

多元醇热解合成 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3\text{-Ni}_2\text{P/C}$ 纳米复合材料及其表征

陈宇¹, 李祖红¹, 胡明明², 王倩¹, 龙秉文^{1*}, 丁一刚¹

(1. 武汉工程大学化工与制药学院, 绿色化工过程省部共建教育部重点实验室, 湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室, 湖北 武汉 430205;
2. 中国五环工程有限公司, 湖北 武汉 430223)

摘要:以醋酸钠、乙酰丙酮钒为原料, 四甘醇/乙二醇为溶剂、燃料和碳源, Ni_2P 为镍源, 采用多元醇快速热解合成法制备 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3\text{-Ni}_2\text{P/C}$ (NVP-NP/C) 复合材料。FT-IR、XRD、和 DSL 对 NVP-NP/C 的组成和微观结构进行表征。结果表明, 多元醇的快速热解有效地促进了 NVP-NP 的成核并抑制其继续生长, 同时多元醇的完全燃烧消除制备过程引入的杂质并在产品表面形成了均匀碳包覆层。NVP-NP/C 产品呈球形, 直径约为 50 nm, 颗粒间呈轻微的聚集, 聚集平均粒径为 121.6 nm, 分布均匀, 碳质量分数为 8.77%。高结晶度形貌规整的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3\text{-Ni}_2\text{P}$ 纳米复合材料可以改善钠离子扩散能力, 而多元醇热解碳所形成的包覆层可有效提高复合材料的导电性。

关键词: $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$; Ni_2P ; 纳米复合材料; 多元醇热解; 合成

中图分类号: O484

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)12-0162-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.12.034

Preparation of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3\text{-Ni}_2\text{P/C}$ nanocomposite using polyol-based pyrolysis method

CHEN Yu¹, LI Zu-Hong¹, HU Ming-ming², WANG Qian¹, LONG Bing-wen^{1*}, DING Yi-gang¹

(1. Hubei Key Laboratory of New-Type Reactors and Green Chemical Technology, Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China; 2. Wuhuan Engineering Co., Ltd., Wuhan 430223, China)

Abstract: $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3\text{-Ni}_2\text{P/C}$ (NVP-NP/C) nanocomposite is prepared via the polyol-based pyrolysis method with sodium acetate and vanadyl acetylacetonate as raw materials, tetraglycol, and ethylene glycol as solvent, fuel and carbon source, and Ni_2P as nickel source. The obtained nanocomposite is characterized by FT-IR, XRD, SEM and DSL. The results show that the rapid pyrolysis of tetraglycol and ethylene glycol facilitates the fast nucleation of NVP-NP/C and suppresses the particles' growth, leading to the formation of highly crystalline particles. TEM and DSL analysis confirms that the obtained particles show a spherical shape with a diameter of about 50 nm. There is slight aggregation between particles. The average particle size of aggregate is 121.6 nm, distributing uniformly. The composite particles are well coated by carbon with a carbon content of 8.77%. The NVP-NP/C composite with a high crystalline and a regular morphology can improve the diffusibility of Na ions, while the carbon coated layer accomplished by polyol combustion can effectively enhance the electrical conductivity of the composite.

Key words: $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$; Ni_2P ; nanocomposite; polyol-based pyrolysis; synthesis

电化学储能是目前应用最为广泛的储能方式, 而其核心为同时具备高能量密度和功率密度的电池组件^[1]。锂离子电池是目前商品化程度最高的电池, 已经在电子产品、电动汽车、航空航天等领域实现了大规模应用^[2]。然而, 锂在自然界的储量并不高, 仅占地壳含量的 0.065%; 此外锂离子在电解液中的物理化学性质也使得锂离子电池在材料稳定性和长循环安全性能方面还有许多关键技术问题需要

突破^[3]。而钠元素在地壳中储量丰富, 地壳丰度为锂的 430 倍, 且钠与锂属同主族元素, 具有极为相似的电极可逆存贮和迁移机制, 因而近年来以钠作为客体离子的钠离子电池的开发成为了研究热点^[4]。然而, 相比锂离子, 钠离子的半径较大且标准电极电势偏低, 因而在实际应用中钠离子电池的正极材料必须具有较大的容纳位与离子迁移通道, 以提供可脱嵌的钠离子及结构。其中, 聚阴离子体磷酸钒钠

收稿日期: 2019-02-17; 修回日期: 2019-10-12

基金项目: 湖北省重大科技创新计划(2016ACA179)

