



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107623111 B

(45)授权公告日 2020.04.24

(21)申请号 201710680130.8

H01M 10/0525(2010.01)

(22)申请日 2017.08.10

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107623111 A

CN 103474641 A, 2013.12.25,
CN 101000956 A, 2007.07.18,
CN 102867959 A, 2013.01.09,
CN 106848259 A, 2017.06.13,
CN 104852032 A, 2015.08.19,
Shibing Ni等. "Electrochemical characteristics of lithium vanadate, Li3VO4 as a new sort of anode material for Li-ion batteries". 《Journal of Power Sources》. 2013, 第248卷第122-129页.

(43)申请公布日 2018.01.23

(73)专利权人 三峡大学
地址 443002 湖北省宜昌市大学路8号

(72)发明人 倪世兵 康桃 唐俊 杨学林

(74)专利代理机构 宜昌市三峡专利事务所
42103

代理人 蒋悦

审查员 吴琼

(51) Int. Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/485(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

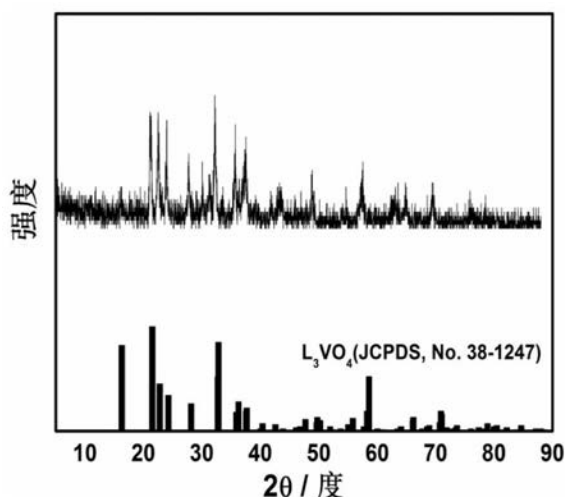
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54)发明名称

一种复合锂离子电池负极材料Li₃VO₄/Ag及其制备方法

(57)摘要

本发明提供一种复合锂离子电池负极材料的制备方法,具体是将碳酸锂、五氧化二钒及六次甲基四胺分别溶解于装有去离子水的容器中,搅拌30min后使其充分溶解;将得到的混合溶液转移到水热釜内衬中添加去离子水至其体积的80%,于120℃~180℃鼓风烘箱中反应5~30h,自然冷却至室温得到反应液;在快速搅拌前述得到的反应液的同时,向其中缓慢加入硝酸银溶液,得到中间产物,将该中间产物于60~85℃油浴10~20h,之后再在60~85℃烘箱烘干,研磨至粉末呈棕色,于氮气或氩气保护气氛中450~650℃下煅烧5~10h得到Li₃VO₄/Ag复合材料。本发明将该材料应用于锂离子电池负极材料上,显示了较好的电化学性能。



1. 一种复合锂离子电池负极材料 $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{Ag}$ 的制备方法,其特征在于,其制备方法包括如下步骤:

(1) 将碳酸锂、五氧化二钒及六次甲基四胺分别溶解于装有去离子水的容器中,搅拌30min后使其充分溶解,得到混合溶液;

(2) 将步骤(1)中得到的混合溶液转移到水热釜内衬中并添加去离子水至其体积的80%,于 $120^\circ\text{C}\sim 180^\circ\text{C}$ 鼓风烘箱中反应5~30h,自然冷却至室温得到反应液;

(3) 快速搅拌步骤(2)中得到的反应液,并向其中缓慢加入硝酸银溶液,得到中间产物,其中,锂,钒及六次甲基四胺的摩尔比为1-5:1:4-8;

(4) 将该中间产物于 $60\sim 85^\circ\text{C}$ 油浴10~20h后,再在 65°C 烘箱中烘干,研磨至粉末呈棕色,于氮气或氩气保护气氛中 $450\sim 650^\circ\text{C}$ 下煅烧5~10h得到 $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{Ag}$ 锂离子电池复合负极材料,其中, $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{Ag}$ 中Ag含量占比为 Li_3VO_4 质量的1-15%。

