性NASICON结构磷酸钒盐复合材料。本发明制备得到的改性NASICON结构磷酸钒盐复合材料具有形貌规整、粉体密度大、比表面积小和粉末电阻率低的优点,且具有优异的电化学性能和电池加工性能。



1. 一种改性NASICON结构磷酸钒盐复合材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
 - 步骤1、将钒源、碳源在搅拌条件下加入到水中,随后将溶液温度升温至85°C-95°C,并加入磷源,持续搅拌10-30min进行湿法反应,得到悬浊液;
 - 步骤2、根据分子式 $\text{Li}_x\text{Na}_{3-x}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$,其中 $0 \leq x \leq 3$,在搅拌条件下加入锂源和/或钠源,在85-98°C反应10-60min,烘干研磨后得到前驱体;
 - 步骤3、将前驱体在惰性气氛下煅烧得到非晶态多孔的预产物;
 - 步骤4、将非晶态多孔的预产物进行湿法研磨,湿法研磨过程中加入二次碳复合原料,得到混合均匀的混合物;
 - 步骤5、将混合物干燥,煅烧得到改性NASICON结构磷酸钒盐复合材料。
2. 根据权利要求1所述改性NASICON结构磷酸钒盐复合材料的制备方法,其特征在于,步骤1按照V、P摩尔比为0.95-1.05加入钒源和磷酸,碳源质量为钒金属量的20-50%wt;加水控制溶液中钒浓度为0.5-10mol/L;
和/或,所述钒源为偏钒酸铵、多钒酸铵、 V_2O_5 、 V_2O_4 和草酸氧钒中的一种或多种;
和/或,所述碳源为柠檬酸、草酸、葡萄糖、蔗糖、淀粉和硅藻酸中的一种或多种。
3. 根据权利要求1所述改性NASICON结构磷酸钒盐复合材料的制备方法,其特征在于,步骤2所述锂源为磷酸锂、碳酸锂、氢氧化锂、醋酸锂、柠檬酸锂一种或多种;
和/或,所述钠源为磷酸三钠、磷酸氢二钠、碳酸钠、氢氧化钠、硅藻酸钠等一种或多种。
4. 根据权利要求1所述改性NASICON结构磷酸钒盐复合材料的制备方法,其特征在于,步骤3煅烧温度为300-600°C,煅烧时间为6-8h。
5. 根据权利要求1所述改性NASICON结构磷酸钒盐复合材料的制备方法,其特征在于,步骤4所述二次碳复合原料总质量与五氧化二钒质量比为0-10%。
6. 根据权利要求1所述改性NASICON结构磷酸钒盐复合材料的制备方法,其特征在于,步骤4所述二次碳复合原料包括质量比为3~5:0~1:1~10的有机碳A、无机碳B、分散碳源C;
所述有机碳A为麦芽糊精、微晶纤维素、淀粉、酚醛树脂、沥青、葡萄糖和蔗糖中的一种或多种;
所述无机碳B为碳点CDs、碳纳米管、石墨烯、科琴黑和导电炭黑中的一种或多种;
所述分散碳源C为聚吡咯烷酮PVP、聚乙二醇PEG和聚乙烯醇PVA中的一种或多种。
7. 根据权利要求1所述改性NASICON结构磷酸钒盐复合材料的制备方法,其特征在于,步骤5所述干燥为闪蒸或喷雾干燥。
和/或,所述干燥温度为100-150°C,干燥时间为2-4h。
和/或,所述煅烧温度高于步骤3所述煅烧温度,步骤5所述煅烧温度为750-950°C,煅烧时间为3-15h。
8. 一种权利要求1-7任意一项所述改性NASICON结构磷酸钒盐复合材料,其特征在于,采用上述方法制备而成。
9. 根据权利要求8所述改性NASICON结构磷酸钒盐复合材料,其特征在于,其比表面积为12-20m²/g,振实密度为0.9-1.5g/cm³。
10. 一种权利要求8或9改性NASICON结构磷酸钒盐复合材料在二次电池领域的用途。

一种改性NASICON结构磷酸钒盐复合材料、其制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及二次电池正极材料技术领域技术,尤其涉及一种改性NASICON结构磷酸钒盐复合材料、其制备方法及应用。

背景技术

[0002] 二次电池正极材料中,聚阴离子型化合物磷酸钒盐是一类具有典型的钠超离子导体结构(NASICON)的材料,具有很高的离子扩散系数和稳定的三维骨架结构,且离子嵌入/脱出的过程体积膨胀系数小等特点,其代表性材料如 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (缩写为NVP)、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (缩写为LVP)均具有充放电电压高,储能容量大,快速充放电能力和循环稳定性好等优点,因此是一类重要的二次电池材料,备受关注。尽管磷酸钒盐材料在理论上具有良好的应用前景,但其较低的电子导电率严重限制了材料存储离子的特性,因此其具有较差的倍率性能和长循环性能,无论用作二次电池正极还是负极都受到一定程度上的限制。

