



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 121470459 A

(43) 申请公布日 2026. 02. 06

(21) 申请号 202511690756.8 *H01M 4/36* (2006.01)
(22) 申请日 2025.11.18 *H01M 4/58* (2010.01)
(71) 申请人 中国科学院大连化学物理研究所 *H01M 4/62* (2006.01)
地址 116023 辽宁省大连市沙河口区中山 *H01M 10/054* (2010.01)
路457号
申请人 大连融科储能集团股份有限公司
(72) 发明人 徐蕊 郑琼 李先锋 滕昊
李东歌
(74) 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限
公司 21002
专利代理师 马驰
(51) Int. Cl.
C01B 25/45 (2006.01)
C01B 25/455 (2006.01)
C01B 32/05 (2017.01)

权利要求书1页 说明书12页

(54) 发明名称

氟磷酸钒钠与制备及钠离子电池用正极和
或负极

(57) 摘要

本发明公开一种单斜型氟磷酸钒钠的制备方法,包括:以碳包覆的磷酸钒钠为晶核,再进一步与氟化钒原料混合,经非水溶剂热反应,得含有所述的单斜型氟磷酸钒钠材料的反应产物;以碳包覆的三氟磷酸钒钠为晶核,再进一步与磷酸钒原料混合,经非水溶剂热反应,得含有所述的单斜型氟磷酸钒钠材料的反应产物。本发明合成方法简便,有效地解决了传统单斜型氟磷酸钒钠通过固相反应高温煅烧过程中氟元素的损失而造成杂质相的生成问题;同时反应机制简单且条件可控,制得的单斜型氟磷酸钒钠材料一致性好、纯度高。

1. 单斜型氟磷酸钒钠的制备方法,其特征在于,所述方法包括:

步骤(1),获得碳包覆的磷酸钒钠(记作磷酸钒钠@C)或者碳包覆的三氟磷酸钒钠(记作三氟磷酸钒钠@C),所述包覆碳的质量含量为0.5wt%~15wt%,优选为6wt%~12wt%;

步骤(2),将含有磷酸钒钠@C、三氟化钒 $\text{VF}_3(\text{s})$ 的原料混合,经溶剂热反应获得单斜型氟磷酸钒钠;所述三氟化钒 $\text{VF}_3(\text{s})$ 与磷酸钒钠的计量比为1.0~1.3:1.0,优选为1.15~1.2:1;

或者将含有三氟磷酸钒钠@C、磷酸钒 VPO_4 的原料混合,经溶剂热反应获得单斜型氟磷酸钒钠;所述磷酸钒 VPO_4 与三氟磷酸钒钠的计量比为1.0~1.3:1.0,优选为1.15~1.2:1;

所述的计量比以摩尔质量计;

所述溶剂热反应原料I中还包括溶剂;所述溶剂为乙醇、二甲基甲酰胺DMF或者是二甲基亚砜DMSO中的一种或二种以上;优选地,所述原料I中固体(磷酸钒钠@C和三氟化钒 $\text{VF}_3(\text{s})$ 、或三氟磷酸钒钠@C和磷酸钒 VPO_4)质量分数为20%-50%,优选为25%~35%;所述溶剂热的温度 150°C ~ 250°C ;优选为 200°C ~ 220°C ;溶剂热反应的时间10h~50h,优选25h~35h。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,

所述原料I占据溶剂反应釜体积的 $1/4$ ~ $2/3$;所得到的固液混合物还需用乙醇洗涤3~5次、离心后得沉淀物;

所述沉淀物还需在真空烘箱中干燥,所述干燥温度为 100°C ~ 130°C ,所述干燥时间为10h~20h。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,

步骤(1)所述的获得碳包覆的磷酸钒钠或者碳包覆的三氟磷酸钒钠的方式为溶胶凝胶-高温煅烧、喷雾干燥-高温煅烧、固相混合-高温煅烧等方法中的一种或二种以上。

4. 一种权利要求1或2所述的制备方法制备获得的氟磷酸钒钠。

5. 一种权利要求4所述的氟磷酸钒钠的应用,其特征在于,作为正极活性材料和/或负极活性材料用于钠离子电池的正极和/或负极中。

6. 一种钠离子电池用正极或负极,其特征在于,

所述正极和/或负极中,含有权利要求1-3任一项制备方法获得的氟磷酸钒钠或含有权利要求4所述的氟磷酸钒钠;

优选地,所述正极材料和/或负极材料中,所述氟磷酸钒钠的含量为65~95wt%;

优选地,所述正极材料中还含有导电剂、粘结剂,所述氟磷酸钒钠导电剂、粘结剂的质量比为(65~95):(5~35):(5~35);

优选地,所述负极材料中还含有导电剂、粘结剂,所述氟磷酸钒钠导电剂、粘结剂的质量比为(65~95):(5~35):(5~35)。

氟磷酸钒钠与制备及钠离子电池用正极和或负极

技术领域

[0001] 本发明涉及钠离子电池领域,涉及钠离子电池电极材料,特别涉及氟磷酸钒钠的制备方法以及钠离子电池用正极材料和/或负极材料。

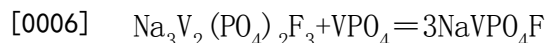
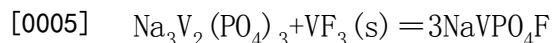
背景技术

