(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 114906882 A
(43)申请公布日 2022.08.16

(21)申请号 202210539835.9

(22)申请日 2022.05.18

(71)申请人 江苏大学
地址 212013 江苏省镇江市京口区学府路301号

(72)发明人 李国春 赵烁 蒋湘丽 张姗 连加彪

(74)专利代理机构 南京智造力知识产权代理有限公司 32382
专利代理师 李侨飞

(51)Int.Cl.
C01G 53/00(2006.01)
H01M 4/48(2010.01)
H01M 10/0525(2010.01)

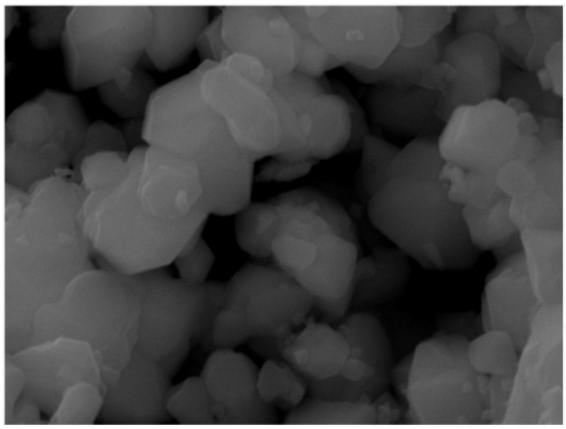
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种铌基双金属氧化物负极材料的制备方法及其应用

(57)摘要

本发明属于锂离子电池技术领域，具体涉及一种铌基双金属氧化物负极材料的制备方法及其应用。首先通过球磨法制备铌基双金属氧化物前驱体，然后经煅烧、清洗得到铌基双金属氧化物负极材料；将铌基双金属氧化物负极材料和导电剂、粘结剂加入有机溶剂中得到浆料，将浆料涂覆在涂碳铜箔的一面制得铌基双金属氧化物；以其作为负极，金属锂片作为对电极和参比电极，在氩气气氛下按照负极、电解液、功能隔膜、电解液、锂片的顺序进行组装得到锂离子电池。本发明通过熔盐法合成的铌基双金属氧化物具有特殊的晶体结构和锂离子插层赝电容特性，有利于锂离子的快速脱嵌，使锂离子电池具有优异的倍率性能和循环稳定性。



CN 114906882 A

1.一种铌基双金属氧化物负极材料的制备方法，其特征在于，步骤如下：

(1)首先将铌化合物和金属氧化物放入球磨罐中，然后再加入氯化盐，其中氯化盐至少为两种且为等摩尔比；所述球磨罐中铌化合物、金属氧化物、氯化盐的共混物记为混合物料；所述铌化合物、金属氧化物、氯化盐的摩尔比为1:1:3；

再称取一定质量的氧化锆球或者钢球放入球磨罐；选择干磨或湿磨法进行球磨处理，球磨后得到铌基双金属氧化物前驱体；所述球磨处理为湿磨处理时，加入无水乙醇分散物料；

(2)将步骤(1)制得的铌基双金属氧化物前驱体在空气氛围下以2～5℃/min的升温速率升温至800～1000℃，保温2～5h后降至室温，再经去离子水和乙醇清洗后得到铌基双金属氧化物负极材料。

2.根据权利要求1所述的铌基双金属氧化物负极材料的制备方法，其特征在于，步骤(1)中所述铌化合物包括Nb_2O_5或$Nbcl_5$；所述金属氧化物包括ZnO或NiO；所述氯化盐为NaCl和KCl。