[0003] 目前改善 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料性能的方法主要包括材料纳米化、碳包覆和离子掺杂。材料纳米化缩短了离子扩散和电子传输的距离,在一定程度上改善了材料的电化学性能,但材料纳米化会降低材料的体积能量密度,且纳米材料在制备和使用过程中容易团聚,并造成材料的加工难度大,不利于大规模工业化应用。表面碳包覆可以提高材料的电子电导率,但由于采用有机碳源热解进行表面包覆碳通常是疏松多孔的结构,一方面不能有效阻止正极材料与电解液的副反应以及钒离子的溶出,一方面将造成材料比表面积过大且材料密度明显下降。离子掺杂能在一定程度上提高材料的本征离子电导率和电子电导率或稳定晶体结构,但单独的离子掺杂改性效果有限,在此材料电化学反应体系下,惰性金属离子进行V位掺杂(如Al、Ti、Mg等)将导致材料容量明显下降,活性金属离子掺杂(如Cr、Fe、Mn等)往往使材料出现循环衰减加快等问题出现。

[0004] 常规的制备 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 碳复合材料通常采用单一的溶胶凝胶法、水热法、固相法等进行合成,使得制备的材料无法兼具良好的材料加工性能和优异的电化学性能。材料加工性能优异通常需要具备较低的比表面积、合理的粒度分布、高的振实密度和尽可能小的残碱度。然而,溶胶凝胶法和水热法制备的材料往往材料一次粒径非常小,或者其形貌特意(如花瓣状、片层状结构等)导致材料的比表面积过大,固相法虽操作简单但制备的材料颗粒较大,单组分分布不均,循环稳定性以及倍率性能较差。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于,针对现有NASICON结构磷酸钒盐材料制备方法不同程度的存在碳包覆缺陷、导电率差和材料形貌粒径不规整的问题,提出一种改性NASICON结构磷酸钒盐复合材料的制备方法,该方法步骤简单、易行、可保证连续生产过程中材料的一致性,制备得到的复合材料具有形貌规整、粉体密度大、比表面积小和粉末电阻率低的优点,且具有优异的电化学性能和电池加工性能。

[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:一种改性NASICON结构磷酸钒盐复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0008] 步骤1、将钒源、碳源在搅拌条件下加入到水中,随后将溶液温度升温至85°C-95°C,并加入磷源,持续搅拌10-30min进行湿法反应,得到悬浊液;

[0009] 步骤2、根据分子式 $\text{Li}_x\text{Na}_{3-x}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$,其中 $0 \leq x \leq 3$, (优选的 $2.5 \leq x \leq 3$),在搅拌条件下加入锂源和/或钠源,在85-98°C反应10-60min,溶液逐渐变黏稠至凝胶固态,烘干研磨后得到前驱体;

[0010] 步骤3、将前驱体在惰性气氛下煅烧(低温煅烧)得到非晶态多孔的预产物;

[0011] 步骤4、将非晶态多孔的预产物进行湿法研磨,湿法研磨过程中加入二次碳复合原料,得到混合均匀的混合物;

[0012] 步骤5、将混合物干燥,煅烧(高温煅烧)得到改性NASICON结构磷酸钒盐复合材料。

[0013] 进一步地,步骤1按照V、P摩尔比为0.95-1.05加入钒源和磷酸,碳源质量为钒金属量(以 V_2O_5 计)的20-50%wt,优选为20-35%wt;加水控制溶液中钒浓度为0.5-10mol/L,优选为1-6mol/L。

[0014] 进一步地,步骤1所述钒源为偏钒酸铵、多钒酸铵、 V_2O_5 、 V_2O_4 和草酸氧钒中的一种或多种。

[0015] 进一步地,步骤1所述碳源为柠檬酸、草酸、葡萄糖、蔗糖、淀粉和海藻酸中的一种或多种。

[0016] 进一步地,步骤2所述锂源为磷酸锂、碳酸锂、氢氧化锂、醋酸锂、柠檬酸锂一种或多种。

[0017] 进一步地,步骤2所述钠源为磷酸三钠、磷酸氢二钠、碳酸钠、氢氧化钠、海藻酸钠等一种或多种。

[0018] 步骤2当仅加入锂源时,步骤2得到LVP前驱体。当仅加入钠源时,步骤2得到NVP前驱体。当同时加入锂源和钠源时,得到LVP前驱体和NVP前驱体混合物。

[0019] 进一步地,步骤2所述烘干温度为80-140°C,烘干时间为2-6h。

[0020] 进一步地,步骤3所述惰性气氛为氮气或氩气中的一种或多种。

[0021] 进一步地,步骤3煅烧温度为300-600°C,煅烧时间为6-8h。优选煅烧温度为400-600°C,优选煅烧时间为6-7h。

[0022] 进一步地,步骤3所述非晶态多孔的预产物中碳含量 $\leq 1\%$,优选为0.5-1%,如无特殊说明,本发明中%,均为质量百分含量。

[0023] 进一步地,步骤4所述湿法研磨后粒度 D_{50} 小于等于1 μm ,优选为0.1-0.5 μm 。

[0024] 进一步地,步骤4所述二次碳复合原料总质量与五氧化二钒质量比为1-10%,优选为5-10%。

[0025] 进一步地,步骤4所述二次碳复合原料包括质量比为3~5:0~1:1~10的有机碳A、无机碳B、分散碳源C,优选质量比为3~5:0~1:1~8,更优选为3~5:0.5~1:1~5。

