



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119725496 A

(43) 申请公布日 2025.03.28

(21) 申请号 202510000337.0

(22) 申请日 2025.01.02

(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 宋明明 杜乃旭 刘宇航 尚俊龙
卢言明 张须苗

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

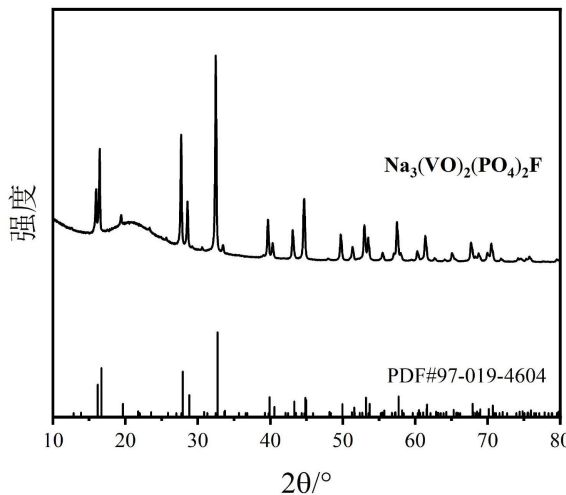
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种碳包覆氟磷酸氧钒钠、其生产方法及用途

(57) 摘要

本发明提供一种碳包覆氟磷酸氧钒钠、其生产方法及用途,所述碳包覆氟磷酸氧钒钠的生产方法包括以下步骤:将碳包覆磷酸钒、氟化钠、钠源、磷源和高价钒源,按照Na:V:P:F=3:2:2:1的摩尔比例混合,并确保混合物中钒的平均价态为3.5价;使用球磨将混合物充分混合、破碎;将破碎后的混合物在200-500℃低温煅烧0.2~24h,制备得到碳包覆氟磷酸氧钒钠,所述碳包覆氟磷酸氧钒钠中碳含量为0.1~10%。本发明碳包覆氟磷酸氧钒钠的生产方法步骤科学、合理,能在低温下制备得到碳包覆氟磷酸氧钒钠,制备得到的碳包覆氟磷酸氧钒钠具有较高的充放电容量和循环寿命。



1. 一种碳包覆氟磷酸氧钒钠的生产方法,其特征在于,包括以下步骤:
将碳包覆磷酸钒、氟化钠、钠源、磷源和高价钒源,按照 $\text{Na}:\text{V}:\text{P}:\text{F}=3:2:2:1$ 的摩尔比例混合,并确保混合物中钒的平均价态为3.5价;
使用球磨将混合物充分混合、破碎;
将破碎后的混合物在 $200-500^{\circ}\text{C}$ 低温煅烧 $0.2\sim 24\text{h}$,合成碳包覆氟磷酸氧钒钠,所述碳包覆氟磷酸氧钒钠中碳含量为 $0.1\sim 10\%$ 。
2. 根据权利要求1所述碳包覆氟磷酸氧钒钠的生产方法,其特征在于,所述碳包覆磷酸钒中碳含量为 $1\sim 20\%$ 。
3. 根据权利要求1所述碳包覆氟磷酸氧钒钠的生产方法,其特征在于,所述钠源为氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠、磷酸氢二钠和磷酸二氢钠中的一种或多种。
4. 根据权利要求1所述碳包覆氟磷酸氧钒钠的生产方法,其特征在于,所述磷源为磷酸氢二钠、磷酸二氢钠和五氧化二磷中的一种或多种。
5. 根据权利要求1所述碳包覆氟磷酸氧钒钠的生产方法,其特征在于,所述高价钒源中钒价态为4-5。
6. 根据权利要求1或5所述碳包覆氟磷酸氧钒钠的生产方法,其特征在于,所述高价钒源为磷酸氧钒 VOPO_4 、 V_2O_5 、 V_2O_4 、 VOHPO_4 和 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 中的一种或多种。
7. 根据权利要求1所述碳包覆氟磷酸氧钒钠的生产方法,其特征在于,所述破碎后粒度 $<100\mu\text{m}$ 。
8. 根据权利要求1所述碳包覆氟磷酸氧钒钠的生产方法,其特征在于,所述低温煅烧在惰性气氛保护下进行。
9. 一种碳包覆氟磷酸氧钒钠,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所述碳包覆氟磷酸氧钒钠在钠离子电池领域的用途。

