



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114864916 A

(43) 申请公布日 2022.08.05

(21) 申请号 202210756988.9

C01B 32/21 (2017.01)

(22) 申请日 2022.06.30

C01G 33/00 (2006.01)

(71) 申请人 武汉理工大学三亚科教创新园

地址 572025 海南省三亚市崖州区崖州湾
科技城用友产业园9号楼

(72) 发明人 韩春华 刘文豪 麦立强 王选朋
徐林

(74) 专利代理机构 武汉开元知识产权代理有限
公司 42104

专利代理师 冯超

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/48 (2010.01)

H01M 4/587 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

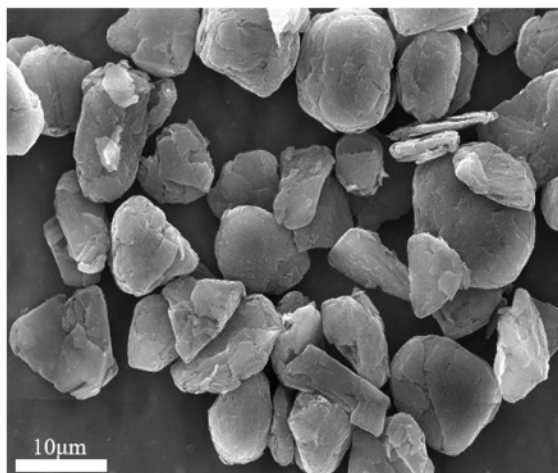
权利要求书1页 说明书5页 附图7页

(54) 发明名称

一种五氧化二铌包覆石墨复合负极材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及电化学器件技术领域,公开了一种五氧化二铌包覆石墨复合负极材料,五氧化二铌的质量占比为1~15wt%,五氧化二铌在石墨负极材料上形成均匀分布的包覆层,所述石墨负极材料为5~15 μm的球形颗粒。本发明还公开了一种五氧化二铌包覆石墨复合负极材料的制备方法。本发明一种五氧化二铌包覆石墨复合负极材料及其制备方法,可以显著降低界面电阻,提高石墨负极材料的循环稳定性和快速充电能力,且该方法简单,成本较低,可大规模生产。



1. 一种五氧化二铌包覆石墨复合负极材料,其特征在于:五氧化二铌的质量占比为1~15wt%,五氧化二铌在石墨负极材料上形成均匀分布的包覆层,所述石墨负极材料为5~15 μ m的球形颗粒。

2. 一种如权利要求1所述五氧化二铌包覆石墨复合负极材料的制备方法,其特征在于:包括如下步骤:

A) 将五氯化铌溶于无水乙醇,形成铌醇溶液;

B) 在所述步骤A)制得的铌醇溶液中逐滴加入去离子水,搅拌均匀,形成混合溶剂;

C) 向所述步骤B)制得的混合溶剂中,按照权利要求1中铌和石墨的摩尔比加入石墨,搅拌均匀,在水浴下蒸干溶剂,放入烘箱中烘干,研磨成粉末;

D) 将所述步骤C)制得的粉末在管式炉中进行烧结,得到五氧化二铌包覆石墨复合负极材料。

3. 如权利要求2所述五氧化二铌包覆石墨复合负极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤A)中,铌醇溶液的固液质量比为1~15:155。

4. 如权利要求2所述五氧化二铌包覆石墨复合负极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤B)中,所述混合溶剂中,去离子水和无水乙醇的质量之和与五氯化铌的质量的比值为205:(1~15)。

5. 如权利要求2所述五氧化二铌包覆石墨复合负极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤C)中,所述石墨为5~15 μ m的球形颗粒,水浴温度为70~80 $^{\circ}$ C,水浴时搅拌速度为300~600r/min,直至蒸干溶剂为止,烘箱温度为50 $^{\circ}$ C~80 $^{\circ}$ C。

6. 如权利要求2所述五氧化二铌包覆石墨复合负极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤D)中,所述烧结指在氩气气氛中,以2~10 $^{\circ}$ C/min的升温速率至700~900 $^{\circ}$ C,烧结2~3h。

一种五氧化二铌包覆石墨复合负极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电化学器件技术领域,具体涉及一种五氧化二铌包覆石墨复合负极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着化石能源的过度开发、不可再生资源的日益短缺、生态环境的日渐恶化,能源危机与环境污染问题已成为人类共同关注且亟待解决的问题。因此,开发清洁、可再生的绿色新能源以及高性能储能设备已成为世界各国的研究热点。锂离子电池作为新一代绿色能量储存和转换装置,具有能量密度高、循环寿命长、放电电压高、无记忆效应、自放电率低及环境污染小等优点,已被广泛应用于便携式电子设备、大规模储能系统及动力汽车等领域。然而,与传统燃油汽车相比,锂离子电池的纯电动汽车的续航里程还有一定的差距。目前,解决续航问题主要从提高电池容量和提升电池的充电速度两大方面着手。因此,开发兼具高功率密度和高能量密度的锂离子电池迫在眉睫。

[0003] 为了解决这些问题,近年来研究人员在开发高功率密度和高能量密度的石墨负极材料方面做出了很大的努力。石墨类材料因具有优异的导电性、平稳的充放电平台、良好的锂离子嵌入-脱出能力、资源丰富、成本低廉等优点,是目前商业化应用最成功的负极材料。但随着人们对高功率和高能量密度的锂离子电池的需求越来越迫切,传统石墨负极材料面临着巨大的挑战,如快充、高安全性能、高能量密度、高功率密度等。

[0004] 为解决上述问题,研究人员提出了多种应对策略,主要包括改变孔隙结构、表面修饰、元素掺杂和表面包覆四种策略。其中,表面包覆被广泛用于提高其循环稳定性,其中采用氧化物材料对其表面进行包覆改性最为常见,其中最典型的的就是 Al_2O_3 、 SnO_2 、 TiO_2 等。但是,这些金属氧化物的电子电导率较低,并不能提高石墨的快速充电能力。

发明内容

[0005] 本发明的目的就是针对上述技术的不足,提供一种五氧化二铌包覆石墨复合负极材料及其制备方法,可以显著降低界面电阻,提高石墨负极材料的循环稳定性和快速充电能力,且该方法简单,成本较低,可大规模生产。

