



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114890475 A

(43) 申请公布日 2022.08.12

(21) 申请号 202210756365.1

(22) 申请日 2022.06.30

(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 刘云建 陈雪丽 刘显华 郝爽  
王景琦 周玉 苏明如 潘凌理

(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 包甄珍

(51) Int. Cl.

C01G 33/00 (2006.01)

H01M 4/48 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

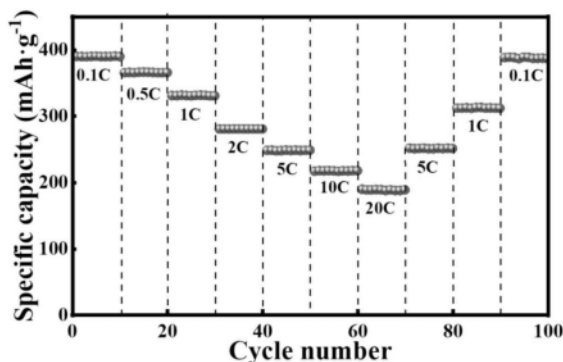
权利要求书1页 说明书3页 附图3页

(54) 发明名称

一种铌基氧化物负极材料的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及锂离子电池材料,特指一种铌基氧化物负极材料的制备方法。本发明采用溶剂热法,经过高温煅烧处理制备了铌基氧化物负极材料。材料大的比表面积可以提供多的反应位点,从而提高材料的倍率性能和离子传输速率。通过调节金属种类、金属比例、溶剂热反应条件与煅烧条件实现材料形貌、结构与电化学性能的进一步优化。制备出的材料具有优异的电化学性能。



1. 一种铌基氧化物负极材料的制备方法,其特征在于,具体步骤如下:

步骤(1):将铌源溶解于无水乙醇中,得到溶液A;将金属源M溶解于无水乙醇或者无水乙醇的水溶液中,得到溶液B;将聚乙烯吡咯烷酮(PVP)溶解于水中,得到溶液C;将聚醚F127溶解于无水乙醇中,得到溶液D;将尿素溶解于水中,得到溶液E;

步骤(2):将步骤(1)中所述溶液A、溶液D、溶液B和溶液E依次加入到溶液C中,搅拌均匀后转入反应釜进行溶剂热反应;反应完成后,立即用无水乙醇和去离子水分别洗涤,干燥待用;

步骤(3):将步骤(2)所得到的产物在850~1250℃下煅烧2~12h,降温即得铌基氧化物负极材料。

2. 如权利要求1所述的一种铌基氧化物负极材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述的铌源为氯化铌;所述金属源M以硝酸盐或者氯化盐的方式加入;其中M为铜、铬、锌、钴过渡金属和镁、钙、锶非过渡金属中的至少一种。

3. 如权利要求1所述的一种铌基氧化物负极材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述溶液A中金属离子的浓度为0.01~20mol/L;溶液B中金属离子的浓度为0.001~20mol/L;溶液C中PVP的质量浓度为0.002~0.5g/mL;溶液D中聚醚F127的质量浓度为0.001~0.25g/mL;溶液E中尿素的质量浓度为0.01~1g/mL。

4. 如权利要求1所述的一种铌基氧化物负极材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述溶液A、溶液B、溶液C、溶液D、溶液E的体积比为12~30:4~16:10~18:14~25:4~12。

5. 如权利要求1所述的一种铌基氧化物负极材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述铌基氧化物负极材料中M和铌的摩尔比为(0.01~3):1。

6. 如权利要求1所述的一种铌基氧化物负极材料的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,所述的溶剂热反应温度为180~250℃,反应时间为16~36h。

7. 如权利要求1所述的一种铌基氧化物负极材料的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,所述的煅烧气氛为空气、氧气、氩气、氢氩混合气、氨氩混合气和氮气中的至少一种;所述煅烧过程升温速率为2~8℃/min,降温速率为2~8℃/min。

