



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103094558 A

(43) 申请公布日 2013. 05. 08

(21) 申请号 201210551496. 2

H01M 4/48 (2010. 01)

(22) 申请日 2012. 12. 18

(71) 申请人 深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司

地址 518106 广东省深圳市光明新区公明办事处西田社区高新技术工业园第 8 栋  
深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司

(72) 发明人 李子坤 黄友元

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司  
11332

代理人 巩克栋

(51) Int. Cl.

H01M 4/52 (2010. 01)

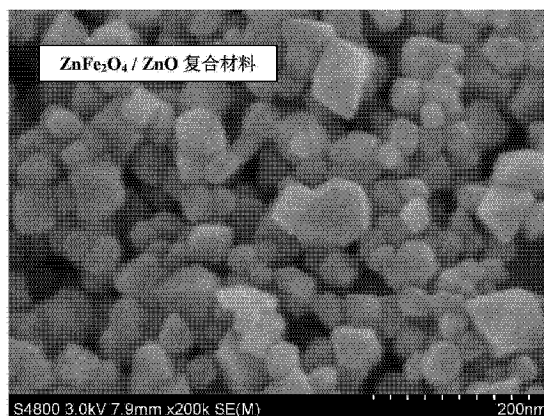
权利要求书2页 说明书13页 附图2页

### (54) 发明名称

一种铁酸锌基纳米复合材料、制备方法及其用途

### (57) 摘要

本发明涉及一种  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  基纳米复合材料, 所述纳米复合材料为  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{MO}$  纳米复合材料, 其中 MO 为金属氧化物。所述  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  基纳米复合材料是由具有尖晶石结构的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒与 MO 纳米颗粒团聚而成的二次粒子。所述金属氧化物为  $\text{ZnO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CrO}_3$  和 / 或  $\text{VO}_2$ 。与现有技术相比, 本发明具有如下有益效果: 本发明提供的基于  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的纳米复合材料用作锂离子电池负极材料具有高容量, 高循环稳定性, 极大改善了纯相  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的电化学性能; 颗粒尺寸大小均匀, 分散性好, 且其制备方法简单, 生产流程较短, 无苛刻条件, 成本较低, 易于工业化。



1. 一种  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  基纳米复合材料,其特征在于,所述纳米复合材料为  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{MO}$  纳米复合材料,其中 MO 为金属氧化物。

2. 如权利要求 1 所述的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  基纳米复合材料,其特征在于,所述  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  基纳米复合材料是由具有尖晶石结构的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒与 MO 纳米颗粒团聚而成的二次粒子;

优选地,所述金属氧化物为  $\text{ZnO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CrO}_3$ 、 $\text{VO}_2$  中的 1 种或至少 2 种的组合。

3. 一种如权利要求 1 或 2 所述的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  基纳米复合材料的用途,其特征在于,所述  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  基纳米复合材料可用作锂离子电池负极材料。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  基纳米复合材料,其制备方法包括:以锌盐和铁盐为原料,添加络合剂,经由溶胶-凝胶法制备得到,其中,MO 为  $\text{ZnO}$  或  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。

5. 如权利要求 4 所述的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

(1) 将铁盐、锌盐和络合剂在溶剂中混合,得到浆体,其中,所述  $n_{\text{Zn}}:n_{\text{Fe}}$  不为 1:2;

(2) 将步骤(1)得到的浆体在  $40\sim 200^\circ\text{C}$  进行固化,使浆体变成干凝胶,然后冷却;

(3) 将步骤(2)得到的干凝胶在氧化气氛,以及  $350\sim 850^\circ\text{C}$  下煅烧,然后冷却,得到  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{MO}$  纳米复合材料,其中,MO 为  $\text{ZnO}$  或  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。

6. 如权利要求 4 或 5 所述的方法,其特征在于,所述锌盐为硝酸锌、氯化锌、醋酸锌、碳酸锌、磷酸锌、草酸锌、柠檬酸锌或硫酸锌中的 1 种或至少 2 种的组合,特别优选为硝酸锌、氯化锌、醋酸锌或硫酸锌中的 1 种或至少 2 种的组合;

优选地,所述铁盐为硝酸铁、氯化铁、醋酸铁、碳酸铁、磷酸铁、草酸铁、柠檬酸铁或硫酸铁中的 1 种或至少 2 种的组合,特别优选为硝酸铁、氯化铁、柠檬酸铁或硫酸铁中的 1 种或至少 2 种的组合;

优选地,所述络合剂为有机络合剂,特别优选为柠檬酸、葡萄糖、酚醛树脂、环氧树脂或蔗糖中的 1 种或者至少 2 种的组合。

7. 如权利要求 5 或 6 所述的方法,其特征在于,步骤(3)后进行:

(4) 将步骤(3)得到的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{MO}$  纳米复合材料粗料破碎,过筛;

优选地,步骤(1)所述溶剂为水,特别优选为去离子水;

优选地,步骤(1)所述混合为搅拌,特别优选为在恒温下搅拌;

优选地,步骤(2)所述固化温度为  $45\sim 170^\circ\text{C}$ ,特别优选为  $50\sim 150^\circ\text{C}$ ;

优选地,步骤(2)所述固化为恒温固化;

优选地,步骤(3)所述煅烧为恒温煅烧;

优选地,步骤(3)所述氧化气氛为氧气和 / 或空气气氛;

优选地,步骤(3)所述煅烧温度为  $370\sim 750^\circ\text{C}$ ,特别优选为  $400\sim 700^\circ\text{C}$ 。

8. 如权利要求 1 或 2 所述的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  基纳米复合材料,其制备方法包括:将纯相  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米粉体和 MO 纳米粉体与络合剂混合,经由固相煅烧法制备得到,其中 MO 为金属氧化物。

9. 如权利要求 8 所述的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

(1) 将纯相  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米粉体、MO 纳米粉体和络合剂在溶剂中混合,干燥,得到干粉,其中 MO 为金属氧化物;

(2) 将步骤(1)得到的干粉在氧化气氛、 $250\sim 850^\circ\text{C}$  下煅烧,冷却,得到  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒与 MO 纳米颗粒均匀团聚而成的纳米复合材料。

