



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 121317888 A

(43) 申请公布日 2026.01.13

(21) 申请号 202511475425.2

(22) 申请日 2025.10.16

(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 刘宇航 钟天奇 张须苗 于海涛  
张家宽 赵唤

(51) Int. Cl.

C01G 49/00 (2006.01)

C01B 32/05 (2017.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 10/054 (2010.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

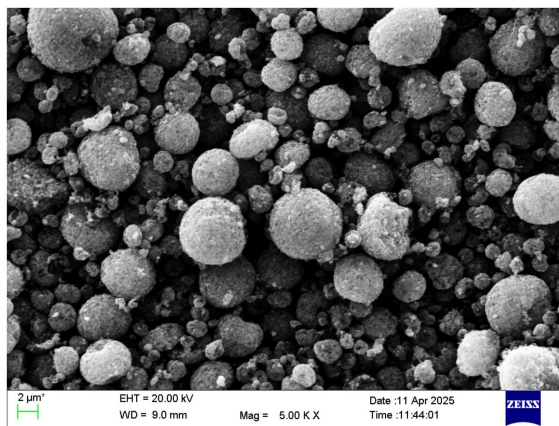
权利要求书2页 说明书8页 附图9页

(54) 发明名称

一种钒掺杂碳包覆硫酸铁钠、其制备方法及应用

(57) 摘要

本发明提供一种钒掺杂碳包覆硫酸铁钠、其制备方法及应用,钒掺杂碳包覆硫酸铁钠的制备方法包括以下步骤:将铁源、钒源、钠源、纯水和有机碳源混合反应得到 $\text{Na}_2\text{Fe}_{2-1.5x}\text{V}_x\text{O}_3$ 前驱体,将 $\text{Na}_2\text{Fe}_{2-1.5x}\text{V}_x\text{O}_3$ 前驱体置于惰性气氛中焙烧后,与硫源和无机碳源混合,进行砂磨、喷雾干燥,得到钒掺杂硫酸铁钠前驱体;将钒掺杂硫酸铁钠前驱体置于惰性气氛中进行焙烧,得到钒掺杂碳包覆硫酸铁钠。本发明制备得到的钒掺杂碳包覆硫酸铁钠,在掺杂量极低的情况下提升了材料的本征电子电导率、可一定程度抑制二价铁氧化、结晶性好、碳包覆完全,具有较高的压实密度,在钠离子电池领域具有良好的应用前景和大规模推广潜力。



1. 一种钒掺杂碳包覆硫酸铁钠的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1、将铁源、钒源、钠源、纯水和有机碳源按照Fe:V:Na:H<sub>2</sub>O:C摩尔比为2-1.5x:x:2:8:0.5-2的比例加入到反应器中,在70-100℃反应1-6h,烘干得到Na<sub>2</sub>Fe<sub>2-1.5x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>3</sub>前驱体,其中x=0.001-0.01;

步骤2、将Na<sub>2</sub>Fe<sub>2-1.5x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>3</sub>前驱体置于惰性气氛中焙烧,得到碳包覆的Na<sub>2</sub>Fe<sub>2-1.5x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>3</sub>,焙烧温度为700-900℃,焙烧时间为3-8h;

步骤3、将碳包覆的Na<sub>2</sub>Fe<sub>2-1.5x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>3</sub>、硫源和无机碳源按照Na:S:C摩尔比为2:3:0.4-4.0的比例混合,进行砂磨、喷雾干燥,得到钒掺杂硫酸铁钠前驱体;

步骤4、将钒掺杂硫酸铁钠前驱体置于惰性气氛中进行焙烧,得到钒掺杂碳包覆硫酸铁钠,煅烧温度为300-500℃,煅烧时间为5-10h。

2. 根据权利要求1所述钒掺杂碳包覆硫酸铁钠的制备方法,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、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;

和/或,步骤1所述铁源为氧化亚铁、三氧化二铁、四氧化三铁和高铁酸钠中的一种或多种;

和/或,步骤1所述钒源为偏钒酸铵、多钒酸铵、五氧化二钒、四氧化二钒、三氧化二钒中的一种或多种;

和/或,步骤1所述有机碳源为柠檬酸、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。

3. 根据权利要求1所述钒掺杂碳包覆硫酸铁钠的制备方法,其特征在于,步骤1将反应器置于水浴中,水浴加热;

和/或,步骤1反应温度为70-100℃,反应时间为1-6h;

和/或,步骤1烘干温度为60-120℃,烘干时间为6-24h。

4. 根据权利要求1所述钒掺杂碳包覆硫酸铁钠的制备方法,其特征在于,步骤2和步骤4所述惰性气氛为氮气、氩气和氦气中的一种或多种。

5. 根据权利要求1所述钒掺杂碳包覆硫酸铁钠的制备方法,其特征在于,步骤2焙烧温度为700-900℃,焙烧时间为3-8h。

6. 根据权利要求1所述钒掺杂碳包覆硫酸铁钠的制备方法,其特征在于,步骤3所述硫源为硫酸铵、硫酸一氢铵、亚硫酸、硫酸和磷酸一铵中的一种或多种;

和/或,步骤3所述无机碳源为石墨烯、碳纳米管和炭黑中的一种或多种。

7. 根据权利要求1所述钒掺杂碳包覆硫酸铁钠的制备方法,其特征在于,步骤3所述砂磨转速为400-1500rpm,总时间为30-120min;

和/或,步骤3所述喷雾干燥温度为100-180℃,蠕动泵速率15-40rpm;

和/或,步骤4煅烧的温度为300-500℃,时间为5-24h。

8. 一种钒掺杂碳包覆硫酸铁钠,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所述钒掺杂碳包覆硫酸铁钠,其特征在于,所述钒掺杂碳包覆硫酸铁钠的电导率为 $1-10 \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ;

和/或,所述钒掺杂碳包覆硫酸铁钠的松装密度为 $0.7-1.0 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ;

和/或,所述钒掺杂碳包覆硫酸铁钠的振实密度为 $1.0-1.5\text{g cm}^{-3}$ ;

和/或,所述钒掺杂碳包覆硫酸铁钠的粒度为 $0.5-20\mu\text{m}$ ;

和/或,所述钒掺杂碳包覆硫酸铁钠的pH为 $6.8-7.1$ 。

10. 一种权利要求8或9所述钒掺杂碳包覆硫酸铁钠在钠离子电池领域的应用。

## 一种钒掺杂碳包覆硫酸铁钠、其制备方法及应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及材料技术,尤其涉及一种钒掺杂碳包覆硫酸铁钠、其制备方法及应用。

### 背景技术

[0002] 推进能源革命需要发展可再生能源,但风能、光能等可再生能源存在不连续、不稳定性,迫切需要构建“新能源+储能”新型电力系统以实现可再生能源高质量并入电网稳定输出,因此发展储能技术是关键。锂离子电池由于其比能量高等优势近年来在动力电池及储能两大领域的应用逐年增加,使得锂资源短缺问题凸显,锂资源匮乏成为发展锂离子电池的潜在问题。

[0003] 钠离子电池的结构和工作原理与锂离子电池类似,但其无资源限制、不用铜集流体、安全性高、倍率性能好、低温性能好、可以实现零点储存与运输、成本低廉、性价比高,在中低速电动车和大规模储能等领域展现出广阔的应用前景。

[0004] 钠离子电池技术路线按正极种类可以分为氧化物、聚阴离子型、普鲁士蓝类三种类型。其中聚阴离子型正极材料具有成本低、无资源限制、安全性好、无毒、结构稳定、钠离子通道丰富、热稳定性好等优点,适合规模化应用,是高稳定性、高比功率、高安全性钠离子电池优选体系。但其本身固有的导电性差的缺点限制了电池的比容量和倍率性能,需要采用碳包覆、掺杂等方法对材料进行改性

