



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108417788 A

(43)申请公布日 2018.08.17

(21)申请号 201810082533.7

(22)申请日 2018.01.29

(71)申请人 昆明理工大学

地址 650093 云南省昆明市五华区学府路  
253号

(72)发明人 张正富 刘警峰 易健宏 任艳昆  
王梓 汤梦云

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/48(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种铬与银双金属掺杂纳米氧化钨@多孔炭  
负极材料的制备方法

(57)摘要

本发明公开一种铬与银双金属掺杂纳米氧化钨@多孔炭负极材料的制备方法,将钨酸钠、硝酸铬、硝酸银与1,2,4-三氮唑加入去离子水中配制混合溶液,向混合溶液中加入多孔炭粉末,用磁力搅拌器搅拌,并通过稀硝酸调节pH值到1~2,然后在150~160℃下反应3~5天,并自然冷却到室温后过滤,用去离子水与酒精洗涤、干燥;将干燥后的粉末在氮气环境下焙烧;焙烧完成后,随炉冷却到室温,得到焙烧产物即为铬与银双金属掺杂纳米氧化钨@多孔炭材料;本发明制备得到的铬与银双金属掺杂纳米氧化钨@多孔炭产品结构细腻,导电性能良好等优点。

1. 一种铬与银双金属掺杂纳米氧化钨@多孔炭负极材料的制备方法,其特征在于,具体包括以下步骤:

(1) 将钨酸钠、硝酸铬、硝酸银与1,2,4-三氮唑加入去离子水中配制成混合溶液,混合溶液中加入多孔炭粉末,然后用磁力搅拌器搅拌分散,通过逐步滴加稀硝酸调节混合液的pH值到1~2得到混合液;

(2) 将步骤(1)得到的混合液在温度150~160℃下反应3~5天,然后自然降温至室温,然后过滤、洗涤、干燥得到粉末状物质;

(3) 将步骤(2)干燥后的粉末在惰性气氛下快速升温至450~550℃,保温为1~2h,焙烧完成后,随炉冷却到室温,研磨后得到铬与银双金属掺杂纳米氧化钨@多孔炭负极材料。

2. 根据权利要求1所述铬与银双金属掺杂纳米氧化钨@多孔炭负极材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述钨酸钠、硝酸铬、硝酸银与1,2,4-三氮唑的摩尔比为4:1:1:4~2:1:1:2;钨酸铵与多孔炭的质量比为5:1~6:1。

3. 根据权利要求1所述铬与银双金属掺杂纳米氧化钨@多孔炭负极材料的制备方法,其特征在于,步骤(3)所述焙烧时升温速率为6~10℃/ min。

4. 根据权利要求1所述铬与银双金属掺杂纳米氧化钨@多孔炭负极材料的制备方法,其特征在于,步骤(3)所述惰性气氛为氮气气氛或氩气气氛。

## 一种铬与银双金属掺杂纳米氧化钨@多孔炭负极材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种铬与银双金属掺杂纳米氧化钨@多孔炭负极材料的制备方法,属于锂离子电池技术领域。

### 背景技术

[0002] 科技的发展、人类生活质量的提高;石油资源面临危机、地球生态环境日益恶化,形成了新型二次电池及相关材料领域的科技和产业快速发展的双重社会背景。一方面,是信息科技和信息产业的日新月异。移动电话、笔记本电脑、形形色色的便携式电器层出不穷;另一方面,大气污染、地球石油储量不足源储备技术的支撑。市场的迫切需求,使新型二次电池应运而生。其中,锂离子电池(包括锂离子聚合物电池)作为最新型的二次电池,由于其优越的性能而备受青睐。锂离子电池产业蓬勃发展,研究开发日新月异,应用领域不断扩展。但锂离子电池行业竞争非常激烈,寻找高容量、低成本的新型电极材料是进一步降低电池成本、增强竞争力的有力手段。过渡金属氧化物是很有前景的一类新型负极材料。

