



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114613949 A

(43) 申请公布日 2022.06.10

(21) 申请号 202210503513.9

(22) 申请日 2022.05.10

(71) 申请人 中博龙辉装备集团股份有限公司
地址 313116 浙江省湖州市长兴县小浦镇
郎山工业集中区

(72) 发明人 李哲东 符兵

(74) 专利代理机构 杭州天勤知识产权代理有限公司 33224
专利代理师 韩聪 沈金龙

(51) Int. Cl.

H01M 4/1397 (2010.01)

H01M 4/136 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/054 (2010.01)

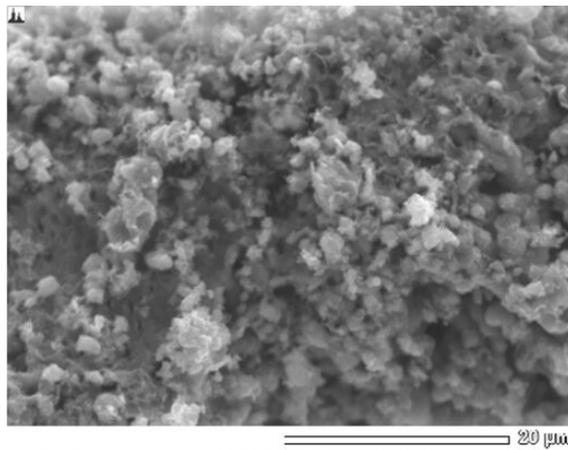
权利要求书1页 说明书6页 附图6页

(54) 发明名称

一种表面改性氯氮化钛电极材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种表面改性氯氮化钛电极材料及其制备方法,属于能源和新材料技术领域。所述制备方法以四氯化钛和氨气为原料,在非氧气氛保护下,采用先化合-后加热分解的方法,制备具有层状结构的氯氮化钛粉末,再通过进一步升温热处理的途径,使氯氮化钛表面失氯,得到氮化钛表面包覆的氯氮化钛粉末。本发明提供的制备方法,原料便宜易得,工艺简便、成本低,适合规模化生产。本发明还提供了所述的表面改性氯氮化钛电极材料,氮化钛层能起到保护氯氮化钛层状结构不被钠离子电池电解液溶剂分子所剥离的作用,显著提升氯氮化钛负极材料在反复充放电过程中的稳定性。



1. 一种表面改性氯氮化钛电极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 在非氧气氛下,往四氯化钛液体中通入氨气,在室温~130℃条件下反应得到黄色固体,研磨得到黄色粉末;

(2) 在非氧气氛下,将黄色粉末置于340~370℃条件下进行第一次热处理,制得氯氮化钛粉末;

(3) 在非氧气氛下,将氯氮化钛粉末置于380~400℃条件下进行第二次热处理,制得所述的表面改性氯氮化钛电极材料。

2. 如权利要求1所述的表面改性氯氮化钛电极材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)-(3)中,所述非氧气氛采用氮气或惰性气体。

3. 如权利要求1所述的表面改性氯氮化钛电极材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,在氮气气氛下,向装有四氯化钛液体的容器中吹入氮气/氨气混合气,反应至液体全部转化为黄色固体,其中混合气中氮气与氨气的体积比为3:1。

4. 如权利要求1所述的表面改性氯氮化钛电极材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,反应温度控制在50~70℃。

5. 如权利要求1所述的表面改性氯氮化钛电极材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,研磨的转速为50~70 rpm,时间为0.5~2 h。

6. 如权利要求1所述的表面改性氯氮化钛电极材料的制备方法,其特征在于,第一次热处理的时间为5~10 h;第二次热处理的时间为0.5~2 h。

7. 如权利要求1所述的表面改性氯氮化钛电极材料的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,第一次热处理的温度为350~360℃,时间为7~8 h。

8. 如权利要求1所述的表面改性氯氮化钛电极材料的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,第二次热处理的温度为385~390℃,时间为1~1.2 h。

9. 一种由权利要求1-8任一项所述的制备方法制得的表面改性氯氮化钛电极材料。

10. 一种钠离子电池,包括负极,其特征在于,所述负极包含如权利要求9所述的表面改性氯氮化钛电极材料。

一种表面改性氯氮化钛电极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及能源和新材料技术领域,具体涉及一种表面改性氯氮化钛电极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 钠离子电池(Sodium-ion battery),是一种二次电池(充电电池),主要依靠钠离子在正极和负极之间移动来工作,充电时, Na^+ 从正极脱嵌,经过电解质嵌入负极;放电时则相反,与锂离子电池工作原理相似。钠离子电池使用的电极材料主要是钠盐,相较于锂盐而言储量更丰富,价格更低廉。钠离子电池非常适合电网储能这一类对能量密度和成本控制都有较高要求的储能应用。

[0003] 目前,钠离子电池商业化应用的主要障碍之一是缺乏性能优良的负极材料。在锂离子电池的长期实践经验中,许多层状结构材料显示出优异的电化学性能。因此,层状结构材料也是人们探寻新型钠离子电池负极材料的重点。

[0004] 氯氮化钛(TiNCl)是一种层状结构材料,其结构中的相邻两个Cl原子层间允许嵌入 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 等碱金属离子,而不会引起晶体结构的明显变化(J. Mater. Chem., 2009, 19, 2573-2582)。这一结构特征使得氯氮化钛满足作为钠离子电池电极材料的要求。