[0006] 为实现上述目的,本发明所设计的一种五氧化二铌包覆石墨复合负极材料,五氧化二铌的质量占比为1~15wt%,五氧化二铌在石墨负极材料上形成均匀分布的包覆层,所述石墨负极材料为5~15 μm 的球形颗粒。

[0007] 一种所述五氧化二铌包覆石墨复合负极材料的制备方法,包括如下步骤:

- A) 将五氯化铌溶于无水乙醇,形成铌醇溶液;
- B) 在所述步骤A)制得的铌醇溶液中逐滴加入去离子水,搅拌均匀,形成混合溶剂;
- C) 向所述步骤B)制得的混合溶剂中,按照权利要求1中铌和石墨的摩尔比加入石墨,搅拌均匀,在水浴下蒸干溶剂,放入烘箱中烘干,研磨成粉末;
- D) 将所述步骤C)制得的粉末在管式炉中进行烧结,得到五氧化二铌包覆石墨复合

负极材料。

[0008] 优选的,所述步骤A)中,铌醇溶液的固液质量比为1~15:155。

[0009] 优选的,所述步骤B)中,所述混合溶剂中,去离子水 and 无水乙醇的质量之和与五氯化铌的质量的比值为205:(1~15)。

[0010] 优选的,所述步骤C)中,所述石墨为5~15 μm 的球形颗粒,水浴温度为70~80 $^{\circ}\text{C}$,水浴时搅拌速度为300~600r/min,直至蒸干溶剂为止,烘箱温度为50 $^{\circ}\text{C}$ ~80 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0011] 优选的,所述步骤D)中,所述烧结指在氩气气氛中,以2~10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率至700~900 $^{\circ}\text{C}$,烧结2~3h。

[0012] 本发明的原理如下: Nb_2O_5 具有出色的倍率性能,且安全性能好,将其包覆在石墨负极材料表面,形成“核-壳”结构,既可以降低界面阻抗,提高石墨的循环稳定性和倍率性能,同时 Nb_2O_5 也可以和石墨材料协同储锂,提高其可逆容量。

[0013] 本发明与现有技术相比,具有以下优点:

- 1、五氧化二铌包覆石墨复合负极材料具有优异的循环稳定性能;
- 2、在石墨材料上包覆五氧化二铌后,再烧结,形成T-五氧化二铌,可有效降低界面阻抗,提高其循环稳定性和倍率性能;
- 3、通过简单、低成本的溶胶-凝胶法,将五氧化二铌均匀的包覆在石墨负极表面,形成均匀分布的包覆层,方法简单,成本较低,可大规模生产。

附图说明

[0014] 图1为本发明中实施例3制得的五氧化二铌包覆石墨复合负极材料的SEM图;
图2为本发明中实施例3制得的五氧化二铌包覆石墨复合负极材料的EDS图;
图3为本发明中实施例3制得的五氧化二铌包覆石墨复合负极材料的XRD图;
图4为本发明中实施例3制得的五氧化二铌包覆石墨复合负极材料的XPS图;
图5为本发明中实施例3制得的五氧化二铌包覆石墨复合负极材料的电化学阻抗谱;

图6为本发明中实施例3制得的五氧化二铌包覆石墨复合负极材料在0.01~3V下的循环伏安曲线;

图7为本发明中实施例3制得的五氧化二铌包覆石墨复合负极材料组装的半电池在1C电流密度下循环200圈的容量循环图;

图8为本发明中对比例1所得的Gr负极材料组装的半电池在1C电流密度下循环200圈的容量循环图;

图9为本发明中实施例3制得的五氧化二铌包覆石墨复合负极材料组装的半电池在10C电流密度下循环1000圈的容量循环图;

图10为本发明中对比例1所得的Gr负极材料组装的半电池在10C电流密度下,循环1000圈的容量循环图;

图11为本发明中实施例3制得的五氧化二铌包覆石墨复合负极材料组装的半电池在不同电流密度下的倍率曲线图;

图12为本发明中对比例1所得的Gr负极材料组装的半电池在不同电流密度下的倍率曲线图。

具体实施方式

[0015] 下面结合附图和具体实施例对本发明作进一步的详细说明,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。

[0016] 一种五氧化二铌包覆石墨复合负极材料,五氧化二铌的质量占比为1~15wt%,五氧化二铌在石墨负极材料上形成均匀分布的包覆层,石墨负极材料为5~15 μm 的球形颗粒。

[0017] 实施例1

A) 在手套箱内,称取0.10164g (0.00037621mol) 五氯化铌(相对分子质量270.17),溶解在20mL无水乙醇中,室温搅拌0.5h,形成铌醇溶液;

B) 在步骤A)制得的铌醇溶液中逐滴加入5ml去离子水,搅拌1h,分散均匀,形成混合溶剂;

C) 向步骤B)制得的混合溶剂中,加入5g石墨(此包覆量为1wt%包覆,记为Gr@1-Nb₂O₅),石墨为5~15 μm 的球形颗粒,搅拌1h,分散均匀,在水浴75°C下,加热搅拌2h,搅拌速度为300r/min,直至蒸干溶剂,放入70°C烘箱中烘干,研磨成粉末;

D) 将步骤C)制得的粉末在管式炉中进行烧结,在氩气气氛中,以5°C/min的升温速率至800°C,烧结2.5h,得到五氧化二铌包覆石墨复合负极材料。

[0018] 实施例2

A) 在手套箱内,称取0.5082g (0.00188104mol) 五氯化铌(相对分子质量270.17),溶解在20mL无水乙醇中,室温搅拌0.5h,形成铌醇溶液;

B) 在步骤A)制得的铌醇溶液中逐滴加入5ml去离子水,搅拌1h,分散均匀,形成混合溶剂;

C) 向步骤B)制得的混合溶剂中,加入5g石墨(此包覆量为5wt%包覆,记为Gr@5-Nb₂O₅),石墨为5~15 μm 的球形颗粒,搅拌1h,分散均匀,在水浴70°C下,加热搅拌2h,搅拌速度为400r/min,直至蒸干溶剂,放入50°C烘箱中烘干,研磨成粉末;