[0026] 进一步地,所述有机碳A为能提供均匀包覆性碳层的碳源,所述有机碳A为麦芽糊精、微晶纤维素、淀粉、酚醛树脂、沥青、葡萄糖和蔗糖中的一种或多种。

[0027] 进一步地,所述无机碳B为能提高石墨化程度、提高导电性的碳源,所述无机碳B为碳点CDs、碳纳米管、石墨烯、科琴黑和导电炭黑中的一种或多种。

[0028] 进一步地,所述分散碳源C为能防止颗粒间的聚集,提高分散性,具有空间位阻效应的碳源,所述分散碳源C为聚吡咯烷酮PVP、聚乙二醇PEG和聚乙烯醇PVA中的一种或多种。

[0029] 进一步地,步骤5所述干燥为闪蒸或喷雾干燥。

[0030] 进一步地,步骤5所述干燥温度为100-150°C,干燥时间为2-4h。

[0031] 进一步地,步骤5所述煅烧温度高于步骤3所述煅烧温度,在低温烧结保持材料活性和稳定性的前提下,提高温度能进一步提高材料的致密化和性能优化。步骤5所述煅烧温度为750-950°C,煅烧时间为3-15h,优选烧温度为750-900°C,优选煅烧时间为6-10h。

[0032] 本发明的另一个目的还公开了一种改性NASICON结构磷酸钒盐复合材料,采用上述方法制备而成。

[0033] 进一步地,所述改性NASICON结构磷酸钒盐复合材料碳包覆均匀且材料形貌粒径规整,粉末电阻率 $\leq 8 \Omega \cdot \text{cm}$ (50Mpa下)。

[0034] 进一步地,所述改性NASICON结构磷酸钒盐复合材料的比表面积为12-20m²/g和振实密度为0.9-1.5g/cm³。

[0035] 本发明的另一个目的还公开了一种改性NASICON结构磷酸钒盐复合材料在二次电池领域的用途。

[0036] 进一步地,改性NASICON结构磷酸钒盐复合材料尤其适用于二次电池的正极材料。

[0037] 本发明首先通过溶胶凝胶法制备微量碳(碳含量 $\leq 1\%$)的非晶态多孔预产物,通过后续湿法研磨过程中增加二次包碳组合配方进行碳层修饰,最后通过高温煅烧实现高电化学性能和良好加工性能的NASICON结构磷酸钒盐复合材料制备。具体地,本发明与现有技术相比较具有以下优点:

[0038] 1) 本发明采用特殊的非晶态多孔预产物的制备方法,这种结构不仅可以提高后续高温碳化过程中碳组分均匀分散到体相中,有利于碳的有效包覆,抑制局部晶粒过渡生长,而且高温烧制非晶态的预产物能烧出具有明显特征峰的目标相晶态,材料电化学性能更优,且容易控制避免过烧出现杂相的情况。

[0039] 2) 本发明的二次包碳复合原料,能在有效提高材料导电性和碳层包覆的前提下,使得材料在较低的碳含量($\leq 2\%$)下具有较低的比表面积(12-20m²/g)和振实密度(0.9-1.5g/cm³),材料具备良好的加工性能。相比现有技术,本发明的碳层更为致密,能够更有效地阻止正极材料与电解液的副反应以及钒离子的溶出,从而提高材料的稳定性和循环性能。

[0040] 3) 本发明采用研磨控制粒度的方法,将预产物所具有的特殊片层堆叠结构进行破碎重整为类球形小颗粒团聚体,实现材料密度的进一步提升。相比现有技术,本发明的材料粒径更为均匀,形貌更为规整,有利于提高材料的加工性能和电化学性能。

[0041] 4) 本发明的制备方法操作简单,适合大规模工业化应用,相比现有技术,本发明的制备效率更高,成本更低,有利于推广应用。

[0042] 5) 本发明改性NASICON结构磷酸钒盐复合材料具有低的粉末电阻率、良好的热稳定性和环境友好性,适用于制备正极材料,在二次电池领域具有良好的应用前景和大规模推广潜力。

附图说明

- [0043] 图1为本发明提供的实施例1制得的一种改性NASICON结构磷酸钒钠正极材料的SEM图；
- [0044] 图2为本发明提供的实施例2制得的一种改性NASICON结构磷酸钒锂正极材料的SEM图；
- [0045] 图3为本发明提供的对比例1制得的一种改性NASICON结构磷酸钒钠正极材料的SEM图；
- [0046] 图4为本发明提供的对比例2制得的一种改性NASICON结构磷酸钒锂正极材料的SEM图；
- [0047] 图5为本发明提供的实施例1制得的一种改性NASICON结构磷酸钒钠正极材料所制得的钠离子电池在0.1C、0.2C下的充放电曲线性能图；
- [0048] 图6为本发明提供的实施例2制得的一种改性NASICON结构磷酸钒锂正极材料所制得的锂离子电池在0.1C、0.2C下的充放电曲线性能图；
- [0049] 图7为本发明提供的对比例1制得的一种改性NASICON结构磷酸钒钠正极材料所制得的钠离子电池在0.1C、0.2C下的充放电曲线性能图；
- [0050] 图8为本发明提供的对比例2制得的一种改性NASICON结构磷酸钒锂正极材料所制得的锂离子电池在0.1C、0.2C下的充放电曲线性能图；
- [0051] 图9为本发明提供的实施例1、对比例1制得的一种改性NASICON结构磷酸钒钠正极材料所制得的钠离子电池在5C下的循环曲线性能图；
- [0052] 图10为本发明提供的实施例2、对比例2制得的一种改性NASICON结构磷酸钒锂正极材料所制得的锂离子电池在5C下的循环曲线性能图。