[0005] 铁基硫酸盐作为钠离子电池硫酸盐正极材料体系中的一员,具有高工作电压和较高的容量,并且价格低廉,安全性高。然而,铁基硫酸盐物相种类复杂,合成期间经常伴随杂相生成,且二价铁易氧化,材料本征电导率低,电极压实密度低。因此,迫切需要研发新型钠离子电池正极材料,以契合钠离子电池不断攀升的需求。

[0006] 一些报道称通过碳涂层、颗粒纳米化等方法来解决这些问题。但前者若采用有机碳源通常需要高温烧结才可实现石墨化增强碳层导电性,而硫酸盐易分解,严重限制了烧结温度,使材料导电性提升有限;后者易在加工过程中发生团聚,高比表也会导致电芯注液量增加,进一步提升成本。

[0007] 因此,亟待一种可以抑制二价铁氧化、不牺牲材料加工性能还可改善材料电导率、不额外提升太高成本的改性制备策略。

### 发明内容

[0008] 本发明的目的在于,针对目前包碳硫酸铁钠中二价铁易氧化、材料本征电导率低和电极压实密度低的问题,提出一种钒掺杂碳包覆硫酸铁的制备方法,该方法制备得到的钒掺杂碳包覆硫酸铁,在掺杂量极低的情况下提升了材料的本征电子电导率、可一定程度抑制二价铁氧化、结晶性好、碳包覆完全,具有较高的压实密度,在钠离子电池领域具有良好的应用前景和大规模推广潜力。

[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:一种钒掺杂碳包覆硫酸铁钠的制备方法,包括以下步骤:

[0011] 步骤1、将铁源、钒源、钠源、纯水和有机碳源按照Fe:V:Na:H<sub>2</sub>O:C摩尔比为2-1.5x:x:2:8:0.5-2的比例加入到反应器中,在70-100℃反应1-6h,烘干得到Na<sub>2</sub>Fe<sub>2-1.5x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>3</sub>前驱体,其中x=0.001-0.01;

[0012] 步骤2、将Na<sub>2</sub>Fe<sub>2-1.5x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>3</sub>前驱体置于惰性气氛中焙烧,得到碳包覆的Na<sub>2</sub>Fe<sub>2-1.5x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>3</sub>,焙烧温度为700-900℃,焙烧时间为3-8h;

[0013] 步骤3、将碳包覆的Na<sub>2</sub>Fe<sub>2-1.5x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>3</sub>、硫源和无机碳源按照Na:S:C摩尔比为2:3:0.4-4.0的比例混合,进行砂磨、喷雾干燥,得到钒掺杂硫酸铁钠前驱体;

[0014] 步骤4、将钒掺杂硫酸铁钠前驱体置于惰性气氛中进行焙烧,得到钒掺杂碳包覆硫酸铁钠,焙烧温度为300-500℃,焙烧时间为5-24h。

[0015] 进一步地,步骤1所述钠源为碳酸钠、草酸钠、柠檬酸钠、磷酸钠、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。所述钠源优选为氢氧化钠。

[0016] 进一步地,所述Na<sub>2</sub>Fe<sub>2-1.5x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>3</sub>前驱体,其中x=0.005-0.01。

[0017] 进一步的,步骤1所述铁源为氧化亚铁、三氧化二铁、四氧化三铁和高铁酸钠中的一种或多种。所述铁源优选为三氧化二铁。

[0018] 进一步的,步骤1所述钒源为偏钒酸铵、多钒酸铵、五氧化二钒、四氧化二钒、三氧化二钒中的一种或多种。所述钒源优选为五氧化二钒。

[0019] 进一步的,步骤1所述有机碳源为柠檬酸、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。所述有机碳源优选为葡萄糖。

[0020] 进一步地,步骤1将反应器置于水浴中,水浴加热。

[0021] 进一步地,步骤1反应温度为70-100℃,反应时间为1-6h。步骤1优选反应温度为70-80℃,反应时间为2-5h。更优选反应温度为70℃,反应时间为3h。

[0022] 进一步地,步骤1烘干温度为60-120℃,烘干时间为6-24h。步骤1优选烘干温度为70-90℃,烘干时间为10-12h。更优选烘干温度为80℃,烘干时间为12h。

[0023] 进一步地,步骤2和步骤4所述惰性气氛为氮气、氩气和氦气中的一种或多种,优选为高纯氩气。

[0024] 进一步地,步骤2焙烧温度为700-900℃,焙烧时间为3-8h。步骤2优选焙烧温度为750-800℃,焙烧时间为4-6h。

[0025] 进一步地,步骤3,碳包覆Na<sub>2</sub>Fe<sub>2-1.5x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>3</sub>、硫源和无机碳源按照Na:S:C摩尔比为2:3:0.4-0.8的比例混合。

[0026] 进一步地,步骤3所述硫源为硫酸铵、硫酸一氢铵、亚硫酸、硫酸和磷酸一铵中的一种或多种。所述硫源优选为硫酸。

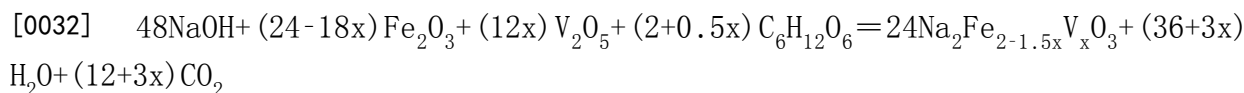
[0027] 进一步地,步骤3所述无机碳源为石墨烯、碳纳米管和炭黑中的一种或多种。所述无机碳源优选为炭黑。

[0028] 进一步地,步骤3所述砂磨转速为400-1500rpm,总时间为30-120min,优选的砂磨转速为600-800rpm,总时间为60-100min。

[0029] 进一步地,步骤3所述喷雾干燥温度为100-180℃,蠕动泵转速为15-40rpm,优选的喷雾干燥温度为100-120℃,蠕动泵转速为25-30rpm。

[0030] 进一步地,步骤4煅烧的温度为300-500℃,时间为5-24h,步骤4优选煅烧温度为350-400℃,时间为6-8h。

[0031] 步骤1的反应方程式:



[0033] 步骤3的反应方程式:



[0035] 本发明的另一个目的还公开了一种钒掺杂碳包覆硫酸铁钠,采用上述方法制备而成。

[0036] 进一步地,所述钒掺杂碳包覆硫酸铁钠的电导率为 $1-10 \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,优选的电导率为 $1-2 \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

[0037] 进一步地,所述钒掺杂碳包覆硫酸铁钠的松装密度为 $0.7-1.0 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

[0038] 进一步地,所述钒掺杂碳包覆硫酸铁钠的振实密度为 $1.0-1.5 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

[0039] 进一步地,所述钒掺杂碳包覆硫酸铁钠的粒度为 $0.5-20 \mu\text{m}$ 。

[0040] 进一步地,所述钒掺杂碳包覆硫酸铁钠的pH为6.8-7.1。

[0041] 本发明的另一个目的还公开了一种钒掺杂碳包覆硫酸铁钠在钠离子电池领域的应用。

[0042] 进一步地,所述钒掺杂碳包覆硫酸铁钠尤其适用于制备钠离子电池正极。

[0043] 本发明钒掺杂碳包覆硫酸铁钠、其制备方法及应用,与现有技术相比较具有以下优点:

[0044] 1) 多元铁源适配性:突破传统二价铁源限制,使用的铁源可兼容氧化亚铁、三氧化二铁、四氧化三铁、高铁酸钠等多种价态,原料选择范围显著拓宽,且湿法反应不用考虑铁被氧化的问题,工艺稳定性更强;

[0045] 2) 前驱体湿法反应制备前驱体,焙烧温度高,可以进行原位包碳和掺杂,相比于无钒掺杂情况下,可提高正极材料初始电子电导率一个量级,对提升材料性能具有积极作用;

[0046] 3) 前驱体的煅烧温度高,掺杂元素分布均匀,材料的结晶性好,为后续材料的成型提供稳定结构,相比于传统的硫酸亚铁和硫酸钠混合后烧结方式,该方法可改善低温下烧结掺杂效果不佳的问题,并将材料的压实密度提升至 $2.1-2.4 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,对电芯制作极为有利;