3.根据权利要求1所述的铌基双金属氧化物负极材料的制备方法，其特征在于，步骤(1)中所述氧化锆球或者钢球与混合物料的质量比1:5～10。

4.根据权利要求1所述的铌基双金属氧化物负极材料的制备方法，其特征在于，步骤(1)中所述球磨处理的转速为500～1000转/分钟，时间为10～12小时。

5.根据权利要求1所述的铌基双金属氧化物负极材料的制备方法，其特征在于，步骤(1)中所述无水乙醇的用量为混合物料质量的20%。

6.根据权利要求1-5任一所述方法制备的铌基双金属氧化物负极材料应用于锂离子电池的用途。

7.根据权利要求6所述的用途，其特征在于，具体步骤如下：

(1)将铌基双金属氧化物负极材料与导电剂、粘结剂加入溶剂中，随后将其搅拌为均匀的浆料，其中溶剂为N-甲基吡咯烷酮或水；然后将制得的浆料涂覆在涂碳铜箔的一面制得铌基双金属氧化物电极材料，其中活性物质的面载量为1.0～10.0mg/cm^2；所述活性物质为铌基双金属氧化物；

(2)将步骤(1)制得的铌基双金属氧化物电极材料作为负极，金属锂片作为对电极和参比电极，在氩气气氛下按照负极、电解液、功能隔膜、电解液、锂片的顺序进行组装得到锂离子电池。

8.根据权利要求7所述的用途，其特征在于，步骤(1)中所述铌基双金属氧化物负极材料、导电剂和粘结剂的质量比为7:2:1。

9.根据权利要求7或8所述的用途，其特征在于，步骤(1)中所述浆料中的导电剂为Super P、科琴炭黑或乙炔黑的任意一种；所述粘结剂为聚偏氟乙烯、PFT或LA132的任意一种。

10.根据权利要求7所述的用途，其特征在于，步骤(2)中所述电解液为碳酸乙烯酯与碳酸二甲酯以1:1体积比混合的混合溶液，且混合溶液中含有终浓度为1.0M的$LiPF_6$；所述电解液添加量为50～150μL。

一种铌基双金属氧化物负极材料的制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池技术领域，具体涉及一种铌基双金属氧化物负极材料的制备方法及应用于快充锂离子电池的用途。

背景技术

[0002] 锂离子电池的快速充放电能力对电动汽车、智能电网等技术领域的大规模应用至关重要。高倍率的电极材料是实现锂离子电池快速充放电性能的关键。而电极材料的高倍率性能可通过多种途径实现，如纳米化、多孔结构、碳包覆和基于导电材料的分层结构等。目前研究普遍认为纳米尺寸和多孔结构不仅减小了锂离子在固体电极中的扩散距离，增强了锂离子的迁移能力，同时还增大了液态电解质与电极材料的接触面积，从而能够实现更高的电流密度。

[0003] 铌基双金属氧化物具备的赝电容特性可以大幅提升负极材料的比容量和倍率性能。目前铌基双金属氧化物负极材料的设计合成思路主要是通过将材料缩小到纳米尺度，但这将导致电极的体积比容量降低和副反应的发生，原因是纳米结构具有较大的比表面积，反应过程中可能发生形貌变化，导致纳米结构坍塌和较高的首次循环容量损失。此外，制备这些精细的纳米结构、多孔结构和复合材料通常需要苛刻的合成环境、昂贵的反应物和多个合成步骤，从而导致合成过程复杂而昂贵。所以目前迫切需要一种适合工业化大批量生产，原料廉价且尺寸为亚微米级的材料制备方法。

发明内容

[0004] 针对上述问题，本发明设计了一种铌基双金属氧化物负极材料的制备方法，并将铌基双金属氧化物负极材料应用于快充锂离子电池。本发明中，通过熔盐法合成的铌基双金属氧化物具有特殊的晶体结构和锂离子插层赝电容特性，有利于锂离子的快速脱嵌，使锂离子电池具有优异的倍率性能和循环稳定性。

