



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108470903 B

(45)授权公告日 2020.10.09

(21)申请号 201810229179.6

(22)申请日 2018.03.20

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108470903 A

(43)申请公布日 2018.08.31

(73)专利权人 上海电力学院

地址 200090 上海市杨浦区平凉路2103号

(72)发明人 王保峰 马潇 许贝贝 平秋实

田剑莉亚 张智慧

(74)专利代理机构 上海申汇专利代理有限公司

31001

代理人 吴宝根

(51)Int.Cl.

H01M 4/48(2010.01)

(56)对比文件

CN 105870447 A,2016.08.17

CN 104043451 A,2014.09.17

CN 104282906 A,2015.01.14

CN 104362324 A,2015.02.18

CN 102354748 A,2012.02.15

CN 107381632 A,2017.11.24

CN 103400976 A,2013.11.20

审查员 张建强

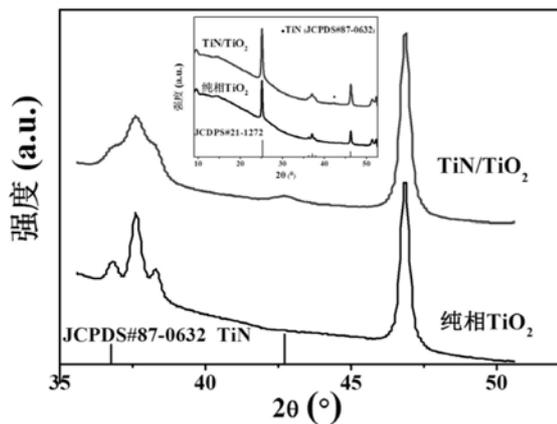
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

一种钠离子电池负极材料二氧化钛的改性方法

(57)摘要

本发明提供了一种钠离子电池负极材料二氧化钛的改性方法,将钛源、结构导向剂混合形成含钛溶液,通过水热反应制备纳米二氧化钛前驱体;所述钛源与结构导向剂的摩尔比1:0.1-1,所述钛源与溶剂的比例关系为0.01-0.5mol:1L;将上述得到的纳米二氧化钛前驱体与固态氮源进行混合,所述钛源与氮源的质量比为1:0.1-10,经过搅拌、研磨后,将混合物在保护性气体中进行煅烧,即得钠离子电池负极材料二氧化钛。在本发明的方法中,氮化钛薄膜的包覆可以显著地增强电子导电性,进而提高二氧化钛材料的储钠容量以及倍率性能;同时氮元素掺杂能够进一步有效提高二氧化钛的导电性,从而展现出优异的电化学性能。



1. 一种钠离子电池负极材料锐钛矿型二氧化钛的改性方法,其特征在于:包括以下步骤:

(1) 将钛源、结构导向剂分散在溶剂中混合形成含钛溶液,通过水热反应制备纳米二氧化钛前驱体;所述钛源与结构导向剂的摩尔比1:0.1-1,所述钛源与溶剂的物料比为0.01-0.5mol:1L;

(2) 将步骤(1)得到的纳米二氧化钛前驱体与固态氮源进行混合,所述钛源与氮源的质量比为1:0.1-10,所述的氮源为缩二脲,经过搅拌、研磨后,将混合物在保护性气体中进行煅烧,煅烧升温速率为2-10°C/min,煅烧温度为350-700°C,煅烧时间为2-10小时,即得钠离子电池负极材料二氧化钛。

2. 根据权利要求1所述的一种钠离子电池负极材料锐钛矿型二氧化钛的改性方法,其特征在于:步骤(1)所述的钛源选自钛酸四丁酯、钛酸四乙酯、钛酸四异丙酯、硫酸钛、硫酸氧钛、四氯化钛中的一种或两种以上的组合。

3. 根据权利要求1所述的一种钠离子电池负极材料锐钛矿型二氧化钛的改性方法,其特征在于:步骤(1)所述的结构导向剂选自氢氟酸、氟化铵、十六烷基三甲基溴化铵、十二烷基苯磺酸钠、聚乙烯吡咯烷酮、3-氨丙基三乙氧基硅烷中的一种或两种以上的组合。