[0047] 4) 本发明钒掺杂碳包覆硫酸铁钠中钒的引入能够使钒的多氧化态与 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 形成互补,使材料在3.5-4.2V电压范围内实现多电子反应,与不进行钒掺杂的材料相比,可提高1%-10%的平台区容量和高倍率(10C)下5%-30%的容量保持率。

[0048] 5) 采用前驱体预包碳+高温原位包碳的二次碳包覆技术,构建梯度致密碳层(内层无定形碳/外层石墨化碳)。二次碳包覆技术使材料相比于传统碳包覆改性策略,使材料循环稳定性提升1%-10%。

[0049] 本发明钒掺杂碳包覆硫酸铁钠在钠离子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

- [0050] 图1为实施例1中所述钒掺杂碳包覆硫酸铁钠的XRD图谱；  
[0051] 图2为实施例1中所述钒掺杂碳包覆硫酸铁钠的SEM图谱；  
[0052] 图3为实施例1中所述钒掺杂碳包覆硫酸铁钠的首圈充放电曲线；  
[0053] 图4为实施例1中所述钒掺杂碳包覆硫酸铁钠的倍率性能；  
[0054] 图5为实施例1中所述钒掺杂碳包覆硫酸铁钠的循环性能；  
[0055] 图6为对比例1中所述碳包覆硫酸铁钠的XRD图谱；  
[0056] 图7为对比例1中所述碳包覆硫酸铁钠的SEM图谱；  
[0057] 图8为对比例1中所述碳包覆硫酸铁钠的首圈充放电曲线；  
[0058] 图9为对比例1中所述碳包覆硫酸铁钠的倍率性能；  
[0059] 图10为对比例1中所述碳包覆硫酸铁钠的循环性能。

### 具体实施方式

[0060] 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:

[0061] 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。

[0062] 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。

[0063] 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。

[0064] 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。

[0065] 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。

[0066] 本说明书中,使用“常温”、“室温”时,其温度可以是15-25℃。

[0067] 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。

[0068] 实施例1

[0069] 本实施例公开了一种钒掺杂碳包覆硫酸铁钠,其制备方法如下:

[0070] 步骤1、称取32.14g三氧化二铁、0.09g五氧化二钒、16.16g氢氧化钠、18.2g葡萄糖和200mL纯水,加入到反应器中,在80℃水浴搅拌4h,烘干得到 $\text{Na}_2\text{Fe}_{1.985}\text{V}_{0.01}\text{O}_3$ 前驱体;

[0071] 步骤2、将烘干后前驱体置于氮气气氛中焙烧,焙烧温度为800℃,焙烧时间为6h,得到黑色粉末(碳包覆的 $\text{Na}_2\text{Fe}_{1.985}\text{V}_{0.01}\text{O}_3$ );

[0072] 步骤3、称取41.97g黑色粉末、84.1mL浓硫酸、0.96g super P和200mL纯水混合,砂磨2h后进行喷雾干燥,喷雾进口温度为150℃,蠕动泵速率25rpm,得到钒掺杂硫酸铁钠前驱体;

[0073] 步骤4、最后将钒掺杂硫酸铁钠前驱体置于氮气气氛中进行焙烧,煅烧条件为350℃8h,得到钒掺杂碳包覆硫酸铁钠。

[0074] 对最终产物进行XRD表征,结果如图1所示,可见成功得到了结晶性良好的纯相钒

掺杂硫酸铁钠。样品微观形貌如图2所示,呈现为粒径约为1-5 $\mu\text{m}$ 的球形颗粒。通过振实密度仪测试,结果显示钒掺杂碳包覆硫酸铁钠的松装密度为0.98g  $\text{cm}^{-3}$ ,振实密度为1.29g  $\text{cm}^{-3}$ 。

[0075] 通过四探针电阻仪对粉末进行测试,结果显示钒掺杂碳包覆硫酸铁钠的电导率为 $2.26 \times 10^{-2} \text{S cm}^{-1}$ 。按0.9:0.05:0.05的比例分别称取焙烧料、导电碳黑和粘结剂,置于研钵中混合均匀,分两次共加入1200 $\mu\text{l}$  NMP,充分研磨。将研磨好的浆料置于铝箔上,使用15 $\mu\text{m}$ 的刮刀进行涂布,最后将涂覆好的浆料放入80 $^{\circ}\text{C}$ 的真空烘箱烘干8-16h。将烘干的极片切成直径为12mm的圆片,再使用压片机以10MPa将其压实,最后进行称量,记录称量后的重量,并计算出活性物质质量。将钠电正极材料置于手套箱中组装成2025纽扣电池,之后使用蓝电测试系统进行倍率和循环性能测试,测试电压设置为2.0-4.3V。

[0076] 实施例1中所得样品的首圈充放电曲线、倍率性能和循环性能分别如图3至图5所示,样品首圈放电比容量为110.5 $\text{mAh g}^{-1}$ ,10C下可发挥出0.1C时71.5%的容量,1C循环200圈后容量保持率为87.3%,具有良好的综合电化学性能。

[0077] 实施例2

[0078] 本实施例公开了一种钒掺杂碳包覆硫酸铁钠,其制备方法如下:

[0079] 步骤1、称取28.93g氧化亚铁、0.23g偏钒酸铵、21.41g碳酸钠、9.09g草酸和200mL纯水,加入到反应器中,在80 $^{\circ}\text{C}$ 水浴搅拌4h,烘干得到 $\text{Na}_2\text{Fe}_{1.985}\text{V}_{0.01}\text{O}_3$ 前驱体;

[0080] 步骤2、将烘干后前驱体置于氮气气氛中焙烧,焙烧温度为750 $^{\circ}\text{C}$ ,焙烧时间为6h,得到黑色粉末(碳包覆的 $\text{Na}_2\text{Fe}_{1.985}\text{V}_{0.01}\text{O}_3$ );

[0081] 步骤3、称取41.97g黑色粉末、80.08g硫酸铵、0.96g super P和200mL纯水混合,砂磨2h后进行喷雾干燥,喷雾进口温度为180 $^{\circ}\text{C}$ ,蠕动泵速率25rpm,得到钒掺杂硫酸铁钠前驱体;

[0082] 步骤4、最后将钒掺杂硫酸铁钠前驱体置于氮气气氛中进行焙烧,焙烧条件为350 $^{\circ}\text{C}$ 6h,得到钒掺杂碳包覆硫酸铁钠。

[0083] 按0.9:0.05:0.05的比例分别称取焙烧料、导电碳黑和粘结剂,置于研钵中混合均匀,分两次共加入1200 $\mu\text{l}$  NMP,充分研磨。将研磨好的浆料置于铝箔上,使用15 $\mu\text{m}$ 的刮刀进行涂布,最后将涂覆好的浆料放入80 $^{\circ}\text{C}$ 的真空烘箱烘干8-16h。将烘干的极片切成直径为12mm的圆片,再使用压片机以10MPa将其压实,最后进行称量,记录称量后的重量,并计算出活性物质质量。将钠电正极材料置于手套箱中组装成2025纽扣电池,之后使用蓝电测试系统进行倍率和循环性能测试,测试电压设置为2.0-4.3V。

[0084] 实施例3

[0085] 本实施例公开了一种钒掺杂碳包覆硫酸铁钠,其制备方法如下:

[0086] 步骤1、称取32.14g三氧化二铁、0.09g五氧化二钒、16.16g氢氧化钠、36.4g葡萄糖和200mL纯水,加入到反应器中,在80 $^{\circ}\text{C}$ 水浴搅拌4h,烘干得到 $\text{Na}_2\text{Fe}_{1.985}\text{V}_{0.01}\text{O}_3$ 前驱体;

[0087] 步骤2、将烘干后前驱体置于氮气气氛中焙烧,焙烧温度为800 $^{\circ}\text{C}$ ,焙烧时间为8h,得到黑色粉末(碳包覆的 $\text{Na}_2\text{Fe}_{1.985}\text{V}_{0.01}\text{O}_3$ );