[0003] 纳米过渡金属氧化物( $MO$ ,  $M=Co, Ni, Cu, Fe, W$ ) 负极具有良好的的储锂性能,许多其它过渡金属氧化物如 $CuO$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $Co_3O_4$ 、 $WO_3$ 等都可通过转化反应 $MO_x + 2xLi \rightleftharpoons M + xLi_2O$ 储锂,相对于炭材料而言,过渡金属氧化物有着更高的容量,但是这些这些过渡金属氧化物的电子或离子的扩散系数较小,使得其导电性能较差,电极反应的可逆性降低,比容量伴随着充放电循环而快速衰减。其中 $WO_3$ 是常温下钨的最稳定氧化物,环境毒害小,价格低廉,理论比容量高( $693mAh \cdot g^{-1}$ ),是一种有发展潜力的锂离子电池负极材料,然而,块体 $WO_3$ 的电导率低,充放电过程中体积变化大,导致其倍率性能和循环稳定性差。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种铬与银双金属掺杂纳米氧化钨@多孔炭负极材料的制备方法,该方法工艺简单、成本低,得到的产物具有特殊形貌结构的铬与银双金属掺杂纳米氧化钨@多孔炭负极材料,具有高的放电比容量和优异的循环性能,具体包括以下步骤:

(1) 将钨酸钠、硝酸铬、硝酸银与1,2,4-三氮唑加入去离子水中配制成混合溶液,混合溶液中再加入一定质量的多孔炭粉末,然后用磁力搅拌器搅拌分散1~2h,通过逐步滴加稀硝酸调节混合液pH值到1~2得到混合液,整个过程在常温下进行;

(2) 将步骤(1)得到的混合液转移到反应釜中加热,在温度150~160℃下反应3~5天,然后自然降温至室温,取出混合液过滤、洗涤、干燥得到粉末状物质;

(3) 将步骤(2)中干燥后的粉末取出,在惰性气氛下快速升温至450~550℃,保温为1~2h,焙烧完成后,惰性气氛保护下随炉冷却到室温,研磨后得到铬与银双金属掺杂纳米氧化钨@多孔炭负极材料。

[0005] 步骤(1)所述钨酸钠、硝酸铬、硝酸银与1,2,4-三氮唑的摩尔比为4:1:1:4~2:1:1:2;钨酸铵与多孔炭的质量比为5:1~6:1。

[0006] 步骤(3)所述焙烧时升温速率为6~10℃/min。

[0007] 步骤(3)所述惰性气氛为氮气气氛或氩气气氛。

[0008] 所述多孔炭为市售常规多孔炭。

[0009] 本发明制备得到的铬与银双金属掺杂纳米氧化钨@多孔炭负极材料粉末进行电化学性能测试:将铬与银双金属掺杂纳米氧化钨@多孔炭负极材料粉末、乙炔黑、聚偏氟乙烯(PVDF)按质量比为8:1:1的比例混合研磨组装成CR2025扣式电池;静置12h后测试其充放电性能。

[0010] 本发明的有益效果:

铬与银双金属掺杂纳米氧化钨@多孔炭负极材料粉末用于制备锂离子电池,相对于传统负极材料氧化钨而言,电化学性能提高;金属铬与银掺杂进入三氧化钨的晶体结构中,改变了三氧化钨的晶格参数,进一步提高了材料的锂离子的嵌入与脱出,使电池放电比容量增大,同时与多孔炭的复合有效的解决了三氧化钨导电性能差的这一缺点,循环稳定性也更加优异。

## 附图说明

[0011] 图1为本发明实施例1得到的铬与银双金属掺杂纳米氧化钨@多孔炭的XRD图片;

图2为本发明实施例1得到的铬与银双金属掺杂纳米氧化钨@多孔炭的扫描电镜图。

## 具体实施方式

[0012] 下面结合附图和具体实施例对本发明作进一步详细说明,但本发明的保护范围并不限于所述内容。

[0013] 实施例1

一种铬与银双金属掺杂纳米氧化钨@多孔炭负极材料的制备方法,具体包括以下步骤:

(1)将钨酸钠、硝酸铬、硝酸银与1,2,4-三氮唑的摩尔比为4:1:1:4混合,其钨酸铵的摩尔量为1mmol,然后加入120mL去离子水中配制成混合溶液,并向溶液中加入0.055g的多孔炭粉末,用磁力搅拌器搅拌混合溶液1h,并用浓度为1mol/L的稀硝酸调制pH值到2得到混合液;

(2)将步骤(1)的混合液转移至内胆为聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,加热至160℃保温4天后,自然冷却到室温,将反应釜中混合液倒出,过滤,用去离子水与酒精反复洗涤沉淀物数次,并在80℃的干燥箱中干燥;

(3)将步骤(2)中的干燥后的粉末置于气氛炉中,在氮气气氛下以9℃/min的升温速率快速加热到550℃,保温90min后,随炉子自然冷却到室温,取出产物研磨分散后得到铬与银双金属掺杂纳米氧化钨@多孔炭负极材料。

[0014] 本实施例制备得到的铬与银双金属掺杂纳米氧化钨@多孔炭的XRD图片如图1所示,由图可以看出合成产物为 $W_2O_5$ ;本实施例制备得到的铬与银的双金属掺杂的纳米氧化钨@多孔炭的扫描电镜图如图2所示,掺杂后的三氧化钨纳米棒附着在球状的多孔炭上生长。

[0015] 钨酸钠、硝酸铬、硝酸银与1,2,4-三氮唑的按摩尔比与焙烧时加热的升温速率对产物铬与银的双金属掺杂的纳米氧化钨@多孔炭负极材料有影响,在控制钨酸钠与1,2,4-

三氮唑的物质的量一定时,加入硝酸铬、硝酸银过多或者过少,焙烧时候温度偏低和升温速率较慢,都会导致其电池的充放电性能较差。

[0016] 电化学性能测试:

①将得到铬与银双金属掺杂纳米氧化钨@多孔炭粉末,和乙炔黑、聚偏氟乙烯(PVDF)按质量比为 8:1:1 的比例称取置于玛瑙研钵中,滴加适量N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)研磨均匀;将其涂覆在Cu箔上,涂覆在Cu箔上的厚度为0.15mm,再置于真空干燥箱中90℃干燥24h,然后将极片取出,作为负极。

[0017] ②金属锂片作为负极和参比电极,聚丙烯微孔膜为隔膜,以1mol/LiPF<sub>6</sub>+EC/DMC/EMC为电解液,在充满氩气、水分含量低于2ppm的手套箱内,组装成CR2025不锈钢扣式电池;静置12h后测试其充放电性能。

[0018] 本实施例制备得到的铬与银双金属掺杂纳米氧化钨@多孔炭负极材料制备得到的锂离子电池首次放电比容量为1926.134mAhg<sup>-1</sup>。

[0019] 实施例2

一种铬与银双金属掺杂纳米氧化钨@多孔炭负极材料的制备方法,具体包括以下步骤:

(1)将钨酸钠、硝酸铬、硝酸银与1,2,4-三氮唑的摩尔比为4:1:2:4混合,钨酸钠的摩尔质量为1mmol,然后加入120mL去离子水中配制成混合溶液,并向溶液中加入0.06g的多孔炭粉末,用磁力搅拌器搅拌混合溶液2h,并用浓度为1mol/L的硝酸调制pH值到2得到混合液;

(2)将步骤(1)的混合液转移至内胆为聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,并放入干燥箱加热,在160℃保温3天后,自然冷却到室温,将反应釜中混合液倒出,过滤,用去离子水与酒精反复洗涤沉淀物数次,并在80℃的干燥箱中干燥;

(3)将步骤(2)中的干燥后的沉淀置于气氛炉中,在氩气气氛下以8℃/min的升温速率快速加热到550℃,保温60min后,随炉子自然冷却到室温,取出产物研磨分散后得到铬与银双金属掺杂纳米氧化钨@多孔炭负极材料。

[0020] 电化学性能测试:将得到铬与银双金属掺杂纳米氧化钨@多孔炭粉末,按照实施例1所述方法组装成CR2025扣式电池;静置12h后测试其充放电性能。

[0021] 本实施例制备得到的铬与银双金属掺杂纳米氧化钨@多孔炭负极材料制备得到的锂离子电池首次放电比容量为1742.125mAhg<sup>-1</sup>。