作者简介: 陈宇(1993-), 男, 硕士研究生, 研究方向为精细化工, 775458195@qq.com; 龙秉文(1978-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为磷化工材料, 通讯联系人, Bingwen_long@163.com。

$[\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3, \text{NVP}]$ 是近年来关注度比较高的一种具有钠离子超导体(NASICON)三维框架结构材料,具有易制备、大容量、高电位的优点。宋维鑫等^[5]对 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 在钠离子电池、混合离子电池等体系中的应用与反应机理进行了综述,表明 NVP 能提供较高的充放电电压(3.4 V)和理论比容量(176 mAh/g),且循环稳定性好,具有良好的应用前景。然而纯相 NVP 的电子电导率与离子扩散系数仍然偏低,不能满足实际应用,需要进一步改性来提高其电化学性能。常见的改性方法包括碳包覆、离子掺杂和与碳基高导电物质复合^[6]。其中 NVP 与金属磷化物改性的复合物具有较高的化学稳定性和极低的电阻且原料易得等优点,成为近年来关注度较高的一类钠离子电池正极材料^[7]。Song 等^[8]制备了 NVP-Ni₂P 复合材料并进行了碳包覆,电化学性能测试表明,该复合物具有较高的充放电比容量(10.8 C 下为 100.8 mAh/g;34 C 下为 73.9 mAh/g)和循环性能(16 C 下循环 1 500 次后容量下降 4.7%),是一种有较大应用前景的新型钠离子复合正极材料。

目前 NVP 的合成方法较多采用固相法和溶胶-凝胶法,而多元醇合成法是近年来出现的一种液相纳米功能材料的制备方法,其以多元醇作为合成过程的溶剂、反应媒介和燃料,利用醇中羟基缩合和醇的快速燃烧来制备形貌可控、高结晶度的纳米粒子^[9]。近年来,国内外研究者采用多元醇法成功制备了橄榄石结构 LiFePO_4 ^[10]、纳米 Cu_2O 颗粒^[11]、纳米银线^[12]、 $\text{BiVO}_4/\text{BiOBr}$ 复合材料^[13]等。在理论研究方面,Gim 等^[10]利用 HSC Chemistry 软件对多元醇法制备 ZnO 、 TiO_2 和 LiFePO_4 等过程进行了热力学计算,结果表明,相比传统无机制备过程,多元醇制备过程的吉布斯自由能变和焓变更高,热力学平衡常数更大。基于此,笔者采用多元醇法合成 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3\text{-Ni}_2\text{P}$ 纳米复合材料,并通过多元醇燃烧在材料表面包覆均匀、完整的碳层,有望用于钠离子电池正极材料。

1 材料与试剂

三水乙酸钠($\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$,纯度 99.5%)、磷酸水溶液(H_3PO_4 ,质量分数>85%),国药集团化学试剂有限公司生产;乙酰丙酮钒 $[\text{V}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$,纯度 97%、四水乙酸镍 $[\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$,纯度 99%、四甘醇(纯度 99%)、乙二醇(纯度 99%),阿拉丁试剂有限公司生产。

2 实验方法

2.1 复合材料的制备

$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3\text{-Ni}_2\text{P/C}$ 复合材料的制备过程如图 1 所示。

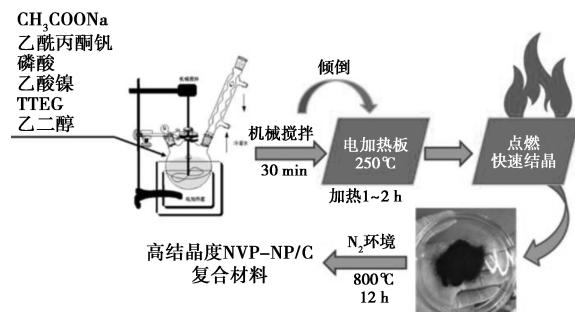
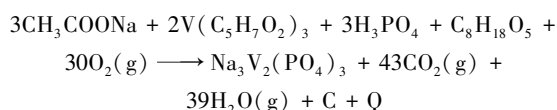


图 1 多元醇热解合成法合成 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3\text{-Ni}_2\text{P/C}$ 示意图