10. 如权利要求 8 或 9 所述的方法,其特征在于,步骤(2)后进行:
- (3) 将步骤(2)得到的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{MO}$  纳米复合材料粗料破碎,过筛;
- 优选地,步骤(1)所述溶剂为水;
- 优选地,步骤(1)所述干燥温度为  $40^\circ\text{C}$  以上,进一步优选为  $45\sim 100^\circ\text{C}$ ,特别优选为  $50\sim 100^\circ\text{C}$ ;
- 优选地,所述络合剂为有机络合剂,特别优选为柠檬酸、葡萄糖、酚醛树脂、环氧树脂或蔗糖中的 1 种或者至少 2 种的组合;
- 优选地,步骤(2)所述氧化气氛为氧气和 / 或空气气氛;
- 优选地,步骤(2)所述煅烧温度为  $270\sim 750^\circ\text{C}$ ,特别优选为  $300\sim 700^\circ\text{C}$ ;
- 优选地,步骤(2)所述煅烧为恒温煅烧。

## 一种铁酸锌基纳米复合材料、制备方法及其用途

### 技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池领域,具体地,本发明涉及锂离子电池负极材料领域。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池作为一种新型二次电池正式投入使用已经整整 20 年了,它具有电压高(4V)、能量密度高、自放电小、循环寿命长、无记忆效应、无污染优点,现已被广泛应用于笔记本电脑、手机、数码相机以及电动车等可移动设备上,但其电极材料的局限性制约了锂离子电池的快速发展。

[0003] 目前商业化的锂离子电池主要采用石墨类碳材料作为负极材料,石墨材料具有以下缺点:①理论比容量仅为 372mAh/g,实际容量更低;②具有高度取向的层状结构,与有机电解液的相容性很差;③快速充放电过程中存在石墨层剥离现象,导致容量衰减;④其嵌锂电位非常接近锂析出电位,容易产生锂枝晶现象,造成安全隐患。因此,企图进一步提高石墨类负极材料的性能难度相当大。为了满足人们对高容量电池的需求,必须研制出新一代高容量高性能的负极材料。当前对高容量负极材料的研究主要集中在两大类:一类为 Si 和 Sn 的单质材料及其氧化物,或其复合材料,另一类为金属氧化物。铁酸锌( $ZnFe_2O_4$ )作为一类过渡金属氧化物展现出高容量的特征,但是纯相  $ZnFe_2O_4$  负极材料也具有致命弱点,例如材料导电性较差;锂离子的反复脱嵌引起材料“体积膨胀”现象,导致电极结构遭到破坏,粉化,锂离子的扩散路径变长,从而影响锂离子电池的循环性能和倍率性能。

[0004] 目前国际上关于  $ZnFe_2O_4$  负极材料的报道主要局限于制备纯相  $ZnFe_2O_4$  纳米粉体或者薄膜材料,而其复合材料也仅局限于制备  $ZnFe_2O_4/C$  的纳米纤维。如采用固相法和水热法制备尖晶石结构的纯相  $ZnFe_2O_4$  纳米颗粒( $ZnFe_2O_4$  的固相法和水热法制备及其电化学性能研究,白莹、丁玲红、张伟风,物理学报,60,058201,2011);采用尿素燃烧法制备的纯相  $ZnFe_2O_4$  纳米颗粒(High capacity  $ZnFe_2O_4$  anode material for lithium ion batteries, Yu Ding, Yifu Yang, Huixia Shao, Electrochimica Acta, 53, 2380 - 2385, 2008);采用水热法制备多孔微球状的纯相  $ZnFe_2O_4$  纳米颗粒(Lithium storage in hollow spherical  $ZnFe_2O_4$  as anode materials for lithium ion batteries, Xianwei Guo, Xia Lu, Xiangpeng Fang, Ya Mao, Zhaoxiang Wang, Liquan Chen, Xiaoxue Xu, Hong Yang, Yinong Liu, Electrochemistry Communications, 12, 847 - 850, 2010);采用脉冲激光沉积法制备纯相  $ZnFe_2O_4$  薄膜材料(锂离子电池薄膜电极材料的制备及其电化学性质研究,储艳秋,复旦大学博士学位论文,2003);采用静电纺丝法制备  $ZnFe_2O_4/C$  的一维纳米纤维材料(锂离子电池负极材料  $ZnFe_2O_4/C$  纳米纤维的制备方法,湘潭大学,肖启振,吴丽娟, CN 102154739A)。这些报道或专利制备的材料多为纯相  $ZnFe_2O_4$ ,性能不够理想,难以实用,且制备工艺较为繁琐。

[0005] 因此,如何开发出一种基于  $ZnFe_2O_4$  的具有高容量,高循环稳定性能,且制备工艺简单的纳米复合材料,是本领域亟待解决的一个技术问题。

### 发明内容

[0006] 针对现有技术的不足,本发明的目的之一在于提供一种  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  基纳米复合材料。所述  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  基纳米复合材料具有高容量,高循环稳定性能。

[0007] 所述  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  基纳米复合材料为  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{MO}$ ,其中 MO 为金属氧化物,所述  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  基纳米复合材料是由具有尖晶石结构的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒与 MO 纳米颗粒团聚而成的二次粒子。所述纳米颗粒指粒径为  $0.1\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$  的颗粒。

[0008] 所述  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  基纳米复合材料具有微米级尺寸,平均粒度为  $1\sim 50\mu\text{m}$ ;比表面积为  $1\sim 20\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0009] 所述  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{MO}$  指  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  和 MO 的复合材料。

[0010] 所述金属氧化物是所属领域已知材料或新材料,在金属氧化物中金属与氧的摩尔比不限于 1:1,所述金属氧化物的例子可以为  $\text{ZnO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CrO}_3$ 、 $\text{VO}_2$  中的 1 种或至少 2 种的组合,所述组合典型但非限制性的实例包括  $\text{ZnO}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的组合, $\text{CoO}$  和  $\text{NiO}$  的组合, $\text{CuO}$ 、 $\text{MnO}$  和  $\text{TiO}_2$  的组合, $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CrO}_3$  和  $\text{VO}_2$  的组合, $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{NiO}$  和  $\text{CuO}$  的组合, $\text{CoO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{MnO}$  和  $\text{TiO}_2$  的组合, $\text{ZnO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CuO}$  和  $\text{MnO}$  的组合, $\text{CoO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CrO}_3$  和  $\text{VO}_2$  的组合等。

[0011] 本发明所述  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{MO}$  纳米复合材料中  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  和 MO 的比例可以由所属领域技术人员根据具体需要进行调整,在本发明中不再就此进行限定。

[0012] 本发明的目的之一还在于提供一种所述  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{MO}$  纳米复合材料的用途。所述  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{MO}$  纳米复合材料可用作锂离子电池负极材料。