[0022] 实施例3

一种铬与银双金属掺杂纳米氧化钨@多孔炭负极材料的制备方法,具体包括以下步骤:

(1)将钨酸钠、硝酸铬、硝酸银与1,2,4-三氮唑的摩尔比为4:2:1:4混合,钨酸钠的摩尔质量为1mmol,然后加入120mL去离子水中配制成混合溶液,并向溶液中加入0.066g的多孔炭粉末,用磁力搅拌器搅拌混合溶液1h,并用浓度1mol/L的硝酸调制pH值到1得到混合液;

(2)将步骤(1)溶液转移至内胆为聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,并放入干燥箱加热,在150℃保温5天后,自然冷却到室温,随炉冷却到室温,将反应釜中混合液倒出,过滤,用去离子水与酒精反复洗涤沉淀物数次,并在80℃的干燥箱中干燥;

(3)将步骤(2)中的干燥后的沉淀置于气氛炉中,在氮气气氛下以7℃/min的升温速率快速加热到500℃,保温80min后,随炉子自然冷却到室温,取出产物研磨分散后得到铬与银双金属掺杂纳米氧化钨@多孔炭负极材料。

[0023] 电化学性能测试:将铬与银双金属掺杂纳米氧化钨@多孔炭负极材料,按照实施例

1所述方法组装成 CR2025扣式电池；静置24h后测试其充放电性能。

[0024] 本实施例制备得到的铬与银双金属掺杂纳米氧化钨@多孔炭负极材料制备得到的锂离子电池最大放电比容量为1647.632mAhg<sup>-1</sup>。

[0025] 实施例4

一种铬与银双金属掺杂纳米氧化钨@多孔炭负极材料的制备方法,具体包括以下步骤:

(1)将钨酸钠、硝酸铬、硝酸银与1,2,4-三氮唑的摩尔比为2:1:1:2混合,钨酸钠的摩尔质量为1mmol,并向溶液中加入0.058g的多孔炭粉末,然后加入120mL去离子水中配制成混合溶液,磁力搅拌器搅拌混合溶液1h,并用浓度为1mol/L的硝酸调制pH值到1得到混合液;

(2)将步骤(1)的混合液转移至内胆为聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,并放入干燥箱加热,在155℃保温5天后,自然冷却到室温,将反应釜中浊液倒出,过滤,用去离子水与酒精反复洗涤沉淀物数次,并在80℃的干燥箱中干燥;

(3)将步骤(2)中的干燥后的沉淀置于气氛炉中,在氩气气氛下以10℃/min的升温速率快速加热到450℃,保温120min后,随炉子自然冷却到室温,取出产物研磨分散后得到铬与银双金属掺杂纳米氧化钨@多孔炭负极材料。

[0026] 电化学性能测试:将得到的铬与银双金属掺杂纳米氧化钨@多孔炭负极材料,按照实施例1所述方法组装成 CR2025扣式电池;静置12h后测试其充放电性能。