合成过程包括 2 步:首先将 $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ 、 H_3PO_4 和 $\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 以 $\text{Na}:\text{V}:\text{P}:\text{Ni}$ 摩尔比 3:2:3:0.1 溶解在 80 mL 四甘醇中配置前驱体溶液,然后连续滴加 100 mL 乙二醇,将溶液加热至 100℃并搅拌 50 min。然后将最终的反应液均匀地平铺一热板上,维持热板表面温度 300℃。将溶液点燃使溶剂迅速燃烧,所制备复合材料则迅速沉淀在热板上。当溶剂全部燃烧过后,将所制备的褐色粉末在高纯 Ar 气氛下于 800℃热处理 12 h,获得高结晶度的 NVP-Ni₂P/C 产品。此过程发生的化学方程式为:



前驱体的分解和 NVP-Ni₂P/C 纳米颗粒的形成成为吸热反应,所需要的热量由四甘醇的燃烧放热提供,全过程可在几秒内完成。在此过程中,四甘醇既充当前驱体溶液制备过程的溶剂,又为后续的多元醇燃烧过程作燃料和碳源;而磷酸既充当 NVP 制备过程的磷源和酸性催化剂,又能加速后续燃烧过程中多元醇的碳化。

2.2 复合材料的表征方法

利用荷兰 PANalytical 公司生产的 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪表征产品的晶体结构。测试条件为:管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描角度(2θ)范围为 10~90°,步长为 0.02°;使用石墨单色器滤波,Cu 靶 Ka 辐射,波长 $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ 。

利用美国 Nicolet 公司生产的 Thermo Nexus 6700 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)表征产品

的化学结构,波数扫描范围 $4\ 000\sim 500\ \text{cm}^{-1}$,分辨率为 $0.09\ \text{cm}^{-1}$,扫描次数为 32。

利用英国马尔文公司生产的 Nano ZS90 纳米粒度仪测量产品的粒径。测试基于动态光散射原理,以水为分散剂,控制遮光比在 10%~20%。

利用日本生产的 JEOL JSM-5510LV 扫描电子显微镜观察样品的形貌。

利用德国生产的 LECO CHN-1000 型元素分析仪测试样品中的 C、H 和 N 元素含量,测试过程依据 ASTM D5291 标准进行。

3 结果与分析

多元醇法制备的 NVP-Ni₂P/C 复合材料的红外图谱如图 2 所示。

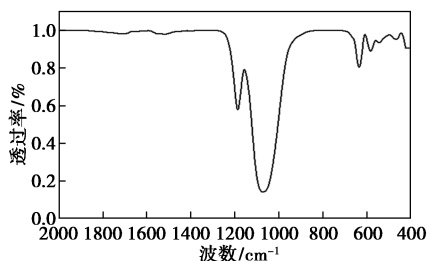
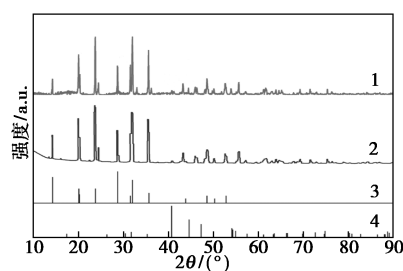


图 2 多元醇法制备的 Na₃V₂(PO₄)₃-Ni₂P/C 复合材料的红外图谱

由图 2 中可以看出,5 个典型的吸收峰分别对应正八面体 VO₆ 中 V³⁺-O²⁻ 键的振动吸收峰 ($633\ \text{cm}^{-1}$ 和 $501\ \text{cm}^{-1}$ 处)、PO₄ 四面体的伸缩振动 ($1\ 150\sim 1\ 250\ \text{cm}^{-1}$ 之间) 和正四面体 PO₄ 中 P-O 键的振动吸收峰 ($1\ 072\ \text{cm}^{-1}$ 和 $581\ \text{cm}^{-1}$ 处)^[14]。其中 P-O 键振动出现 2 个分裂吸收峰,这是因为 NVP-Ni₂P/C 材料中的菱形 NASICON 晶胞结构造成,由于分子在晶格中规则排列,加强了分子间的相互作用,使得谱带产生分裂^[5-6]。谱图中没有其他杂质峰出现,表明在多元醇制备过程引入的有机化合物在四甘醇燃烧及后续热处理中已脱除完全。