D) 将步骤C)制得的粉末在管式炉中进行烧结,在氩气气氛中,以2°C/min的升温速率至700°C,烧结3h,得到五氧化二铌包覆石墨复合负极材料。

[0019] 实施例3

A) 在手套箱内,称取1.0164g (0.00376208mol) 五氯化铌(相对分子质量270.17),溶解在20mL无水乙醇中,室温搅拌0.5h,形成铌醇溶液;

B) 在步骤A)制得的铌醇溶液中逐滴加入5ml去离子水,搅拌1h,分散均匀,形成混合溶剂;

C) 向步骤B)制得的混合溶剂中,加入5g石墨(此包覆量为10wt%包覆,记为Gr@10-Nb₂O₅),石墨为5~15 μm 的球形颗粒,搅拌1h,分散均匀,在水浴80°C下,加热搅拌2h,搅拌速度为600r/min,直至蒸干溶剂,放入80°C烘箱中烘干,研磨成粉末;

D) 将步骤C)制得的粉末在管式炉中进行烧结,在氩气气氛中,以10°C/min的升温速率至800°C,烧结3h,得到五氧化二铌包覆石墨复合负极材料。

[0020] 实施例4

A) 在手套箱内,称取1.5246g (0.00564311mol) 五氯化铌(相对分子质量270.17),溶解在20mL无水乙醇中,室温搅拌0.5h,形成铌醇溶液;

B) 在步骤A) 制得的铌醇溶液中逐滴加入5ml去离子水, 搅拌1h, 分散均匀, 形成混合溶剂;

C) 向步骤B) 制得的混合溶剂中, 加入5g石墨(此包覆量为15wt%包覆, 记为Gr@15-Nb₂O₅), 石墨为5~15μm的球形颗粒, 搅拌1h, 分散均匀, 在水浴80°C下, 加热搅拌2h, 搅拌速度为600r/min, 直至蒸干溶剂, 放入80°C烘箱中烘干, 研磨成粉末;

D) 将步骤D) 制得的粉末在管式炉中进行烧结, 在氩气气氛中, 以10°C/min的升温速率至900°C, 烧结2h, 得到五氧化二铌包覆石墨复合负极材料。

[0021] 对比例1

为未用五氧化二铌包覆处理的Gr负极材料。

[0022] 以实施例3为例, 制得的五氧化二铌包覆石墨复合负极材料的SEM如图1所示, 粒径约10μm, EDS如图2所示, 五氧化二铌在石墨表面包覆均匀, XRD如图3所示, 表明五氧化二铌为倍率性能更好的T-五氧化二铌, XPS如图4所示, 五氧化二铌包覆石墨复合负极材料有Nb的峰。

[0023] 下面将实施例3制备的五氧化二铌包覆石墨复合负极材料组装成半电池, 将活性材料、乙炔黑、羧甲基纤维素钠(CMC)和丁苯橡胶(SBR)以90:5:2:3的质量比混合, 然后用磁力搅拌器将混合物分散在去离子水中6h以形成均匀的浆液, 之后将浆料用刮刀涂布在铜箔上, 最后在120°C真空烘箱干燥12h以除去水分。电极片的制作是通过将铜箔裁剪为直径10mm的圆片, 裁剪后的电极片质量负载为2.5~3.5mg·cm⁻², CR2016纽扣电池在氩气手套箱中进行组装。锂金属片和多孔聚丙烯膜(Celgard 2400)分别用作对电极和隔膜。电解液采用溶解于碳酸乙烯酯/碳酸甲乙酯/碳酸二甲酯(EC/EMC/DMC)(体积比=1:1:1)中的1mol·L⁻¹LiPF₆。

[0024] 如图5所示, 本实施例3制备的五氧化二铌包覆石墨复合负极材料半电池的内阻大大降低。本实施例3的五氧化二铌包覆石墨复合负极材料在0.01~3V下的循环伏安曲线如图6所示, 清楚地表明有五氧化二铌的氧化还原反应。

[0025] 图7是实施例3所得的五氧化二铌包覆石墨复合负极材料组装的半电池在1C电流密度下, 循环200圈的容量循环对比图, 另外, 图8是对比例1所得的Gr负极材料组装的半电池在1C电流密度下, 循环200圈的容量循环图。

[0026] 在0.01~3V, 1C条件下, 五氧化二铌包覆石墨复合负极材料的首次放电比容量为373.5mAh/g, 循环200圈后, 容量保持率可高达98.5%, 而未改性的石墨的容量保持率只有53.3%。

[0027] 图9是实施例3所得的五氧化二铌包覆石墨复合负极材料组装的半电池在10C电流密度下, 循环1000圈的容量循环图, 图10是对比例1所得的Gr负极材料组装的半电池在10C电流密度下, 循环1000圈的容量循环图。

[0028] 在0.01~3V, 10C高倍率条件下, 五氧化二铌包覆的石墨负极材料循环1000圈, 仍可保留70.6mAh/g放电比容量, 而未改性的石墨只有33.4mAh/g的放电比容量。

[0029] 图11是实施例3所得的五氧化二铌包覆的石墨负极材料组装的半电池在不同电流密度下的倍率曲线图, 图12是对比例1所得的Gr负极材料组装的半电池在不同电流密度下的倍率曲线图, 清楚地表明五氧化二铌包覆的石墨负极材料具有更好的快充性能。

[0030] 本发明一种五氧化二铌包覆石墨复合负极材料及其制备方法, 制备的五氧化二铌

包覆石墨复合负极材料具有优异的循环稳定性能,通过在石墨材料上包覆五氧化二铌后,再烧结,形成T-五氧化二铌,可有效降低界面阻抗,提高其循环稳定性和倍率性能;另外,通过简单、低成本的溶胶-凝胶法,将五氧化二铌均匀的包覆在石墨负极表面,形成均匀分布的包覆层,方法简单,成本较低,可大规模生产。