[0088] 步骤3、称取41.97g黑色粉末、16.3mL浓硫酸、0.24g碳纳米管和200mL纯水混合,砂磨2h后进行喷雾干燥,喷雾进口温度为150 $^{\circ}\text{C}$ ,蠕动泵速率25rpm,得到钒掺杂硫酸铁钠前驱体;

[0089] 步骤4、最后将钒掺杂硫酸铁钠前驱体置于氮气气氛中进行焙烧, 煅烧条件为350℃8h, 得到钒掺杂碳包覆硫酸铁钠。

[0090] 按0.9:0.05:0.05的比例分别称取焙烧料、导电碳黑和粘结剂, 置于研钵中混合均匀, 分两次共加入1200 $\mu$ l NMP, 充分研磨。将研磨好的浆料置于铝箔上, 使用15 $\mu$ m的刮刀进行涂布, 最后将涂覆好的浆料放入80℃的真空烘箱烘干8-16h。将烘干的极片切成直径为12mm的圆片, 再使用压片机以10MPa将其压实, 最后进行称量, 记录称量后的重量, 并计算出活性物质质量。将钠电正极材料置于手套箱中组装成2025纽扣电池, 之后使用蓝电测试系统进行倍率和循环性能测试, 测试电压设置为2.0-4.3V。

[0091] 实施例4

[0092] 本实施例公开了一种钒掺杂碳包覆硫酸铁钠, 其制备方法如下:

[0093] 步骤1、称取32.20g三氧化二铁、0.046g五氧化二钒、16.16g氢氧化钠、18.1g葡萄糖和200mL纯水, 加入到反应器中, 在80℃水浴搅拌4h, 烘干得到 $\text{Na}_2\text{Fe}_{1.9925}\text{V}_{0.005}\text{O}_3$ 前驱体;

[0094] 步骤2、将烘干后前驱体置于氮气气氛中焙烧, 焙烧温度为800℃, 焙烧时间为6h, 得到黑色粉末(碳包覆的 $\text{Na}_2\text{Fe}_{1.9925}\text{V}_{0.005}\text{O}_3$ );

[0095] 步骤3、称取42.13g黑色粉末、84.1mL浓硫酸、0.96g super P和200mL纯水混合, 砂磨2h后进行喷雾干燥, 喷雾进口温度为150℃, 蠕动泵速率25rpm, 得到钒掺杂硫酸铁钠前驱体;

[0096] 步骤4、最后将钒掺杂硫酸铁钠前驱体置于氮气气氛中进行焙烧, 煅烧条件为350℃8h, 得到钒掺杂碳包覆硫酸铁钠。

[0097] 对最终产物进行XRD表征, 结果显示为结晶性良好的纯相钒掺杂硫酸铁钠。样品呈现为粒径约为1-5 $\mu$ m的球形颗粒。通过振实密度仪测试, 结果显示钒掺杂碳包覆硫酸铁钠的松装密度为0.96g  $\text{cm}^{-3}$ , 振实密度为1.24g $\text{cm}^{-3}$ 。

[0098] 通过四探针电阻仪对粉末进行测试, 结果显示钒掺杂碳包覆硫酸铁钠的电导率为 $1.97 \times 10^{-2} \text{S cm}^{-1}$ 。按0.9:0.05:0.05的比例分别称取焙烧料、导电碳黑和粘结剂, 置于研钵中混合均匀, 分两次共加入1200 $\mu$ l NMP, 充分研磨。将研磨好的浆料置于铝箔上, 使用15 $\mu$ m的刮刀进行涂布, 最后将涂覆好的浆料放入80℃的真空烘箱烘干8-16h。将烘干的极片切成直径为12mm的圆片, 再使用压片机以10MPa将其压实, 最后进行称量, 记录称量后的重量, 并计算出活性物质质量。将钠电正极材料置于手套箱中组装成2025纽扣电池, 之后使用蓝电测试系统进行倍率和循环性能测试, 测试电压设置为2.0-4.3V。

[0099] 实施例4中所得样品首圈放电比容量为109.2mAh  $\text{g}^{-1}$ , 10C下可发挥出0.1C时68.3%的容量, 1C循环200圈后容量保持率为84.8%, 具有良好的综合电化学性能。

[0100] 对比例1

[0101] 本对比例公开了一种碳包覆硫酸铁钠, 其制备方法如下:

[0102] 步骤1、称取32.24g三氧化二铁、16.16g氢氧化钠、18.2g葡萄糖和200mL纯水, 加入到反应器中, 在80℃水浴搅拌4h, 烘干得到 $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_3$ 前驱体;

[0103] 步骤2、将烘干后前驱体置于氮气气氛中焙烧, 焙烧温度为800℃, 焙烧时间为6h, 得到黑色粉末(碳包覆的 $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_3$ );

[0104] 步骤3、称取41.97g黑色粉末、16.3mL浓硫酸、0.96g super P和200mL纯水混合, 砂磨2h后进行喷雾干燥, 喷雾进口温度为150℃, 蠕动泵速率25rpm, 得到硫酸铁钠前驱体;

[0105] 步骤4、最后将硫酸铁钠前驱体置于氮气气氛中进行焙烧,煅烧条件为350℃8h,得到碳包覆硫酸铁钠。

[0106] 对最终产物进行xrd表征,结果如图6所示,可见成功得到了结晶性较好的纯相硫酸铁钠。样品微观形貌如图7所示,呈现为粒径约为1-5 $\mu\text{m}$ 的球形颗粒。通过振实密度仪测试,结果显示碳包覆硫酸铁钠的松装密度为0.86g  $\text{cm}^{-3}$ ,振实密度为1.12g  $\text{cm}^{-3}$ 。

[0107] 通过四探针电阻仪对粉末进行测试,结果显示钒掺杂碳包覆硫酸铁钠的电导率为 $4.38 \times 10^{-3} \text{S cm}^{-1}$ 。按0.9:0.05:0.05的比例分别称取焙烧料、导电碳黑和粘结剂,置于研钵中混合均匀,分两次共加入1200 $\mu\text{l}$  NMP,充分研磨。将研磨好的浆料置于铝箔上,使用15 $\mu\text{m}$ 的刮刀进行涂布,最后将涂覆好的浆料放入80℃的真空烘箱烘干8-16h。将烘干的极片切成直径为12mm的圆片,再使用压片机以10MPa将其压实,最后进行称量,记录称量后的重量,并计算出活性物质质量。将钠电正极材料置于手套箱中组装成2025纽扣电池,之后使用蓝电测试系统进行倍率和循环性能测试,测试电压设置为2.0-4.3V。实施例1中所得样品的首圈充放电曲线、倍率性能和循环性能分别如图8至图10所示,样品首圈放电比容量为98.6 $\text{mAh g}^{-1}$ ,10C下可发挥出0.1C时43.1%的容量,1C循环200圈后容量保持率为78.9%。

[0108] 对比例2

[0109] 本对比例公开了一种钒掺杂碳包覆硫酸铁钠,其制备方法如下:

[0110] 步骤1、称取31.05g三氧化二铁、0.46g五氧化二钒、16.16g氢氧化钠、18.1g葡萄糖和200mL纯水,加入到反应器中,在80℃水浴搅拌4h,烘干得到 $\text{Na}_2\text{Fe}_{1.925}\text{V}_{0.05}\text{O}_3$ 前驱体;

[0111] 步骤2、将烘干后前驱体置于氮气气氛中焙烧,焙烧温度为800℃,焙烧时间为6h,得到黑色粉末(碳包覆的 $\text{Na}_2\text{Fe}_{1.925}\text{V}_{0.05}\text{O}_3$ );

[0112] 步骤3、称取41.43g黑色粉末、84.1mL浓硫酸、0.96g super P和200mL纯水混合,砂磨2h后进行喷雾干燥,喷雾进口温度为150℃,蠕动泵速率25rpm,得到钒掺杂硫酸铁钠前驱体;