NVP-Ni₂P/C 复合材料的 XRD 及其标准图谱如图 3 所示^[15]。从图 3 中可以看出,制备的 NVP-Ni₂P/C 复合材料的所有强衍射峰与文献 NVP 图谱符合良好,且包括了 Ni₂P 的 4 个典型特征峰^[8],表明通过多元醇快速热解法已成功制备了 NVP 并与 Ni₂P 形成了复合物。同时,属于 NVP 的强衍射峰都有 2~3 个分裂峰,这是属于单斜对称的特征峰,而低强度的衍射峰属于菱形对称的钠离子无序排布结构^[16]。



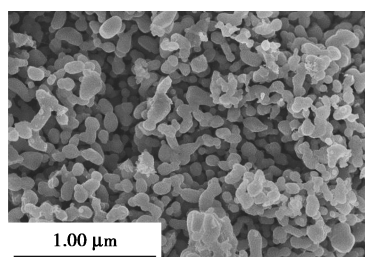
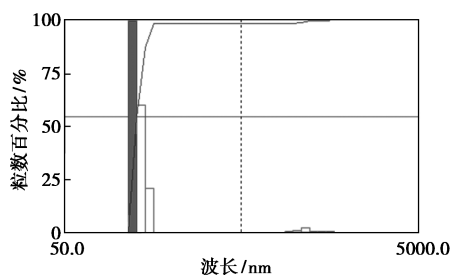
1—Na₃V₂(PO₄)₃-Ni₂P/C; 2—NVP/C; 3—NVP 标准图谱 (JCPDS no.53-0018); 4—Ni₂P 标准图谱 (JCPDS no.65-3544)

图 3 多元醇法制备的 Na₃V₂(PO₄)₃-Ni₂P/C 复合材料及其标准的 X 射线衍射图

根据测得的 XRD 衍射数据中低角度强衍射峰的半峰宽(β)和衍射角(2θ),利用谢乐(Scherrer)公式计算 NVP-Ni₂P/C 复合物的颗粒尺寸,结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出,颗粒尺寸在 50 nm 左右,分布较为均匀。制备的 NVP-Ni₂P/C 复合材料的 SEM 图如图 4 所示。从图 4 中可以看出,样品颗粒基本呈球状,但颗粒存在着轻微的聚集,多为 2~4 个颗粒的聚集体,尺寸在 100~200 nm 之间,分布较为均匀。这一结果与谢乐公式计算的单颗粒的平均粒径和 DSL 测量的粒径分析结果(如图 5 所示)吻合较好。这种纳米尺度缩短了钠离子的扩散途径,有利于电解液在电极材料内部的渗透,有助于提高钠离子电池中电极的电化学性能。另外,从图 5 中还可以看出,所制备样品的平均粒径为 121.6 nm,同时还可看到存在少量微米级的颗粒聚集体,而从图 4 中也可观察到少量多颗粒的聚集体。这些少量的微米级颗粒是高温热处理过程中形成的,然而绝大多数的颗粒在热处理过程中仍可保持纳米尺度,表明在多元醇燃烧过程中形成的均匀碳包覆有效地抑制了 NVP-Ni₂P 复合物颗粒的进一步生长,同时碳的包覆可以提高复合物的电导率^[10]。元素分析结果如表 2 所示。由表 2 可以看出,所制

表 1 NVP-Ni₂P/C 复合材料的晶粒尺寸

晶面	$\beta/(\circ)$	$2\theta/(\circ)$	D/nm
(012)	0.14	14.30	55.0
(104)	0.16	20.11	49.6
(110)	0.15	20.40	55.1
(113)	0.16	23.81	48.7
(204)	0.16	28.80	49.2
(211)	0.16	31.61	52.4
平均			49.8
标准差			3.2

图4 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3\text{-Ni}_2\text{P/C}$ 复合材料的 SEM 图图5 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3\text{-Ni}_2\text{P/C}$ 复合材料的粒度分布表2 NVP- $\text{Ni}_2\text{P/C}$ 复合材料的 CHN 分析结果

	$w(\text{C})/\%$	$w(\text{H})/\%$	$w(\text{N})/\%$
NVP- $\text{Ni}_2\text{P/C}$	8.766	0.231	0