[0027] 本实施例制备得到的铬与银双金属掺杂纳米氧化钨@多孔炭负极材料制备得到的锂离子电池最大放电比容量为1622.12mAhg<sup>-1</sup>。

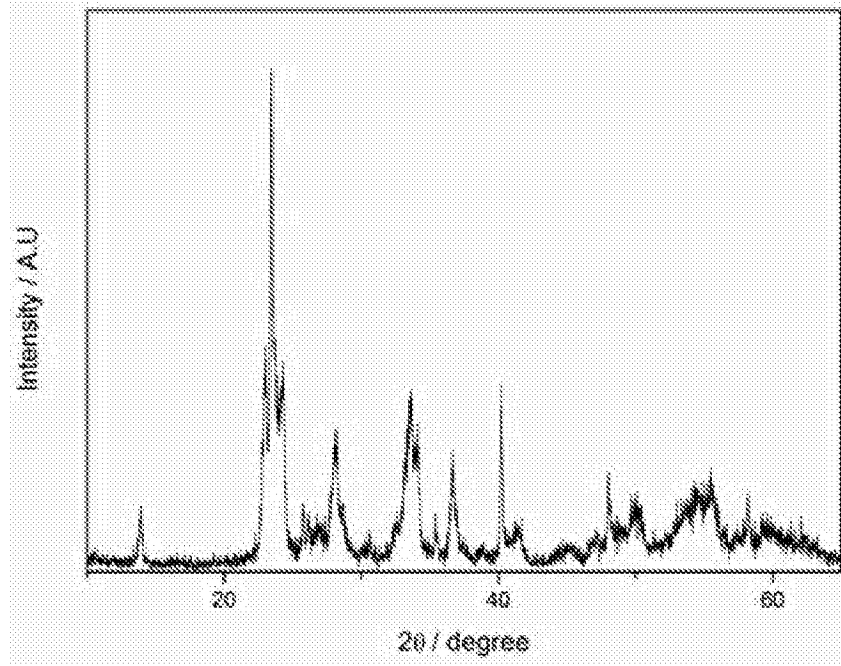


图 1

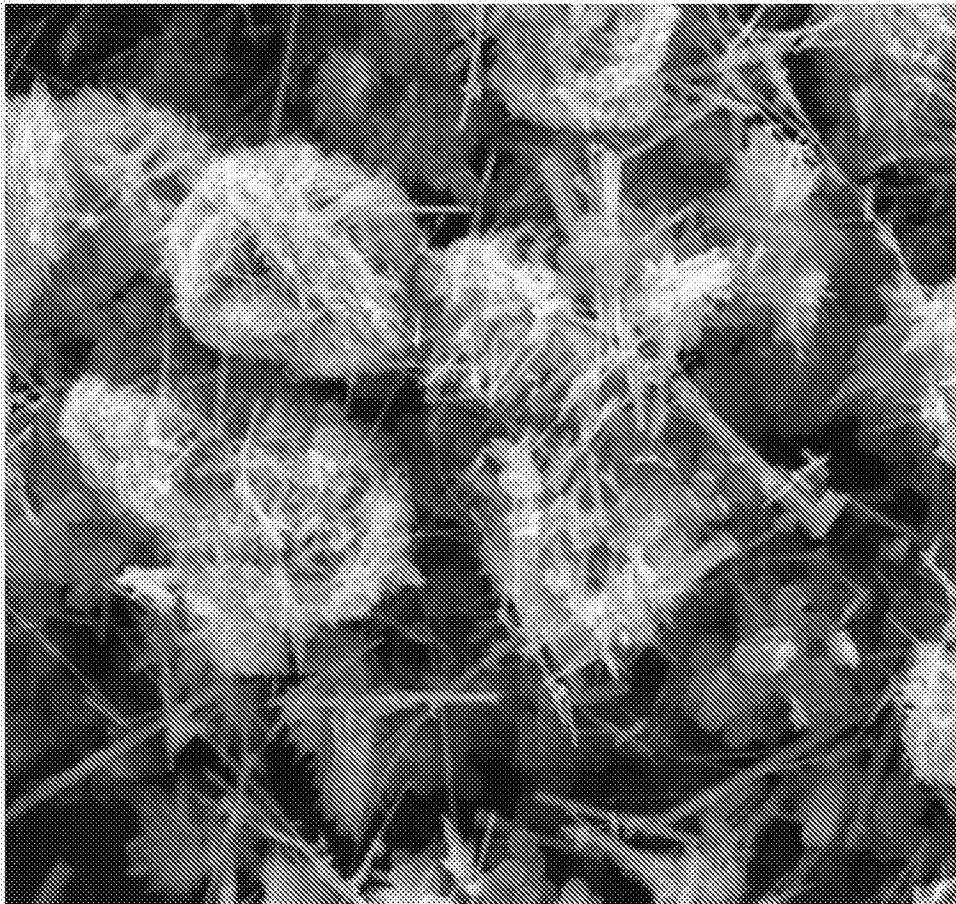


图 2