2. 根据权利要求1所述的复合锂离子电池负极材料 $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{Ag}$ 的制备方法,其特征在于,所述的碳酸锂可以替换为氢氧化锂,或者乙酸锂,五氧化二钒可以替换为偏钒酸铵。

一种复合锂离子电池负极材料 $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{Ag}$ 及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种新型锂离子电池负极材料,特别涉及 $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{Ag}$ 复合负极材料,属于电化学电源领域。

技术背景

[0002] 近年来,随着锂离子电池体系的迅猛发展,其应用领域不断拓宽,由便携式电子设备领域逐步拓展到电动汽车及大规模储能工程等领域,这无疑对锂离子电池提出了更高的要求。锂离子电池负极材料在电池中扮演者重要的角色。目前,商业化的锂离子电池负极是石墨类碳材料、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,但二者在能量密度、安全性能上、循环寿命等方面已经很难满足目前市场需求。发展兼具高能量密度、高安全性能、长循环寿命以及环境友好特点的新型高性能锂离子电池体系是未来必由之路。正极材料种类相对丰富,而且发展较为成熟,负极材料体系较为单一,负极材料的研发对于发展新型高性能锂离子电池体系至关重要。

[0003] Li_3VO_4 是一种新型嵌入/脱嵌型负极材料,其嵌锂电位集中在0.5~1.0 V,其充、放电机理为: $x\text{Li}^++\text{Li}_3\text{VO}_4+\text{xe}^-\leftrightarrow\text{Li}_{3+x}\text{VO}_4(x\leq 3)$ 。与商业化的石墨(372 mAh g^{-1})相比,具有较高的理论容量容量(592 mAh g^{-1})和安全的放电平台,相比于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (175 mAh g^{-1})有更高的容量和较低的放电平台,实现了安全性能和能量密度的统一,极具研究与实用价值。然而, Li_3VO_4 导电性差,导致 Li_3VO_4 电极在充放电过程中产生较大的极化,首次库伦效率较低,电化学性能不理想。因此本专利通过引入银单质对 Li_3VO_4 进行掺杂,提高 Li_3VO_4 的导电性,进而改善 Li_3VO_4 的电化学性能。

发明内容

[0004] 本发明所涉及一种复合锂离子电池负极材料,该负极材料是 $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{Ag}$ 复合材料,该材料为颗粒状。具体制备方法,步骤如下:将碳酸锂、五氧化二钒及六次甲基四胺分别溶解于装有去离子水的容器中,搅拌30min后使其充分溶解,得到混合溶液;将此混合溶液转移到水热釜内衬中并添加去离子水至其体积的80%,于 $120^\circ\text{C}\sim 180^\circ\text{C}$ 鼓风烘箱中反应5~30h,自然冷却至室温得到反应液;然后快速搅拌上述得到的反应液,并向其中缓慢加入硝酸银溶液,持续搅拌得到中间产物,将该中间产物于 $60\sim 85^\circ\text{C}$ 油浴10~20h,之后再在 $60\sim 85^\circ\text{C}$ 烘箱烘5~20h后,于氮气或氩气保护气氛中 $450\sim 650^\circ\text{C}$ 下煅烧5~10h得到 $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{Ag}$ 复合材料,即,复合锂离子电池负极材料。

[0005] 上述的锂、钒及六次甲基四胺的摩尔比为3:1:5,所述的 $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{Ag}$ 中银含量占比为理论 Li_3VO_4 质量的1-15%。

[0006] 所述的碳酸锂可以替换为氢氧化锂,或者乙酸锂,五氧化二钒还可以替换为偏钒酸铵。

[0007] 其原理就是利用水热反应制备出中间相产物,利用含有有机物的溶液环境使 AgNO_3 分解为中间相并且与 Li_3VO_4 中间相溶液均匀混合,然后通过高温氮气烧结使两种中间相产物逐渐发生固相反应。在此过程中,既能有效抑制 Li_3VO_4 颗粒的生长,又能在 Li_3VO_4 中

复合Ag,最终得到尺寸均匀的 $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{Ag}$ 复合材料。

[0008] 本发明所涉及的 $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{Ag}$ 复合材料的制备方法、材料及性能具有以下几个显著的特点:

[0009] 1) 合成工艺简单,易于操作,重复性好;

[0010] 2) 所制备的 $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{Ag}$ 复合材料颗粒尺寸均匀,Ag以单质形式存在;