[0005] 然而,氯氮化钛的结构中不仅可以嵌入碱金属离子,也可以嵌入四氢呋喃、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯等有机小分子(Phys. Rev. B, 2016, 86, 024516)。因此,氯氮化钛在作为钠离子电池负极材料直接应用时与电解液的相容性不好,其层状结构会因电解液溶剂分子的嵌入而被剥离,这与石墨电极材料在含有碳酸丙烯酯的电解液中易发生剥离而导致性能衰减的机制相同。

[0006] 表面包覆是解决电极材料与电解液相容性差的有效办法,但是在现有技术中,电极材料的表面包覆通常需要在高温下进行(例如中国发明专利CN105977476A所公开的电极材料表面包覆方法中采用的烧结温度需要 400°C 以上),而氯氮化钛在 400°C 以上的温度下容易发生分解,难以采用常规方法对氯氮化钛进行表面包覆。

[0007] 因此,如何实现对氯氮化钛材料进行有效的表面包覆是本领域技术人员需要解决的问题。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于提供一种表面改性氯氮化钛电极材料,以克服氯氮化钛在作为钠离子电池负极材料直接应用时与电解液的相容性不好的问题。

[0009] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

本发明提供了一种表面改性氯氮化钛电极材料的制备方法,包括以下步骤:

(1) 在非氧气氛下,往四氯化钛液体中通入氨气,在室温~ 130°C 条件下反应得到黄色固体,研磨得到黄色粉末;

(2) 在非氧气氛下,将黄色粉末置于 $340\sim 370^\circ\text{C}$ 条件下进行第一次热处理,制得氯

氮化钛粉末；

(3) 在非氧气氛下,将氯氮化钛粉末置于380~400℃条件下进行第二次热处理,制得所述的表面改性氯氮化钛电极材料。

[0010] 本发明提供的制备方法,全程在非氧气氛下进行。优选的,所述非氧气氛采用氮气或惰性气体。优选的,惰性气体为氩气。

[0011] 步骤(1)中,在非氧气氛保护下,四氯化钛和氨气在室温~130℃条件下发生化合反应。反应结束后,将反应产物研磨成粉末。

[0012] 优选的,步骤(1)中,在氮气气氛下,向装有四氯化钛液体的容器中吹入氮气/氨气混合气,反应至液体全部转化为黄色固体,其中混合气中氮气与氨气的体积比为3:1。

[0013] 优选的,反应温度控制在40~100℃。进一步优选的,反应温度为50~70℃。

[0014] 优选的,研磨的转速为50~70 rpm,时间为0.5~2 h。进一步优选的,研磨的转速为58~62 rpm,时间为0.8~1 h。

[0015] 步骤(2)中,在非氧气氛保护下,化合产物在340~370℃环境下加热分解,制备得到具有层状结构的氯氮化钛(TiNCl)粉末。

[0016] 优选的,第一次热处理的时间为5~10 h。

[0017] 进一步优选的,第一次热处理温度为345~365℃,时间为6~9 h。更优选的,第一次热处理的温度为350~360℃,时间为7~8 h。

[0018] 步骤(3)中,通过进一步升温热处理的途径,使氯氮化钛表面部分失氯,氮化钛(TiN)在氯氮化钛表面原位生成,包覆在氯氮化钛颗粒表面。

[0019] 优选的,第二次热处理的时间为0.5~2 h。

[0020] 进一步优选的,第二次热处理的温度为382~395℃,时间为0.6~1.7 h。更优选的,第二次热处理的温度为385~390℃,时间为1~1.2 h。

[0021] 本发明还提供了由上述制备方法制备得到的表面改性氯氮化钛电极材料。所述表面改性氯氮化钛电极材料中,氮化钛在氯氮化钛表面原位生成,包覆在氯氮化钛颗粒表面,形成核壳结构。

[0022] 本发明还提供了一种钠离子电池,所述钠离子电池包括负极、正极和电解液,所述负极的活性物质中包含所述表面改性氯氮化钛电极材料。

[0023] 所述表面改性氯氮化钛电极材料中,氮化钛层能起到保护氯氮化钛层状结构不被钠离子电池电解液溶剂分子所剥离的作用,显著提升氯氮化钛负极材料在反复充放电过程中的稳定性。

[0024] 优选的,所述负极片由电极浆料均匀涂覆在铝箔上,再转移到真空烘箱中,在70℃下干燥12 h制得。所述电极浆料由所述表面改性氯氮化钛电极材料、导电剂和粘结剂混合得到。

[0025] 优选的,所述电解液为含有1mol/L NaPF₆的EC:DEC:DMC(体积比1:1:1)混合液。

[0026] 本发明具备的有益效果:

(1) 本发明提供了一种表面改性氯氮化钛电极材料的制备方法,以四氯化钛和氨气为原料,在非氧气氛保护下,采用先化合-后加热分解的方法,制备得到具有层状结构的氯氮化钛粉末,再通过进一步升温热处理的途径,使氯氮化钛表面部分失氯,得到氮化钛表面包覆的氯氮化钛粉末。该制备方法原料便宜易得,工艺简便、成本低,适合规模化生产;