[0005] 本发明提供的一种铌基双金属氧化物可以通过熔盐法制得的，形貌为金属元素均匀分布的亚微米块状颗粒结构，且大小尺寸均一。

[0006] 一种铌基双金属氧化物负极材料的制备方法，包括以下步骤：

[0007] (1)球磨法制备铌基双金属氧化物前驱体：首先将铌化合物和金属氧化物放入球磨罐中，然后再加入氯化盐，其中氯化盐至少为两种且为等摩尔比；所述球磨罐中铌化合物、金属氧化物、氯化盐的共混物记为混合物料；所述铌化合物、金属氧化物、氯化盐的摩尔比为1:1:3；

[0008] 再称取一定质量的氧化锆球或者钢球放入球磨罐；选择干磨或湿磨法进行球磨处理，球磨后得到铌基双金属氧化物前驱体；所述球磨处理为湿磨处理时，加入无水乙醇分散物料；

[0009] (2)铌基双金属氧化物负极材料的制备：将步骤(1)制得的铌基双金属氧化物前驱体在空气氛围下以2～5℃/min的升温速率升温至800～1000℃，保温2～5h后降至室温，再

经去离子水和乙醇清洗后得到铌基双金属氧化物负极材料。

[0010] 进一步的，步骤(1)中所述铌化合物包括Nb_2O_5或$Nbcl_5$；所述金属氧化物包括ZnO或NiO；所述氯化盐为NaCl和KCl。

[0011] 进一步的，步骤(1)中所述氧化锆球或者钢球与混合物料的质量比1:5～10。

[0012] 进一步的，步骤(1)中所述球磨处理的转速为500～1000转/分钟，时间为10～12小时。

[0013] 进一步的，步骤(1)中所述无水乙醇的用量为混合物料质量的20％。

[0014] 应用：基于所制备的铌基双金属氧化物负极材料应用于锂离子电池的用途：

[0015] (1)将铌基双金属氧化物负极材料与导电剂、粘结剂加入溶剂中，随后将其搅拌为均匀的浆料，其中溶剂为N-甲基吡咯烷酮(NMP)或水；然后将制得的浆料涂覆在涂碳铜箔的一面制得铌基双金属氧化物电极材料，其中活性物质的面载量为1.0～10.0mg/cm^2；其中活性物质为铌基双金属氧化物；

[0016] (2)铌基双金属氧化物应用于锂离子半电池：将步骤(1)制得的铌基双金属氧化物电极材料作为负极，金属锂片作为对电极和参比电极，在氩气气氛下按照负极、电解液、功能隔膜、电解液、锂片的顺序进行组装得到锂离子电池。

[0017] 进一步的，步骤(1)中所述铌基双金属氧化物负极材料、导电剂和粘结剂的质量比为7:2:1；所述浆料中的导电剂为Super P、科琴炭黑或乙炔黑的任意一种；所述粘结剂为聚偏氟乙烯、PFT或LA132的任意一种。

[0018] 进一步的，步骤(2)中所述电解液为碳酸乙烯酯与碳酸二甲酯以1:1体积比混合的混合溶液，且混合溶液中含有终浓度为1.0M的$LiPF_6$；所述电解液添加量为50～150μL。

[0019] 本发明的有益效果：

[0020] (1)本发明发展了一种规模化可控制备亚微米级颗粒材料作为快充锂离子电池的负极材料。相比于传统的固相法制备的金属氧化物负极材料；使用熔盐法可以显著降低反应温度并且纯度更高；材料表面光滑，形貌均一，具有较小的比表面积，有利于提高锂离子电池体积能量密度。

[0021] (2)铌基双金属氧化物具有较高的理论容量，同时Nb-(Co、Ni、Fe、Zn)-O键的相互作用可以形成特殊的脱嵌锂通道，使得锂离子电池可以实现快速充放电，并且提高了锂离子电池在大电流密度下的循环稳定性和首次/随后的充放电效率。