具体实施方式

- [0053] 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:
- [0054] 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。
- [0055] 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。
- [0056] 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。
- [0057] 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。
- [0058] 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。
- [0059] 本说明书中,使用“常温”、“室温”时,其温度可以是15-25°C。
- [0060] 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。
- [0061] 实施例1
- [0062] 本实施例1公开了一种改性NASICON结构磷酸钒钠复合材料的制备方法:

[0063] 分别称取50g五氧化二钒、15.19g葡萄糖,在搅拌条件下加入到300g水中,将溶液温度升温至85℃,并加入53.88g磷酸,持续搅拌20min进行湿法反应;在搅拌条件下加入45.02g磷酸三钠,保持溶液温度在90℃,反应持续30min,溶液逐渐变黏稠至凝胶固态,进行4h 80℃烘干,研磨后得到前驱体;将前驱体在Ar气氛下,500℃煅烧7h得到非晶态多孔的预产物;将预产物进行湿法研磨,湿法研磨过程中加入二次碳复合原料5g,其中包括1.96g葡萄糖、0.58g碳纳米管、2.46g聚吡咯烷酮PVP,最终得到混合均匀的混合物,砂磨浆料粒度 D_{50} 为0.5 μm ;将混合物进行喷雾干燥,干燥温度为120℃,干燥时间为3h,干燥后的材料850℃煅烧8h得到改性NASICON结构磷酸钒钠复合材料。

[0064] 如图1所示,本实施例制备的改性NASICON结构磷酸钒钠复合材料为球体,碳包覆良好且表面均匀生长出一层一次晶粒,晶粒粒度在2 μm 左右,采用粉末电阻率在50Mpa下测得其粉末电阻率为4.5 $\Omega \cdot \text{cm}$ 。按0.8:0.1:0.1的比例分别称改性NASICON结构磷酸钒钠复合材料、导电碳黑和粘结剂,质量比配成浆料,均匀地涂在正极片上,并与钠片、电解液、隔膜一起在手套箱中组装成纽扣电池。如图5所示,其首圈效率为97.22%,0.2C下放电比容量仍能达到114mAh/g,5C下循环500圈容量保持率为97%,表现出良好的电化学性能。

[0065] 实施例2

[0066] 本实施例2公开了一种改性NASICON结构磷酸钒锂复合材料的制备方法。

[0067] 分别称取64.4g四氧化二钒、15g葡萄糖,在搅拌条件下加入到300g水中,将溶液温度升温至85℃,并加入114.18g磷酸,持续搅拌20min进行湿法反应;在搅拌条件下加入43.11g碳酸锂,保持溶液温度在90℃,反应持续30min,溶液逐渐变黏稠至凝胶固态,进行4h 80℃烘干,研磨后得到前驱体;将前驱体在Ar气氛下,500℃煅烧7h得到非晶态多孔的预产物;将预产物进行湿法研磨,湿法研磨过程中加入二次碳复合原料6.44g,其中包括2.52g葡萄糖、0.75g碳纳米管、3.17g聚吡咯烷酮PVP,最终得到混合均匀的混合物,砂磨浆料粒度 D_{50} 为0.4 μm ;将混合物进行喷雾干燥,干燥温度为120℃,干燥时间为3h,干燥后的材料850℃煅烧8h得到改性NASICON结构磷酸钒锂复合材料。

[0068] 如图2所示,本实施例制备的改性NASICON结构磷酸钒锂复合材料也为球体,碳包覆良好且表面均匀生长出一层一次晶粒,晶粒粒度在200nm左右,采用粉末电阻率在50Mpa下测得其粉末电阻率为3 $\Omega \cdot \text{cm}$ 。按0.8:0.1:0.1的比例分别称改性NASICON结构磷酸钒锂复合材料、导电碳黑和粘结剂,质量比配成浆料,均匀地涂在正极片上,并与锂片、电解液、隔膜一起在手套箱中组装成纽扣电池。如图6所示,其首圈效率为97.26%,0.2C下放电比容量仍能达到128mAh/g,5C下循环500圈容量保持率为99%,电化学性能良好。

[0069] 实施例3

[0070] 本实施例3公开了一种改性NASICON结构磷酸钒锂/钠复合材料 $\text{Li}_{2.8}\text{Na}_{0.2}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$,其的制备方法如下:

[0071] 分别称取64.4g四氧化二钒、15g葡萄糖,在搅拌条件下加入到300g水中,将溶液温度升温至85℃,并加入114.18g磷酸,持续搅拌20min进行湿法反应;在搅拌条件下加入40.13g碳酸锂与4.11g碳酸钠,保持溶液温度在90℃,反应持续30min,溶液逐渐变黏稠至凝胶固态,进行4h 80℃烘干,研磨后得到前驱体;将前驱体在Ar气氛下,500℃煅烧7h得到非晶态多孔的预产物;将预产物进行湿法研磨,湿法研磨过程中加入二次碳复合原料6.44g,其中包括2.52g葡萄糖、0.75g碳纳米管、3.17g聚吡咯烷酮PVP,最终得到混合均匀的混合