(2) 本发明提供的表面改性氯氮化钛电极材料,氮化钛层能起到保护氯氮化钛层状结构不被钠离子电池电解液溶剂分子所剥离的作用,显著提升氯氮化钛负极材料在反复充放电过程中的稳定性。

附图说明

[0027] 图1为实施例1中表面改性氯氮化钛电极材料的SEM图。

[0028] 图2为实施例1中表面改性氯氮化钛电极材料的TEM图。

[0029] 图3为实施例1中未表面改性氯氮化钛材料的SEM图。

[0030] 图4为实施例1中表面改性氯氮化钛材料和未表面改性氯氮化钛材料的XRD图。

[0031] 图5为实施例1中表面改性氯氮化钛电极材料和未表面改性氯氮化钛材料的循环性能图。

[0032] 图6为实施例2中表面改性氯氮化钛电极材料和未表面改性氯氮化钛材料的循环性能图。

[0033] 图7为实施例3中表面改性氯氮化钛电极材料和未表面改性氯氮化钛材料的循环性能图。

具体实施方式

[0034] 下面结合实施例对本发明提供的技术方案进行详细的说明,但是不能把它们理解为对本发明保护范围的限定。

[0035] 下述实施例中所使用的试验方法如无特殊说明,均为常规方法;所使用的材料、试剂等,如无特殊说明,为可从商业途径得到的试剂和材料。

[0036] 实施例1

1、表面改性氯氮化钛电极材料的制备

(1) 在氮气气氛保护下,向装有四氯化钛液体的容器中吹入氮气/氨气混合气(体积比为3:1),通过水浴的方式将容器温度控制在55℃,至液体全部转化为黄色固体后停止通气;

(2) 将黄色固体从容器中取出,在氮气气氛中以60 rpm转速研磨1 h,得到黄色粉末;

(3) 然后将黄色粉末置于氮气气氛炉内在350℃下进行热处理8 h,得到氯氮化钛粉末;

(4) 将氯氮化钛粉末继续加热到385℃,保温1.2 h,使氯氮化钛粉末的表面失氯并分解为氮化钛,得到表面改性氯氮化钛电极材料。

[0037] 2、性能表征

2.1 将本实施例制备的表面改性氯氮化钛电极材料进行观察,图1为表面改性氯氮化钛电极材料的SEM图,图2为表面改性氯氮化钛电极材料的TEM图,从图1和图2中可以明显看出,表面改性氯氮化钛电极材料表面存在明显的包覆物。

[0038] 将未经步骤(4)改性的氯氮化钛电极材料进行观察,图3为未表面改性氯氮化钛电极材料的SEM图,从图中可以看出,未表面改性氯氮化钛电极材料表面光滑,没有附着物存在。

[0039] 图4为表面改性氯氮化钛电极材料和未表面改性氯氮化钛电极材料的XRD图,与未表面改性氯氮化钛电极材料相比,表面改性氯氮化钛电极材料的衍射谱在TiN衍射峰位置的强度略有升高,证明表面生成的附着物为氮化钛。

[0040] 2.2 将本实施例制备的表面改性氯氮化钛电极材料和未表面改性氯氮化钛电极材料进行性能测试:

组装扣式电池:在氩气手套箱内,称取0.425g所得的表面改性氯氮化钛电极材料或未表面改性氯氮化钛电极材料,加入0.05g乙炔黑作导电剂和0.025g LA-132作粘结剂,在玛瑙研钵中均匀研磨混合,制成电极浆料在均匀涂覆在铝箔上,打片后转移到真空烘箱中,在70℃下干燥12 h,制得电极片,再放入手套箱中。以该电极片为工作电极,金属钠为对电极,Celgard2400为隔膜,1mol/L $\text{NaPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}:\text{DMC}$ (体积比1:1:1)为电解液,组装组成CR2032扣式电池;

将组装组成的CR2032扣式电池,在室温下进行恒流充放电测试,测试电压范围为1.0~3.0 V,充放电倍率为0.2C,循环300次。

[0041] 实验结果如图5所示,表面改性氯氮化钛电极材料在0.2C下的首次放电比容量为132 mAh/g,300次循环后的比容量为121 mAh/g。

[0042] 未表面改性氯氮化钛电极材料在0.2C下的首次放电比容量为140 mAh/g,300次循环后的比容量为62 mAh/g。

[0043] 可以看出,表面改性氯氮化钛电极材料的循环稳定性明显优于未表面改性氯氮化钛电极材料。

[0044] 实施例2

1、表面改性氯氮化钛电极材料的制备

(1) 在氮气气氛保护下,向装有四氯化钛液体的容器中吹入氮气/氨气混合气(体积比为3:1),通过水浴的方式将容器温度控制在55℃,至液体全部转化为黄色固体后停止通气;

(2) 将黄色固体从容器中取出,在氮气气氛中以62 rpm转速研磨0.8 h,得到黄色粉末;

(3) 然后将黄色粉末置于氮气气氛炉内在360℃下进行热处理7 h,得到氯氮化钛粉末;

(4) 将氯氮化钛粉末继续加热到390℃,保温1 h,使氯氮化钛粉末的表面失氯并分解为氮化钛,得到表面改性氯氮化钛电极材料。

[0045] 2、性能表征

将本实施例制备的表面改性氯氮化钛电极材料和未表面改性氯氮化钛电极材料进行性能测试:

组装扣式电池:在氩气手套箱内,称取0.425g所得的表面改性氯氮化钛电极材料或未表面改性氯氮化钛电极材料,加入0.05g乙炔黑作导电剂和0.025g LA-132作粘结剂,在玛瑙研钵中均匀研磨混合,制成电极浆料在均匀涂覆在铝箔上,打片后转移到真空烘箱中,在70℃下干燥12 h,制得电极片,再放入手套箱中。以该电极片为工作电极,金属钠为对电极,Celgard2400为隔膜,1mol/L $\text{NaPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}:\text{DMC}$ (体积比1:1:1)为电解液,组装组成CR2032扣式电池;

将组装组成的CR2032扣式电池,在室温下进行恒流充放电测试,测试电压范围为1.0~3.0 V,充放电倍率为0.2C,循环300次。

[0046] 实验结果如图6所示,表面改性氯氮化钛电极材料在0.2C下的首次放电比容量为129 mAh/g,300次循环后的比容量为120 mAh/g。

[0047] 未表面改性氯氮化钛电极材料在0.2C下的首次放电比容量为132 mAh/g,300次循环后的比容量为61 mAh/g。

[0048] 可以看出,表面改性氯氮化钛电极材料的循环稳定性明显优于未表面改性氯氮化钛电极材料。

[0049] 实施例3

1、表面改性氯氮化钛电极材料的制备

(1) 在氮气气氛保护下,向装有四氯化钛液体的容器中吹入氮气/氨气混合气(体积比为3:1),通过水浴的方式将容器温度控制在65℃,至液体全部转化为黄色固体后停止通气;

(2) 将黄色固体从容器中取出,在氮气气氛中以70 rpm转速研磨0.5 h,得到黄色粉末;

(3) 然后将黄色粉末置于氮气气氛炉内在370℃下进行热处理6 h,得到氯氮化钛粉末;

(4) 将氯氮化钛粉末继续加热到395℃,保温0.8 h,使氯氮化钛粉末的表面失氯并分解为氮化钛,得到表面改性氯氮化钛电极材料。

[0050] 2、性能表征

将本实施例制备的表面改性氯氮化钛电极材料和未表面改性氯氮化钛电极材料进行性能测试:

组装扣式电池:在氩气手套箱内,称取0.425g所得的表面改性氯氮化钛电极材料或未表面改性氯氮化钛电极材料,加入0.05g乙炔黑作导电剂和0.025g LA-132作粘结剂,在玛瑙研钵中均匀研磨混合,制成电极浆料在均匀涂覆在铝箔上,打片后转移到真空烘箱中,在70℃下干燥12 h,制得电极片,再放入手套箱中。以该电极片为工作电极,金属钠为对电极,Celgard2400为隔膜,1mol/L $\text{NaPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}:\text{DMC}$ (体积比1:1:1)为电解液,组装组成CR2032扣式电池;

将组装组成的CR2032扣式电池,在室温下进行恒流充放电测试,测试电压范围为1.0~3.0 V,充放电倍率为0.2C,循环300次。

[0051] 实验结果如图7所示,表面改性氯氮化钛电极材料在0.2C下的首次放电比容量为124 mAh/g,300次循环后的比容量为111 mAh/g。

[0052] 未表面改性氯氮化钛电极材料在0.2C下的首次放电比容量为130 mAh/g,300次循环后的比容量为62 mAh/g。

[0053] 可以看出,表面改性氯氮化钛电极材料的循环稳定性明显优于未表面改性氯氮化钛电极材料。

[0054] 由以上实施例可知,本发明提供了表面改性氯氮化钛电极材料,在本发明提供的电极材料中,氮化钛包覆层能起到保护氯氮化钛的层状结构不被钠离子电池电解液溶剂分子所剥离的作用,显著提升氯氮化钛负极材料在反复充放电过程中的稳定性。