附图说明

[0022] 图1为实施例1制备的铌基双金属氧化物负极材料的扫描电镜图。

[0023] 图2为实施例1制备的铌基双金属氧化物负极材料的X-射线衍射图。

[0024] 图3为实施例1制备的铌基双金属氧化物负极材料作为负极应用于锂离子电池中在$5Ag^{-1}$下的长循环性能曲线。

[0025] 图4为实施例1制备的铌基双金属氧化物负极材料作为负极应用于锂离子电池中不同电流密度下的倍率性能曲线。

具体实施方式

[0026] 下面通过具体实例对本发明进行详细说明。

[0027] 实施例1：

[0028] $NiNb_2O_6$负极材料的制备方法包括以下步骤：

[0029] (1)球磨法和熔盐法制备$NiNb_2O_6$前驱体：首先将1mmol的NiO和1mmol Nb_2O_5放入球磨罐中，然后选择氯化盐为NaCl和KCl，按照等摩尔比NaCl和KCl进行添加到球磨罐中；其中铌化合物、金属氧化物、氯化盐的摩尔比为1:1:3；

[0030] 称取氧化锆球，按照球料比1:5放入球磨罐，球磨机程序一般使用700转/分钟，时间为12小时。

[0031] (2)$NiNb_2O_6$负极材料的制备：将步骤(1)制得的$NiNb_2O_6$前驱体在空气氛围下以2℃/min的升温速度升温至800℃，保温4h后降至室温，使用去离子水和乙醇清洗样品去除样品中的盐和杂质，得到铌基双金属氧化物负极材料(记为$NiNb_2O_6$负极材料)。

[0032] 应用：

[0033] (1)铌基双金属氧化物负极材料与导电剂和粘结剂按7:2:1比例混合在N-甲基吡咯烷酮中制成浆料，其中该浆料中的导电剂为Super P，粘结剂为聚偏氟乙烯(PVDF)，溶剂为N-甲基吡咯烷酮(NMP)。然后使用涂覆机将制得的浆料涂覆在涂碳铜箔的一面制得$NiNb_2O_6$电极材料，其中活性物质(铌基双金属氧化物)的面载量为1mg/cm^2。

[0034] (2)$NiNb_2O_6$负极组装成锂离子半电池将步骤(2)制得的复合电极作为负极；金属锂片作为对电极和参比电极；在氩气气氛下，按照负极、电解液、功能隔膜、电解液、锂片的顺序组装成锂离子半电池，其中电解液为碳酸乙烯酯与碳酸二甲酯以1:1体积比混合的混合溶液，且混合溶液中含有终浓度为1.0M的$LiPF_6$；电解液添加量为100μL，随后对其进行电化学性能测试。

[0035] 图1为实施例1中步骤(2)制备的制备$NiNb_2O_6$的扫描电镜图。如图所示，该材料显示出尺寸为200-300nm之间的亚微米块状结构，其形貌均一且各元素均匀分布。

[0036] 图2为实施例1中步骤(2)制备的制备$NiNb_2O_6$的X-射线衍射图。可以看出，该材料的衍射峰对应于$NiNb_2O_6$(JCPDS No.32-0694)的相结构，即成功制备了$NiNb_2O_6$。

[0037] 图3为实施例1中步骤(3)制备的$NiNb_2O_6$材料作为负极应用于锂离子电池中在5A g^{-1}下的长循环性能曲线。电池在5A g^{-1}时的初始容量为167.5mAh g^{-1}，2000次循环后，电池的容量为164.5mAh g^{-1}，容量衰减率为0.179%，说明其具有良好的循环稳定性。

[0038] 图4为实施例1中步骤(3)制备的$NiNb_2O_6$材料作为负极应用于锂离子电池中不同电流密度下的倍率性能曲线。可以看出$NiNb_2O_6$材料作为负极的锂离子电池在0.2到20A g^{-1}的电流倍率下，可逆容量分别为838.7、384.9、267.7、181.0、120.5和73.4mAh g^{-1}，说明其具有超高的倍率性能和循环可逆性。

