



(21) 申请号 202111340110.9

H01M 4/62 (2006.01)

(22) 申请日 2021.11.12

H01M 10/054 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114242995 A

(56) 对比文件

CN 107369829 A, 2017.11.21

EP 3219675 A1, 2017.09.20

(43) 申请公布日 2022.03.25

审查员 晏轻

(73) 专利权人 中山大学

地址 510275 广东省广州市海珠区新港西路135号

(72) 发明人 卢学毅 蔡默航 张勇飞 王紫凌
卢侠

(74) 专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限公司 44102

专利代理师 苏晶晶

(51) Int. Cl.

H01M 4/485 (2010.01)

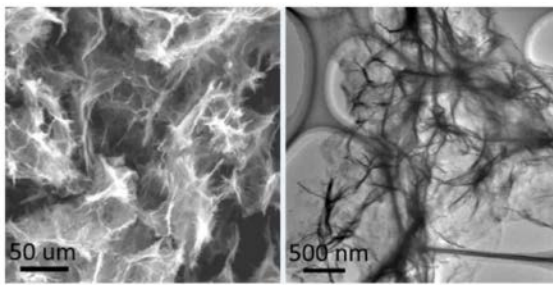
权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(54) 发明名称

一种钠离子电池纳米片负极材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种钠离子电池纳米片负极材料及其制备方法和应用。本发明的钠离子电池纳米片负极材料的制备方法,包括以下步骤:首先,将钾盐、钛氧化物和铌氧化物经过固相烧结、离子交换和液相剥离获得电负性的 TiNbO_5 纳米片分散液;然后与电正性的石墨烯悬浮液通过静电自组装形成 TiNbO_5 /石墨烯纳米片异质结构,将其冷冻干燥后即可获得钠离子电池纳米片负极材料。本发明的钠离子电池纳米片负极材料具有异质结内建电场,能够促进电池充放电过程中的钠离子和电子的快速迁移,展现出优异的倍率性能和循环稳定性。



1. 一种钠离子电池纳米片负极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1. 将钾盐、钛氧化物和铌氧化物混合均匀,然后在惰性气氛中进行煅烧处理获得层状 KTiNbO_5 ,再将其进行酸化处理,通过离子交换获得层状 HTiNbO_5 ;

S2. 将S1中的层状 HTiNbO_5 与四丁基氢氧化铵和/或四甲基氢氧化铵水溶液混合均匀、液相剥离,获得电负性的 TiNbO_5 纳米片分散液;

S3. 将电正性的石墨烯悬浮液加到S2中电负性的 TiNbO_5 纳米片分散液中,自组装形成 TiNbO_5 /石墨烯纳米片异质结结构,然后冷冻干燥即可获得钠离子电池纳米片负极材料;

其中,S1中所述钾盐:钛氧化物:铌氧化物的摩尔比为1:2:(0.5~3),所述煅烧处理的温度为900~1200℃,煅烧时间为15~30h;

S3中所述电正性的石墨烯悬浮液由以下制备方法制得:

采用改进的Hummers法制备氧化石墨烯悬浮液,再量取200mL 0.2g/L氧化石墨烯悬浮液,添加1.5mL 20wt.%的PDDA/ H_2O 和15 μL 水合肼,在90℃下搅拌3h,然后在20000rpm下离心分离,并用去离子水清洗两次,再次分散在水中,5000rpm离心得到上层电正性的石墨烯悬浮液。

2. 如权利要求1所述钠离子电池纳米片负极材料的制备方法,其特征在于,S1中所述钾盐:钛氧化物:铌氧化物的摩尔比为1:2:(1~3)。

3. 如权利要求2所述钠离子电池纳米片负极材料的制备方法,其特征在于,S1中所述煅烧处理的温度为1000~1100℃,煅烧时间为20~30h。

4. 如权利要求3所述钠离子电池纳米片负极材料的制备方法,其特征在于,S3中所述电正性的石墨烯:电负性的 TiNbO_5 纳米片的质量比为1:4或1:2。

5. 如权利要求4所述钠离子电池纳米片负极材料的制备方法,其特征在于,S1中所述钾盐:钛氧化物:铌氧化物的摩尔比为1:2:1,煅烧处理的温度为1100℃,煅烧时间为20h,S3中所述电正性的石墨烯:电负性的 TiNbO_5 纳米片的质量比为1:4。