[0002] 推进锂离子电池、钠离子电池等新型储能电池发展是加强国家能源储备、推进国家能源结构转型的关键举措,也是实现碳达峰、碳中和目标的关键技术之一,突破锂离子电池、钠离子电池现有技术壁垒,加快推进其在储能领域的应用已成为现阶段储能领域的重点研发方向。钠元素和锂元素位于元素周期表中同族,具有相似的化学性质。而与锂离子电池相比,钠离子电池在资源丰富度、原料成本、安全性能上更具优势;除此以外,锂离子电池在负极低电压条件下会形成铝锂合金,而钠离子电池却无此合金化效应,因此可以选择铝集流体来代替铜集流体,从而进一步降低钠离子电池成本并提升其能量密度;基于此,钠离子电池在未来的能源发展领域将更具资源和价格优势,深入研究并解决目前钠离子电池技术发展中的问题将尤为重要。

[0003] 目前已报导的钠离子电池正极材料主要包括3类:层状氧化物类、普鲁士蓝类和钒基聚阴离子型化合物类,其中聚阴离子型化合物如磷酸钒钠、氟磷酸钒钠、复合磷酸铁钠等因结构稳定、钠扩散快、安全性高等独具优势,其中氟磷酸钒(NaVPO_4F)因理论比容量(143mAh/g)较高成为高比能型钠离子电池首选,氟磷酸钒材料分为单斜型和四方型两种晶相,四方相氟磷酸钒(NaVPO_4F)主要由低温溶剂热法制备,单斜型氟磷酸钒(NaVPO_4F)主要通过高温煅烧的方式制备,较四方相相比,单斜型氟磷酸钒(NaVPO_4F)在稳定性和倍率性能上更具优势,然而单斜型氟磷酸钒(NaVPO_4F)在高温过程中氟元素易挥发损失导致材料纯度低下,电化学优势无法有效发挥。

发明内容

[0004] 为了解决上述高温过程中氟元素易挥发损失的问题,本发明提供了一种高性能单斜型氟磷酸钒钠(NaVPO_4F)材料的制备方法,首先通过溶胶凝胶、喷雾干燥、固相反应等方法获得碳包覆的磷酸钒钠($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$)材料或者碳包覆的三氟磷酸钒钠($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$)材料,然后以其为晶核进一步通过如下的化合反应在溶剂热过程中进一步使其转变为单斜型氟磷酸钒钠(NaVPO_4F)



[0007] 本发明公开一种单斜型氟磷酸钒钠的制备方法,包括:

[0008] 以碳包覆的磷酸钒钠为晶核,再进一步与氟化钒原料混合,经非水溶剂热反应,得含有所述的单斜型氟磷酸钒钠材料的反应产物;

[0009] 或,以碳包覆的三氟磷酸钒钠为晶核,再进一步与磷酸钒原料混合,经非水溶剂热反应,得含有所述的单斜型氟磷酸钒钠材料的反应产物。

- [0010] 具体技术方案:
- [0011] 单斜型氟磷酸钒钠的制备方法,所述方法包括:
- [0012] 步骤(1),获得碳包覆的磷酸钒钠(记作磷酸钒钠@C)或者碳包覆的三氟磷酸钒钠(记作三氟磷酸钒钠@C),所述包覆碳的质量含量为0.5wt%~15wt%,优选为6wt%~12wt%;
- [0013] 步骤(2),将含有磷酸钒钠@C、三氟化钒 $\text{VF}_3(\text{s})$ 的原料混合,经溶剂热反应获得单斜型氟磷酸钒钠;所述三氟化钒 $\text{VF}_3(\text{s})$ 与磷酸钒钠的计量比为1.0~1.3:1.0,优选为1.15~1.2:1;
- [0014] 或者将含有三氟磷酸钒钠@C、磷酸钒 VPO_4 的原料混合,经溶剂热反应获得单斜型氟磷酸钒钠;所述磷酸钒 VPO_4 与三氟磷酸钒钠的计量比为1.0~1.3:1.0,优选为1.15~1.2:1;
- [0015] 所述的计量比以摩尔质量计;
- [0016] 所述溶剂热反应原料I中还包括溶剂;所述溶剂为乙醇、二甲基甲酰胺DMF或者是二甲基亚砜DMSO中的一种或二种以上;优选地,所述原料I中固体(磷酸钒钠@C和三氟化钒 $\text{VF}_3(\text{s})$ 、或三氟磷酸钒钠@C和磷酸钒 VPO_4)质量分数为20%-50%,优选为25%~35%;所述溶剂热的温度 150°C ~ 250°C ;优选为 200°C ~ 220°C ;溶剂热反应的时间10h~50h,优选25h~35h。
- [0017] 所述原料I占据溶剂反应釜体积的 $1/4$ ~ $2/3$;所得到的固液混合物还需用乙醇洗涤3~5次、离心后得沉淀物;
- [0018] 所述沉淀物还需在真空烘箱中干燥,所述干燥温度为 100°C ~ 130°C ,所述干燥时间为10h~20h。
- [0019] 步骤(1)所述的获得碳包覆的磷酸钒钠或者碳包覆的三氟磷酸钒钠的方式为溶胶凝胶-高温煅烧、喷雾干燥-高温煅烧、固相混合-高温煅烧等方法中的一种或二种以上。
- [0020] 所述的制备方法制备获得的氟磷酸钒钠。
- [0021] 所述的氟磷酸钒钠的应用,作为正极活性材料和/或负极活性材料用于钠离子电池的正极和/或负极中。
- [0022] 一种钠离子电池用正极或负极,所述正极和/或负极中,含有制备方法获得的氟磷酸钒钠或含有所述的氟磷酸钒钠;
- [0023] 优选地,所述正极材料和/或负极材料中,所述氟磷酸钒钠的含量为65~95wt%;
- [0024] 优选地,所述正极材料中还含有导电剂、粘结剂,所述氟磷酸钒钠导电剂、粘结剂的质量比为(65~95):(5~35):(5~35);
- [0025] 优选地,所述负极材料中还含有导电剂、粘结剂,所述氟磷酸钒钠导电剂、粘结剂的质量比为(65~95):(5~35):(5~35)。
- [0026] 本发明合成方法简便,有效地解决了传统单斜型氟磷酸钒钠通过固相反应高温煅烧过程中氟元素的损失而造成杂质相的生成问题;同时反应机制简单且条件可控,制得的单斜型氟磷酸钒钠材料一致性好、纯度高;
- [0027] 综上所述材料具有较高的放电比容量和优异的倍率性能,因此这种高性能单斜型氟磷酸钒钠材料的制备方法在钠离子电池材料的制备中很有应用前景。
- [0028] 有益效果