8. 如权利要求7所述的一种铌基氧化物负极材料的制备方法,其特征在于,氢氩混合气中,氢气体积分数为5%;氨氩混合气中,氨气体积分数为5%。

## 一种铌基氧化物负极材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池材料,特指一种铌基氧化物负极材料的制备方法。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池因拥有能量密度高、循环寿命长、无记忆效应、环境友好等优势在小型便携电子设备或大型动力储能装置上都有较为广泛地应用。另外,它有望取代传统的镍镉电池、镍氢电池和铅酸电池的市场。然而,目前商用的锂离子电池仍然存在一些问题,例如,功率密度低,制造成本高和安全性低。因此开发具有高功率密度、高安全性、低成本的锂离子电池引起广泛研究者的关注,这使锂离子电池的研究热点一直居高不下。目前商业化锂离子电池的负极材料主要是石墨(理论比容量为 $372\text{mAh g}^{-1}$ ),其价格低廉,导电性好,但由于其较低的脱嵌锂电位使锂枝晶大量聚集从而刺破隔膜发生危险。因此,需要提高电池的电化学性能以满足日益增长的能源需求,急需寻找新的负极材料替代石墨。

[0003] 铌基氧化物因具有独特的锂离子传输通道,使得材料具有良好的结构稳定性和快速的锂离子脱嵌能力。同时嵌入型铌基氧化物较高的工作电压可以一定程度上避免SEI膜的生成,安全性好。与 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 相比,铌基氧化物材料具有高的理论比容量。相对于其他材料,铌基氧化物在锂离子电池负极材料方面具有很大的优势,但其本身低的电导率限制了它的发展。尽管已经有了很多提高铌基氧化物电导率的报道,但是仍然迫切需要开发新的铌基氧化物体系、对现有体系开发有效的合成方法、实现形貌和结构的精准调控。基于以上情况,本专利开发了一种铌基氧化物负极材料及其合成方法,该方法合成的铌基氧化物负极材料具有高的比容量和优异的倍率性能以及好的循环稳定性。

### 发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是提供一种新型铌基氧化物负极材料的制备方法,通过调节金属种类、金属比例、溶剂热反应条件实现材料的精准调控,进一步调控前驱体煅烧条件优化材料形貌、结构(如氧空位等)和电化学性能。

[0005] 本发明的技术方案包括以下步骤:

[0006] 步骤(1):将铌源溶解于无水乙醇中,得到溶液A;将金属源M溶解于无水乙醇或者无水乙醇的水溶液中,得到溶液B;将聚乙烯吡咯烷酮(PVP)溶解于水中,得到溶液C;将聚醚F127溶解于无水乙醇中,得到溶液D;将尿素溶解于水中,得到溶液E。

[0007] 步骤(2):将步骤(1)中所述溶液A、溶液D、溶液B和溶液E依次加入到溶液C中,搅拌均匀后转入反应釜进行溶剂热反应;反应完成后,立即用无水乙醇和去离子水分别洗涤,干燥待用。

[0008] 步骤(3):将步骤(2)所得到的产物在 $850\sim 1250^\circ\text{C}$ 下煅烧 $2\sim 12\text{h}$ ,降温即得铌基氧化物负极材料。

[0009] 步骤(1)中,所述的铌源为氯化铌;所述金属源M以硝酸盐或者氯化盐的方式加入;其中M为铜、铬、锌、钴过渡金属和镁、钙、锶非过渡金属中的至少一种。

[0010] 步骤(1)中,所述溶液A中金属离子的浓度为0.01~20mol/L;溶液B中金属离子的浓度为0.001~20mol/L;溶液C中PVP的质量浓度为0.002~0.5g/mL;溶液D中聚醚F127的质量浓度为0.001~0.25g/mL;溶液E中尿素的质量浓度为0.01~1g/mL。

[0011] 步骤(1)中,所述溶液A、溶液B、溶液C、溶液D、溶液E的体积比为12~30:4~16:10~18:14~25:4~12。

[0012] 步骤(1)中,所述铌基氧化物负极材料中M和铌的摩尔比为(0.01~3):1。

[0013] 步骤(2)中,所述的溶剂热反应温度为180~250℃,反应时间为16~36h。

[0014] 步骤(3)中,所述的煅烧气氛为空气、氧气、氩气、氢氩混合气(氢气体积分数为5%)、氨氩混合气(氨气体积分数为5%)和氮气中的至少一种;所述煅烧过程升温速率为2~8℃/min,降温速率为2~8℃/min。

[0015] 本发明具有的有益效果是:

[0016] 本发明采用溶剂热法,经过高温煅烧处理制备了铌基氧化物负极材料。材料大的比表面积可以提供多的反应位点,从而提高材料的倍率性能和离子传输速率。通过调节金属种类、金属比例、溶剂热反应条件与煅烧条件实现材料形貌、结构与电化学性能的进一步优化。制备出的材料具有优异的电化学性能。

