

高温固相反应法制备亚铬酸钠粉末

袁小超, 唐双全, 范兴木, 刘清华, 王晟懿, 杨丽婷*

(四川省银河化学股份有限公司, 四川 绵阳 621000)

摘要:以纳米 Cr_2O_3 和 Na_2CO_3 为原料, 采用高温固相反应法制备 NaCrO_2 粉末。通过 XRD 研究了配碱量、固相反应温度和保温时间对 NaCrO_2 含量的影响, 并利用 SEM 对 NaCrO_2 的形貌进行了表征。结果表明, 当 Na_2CO_3 配碱量为理论配碱量的 102%、反应温度为 900°C 及保温时间为 5 h 时, 反应产物为单一的 NaCrO_2 , 且 NaCrO_2 的质量分数达 99.69%。反应产物呈层状结构, 无明显团聚现象, 颗粒尺寸为 $1\sim 80\ \mu\text{m}$ 。

关键词: NaCrO_2 ; 正极材料; 高温固相反应; 相组成; 层状结构

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)S2-0326-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.S2.065

Preparation of sodium chromite powder by high temperature solid phase reaction method

YUAN Xiao-chao, TANG Shuang-quan, FAN Xing-mu, LIU Qing-hua,

WANG Sheng-yi, YANG Li-ting*

(Sichuan Yinhe Chemical Co., Ltd., Mianyang 621000, China)

Abstract: Sodium chromate (NaCrO_2) is a potential cathode material for sodium-ion batteries due to its low cost, safety, and high power. Solid-state reaction has been widely employed as the standard procedure to prepare oxide-type cathode materials for sodium-ion batteries. In this study, NaCrO_2 powder is prepared by high-temperature solid-phase reaction method with nano- Cr_2O_3 and Na_2CO_3 as feedstocks. The effect of base dosage, solid phase reaction temperature and insulation time on NaCrO_2 content are investigated by XRD, and the morphology of NaCrO_2 is characterized by means of SEM. It is shown that NaCrO_2 is the single reaction product with a purity of 99.69% when the dosage of Na_2CO_3 is 102% of the theoretical one, the reaction temperature remains at 900°C and the holding time is 5 h. The obtained NaCrO_2 products show a layered structure without obvious agglomeration, with a particle size in the range of $1\sim 80\ \mu\text{m}$.

Key words: NaCrO_2 ; cathode material; high temperature solid phase reaction; phase composition; layered structure

锂离子电池 (LIBs) 由于其高能量密度和长循环寿命而在便携式电子设备中取得了巨大成功^[1]。然而, 锂资源的稀缺性及其分布的不均衡性, 正在引发越来越多关于 LIBs 未来可负担性的争论^[2]。混合动力汽车、电动汽车和大型储能系统 (ESS) 的快速发展加剧了这种情况。由丰富的元素组成的可充电电池是与可再生能源相结合的大规模储能系统所需要的^[3-5], 从而引发了对 LIBs 替代品的研究。在过去几年中, 钠离子电池 (NIBs) 在全球范围内引起了越来越多的关注。钠是一种丰富的资源, 成本低且安全, 其化学特性与锂相似, 这使得过渡到使用 NIBs 系统是可行的, 使其成为 LIBs 的一个有吸引力的替代品^[6]。此外, 一些对锂离子嵌入不起作用的化学结构可能对钠离子起作用, 这为新型电极材

料的研究提供了机会。

层状过渡金属氧化物因其二维快速离子扩散通道和高容量而被广泛研究作为可充电电池的正极材料^[7-9]。在为 NIBs 研究的各种正极材料中, 层状 NaCrO_2 材料已被广泛研究。与 LIBs 正极材料 LiCoO_2 和 LiFePO_4 相比, NaCrO_2 具有更高的热稳定性, NaCrO_2 在 250°C 才发生放热反应^[10]。此外, O_3 型 NaCrO_2 在所有钠过渡层状金属氧化物中具有相对较高的平均电压和良好的能量密度^[11-15]。本研究以 Cr_2O_3 和 Na_2CO_3 为原料, 通过固相反应制备 NaCrO_2 粉末, 研究反应温度、反应时间以及配碱量对 NaCrO_2 粉末产品质量的影响, 研究结果对于制备性能优良的 NaCrO_2 粉末以及扩大其应用范围具有重要意义。