6. 如权利要求1所述钠离子电池纳米片负极材料的制备方法,其特征在于,S2为将S1中的层状 HTiNbO_5 与四丁基氢氧化铵水溶液混合均匀、液相剥离,获得电负性的 TiNbO_5 纳米片分散液。

7. 一种权利要求1~6任一项所述钠离子电池纳米片负极材料的制备方法得到的钠离子电池纳米片负极材料。

8. 一种权利要求7所述钠离子电池纳米片负极材料在钠离子电池中的应用。

9. 一种钠离子电池,其特征在于,包括正极、负极、隔膜及电解液,所述负极由包括权利要求7所述钠离子电池纳米片负极材料的原料制备得到。

10. 如权利要求9所述钠离子电池,其特征在于,所述隔膜为玻璃纤维。

一种钠离子电池纳米片负极材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及钠离子电池技术领域,更具体地,涉及一种钠离子电池纳米片负极材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 钠离子电池因钠资源储量丰富、分布广泛,与锂离子电池相比,具有价格低廉、安全性高等优点,有望大规模应用于储能设备。不过,与锂离子相比,钠离子半径较大,电极材料充放电过程中易导致其本身体积变化幅度较大,从而破坏其结构,导致钠离子电池倍率性能和循环稳定性变差。

[0003] 例如,现有技术中采用超薄层状硫化铌作为锂/钠离子电池中的负极材料,所制备的硫化铌具有类似石墨烯的层状结构,虽然改善了在锂/钠离子嵌入/脱出的动力学过程,但所组装的钠离子电池的倍率性能和循环稳定性较差,只能在较小电流密度(0.5A/g)下稳定循环100圈。

发明内容

[0004] 本发明的目的是克服现有钠离子负极材料导致钠离子电池的倍率性能和循环稳定性较差的缺陷和不足,提供了一种钠离子电池纳米片负极材料的制备方法,以电负性 TiNbO_5 和电正性石墨烯纳米片为结构单元,通过静电吸附作用自组装形成规则有序的超晶格异质结结构,同时构筑异质结的内建电场,促进充放电过程中的钠离子和电子的快速迁移,进而提升钠离子电池的倍率性能和循环稳定性。

[0005] 本发明的另一目的是提供一种钠离子电池纳米片负极材料。

[0006] 本发明的又一目的在于提供一种钠离子电池纳米片负极材料在钠离子电池中的应用。

[0007] 本发明上述目的通过以下技术方案实现:

[0008] 一种钠离子电池纳米片负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0009] S1.将钾盐、钛氧化物和铌氧化物混合均匀,然后在惰性气氛中进行煅烧处理获得层状 KTiNbO_5 ,再将其进行酸化处理,通过离子交换获得层状 HTiNbO_5 ;

[0010] S2.将S1中的层状 HTiNbO_5 与四丁基氢氧化铵和/或四甲基氢氧化铵水溶液混合均匀、液相剥离,获得电负性的 TiNbO_5 纳米片分散液;

[0011] S3.将电正性的石墨烯悬浮液加到S2中电负性的 TiNbO_5 纳米片分散液中,自组装形成 TiNbO_5 /石墨烯纳米片异质结结构,然后冷冻干燥即可获得钠离子电池纳米片负极材料;

[0012] 其中,S1中所述钾盐:钛氧化物:铌氧化物的摩尔比为1:2:(0.5~3),所述煅烧处理的温度为900~1200℃,煅烧时间为15~30h。

[0013] 本发明需要说明的是:

[0014] 本发明所制备的钠离子电池纳米片负极材料与现有过渡金属氧化物纳米片负极

材料相比, TiNbO_5 中的 Ti 和 Nb 有多种价态, 有利于进行多步脱嵌钠反应, 从而提高其可逆比容量。同时, TiNbO_5 和石墨烯纳米片能显著缩短钠离子的扩散距离, 促进钠离子在电极材料中的迁移, 从而改善过渡金属氧化物的导电性和电荷转移动力学。此外, 电负性的 TiNbO_5 与电正性的石墨烯还可以通过静电自组装形成规则有序堆叠的纳米片, 避免纳米片的团聚, 保持较高的活性比表面积和较多的钠离子存储位点; TiNbO_5 被包裹在两层石墨烯之间, 可通过限域效应抑制 TiNbO_5 纳米片在脱嵌钠过程中引起的体积膨胀和收缩; 电负性的 TiNbO_5 与电正性的石墨烯还可构筑内建电场, 促进钠离子和电子的快速迁移, 从而显著提升钠离子电池的倍率性能和循环稳定性。