[0055] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

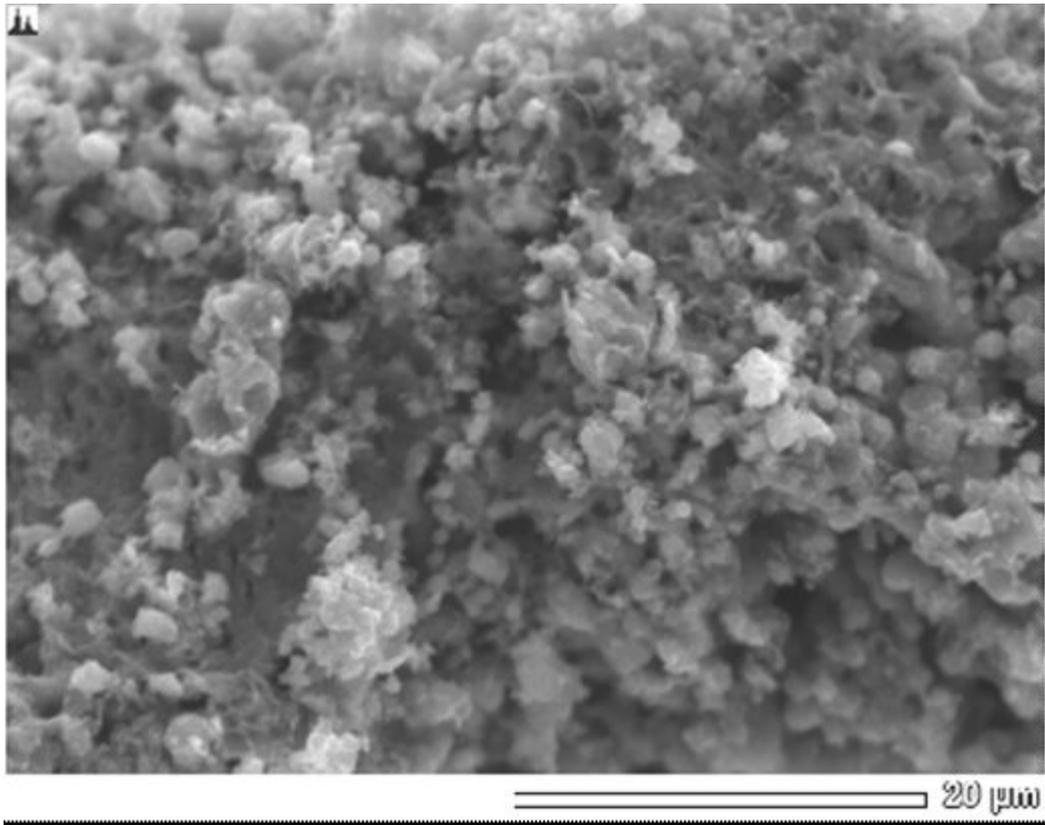


