



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 121790340 A

(43) 申请公布日 2026. 04. 03

(21) 申请号 202511903927.0

(22) 申请日 2025.12.17

(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 钟天奇
孙瑞 朱露存

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/136 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

C01B 25/45 (2006.01)

C01B 32/05 (2017.01)

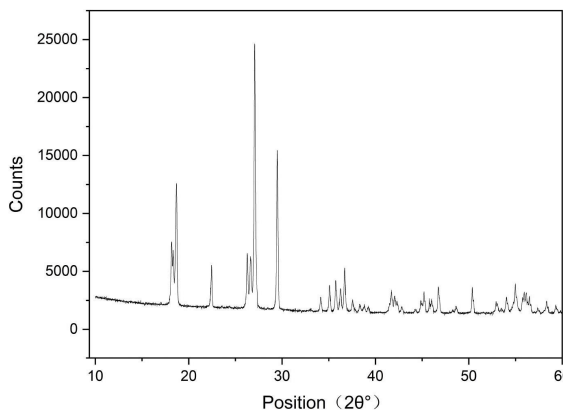
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种铌钛共掺杂氟磷酸钒锂正极材料、其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明提供一种铌钛共掺杂氟磷酸钒锂正极材料、其制备方法和应用,所述铌钛共掺杂氟磷酸钒锂正极材料的化学通式为: $\text{LiV}_{1-a-b}\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{PO}_4\text{F}/\text{C}$;其中,a为Nb元素的掺杂摩尔量, $0 < a \leq 0.05$;b为Ti元素的掺杂摩尔量, $0 < b \leq 0.05$;所述铌钛共掺杂氟磷酸钒锂正极材料中碳的含量为1.5~2.0wt%。本发明铌钛共掺杂氟磷酸钒锂正极材料采用铌(Nb)和钛(Ti)离子进行共掺杂,显著提高了材料的电子电导率、锂离子扩散速率和循环结构稳定性。本发明铌钛共掺杂氟磷酸钒锂正极材料在锂离子电池正极片领域具有良好的应用前景和大规模推广潜力。



1. 一种铌钛共掺杂氟磷酸钒锂正极材料,其特征在于,化学通式为: $\text{LiV}_{1-a-b}\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{PO}_4\text{F}/\text{C}$;其中,a为Nb元素的掺杂摩尔量, $0 < a \leq 0.05$;b为Ti元素的掺杂摩尔量, $0 < b \leq 0.05$;所述铌钛共掺杂氟磷酸钒锂正极材料中碳的含量为1.5~2.0wt%。

2. 根据权利要求1所述铌钛共掺杂氟磷酸钒锂正极材料,其特征在于,所述铌钛共掺杂氟磷酸钒锂正极材料表面包覆的无定形碳层厚度为3~15nm。

3. 根据权利要求1所述铌钛共掺杂氟磷酸钒锂正极材料,其特征在于,所述化学通式中a为0.01~0.03;

和/或,所述化学通式中b为0.01~0.03。

4. 根据权利要求1所述铌钛共掺杂氟磷酸钒锂正极材料,其特征在于,所述铌钛共掺杂氟磷酸钒锂正极材料粒度为2-10 μm ;

和/或,所述铌钛共掺杂氟磷酸钒锂正极材料的电子电导率为 $10^{-3} \sim 10^{-1}\text{S}/\text{cm}$ 。

5. 一种权利要求1-4任意一项所述铌钛共掺杂氟磷酸钒锂正极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1. 按化学通式 $\text{LiV}_{1-a-b}\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{PO}_4\text{F}/\text{C}$ 称取钒源、铌源、钛源、磷源、锂源和有机碳源,混合得到混合原料;

S2. 将混合原料与溶剂混合,并通过球磨法进行混合研磨,得到均匀的浆料;

S3. 将浆料进行喷雾干燥,得到前驱体粉末;

S4. 将前驱体粉末在惰性气氛和/或还原性气氛中焙烧,制备得到铌钛共掺杂氟磷酸钒锂正极材料。

6. 根据权利要求5所述铌钛共掺杂氟磷酸钒锂正极材料的制备方法,其特征在于,所述钒源为磷酸钒、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,所述铌源为五氧化二铌、草酸铌和铌的醇盐中的一种或多种;

和/或,所述钛源为二氧化钛、钛酸四丁酯和草酸氧钛中的一种或多种;