[0029] 单斜型氟磷酸钒钠 (NaVPO_4F) 的合成过程中氟元素在高温 (650°C - 850°C) 下常以气态产物 (如: $\text{VF}_3(\text{g})$ 、 HF) 随反应气流被带出体系, 在化学计量比的驱动下产物出现杂质相磷酸钒钠 ($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$) 及钒氧化物 VO_x , 磷酸钒钠 ($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$) 理论比容量仅为 117mAh/g , 较单斜型氟磷酸钒钠 (NaVPO_4F) 理论比容量为 143mAh/g 相比较低, 无法实现高比能之义, 而本发明专利利用其逆反应过程, 在溶剂热的密闭条件下不会产生元素损失, 加压条件实现磷酸钒钠的氟化反应, 进而生成单斜型氟磷酸钒钠; 单斜型氟磷酸钒钠与磷酸钒钠空间群结构相近, 均属单斜晶系, 溶剂热反应过程中引入氟化钒氟化磷酸钒钠后向单斜型氟磷酸钒钠的转变较易发生, 碳包覆的磷酸钒钠通过高温煅烧制得到, 晶胞结构稳定, 因此溶剂热法转化而成的单斜型氟磷酸钒钠的晶体结构稳定性高; 同时上述溶剂热方法同样适用于碳包覆的三氟磷酸钒钠与磷酸钒反应生成单斜型氟磷酸钒钠的反应过程;

[0030] 氟化钒在溶剂热反应过程中跨越碳包覆层进一步与内部磷酸钒钠晶核反应, 磷酸钒钠已进行界面碳包覆, 直接原位生成碳包覆的单斜型氟磷酸钒钠 (NaVPO_4F), 溶剂热反应常需要进一步烧结 (600°C - 800°C) 构建碳包覆层, 本发明专利通过优选反应原料和条件可以避免这一过程中的元素损失且形成良好的碳包覆结构, 有助于氟磷酸钒钠 (NaVPO_4F) 碳导电性的提升, 在碳包覆的三氟磷酸钒钠与磷酸钒反应生成单斜型氟磷酸钒钠的同样存在上述作用; 同时为避免碳包覆的磷酸钒钠和三氟磷酸钒钠在溶剂中的溶解、离子析出等副反应, 优选为非水性有机溶剂;

[0031] 此外与传统的合成工艺相比, 在溶剂热高温高压的密闭环境中, 有效地避免了生成的单斜型氟磷酸钒钠进一步分解产生元素损失的问题, 此外反应物单一, 反应可控程度和均匀性好, 制备的单斜型氟磷酸钒钠 (NaVPO_4F) 的一致性高;

[0032] 综上所述多方面的综合作用使得材料具有较高的放电比容量和优异的倍率性能, 因此这种高性能单斜型氟磷酸钒钠 (NaVPO_4F) 钒钠材料的制备方法在钠离子电池材料的制备中很有应用前景。

具体实施方式

[0033] 碳包覆磷酸钒钠 ($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$) 材料的制备:

[0034] 碳包覆磷酸钒钠 ($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3@\text{C}$) 材料的制备:

[0035] 按照化学计量比将 13.64g 五氧化二钒、 53.58g 柠檬酸、 200mL 去离子水加入到烧杯中, 在水浴 80°C 环境下进行反应 0.5h , 当溶液颜色不再变化时, 加入 35.10g 二水合磷酸二氢钠, 将溶液旋转蒸发除去溶剂, 旋蒸温度为 75°C , 时间 2h , 将得到的混合物前驱体真空干燥后研磨成粉末, 真空干燥温度为 120°C , 时间 10h ; 将干燥后得到的固体研磨后, 固体粉末在惰性气氛保护下经 360°C 下预烧结 5h 、 700°C 高温烧结 8h , 冷却后得到 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3@\text{C}$, 经过 TG 测试所制备的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3@\text{C}$ 中碳的质量分数为 $7\text{wt}\%$;

[0036] 碳包覆三氟磷酸钒钠 ($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3@\text{C}$) 材料的制备:

[0037] 按照化学计量比将 13.64g 五氧化二钒、 53.58g 柠檬酸、 200mL 去离子水加入到烧杯中, 在水浴 80°C 环境下进行反应 0.5h , 当溶液颜色不再变化时, 加入 18.89g 氟化钠和 34.20g 磷酸二氢铵, 将溶液旋转蒸发除去溶剂, 旋蒸温度为 75°C , 时间 2h , 将得到的混合物前驱体真空干燥后研磨成粉末, 真空干燥温度为 120°C , 时间 10h ; 将干燥后得到的固体研磨后, 固体粉末在惰性气氛保护下经 360°C 下预烧结 5h 、 800°C 高温烧结 8h , 冷却后得到 $18.89\text{g}@\text{C}$, 经过