[0113] 步骤4、最后将钒掺杂硫酸铁钠前驱体置于氮气气氛中进行焙烧,煅烧条件为350℃8h,得到钒掺杂碳包覆硫酸铁钠。

[0114] 对最终产物进行XRD表征,结果显示样品中存在微量的 $\text{NaVO}_2$ 杂相。样品呈现为粒径约为1-5 $\mu\text{m}$ 的球形颗粒。通过振实密度仪测试,结果显示钒掺杂碳包覆硫酸铁钠的松装密度为0.95g  $\text{cm}^{-3}$ ,振实密度为1.22g  $\text{cm}^{-3}$ 。

[0115] 通过四探针电阻仪对粉末进行测试,结果显示钒掺杂碳包覆硫酸铁钠的电导率为 $1.32 \times 10^{-2} \text{S cm}^{-1}$ 。按0.9:0.05:0.05的比例分别称取焙烧料、导电碳黑和粘结剂,置于研钵中混合均匀,分两次共加入1200 $\mu\text{l}$  NMP,充分研磨。将研磨好的浆料置于铝箔上,使用15 $\mu\text{m}$ 的刮刀进行涂布,最后将涂覆好的浆料放入80℃的真空烘箱烘干8-16h。将烘干的极片切成直径为12mm的圆片,再使用压片机以10MPa将其压实,最后进行称量,记录称量后的重量,并计算出活性物质质量。将钠电正极材料置于手套箱中组装成2025纽扣电池,之后使用蓝电测试系统进行倍率和循环性能测试,测试电压设置为2.0-4.3V。

[0116] 实施例4中所得样品首圈放电比容量为104.7 $\text{mAh g}^{-1}$ ,10C下可发挥出0.1C时57.1%的容量,1C循环200圈后容量保持率为63.3%。

[0117] 分别对实施例1和实施例4中钒掺杂碳包覆硫酸铁钠和对比例1中硫酸铁钠的表征和测试结果进行对比,可知在一定区间内进行微量钒掺杂并未影响材料成相和形貌,还可

提升电导率和密度改善材料的综合电化学性能及加工性能。此外,还将样品在空气中暴露7天,比较二价铁氧化程度,结果如表1所示,可见钒掺杂样品在搁置期间铁氧化过程明显减缓,说明钒掺杂不仅可提升材料综合性能,还能有效抑制过渡金属氧化,本发明所述的钒掺杂碳包覆硫酸铁钠制备方法在钠离子电池领域具有良好的应用前景和大规模推广潜力。

[0118] 表1二价铁氧化程度

样品	实施例1	实施例4	对比例1	对比例2
Fe <sup>2+</sup> /Fe(%)	97.6	96.8	91.2	88.4

[0120] 分别对实施例1和对比例2中硫酸铁钠的表征和测试结果进行对比,可知过量的钒掺杂会导致样品中出现杂质,恶化了材料的空气稳定性,且会降低材料的电导率和密度,进而影响最终的电化学性能发挥。