[0039] 实施例2：

[0040] 一种$ZnNb_2O_6$负极材料的制备方法

[0041] (1)球磨法和熔盐法制备$ZnNb_2O_6$前驱体：首先将1mmol的ZnO和1mmol Nb_2O_5放入球磨罐中，然后选择氯化盐为NaCl和KCl，按照等摩尔比NaCl和KCl进行添加；其中铌化合物、金属氧化物、氯化盐的摩尔比为1:1:5；

[0042] 称取氧化锆球，按照球料比1:7放入球磨罐。添加使材料充分分散。球磨机程序一般使用800转/分钟，时间为12小时。

[0043] (2)$ZnNb_2O_6$负极材料的制备：将步骤(1)制得的$ZnNb_2O_6$前驱体在空气氛围下以4

℃/min的升温速度升温至850℃，保温4h后降至室温得到$ZnNb_2O_6$负极材料。使用去离子水和乙醇清洗样品去除样品中的盐和杂质。$ZnNb_2O_6$与导电剂和粘结剂混合在有机溶剂中制成浆料，其中该浆料中的导电剂为Super P，粘结剂为聚偏氟乙烯(PVDF)，溶剂为N-甲基吡咯烷酮(NMP)。然后使用涂覆机将制得的浆料涂覆在涂碳铜箔的一面制得$ZnNb_2O_6$电极材料，其中活性物质(铌基双金属氧化物)的面载量为1.2mg/cm^2。

[0044] (3)$ZnNb_2O_6$负极组装成锂离子半电池：将步骤(2)制得的复合电极作为负极；金属锂片作为对电极和参比电极；在氩气气氛下，按照负极、电解液、功能隔膜、电解液、锂片的顺序组装成锂离子半电池，其中电解液为碳酸乙烯酯与碳酸二甲酯以1:1体积比混合的混合溶液，且混合溶液中含有终浓度为1.0M的$LiPF_6$；电解液添加量为150μL。

[0045] 说明：以上实施例仅用以说明本发明而并非限制本发明所描述的技术方案；因此，尽管本说明书参照上述的各个实施例对本发明已进行了详细的说明，但是本领域的普通技术人员应当理解，仍然可以对本发明进行修改或等同替换；而一切不脱离本发明的精神和范围的技术方案及其改进，其均应涵盖在本发明的权利要求范围内。