## 附图说明

[0017] 图1是实施例1中铜铌基氧化物材料( $\text{Cu}_{0.1}\text{Nb}_{1.9}\text{O}_{4.85}$ )的SEM图;

[0018] 图2是实施例1中铜铌基氧化物( $\text{Cu}_{0.1}\text{Nb}_{1.9}\text{O}_{4.85}$ )负极材料在不同电流密度下的倍率图;

[0019] 图3是实施例2中铜铌基氧化物材料( $\text{Cu}_{0.2}\text{Nb}_{1.8}\text{O}_{4.7-x}$ )的SEM图;

[0020] 图4是实施例2中铜铌基氧化物( $\text{Cu}_{0.2}\text{Nb}_{1.8}\text{O}_{4.7-x}$ )负极材料在不同电流密度下的倍率图;

[0021] 图5是实施例3中铬铌基氧化物( $\text{Cr}_{0.5}\text{Nb}_{24.5}\text{O}_{62}$ )材料的SEM图;

[0022] 图6是实施例3中铬铌基氧化物( $\text{Cr}_{0.5}\text{Nb}_{24.5}\text{O}_{62}$ )负极材料在不同电流密度下的倍率图。

## 具体实施方式

[0023] 下面结合附图和具体实施方式对本发明作进一步说明。以下实施实例旨在说明本发明而不是对本发明的进一步限定。

[0024] 实施例1

[0025] 将0.3mmol硝酸铜、5.7mmol氯化铌、1.2133g PVP、0.3033g F127、1.82g尿素分别溶解于5mL的无水乙醇、15mL无水乙醇、15mL水溶液、20mL无水乙醇、5mL水溶液中并持续搅拌24h,将搅拌好的溶液按照PVP、氯化铌、F127、硝酸铜和尿素的加入顺序混合均匀后转入到100mL的聚四氟乙烯反应釜里,放在鼓风干燥箱里200℃反应24h。自然冷却至室温后,用无水乙醇和去离子水分别洗涤3次,放在60℃鼓风干燥箱干燥48h。将干燥好的材料放在空气气氛的高温炉里850℃反应5h,升温速率为5℃/min,降温速率为5℃/min。最后得到铜铌基氧化物负极材料( $\text{Cu}_{0.1}\text{Nb}_{1.9}\text{O}_{4.85}$ )。所得负极材料SEM图如图1所示,从图中可以看出,所得材料为纳米颗粒,材料具有大的比表面积。电化学性能如图2所示,在0.1C的电流密度下,首

圈充电比容量为 $389\text{mAh g}^{-1}$ ,具有很高的比容量。即使在 $20\text{C}$ 的电流密度下,充电比容量仍然可以达到 $188\text{mAh g}^{-1}$ 。

#### [0026] 实施例2

[0027] 将 $0.6\text{mmol}$ 硝酸铜、 $5.4\text{mmol}$ 氯化铌、 $1.2133\text{g}$  PVP、 $0.3033\text{g}$  F127、 $1.82\text{g}$ 尿素分别溶解于 $8\text{mL}$ 的无水乙醇、 $25\text{mL}$ 无水乙醇、 $14\text{mL}$ 水、 $15\text{mL}$ 无水乙醇、 $10\text{mL}$ 水溶液中并持续搅拌 $24\text{h}$ ,将搅拌好的溶液按照PVP、氯化铌、F127、硝酸铜和尿素的加入顺序混合均匀后转入到 $100\text{mL}$ 的聚四氟乙烯反应釜里,放在鼓风干燥箱里 $200^\circ\text{C}$ 反应 $24\text{h}$ 。自然冷却到室温后,用无水乙醇和去离子水分别洗涤 $3$ 次,放在 $60^\circ\text{C}$ 鼓风干燥箱干燥 $48\text{h}$ 。将干燥好的材料放在氮气气氛的高温炉里 $850^\circ\text{C}$ 反应 $5\text{h}$ ,升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ,降温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。最后得到富含氧空位的铌基氧化物负极材料( $\text{Cu}_{0.2}\text{Nb}_{1.8}\text{O}_{4.7-x}$ ),其中化学式中的 $x$ 代表氧空位。所得负极材料SEM图如图3所示,从图中可以看出,所得材料具有多孔结构,多孔结构可以提供大的比表面积。电化学性能如图4所示,在 $0.1\text{C}$ 的电流密度下,首圈充电比容量为 $407\text{mAh g}^{-1}$ ,具有很高的比容量。即使在 $20\text{C}$ 的电流密度下,充电比容量仍然可以达到 $202\text{mAh g}^{-1}$ 。