图1

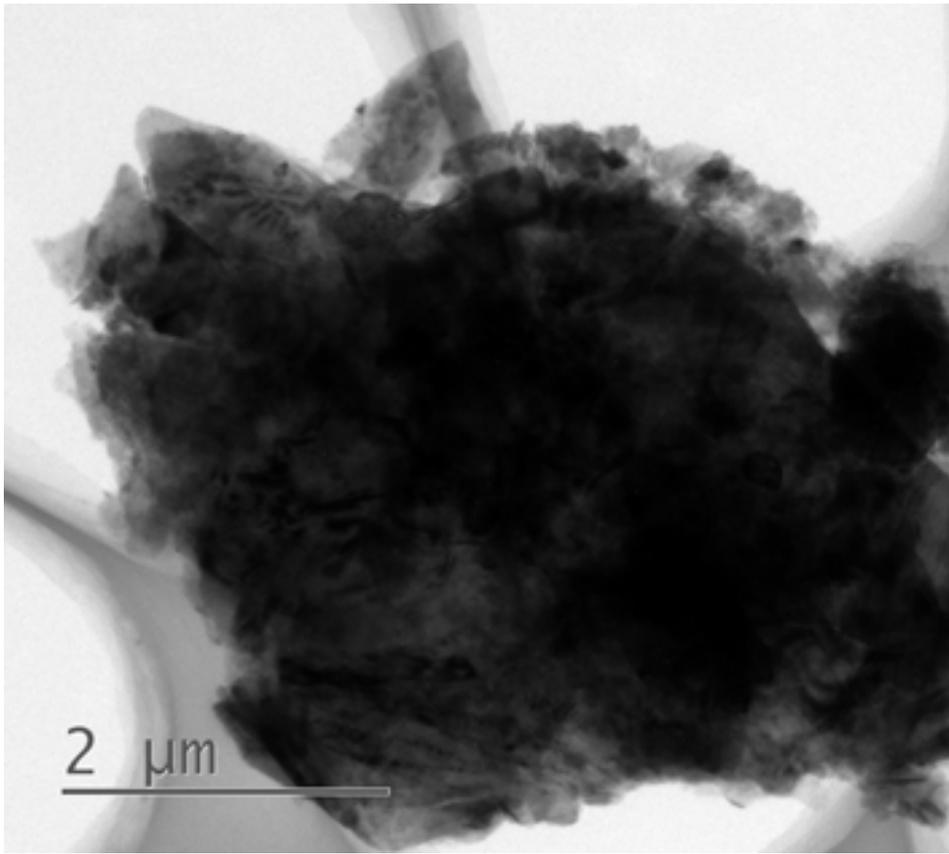


图2

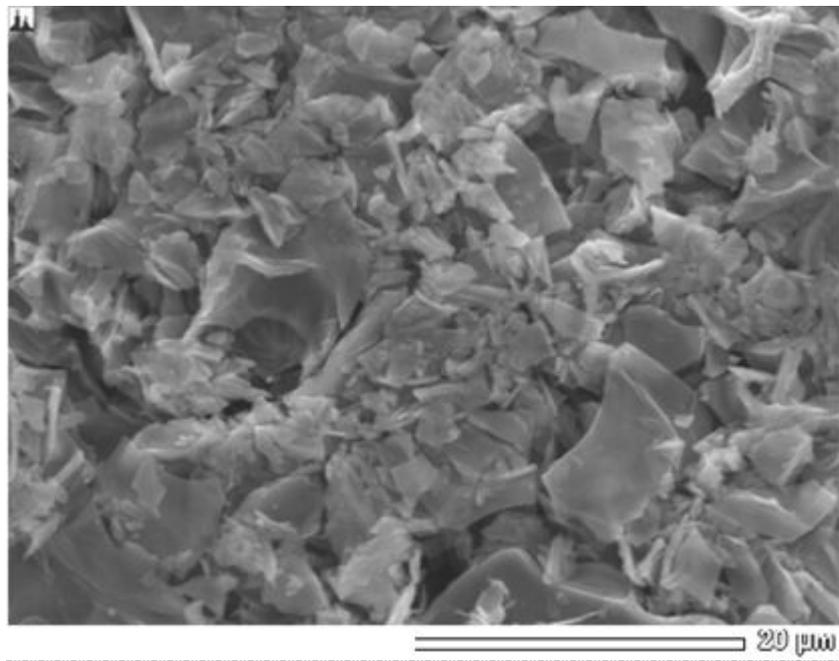