物,砂磨浆料粒度 D_{50} 为 $0.4\mu\text{m}$;将混合物进行喷雾干燥,干燥温度为 120°C ,干燥时间为 3h ,干燥后的材料 850°C 煅烧 8h 得到改性NASICON结构磷酸钒锂/钠复合材料。

[0072] 制备的改性NASICON结构磷酸钒锂/钠复合材料也为球体,碳包覆良好且表面均匀生长出一层一次晶粒,晶粒粒度在 800nm 左右,采用粉末电阻率在 50Mpa 下测得其粉末电阻率为 $8.3\Omega\cdot\text{cm}$ 。按 $0.8:0.1:0.1$ 的比例分别称改性NASICON结构磷酸钒锂/钠复合材料、导电碳黑和粘结剂,质量比配成浆料,均匀地涂在正极片上,并与锂片、电解液、隔膜一起在手套箱中组装成纽扣电池。其首圈效率为 94.59% , 0.2C 下放电比容量仍能达到 105mAh/g , 5C 下循环 500 圈容量保持率为 93% ,表现出良好的电化学性能。

[0073] 对比例1

[0074] 本对比例1公开了一种改性NASICON结构磷酸钒钠复合材料的制备方法与实施例1基本相同,区别仅在于步骤(4)中,不在预产物湿法研磨过程中加入二次碳复合原料。

[0075] 分别称取 50g 五氧化二钒、 15.19g 葡萄糖,在搅拌条件下加入到 300g 水中,将溶液温度升温至 85°C ,并加入 53.88g 磷酸,持续搅拌 20min 进行湿法反应;在搅拌条件下加入 45.02g 磷酸三钠,保持溶液温度在 90°C ,反应持续 30min ,溶液逐渐变黏稠至凝胶固态,进行 4h 80°C 烘干,研磨后得到前驱体;将前驱体在 Ar 气氛下, 500°C 煅烧 7h 得到非晶态多孔的预产物;将预产物进行湿法研磨,得到混合均匀的预产物,测得砂磨浆料粒度 D_{50} 为 $1.2\mu\text{m}$;将其进行喷雾干燥,干燥温度为 120°C ,干燥时间为 3h ,干燥后的材料 750°C 煅烧 6h 得到改性NASICON结构磷酸钒钠复合材料,如图3所示,本对比例其形貌虽也为球体,但是球体表面无一次颗粒,说明进行二次碳包覆能控制一次颗粒的生成。测得其粉末电阻率为 $51\Omega\cdot\text{cm}$ 。如图7所示,其首圈效率为 90.46% , 0.2C 下放电比容量为到 104mAh/g ,如图9所示, 5C 下循环 500 圈容量保持率为 80% ,电化学性能均比实施例1性能差。

[0076] 对比例2

[0077] 本对比例2公开了一种改性NASICON结构磷酸钒锂复合材料的制备方法与实施例2基本相同,区别仅在于步骤(4)中,不在预产物湿法研磨过程中加入二次碳复合原料。

[0078] 分别称取 64.4g 四氧化二钒、 15g 葡萄糖,在搅拌条件下加入到 300g 水中,将溶液温度升温至 85°C ,并加入 114.18g 磷酸,持续搅拌 20min 进行湿法反应;在搅拌条件下加入 43.11g 碳酸锂,保持溶液温度在 90°C ,反应持续 30min ,溶液逐渐变黏稠至凝胶固态,进行 4h 80°C 烘干,研磨后得到前驱体;将前驱体在 Ar 气氛下, 500°C 煅烧 7h 得到非晶态多孔的预产物;将预产物进行湿法研磨,得到混合均匀的混合物,测得砂磨浆料粒度 D_{50} 为 $0.8\mu\text{m}$;将混合物进行喷雾干燥,干燥温度为 120°C ,干燥时间为 3h ,干燥后的材料 850°C 煅烧 8h 得到改性NASICON结构磷酸钒锂复合材料。如图4所示,本对比例制备的改性NASICON结构磷酸钒锂复合材料为球体,表面没有一次晶粒,采用粉末电阻率在 50Mpa 下测得其粉末电阻率为 $35\Omega\cdot\text{cm}$ 。按 $0.8:0.1:0.1$ 的比例分别称改性NASICON结构磷酸钒锂复合材料、导电碳黑和粘结剂,质量比配成浆料,均匀地涂在正极片上,并与锂片、电解液、隔膜一起在手套箱中组装成纽扣电池。如图8所示,其首圈效率为 92.75% , 0.2C 下放电比容量仍能达到 109mAh/g ,如图10所示, 5C 下循环 500 圈容量保持率为 81% ,电化学性能均比实施例2差。

[0079] 对比例3

[0080] 本对比例3公开了一种改性NASICON结构磷酸钒锂/钠复合材料 $\text{Li}_{2.8}\text{Na}_{0.2}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$,其制备方法,与实施例3基本相同,区别仅在于步骤(4)中,不在预产物湿法研磨过程中加入