收稿日期: 2022-01-07; 修回日期: 2022-03-01

作者简介: 袁小超 (1986-), 男, 本科, 工程师, 研究方向为铬系材料, 29108690@qq.com; 杨丽婷 (1995-), 女, 硕士, 研究方向为铬系材料, 通讯联系人, 13154903209@163.com。

1 实验

1.1 原料

Cr_2O_3 (99%), 四川省银河化学股份有限公司; Na_2CO_3 (99.8%)、无水乙醇 (99.9%), 成都市科隆化学有限公司。

1.2 实验方法

首先将 Cr_2O_3 和 Na_2CO_3 以化学计量比混合均匀, 然后在 105°C 真空干燥箱中干燥 5 h。将充分干燥后的混合料置于氧化铝坩埚中, 在 N_2 气氛中以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率在 $700\sim 900^\circ\text{C}$ 下烧结 5 h, 然后随炉冷却至室温, 收集产品, 并用无水乙醇洗涤数次, 除去未反应的 Na_2CO_3 。

1.3 材料表征

为了分析 NaCrO_2 的物相组成, 用 Bruker D8 Advance 衍射仪采集了 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.154\ 056\ \text{nm}$) 在 $2\theta\ 10^\circ\sim 80^\circ$ 范围内的 XRD 图, 扫描速率为 $2^\circ/\text{min}$ 。在工作电压为 20 kV 时, 采用 SEM (ZEISS Gemini 300) 对产物的形貌和元素进行表征。

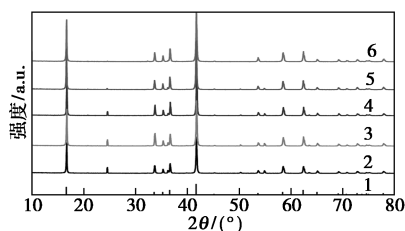
2 结果与讨论

2.1 固相反应温度

Cr_2O_3 和 Na_2CO_3 在高温下发生如下反应:



为了研究固相反应过程中温度对产品质量的影响, 对保温时间为 5 h、不同温度下 Cr_2O_3 和 Na_2CO_3 的固相反应产物进行 XRD 分析。如图 1 所示, $2\theta = 16.7^\circ$ 、 33.6° 、 35.3° 、 36.6° 、 41.7° 、 53.7° 、 58.4° 、 62.4° 和 65.1° 处的衍射峰与 NaCrO_2 的 (003)、(006)、(101)、(012)、(104)、(107)、(018)、(110) 和 (113) 晶面对应。此外, 从图中可以看出, 在 $700\sim 850^\circ\text{C}$ 之间, 逐渐形成结晶度较低的 NaCrO_2 , 并伴有 Cr_2O_3 等杂质, 当反应温度达到 900°C 时, 生成结晶度良好的 NaCrO_2 , 且无 Cr_2O_3 杂相。



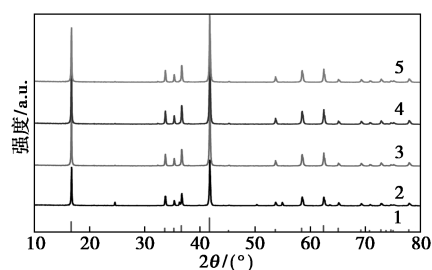
1— NaCrO_2 ; 2— 700°C ; 3— 750°C ; 4— 800°C ; 5— 850°C ; 6— 900°C

图 1 不同煅烧温度下 NaCrO_2 粉末的 XRD 图

2.2 配碱量

为了提高产物中 NaCrO_2 的比例, 需要减少产

物中 Cr_2O_3 的残余量。因为 Cr_2O_3 不溶于水, 难以从产物中除去, 故使反应中的 Na_2CO_3 过量, 使 Cr_2O_3 充分反应。图 2 为 900°C 不同配碱量的产物 XRD 图。由图 2 可见, 配碱量为理论配碱量的 102%、105% 和 110% 3 组样品的 XRD 谱与 NaCrO_2 标准图谱较好地吻合, 生成晶型良好的 NaCrO_2 晶体。当配碱量为理论配碱量的 100% 时, 样品的 XRD 图谱中出现 Cr_2O_3 的衍射峰, 这是由于 Na_2CO_3 在 851°C 下熔融, Cr_2O_3 与 Na_2CO_3 接触的比表面积减小, 从而影响 Cr_2O_3 的转化率, 致使产物中 NaCrO_2 的比率降低。