[0031] 在此,需要说明的是,上述技术方案的描述是示例性的,本说明书可以以不同形式来体现,并且不应被解释为限于本文阐述的技术方案。相反,提供这些说明将使得本发明公开将是彻底和完整的,并且将向本领域技术人员充分传达本说明书所公开的范围。此外,本发明的技术方案仅由权利要求的范围限定。

[0032] 用于描述本说明书和权利要求的各方面公开的仅仅是示例,因此,本说明书和权利要求的不限于所示出的细节。在上述描述中,当相关的已知功能或配置的详细描述被确定为不必要地模糊本说明书和权利要求的重点时,将省略详细描述。

[0033] 在使用本说明书中描述的“包括”、“具有”和“包含”的情况下,除非使用否则还可以具有另一部分或其他部分,所用的术语通常可以是单数但也可以表示复数形式。

[0034] 最后,应当指出,以上内容是结合具体实施方式对发明所做的进一步详细说明,不能认为本发明的具体实施只局限于这些说明,对于本发明所属技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,所做出的简单替换,都应当视为属于本本发明的保护范围。以上实施例仅是本发明较有代表性的例子。显然,本发明不限于上述实施例,还可以有许多变形。凡是依据本发明的技术实质对以上实施例所做的任何简单修改、等同变化及修饰,均应认为属于本发明的保护范围。