二次碳复合原料。

[0081] 分别称取64.4g四氧化二钒、15g葡萄糖,在搅拌条件下加入到300g水中,将溶液温度升温至85℃,并加入114.18g磷酸,持续搅拌20min进行湿法反应;在搅拌条件下加入40.13g碳酸锂与4.11g碳酸钠,保持溶液温度在90℃,反应持续30min,溶液逐渐变黏稠至凝胶固态,进行4h 80℃烘干,研磨后得到前驱体;将前驱体在Ar气氛下,500℃煅烧7h得到非晶态多孔的预产物;将预产物进行湿法研磨,得到混合均匀的混合物,砂磨浆料粒度 D_{50} 为0.9 μm ;将混合物进行喷雾干燥,干燥温度为120℃,干燥时间为3h,干燥后的材料850℃煅烧8h得到改性NASICON结构磷酸钒锂/钠复合材料。

[0082] 制备的改性NASICON结构磷酸钒锂/钠复合材料也为球体,采用粉末电阻率在50Mpa下测得其粉末电阻率为 $28\Omega \cdot \text{cm}$ 。按0.8:0.1:0.1的比例分别称改性NASICON结构磷酸钒锂/钠复合材料、导电碳黑和粘结剂,质量比配成浆料,均匀地涂在正极片上,并与锂片、电解液、隔膜一起在手套箱中组装成纽扣电池。其首圈效率为91.28%,0.2C下放电比容量仍能达到100mAh/g,5C下循环500圈容量保持率为75%,电化学性能均比实施例3差。