1— NaCrO_2 ; 2—100%; 3—102%; 4—105%; 5—110%

图 2 不同配碱量下 NaCrO_2 粉末的 XRD 图

2.3 保温时间

图 3 所示为配碱量为理论配碱量的 102%、 900°C 温度下保温不同时间所得 NaCrO_2 的产率。由图 3 可见, 随反应时间的延长, 前 5 h 内 NaCrO_2 的产率呈现较显著的增长, 由 72.69% 增长至 99.69%; 5 h 后 NaCrO_2 的产率不再有明显增长。

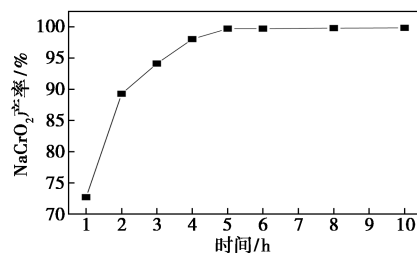
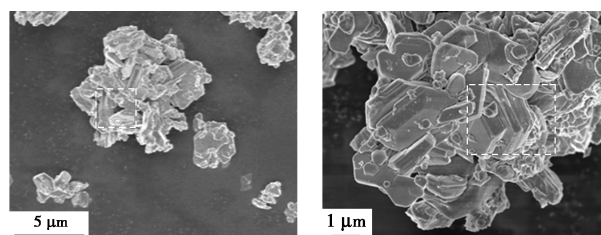


图 3 保温时间对 NaCrO_2 产率的影响

通过 SEM 观察得到了样品的表面和微观结构信息。SEM 图像 (图 4) 显示, NaCrO_2 样品具有形状



(a) 低倍率

(b) 高倍率

图 4 NaCrO_2 粉末的 SEM 形貌

不规则、结晶良好的片状颗粒, 粒径范围为 1 ~ 80 μm 。高倍率图像显示大颗粒由多个紧密堆叠的薄片组成, 这与层状氧化物的特性非常吻合。

3 结论

以 Cr_2O_3 和 Na_2CO_3 为原料, 通过固相反应得到 NaCrO_2 粉末。温度对反应过程的物相组成有较大影响。配碱量为理论配碱量的 102%、900 $^\circ\text{C}$ 保温 5 h 可得到质量分数为 99.69%、结晶良好的具有层状结构的 NaCrO_2 晶体。