#### [0028] 实施例3

[0029] 将 $0.0816\text{mmol}$ 硝酸铬、 $4\text{mmol}$ 氯化铌、 $1.2133\text{g}$  PVP、 $0.3033\text{g}$  F127、 $1.82\text{g}$ 尿素分别溶解于 $15\text{mL}$ 的无水乙醇、 $20\text{mL}$ 无水乙醇、 $12\text{mL}$ 水、 $18\text{mL}$ 无水乙醇、 $10\text{mL}$ 水溶液中并持续搅拌 $24\text{h}$ ,将搅拌好的溶液按照PVP、氯化铌、F127、硝酸铬和尿素的加入顺序混合均匀后转入到 $100\text{mL}$ 的聚四氟乙烯反应釜里,放在鼓风干燥箱里 $200^\circ\text{C}$ 反应 $24\text{h}$ 。自然冷却到室温后,用无水乙醇和去离子水分别洗涤 $3$ 次,放在 $80^\circ\text{C}$ 鼓风干燥箱干燥 $48\text{h}$ 。将干燥好的材料放在空气气氛的高温炉里 $1200^\circ\text{C}$ 反应 $4\text{h}$ ,升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ,降温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。最后得到铬铌基氧化物负极材料( $\text{Cr}_{0.5}\text{Nb}_{24.5}\text{O}_{62}$ )。此材料的SEM图(图5)表明材料为棒状结构。在 $0.1\text{C}$ 的电流密度下,首圈充电比容量为 $341\text{mAh g}^{-1}$ ,也具有很高的比容量。在 $20\text{C}$ 的电流密度下,充电比容量仍然可以达到 $165\text{mAh g}^{-1}$ ,具有很好的倍率性能(图6)。

#### [0030] 实施例4

[0031] 将 $0.9\text{mmol}$ 醋酸锌、 $5.1\text{mmol}$ 氯化铌、 $0.5\text{g}$  PVP、 $0.25\text{g}$  F127、 $0.5\text{g}$ 尿素分别溶解于 $8\text{mL}$ 的无水乙醇、 $25\text{mL}$ 无水乙醇、 $14\text{mL}$ 水、 $15\text{mL}$ 无水乙醇、 $10\text{mL}$ 水溶液中并持续搅拌 $24\text{h}$ ,将搅拌好的溶液按照PVP、氯化铌、F127、醋酸锌和尿素的加入顺序混合均匀后转入到 $100\text{mL}$ 的聚四氟乙烯反应釜里,放在鼓风干燥箱里 $220^\circ\text{C}$ 反应 $30\text{h}$ 。自然冷却到室温后,用无水乙醇和去离子水分别洗涤 $3$ 次,放在 $60^\circ\text{C}$ 鼓风干燥箱干燥 $48\text{h}$ 。将干燥好的材料放在通有氢氟混合气的高温炉里 $1250^\circ\text{C}$ 反应 $6\text{h}$ ,升温速率为 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ ,降温速率为 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 。最后得到铌基氧化物负极材料。