[0083] 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。

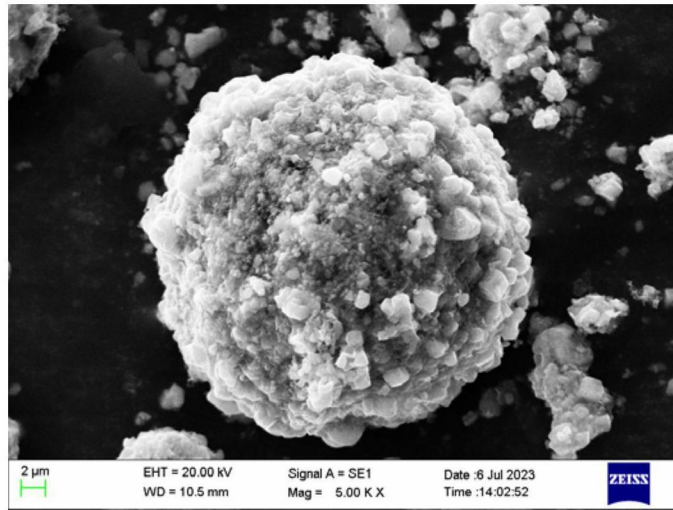


图1

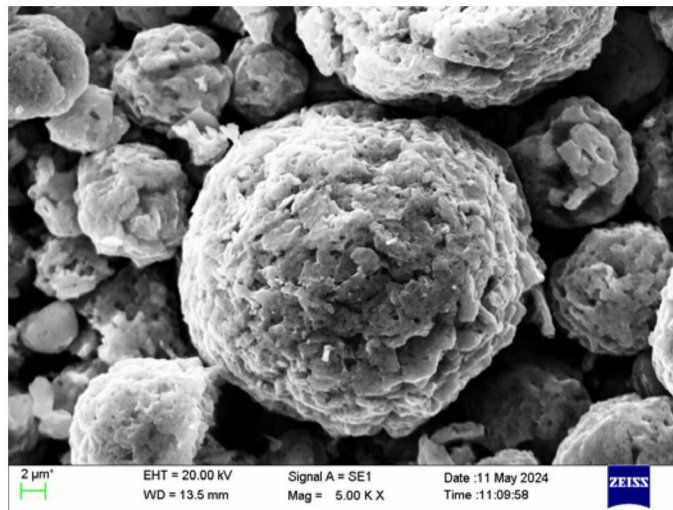


图2

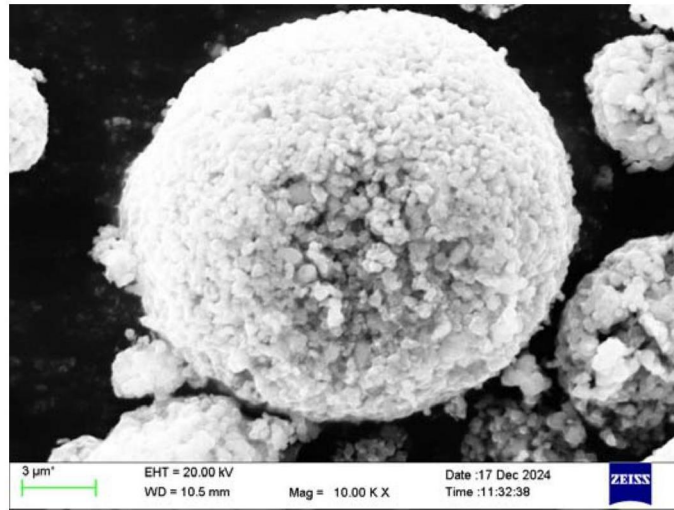


图3

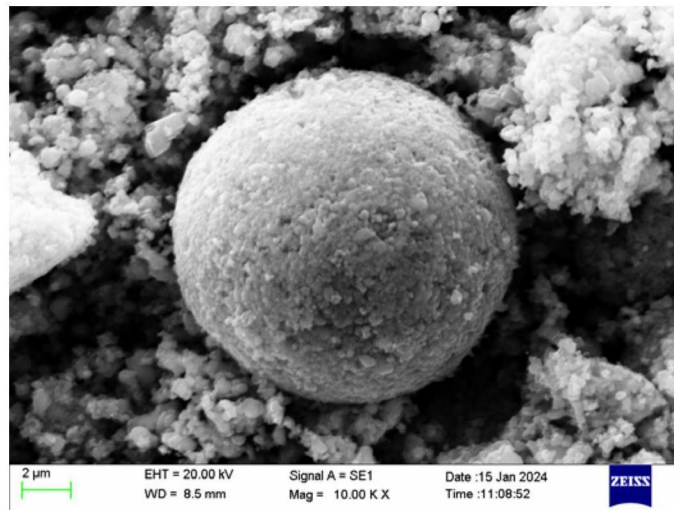


图4