备的复合物中碳的质量分数为 8.77%，这与文献 [8] 中报道的结果 (8.31%) 非常接近。

4 结论

以醋酸钠、乙酰丙酮钒原料,四甘醇/乙二醇为溶剂、燃料和碳源, Ni_2P 为镍源,采用多元醇快速热解合成法制备 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3\text{-Ni}_2\text{P/C}$ (NVP-NP/C) 复合材料。FT-IR 表征结果表明所制备产品中 NVP 与 $\text{-Ni}_2\text{P}$ 的复合,而 XRD 测试结果表明,产品中绝大部分衍射峰的位置与强度都能很好的与菱形 NASICON 结构相对应,进一步确认聚阴离子体 $[\text{V}_2(\text{PO}_4)_3]$ NASICON 结构的存在。SEM 和 DSL 联合分析表明,多元醇快速热解合成法所制备的 NVP-NP/C 为球形颗粒,存在轻微的聚集,聚集体的平均粒径为 126 nm。四甘醇的快速燃烧所放出的热量促进了前驱体的分解并抑制所产生纳米颗粒的进一步生长,同时四甘醇燃烧完全后在 NVP-NP 的表面均匀覆盖了一层碳层,可以有效地提高复合物的电导率,产品的碳质量分数为 8.77%。同时,该方法还可以通过优化前驱体和多元醇的种类来进一步降低所制备纳米颗粒的团聚现象和平均粒径。进一步证明了多元醇快速热解一种有效制备纳米颗粒的方法。在该过程中,多元醇的燃烧在短时间内

放出的巨大热量能促进形成高结晶度纳米颗粒,有望进一步应用在新能源电池、光学和生物医药等功能纳米材料的制备上。

参考文献

- [1] Dunn B, Kamath H, Tarascon A J M. Electrical energy storage for the grid: A battery of choices [J]. *Science*, 2011, 334 (6058): 928-935.
- [2] Lu L, Han X, Li J, *et al.* A review on the key issues for lithium-ion battery management in electric vehicles [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 226 (3): 272-288.
- [3] Yang Z, Zhang J, Kintnermeyer M C, *et al.* Electrochemical energy storage for green grid [J]. *Chem Rev*, 2011, 111 (5): 3577-3613.
- [4] 李慧, 吴川, 吴锋. 钠离子电池: 储能电池的一种新选择 [J]. *化学学报*, 2014, 72 (1): 21-29.
- [5] 宋维鑫, 侯红帅, 纪效波. 磷酸钒钠 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 电化学储能研究进展 [J]. *物理化学学报*, 2017, 33 (1): 103-129.
- [6] 张荣华, 邓刚, 庞立娟, 等. 钠离子电池正极材料磷酸钒钠的研究进展 [J]. *电源技术*, 2017, 41 (10): 1505-1508.
- [7] Subramanya H P, Ellis B, Coombs N, *et al.* Nano-network electronic conduction in iron and nickel olivine phosphates [J]. *Nature Materials*, 2004, 3: 147-152.
- [8] Song J, Park S, Mathew V, *et al.* An enhanced high-rate $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3\text{-Ni}_2\text{P}$ nanocomposite cathode with stable lifetime for sodium-ion batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8 (51): 35235-35242.
- [9] Feldmann C. Polyol-mediated synthesis of nanoscale functional materials [J]. *Solid State Sciences*, 2005, 7 (7): 868-873.
- [10] Gim J, Mathew V, Lim J, *et al.* Pyro-synthesis of functional nanocrystals [J]. *Scientific Reports*, 2012, 2 (12): 946-951.
- [11] 刘欣, 彭莉岚, 冯鹏元, 等. 多元醇法形貌可控制备氧化亚铜微纳米颗粒 [J]. *应用化学*, 2018, 35 (4): 469-476.
- [12] Tang X, Tsuji M, Peng J, *et al.* Rapid and high-yield synthesis of silver nanowires using air-assisted polyol method with chloride ions [J]. *Colloids & Surfaces A-Physicochemical & Engineering Aspects*, 2016, 338 (1): 33-39.
- [13] Ye Z, Xiao X, Chen J, *et al.* Fabrication of $\text{BiVO}_4/\text{BiOBr}$ composite with enhanced photocatalytic activity by a CTAB-assisted polyol method [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 2019, (368): 153-161.
- [14] Chen Z, Dai C, Wu G, *et al.* High performance $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite cathode material for lithium ion batteries studied in pilot scale test [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55 (28): 8595-8599.
- [15] Kang J, Baek S, Mathew V, *et al.* High rate performance of a $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode prepared by pyro-synthesis for sodium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22 (39): 20857-20860.
- [16] Gaubicher J, Wurm C, Goward G, *et al.* Rhombohedral form of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as a cathode in Li-ion batteries [J]. *Chemistry of Materials*, 2000, 12 (11): 3240-3242. ■