[0013] 针对现有  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  及其复合材料制备工艺的繁琐,本发明的目的之一还在于提供一种所述  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{MO}$  纳米复合材料制备方法,其中,MO 为  $\text{ZnO}$  或  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。所述方法生产流程简单,无苛刻条件,易于工业化。

[0014] 所述  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{MO}$  纳米复合材料,其中,MO 为  $\text{ZnO}$  或  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,其制备方法包括:以锌盐和铁盐为原料,添加络合剂,经由溶胶-凝胶法制备得到。

[0015] 优选地,所述  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{MO}$  纳米复合材料的制备方法,其中,MO 为  $\text{ZnO}$  或  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,包括以下步骤:

[0016] (1) 将铁盐、锌盐和络合剂在溶剂中混合,得到浆体,其中,所述  $n_{\text{zn}}:n_{\text{Fe}}$  不为 1:2;

[0017] (2) 将步骤(1)得到的浆体在  $40\sim 200^\circ\text{C}$  进行固化,使浆体变成干凝胶,然后冷却;

[0018] (3) 将步骤(2)得到的干凝胶在氧化气氛,以及  $350\sim 850^\circ\text{C}$  下煅烧,然后冷却,得到  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{MO}$  纳米复合材料,所述  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{MO}$  纳米复合材料为由  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒与 MO 纳米颗粒均匀团聚而成的纳米复合材料,其中,MO 为  $\text{ZnO}$  或  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。

[0019] 优选地,步骤(3)后进行:

[0020] (4) 将步骤(3)得到的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{MO}$  纳米复合材料粗料破碎,过筛。

[0021] 所述的铁锌混合溶液的浓度没有具体限定。

[0022] 在步骤(1)中,当  $n_{\text{zn}}:n_{\text{Fe}} > 1:2$  时,则最终获得  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$  纳米复合材料;当  $n_{\text{zn}}:n_{\text{Fe}} < 1:2$  时,则最终获得  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米复合材料;所述 n 指物质的量。

[0023] 优选地,所述锌盐为硝酸锌、氯化锌、醋酸锌、碳酸锌、磷酸锌、草酸锌、柠檬酸锌或硫酸锌中的 1 种或至少 2 种的组合,所述组合典型但非限制性的实例包括硝酸锌和氯化锌的组合,醋酸锌和碳酸锌的组合,碳酸锌、磷酸锌和草酸锌的组合,磷酸锌、草酸锌和柠檬酸锌的组合,磷酸锌、草酸锌、柠檬酸锌和硫酸锌的组合,硝酸锌、氯化锌、醋酸锌和碳酸锌的

组合,醋酸锌、碳酸锌、磷酸锌、草酸锌和柠檬酸锌的组合,硝酸锌、氯化锌、醋酸锌、碳酸锌、磷酸锌和草酸锌的组合等,特别优选为硝酸锌、氯化锌、醋酸锌或硫酸锌中的 1 种或至少 2 种的组合。

[0024] 优选地,所述铁盐为硝酸铁、氯化铁、醋酸铁、碳酸铁、磷酸铁、草酸铁、柠檬酸铁或硫酸铁中的 1 种或至少 2 种的组合,所述组合典型但非限制性的实例包括硝酸铁和氯化铁的组合,醋酸铁和碳酸铁的组合,碳酸铁、磷酸铁和草酸铁的组合,磷酸铁、草酸铁和柠檬酸铁的组合,磷酸铁、草酸铁、柠檬酸铁和硫酸铁的组合,硝酸铁、氯化铁、醋酸铁和碳酸铁的组合,醋酸铁、碳酸铁、磷酸铁、草酸铁和柠檬酸铁的组合,硝酸铁、氯化铁、醋酸铁、碳酸铁、磷酸铁和草酸铁的组合等,特别优选为硝酸铁、氯化铁、柠檬酸铁或硫酸铁中的 1 种或至少 2 种的组合。

[0025] 优选地,所述络合剂为有机络合剂,特别优选为柠檬酸、葡萄糖、酚醛树脂、环氧树脂或蔗糖中的 1 种或者至少 2 种的组合,所述组合典型但非限制性的实例包括柠檬酸和葡萄糖的组合,酚醛树脂和环氧树脂的组合,葡萄糖、酚醛树脂和环氧树脂的组合,柠檬酸、葡萄糖、酚醛树脂和环氧树脂的组合,葡萄糖、酚醛树脂、环氧树脂和蔗糖的组合,柠檬酸、葡萄糖、酚醛树脂、环氧树脂和蔗糖的组合等。

[0026] 优选地,步骤(1)所述溶剂为水,特别优选为去离子水。

[0027] 优选地,步骤(1)所述混合为搅拌,特别优选为在恒温下搅拌。

[0028] 优选地,步骤(2)所述固化温度为 45~170℃,特别优选为 50~150℃。

[0029] 优选地,步骤(2)所述固化为恒温固化。

[0030] 优选地,步骤(2)所述冷却为自然冷却。

[0031] 优选地,步骤(2)所述冷却终点为室温。

[0032] 优选地,步骤(2)所述固化在干燥设备中进行;所述干燥设备型号没有具体限定,任何一种能使浆体进行干燥的设备均可用于本发明;优选地,所述干燥设备为电热鼓风干燥箱、热风循环烘箱、防爆烘箱或真空烘箱中的任意 1 种。

[0033] 优选地,步骤(3)所述煅烧为恒温煅烧。

[0034] 优选地,步骤(3)所述氧化气氛为氧气和 / 或空气气氛。

[0035] 优选地,步骤(3)所述煅烧温度为 370~750℃,特别优选为 400~700℃。

[0036] 优选地,步骤(3)所述煅烧在煅烧炉内进行;所述煅烧炉型号没有具体限定,任何一种能将干凝胶进行煅烧的设备均可用于本发明;优选地,所述煅烧炉选用箱式电阻炉、管式烧结炉或高温微波灰化炉中的任意 1 种。

[0037] 优选地,步骤(3)所述冷却为自然冷却。

[0038] 优选地,步骤(3)所述冷却终点为室温。

[0039] 优选地,步骤(4)所述破碎采用球磨机或粉碎机。

[0040] 采用所述方法制备的基于  $ZnFe_2O_4$  的纳米复合材料颗粒尺寸大小均匀,分散性好,纳米  $ZnFe_2O_4$  颗粒与纳米 MO 颗粒交替排列,用作锂离子电池负极材料具有高容量,高循环稳定性能。