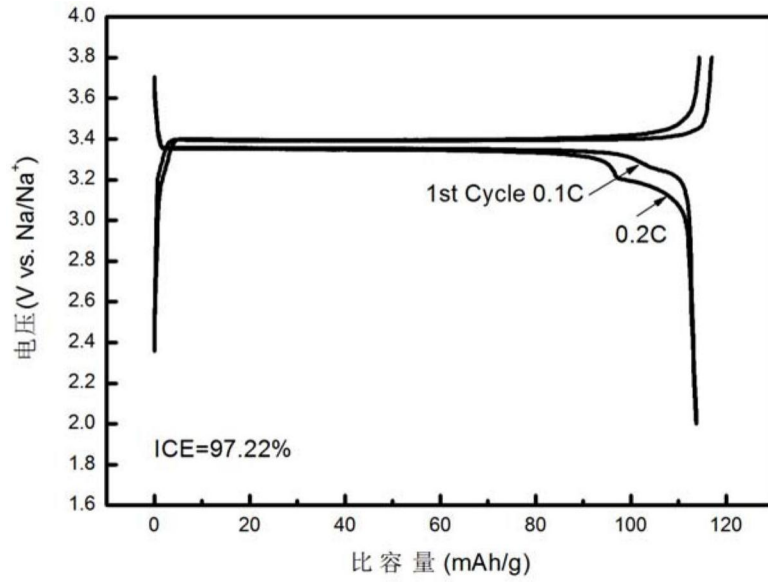


图5

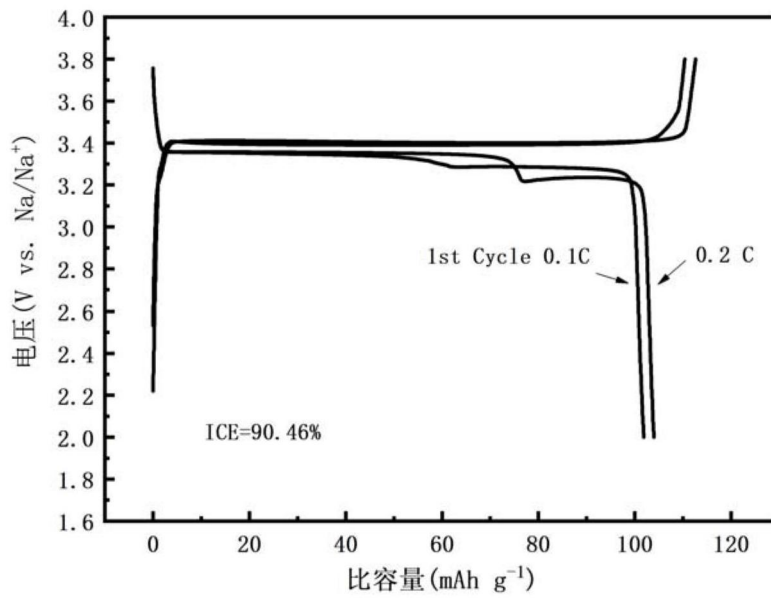


图6

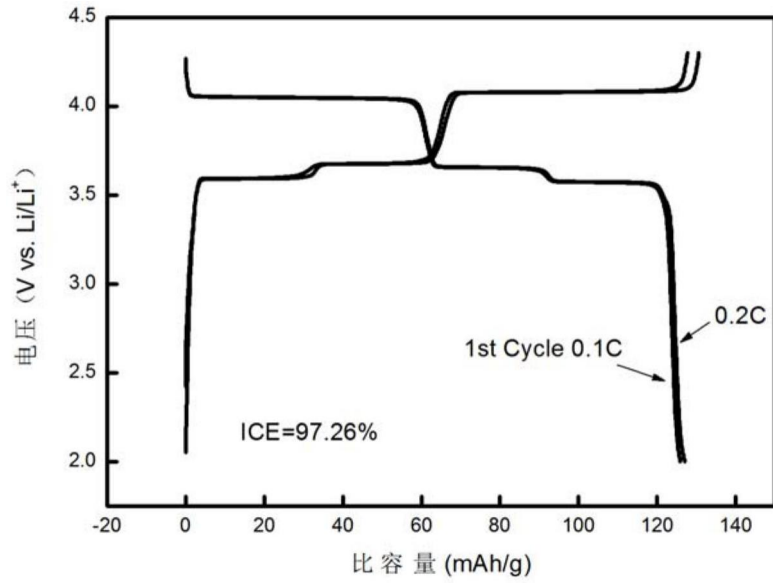


图7

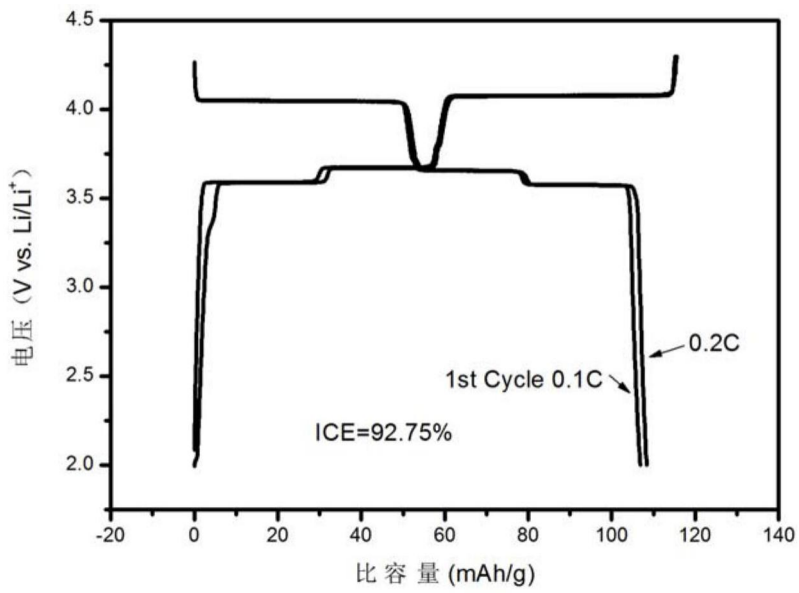


图8

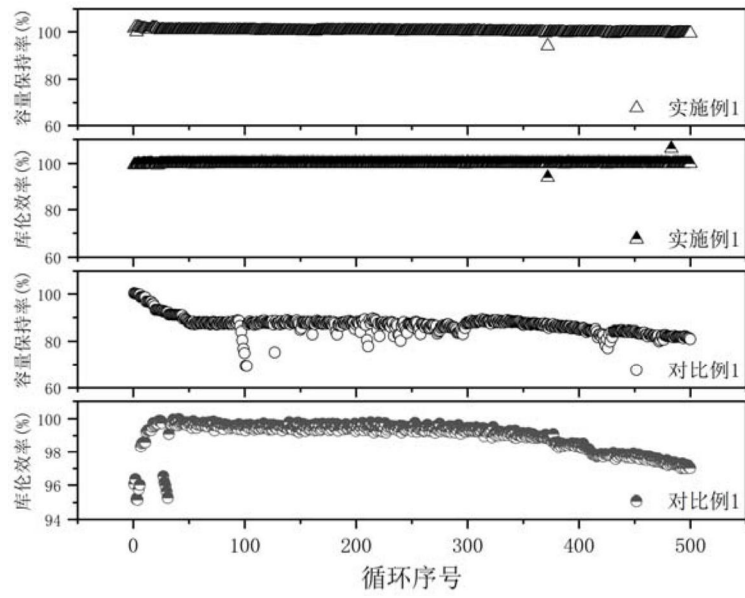


图9

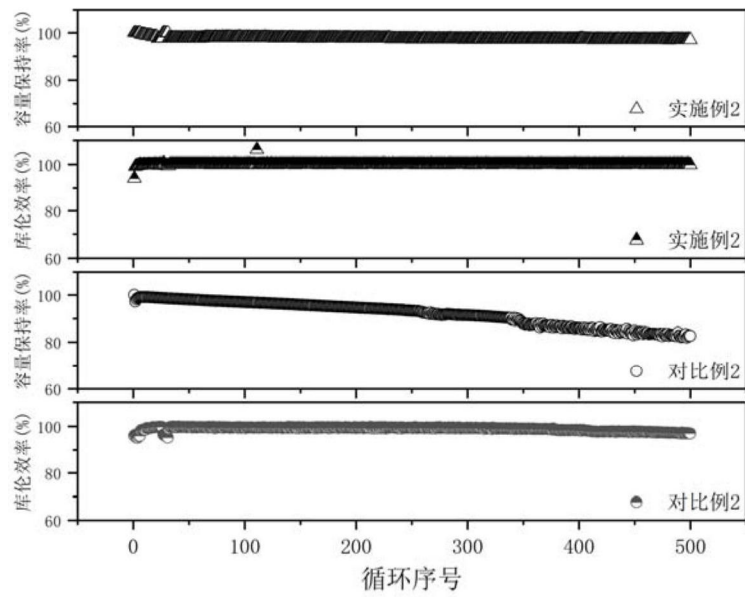


图10