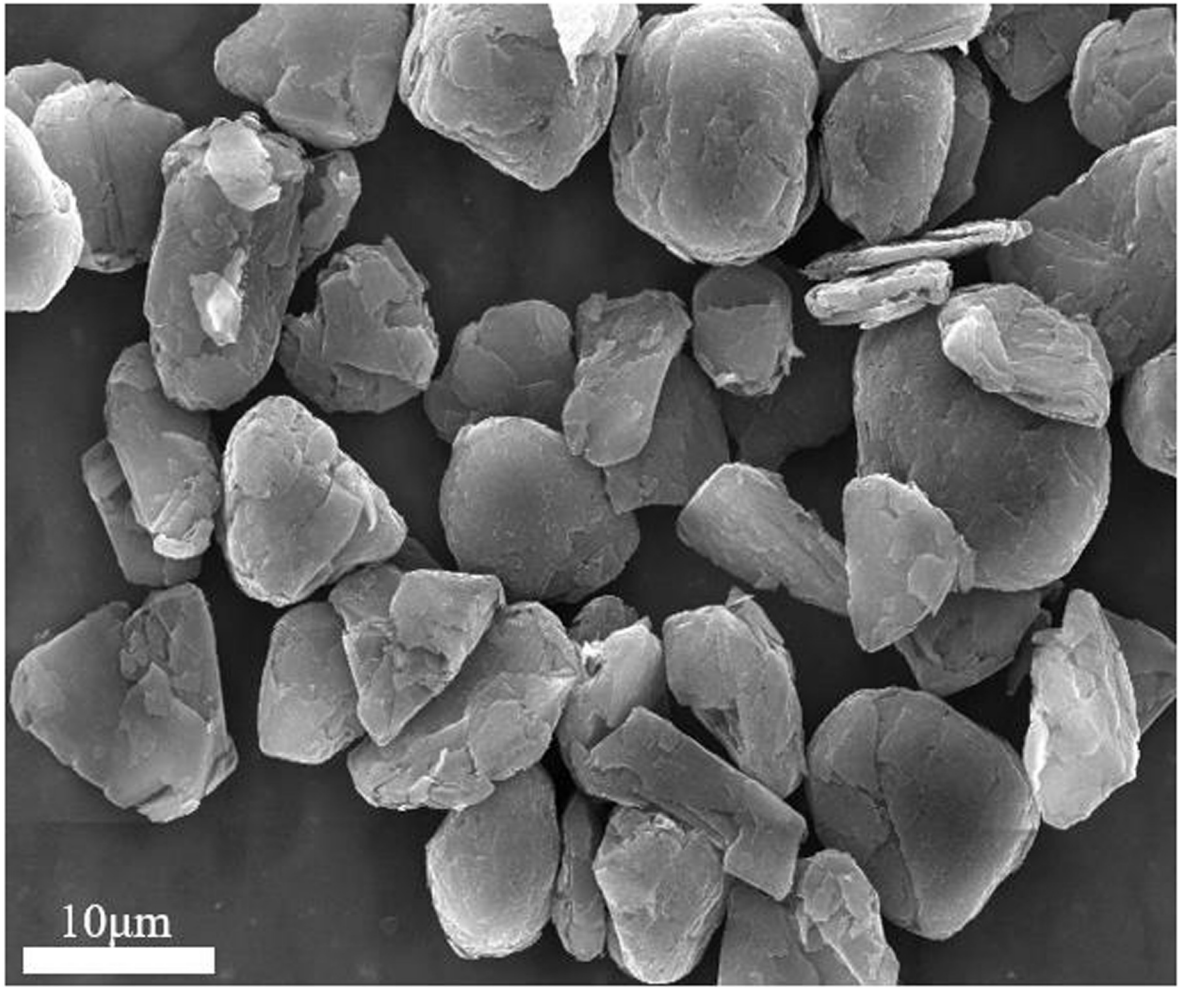


图1

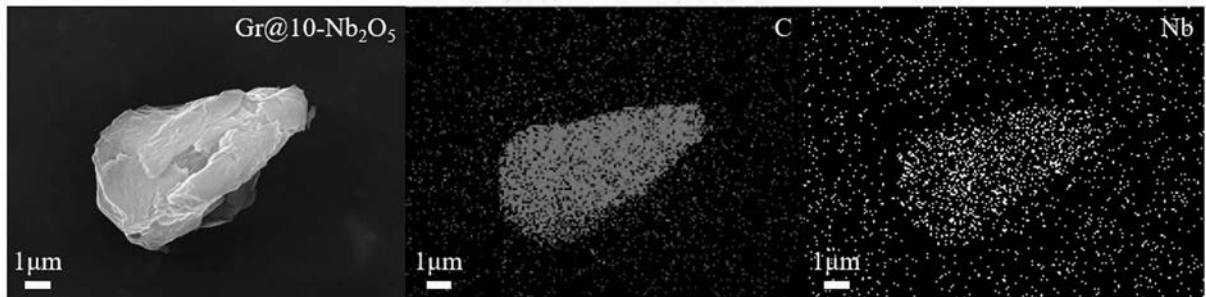


图2

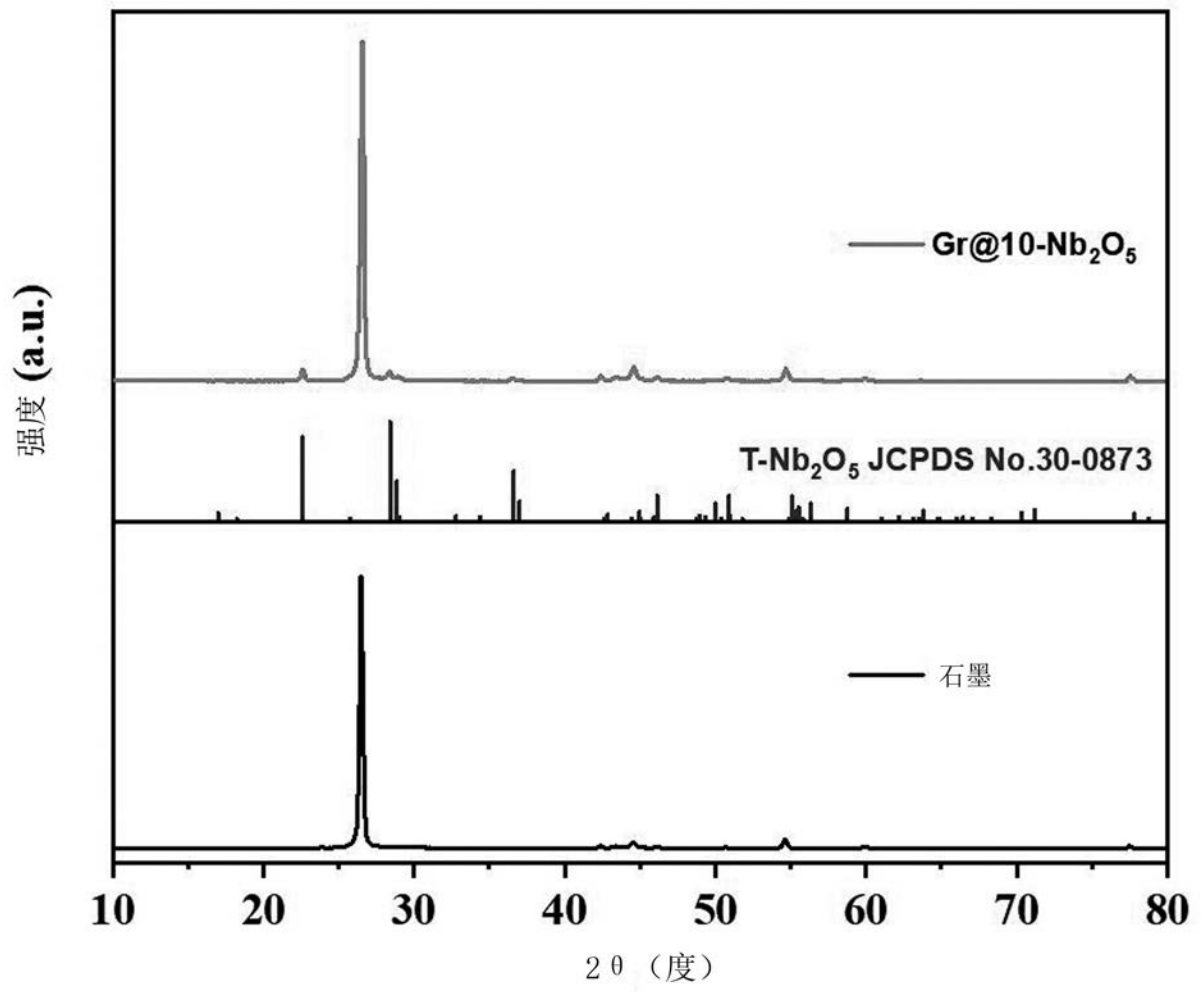


图3