[0121] 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。

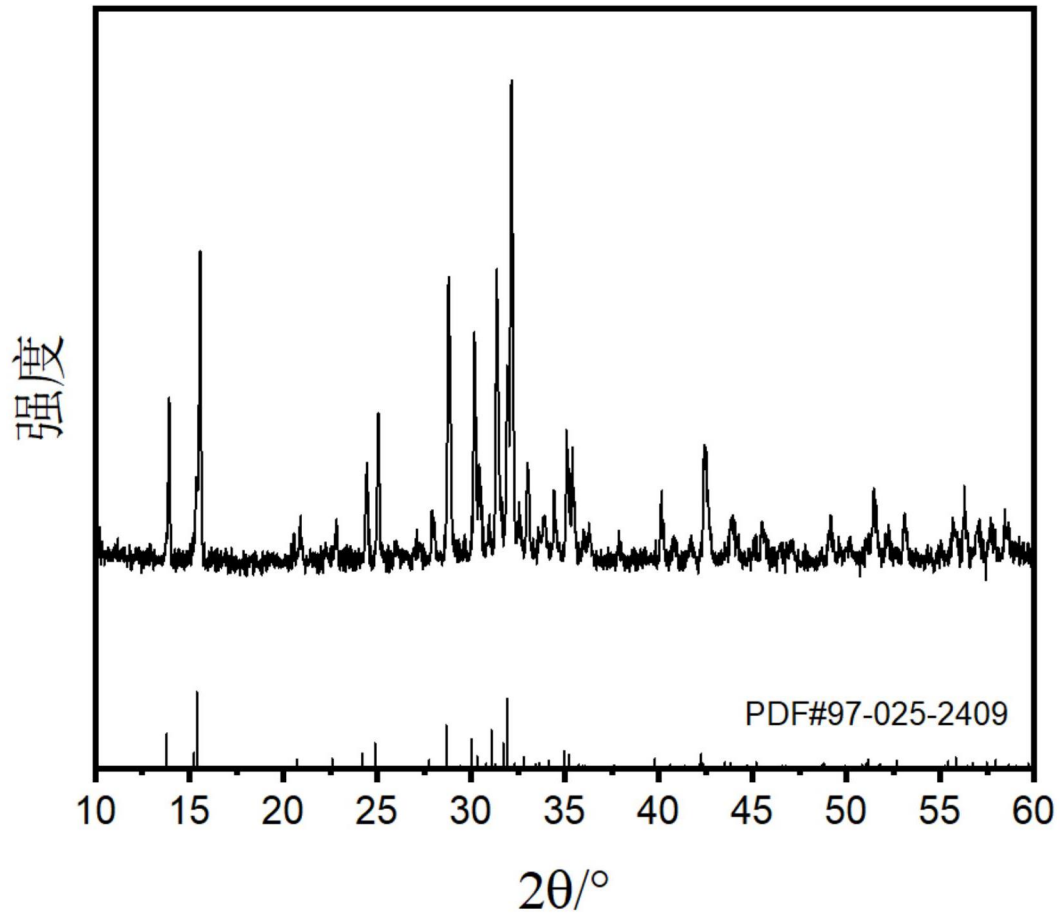


图1

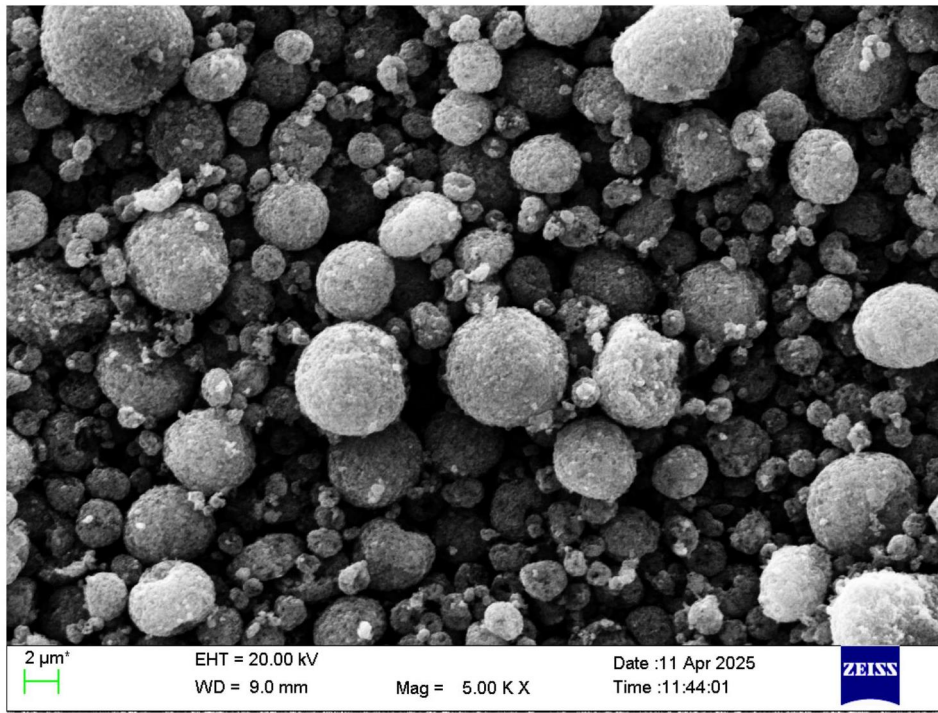


图2