[0015] 铌氧化物的添加量会影响最终 TiNbO_5 的纯度, 添加量过多或过少, 都会产生较多杂质。煅烧温度过低或煅烧时间过短, 各反应物反应不充分, 煅烧产物的纯度较低; 煅烧温度过高, 目标产物则会发生相转变, 生成其他物质。

[0016] 优选地, S1 中钾盐: 钛氧化物: 铌氧化物的摩尔比为 1:2: (1~3)。

[0017] 优选地, S1 中煅烧处理的温度为 1000~1100℃, 煅烧时间为 20~30h。

[0018] 优选地, S3 中电正性的石墨烯: 电负性的 TiNbO_5 纳米片的质量比为 1:4 或 1:2。

[0019] 优选地, S1 中钾盐: 钛氧化物: 铌氧化物的摩尔比为 1:2:1, 煅烧处理的温度为 1100℃, 煅烧时间为 20h, S3 中电正性的石墨烯: 电负性的 TiNbO_5 纳米片的质量比为 1:4。

[0020] 优选地, S2 为将 S1 中的层状 HTiNbO_5 与四丁基氢氧化铵水溶液混合均匀、液相剥离, 获得电负性的 TiNbO_5 纳米片分散液。

[0021] 本发明还保护一种由上述制备方法制得的钠离子电池纳米片负极材料。

[0022] 一种钠离子电池纳米片负极材料在钠离子电池中的应用, 也在本发明的保护范围内。

[0023] 与现有技术相比, 本发明的有益效果是:

[0024] 本发明提供一种钠离子电池纳米片负极材料的制备方法, 采用固相烧结和液相剥离制备电负性 TiNbO_5 纳米片, 然后将其与电正性石墨烯纳米片通过静电吸附作用自组装形成规则有序的超晶格异质结结构; 同时利用电负性的 TiNbO_5 和电正性的石墨烯构筑异质结内建电场, 促进充放电过程中的钠离子和电子的快速迁移, 所组装的钠离子电池展现出优异的倍率性能和循环稳定性, 1A g^{-1} 电流下首次放电比容量为 114mAh g^{-1} , 循环 3000 圈后的容量保持率为 98.8%。

附图说明

[0025] 图1为实施例1中纳米片负极材料的X射线衍射图谱。

[0026] 图2为实施例1中纳米片负极材料的SEM和TEM图。

[0027] 图3为 TiNbO_5 /石墨烯纳米片异质结扫描开尔文探针显微镜图谱。

[0028] 图4为实施例1中纳米片负极材料组装的钠离子电池的充放电曲线图。

[0029] 图5为实施例1中纳米片负极材料组装的钠离子电池的循环曲线图。

[0030] 图6为对比例2中纳米片负极材料组装的钠离子电池的循环曲线图。

[0031] 图7为实施例1、对比例1和对比例2中纳米片负极材料组装的钠离子电池的倍率性能图。

具体实施方式

[0032] 下面结合具体实施方式对本发明作进一步的说明,但实施例并不对本发明做任何形式的限定。除非另有说明,本发明实施例采用的原料试剂为常规购买的原料试剂。

[0033] 实施例1

[0034] 一种钠离子电池纳米片负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0035] S1.将前驱体 K_2CO_3 、 TiO_2 和 Nb_2O_5 按摩尔比为1:2:1混合均匀,然后将其转移至铂坩埚内,放入马弗炉氮气气氛中1100℃煅烧20h得到层状块体 $KTiNbO_5$;将5g $KTiNbO_5$ 与1L 1mol/L的HCl搅拌混合进行酸处理7天,每天更换一次HCl,通过离子交换得到质子化的 $HTiNbO_5$ 层状块体;

[0036] S2.取0.4g S1中的 $HTiNbO_5$ 粉末,按 $n(TBA^+):n(H^+)=1:1$ 量取相应量的10%TBAOH水溶液,然后加去离子水至100mL,再放置于摇床上,以150rpm速率剥离7天,获得电负性的单层 $TiNbO_5$ 纳米片分散液;

[0037] S3.将电正性的石墨烯悬浮液逐滴滴加到S2中电负性的 $TiNbO_5$ 纳米片分散液,通过静电吸附作用将电正性的石墨烯和电负性的 $TiNbO_5$ 进行自组装,得到 $TiNbO_5$ /石墨烯规则有序排列的纳米片异质结构,然后进行离心分离、去离子水润洗和冷冻干燥处理,即可获得钠离子电池纳米片负极材料($TiNbO_5$ /rGO超晶格)。