和/或,所述有机碳源为聚乙二醇、葡萄糖、柠檬酸和蔗糖中的一种或多种;

和/或,所述锂源为氟化锂、磷酸锂、碳酸锂、氢氧化锂、醋酸锂和柠檬酸锂中的一种或多种;

和/或,步骤S2所述溶剂为水、乙醇、乙二醇和丙酮中的一种或多种。

7. 根据权利要求5所述铌钛共掺杂氟磷酸钒锂正极材料的制备方法,其特征在于,步骤S4焙烧为两阶段式焙烧,包括以下步骤:

第一阶段:在300~450 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧1~3小时;

第二阶段:升温至650~750 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧2~4小时。

8. 根据权利要求5所述铌钛共掺杂氟磷酸钒锂正极材料的制备方法,其特征在于,步骤S4所述惰性气氛为氩气、氮气和氦气中的一种或多种;

和/或,步骤S4所述还原性气氛为氢氩混合气(H_2 :5%)。

9. 一种权利要求1-4任意一项所述铌钛共掺杂氟磷酸钒锂正极材料在锂离子电池正极领域的应用。

10. 一种锂离子电池正极片,其特征在于,包括权利要求1-4任意一项所述铌钛共掺杂氟磷酸钒锂正极材料。

一种铌钛共掺杂氟磷酸钒锂正极材料、其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及材料技术,尤其涉及一种铌钛共掺杂氟磷酸钒锂正极材料、其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 氟磷酸钒锂 (LiVPO_4F) 因其高工作电压、良好的热稳定性和理论比容量,被视为下一代高功率锂离子电池的有力候选正极材料之一。然而,其商业化应用主要受限于两方面因素:一是钒(V)元素在电解液中的溶解导致循环稳定性下降;二是本征电子电导率较低,导致倍率性能不佳。

[0003] 现有技术中,常采用碳包覆或单一元素掺杂(如Mg、Al、Zr等)进行改性。碳包覆主要改善表面电子电导,导致对体相离子电导和结构稳定性的提升有限。单一元素掺杂虽在一定程度上改善某方面性能,但往往难以实现综合性能的协同优化。例如,J.Kim等人采用Ti掺杂,产生额外的电子空穴,有效提高材料的本征电子电导率,从而显著改善倍率性能,但循环性能改善不明显;A.Kraytsberg等人采用Nb掺杂稳定了结构,有效抑制了循环过程中剧烈的晶格收缩和膨胀,减轻了机械应力,显著提高了循环稳定性,但它本身电化学是惰性的,不参与氧化还原反应,并且会阻碍锂离子扩散,从而导致初始容量有所牺牲。

[0004] 因此,开发一种能够同时解决电子电导、离子电导和结构稳定性问题的多重掺杂策略,对于推动氟磷酸钒锂材料的实际应用具有重大意义。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于,针对传统氟磷酸钒锂性能有待增强的问题,提出一种铌钛共掺杂氟磷酸钒锂正极材料,该材料采用铌(Nb)和钛(Ti)离子进行共掺杂,显著提高了材料的电子电导率、锂离子扩散速率和循环结构稳定性。本发明铌钛共掺杂氟磷酸钒锂正极材料在锂离子电池正极片领域具有良好的应用前景和大规模推广潜力。

[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:一种铌钛共掺杂氟磷酸钒锂正极材料,化学通式为: $\text{LiV}_{1-a-b}\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{PO}_4\text{F}/\text{C}$;

[0008] 其中,a为Nb元素的掺杂摩尔量, $0 < a \leq 0.05$;

[0009] b为Ti元素的掺杂摩尔量, $0 < b \leq 0.05$;

[0010] 所述铌钛共掺杂氟磷酸钒锂正极材料中碳的含量为1.5~2.0wt%。

[0011] 进一步地,所述铌钛共掺杂氟磷酸钒锂正极材料表面包覆的无定形碳层厚度为3~15nm。在所述铌钛共掺杂氟磷酸钒锂正极材料中,碳元素主要包覆在材料表层,其内部虽也存在少量碳,但碳层更易于在材料外部形成。这一现象主要归因于以下两方面原因:首先,碳以非晶态形式存在,与晶体材料之间的结合力较弱,在反应过程中碳源易被排斥至材