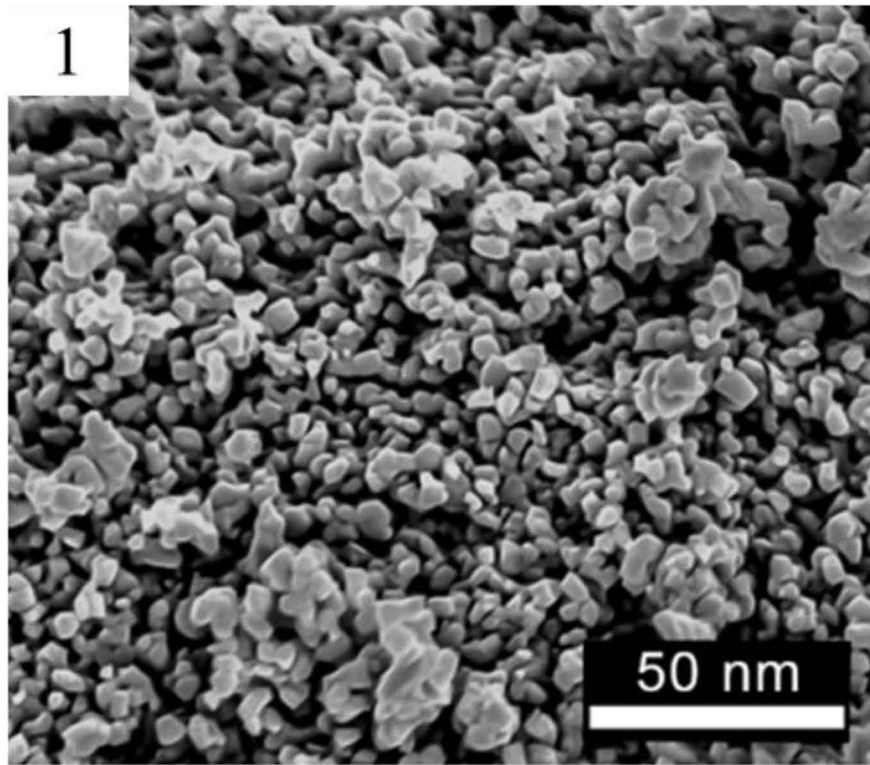


图1

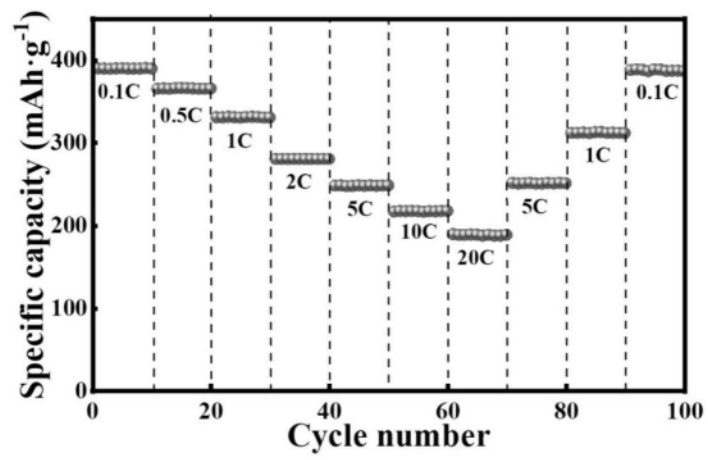


图2

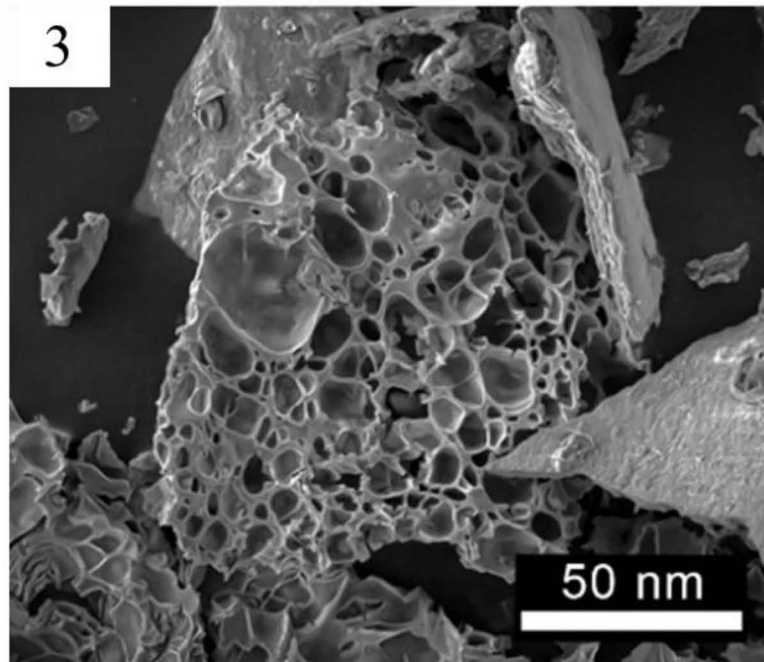


图3