[0038] 其中,电正性的石墨烯悬浮液由以下制备方法制备:

[0039] 采用改进的Hummers法制备氧化石墨烯悬浮液,再量取200mL 0.2g/L氧化石墨烯悬浮液,添加1.5mL 20wt.%的PDDA/ H_2O 和15 μ L水合肼,在90℃下搅拌3h,然后在20000rpm下离心分离,并用去离子水清洗两次,再次分散在水中,5000rpm离心得到上层电正性的石墨烯悬浮液。

[0040] 实施例2~11

[0041] 实施例2~11的制备方法和实施例1基本相同,主要实验参数如表1所示:A为 K_2CO_3 : TiO_2 : Nb_2O_5 的摩尔比;B为煅烧温度;C为煅烧时间;D为电正性的石墨烯:电负性的 $TiNbO_5$ 的质量比。

[0042] 表1主要实验参数

[0043]

编号	A	B	C	D
实施例2	1:2:0.5	1100℃	20h	1:4
实施例3	1:2:2	1100℃	20h	1:4
实施例4	1:2:3	1100℃	20h	1:4
实施例5	1:2:1	900℃	20h	1:4
实施例6	1:2:1	1000℃	20h	1:4
实施例7	1:2:1	1200℃	20h	1:4
实施例8	1:2:1	1100℃	15h	1:4
实施例9	1:2:1	1100℃	25h	1:4
实施例10	1:2:1	1100℃	30h	1:4
实施例11	1:2:1	1100℃	20h	1:2

[0044] 对比例1

[0045] 一种钠离子电池纳米片负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0046] S1.将前驱体 K_2CO_3 、 TiO_2 和 Nb_2O_5 按摩尔比为1:2:1混合均匀,然后将其转移至铂坩埚内,放入马弗炉中氮气气氛中1100℃煅烧20h得到层状块体 $KTiNbO_5$;将5g $KTiNbO_5$ 与1L 1mol/L的HCl搅拌混合进行酸处理7天,每天更换一次HCl,通过离子交换得到质子化的 $HTiNbO_5$ 层状块体;

[0047] S2.将0.4g $HTiNbO_5$ 粉末,按 $n(TBA^+):n(H^+)=1:1$ 量取相应量的10%TBAOH水溶液,然后加去离子水至100mL,再放置于摇床上,以150rpm速率剥离7天,得到电负性的单层 $TiNbO_5$ 纳米片分散液,冷冻干燥后就可以获得钠离子电池纳米片负极材料($TiNbO_5$)。

[0048] 对比例2

[0049] 一种钠离子电池纳米片负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0050] S1.将前驱体 K_2CO_3 、 TiO_2 和 Nb_2O_5 按摩尔比为1:2:1混合均匀,然后将其转移至铂坩埚内,放入马弗炉中氮气气氛中1100℃煅烧20h得到层状块体 $KTiNbO_5$;将5g $KTiNbO_5$ 与1L 1mol/L的HCl搅拌混合进行酸处理7天,每天更换一次HCl,通过离子交换得到质子化的 $HTiNbO_5$ 层状块体;

[0051] S2.取0.4g S1中 $HTiNbO_5$ 粉末,按 $n(TBA^+):n(H^+)=1:1$ 量取相应量的10%TBAOH水溶液,然后加去离子水至100mL,再放置于摇床上,以150rpm速率剥离7天,得到电负性的单层 $TiNbO_5$ 纳米片分散液,冷冻干燥后得到 $TiNbO_5$ 纳米片粉末;

[0052] S3.将石墨烯悬浮液冷冻干燥后与S2中 $TiNbO_5$ 纳米片粉末混合,研磨均匀得到钠离子电池纳米片负极材料($TiNbO_5$ /rGO简单混合)。

[0053] 结果检测

[0054] (1)X射线衍射测试

[0055] 实施例1中钠离子纳米片负极材料的X射线衍射图谱如图1所示,在 6.6° 处出现一个衍射峰,其d值为1.3nm;而 $TiNbO_5$ 和石墨烯的晶体学厚度之和为2.6nm,刚好为该衍射峰d值的两倍,说明 $TiNbO_5$ 和石墨烯纳米层规则有序排列, 6.6° 处为 $TiNbO_5$ /石墨烯超晶格异质结的(002)二级衍射峰。