4. 根据权利要求1所述的一种钠离子电池负极材料锐钛矿型二氧化钛的改性方法,其特征在于,步骤(1)所述的溶剂选自乙醇、水、丙酮、乙二醇中的一种或两种以上的组合。

5. 根据权利要求1所述的一种钠离子电池负极材料锐钛矿型二氧化钛的改性方法,其特征在于:步骤(1)中水热法在反应釜内进行,反应温度为80-220°C。

6. 根据权利要求1所述的一种钠离子电池负极材料锐钛矿型二氧化钛的改性方法,其特征在于:步骤(2)所述保护性气体为氮气、氩气或氮氩混合气。

7. 根据权利要求1所述的一种钠离子电池负极材料锐钛矿型二氧化钛的改性方法,其特征在于:步骤(2)煅烧升温速率为2-5°C/min,煅烧温度为500-700°C。

一种钠离子电池负极材料二氧化钛的改性方法

技术领域

[0001] 本发明属于化学电源技术领域,涉及一种钠离子电池,具体来说是一种钠离子电池负极材料二氧化钛的改性方法。

背景技术

[0002] 钠离子电池具有资源丰富、成本低廉、原料分布广泛等特点,同时钠与锂为同族元素,具有相似的物理与化学性质,因此钠离子电池为储能技术提供了新的可能。由于钠离子半径(1.02\AA)比锂离子半径(0.76\AA)大35%,从而阻碍了在石墨片层结构的嵌入与脱出,因此常用作锂离子电池负极材料的石墨无法继续用于钠离子电池中,尤其是在大倍率充放电情况下,钠离子脱嵌更为困难,从而导致倍率性能较差。因此,钠离子电池负极材料已成为制约钠离子电池发展的主要原因,对负极材料的研究迫在眉睫。

[0003] 二氧化钛具有资源丰富、环境友好、无毒性、成本低廉等特性,同时作为一种宽禁带的半导体材料,在光催化、太阳能电池等研究领域受到了广泛关注。此外,研究人员发现二氧化钛具有较高的结构稳定性、较小的体积膨胀率以及较为适中的电压平台,因此二氧化钛在锂、钠离子电池领域具有潜在的应用前景。然而,较低的离子扩散速率与较差的电子导电性无法提供令人满意的倍率性能,进而限制了其在储能领域的应用。

[0004] 为了提高二氧化钛的电化学性能,研究人员从多方面做了很多深入而有意义的工作。研究表明,减小二氧化钛材料的粒径能够缩短离子扩散路径。例如,纳米二氧化钛展现出 200 mAh g^{-1} 左右的放电容量以及良好的循环性能(Journal of Materials Chemistry A 16 (2015) 8800)。同时,为了进一步提高电化学性能,导电层包覆和元素掺杂也在长期循环中提高电子导电性,并巩固晶体结构,如石墨烯包覆二氧化钛(Journal of Materials Chemistry A 31 (2014) 12449),氮掺杂二氧化钛(Small 26 (2016) 3522)。导电层包覆不仅能提高材料的电子导电性,还能抑制循环过程中材料的体积变化。然而,由于石墨烯的制备方法较为繁琐并且过程中会产生大量废酸,这些问题制约着钠离子电池的发展和实际应用。

发明内容

[0005] 针对现有技术中的上述技术问题,本发明提供了一种钠离子电池负极材料二氧化钛的改性方法,所述的这种钠离子电池负极材料二氧化钛的改性方法要解决现有技术中的由于二氧化钛较差的电子导电性所引起倍率性能较低的技术问题。

[0006] 本发明提供了一种钠离子电池负极材料二氧化钛的改性方法,包括以下步骤:

[0007] (1) 将钛源、结构导向剂、溶剂混合形成含钛溶液,通过水热反应制备纳米二氧化钛前驱体;所述钛源与结构导向剂的摩尔比 $1:0.1-1$,所述钛源与溶剂的比物料比为 $0.01-0.5\text{ mol}:1\text{ L}$;

[0008] (2) 将步骤(1)得到的纳米二氧化钛前驱体与固态氮源进行混合,所述钛源与氮源的质量比为 $1:0.1-10$,经过搅拌、研磨后,将混合物在保护性气体中进行煅烧,煅烧升温速