[0011] 3) 本发明所制得的 $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{Ag}$ 复合材料用作锂离子电池负极材料具有较高的容量、较低的充、放电平台和良好的循环性能。

[0012] 附图说明:

[0013] 图1实施例1所制备样品的XRD图谱。

[0014] 图2实施例1所制备样品的背散射SEM图。

[0015] 图3实施例1所制备样品的前三次的充、放电曲线图(a)、循环性能图(b)。

[0016] 图4实施例2所制备样品的循环性能图。

[0017] 图5实施例3所制备样品的循环性能图。

[0018] 具体实施方式:

[0019] 实施例1

[0020] 材料合成步骤如下:

[0021] 1) 将碳酸锂和五氧化二钒按照摩尔比1:3分别称取1mmol和3mmol溶解于装有10ml去离子水的A、B烧杯中,并于磁力搅拌器上搅拌20min使其充分溶解;

[0022] 2) 称取5mmol六次甲基四胺溶解于装有10ml去离子水的C烧杯中,将步骤1)中B、C烧杯中溶液转移至A烧杯中,于磁力搅拌器上搅拌40min得到颜色均匀的溶液;

[0023] 3) 将步骤2)中得到的颜色均匀溶液转移到50ml水热釜内衬中并添加去离子水至其体积的80%,于120℃鼓风烘箱中反应24h,自然冷却至室温;

[0024] 4) 向步骤3)中得到的产物中缓慢加入理论银含量为 Li_3VO_4 质量5%的硝酸银溶液;

[0025] 5) 将步骤4)反应得到的中间产物于70℃油浴20h后,再在65℃烘箱中烘干得到棕色粉末,于氮气保护气氛中550℃下煅烧5h得到 $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{Ag}$ 复合材料。

[0026] 将所制备的 Li_3VO_4 复合材料样品进行XRD测试,如图1所示。图中位于 16.3° 、 22.8° 、 32.9° 、 58.6° 、分别与 Li_3VO_4 的(100)(011)(200)(320)晶面对应,测试结果表明,所制备的样品为 Li_3VO_4 ,对应于XRD卡片JCPDS, no. 38-1247。所制备样品的形貌经由背散射SEM分析,如图2所示,所制备的样品呈颗粒状,银颗粒均匀分散。将实施例1所得的材料按如下方法制成电池:将制得的 $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{Ag}$ 样品与乙炔黑和聚偏氟乙烯按重量比为8:1:1的比例混合,以N-甲基吡咯烷酮为溶剂制成浆料,涂覆在 $10\mu\text{m}$ 厚度的铜箔上,在60℃下干燥后,裁剪成14mm的圆片,在120℃下真空干燥12h。以金属锂箔为对电极,Celgard 2400为隔膜,1 M LiPF_6/DMC : EC=1: 1溶液为电解液,在氩气保护的手套箱中组装成CR2025型电池。电池组装完后静置8h,再用CT2001A电池测试系统进行恒流充放电测试,测试电压为 $3\sim 0.02\text{V}$ 。图3为所制备的 $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{Ag}$ 作为锂离子电池负极材料显示的首次充、放电比容量分别为412、535.4mAh/g,19次循环之后充、放电比容量分别为350、352mAh/g,显示了很好的循环稳定性。

[0027] 实施例2

[0028] 材料合成步骤如下:

[0029] 1) 将碳酸锂和五氧化二钒按照摩尔比1:3分别称取1mmol和3mmol溶解于装有10ml去离子水的A、B烧杯中,并于磁力搅拌器上搅拌20min使其充分溶解;

[0030] 2) 称取5mmol六次甲基四胺溶解于装有10ml去离子水的C烧杯中,将步骤1)中B、C烧杯中溶液转移至A烧杯中,于磁力搅拌器上搅拌40min得到颜色均匀的溶液;

[0031] 3) 将步骤2)中得到的颜色均匀溶液转移到50ml水热釜内衬中并添加去离子水至其体积的80%,于120℃鼓风烘箱中反应24h,自然冷却至室温;

[0032] 4) 向步骤3)中得到的产物中缓慢加入理论银含量为 Li_3VO_4 质量5%的硝酸银溶液;