[0056] (2)SEM和TEM测试

[0057] 实施例1中钠离子电池纳米片负极材料的SEM图如图2(左图)所示,TEM图如图2(右图)所示,测试结果表明纳米片负极材料呈现疏松多孔结构,有效降低了纳米片的团聚,钠离子纳米片负极材料的分散性得到显著提升。

[0058] (3)扫描开尔文探针扫描电镜测试

[0059] 具体测试方法:先在硅片基底上依次沉积单层的 $TiNbO_5$ 纳米片和石墨烯纳米片,然后用扫描开尔文探针扫描电镜观测其表面电势。

[0060] 测试结果如图3所示,从图中可看出,两种纳米片之间的电势差约为50mV,说明电负性的 $TiNbO_5$ 和电正性的石墨烯能够形成内建电场。

[0061] (4)电池性能测试

[0062] 具体测试方法:将实施例及对比例中制备的钠离子电池纳米片负极材料作为活性物质,乙炔黑作为导电剂,聚偏氟乙烯(PVDF)作为粘结剂,按质量比7:2:1的比例混合后加入适量的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),搅拌均匀后涂覆在铜箔上,在90℃下真空干燥至恒重,最后冲裁成直径为10mm的电极片备用。

[0063] 以1mol/L $NaClO_4$ /EC+DMC(V:V=1:1)为电解液,玻璃纤维(GF/D)为隔膜;以上述

电极片为工作电极,金属钠片为对电极,在氩气气氛手套箱中组装成CR2032型扣式电池。

[0064] 采用蓝电充放电测试仪测试上述CR2032型扣式电池的循环性能和倍率性能,充放电测试电压窗口为0.01~3V,其中循环性能测试的电流密度为 1.0Ag^{-1} ,实施例1中负极材料组装的钠离子电池的循环性能结果如图5所示,首次放电比容量为 114mAh g^{-1} ,稳定循环3000圈后容量保持率为98.8%,显示出优异的循环稳定性;而对比例2中负极材料组装的钠离子电池的循环性能结果如图6所示,首次放电比容量为 98mAh g^{-1} ,稳定循环3000圈后容量保持率为91%,说明相较于 $\text{TiNbO}_5/\text{rGO}$ 简单混合所得的负极材料(对比例2), $\text{TiNbO}_5/\text{rGO}$ 超晶格负极材料(实施例1)具备更优异的循环稳定性。

[0065] 实施例1中钠离子纳米片负极材料组装的钠离子电池的充放电曲线如图4所示,从图中可看出, $\text{TiNbO}_5/\text{石墨烯}$ 显示出较高的第一圈比容量 1099mAh g^{-1} ,第二圈比容量为 409mAh g^{-1} ,库伦效率为90%。

[0066] 倍率性能测试的电流密度分别为 0.05Ag^{-1} 、 0.1Ag^{-1} 、 0.2Ag^{-1} 、 0.5Ag^{-1} 、 1.0Ag^{-1} 、 2.0Ag^{-1} 和 5.0Ag^{-1} ,测试结果如表2和图7所示,从图中可看出,实施例1中负极材料组装的钠离子电池在不同电流密度下的比容量均高于对比例1和对比例2在相同电流密度下所对应的比容量,说明相较于单纯的 TiNbO_5 负极材料(对比例1)以及 $\text{TiNbO}_5/\text{rGO}$ 简单混合所得的负极材料(对比例2),通过静电吸附作用自组装形成的 $\text{TiNbO}_5/\text{rGO}$ 超晶格负极材料(实施例1)可利用电负性的 TiNbO_5 和电正性的石墨烯构筑异质结内建电场,促进充放电过程中的钠离子和电子的快速迁移,具备更优异的倍率性能。

[0067] 表2倍率性能

[0068]

电流密度	实施例1	对比例1	对比例2
0.05Ag^{-1}	247mAh g^{-1}	91mAh g^{-1}	205mAh g^{-1}
0.1Ag^{-1}	216mAh g^{-1}	75mAh g^{-1}	177mAh g^{-1}
0.2Ag^{-1}	183mAh g^{-1}	59mAh g^{-1}	152mAh g^{-1}
0.5Ag^{-1}	144mAh g^{-1}	30mAh g^{-1}	120mAh g^{-1}
1.0Ag^{-1}	115mAh g^{-1}	10mAh g^{-1}	98mAh g^{-1}
2.0Ag^{-1}	83mAh g^{-1}	3mAh g^{-1}	73mAh g^{-1}
5.0Ag^{-1}	45mAh g^{-1}	0.5mAh g^{-1}	40mAh g^{-1}