[0041] 本发明的目的之一还在于提供一种所述  $ZnFe_2O_4$ /MO 纳米复合材料的制备方法,其中 MO 为金属氧化物,例如  $ZnO$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $CoO$ 、 $NiO$ 、 $CuO$ 、 $MnO$ 、 $TiO_2$ 、 $CrO_3$  或  $VO_2$  中的 1 种或至少 2 种的组合。

[0042] 所述  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{MO}$  纳米复合材料,其中 MO 为金属氧化物,例如  $\text{ZnO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CrO}_3$  或  $\text{VO}_2$  中的 1 种或至少 2 种的组合,其制备方法包括:将纯相  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米粉体和 MO 纳米粉体与络合剂混合,经由固相煅烧法制备得到,其中 MO 为金属氧化物,例如  $\text{ZnO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CrO}_3$  或  $\text{VO}_2$  中的 1 种或至少 2 种的组合。

[0043] 所述纳米粉体指粒径为  $0.1\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$  的粉体。

[0044] 优选地,所述混合为物理机械混合。

[0045] 优选地,所述  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{MO}$  纳米复合材料,其中 MO 为金属氧化物,例如  $\text{ZnO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CrO}_3$  或  $\text{VO}_2$  中的 1 种或至少 2 种的组合,其制备方法包括以下步骤:

[0046] (1) 将纯相  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米粉体、MO 纳米粉体和络合剂在溶剂中混合,干燥,得到干粉,其中 MO 为金属氧化物,例如  $\text{ZnO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CrO}_3$  或  $\text{VO}_2$  中的 1 种或至少 2 种的组合;

[0047] (2) 将步骤(1)得到的干粉在氧化气氛、 $250\sim 850^\circ\text{C}$  下煅烧,冷却,得到  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒与 MO 纳米颗粒均匀团聚而成的纳米复合材料。

[0048] 优选地,步骤(2)后进行:

[0049] (3) 将步骤(2)得到的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{MO}$  纳米复合材料粗料破碎,过筛。

[0050] 优选地,步骤(1)所述溶剂为水。

[0051] 优选地,步骤(1)所述干燥温度为  $40^\circ\text{C}$  以上,进一步优选为  $45\sim 100^\circ\text{C}$ ,特别优选为  $50\sim 100^\circ\text{C}$ 。

[0052] 优选地,步骤(1)所述干燥为搅拌干燥,特别优选在恒温下搅拌干燥;本发明对搅拌器的型号没有具体限定,任何一种能够将混合溶液进行均匀搅拌的搅拌器均可用于本发明;优选地,所述搅拌可采用恒温磁力搅拌器或悬臂式机械搅拌器中的任意 1 种。

[0053] 优选地,步骤(1)所述干燥为喷雾干燥;所述“喷雾干燥”方式指利用喷雾干燥机将混合溶液进行喷雾造粒直接得到干粉,此干粉为由络合剂连接的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒和 MO 纳米颗粒组成的二次颗粒;所述喷雾干燥机可选自高速离心喷雾干燥机、压力喷雾干燥机、混流式喷雾干燥机中的任意 1 种。所述喷雾干燥为本领域公知的技术,本发明不做具体解释和限定。

[0054] 优选地,所述络合剂为有机络合剂,特别优选为柠檬酸、葡萄糖、酚醛树脂、环氧树脂或蔗糖中的 1 种或者至少 2 种的组合,所述组合典型但非限制性的实例包括柠檬酸和葡萄糖的组合,酚醛树脂和环氧树脂的组合,葡萄糖、酚醛树脂和环氧树脂的组合,柠檬酸、葡萄糖、酚醛树脂和环氧树脂的组合,葡萄糖、酚醛树脂、环氧树脂和蔗糖的组合,柠檬酸、葡萄糖、酚醛树脂、环氧树脂和蔗糖的组合等。

[0055] 优选地,步骤(2)所述氧化气氛为氧气和 / 或空气气氛。

[0056] 优选地,步骤(2)所述煅烧温度为  $270\sim 750^\circ\text{C}$ ,特别优选为  $300\sim 700^\circ\text{C}$ 。

[0057] 优选地,步骤(2)所述煅烧为恒温煅烧。

[0058] 优选地,步骤(2)所述煅烧在煅烧炉内进行;所述煅烧炉型号没有具体限定,任何一种能将干凝胶进行煅烧的设备均可用于本发明;优选地,所述煅烧炉选用箱式电阻炉、管式烧结炉或高温微波灰化炉中的任意 1 种。

[0059] 采用所述方法制备的基于  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的纳米复合材料颗粒尺寸大小均匀,分散性好,

纳米  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  颗粒与纳米 MO 颗粒交替排列, 用作锂离子电池负极材料具有高容量, 高循环稳定性能。

[0060] 本发明所述恒温是指温度波动不超过  $\pm 2^\circ\text{C}$ 。

[0061] 与现有技术相比, 本发明具有如下有益效果:

[0062] (1) 本发明提供的基于  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的纳米复合材料  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{MO}$  (MO 为金属氧化物, 例如  $\text{ZnO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CrO}_3$ 、 $\text{VO}_2$  中的 1 种或至少 2 种的组合), 用作锂离子电池负极材料具有高容量, 高循环稳定性能, 极大改善了纯相  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的电化学性能;

[0063] (2) 本发明提供的用作锂离子电池负极材料的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{MO}$  纳米复合材料, 颗粒尺寸大小均匀, 分散性好, 且其制备方法简单, 生产流程较短, 无苛刻条件, 成本较低, 易于工业化。

### 附图说明

[0064] 图 1 是本发明实施例 1 制备的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$  纳米复合材料 SEM 图片。

[0065] 图 2 是本发明实施例 1 制备的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$  纳米复合材料 XRD 图谱。

[0066] 图 3 是本发明实施例 1 制备的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$  纳米复合材料作负极材料的充放电曲线。

[0067] 图 4 是本发明实施例 1 制备的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$  纳米复合材料作负极材料的循环性能曲线。

### 具体实施方式

[0068] 为便于理解本发明, 本发明列举实施例如下。本领域技术人员应该明了, 所述实施例仅仅是帮助理解本发明, 不应视为对本发明的具体限制。

[0069] 实施例 1~4

[0070] (1) 将锌盐和铁盐溶于去离子水中至完全溶解, 再将有机络合剂加入铁锌混合溶液中进行恒温搅拌得到均匀浆体。

[0071] (2) 将所述均匀浆体移入干燥设备内, 在  $40\sim 200^\circ\text{C}$  范围内保持恒温固化, 使浆体变成干凝胶, 然后自然冷却至室温。

