



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111689524 A

(43)申请公布日 2020.09.22

(21)申请号 202010351570.0

(22)申请日 2020.04.28

(71)申请人 青海民族大学

地址 810007 青海省西宁市城东区八一中路3号

(72)发明人 孟雷超

(74)专利代理机构 广东有知猫知识产权代理有限公司 44681

代理人 李小波

(51) Int. Cl.

C01G 49/00(2006.01)

H01M 4/48(2010.01)

H01M 4/52(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

B82Y 30/00(2011.01)

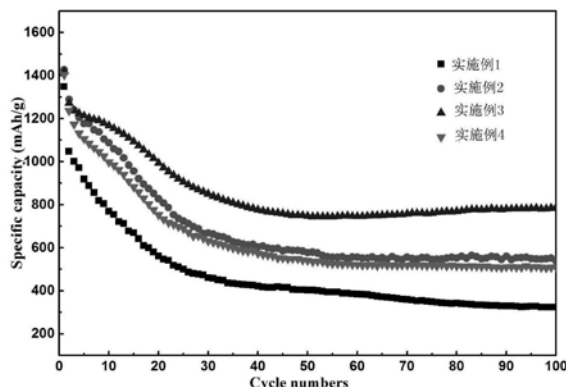
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54)发明名称

一种锂离子电池材料 $FeVO_4$ 微颗粒的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种锂离子电池材料 $FeVO_4$ 微颗粒的制备方法,属于锂离子电池材料技术领域。该装置包括如下步骤:将偏钒酸铵、九水硝酸铁按照V:Fe=1:1的摩尔比称量后,分别溶解于去离子水中;将葡萄糖添加到九水硝酸铁溶液中,其中葡萄糖与九水硝酸铁的摩尔比为(1:1)~(1.1:1);按照V:W=1:(0.01~0.05)的摩尔比,将偏钨酸铵加入到偏钒酸铵溶液中;将二者混合液缓慢滴加到九水硝酸铁溶液中,获得前驱体溶液;将前驱体溶液在50~60℃水浴条件下搅拌至溶液蒸干;在450℃~550℃条件下煅烧1~2小时。本发明提供的方法工艺简单,容易控制。根据此方法制备的负极材料(1)粒径小,大部分粒径分布在60nm左右范围;(2)导电性好;(3)充放电比容量大,循环稳定性较好。



1. 一种锂离子电池负极材料 FeVO_4 的改性方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1,将偏钒酸铵、九水硝酸铁按照 $V:\text{Fe}=1:1$ 的摩尔比称量后,分别溶解于去离子水中,获得偏钒酸铵溶液和九水硝酸铁溶液,其中,偏钒酸铵溶液和九水硝酸铁溶液的浓度均为 0.05mol/L - 0.2mol/L ;

S2,将葡萄糖添加到九水硝酸铁溶液中,搅拌至溶解,获得溶液A,其中葡萄糖与九水硝酸铁的摩尔比为 $(1:1) \sim (1.1:1)$;按照 $V:W=1:(0.01 \sim 0.05)$ 的摩尔比,将偏钨酸铵加入到偏钒酸铵溶液中,待偏钨酸铵及偏钒酸铵完全溶解后,获得溶液B;

S3,将溶液B缓慢滴加到溶液A中,获得前驱体溶液;

S4,将前驱体溶液在 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ 水浴条件下搅拌至溶液蒸干,得到钨掺杂的 FeVO_4 前驱体;

S5,将 FeVO_4 前驱体研磨后,在 $450^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$ 条件下煅烧 $1 \sim 2$ 小时,自然冷却后得到钨掺杂的 FeVO_4 负极材料。

2. 如权利要求1所述的一种锂离子电池负极材料 FeVO_4 的改性方法,其特征在于,S1中,偏钒酸铵溶液和九水硝酸铁溶液的浓度均为 0.1mol/L 。

3. 如权利要求1所述的一种锂离子电池负极材料 FeVO_4 的改性方法,其特征在于,S4中,将前驱体溶液在 55°C 水浴条件下搅拌至溶液蒸干,得到钨掺杂的 FeVO_4 前驱体。

4. 如权利要求1所述的一种锂离子电池负极材料 FeVO_4 的改性方法,其特征在于,S5中,将 FeVO_4 前驱体研磨后,在 500°C 条件下煅烧1.5小时。