[0069] 表3循环性能

编号	1 A g ⁻¹ 电流密度下首次 放电比容量/ mAh g ⁻¹	循环 3000 圈后的 容量保持率/%
实施例 1	114	98.8%
实施例 2	103	95.6%
实施例 3	113	98.0%
实施例 4	112	97.6%
实施例 5	106	96.1%
[0070] 实施例 6	112	97.1%
实施例 7	110	96.8%
实施例 8	111	97.0%
实施例 9	114	98.2%
实施例 10	114	98.6%
实施例 11	112	97.9%
对比例 1	18	83.3%
对比例 2	98	91%

[0071] 从表3中可看出,本发明实施例1~11中负极材料所组装的钠离子电池在1A g⁻¹电流密度下首次放电比容量为103~114mAh g⁻¹,循环3000圈后的容量保持率95.6~98.8%;而对比例1和对比例2中负极材料所组装的钠离子电池在1A g⁻¹电流密度下首次放电比容量分别为为18mAh g⁻¹和98mAh g⁻¹,循3000圈后的容量保持率分别为83.3%和91%,由此说明相较于单纯的TiNbO₅负极材料(对比例1)以及TiNbO₅/rGO简单混合所得的负极材料(对比例2),通过静电吸附作用自组装形成的TiNbO₅/rGO超晶格负极材料(实施例1~11)具备更优异的循环稳定性。

[0072] 本发明的上述实施例仅仅是为清楚地说明本发明所作的举例,而并非是对本发明的实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明权利要求的保护范围之内。