TG测试所制备的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ @C中碳的质量分数为7.5wt%；

[0038] 实施例1

[0039] 称取9.8065g上述制备获得的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ @C和2.5920g VF_3 研磨后转入100mL密封的水热反应釜中的聚四氟内胆中,再加入28.9298g乙醇,固液总体积为30mL,超声处理1h后,得混合均匀的反应物;把水热反应釜置于210℃鼓风干燥箱中反应30h,得固液混合物。

[0040] 将所得固液混合物离心后,除去上清液,得沉淀物;将沉淀物用乙醇清洗5次并离心,置于130℃的真空干燥箱中干燥12h,得到固体粉末,记作样品1#;

[0041] 对样品1#进行TG、XRD、XRF测试,XRD表明样品1#为单斜型氟磷酸钒钠,纯度为99.95%,还存在着0.05%的未转化的磷酸钒钠,TG测试表明样品1#的碳含量为5.5wt%,XRF测试表明样品1#中Na/V/P/F元素的质量比为0.984:0.983:0.984:0.981。

[0042] 实施例2

[0043] 条件和过程参数同实施例1,与其区别在于 VF_3 的添加量为2.16g,记作样品2#;

[0044] 对样品2#进行TG、XRD、XRF测试,XRD表明样品2#主要为单斜型氟磷酸钒钠,纯度为95.01%,还存在着4.99%的未转化的磷酸钒钠,TG测试表明样品2#的碳含量为6.2wt%,XRF测试表明样品2#中Na/V/P/F原子的化学计量比为0.993:0.975:0.995:0.935。

[0045] 实施例3

[0046] 条件和过程参数同实施例1,与其区别在于 VF_3 的添加量为2.808g,记作样品3#;

[0047] 对样品3#进行TG、XRD、XRF测试,XRD表明样品3#主要为单斜型氟磷酸钒钠,纯度为93.85%,还存在着4.55%的三氟磷酸钒钠,还存在着1.6%磷酸钒,TG测试表明样品3#的碳含量为5.0wt%,XRF测试表明样品3#中Na/V/P/F元素的化学计量比为0.982:0.980:0.981:0.980。

[0048] 实施例4

[0049] 条件和过程参数同实施例1,与其区别在于乙醇的添加量为49.5940g,固液总体积为50mL,聚四氟内胆体积为170mL,记作样品4#;

[0050] 对样品4#进行TG、XRD、XRF测试,XRD表明样品4#主要为单斜型氟磷酸钒钠,纯度为95.00%,还存在着4.0%的未转化的磷酸钒钠和1.0%的氟化钒 VF_3 ,TG测试表明样品4#的碳含量为6.0wt%,XRF测试表明样品4#中Na/V/P/F元素的化学计量比为0.982:0.984:0.983:0.984。

[0051] 实施例5

[0052] 条件和过程参数同实施例1,与其区别在于乙醇的添加量为12.3985g,固液总体积为15mL,聚四氟内胆体积为50mL,记作样品5#;

[0053] 对样品5#进行TG、XRD、XRF测试,XRD表明样品5#主要为单斜型氟磷酸钒钠,纯度为93.50%,还存在着5%的三氟磷酸钒钠,还存在着1.5%的磷酸钒,TG测试表明样品5#的碳含量为5.1wt%,XRF测试表明样品5#中Na/V/P/F元素的化学计量比为1.00:0.975:0.982:0.984。

[0054] 实施例6

[0055] 条件和过程参数同实施例1,与其区别在于反应釜置于150℃鼓风干燥箱中,记作样品6#;

[0056] 对样品6#进行TG、XRD、XRF测试,XRD表明样品6#主要为单斜型氟磷酸钒钠,纯度为

90.00%，还存在着8.0%的未转化的磷酸钒钠和2.0%的氟化钒 VF_3 ，TG测试表明样品6#的碳含量为6.5wt%，XRF测试表明样品6#中Na/V/P/F元素的化学计量比为0.982:0.984:0.983:0.987。

[0057] 实施例7

[0058] 条件和过程参数同实施例1，与其区别在于反应釜置于250℃鼓风干燥箱中，记作样品7#；

[0059] 对样品7#进行TG、XRD、XRF测试，XRD表明样品7#主要为单斜型氟磷酸钒钠，纯度为93.50%，还存在着5.5%的三氟磷酸钒钠和1.0%的磷酸钒钠，TG测试表明样品7#的碳含量为6.0wt%，XRF测试表明样品7#中Na/V/P/F元素的化学计量比为1.005:0.975:0.981:0.992。

[0060] 实施例8

[0061] 条件和过程参数同实施例1，与其区别在于反应釜置于210℃鼓风干燥箱中反应10h，记作样品8#；

[0062] 对样品8#进行TG、XRD、XRF测试，XRD表明样品8#主要为单斜型氟磷酸钒钠，纯度为90.20%，还存在着7.8%的磷酸钒钠和2.0%的未反应的氟化钒 VF_3 ，TG测试表明样品6#的碳含量为6.8wt%，XRF测试表明样品8#中Na/V/P/F元素的化学计量比为0.981:0.983:0.982:0.99。