料表面;其次,在高温固相反应阶段,碳源发生热解碳化,位于表面的碳更易形成连续碳层,而内部碳源由于受限于材料包覆结构,扩散能力受限,反应活性较低,因而难以充分碳化。

[0012] 进一步地,所述化学通式中a为0.01~0.03。

[0013] 进一步地,所述化学通式中b为0.01~0.03。

[0014] 进一步地,所述铌钛共掺杂氟磷酸钒锂正极材料形貌粒径均匀,粒度为2-10 μm 。

[0015] 进一步地,所述铌钛共掺杂氟磷酸钒锂正极材料的电子电导率为 $10^{-3} \sim 10^{-1} \text{S/cm}$ 。

[0016] 本发明的另一个目的还公开了一种铌钛共掺杂氟磷酸钒锂正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0017] S1.按化学通式 $\text{LiV}_{1-a-b}\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{PO}_4\text{F/C}$ 称取钒源、铌源、钛源、磷源、锂源和有机碳源,混合得到混合原料;

[0018] S2.将混合原料与溶剂混合,并通过球磨法进行混合研磨,得到均匀的浆料;

[0019] S3.将浆料进行喷雾干燥,得到前驱体粉末;

[0020] S4.将前驱体粉末在惰性气氛和/或还原性气氛中焙烧,制备得到铌钛共掺杂氟磷酸钒锂正极材料:

[0021] 进一步地,所述钒源为磷酸钒、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。

[0022] 进一步地,所述铌源为五氧化二铌、草酸铌和铌的醇盐中的一种或多种。

[0023] 进一步地,所述钛源为二氧化钛、钛酸四丁酯和草酸氧钛中的一种或多种。

[0024] 进一步地,所述有机碳源为聚乙二醇、葡萄糖、柠檬酸和蔗糖中的一种或多种。

[0025] 进一步地,所述锂源为氟化锂、磷酸锂、碳酸锂、氢氧化锂、醋酸锂和柠檬酸锂中的一种或多种。

[0026] 进一步地,步骤S2所述溶剂为水、乙醇、乙二醇和丙酮中的一种或多种,所述混合原料与溶剂的质量比为1:2。

[0027] 进一步地,步骤S2所述研磨转速为450-550rpm,研磨时间为100-120min。

[0028] 进一步地,步骤S2所述喷雾干燥压力为0.4-0.6MPa,进料速率为25-35rpm,进口温度为 220°C - 240°C ,出口温度为 95°C - 100°C 。

[0029] 进一步地,步骤S4焙烧为两阶段焙烧,包括以下步骤:

[0030] 第一阶段:在 $300 \sim 450^\circ\text{C}$ 下焙烧1~3小时,使有机碳源初步热解并形成无定形碳框架;

[0031] 第二阶段:升温至 $650 \sim 750^\circ\text{C}$ 下焙烧2~4小时,完成结晶化过程,得到铌钛共掺杂氟磷酸钒锂正极材料。

[0032] 进一步地,步骤S4所述升温的速率为 $3-5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

[0033] 进一步地,步骤S4所述惰性气氛为氩气、氮气和氦气中的一种或多种。

[0034] 进一步地,步骤S4所述还原性气氛为氢氩混合气(H_2 :5%)。

[0035] 本发明的另一个目的还公开了一种铌钛共掺杂氟磷酸钒锂正极材料在锂离子电池正极领域的应用。

[0036] 本发明的另一个目的还公开了一种锂离子电池正极片,包括所述铌钛共掺杂氟磷酸钒锂正极材料。

[0037] 进一步地,所述锂离子电池正极片还包括所述铌钛共掺杂氟磷酸钒锂正极材料、

导电剂和粘结剂。

[0038] 本发明公开了一种铌钛共掺杂氟磷酸钒锂正极材料、其制备方法和应用,本发明通过 Nb^{5+} 和 Ti^{4+} 的协同效应,显著提高材料的电子电导率、锂离子扩散速率和循环结构稳定性,具体地,本发明与现有技术相比较具有以下优点:

[0039] 1) 协同掺杂效应: Ti^{4+} 的掺杂能有效拓宽锂离子迁移通道,提高锂离子扩散系数。同时, Nb^{5+} 离子半径与 V^{4+} 相近,其高价态掺杂可在晶体中引入更多自由电子,显著提升材料的本征电子电导率。铌和钛两者协同,解决了传统氟磷酸钒锂导电率低和倍率性能差的核心问题。