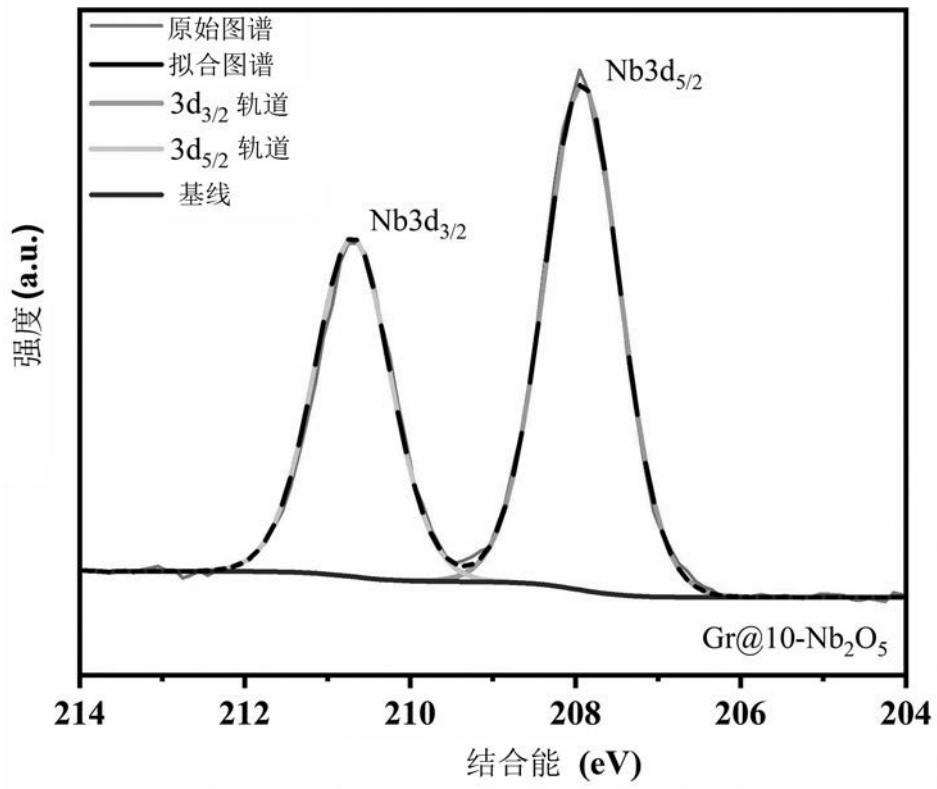


图4

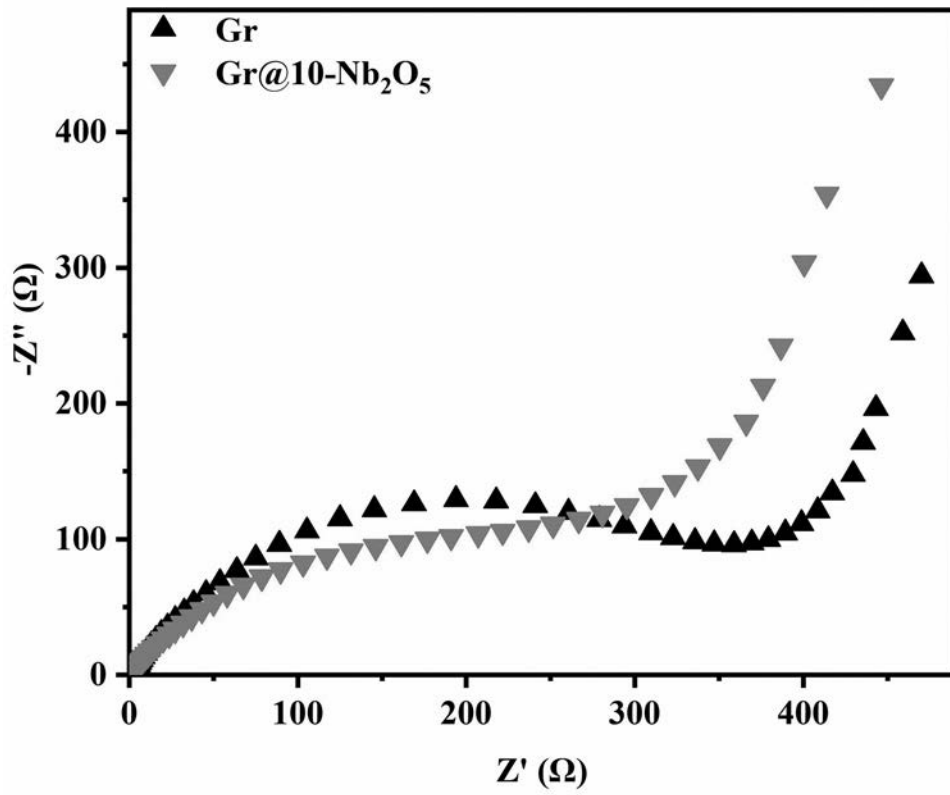


图5

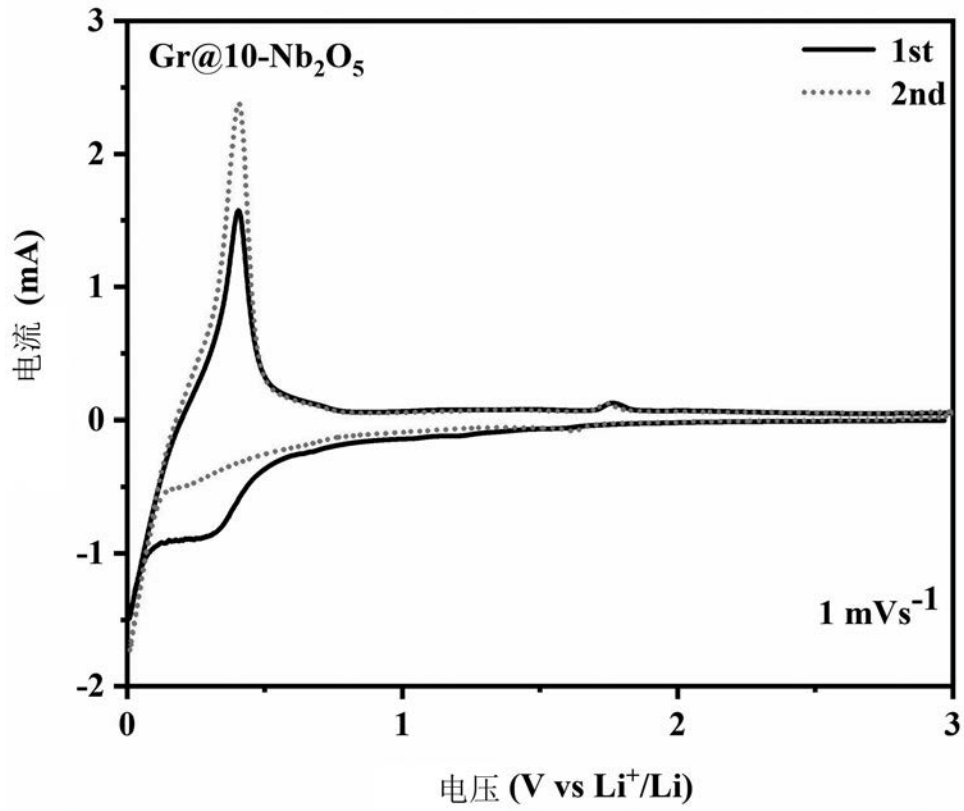


图6