[0072] (3) 将所述冷却后的干凝胶移入煅烧炉内, 在氧化气氛、 $350\sim 850^\circ\text{C}$  的条件下进行恒温煅烧, 然后自然冷却至室温得到  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{MO}$  (MO 为  $\text{ZnO}$  或  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 纳米复合材料粗料。

[0073] (4) 将所述冷却后粗料移入球磨机或粉碎机进行颗粒打散, 破碎处理, 最后将粉体进行过筛得到锂离子电池负极材料, 锂离子电池负极材料为由  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒与 MO (MO 为  $\text{ZnO}$  或  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 纳米颗粒均匀团聚而成的纳米复合材料。

[0074] 具体工艺条件见表 1 所示。

[0075] 对比例 1~4

[0076] 对比例 1~2 制备方法如实施例 1~4, 具体工艺条件见表 1 所示。

[0077] 对比例 3 和对比例 4 是对其他纯相  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  制备方法及其性能的呈现, 对比例 3 为《 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的固相法和水热法制备及其电化学性能研究》(张伟风等, 物理学报, 2011, 60:058201)中所述固相法和水热法制备得到的纯相  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  粉体; 对比例 4 为《锂离子电池薄膜电极材料的制备及其电化学性质研究》(储艳秋, 复旦大学博士学位论文, 2003)



中所述脉冲激光沉积法制备得到的纯相  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  薄膜。

[0078] 表 1

[0079]

工艺过程		实施例				对比例	
		1	2	3	4	1	2
配液	锌盐	硝酸锌	氯化锌	硫酸锌+ 草酸锌	碳酸锌+ 磷酸锌	硫酸锌	醋酸锌
	铁盐	硝酸铁	硫酸铁+ 氯化铁	碳酸铁+ 磷酸铁	草酸铁+ 柠檬酸铁	柠檬酸 铁	硫酸铁
	络合剂	柠檬酸 + 环氧树脂	葡萄糖	酚醛树脂	葡萄糖+ 蔗糖	蔗糖	酚醛树 脂
	$n_{\text{Zn}}:n_{\text{Fe}}$	1.05:2	0.5:2	2:1	0.9:2	1:2	22:2
固化	设备	电热鼓风 干燥箱	热风循环 烘箱	真空烘箱	热风循环 烘箱	真空烘 箱	防爆烘 箱
	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	50	150	40	200	100	80
煅烧	设备	箱式电阻 炉	管式烧结 炉	管式烧结 炉	箱式电阻 炉	高温微 波灰化 炉	箱式电 阻炉
	气氛	空气	氧气	空气	氧气	空气	氮气
	温度	700	400	850	350	600	700

[0080]

	(°C)						
研 磨	设备	球磨机	粉碎机	球磨机	粉碎机	球磨机	粉碎机
产物		ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / ZnO 纳米 复合材料	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 纳米 复合材料	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / ZnO 纳米 复合材料	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 纳米 复合材料	纯相 ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ZnO / FeO 复 合材料

[0081] 实施例 5~13

[0082] (1) 将络合剂加入自来水中配成有机溶液,再将纯相 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米粉体和 MO 纳米粉体按不同比例加入该溶液中,干燥,直到水分完全蒸发得到干粉。

[0083] (2) 将所述干粉移入煅烧炉内,在氧化气氛、250~850°C 的条件下进行恒温煅烧,然后自然冷却至室温得到由 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒与 MO (MO 为 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO、CoO、NiO、CuO、MnO、TiO<sub>2</sub>、CrO<sub>3</sub>、VO<sub>2</sub> 中的 1 种或至少 2 种的组合) 纳米颗粒均匀团聚而成纳米复合材料。

[0084] 具体工艺条件见表 2 和表 3 所示。

[0085] 表 2

[0086]

工艺过程		实施例			
		5	6	7	8
配 液	络合剂	柠檬酸	葡萄糖	酚醛树脂+蔗 糖	环氧树脂
	金属氧化 物 MO	CoO	NiO	CuO	MnO
	设备	恒温磁力搅拌	悬臂式机械搅	恒温磁力搅拌	悬臂式机械搅

[0087]

		器	拌器	器	拌器
	温度(°C)	50	60	70	80
煅烧	设备	箱式电阻炉	管式烧结炉	高温微波灰化炉	箱式电阻炉
	气氛	氧气	空气	氧气	空气
	温度(°C)	300	400	500	600
产物		ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / CoO 纳米复合材料	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / NiO 纳米复合材料	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / CuO 纳米复合材料	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / MnO 纳米复合 材料

[0088] 表 3

[0089]

工艺过程		实施例				
		9	10	11	12	13
配液	络合剂	酚醛树脂	蔗糖	葡萄糖	环氧树脂	柠檬酸
	金属氧化物 MO	TiO <sub>2</sub>	CrO <sub>3</sub>	VO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +ZnO	ZnO
	设备	悬臂式机械搅拌器	恒温磁力搅拌器	喷雾干燥	恒温磁力搅拌	悬臂式机械搅拌器
	温度(°C)	90	100	/	40	45
煅烧	设备	箱式电阻炉	管式烧结炉	高温微波灰化炉	管式烧结炉	箱式电阻炉
	气氛	氧气	空气	氧气	空气	氧气
	温度(°C)	700	600	500	250	850

[0090]

产物	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / TiO <sub>2</sub> 纳米 复合材料	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / CrO <sub>3</sub> 纳 米复合材 料	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / VO <sub>2</sub> 纳米 复合材料	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZnO 纳 米复合材料	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /ZnO 纳米复合材 料
----	---	---	--	--	---

[0091] 对实施例 1~13 和对比例 1~4 制备的纳米复合材料进行如下的性能测定,测试结果见表 4 所示:

[0092] (1) 微观状态:

[0093] 用日本 Hitachi-S4800 型扫描电子显微镜测试 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MO 纳米复合材料的表面形貌。如图 1 所示, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZnO 纳米复合材料是由 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒与 ZnO 纳米颗粒均匀团聚而成的二次粒子构成。所述“复合材料”定义为由两种或两种以上不同性质的材料,通过物理或化学的方法,在宏观上组成具有新性能的材料。各种材料在性能上互相取长补短,产生协同效应,使复合材料的综合性能优于原组成材料而满足各种不同的要求。

[0094] (2) 粒度:

[0095] 本发明采用英国 Malvern-Mastersizer 2000 型激光粒度分析仪测试 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MO 纳米复合材料的平均粒度。

[0096] (3) 比表面积:

[0097] 本发明采用氮气吸附的 BET 法,美国康塔 Nova 1000e 比表面积/孔径分析仪测定 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MO 纳米复合材料的比表面积。

[0098] (4) 晶体分析:

[0099] 本发明采用荷兰帕纳科 X'pert PRO X 射线衍射分析仪对 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MO 纳米复合材料进行晶体分析。如图 2 所示, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZnO 纳米复合材料可明显探测出 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 ZnO 独立的晶体衍射峰。

[0100] (5) 电化学性能测试:

[0101] A、利用了本发明所述的 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MO 纳米复合材料制备锂离子电池,具体包括如下步骤:

[0102] a. 用本发明方法制备的 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MO 纳米复合材料作锂离子电池负极材料活性物质,碳黑 Super P 为导电剂,聚偏氟乙烯 PVDF 为粘结剂制得电极材料;三者按照质量的配比为活性物质:导电剂:粘结剂=8:1:1,向其中加入适量的 N-甲基吡咯烷酮(NMP)采用调浆机调匀成糊状,然后采用涂布机涂料于铜箔上,涂布厚度为 200 μm,烘干后冲孔成直径为 8.4mm 的极片。

[0103] b. 以纯锂片为对电极,上述极片为工作电极,采用 Celgard 2400 型 PE/PP/PE 复合隔膜在德国布劳恩手套箱中组装成模具式(正极不锈钢垫片直径为 8.4mm;负极铜垫片直径为 11.4mm)模拟电池,H<sub>2</sub>O 和 O<sub>2</sub> 偏压均低于 1ppm。电解液采用 1M LiPF<sub>6</sub>/(EC+DMC)的溶液,其中碳酸乙烯酯 EC 和二甲基碳酸酯 DMC 体积比为 1:1。

[0104] B、用武汉金诺 Land CT 2001A 充放电测试柜,在 0.001~3V 的电压范围内,以 100mA/g (约 0.1C)的电流密度进行模拟电池充放电性能测试。测试方法和数据计算如下:

[0105] 首次嵌锂比容量 :以 0.1C 的电流密度首次放电至 0.001V 的电容量 / 负极活性物质的质量 ;

[0106] 首次脱锂比容量或首次可逆比容量 :以 0.1C 的电流密度首次充电至 3V 的电容量 / 负极活性物质的质量 ;

[0107] 200 周脱锂比容量或 200 周可逆比容量 :充放电到第 200 周循环时以 0.1C 的电流密度充电至 3V 的电容量 / 负极活性物质的质量 ;

[0108]

$$\text{首次库仑效率} = \frac{\text{首次脱锂比容量}}{\text{首次嵌锂比容量}} \times 100\%$$

[0109]

$$\text{200周容量保持率} = \frac{\text{第200周循环的脱锂比容量}}{\text{首次脱锂比容量}} \times 100\%$$

[0110] 表 4

[0111]

指标	平均粒度 D50( $\mu\text{m}$ )	比表面 积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	首次可逆比 容量( $\text{mAh/g}$ )	首次 库仑 效率 (%)	200 周可逆比 容量( $\text{mAh/g}$ )	200 周容 量保持率 (%)	
实 施 例	1	8.721	2.324	647.8	58.3	308.2	47.58
	2	1.13	19.199	661.5	67.2	294.5	44.52
	3	7.543	1.957	650.5	59.1	301.5	46.3
	4	2.149	20.162	663.2	66.8	290.4	43.79
	5	15.12	6.523	799	71.4	167.9	21.01
	6	40.53	2.968	846.8	70.3	356.4	42.09
	7	5.32	15.653	853	72.1	412	48.3
	8	20.033	5.074	762.9	68.4	446	58.46
	9	17.757	4.876	806.9	71.8	515.2	63.85
	10	50.463	1.221	786.3	63.5	365.7	46.51
	11	10.612	3.038	619.1	58.1	233.1	37.65
	12	8.427	2.914	751.8	59.7	310.5	41.3
	13	25.621	8.17	695.2	70.5	382.7	55.05
对	1	10.697	3.138	654.3	55.6	96.5	14.75

[0112]

比 例	2	16.761	5.891	706.9	66.5	102.6	14.51
	3	/	/	601	57.51	30 周可逆比容 量为 465 mAh/g	30 周容量 保持率为 77.4%
	4	/	/	370 $\mu\text{Ah}/\mu\text{m}\cdot\text{cm}^2$	/	50 周可逆比容 量为 200 $\mu\text{Ah}/\mu\text{m}\cdot\text{cm}^2$	50 周容量 保持率为 50.05%

[0113] 结论：

[0114] 本发明所述方法制备的基于  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的纳米复合材料，主要是针对纯相  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的两大缺点：①纯相  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的导电性较差，在锂离子电池充放电过程中，电子的传输相对较慢，容易引起“极化”现象，导致电池难以进行大电流充放电，最终影响锂离子电池的倍率性能，所以使用这种材料的锂离子电池不能用作动力电池。②锂离子在纯相  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  中反复脱嵌会引起材料“体积膨胀”现象，导致电极结构遭到破坏，粉化，从而增大锂离子的扩散路径和颗粒的接触电阻，最终影响锂离子电池的循环性能，所以使用这种材料的锂离子电池循环寿命很短。

[0115] 本发明制备的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{MO}$  ( $\text{MO}=\text{ZnO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CrO}_3$ 、 $\text{VO}_2$ ) 纳米复合材料是在纯相  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  基础上引入了第二相：金属氧化物 MO。纳米金属氧化物 MO 在室温下具有比块材 MO 更高的导电性。在形态上， $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{MO}$  纳米复合材料为纳米  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  颗粒与纳米 MO 颗粒交替排列的团聚体，所以  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  颗粒之间以纳米 MO 为“桥梁”连接，降低了接触电阻，增大了电导率，在一定程度上改善了纯相  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的导电性。另一方面，纳米 MO 颗粒的“多孔隙”特征以及作为  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  颗粒间的“中间体”可以在锂离子脱嵌时作为  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  体积膨胀收缩的“缓冲空间”，从而在宏观上，材料的体积变化大大减弱，MO 作为空间骨架结构增加了锂离子电池的循环稳定性能。如图 4 所示，由循环性能曲线可知，电池在循环的过程中，容量衰减非常慢，甚至在循环到 200 周时仍能保持容量在 300mAh/g 左右。