[0040] 2) 稳定晶体结构:强健的Nb-O和Ti-O键能有效稳定 $[\text{VPO}_4\text{F}]$ 框架,抑制循环过程中钒离子的溶解和晶格畸变,从而极大地提升了铌钛共掺杂氟磷酸钒锂正极材料的长循环寿命,经3C循环400圈后,容量保持率为96%。

[0041] 3) 工艺简单,性能优异:本发明采用球磨结合喷雾干燥法,元素能在离子级别均匀混合,确保掺杂效果良好。制备的铌钛共掺杂氟磷酸钒锂正极材料表现出高可逆容量(146mAh/g)、优异的高倍率性能(5C放电容量142.56mAh/g)和超长的循环稳定性(3C循环400圈容量保持率96%)。

[0042] 4) 本发明铌钛共掺杂氟磷酸钒锂正极材料制备方法简单、成本低廉、易于工业化生产。

[0043] 本发明铌钛共掺杂氟磷酸钒锂正极材料在锂离子电池正极片领域具有良好的应用前景和大规模推广潜力。

附图说明

[0044] 图1是实施例1铌钛共掺杂氟磷酸钒锂正极材料的X射线衍射(XRD)图谱。

[0045] 图2是实施例1铌钛共掺杂氟磷酸钒锂正极材料的扫描电子显微镜(SEM)图。

[0046] 图3是采用实施例1铌钛共掺杂氟磷酸钒锂正极材料为正极的电池在不同倍率(0.2C,1C,2C,3C,5C)下的充放电曲线图。

[0047] 图4是采用实施例1铌钛共掺杂氟磷酸钒锂正极材料为正极的电池在3C下的循环性能曲线。

具体实施方式

[0048] 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:

[0049] 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。

[0050] 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。

[0051] 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。

[0052] 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。

[0053] 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。

[0054] 本说明书中,使用“常温”、“室温”时,其温度可以是15-25℃。

[0055] 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。

[0056] 实施例1

[0057] 本实施例公开了一种铌钛共掺杂氟磷酸钒锂正极材料,其通式为 $\text{LiV}_{0.96}\text{Nb}_{0.02}\text{Ti}_{0.02}\text{PO}_4\text{F}/\text{C}$,其制备方法如下:

[0058] 精确称取30.000g磷酸钒(VPO_4)、0.569g五氧化二铌(Nb_2O_5)、0.342g二氧化钛(TiO_2)、0.988g磷酸(85% H_3PO_4)、6.111g氟化锂(LiF)和4.7g聚乙二醇(PEG6000)。将上述原料置于行星式球磨罐中,加入100g纯水和锆球,450rpm球磨2小时,得到混合浆料。

[0059] 将所得混合浆料进行喷雾干燥,压力0.2MPa,进料速率25rpm,进口温度220℃,得到碳含量为2%的前驱体粉末。并将前驱体粉末置于管式炉中,在 N_2 氛下,400℃保温2h,随后升温至720℃保温3h,升温速率为5℃/min。自然冷却至室温后,得到 $\text{LiV}_{0.96}\text{Nb}_{0.02}\text{Ti}_{0.02}\text{PO}_4\text{F}/\text{C}$ 正极材料,其中碳的含量为2wt%。

[0060] 图1是实施例1铌钛共掺杂氟磷酸钒锂正极材料的X射线衍射(XRD)图谱,可见成功的掺杂未改变其晶体结构。图2是实施例1铌钛共掺杂氟磷酸钒锂正极材料的扫描电子显微镜(SEM)图,可见其均匀的颗粒形貌

[0061] 将上述制备的正极材料用于制备锂离子电池,具体操作如下:按90:5:5的质量比分别称取正极材料、导电碳黑和粘结剂,并加入适量NMP,充分研磨。将研磨好的浆料进行涂布,将涂覆好的浆料放入80℃的真空烘箱烘干24h,制成电池极片。用电池极片作为工作电极、锂片作为对电极,在手套箱中组装锂离子纽扣电池。