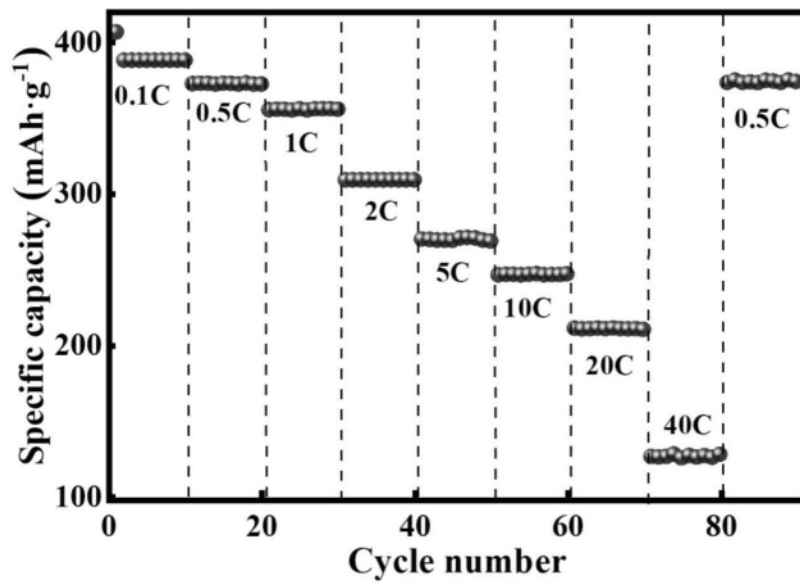


图4

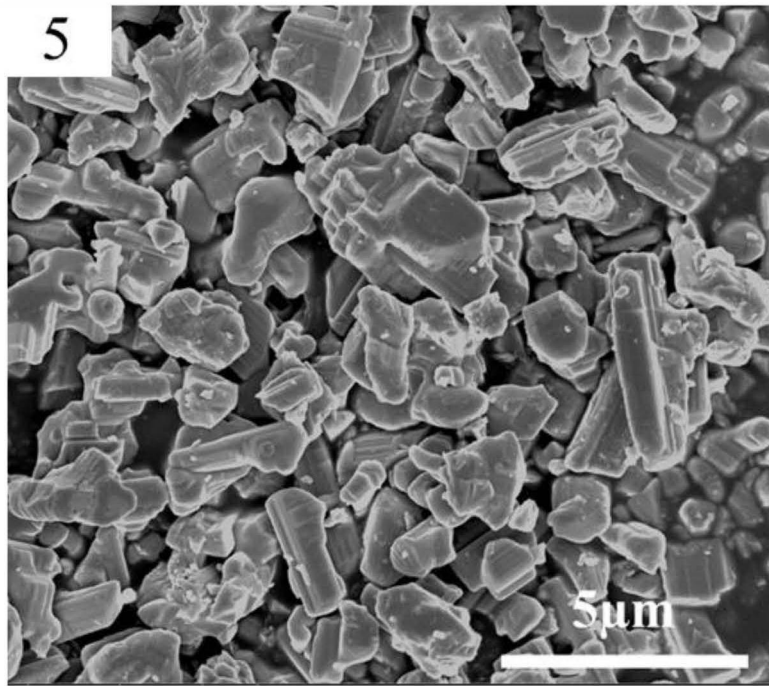


图5

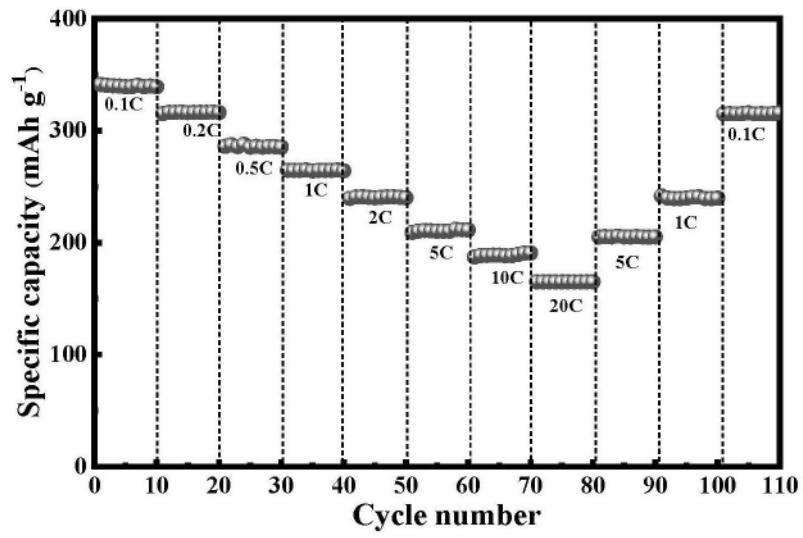


图6