一种碳包覆氟磷酸氧钒钠、其生产方法及用途

技术领域

[0001] 本发明涉及碳包覆氟磷酸氧钒钠技术,尤其涉及一种碳包覆氟磷酸氧钒钠、其生产方法及用途。

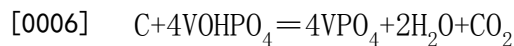
背景技术

[0002] 钠离子电池由于其低成本、高安全性、高功率密度和良好的宽温域电化学性能,受到了下游低速电动车、矿车/重卡、电动自行车、低速电动船和规模储能等领域的广泛关注。

[0003] 氟磷酸氧钒钠 $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ 具有稳定的三维开放性框架结构,可允许钠离子在三个方向上可逆脱嵌且结构变化很小,具有较高的理论容量(130mAhg^{-1})和高的平均工作电压($\sim 3.8\text{V}$),是一种倍率性能好、能量密度高、循环稳定性好的钠离子电池材料。氟磷酸氧钒钠中钒的初始价态为四价,在充电过程中,四价钒被氧化变成五价,脱出钠离子,实现电池的充电过程。

[0004] 碳包覆再高温煅烧石墨化,在材料表面包覆一层碳层,是提高材料导电性,改善电池性能的有效方法。例如磷酸铁锂,在合成材料时,添加葡萄糖,首先 $400\text{-}500^\circ\text{C}$ 煅烧,使葡萄糖碳化包覆在材料上,再经过 $700^\circ\text{C}\text{-}800^\circ\text{C}$ 还原煅烧,用碳将三价铁还原到二价,同时实现碳的少量石墨化,能提高磷酸铁锂材料的导电率。

[0005] 对于四价钒化合物,如果使用上述常规方法提高导电率,即加入葡萄糖,先碳化、再石墨化的过程,会发生钒的还原,以磷酸氢氧钒为例,会发生如下反应:



[0007] 反应的温度越高,被还原到三价的钒的比例会更高。当钒被还原到三价后,就无法形成目标产物氟磷酸氧钒钠 $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ 。由此可见,常规的碳包覆方法无法改善氟磷酸氧钒钠材料的导电性。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于,针对上述问题,提出一种碳包覆氟磷酸氧钒钠的生产方法,该方法步骤科学、合理,能在低温下制备得到碳包覆氟磷酸氧钒钠,制备得到的碳包覆氟磷酸氧钒钠具有较高的充放电容量和循环寿命。

[0009] 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。

[0010] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案是:一种碳包覆氟磷酸氧钒钠的生产方法,包括以下步骤:

[0011] 将碳包覆磷酸钒、氟化钠、钠源、磷源和高价钒源,按照 $\text{Na}:\text{V}:\text{P}:\text{F}=3:2:2:1$ 的摩尔比例混合,混合物中钒的平均价态为3.5价;

[0012] 使用球磨将混合物充分混合、破碎;

[0013] 将破碎后的混合物在 $200\text{-}500^\circ\text{C}$ 低温煅烧 $0.2\sim 24\text{h}$,制备得到碳包覆氟磷酸氧钒

钠,所述碳包覆氟磷酸氧钒钠中碳含量为0.1~10%。

[0014] 进一步地,所述碳包覆磷酸钒中碳含量为1~20%,优选碳含量为2~15%。

[0015] 进一步地,所述钠源为氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠、磷酸氢二钠和磷酸二氢钠中的一种或多种。进一步地,所述磷源为磷酸氢二钠、磷酸二氢钠和五氧化二磷中的一种或多种。进一步地,所述高价钒源中钒价态为4-5。

[0016] 进一步地,所述高价钒源为磷酸氧钒 VOPO_4 、 V_2O_5 、 V_2O_4 、 VOHPO_4 和 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 中的一种或多种。