[0033] 5) 将步骤4)反应得到的中间产物于70℃油浴20h后,再在65℃烘箱中烘干得到棕色粉末,于氮气保护气氛中500℃下煅烧5h得到 $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{Ag}$ 复合材料。

[0034] 将实施例2所得的材料按实施例1所述的方法制成电池。图4为所制备的 $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{Ag}$ 作为锂离子电池负极材料显示的首次充、放电比容量分别为506、612.5mAh/g,19次循环之后充、放电比容量分别为461.9、464.4mAh/g,显示了很好的循环稳定性能。

[0035] 实施例3

[0036] 材料合成步骤如下:

[0037] 1) 将碳酸锂和五氧化二钒按照摩尔比1:3分别称取1mmol和3mmol溶解于装有10ml蒸馏水的A、B烧杯中,并于磁力搅拌器上搅拌20min使其充分溶解;

[0038] 2) 称取5mmol六次甲基四胺溶解于装有10ml蒸馏水的C烧杯中,将步骤1)中B、C烧杯中溶液转移至A烧杯中,于磁力搅拌器上搅拌40min得到颜色均匀的溶液;

[0039] 3) 将步骤2)中得到的颜色均匀溶液转移到50ml水热釜内衬中至80%体积,于120℃鼓风烘箱中反应24h,自然冷却至室温;

[0040] 4) 向步骤3)中得到的产物中加入理论银含量为5%的硝酸银;

[0041] 5) 将步骤4)反应得到的中间产物于70℃油浴20h后,再在65℃烘箱中烘10h,于氮气保护气氛中600℃下煅烧5h得到 Li_3VO_4 与银单质的复合材料。

[0042] 将实施例3所得的材料按实施例1所述的方法制成电池。图5为所制备的 $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{Ag}$ 作为锂离子电池负极材料显示的首次充、放电比容量分别为447.1、618.9mAh/g,19次循环之后充、放电比容量分别为444.2、445mAh/g,显示了很好的循环稳定性能。