5. 如权利要求1-4任意一项所述的一种锂离子电池负极材料 FeVO_4 的改性方法,其特征在于,S2中,按照 $V:W=1:0.03$ 的摩尔比,将偏钨酸铵加入到偏钒酸铵溶液中。

6. 一种锂离子电池负极材料,其特征在于,由权利要求1-5任意一项所述的方法制得。

一种锂离子电池材料 FeVO_4 微颗粒的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池材料技术领域,特别涉及一种锂离子电池材料 FeVO_4 的改性方法及材料。

背景技术

[0002] 锂离子电池具有充放电比容量高,循环寿命长,安全性能好等优点,具有较广泛的应用。但是随着科技的发展,比如大型动力设备、储能电站的发展,对锂离子电池提出了更高的要求。希望锂离子电池具有更高的能量密度、更长的循环寿命及更优异的倍率性能。

[0003] 负极材料是锂离子电池的重要组成部分,负极材料优异的性能是获得性能优异的锂离子电池不可或缺的。 FeVO_4 具有较大的理论比容量,其放电比容量可达 1253mAh/g 。目前商业上广泛使用的碳负极理论容量仅为 372mAh/g 。但是, FeVO_4 的导电性差及充放电过程中的体积变化导致材料粉碎使其循环稳定性较差。

发明内容

[0004] 本发明提供一种锂离子电池负极材料 FeVO_4 的改性方法及材料,可以解决现有技术中的锂离子电池负极材料 FeVO_4 循环稳定性较差的问题。

[0005] 一种锂离子电池负极材料 FeVO_4 的改性方法,包括如下步骤:

[0006] S1,将偏钒酸铵、九水硝酸铁按照 $V:\text{Fe}=1:1$ 的摩尔比称量后,分别溶解于去离子水中,获得偏钒酸铵溶液和九水硝酸铁溶液,其中,偏钒酸铵溶液和九水硝酸铁溶液的浓度均为 0.05mol/L ~ 0.2mol/L ;

[0007] S2,将葡萄糖添加到九水硝酸铁溶液中,搅拌至溶解,获得溶液A,其中葡萄糖与九水硝酸铁的摩尔比为 $(1:1) \sim (1.1:1)$;按照 $V:W=1:(0.01 \sim 0.05)$ 的摩尔比,将偏钨酸铵加入到偏钒酸铵溶液中,待偏钨酸铵及偏钒酸铵完全溶解后,获得溶液B;

[0008] S3,将溶液B缓慢滴加到溶液A中,获得前驱体溶液;

[0009] S4,将前驱体溶液在 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ 水浴条件下搅拌至溶液蒸干,得到钨掺杂的 FeVO_4 前驱体;

[0010] S5,将 FeVO_4 前驱体研磨后,在 $450^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$ 条件下煅烧 $1 \sim 2$ 小时,自然冷却后得到钨掺杂的 FeVO_4 负极材料。

[0011] 更优地,S1中,偏钒酸铵溶液和九水硝酸铁溶液的浓度均为 0.1mol/L 。

[0012] 更优地,S4中,将前驱体溶液在 55°C 水浴条件下搅拌至溶液蒸干,得到钨掺杂的 FeVO_4 前驱体。

[0013] 更优地,S5中,将 FeVO_4 前驱体研磨后,在 500°C 条件下煅烧 1.5 小时。

[0014] 更优地,S2中,按照 $V:W=1:0.03$ 的摩尔比,将偏钨酸铵加入到偏钒酸铵溶液中。

[0015] 一种锂离子电池负极材料,由上述任意一项所述的方法制得。

[0016] 本发明提供一种锂离子电池负极材料 FeVO_4 的改性方法,该方法工艺简单,容易控制。

[0017] 根据此方法制备的负极材料,该负极材料具有如下优点:(1)粒径小,大部分粒径范围分布在60nm左右;(2)导电性好;(3)充放电比容量大,循环稳定性较好。

附图说明

[0018] 图1为各实施例所制备的样品的XRD图谱;

[0019] 图2为各实施例所制备样品的扫描电镜图;

[0020] 图3为各实施例所制备样品的充放电循环性能图;