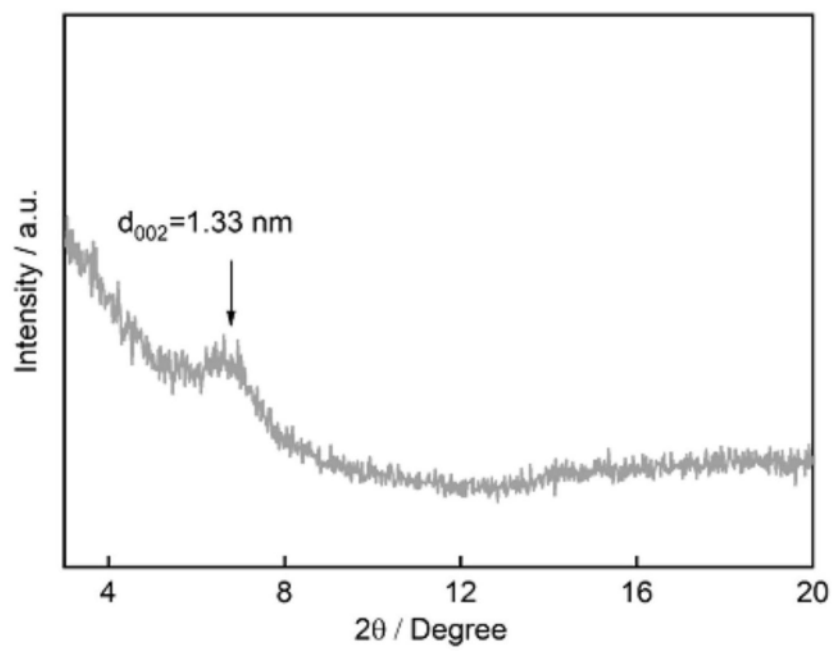


图1

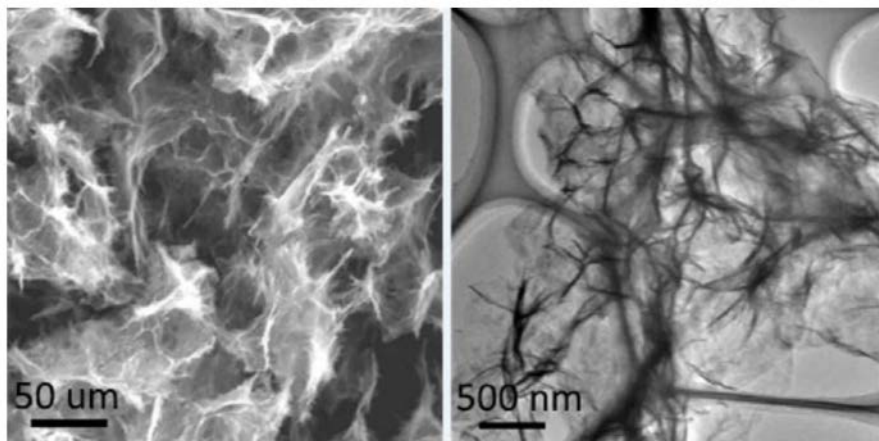


图2

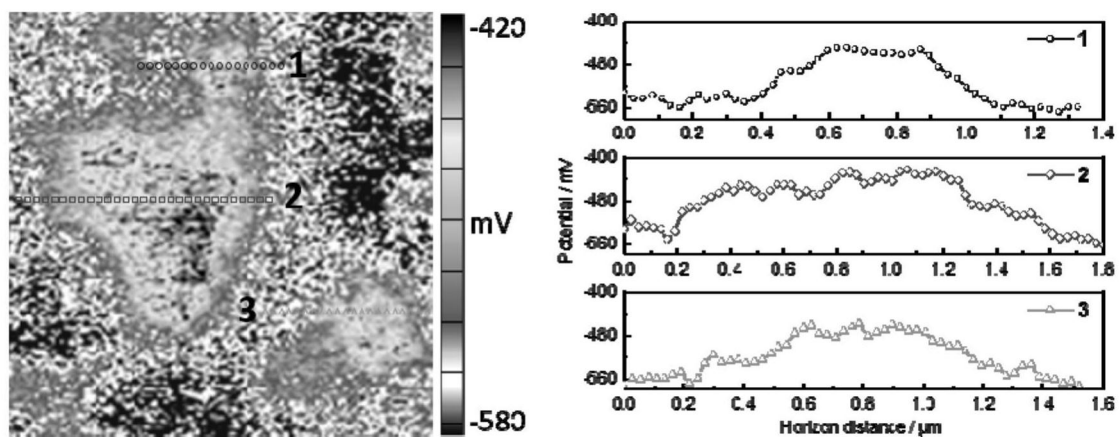


图3

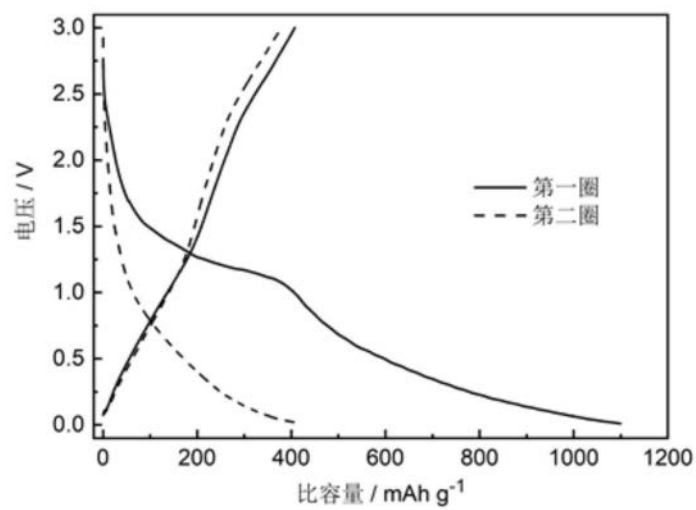