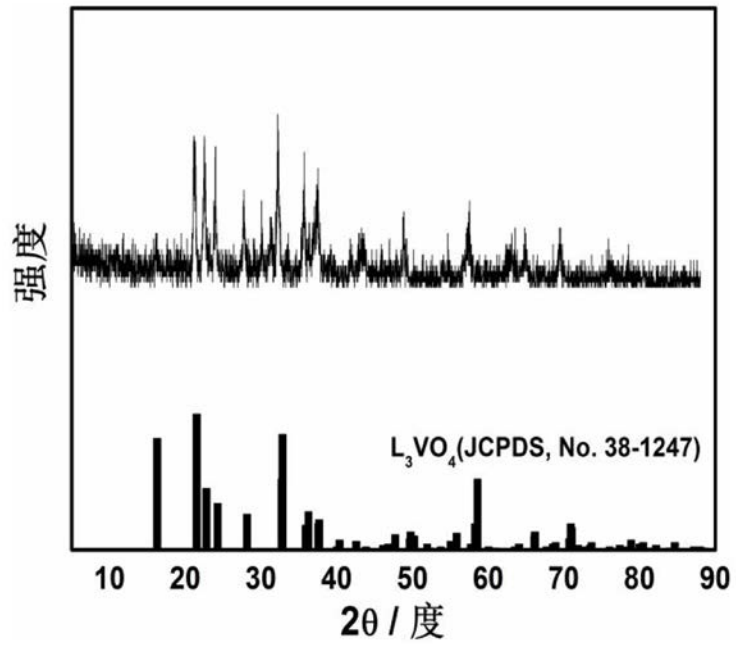


图1

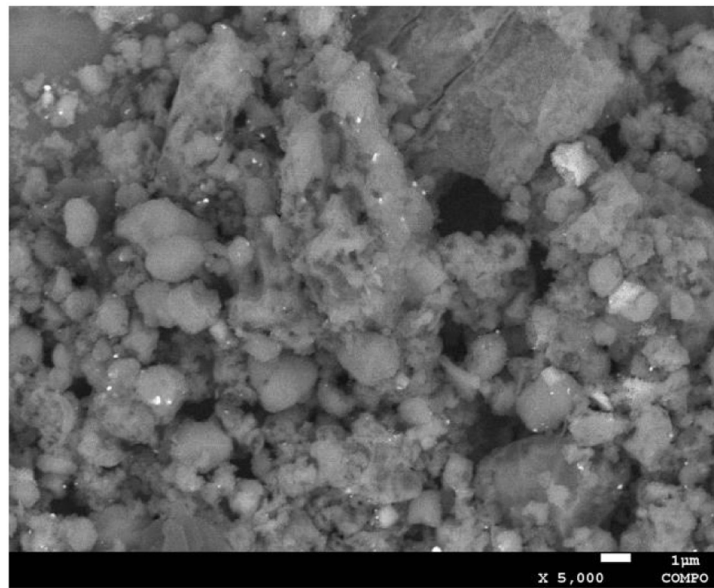


图2

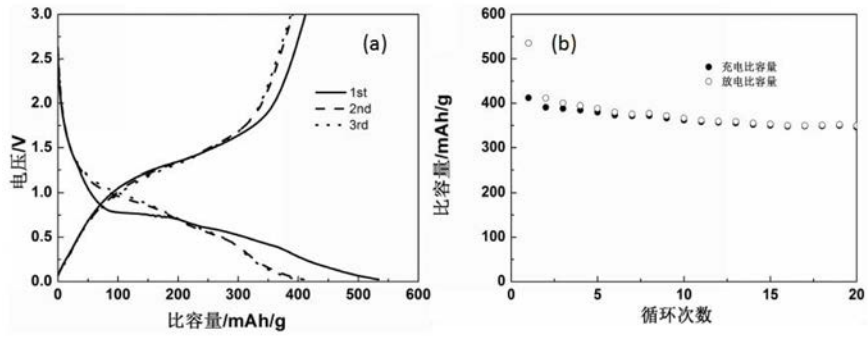


图3

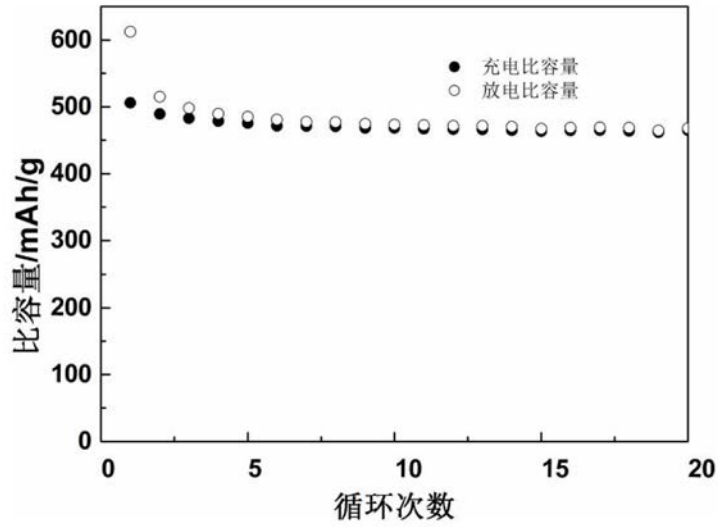


图4

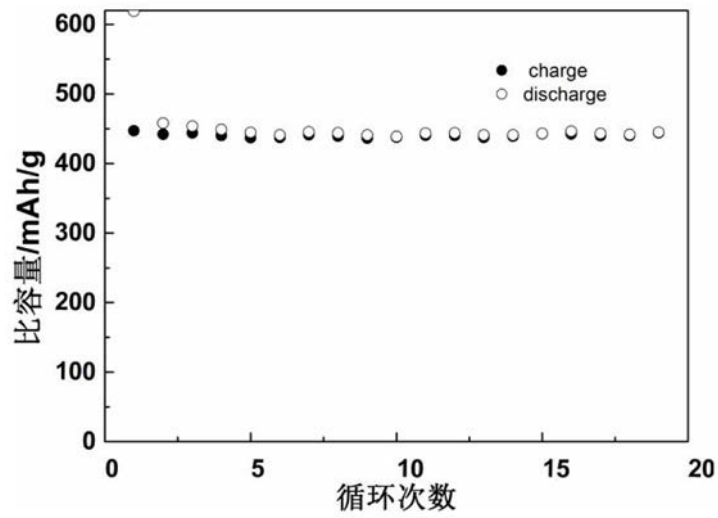


图5