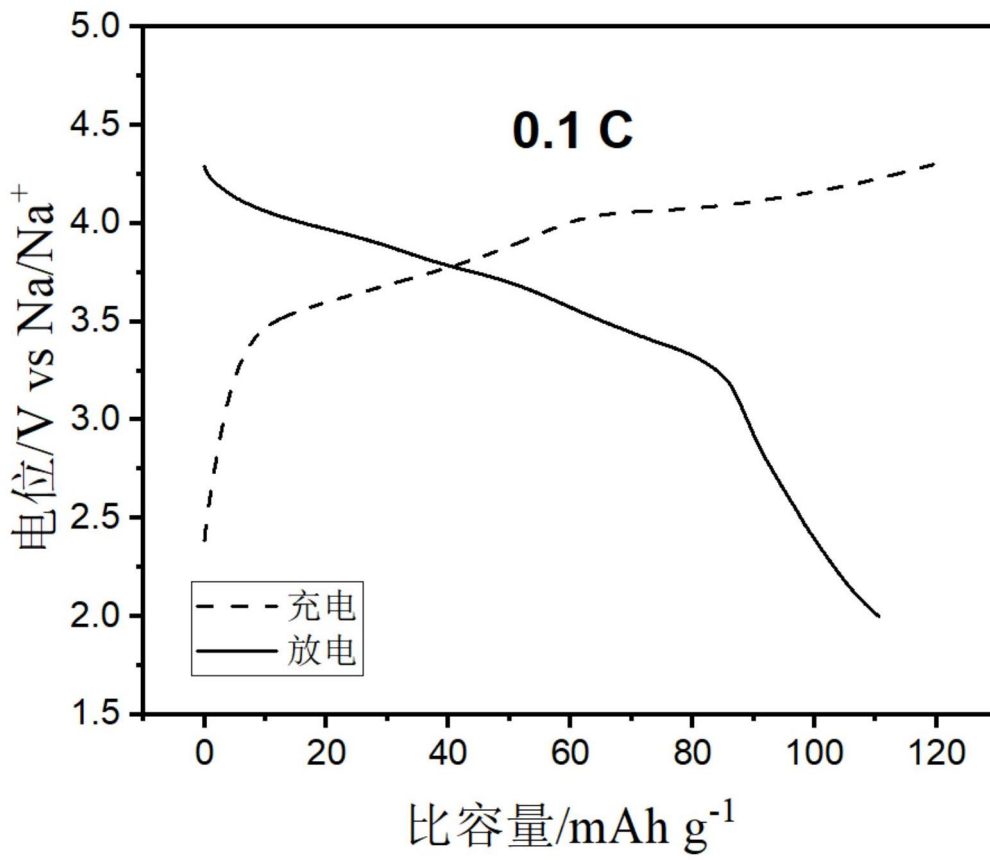


图3

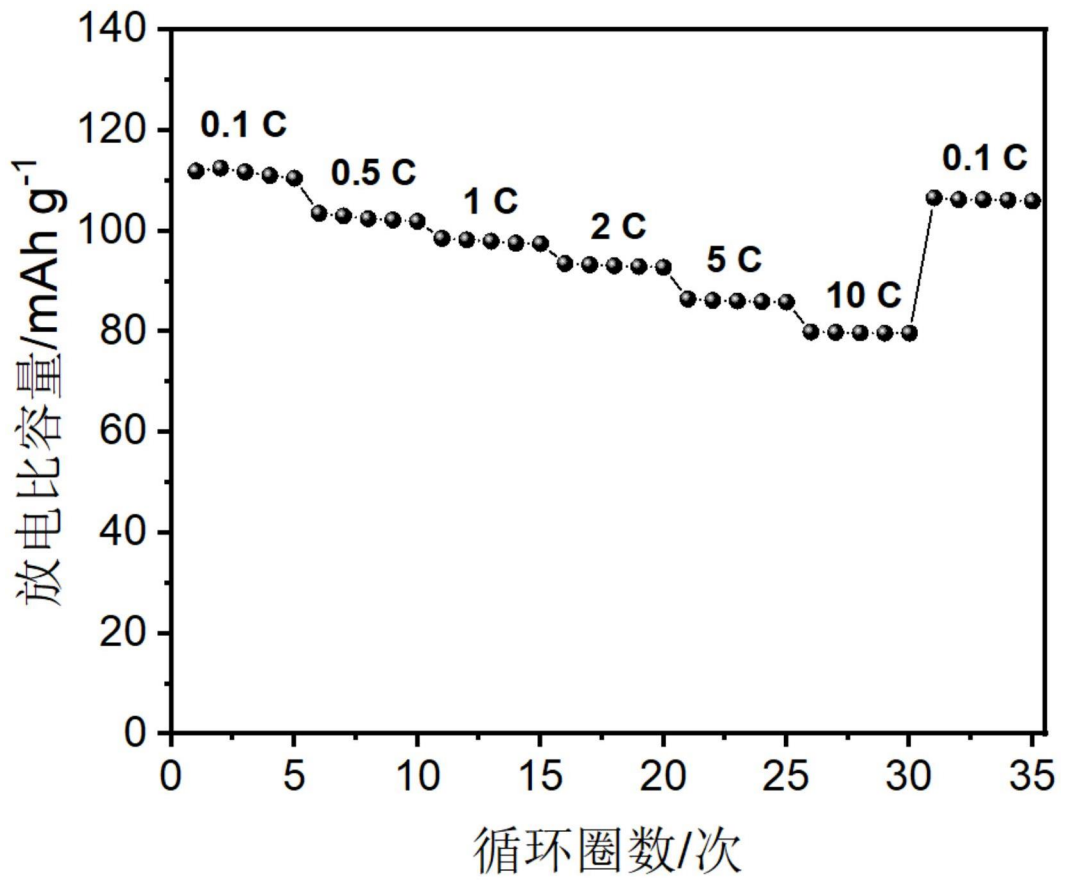


图4

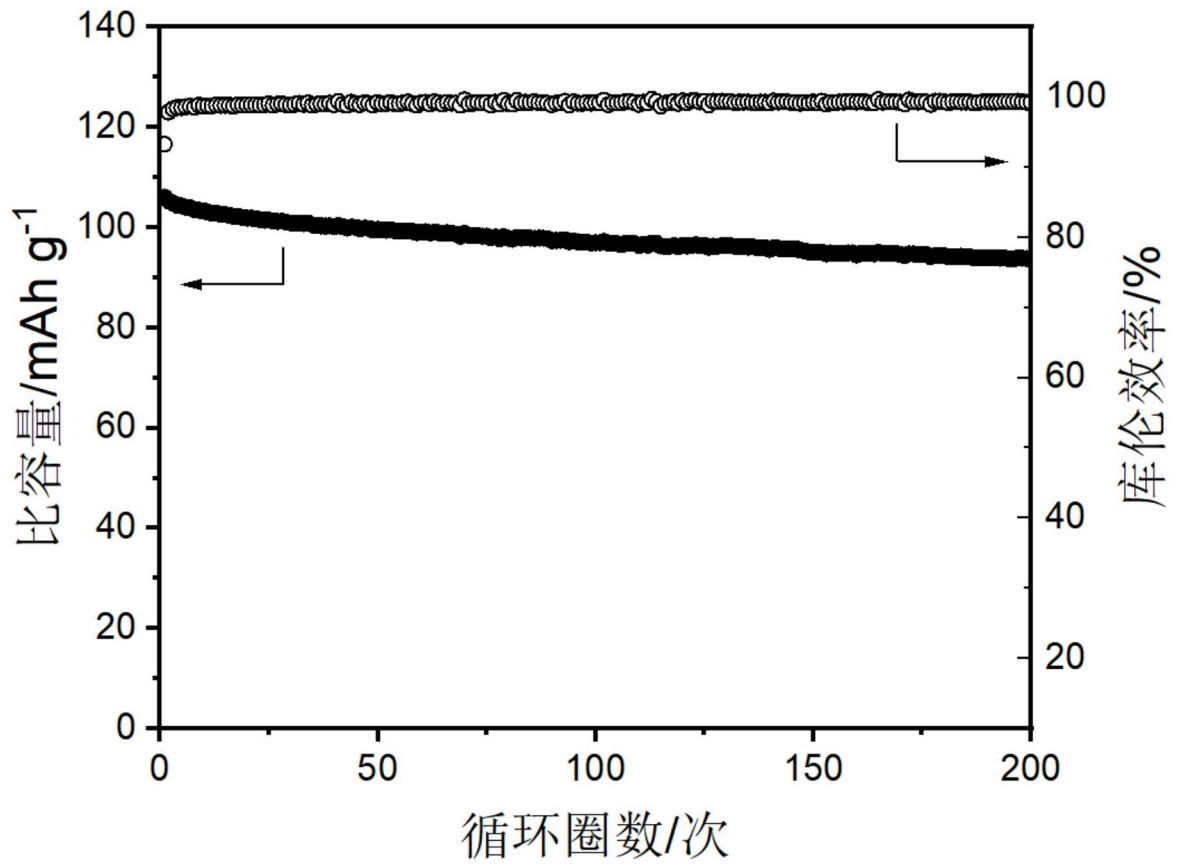


图5

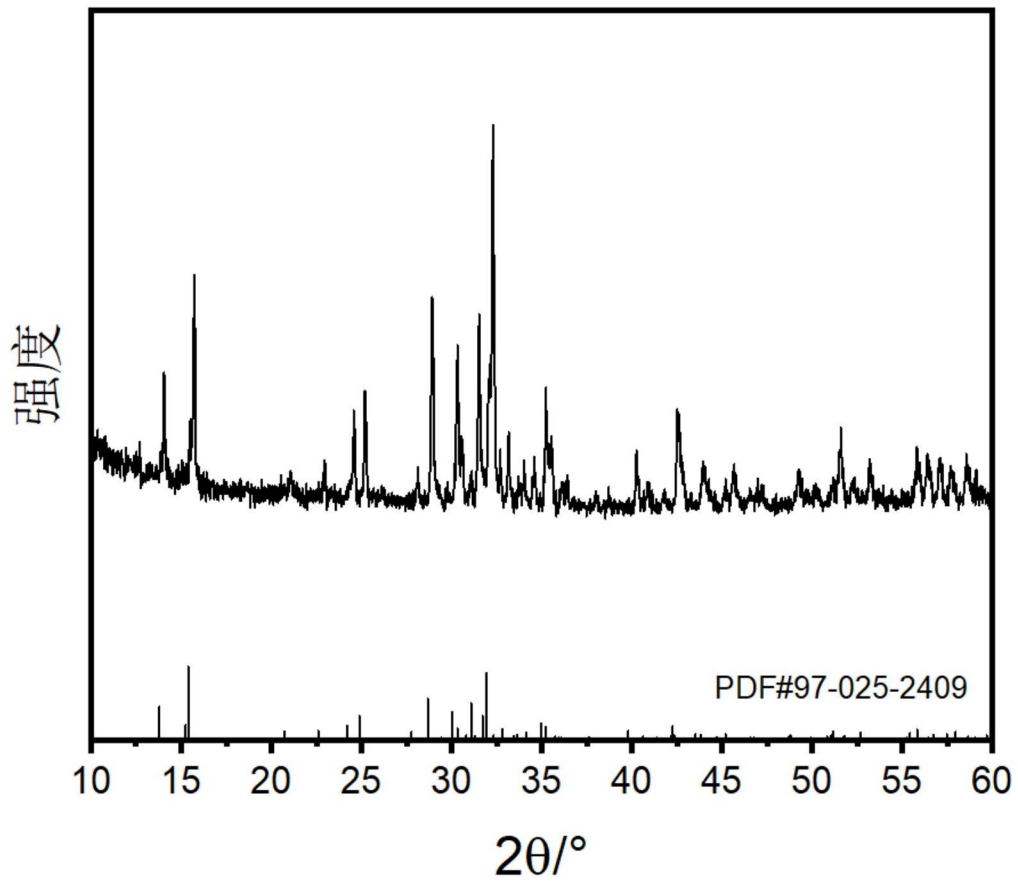


图6