参考文献

- [1] Liang J J, Liu L Y, Liu X S, *et al.* O_3 -type NaCrO_2 as a superior cathode material for sodium/potassium-ion batteries ensured by high structural reversibility [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(19): 22635–22645.
- [2] Gao Y, Wang Z, Lu G, *et al.* Atomistic understanding of structural evolution, ion transport and oxygen stability in layered NaFeO_2 [J]. *Mater Chem A*, 2019, 7: 2619–2625.
- [3] Dunn B, Kamath H, Tarascon J M, *et al.* Electrical energy storage for the grid: A battery of choices [J]. *Science*, 2011, 334: 928–935.
- [4] Scrosati B, Garch J. Lithium batteries: Status, prospects and future [J]. *Power Sources*, 2010, 195: 2419–2430.
- [5] Dai Z, Mani U, Hui T T, *et al.* Advanced cathode materials for sodium-ion batteries: What determines our choices? [J]. *Small Methods*, 2017, 1(5): 1–26.
- [6] Wang S, Chen F, Zhu T Y, *et al.* In situ-formed Cr_2O_3 coating on NaCrO_2 with improved sodium storage performance [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(40): 44671–44678.
- [7] Wang P F, Yao H R, Liu X Y, *et al.* Na^+ /vacancy disordering promises high-rate Na-ion batteries [J]. *Sci Adv*, 2018, 4(3): 1–9.
- [8] Wang Q C, Meng J K, Yue X Y, *et al.* Tuning P_2 -structured cathode material by Na-site Mg substitution for Na-ion batteries [J]. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 840–848.
- [9] Cao M H, Shadik Z, Bak S M, *et al.* Sodium storage property and mechanism of $\text{NaCr}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{Ti}_{1/4}\text{O}_2$ cathode at various cut-off voltages [J]. *Energy Storage Mater*, 2020, 24: 417–425.
- [10] Xia X, Dahn J R. NaCrO_2 is a fundamentally safe positive electrode material for sodium-ion batteries with liquid electrolytes [J]. *Electrochem Solid-State Lett*, 2012, 15: 2012–2015.
- [11] Braconnier J J, Delmas C, Hagenmuller P. Etude par desintercalation electrochimique des systemes Na_xCrO_2 et Na_xNiO_2 [J]. *Mater Res Bull*, 1982, 17: 993–1000.
- [12] Komaba S, Takei C, Nakayama T, *et al.* Electrochemical intercalation activity of layered NaCrO_2 vs. LiCrO_2 [J]. *Electrochem Commun*, 2010, 12: 355–358.
- [13] Yu C Y, Park J S, Jung H G, *et al.* NaCrO_2 cathode for high-rate sodium-ion batteries [J]. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 2019–2026.
- [14] Bo S H, Li X, Toumar A J, *et al.* Layered-to-rock-salt transformation in desodiated Na_xCrO_2 ($x < 0.4$) [J]. *Chem Mater*, 2016, 28: 1419–1429.
- [15] 福永笃史, 酒井将一郎, 新田耕司, 等. 亚铬酸钠的制造方法: CN103370277B [P]. 2015–03–04. ■
- (上接第 325 页)
- [5] Han L, Wang M, Prieto-López L O, *et al.* Self-hydrophobization in a dynamic hydrogel for creating nonspecific repeatable underwater adhesion [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(7): 1–9.
- [6] Chen J, Guo D, Liang S, *et al.* A supramolecular copolymer based on small molecules, used for a multifunctional adhesive and rapid hemostasis [J]. *Polymer Chemistry*, 2020, 11(41): 6670–6680.
- [7] Ji X, Ahmed M, Long L, *et al.* Adhesive supramolecular polymeric materials constructed from macrocycle-based host-guest interactions [J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(10): 2682–2697.
- [8] Zhou H, Xue C, Weis P, *et al.* Photoswitching of glass transition temperatures of azobenzene-containing polymers induces reversible solid-to-liquid transitions [J]. *Nature Chemistry*, 2017, 9(2): 145–151.
- [9] Wu Z, Ji C, Zhao X, *et al.* Green-light-triggered phase transition of azobenzene derivatives toward reversible adhesives [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(18): 7385–7390.
- [10] Cheng H N, Ford C, Dowd M K, *et al.* Effects of phosphorus-containing additives on soy and cottonseed protein as wood adhesives [J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2017, 77: 51–57.
- [11] Shi H, Ye X, Zhang J, *et al.* Enhanced osteogenesis of injectable calcium phosphate bone cement mediated by loading chondroitin sulfate [J]. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 2018, 5(1): 262–271.
- [12] Ahsan A, Farooq M A. Therapeutic potential of green synthesized silver nanoparticles loaded PVA hydrogel patches for wound healing [J]. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 2019, 54: 101308.
- [13] Shi G, Chen W, Zhang Y, *et al.* An antifouling hydrogel containing silver nanoparticles for modulating the therapeutic immune response in chronic wound healing [J]. *Langmuir*, 2018, 35(5): 1837–1845.
- [14] Chen H, Cheng R, Zhao X, *et al.* An injectable self-healing coordinative hydrogel with antibacterial and angiogenic properties for diabetic skin wound repair [J]. *NPG Asia Materials*, 2019, 11(1): 1–12.
- [15] Kim M H, Park H, Nam H C, *et al.* Injectable methylcellulose hydrogel containing silver oxide nanoparticles for burn wound healing [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 181: 579–586.
- [16] Wei F, Cui X, Wang Z, *et al.* Recoverable peroxidase-like Fe_3O_4 @ MoS_2 -Ag nanozyme with enhanced antibacterial ability [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 408: 1–11. ■