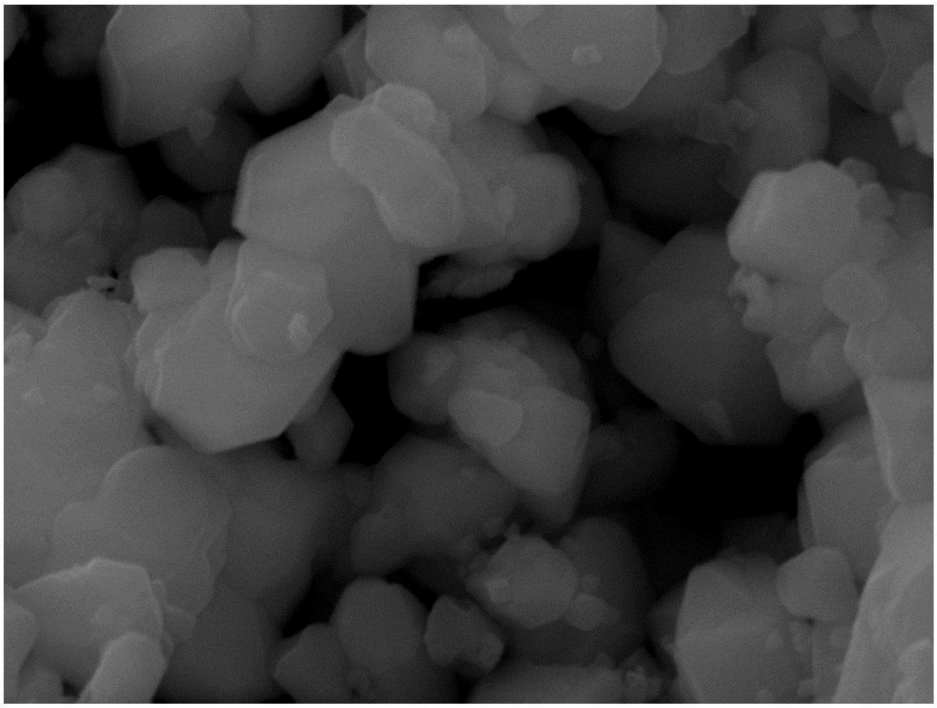


图1

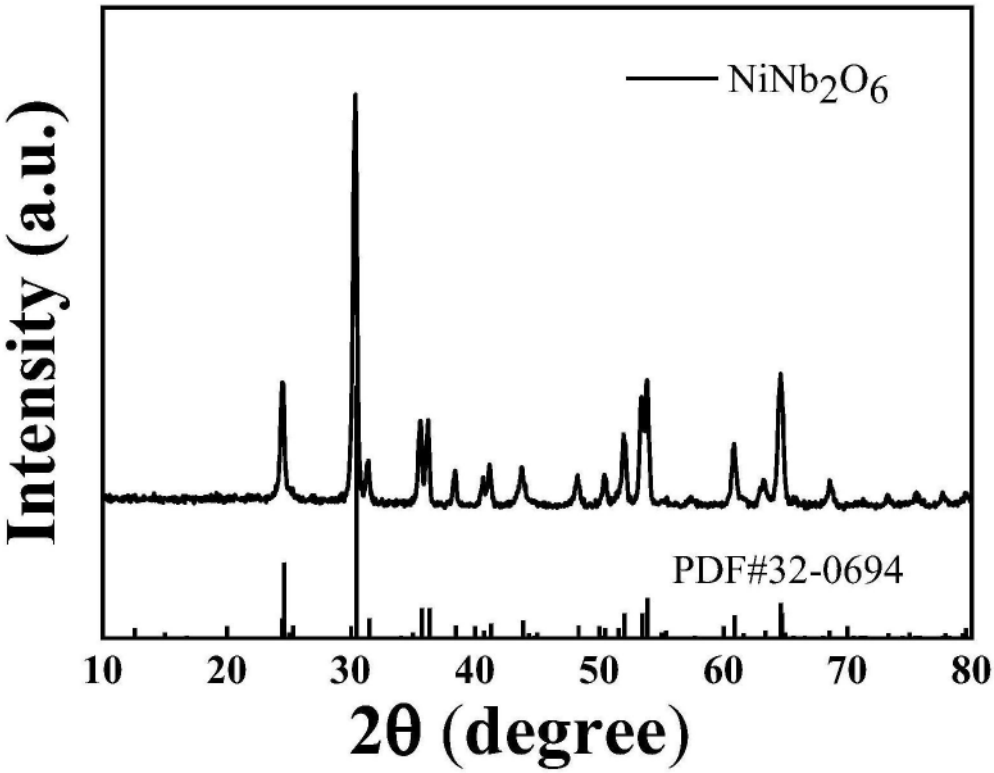

NiNb2O6
PDF#32-0694
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
80
2θ (degree)