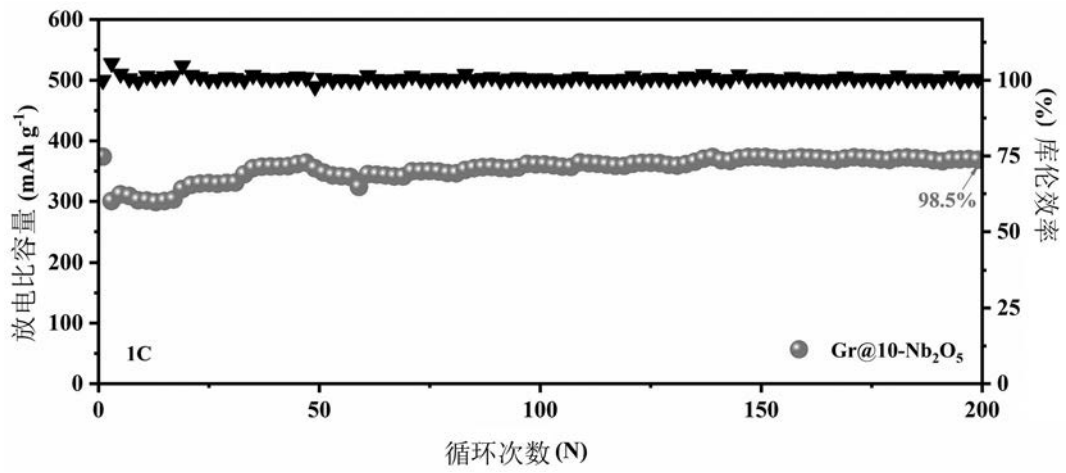


图7

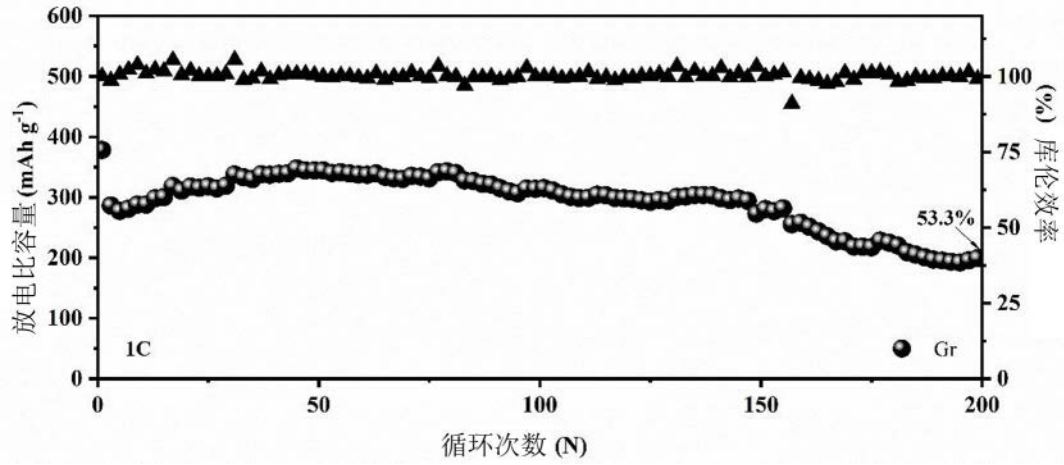


图8

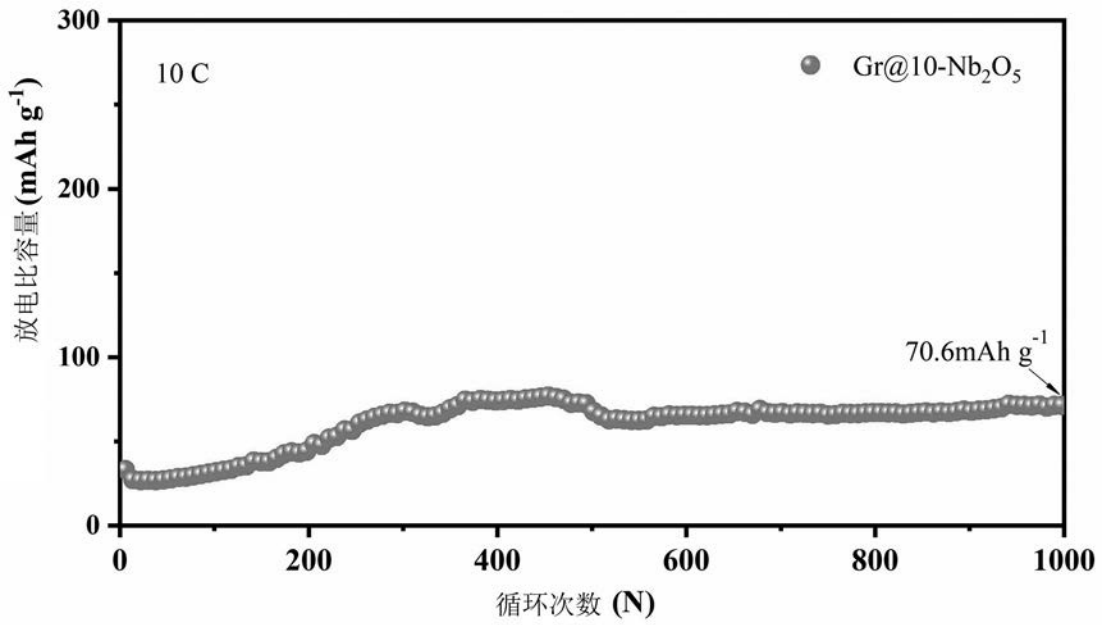


图9