[0021] 图4为各实施例所制备样品的交流阻抗图。

具体实施方式

[0022] 下面结合附图,对本发明的一个具体实施方式进行详细描述,但应当理解本发明的保护范围并不受具体实施方式的限制。

[0023] 本发明提供了一种锂离子电池负极材料 FeVO_4 及由此方法制备的负极材料。通过在制备过程中加入偏钨酸铵,获得钨掺杂 FeVO_4 ,从而改善了该负极材料的充放电比容量及循环稳定性等。

[0024] 实施例1.(对照组)

[0025] 将偏钒酸铵、九水硝酸铁按照 $V:Fe=1:1$ 的摩尔比称量后,分别溶解于去离子水中,获得偏钒酸铵溶液和九水硝酸铁溶液,偏钒酸铵溶液和九水硝酸铁溶液的溶液浓度为 0.1mol/L 。将一定量的葡萄糖添加到九水硝酸铁溶液中搅拌至溶解,得到溶液A,其中,葡萄糖与九水硝酸铁的摩尔比为 $1.1:1$ 。待偏钒酸铵完全溶解后,获得溶液B,将溶液B缓慢滴加到九水硝酸铁溶液中,并不断搅拌,获得前驱体溶液。将前驱体溶液在 60°C 水浴条件下搅拌至溶液蒸干,得到钨掺杂的 FeVO_4 前驱体。将所得 FeVO_4 前驱体研磨后放入坩埚内,在马弗炉中 500°C 下煅烧1小时,自然冷却后得到纯的 FeVO_4 负极材料。

[0026] 实施例2.

[0027] 将偏钒酸铵、九水硝酸铁按照 $V:Fe=1:1$ 的摩尔比称量后,分别溶解于去离子水中,获得偏钒酸铵溶液和九水硝酸铁溶液,偏钒酸铵溶液和九水硝酸铁溶液的溶液浓度为 0.1mol/L 。将一定量的葡萄糖添加到九水硝酸铁溶液中搅拌至溶解,其中,葡萄糖与九水硝酸铁的摩尔比为 $1.1:1$ 。按照 $V:W=1:0.01$ 的摩尔比,将偏钨酸铵加入到偏钒酸铵溶液中,待偏钨酸铵及偏钒酸铵完全溶解后,获得中间混合液。将中间混合液缓慢滴加到九水硝酸铁溶液中,并不断搅拌,获得提取液。将提取液在 50°C 水浴条件下搅拌至溶液蒸干,得到钨掺杂的 FeVO_4 前驱体。将所得 FeVO_4 前驱体研磨后放入坩埚内,在马弗炉中 500°C 下煅烧1小时,自然冷却后得到纯的 FeVO_4 负极材料。

[0028] 实施例3.

[0029] 将偏钒酸铵、九水硝酸铁按照 $V:Fe=1:1$ 的摩尔比称量后,分别溶解于去离子水中,获得偏钒酸铵溶液和九水硝酸铁溶液,偏钒酸铵溶液和九水硝酸铁溶液的溶液浓度为 0.1mol/L 。将一定量的葡萄糖添加到九水硝酸铁溶液中搅拌至溶解,其中,葡萄糖与九水硝酸铁的摩尔比为 $1.1:1$ 。按照 $V:W=1:0.03$ 的摩尔比,将偏钨酸铵加入到偏钒酸铵溶液中,待偏钨酸铵及偏钒酸铵完全溶解后,获得中间混合液。将中间混合液缓慢滴加到九水硝酸铁溶液中,并不断搅拌,获得提取液。将提取液在 55°C 水浴条件下搅拌至溶液蒸干,得到钨掺

杂的 FeVO_4 前驱体。将所得 FeVO_4 前驱体研磨后放入坩埚内, 在马弗炉中 500°C 下煅烧 1.5 小时, 自然冷却后得到纯的 FeVO_4 负极材料。

[0030] 实施例 4.

[0031] 将偏钒酸铵、九水硝酸铁按照 $\text{V}:\text{Fe}=1:1$ 的摩尔比称量后, 分别溶解于去离子水中, 获得偏钒酸铵溶液和九水硝酸铁溶液, 偏钒酸铵溶液和九水硝酸铁溶液的溶液浓度为 0.1mol/L 。将一定量的葡萄糖添加到九水硝酸铁溶液中搅拌至溶解, 其中, 葡萄糖与九水硝酸铁的摩尔比为 $1.1:1$ 。按照 $\text{V}:\text{W}=1:0.05$ 的摩尔比, 将偏钨酸铵加入到偏钒酸铵溶液中, 待偏钨酸铵及偏钒酸铵完全溶解后, 获得中间混合液。将中间混合液缓慢滴加到九水硝酸铁溶液中, 并不断搅拌, 获得提取液。将提取液在 60°C 水浴条件下搅拌至溶液蒸干, 得到钨掺杂的 FeVO_4 前驱体。将所得 FeVO_4 前驱体研磨后放入坩埚内, 在马弗炉中 500°C 下煅烧 2 小时, 自然冷却后得到纯的 FeVO_4 负极材料。