[0063] 实施例9

[0064] 条件和过程参数同实施例1，与其区别在于反应釜置于210℃鼓风干燥箱中反应50h，记作样品9#；

[0065] 对样品9#进行TG、XRD、XRF测试，XRD表明样品9#主要为单斜型氟磷酸钒钠，纯度为92.50%，还存在着6%的三氟磷酸钒钠和1.5%的磷酸钒钠，TG测试表明样品9#的碳含量为5.9wt%，XRF测试表明样品9#中Na/V/P/F元素的化学计量比为1.008:0.975:0.981:0.987。

[0066] 实施例10

[0067] 条件和过程参数同实施例1，与其区别在于反应釜体积为140mL，记作样品10#；

[0068] 对样品10#进行TG、XRD、XRF测试，XRD表明样品10#主要为单斜型氟磷酸钒钠，纯度为93%，还存在着5.5%的磷酸钒钠和1.5%的氟化钒，TG测试表明样品10#的碳含量为5.7wt%，XRF测试表明样品10#中Na/V/P/F元素的化学计量比为0.982:0.983:0.982:0.992。

[0069] 实施例11

[0070] 条件和过程参数同实施例1，与其区别在于反应釜体积为60mL，记作样品11#；

[0071] 对样品11#进行TG、XRD、XRF测试，XRD表明样品11#主要为单斜型氟磷酸钒钠，纯度为93.50%，还存在着5.5%的三氟磷酸钒钠和1%的磷酸钒，TG测试表明样品11#的碳含量为4.5wt%，XRF测试表明样品11#中Na/V/P/F元素的化学计量比为0.992:0.977:0.976:0.991。

[0072] 实施例12

[0073] 条件和过程参数同实施例1，与其区别在于反应釜体积为60mL乙醇换为二甲基亚砜，记作样品12#；

[0074] 对样品12#进行TG、XRD、XRF测试，XRD表明样品2#主要为单斜型氟磷酸钒钠，纯度

为99.20%，还存在着0.8%的磷酸钒钠，TG测试表明样品12#的碳含量为5.3wt%，XRF测试表明样品12#中Na/V/P/F元素的化学计量比为0.983:0.982:0.986:0.974。

[0075] 实施例13

[0076] 条件和过程参数同实施例1，与其区别在于称取9.8065g上述制备获得的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ @C和2.5920g VF_3 换为8.36g $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}_3$ @C和3.3g的 VPO_4 ，记作样品13#；

[0077] 对样品13#进行TG、XRD、XRF测试，XRD表明样品13#主要为单斜型氟磷酸钒钠，纯度为99%，还存在着1%的三氟磷酸钒钠，TG测试表明样品13#的碳含量为5.2wt%，XRF测试表明样品13#中Na/V/P/F元素的化学计量比为0.986:0.983:0.983:0.984。

[0078] 对比例1

[0079] 按照 NaVPO_4F 化学计量比将11.70g偏钒酸铵、35.72g柠檬酸、水加入到烧杯中，在水浴80℃环境下进行反应0.5h，当溶液颜色不再变化时，加入4.20g氟化钠和11.50g磷酸二氢铵，将前驱体溶液旋转蒸发除去溶剂，旋蒸温度为75℃时间4h，将得到的混合物前驱体真空干燥后研磨成粉末，真空干燥温度为120℃时间8h；将干燥后得到的固体研磨后，固体粉末在惰性气氛保护下经360℃条件下预烧结5h、700℃高温烧结8h，冷却后得到碳包覆的粉末材料，记作样品A#；

[0080] 对样品A#进行TG、XRD、XRF测试，XRD表明样品A#为磷酸钒钠(35wt%)、三氟磷酸钒钠(10wt%)、单斜型氟磷酸钒钠(40wt%)和三氧化二钒(10wt%)、二氧化钒(5wt%)的混合物，TG测试表明样品A#的碳含量为7.3wt%，XRF测试表明样品A#中Na/V/P/F原子的化学计量比为0.95:1.12:0.908:0.523。

[0081] 对比例2

[0082] 条件和过程同对比例1，与其区别在于将4.20g氟化钠更换为16.80g六氟磷酸钠，记作样品B#；

[0083] 对样品B#进行TG、XRD、XRF测试，XRD表明样品B#主要为磷酸钒钠(10wt%)、三氟磷酸钒钠(80wt%)和三氧化二钒(7wt%)、二氧化钒(3wt%)的混合物，TG测试表明样品B#的碳含量为5.5wt%，XRF测试表明样品B#中Na/V/P/F原子的化学计量比为1.18:1.02:0.829:1.06。

[0084] 对比例3

[0085] 称取9.8065g $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ @C和1.728g VF_3 研磨后转入100mL密封的反应釜中的聚四氟内胆中，再加入28.9298g乙醇中，固液混合体积为30mL，超声处理1h后，得混合均匀的反应物；把反应釜置于210℃鼓风干燥箱中反应30h，得固液混合物。

[0086] 将所得固液混合物离心后，除去上清液，得沉淀物；将沉淀物用乙醇清洗5次并离心，置于130℃的真空干燥箱中干燥12h，得到固体粉末，记作样品C#；

[0087] 对样品C#进行TG、XRD、XRF测试，XRD表明样品C#为单斜型氟磷酸钒钠(82wt%)和磷酸钒钠(18wt%)的混合物，TG测试表明样品C#的碳含量为6.2wt%，XRF测试表明样品C#中Na/V/P/F元素的质量比为1.023:0.953:1.025:0.807。

[0088] 对比例4

[0089] 过程参数同对比例4，区别在于 VF_3 的添加量为3.24g，记作样品4#；

[0090] 对样品4#进行TG、XRD、XRF测试，XRD表明样品4#主要为单斜型氟磷酸钒钠，纯度为80%，存在着16%的三氟磷酸钒钠，还存在着4%的未反应的氟化钒 VF_3 ，TG测试表明样品