[0017] 进一步地,所述破碎后的混合物粒度 $<100\mu\text{m}$ 。

[0018] 进一步地,所述低温煅烧温度为 $350\sim 450^\circ\text{C}$,低温煅烧时间为 $3\sim 10\text{h}$ 。

[0019] 进一步地,所述低温煅烧在惰性气氛保护下进行。所述惰性气氛包括但不限于氮气。

[0020] 本发明的另一个目的还公开了一种碳包覆氟磷酸氧钒钠,采用上述方法制备而成。

[0021] 进一步地,所述碳包覆氟磷酸氧钒钠中碳含量为0.1~10%,优选为1-3%。本发明中如无特殊说明,%均为质量百分含量。

[0022] 进一步地,所述碳包覆氟磷酸氧钒钠粒径为 $1\sim 100\mu\text{m}$,优选 $2\sim 30\mu\text{m}$ 。

[0023] 本发明的另一个目的还公开了一种碳包覆氟磷酸氧钒钠在钠离子电池领域的用途。

[0024] 本发明一种碳包覆氟磷酸氧钒钠、其生产方法及用途,与现有技术相比较具有以下优点:

[0025] 1) 本发明碳包覆氟磷酸氧钒钠的生产方法步骤科学、合理,能在相对较低温度下制备得到碳包覆氟磷酸氧钒钠,既能实现材料的合成,又能为材料提供较高的电子导电性,从而实现电池的高性能发挥。

[0026] 2) 本发明制备得到的碳包覆氟磷酸氧钒钠,具有较高的充放电容量和循环寿命。本发明碳包覆氟磷酸氧钒钠在钠离子电池领域具有良好的应用前景和大规模生产潜力。

附图说明

[0027] 图1为实施例1碳包覆氟磷酸氧钒钠XRD图。

具体实施方式

[0028] 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:

[0029] 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。

[0030] 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。

[0031] 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。

[0032] 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。

[0033] 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。

[0034] 本说明书中,使用“常温”、“室温”时,其温度可以是15-25℃。

[0035] 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。

[0036] 如无特殊说明,本发明中%均为质量百分含量。

[0037] 实施例1

[0038] 本实施例公开了一种碳包覆氟磷酸氧钒钠,其制备方法如下:

[0039] 将碳含量为5%的碳包覆磷酸钒 VPO_4/C 、磷酸氧钒 VOPO_4 、碳酸钠 Na_2CO_3 、氟化钠 NaF ,按照物质量1:1:1:1,混合,球磨4h。可以理解,当其他原料中磷元素满足混料要求时,可以不额外添加磷源。

[0040] 将球磨后的混合物料放入管式炉中,氮气气氛下,350℃煅烧24h,获得碳包覆氟磷酸氧钒钠,使用CS仪,测定其碳含量为1.8%。测试扣式电池容量为125mah/g,粉末电阻率为10欧姆.厘米。

[0041] 图1为碳包覆氟磷酸氧钒钠XRD,可见本实施例成功制备氟磷酸氧钒钠。

[0042] 实施例2

[0043] 本实施例公开了一种碳包覆氟磷酸氧钒钠,其制备方法如下:

[0044] 将碳含量为8%的碳包覆磷酸钒 VPO_4/C 、 V_2O_5 、磷酸二氢钠 NaH_2PO_4 、氢氧化钠 NaOH 、氟化钠 NaF ,按照物质量1:0.5:1:1:1,混合,球磨6h。

[0045] 将球磨后的混合物料放入管式炉中,400℃,氩气气氛,煅烧12h,获得碳包覆氟磷酸氧钒钠,使用CS仪,测定其碳含量为2.9%。测试扣式电池容量为120mah/g,粉末电阻率为25欧姆.厘米。

[0046] 实施例3

[0047] 将碳含量为12%的碳包覆磷酸钒 VPO_4/C 、磷酸氧钒 VOPO_4 、焦磷酸氧钒 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、氢氧化钠 NaOH 、氟化钠 NaF ,按照物质量1:1:1:4:2,混合,球磨12h。