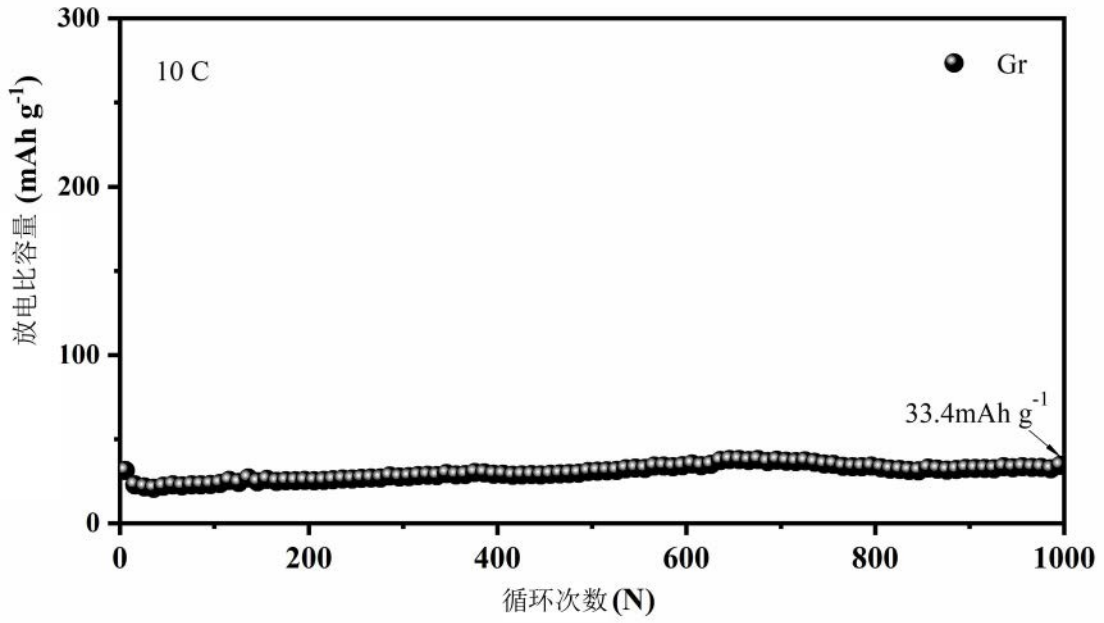


图10

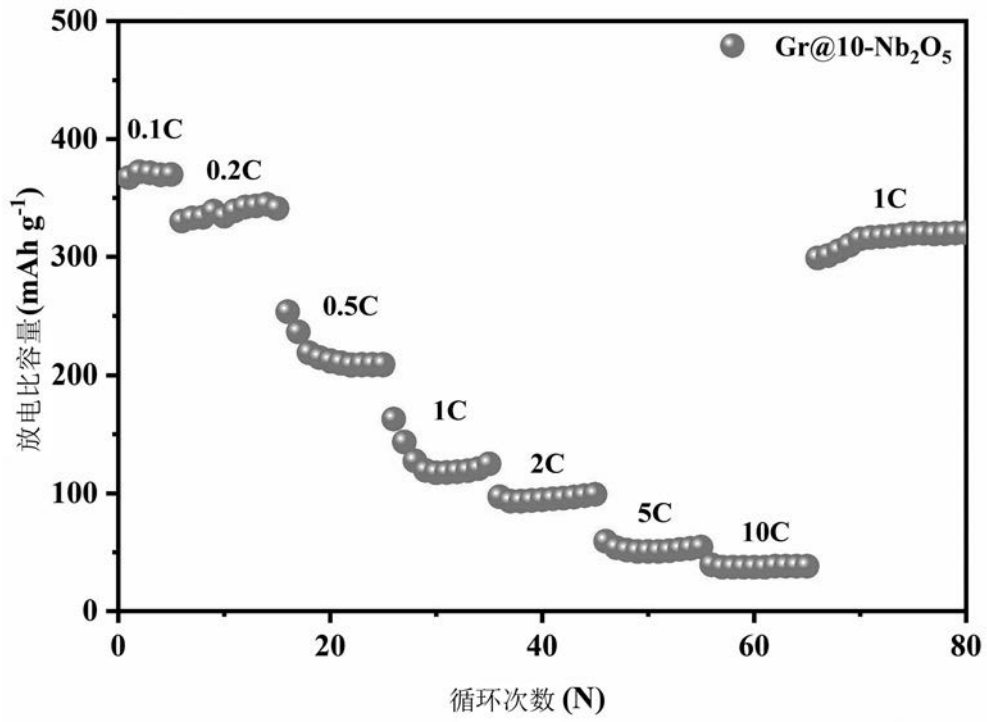


图11

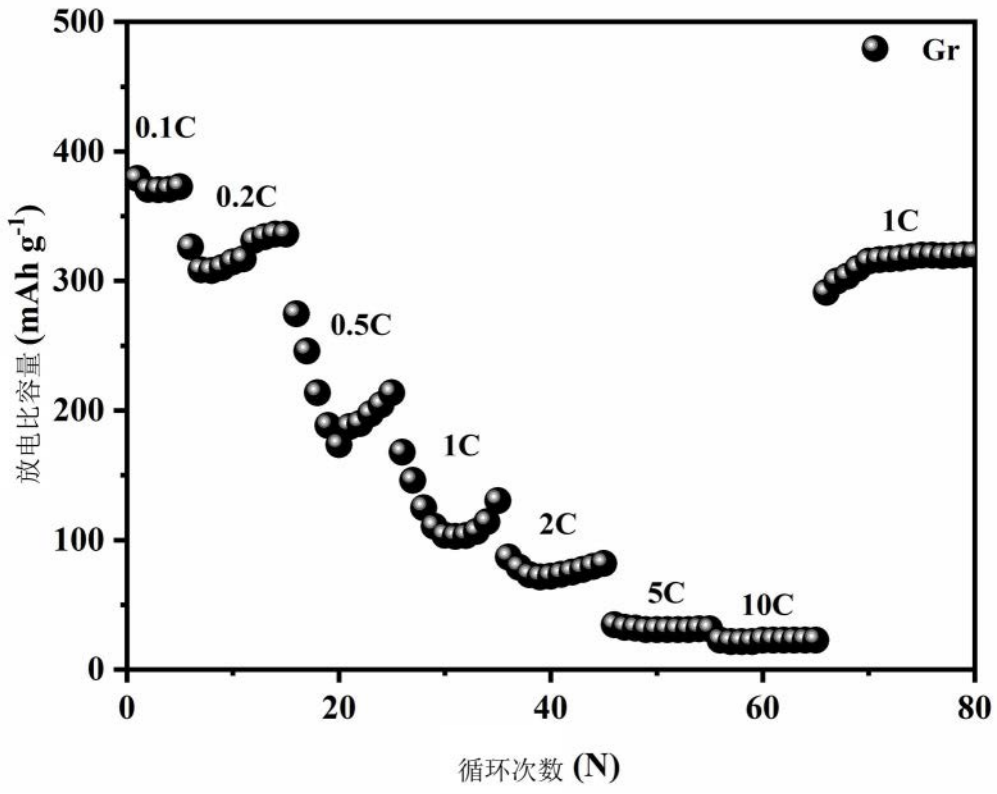


图12