[0062] 图3是采用实施例1铌钛共掺杂氟磷酸钒锂正极材料为正极的电池在不同倍率下的充放电曲线图,0.2C下放电容量为145.81mAh/g,0.5C下放电容量为146.11mAh/g,1C下放电容量为145.15mAh/g,2C下放电容量为144.81mAh/g,3C下放电容量为144.43mAh/g,5C下放电容量为142.56mAh/g。图4是采用实施例1铌钛共掺杂氟磷酸钒锂正极材料为正极的电池在3C下的循环性能曲线,循环400圈后,容量保持率为96%。

[0063] 对比例1

[0064] 本对比例公开了一种未掺杂的 $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$,其制备方法如下:

[0065] 精确称取30.000g磷酸钒(VPO_4)、0.988g磷酸(85% H_3PO_4)、6.111g氟化锂(LiF)和4.7g聚乙二醇(PEG6000)。将上述原料置于行星式球磨罐中,加入100g纯水和锆球,450rpm球磨2小时,得到混合浆料。

[0066] 将所得浆料进行喷雾干燥,压力0.2MPa,进料速率25rpm,进口温度220℃,得到碳含量为2%的前驱体粉末。并将前驱体粉末置于管式炉中,在 N_2 氛下,进行400℃保温2h、720℃保温3h,升温速率5℃/min。自然冷却至室温后,得到 $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$ 正极材料。

[0067] 将上述制备的正极材料用于制备锂离子电池,具体操作如下:按90:5:5的质量比分别称取正极材料、导电碳黑和粘结剂,并加入适量NMP,充分研磨。将研磨好的浆料进行涂布,将涂覆好的浆料放入80℃的真空烘箱烘干24h,制成电池极片。用电池极片作为工作电极、锂片作为对电极,在手套箱中组装锂离子纽扣电池。

[0068] 对比例2

[0069] 本对比例公开了一种单一Nb掺杂的 $\text{LiV}_{0.96}\text{Nb}_{0.04}\text{PO}_4\text{F/C}$,其制备方法如下:

[0070] 精确称取30.000g磷酸钒(VPO_4)、1.138g五氧化二铌(Nb_2O_5)、0.988g磷酸(85% H_3PO_4)、6.111g氟化锂(LiF)和4.7g聚乙二醇(PEG6000)。将上述原料置于行星式球磨罐中,加入100g纯水和锆球,450rpm球磨2小时,得到混合浆料。

[0071] 将所得浆料进行喷雾干燥,压力0.2MPa,进料速率25rpm,进口温度220℃,得到碳含量为2%的前驱体粉末。并将前驱体粉末置于管式炉中,在 N_2 氛下,进行400℃保温2h、720℃保温3h,升温速率5℃/min。自然冷却至室温后,得到 $\text{LiV}_{0.96}\text{Nb}_{0.04}\text{PO}_4\text{F/C}$ 正极材料。

[0072] 将上述制备的正极材料用于制备锂离子电池,具体操作如下:按90:5:5的质量比分别称取正极材料、导电碳黑和粘结剂,并加入适量NMP,充分研磨。将研磨好的浆料进行涂布,将涂覆好的浆料放入80℃的真空烘箱烘干24h,制成电池极片。用电池极片作为工作电极、锂片作为对电极,在手套箱中组装锂离子纽扣电池。

[0073] 分别对实施例1的铌钛共掺杂氟磷酸钒锂正极材料和对比例1-2的材料进行测试,测试方法及测试结果如下:

[0074] 表1实施例1与对比例1-2的电化学测试性能数据

样品	0.2C 放电 容量 mAh/g	0.5C 放电 容量 mAh/g	1C 放电容 量 mAh/g	2C 放电容 量 mAh/g	3C 放电容 量 mAh/g	5C 放电容 量 mAh/g
[0075] 实施例 1	145.81	146.11	145.15	144.81	144.43	142.56
对比例 1	143.97	144.52	143.55	141.68	139.83	137.88
对比例 2	142.42	140.92	140.38	136.13	134.26	132.18