4#的碳含量为6.5wt%，XRF测试表明样品4#中Na/V/P/F元素的化学计量比为0.981:0.983:0.981:0.992。

[0091] 对比例5

[0092] 过程参数同对比例3,区别在于VF₃的添加量为2.5920g,同时乙醇的添加量为70.26g,固液总体积为73mL,反应釜内胆的体积为250mL,记作样品5#;

[0093] 对样品5#进行TG、XRD、XRF测试,XRD表明样品5#主要为单斜型氟磷酸钒钠,纯度为85%,存在着12%未转化的磷酸钒钠,还存在着3%的未反应的氟化钒VF₃,TG测试表明样品5#的碳含量为6.0wt%,XRF测试表明样品5#中Na/V/P/F元素的化学计量比为0.982:0.984:0.982:0.990。

[0094] 对比例6

[0095] 过程参数同对比例3,区别在于VF₃的添加量为2.5920g,同时乙醇的添加量为10.14g,固液总体积为12mL,反应釜内胆的体积为40mL,记作样品6#;

[0096] 对样品6#进行TG、XRD、XRF测试,XRD表明样品6#主要为单斜型氟磷酸钒钠,纯度为80%,还存在着12%的三氟磷酸钒钠,还存在着8%的未转化的磷酸钒钠,TG测试表明样品6#的碳含量为4.7wt%,XRF测试表明样品6#中Na/V/P/F元素的化学计量比为1.041:0.955:0.997:0.92。

[0097] 对比例7

[0098] 过程参数同对比例3,区别在于VF₃的添加量为2.5920g,且反应釜置于120℃鼓风干燥箱中,记作样品7#;

[0099] 对样品7#进行TG、XRD、XRF测试,XRD表明样品7#主要为单斜型氟磷酸钒钠,纯度为50%,还存在着40%的未转化的磷酸钒钠和10%的未反应的氟化钒VF₃,TG测试表明样品7#的碳含量为6.1wt%,XRF测试表明样品7#中Na/V/P/F元素的化学计量比为0.978:0.987:0.978:1.005。

[0100] 对比例8

[0101] 过程参数同对比例3,区别在于VF₃的添加量为2.5920g,且反应釜置于300℃鼓风干燥箱中,记作样品8#;

[0102] 对样品8#进行TG、XRD、XRF测试,XRD表明样品8#主要为单斜型氟磷酸钒钠,纯度为50%,还存在着30%的磷酸钒钠和20%的三氟磷酸钒钠,TG测试表明样品8#的碳含量为4.0wt%,XRF测试表明样品8#中Na/V/P/F元素的化学计量比为1.122:0.912:1.034:0.757。

[0103] 对比例9

[0104] 过程参数同对比例3,区别在于VF₃的添加量为2.5920g,且反应釜置于210℃鼓风干燥箱中5h,记作样品9#;

[0105] 对样品9#进行TG、XRD、XRF测试,XRD表明样品9#主要为单斜型氟磷酸钒钠,纯度为45%,还存在着45%的未转化的磷酸钒钠和10%的未反应的氟化钒VF₃,TG测试表明样品9#的碳含量为6.8wt%,XRF测试表明样品9#中Na/V/P/F元素的化学计量比为0.99:0.979:0.99:0.956。

[0106] 对比例10

[0107] 过程参数同对比例3,区别在于VF₃的添加量为2.5920g,且反应釜置于210℃鼓风干燥箱中75h,记作样品10#;

[0108] 对样品10#进行TG、XRD、XRF测试,XRD表明样品10#主要为单斜型氟磷酸钒钠,纯度为40%,还存在着25%的磷酸钒钠和35%的三氟磷酸钒钠,TG测试表明样品10#的碳含量为4.2wt%,XRF测试表明样品10#中Na/V/P/F元素的化学计量比为1.162:0.906:1.007:0.858。

[0109] 对比例11

[0110] 过程参数同对比例3,区别在于VF₃的添加量为2.5920g,且反应釜体积为150mL,记作样品11#;

[0111] 对样品11#进行TG、XRD、XRF测试,XRD表明样品11#主要为单斜型氟磷酸钒钠,纯度为45%,还存在着45%的磷酸钒钠和10%的氟化钒,TG测试表明样品11#的碳含量为4.8wt%,XRF测试表明样品11#中Na/V/P/F元素的化学计量比为0.99:0.973:0.99:0.952。

[0112] 对比例12

[0113] 过程参数同对比例3,区别在于VF₃的添加量为2.5920g,且反应釜体积为40mL,记作样品12#;

[0114] 对样品12#进行TG、XRD、XRF测试,XRD表明样品12#主要为单斜型氟磷酸钒钠,纯度为55%,还存在着30%的磷酸钒钠和15%的氟化钒,TG测试表明样品12#的碳含量为3.5wt%,XRF测试表明样品12#中Na/V/P/F元素的化学计量比为1.102:0.916:1.039:0.740。

[0115] 对比例13

[0116] 过程参数同对比例3,区别在于VF₃的添加量为2.5920g,同时乙醇换成去离子水,记作样品13#;

[0117] 对样品13#进行TG、XRD、XRF测试,XRD表明样品13#主要为单斜型氟磷酸钒钠,纯度为10%,还存在着35%的磷酸钒钠、25%的三氟磷酸钒钠和5%的磷酸钠和10%三氟化钒和15%的磷酸钒,TG测试表明样品13#的碳含量为3.8wt%,XRF测试表明样品13#中Na/V/P/F元素的化学计量比为1.022:0.943:0.970:0.944。