[0032] 图 1 展示了各实施例所制备的样品的 XRD 图谱。图 2 展示了各实施例所制备样品的扫描电镜图, 从图中可以看出, 实施例 1 至实施例 4 所制备的样品的粒径逐渐变小, 可见偏钨酸铵的加入, 有效改善了粒径的大小, 使制备的负极材料的粒径较小。然而在实施例 4 中由于粒径过小导致颗粒团聚, 影响电化学性能, 因此放电性能不如实施例 3。图 3 展示了实施例所制备样品的充放电循环性能图, 由图可以看出, 各实施例的衰变趋势相似, 但实施例 3 的充放电循环稳定性及放电比容量要远好于其它几个实施例, 未加入偏钨酸铵的实施例 1 性能最差。图 4 展示了实施例所制备样品的交流阻抗图。可以看出, 加入偏钨酸铵后, 材料的导电性得到了显著提升, 实施例 3 的内阻最小。

[0033] 以上公开的仅为本发明的几个具体实施例, 但是, 本发明实施例并非局限于此, 任何本领域的技术人员能思之的变化都应落入本发明的保护范围。

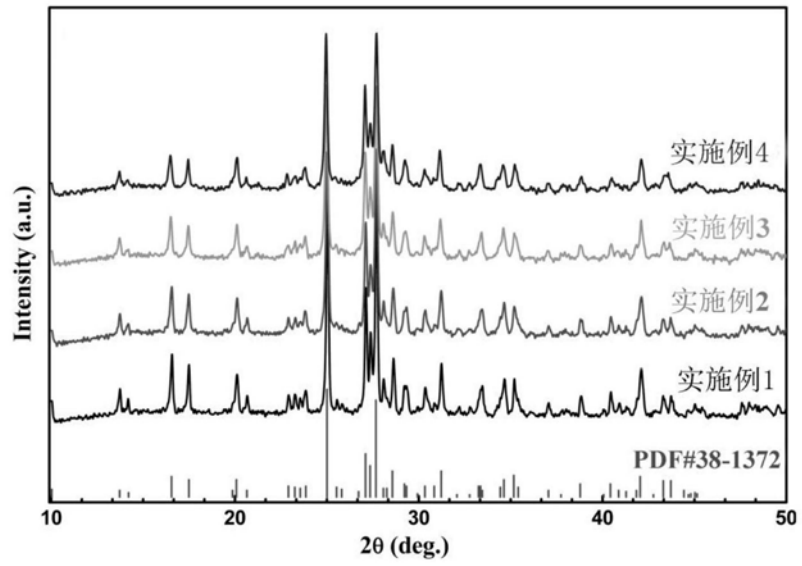


图1

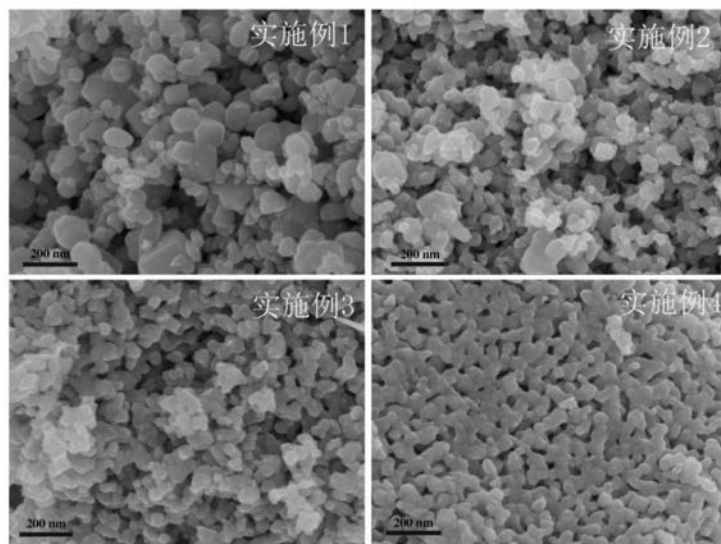


图2

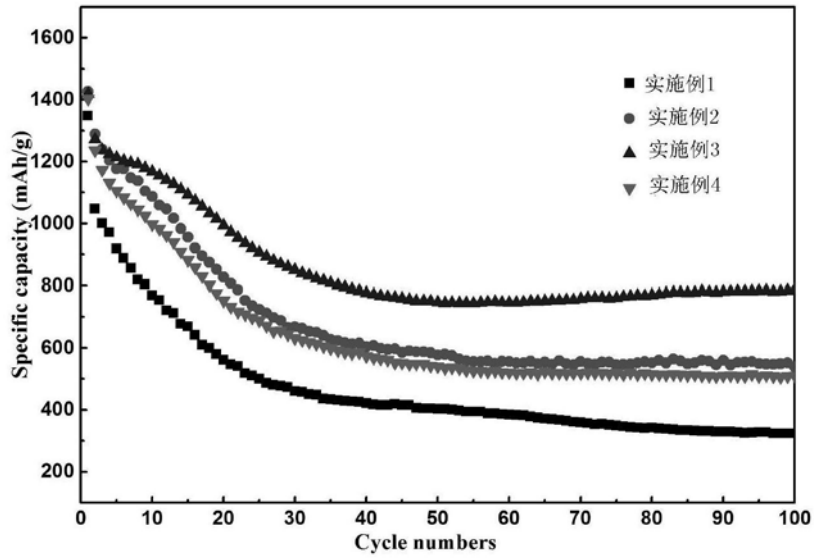


图3

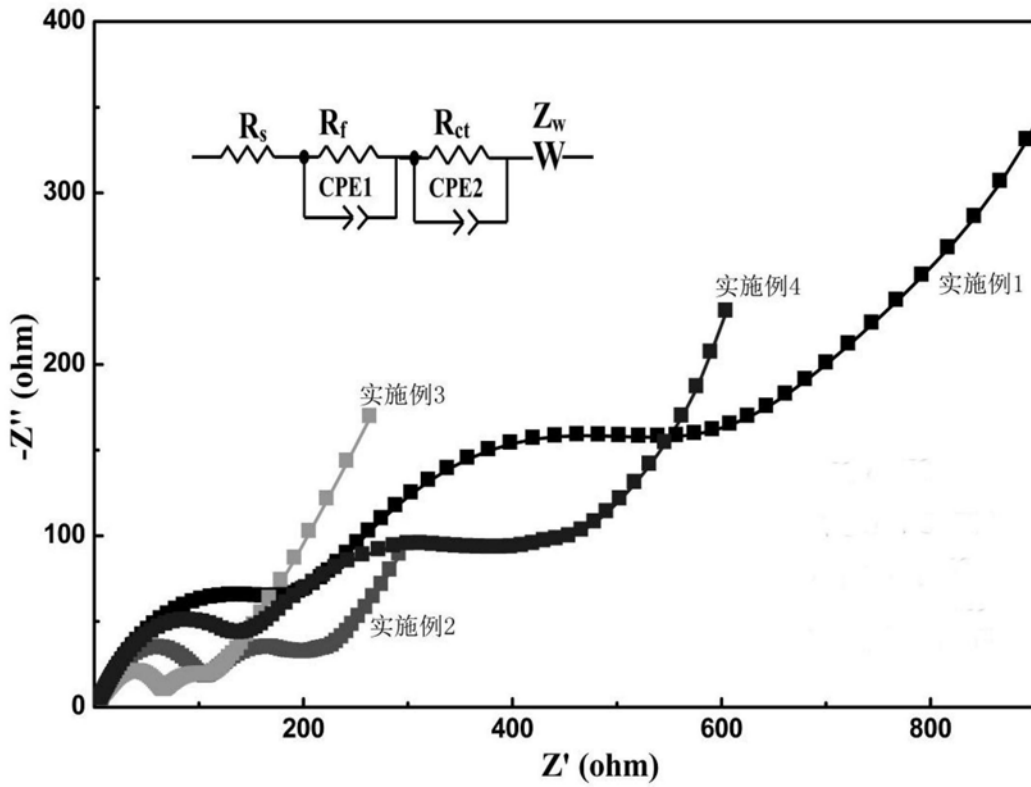


图4