[0076] 表1数据表明,本发明实施例1的铌钛共掺杂材料在倍率性能上均显著优于对比例1未掺杂和对比例2单一掺杂材料。

[0077] 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。

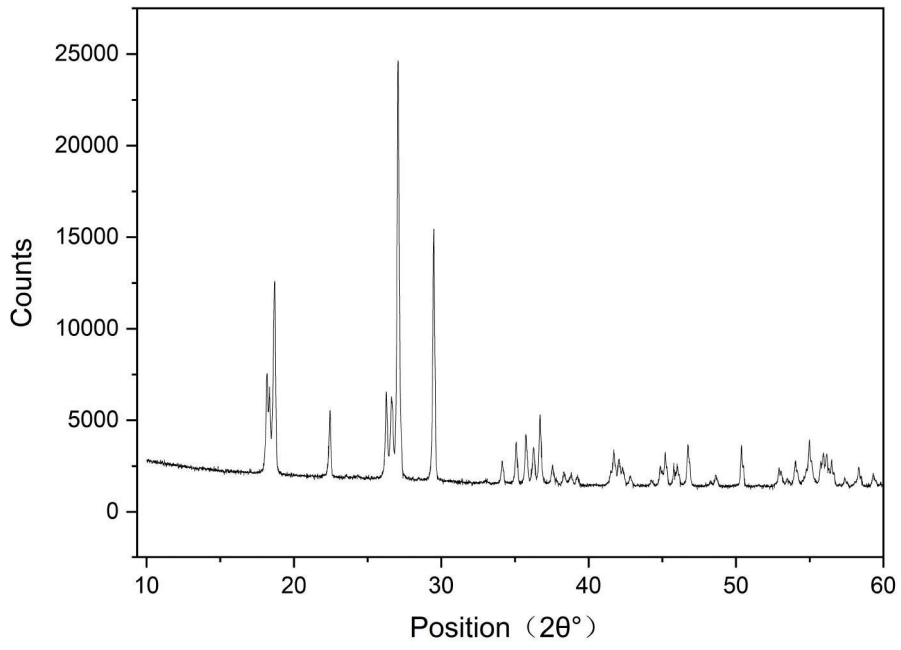