[0118] 对比例14

[0119] 称取7.49g三氧化二钒V₂O₃、2.10g氟化钠NaF、2.75g磷酸二氢铵和9.00g葡萄糖,研磨后转入170mL密封的水热反应釜中的聚四氟内胆中,再加入48.60g乙醇中,固液总体积为50mL,超声处理1h后,得混合均匀的反应物;把水热反应釜置于210℃鼓风干燥箱中反应30h,得固液混合物。

[0120] 将所得固液混合物离心后,除去上清液,得沉淀物;将沉淀物用乙醇清洗5次并离心,置于130℃的真空干燥箱中干燥12h,得到固体粉末,650℃高温烧结5h,记作样品14#。

[0121] 对样品14#进行TG、XRD、XRF测试,XRD表明样品14#主要为四方相氟磷酸钒钠,纯度为95%和5%未反应的三氧化二钒V₂O₃的混合物,TG测试表明样品14#的碳含量为5.7wt%,XRF测试表明样品14#中Na/V/P/F元素的质量比为0.93:1.05:0.93:0.93。

[0122] 实施测试例1

[0123] 将实施例1制备的样品1#作为钠离子电池正极活性物质材料,与导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏氟乙烯以8.35:0.82:0.83的质量比混合均匀,并加入溶剂N甲基吡咯烷酮混合均匀后形成膏状物涂敷在铝集流体上,干燥后裁成直径12.8mm的圆片,活性物质面密度为8~12mg/cm²(在此为9.63mg/cm²),以此作为电池正极。负极选用金属钠片,电解液选用

1MNaClO₄的EC与DEC混合液(EC/DEC的V/V=1:1),隔膜选用玻璃纤维膜,将组装电池进行充放电测试,充电截止电压为4.5V,放电截止电压为2.0V,测试0.2C/1.0C/5.0C的克容量,并记录在0.2C充放电条件下的ICE和放电中压,并将测试数据记录在表1中。

[0124] 实施测试例2-13

[0125] 按照实施测试例1的测试方法测试实施例2#-13#中获得的样品,并将0.2C/ICE/1.0C/5.0C条件下的测试数据记录在表1中。

[0126] 对比测试例1

[0127] 将对比例1制备的样品A#作为钠离子电池正极活性物质材料,与导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏氟乙烯以8.35:0.82:0.83的质量比混合均匀,并加入适量的溶剂N甲基吡咯烷酮混合均匀后形成膏状物涂敷在铝集流体上,干燥后裁成直径12.8mm的圆片,活性物质面密度为8~12mg/cm²(在此为9.51mg/cm²),以此作为电池正极。负极选用金属钠片,电解液选用1MNaClO₄/EC/DEC(EC/DEC的V/V=1:1),隔膜选用玻璃纤维膜,将组装电池进行充放电测试,充电截止电压为4.5V,放电截止电压为1.5V,测试0.2C/1.0C/5.0C的克容量,并记录在0.2C充放电条件下的ICE和放电中压,并将0.2C/ICE/1.0C/5.0C/中压的测试数据记录在表2中。

[0128] 对比测试例2-14

[0129] 按照对比测试例1的测试方法测试对比例2#-14#获得的样品,并将0.2C/ICE/1.0C条件下的测试数据记录在表2中。

[0130] 表1实施测试例中测试数据记录

[0131]

实施例	0.2C 克容量/mAh/g	ICE	放电中压/V	1.0C 克容量/mAh/g	5.0C 克容量/mAh/g
实施例 1	138	92%	3.38	125	115
实施例 2	130	88%	3.35	116	105
实施例 3	125	86%	3.41	110	100
实施例 4	128	89%	3.31	117	104
实施例 5	125	85%	3.42	112	98
实施例 6	121	87%	3.25	108	99
实施例 7	125	85%	3.41	115	103
实施例 8	120	88%	3.26	109	102
实施例 9	122	86%	3.41	107	103
实施例 10	123	87%	3.29	109	102
实施例 11	124	86%	3.40	108	102
实施例 12	137	91%	3.37	123	114
实施例 13	135	90%	3.38	124	110

[0132] 表2对比测试例中测试数据记录

	对比例	0.2C 克容量/mAh/g	ICE	放电中压/V	1.0C 克容量/mAh/g	5.0C 克容量/mAh/g
	对比例 1	110	83%	3.42	95	85
	对比例 2	115	80%	3.6	100	90
	对比例 3	113	80%	3.17	99	89
	对比例 4	116	81%	3.52	102	91
	对比例 5	111	82%	3.2	100	88
	对比例 6	109	84%	3.43	95	86
[0133]	对比例 7	100	72%	3.22	92	85
	对比例 8	95	77%	3.49	85	70
	对比例 9	96	78%	3.05	82	68
	对比例 10	92	76%	3.47	80	70
	对比例 11	93	75%	3.15	79	75
	对比例 12	100	78%	3.19	81	77
	对比例 13	90	72%	3.44	77	60
	对比例 14	127	89%	3.35	110	105