图2

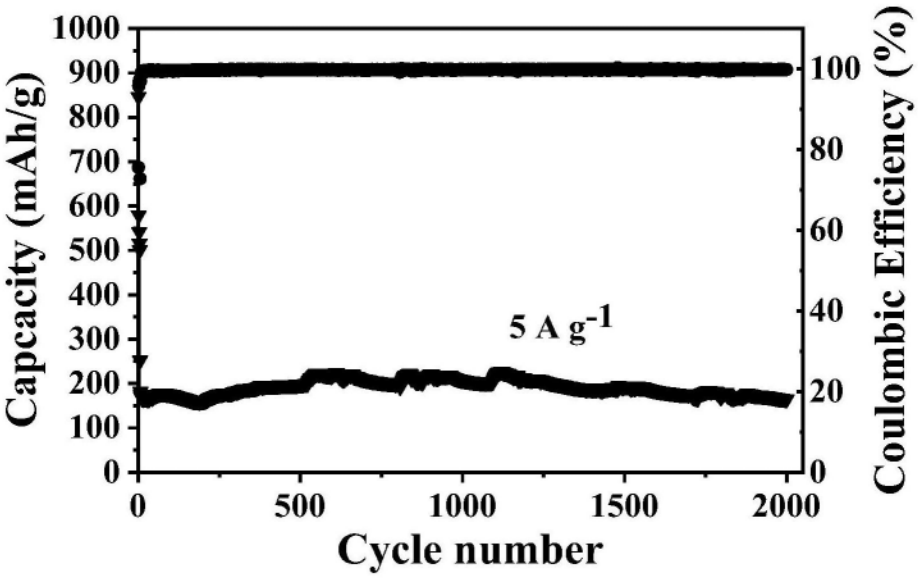

Capcacity (mAh/g)
Coulombic Efficiency (%)
Cycle number
5 A g-1
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
0
20
40
60
80
100
0
500
1000
1500
2000

图3

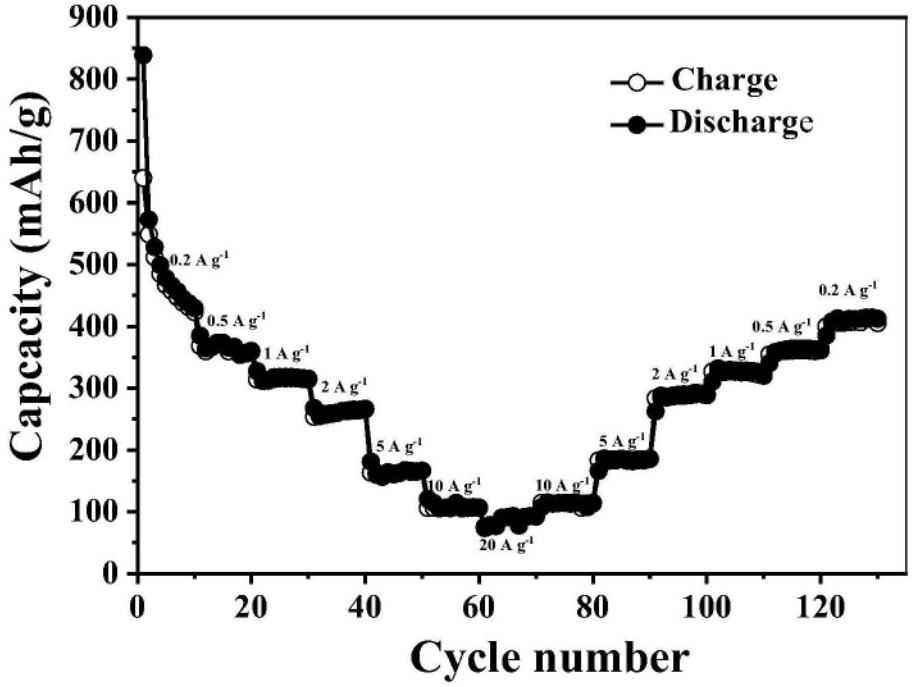

Capcacity (mAh/g)
Cycle number
Charge
Discharge
0.2 A g-1
0.5 A g-1
1 A g-1
2 A g-1
5 A g-1
10 A g-1
20 A g-1
10 A g-1
5 A g-1
2 A g-1
1 A g-1
0.5 A g-1
0.2 A g-1
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
0
20
40
60
80
100
120

图4