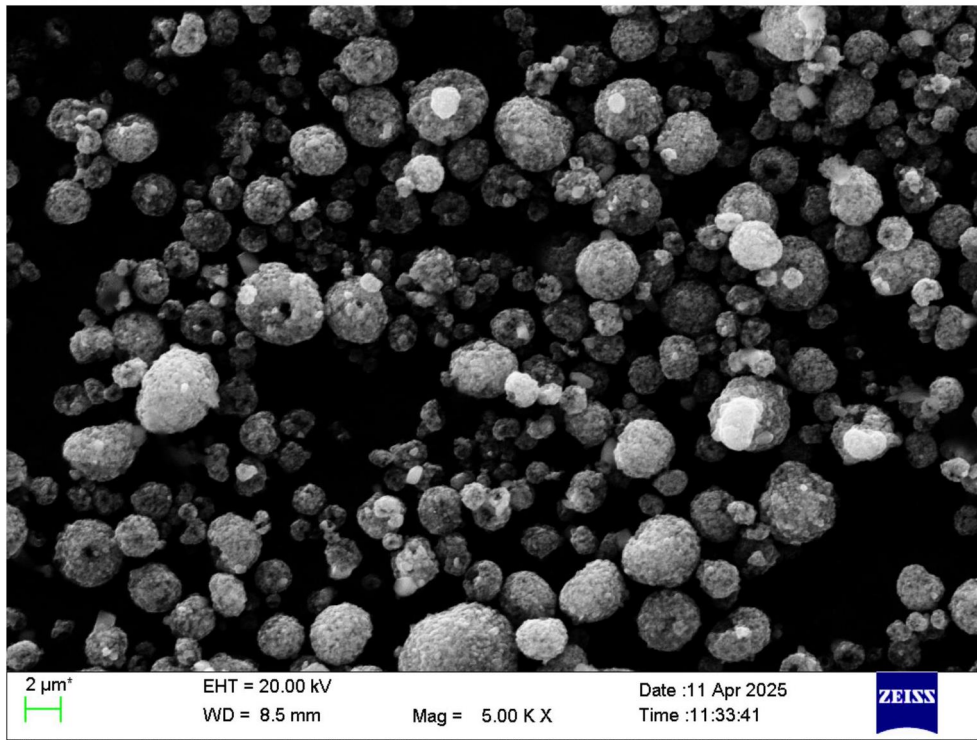


图7

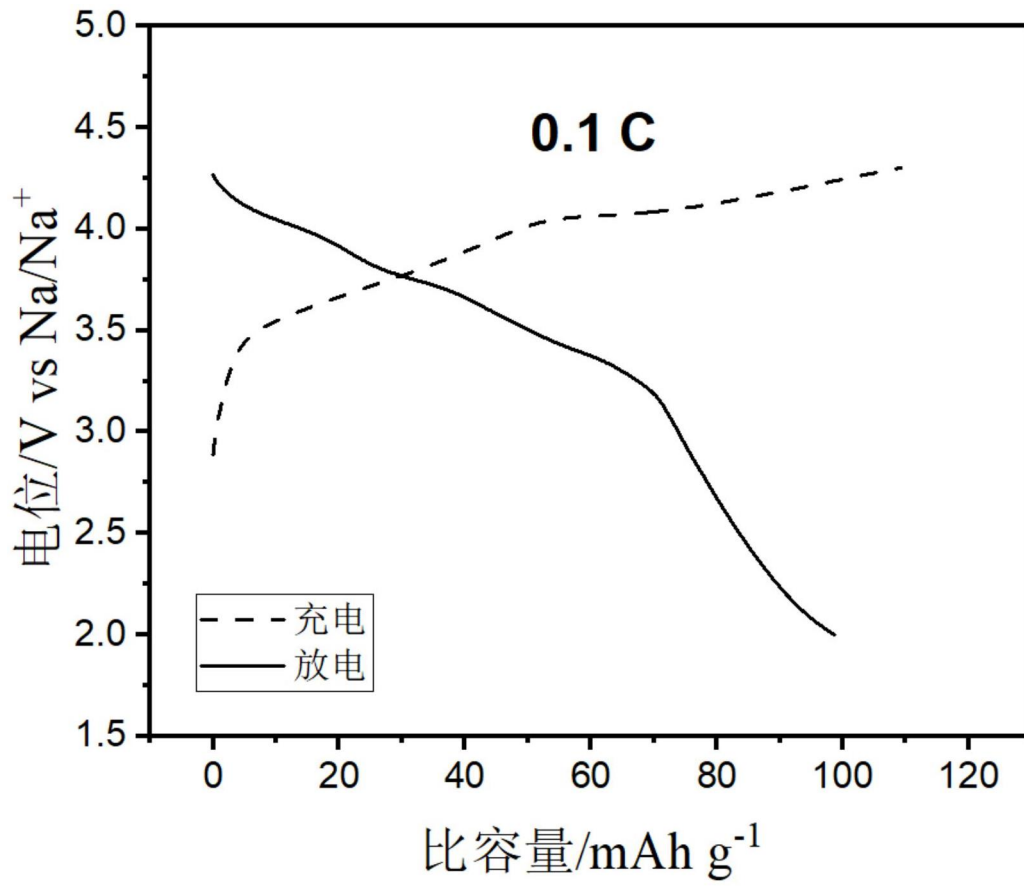


图8

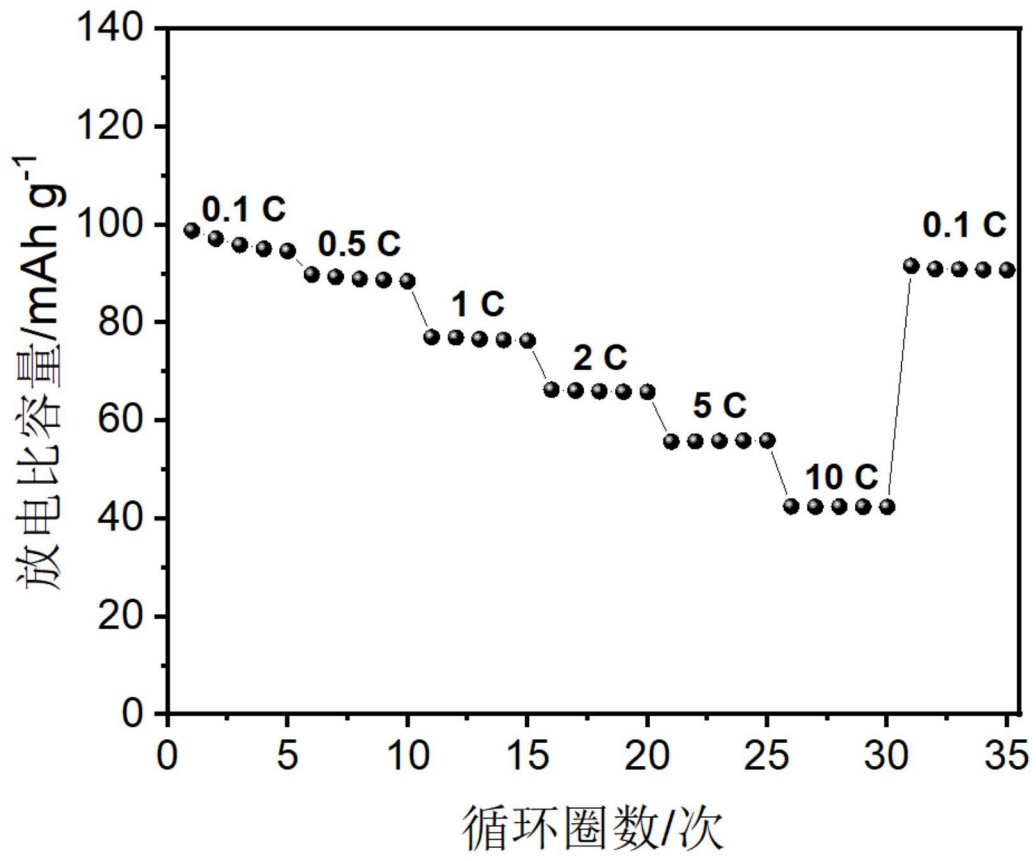


图9

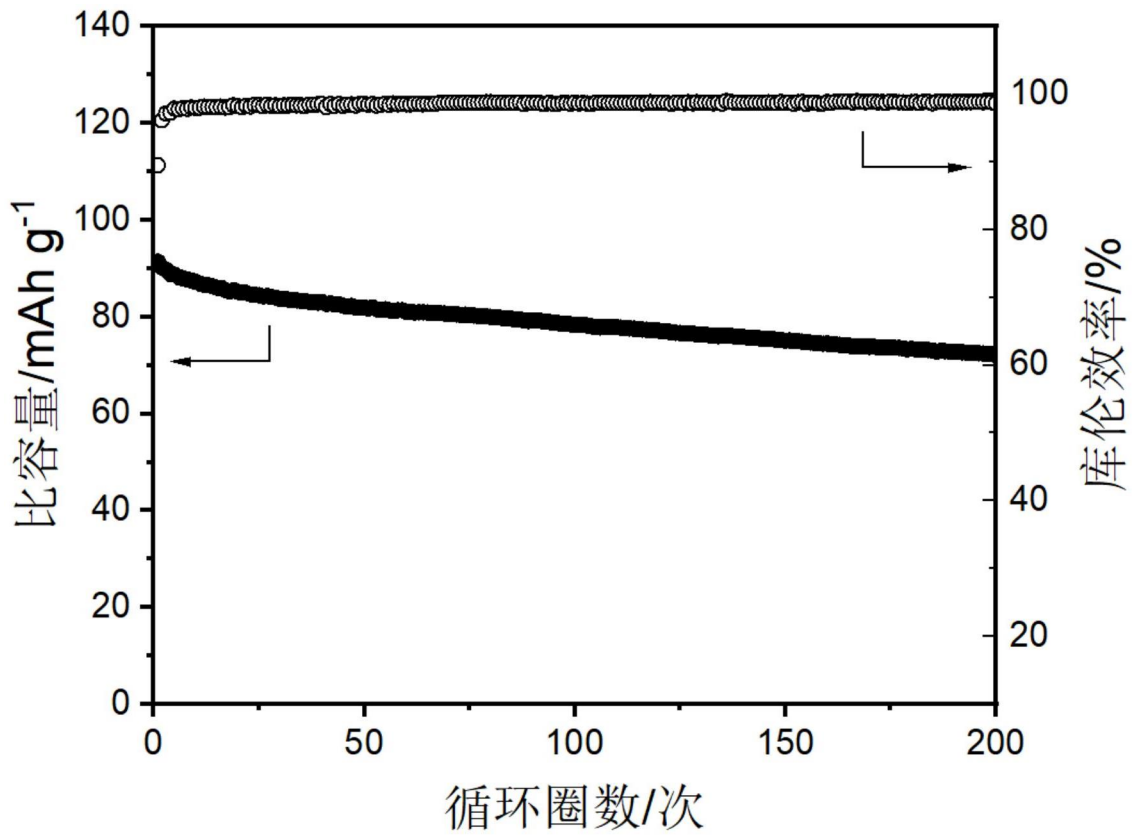


图10