图3

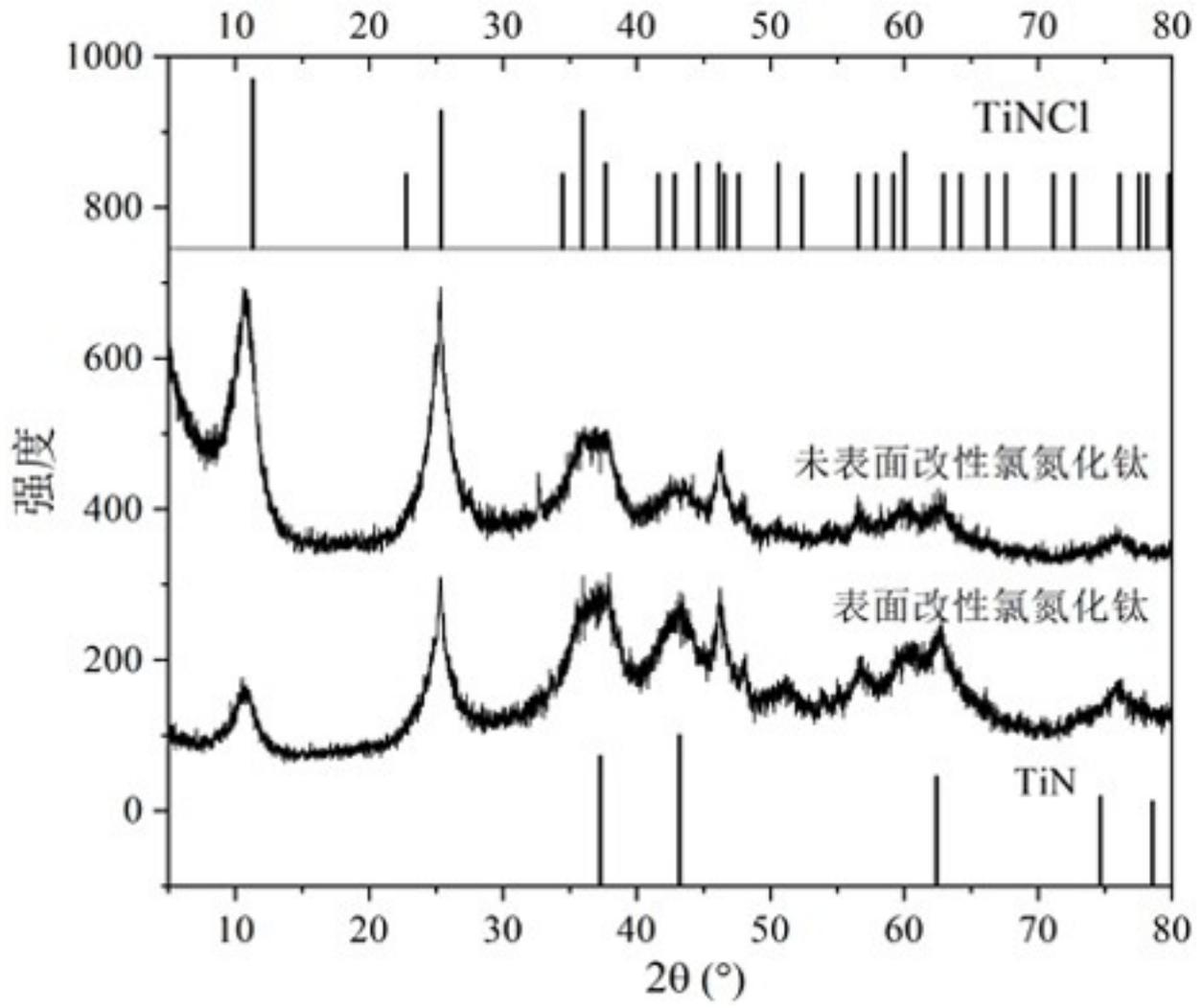


图4

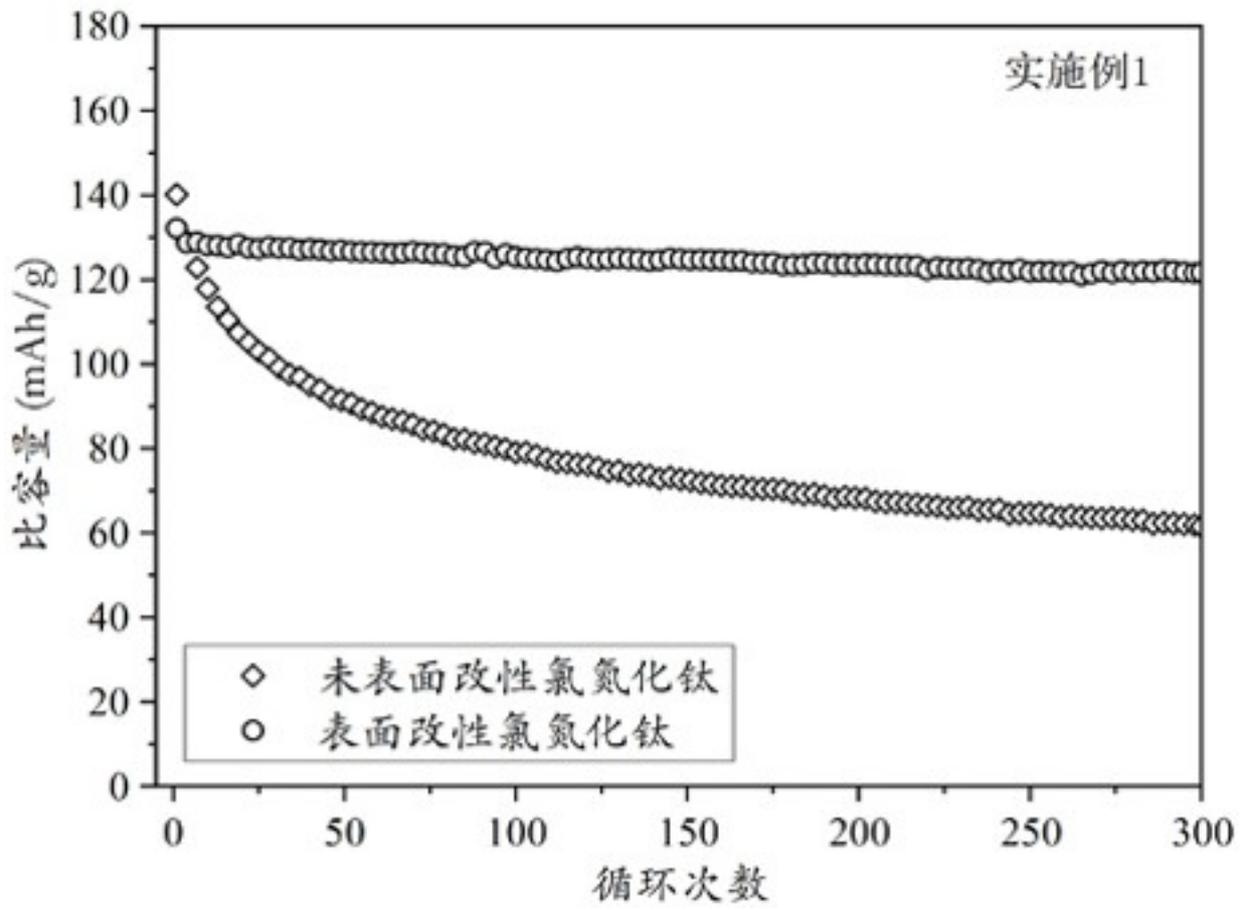