图1

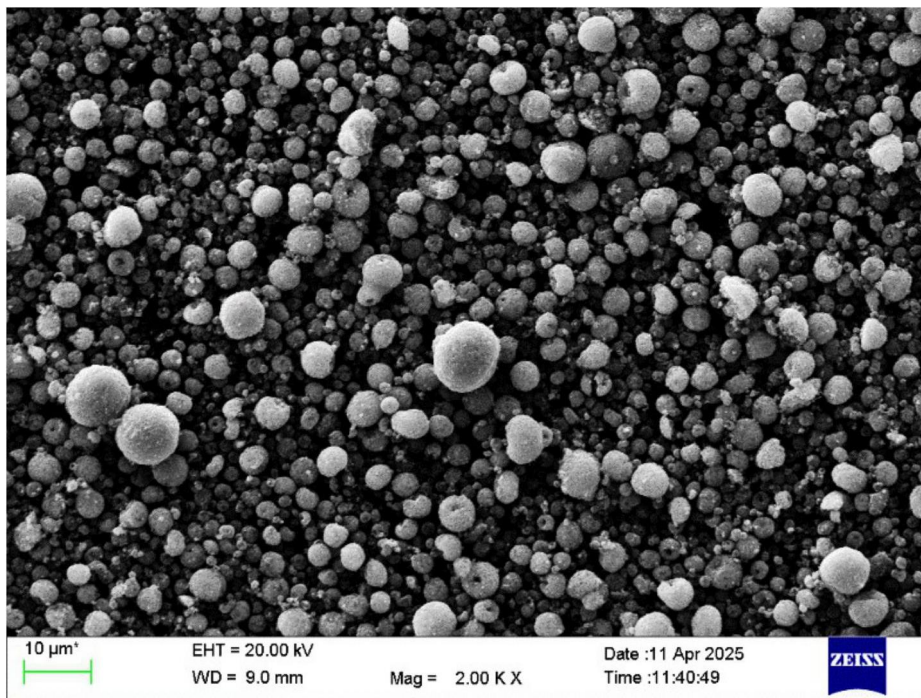


图2

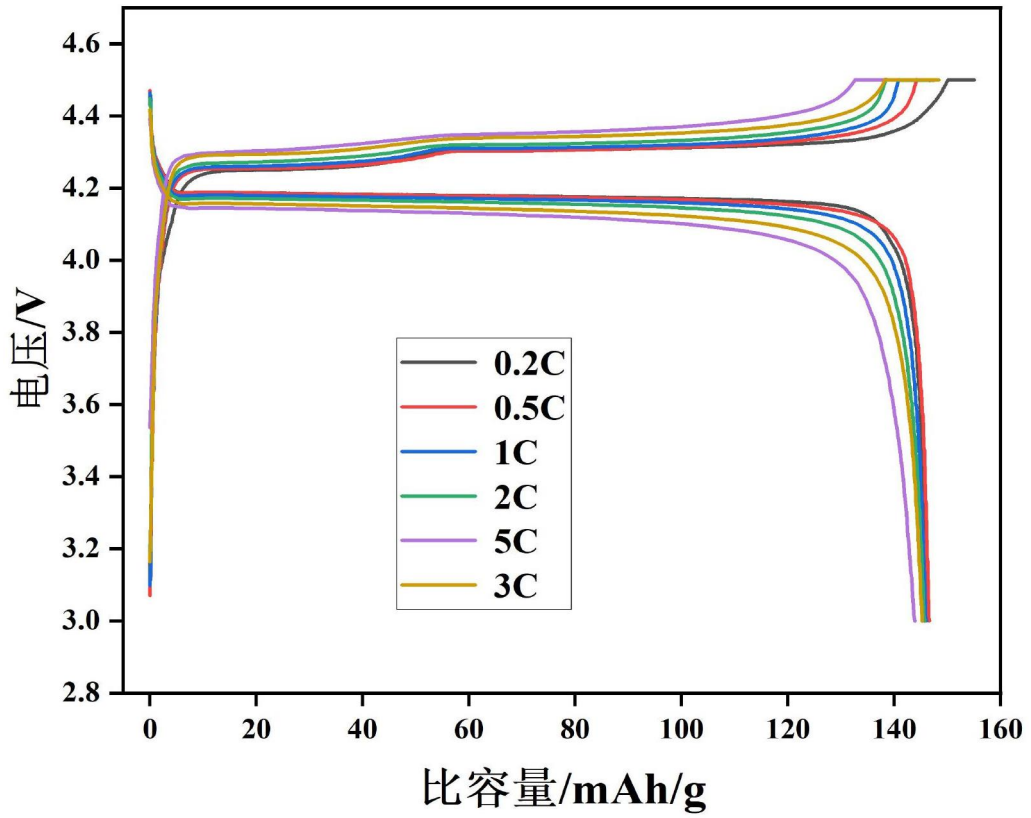


图3

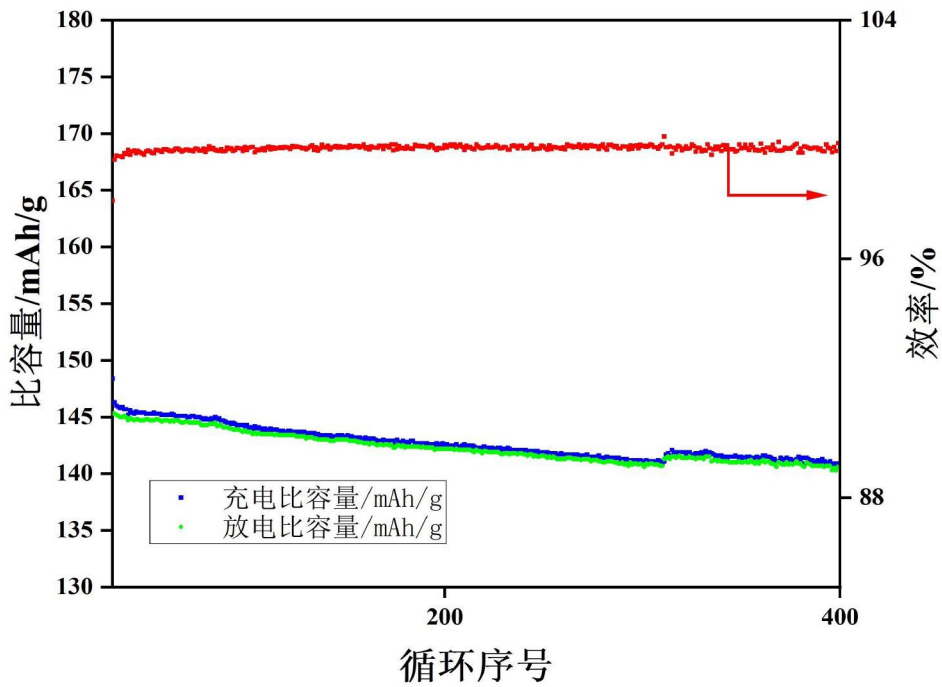


图4