图4

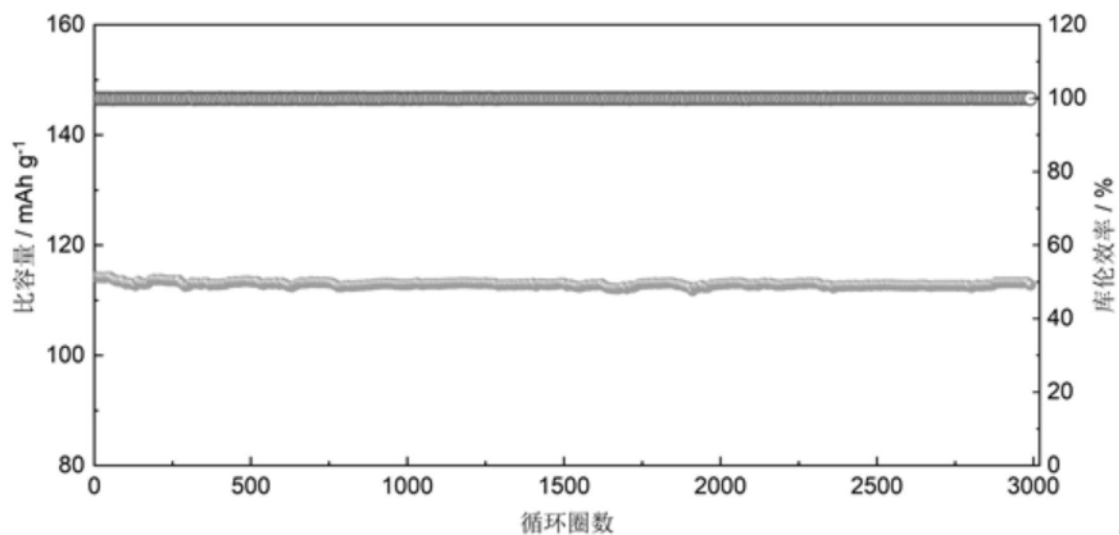


图5

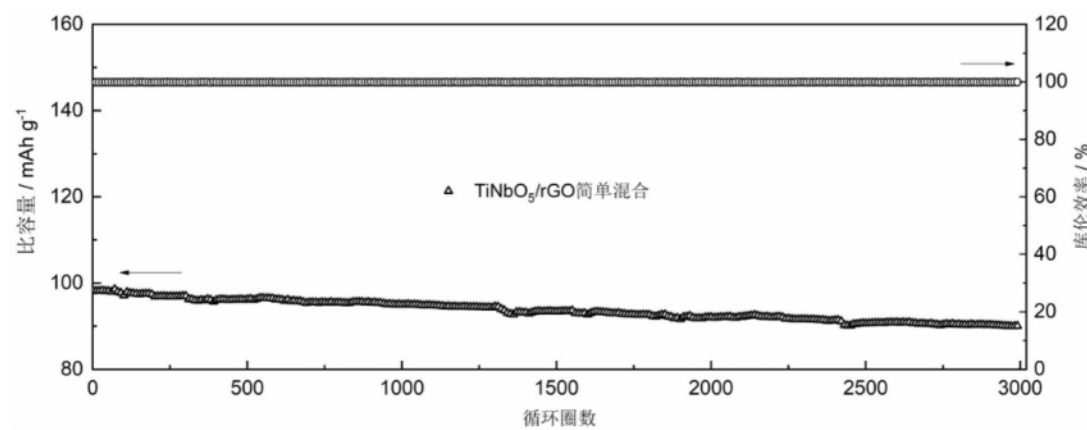


图6

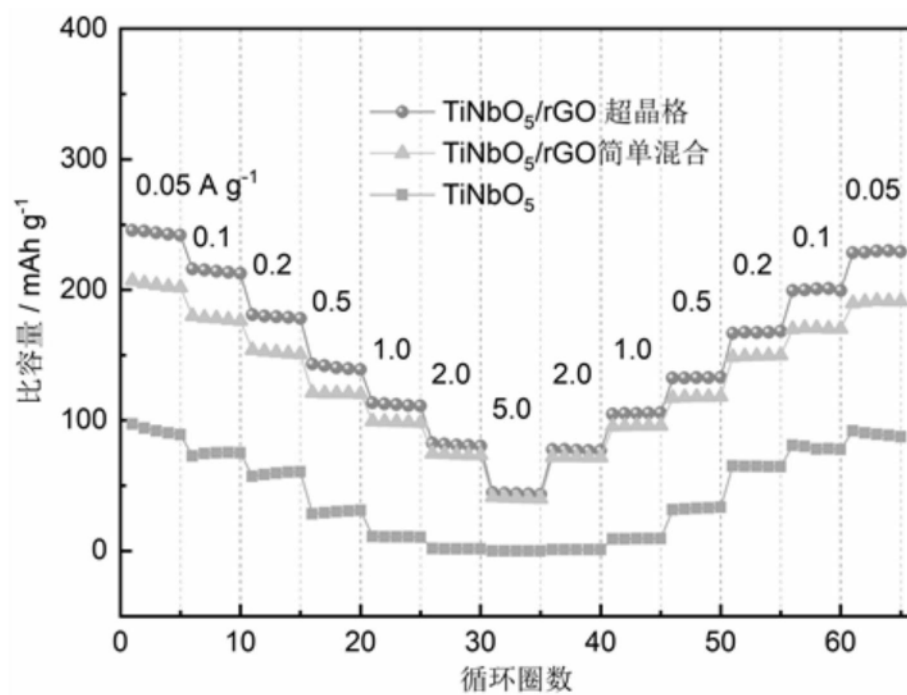


图7