图5

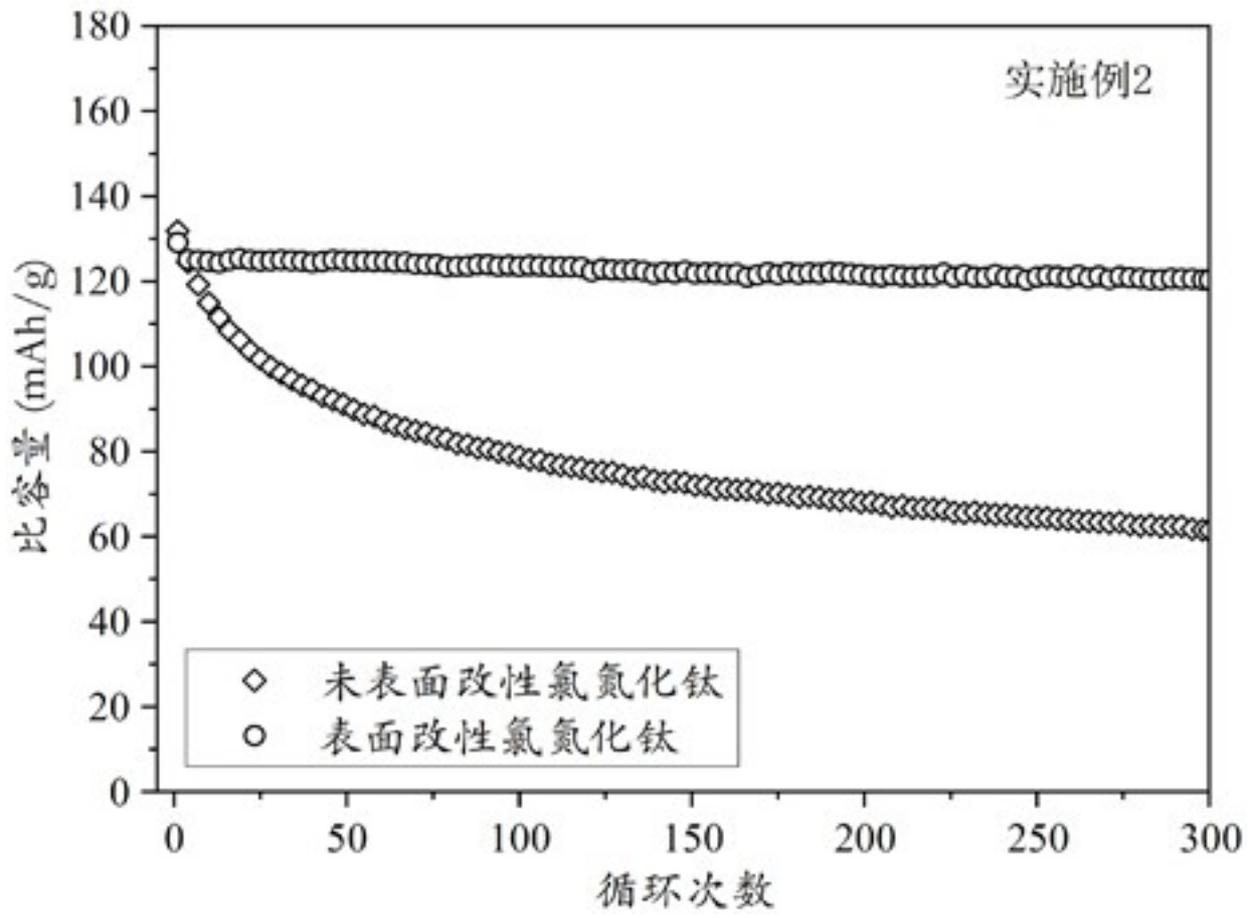


图6

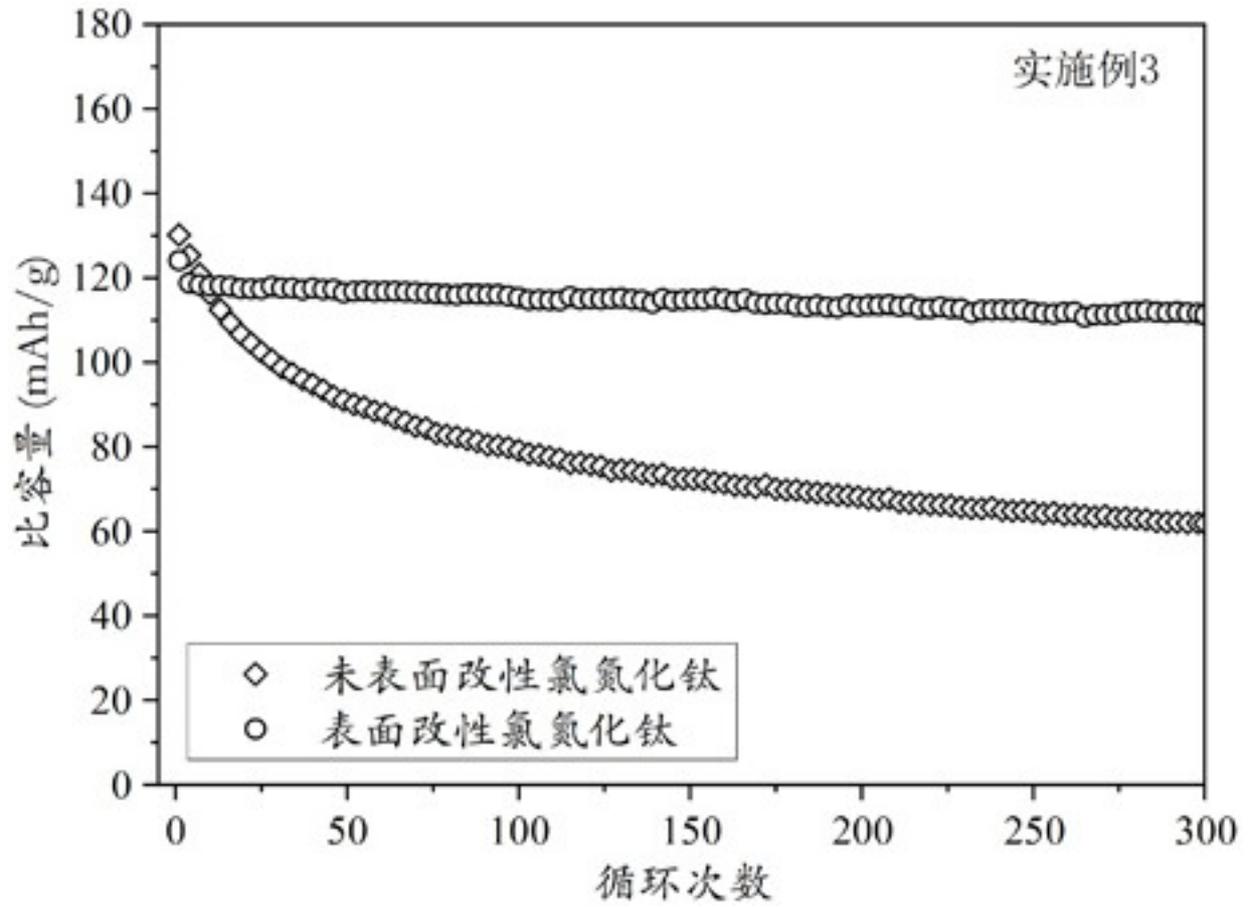


图7