[0134] 结论

[0135] 本发明专利针对单斜型氟磷酸钒钠材料在高温煅烧过程中氟元素易损失的问题,通过溶剂热的方法通过以碳包覆的磷酸钒钠为晶核,再进一步与氟化钒原料混合,经溶剂热反应,制得的单斜型氟磷酸钒钠材料一致性好、纯度高,有效地解决了传统固相反应高温煅烧过程中氟元素的损失而造成杂质相的生成问题,同时上述方法同样适用于以碳包覆的三氟磷酸钒钠与磷酸钒的反应生成单斜型氟磷酸钒钠的过程,此外为避免溶剂热反应过程中碳包覆的磷酸钒钠和碳包覆的三氟磷酸钒钠的结构降解和离子析出,优选溶剂为非水系有机溶剂以避免上述副反应。因此,如实施例1、12-13,制备的材料具备具有较高的放电比容量和优异的倍率性能,0.2C下的克容量为135-138mAh/g,ICE为90%-92%,放电中压为3.37V-3.38V,1.0C下的克容量为123-125mAh/g,5.0C下的克容量为110-115mAh/g;

[0136] 通过实施例和对比例的数据可以看出,溶剂热的反应条件,如:温度、时间、反应液的固含量、反应釜中的装料量、反应原料的计量比均会对于单斜型氟磷酸钒钠产物作为电极材料的电化学性能产生影响;

[0137] 如实施例1-3中,当三氟化钒 $\text{VF}_3(\text{s})$ 与碳包覆的磷酸钒钠的计量比为1.0~1.3:1.0,优选为1.15~1.2:1,制备的材料电池性能较为优异,0.2C下的克容量为125~138mAh/g,ICE为86%~92%,放电中压为3.35V~3.41V,1.0C下的克容量为110~125mAh/g,5.0C下的克容量为100~115mAh/g;当三氟化钒 $\text{VF}_3(\text{s})$ 添加量较低时,碳包覆的磷酸钒钠转化不完全,当添加量过多时易出现三氟磷酸钒钠的杂质,如对比例3-4,0.2C下的克容量仅为113~116mAh/g,ICE仅为80%~81%,放电中压仅为3.17V-3.52V,1.0C下的克容量仅为99~102mAh/g,5.0C下的克容量仅为89~91mAh/g;

[0138] 如实施例1、4-5、10-11中,当三氟化钒 $\text{VF}_3(\text{s})$ 与碳包覆的磷酸钒钠以及乙醇形成的反应原料中,三氟化钒 $\text{VF}_3(\text{s})$ 与碳包覆的磷酸钒钠固体的质量分数以及反应原料在反应釜的填充体积对于溶剂热反应也产生影响,经实验优选发现当三氟化钒 $\text{VF}_3(\text{s})$ 与碳包覆的磷酸钒钠固体质量分数为20%-50%,优选为25%~35%、反应原料占据反应釜体积的1/3~2/3时溶剂热反应较充分,制备的材料电池性能较为优异,0.2C下的克容量为123~138mAh/g,ICE为85%~92%,放电中压为3.27V~3.42V,1.0C下的克容量为108~125mAh/g,5.0C下的克容量为102~115mAh/g;当固含量较低或反应原料在反应釜中的填充体积较低时,三氟化钒 $\text{VF}_3(\text{s})$ 和碳包覆的磷酸钒钠接触不充分导致反应不完全,当固含量较高或反应原料在反应釜中的填充体积较高时,三氟化钒 $\text{VF}_3(\text{s})$ 和碳包覆的磷酸钒钠存在分散不均匀的问题,容易出现局部浓度过高出现三氟磷酸钒钠的杂质等,如对比例5-6、11-12,0.2C下的克容量仅为93~111mAh/g,ICE仅为75%~84%,放电中压仅为3.15~3.43V,1.0C下的克容量仅为79~100mAh/g,5.0C下的克容量仅为75~88mAh/g;

[0139] 如实施例1、6-9中,当三氟化钒 $\text{VF}_3(\text{s})$ 与碳包覆的磷酸钒钠以及乙醇形成的反应原料中,溶剂热反应的温度和时间也尤为重要,经实验优选发现溶剂热的温度150℃~250℃;优选为200℃~220℃;溶剂热反应的时间10h~50h,优选25h~35h,制备的材料电池性能较为优异,0.2C下的克容量为120~138mAh/g,ICE为85%~92%,放电中压为3.25V~3.41V,1.0C下的克容量为107~125mAh/g,5.0C下的克容量为99~115mAh/g;当溶剂热反应温度较低或时间较短时,制备的材料中还含有未反应的三氟化钒 $\text{VF}_3(\text{s})$ 和碳包覆的磷酸钒钠,当溶剂热反应温度较高或时间较长时,容易生成三氟磷酸钒钠的杂质,如对比例7-10中,0.2C下的克容量仅为92~100mAh/g,ICE仅为72%~78%,放电中压仅为3.05~3.49V,1.0C下的克容量仅为80~92mAh/g,5.0C下的克容量仅为68~85mAh/g;

[0140] 同时,本发明专利中的方法同样适用于其它非水系有机溶剂热反应及碳包覆的三氟磷酸钒钠与磷酸钒的反应过程,如实施例13-14,而当溶剂热反应中选择去离子水作为溶剂时,伴随着磷酸钒钠材料的溶出产生磷酸钠等杂质(如对比例13),而直接通过钒源、钠源、磷源等原料直接进行溶剂热反应时,生成的四方相氟磷酸钒钠结构(如对比例14);

[0141] 此外,通过传统的固相煅烧的方式(对比例1)并不能得到纯相的单斜相氟磷酸钒钠材料,当使用过量的氟源(对比例2)时易生成三氟磷酸钒钠的杂质,而如果直接通过三氧化二钒等钒源(对比例3),得到的只能是四方相的氟磷酸钒钠材料。