[0116] 对比例 1 中严格按锌原子与铁原子的物质的量之比 ( $n_{\text{Zn}}:n_{\text{Fe}}$ ) 为 1:2 进行制备最终得到纯相  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  材料；对比例 2 中煅烧气氛采用的是惰性气氛(氮气)最终得到 ZnO 与 FeO 的复合材料；对比例 3 中采用固相法和水热法制备得到的纯相  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  粉体；对比例 4 中采用脉冲激光沉积法制备得到的纯相  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  薄膜。所述对比例中几种材料均具有相同特点：较高的比容量，但循环性能极差，均不满足锂离子电池的实用要求。

[0117] 本发明所述方法制备的基于  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的纳米复合材料，除了弥补纯相  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的缺点外，还展现出超越常规负极材料(石墨材料)的优点：①可逆容量较高，约 800mAh/g，而石墨材料的可逆容量约 360mAh/g。较高的可逆容量能满足容量型锂离子电池的需求，可用于较大能耗型的设备中。②电位平台较高，如图 3 所示，嵌锂平台约 0.8V，而石墨材料的嵌锂平台约 0.1V。较高的电位平台避免了“析锂”现象的发生，析锂会在极片表面产生锂枝晶，

容易刺穿隔膜,导致电池短路,从而引起电池着火或爆炸,存在安全隐患。

[0118] 由此可见,本发明的锂离子电池用纳米复合负极材料  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{MO}$  相比单一的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  和常规负极材料展现出比容量高,循环寿命长,稳定性能好,安全性好的特点,所以本发明的复合材料更适用于储能电池和动力电池用的负极材料。

[0119] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的详细工艺设备和工艺流程,但本发明并不局限于上述详细工艺设备和工艺流程,即不意味着本发明 必须依赖上述详细工艺设备和工艺流程才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。