[0048] 将球磨后的混合物料放入管式炉中,450℃,氩气气氛,煅烧10h,获得碳包覆氟磷酸氧钒钠,使用CS仪,测定其碳含量为2.4%。测试扣式电池容量为122mah/g,粉末电阻率为18欧姆.厘米。

[0049] 对比例1

[0050] 本对比例公开了一种材料的制备方法,包括以下步骤:将无碳磷酸钒 VPO_4 、磷酸氧钒 VOPO_4 、碳酸钠 Na_2CO_3 、氟化钠 NaF ,按照物质量1:1:1:1,按照前四个物质总质量的20%加入葡萄糖,混合,球磨4h。

[0051] 将球磨后的混合物料放入管式炉中,氮气气氛下,350℃煅烧24h,获得产品,测试碳含量为3%,测试粉末电阻为10000毫欧,组装扣式电池进行容量测试,为65mah/g。可见使用传统碳包覆工艺制备的样品粉末电阻率高,且容量低,原因在于在较低的温度下,葡萄糖分解产生的碳,未被充分碳化,导电率较低。

[0052] 分别对实施例1-3碳包覆氟磷酸氧钒钠和对比例1制备的材料进行粉末电阻和容量测试,测试结果如表1所示:

[0053] 表1测试结果

[0054]	数据来源	粉末电阻率	扣式电池容量
	实施例1	10欧姆.厘米	125mah/g
	实施例2	25欧姆.厘米	120mah/g
	实施例3	18欧姆.厘米	122mah/g
	对比例1	10000欧姆.厘米	65mah/g

[0055] 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。

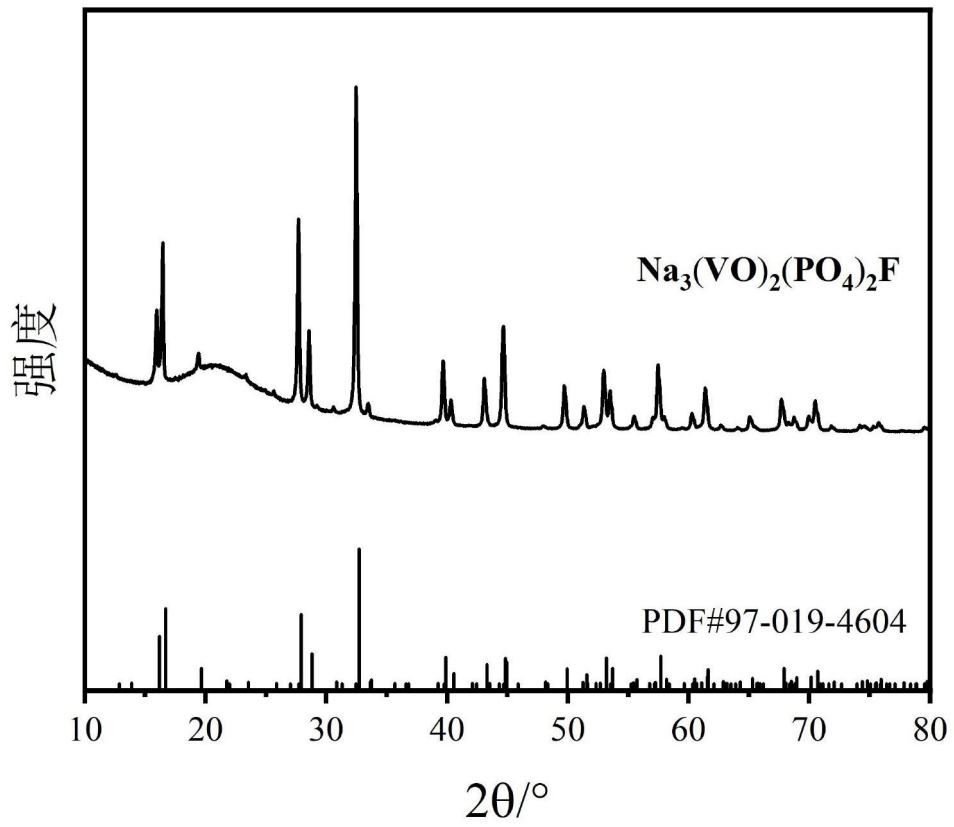


图1