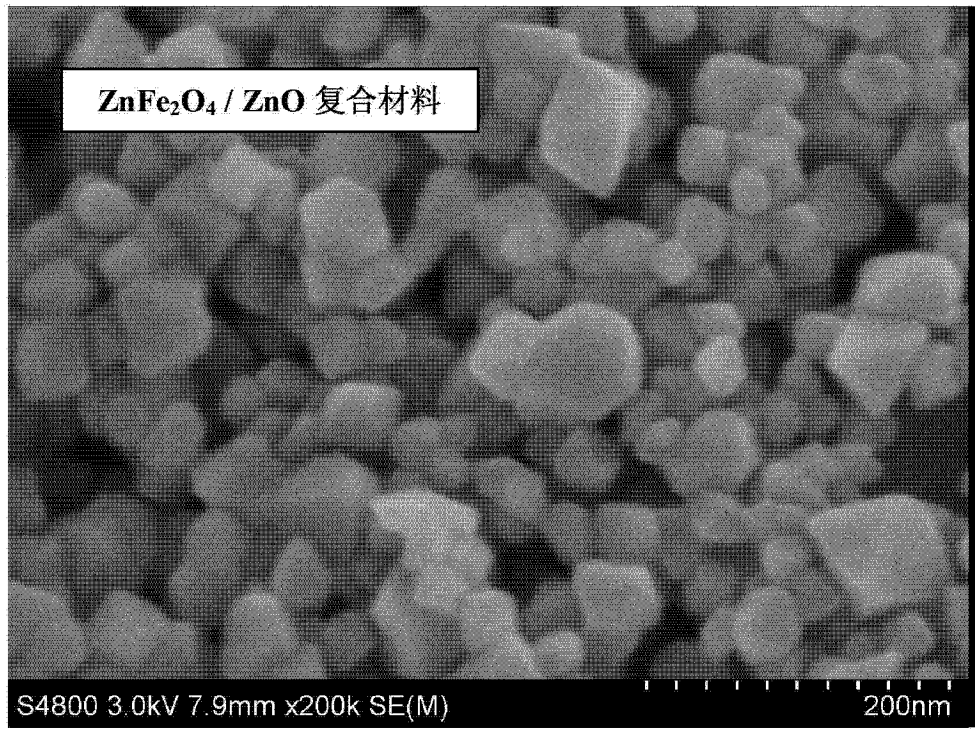


图 1

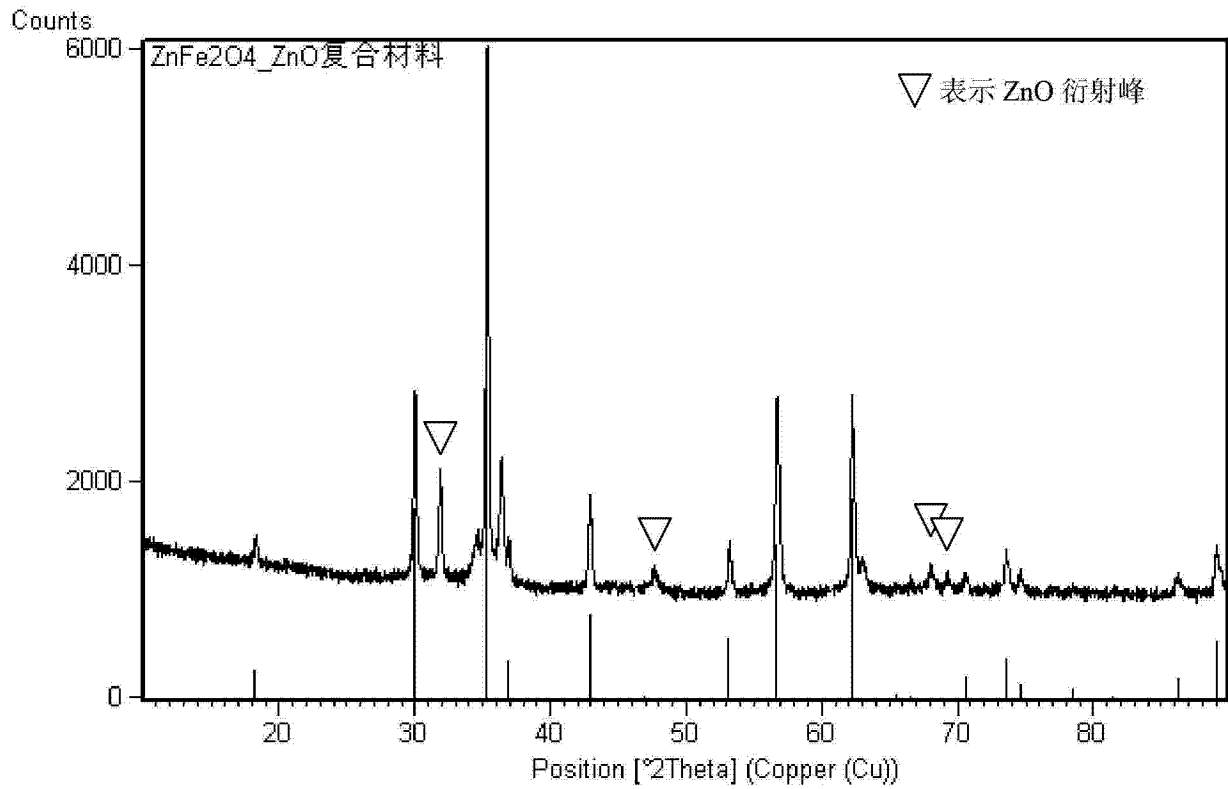


图 2

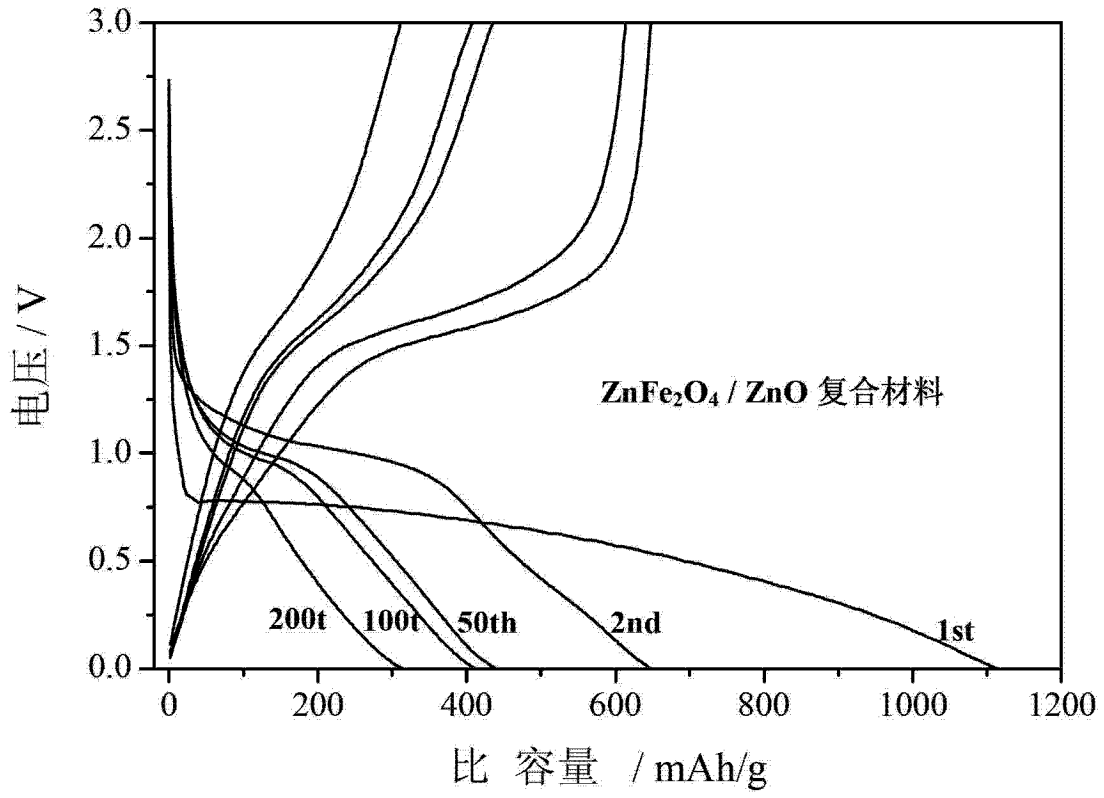


图 3

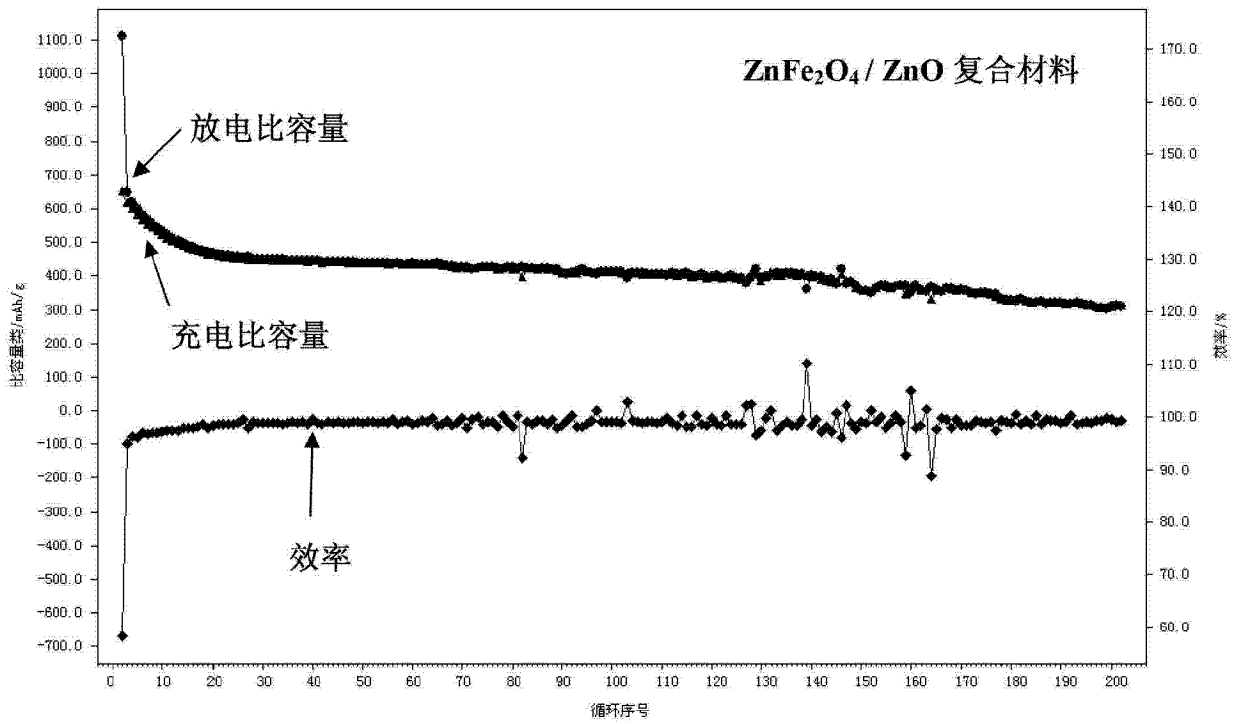


图 4