率为2-10℃/min,煅烧温度为350-800℃,煅烧时间为2-10小时,即得钠离子电池负极材料二氧化钛。

[0009] 进一步的,步骤(1)所述的钛源选自钛酸四丁酯、钛酸四乙酯、钛酸四异丙酯、硫酸钛、硫酸氧钛、四氯化钛中的一种或两种以上的组合。

[0010] 进一步的,步骤(1)所述的结构导向剂选自氢氟酸、氟化铵、十六烷基三甲基溴化铵、十二烷基苯磺酸钠、聚乙烯吡咯烷酮、3-氨丙基三乙氧基硅烷中的一种或两种以上的组合。

[0011] 进一步的,步骤(1)所述的溶剂选自乙醇、水、丙酮、乙二醇中的一种或两种以上的组合。

[0012] 进一步的,步骤(2)所述的固态氮源选自缩二脲、甘氨酸、尿素、三聚氰胺、双氰胺、乙二胺四乙酸中的一种或两种以上的组合。

[0013] 进一步的,步骤(1)中水热法在反应釜内进行,反应温度为80-220℃。

[0014] 进一步的,步骤(2)所述保护性气体为氮气、氩气或氮氩混合气。

[0015] 进一步的,步骤(2)煅烧升温速率为2-5℃/min,煅烧温度为500-750℃。

[0016] 进一步的,所述制得的钠离子电池负极材料二氧化钛为锐钛矿型结构。

[0017] 作为更加优选的方案,钛源选自钛酸四丁酯、钛酸四乙酯、钛酸四异丙酯中的一种或者多种。

[0018] 作为更加优选的方案,结构导向剂选自氢氟酸、3-氨丙基三乙氧基硅烷、氟化铵、十六烷基三甲基溴化铵中的一种或者多种。

[0019] 作为优选的技术方案,所述钛源与结构导向剂的摩尔比1:0.2-0.6,所述钛源与氮源的质量比为1:0.1-4,所述钛源与溶剂的比例关系为0.05-0.3mol:1L。

[0020] 作为优选的技术方案,所述含钛溶液中钛的浓度为0.1-1mol/L。

[0021] 作为优选的技术方案,步骤(1)中水热法在反应釜内进行,反应温度为100-200℃。

[0022] 作为优选的技术方案,保护性气体优选为氮气。

[0023] 作为优选的技术方案,煅烧升温速率为2-5℃/min,煅烧温度为500-750℃,煅烧时间为3-6小时,更加优选的技术方案,步骤(2)煅烧升温速率为3℃/min,煅烧温度为500-750℃,煅烧时间为4-6小时。

[0024] 本发明利用缩二脲作为固态氮源,通过一种简单的固相烧结方法制备了氮化钛薄膜包覆的氮掺杂二氧化钛。氮化钛薄膜的包覆不仅可以显著地提高电子导电性,进而提高二氧化钛材料的储钠容量以及倍率性能;同时氮元素掺杂能够进一步有效提高二氧化钛的导电性,从而展现出优异的电化学性能,而且能够抑制充放电过程中的体积膨胀,改善二氧化钛材料的循环稳定性;从而提高了二氧化钛在高倍率下的储钠性能。

[0025] 采用本方法制得的材料在用做钠离子负极材料时,本发明的氮化钛包覆氮掺杂二氧化钛材料、粘结剂和导电剂的质量比为8:(0.5~2):(0.1~2);粘结剂为羟甲基纤维素(CMC)、PVDF、海藻酸钠中的一种;导电剂为乙炔黑、科琴黑、炭黑、super P中的一种或者多种;集流体为铜箔或者泡沫镍中间的一种;烘干温度为60~120℃;烘干方式为真空烘干或者鼓风干燥的一种。

[0026] 本发明与现有技术相比,其技术进步是显著的。本发明的制备方法简单,通过固相烧结制备氮化钛包覆的氮掺杂二氧化钛材料,原材料丰富,价格低廉,可规模化生产。本发

明制备工艺条件温和,水热反应过程与高温煅烧过程均不会产生有害气体或污染物,具有环境友好的特点。通过电化学测试表明,本发明公开的氮化钛包覆的氮掺杂二氧化钛作为钠离子负极材料具有较为出色的循环性能和倍率性能,为今后的钠离子电池的研究与应用提供了方法支持。本发明方法简单,易于大规模生产。

附图说明

- [0027] 图1为实施例1制备得到的氮化钛包覆的氮掺杂二氧化钛材料的XRD图;
[0028] 图2为实施例1制备得到的氮化钛包覆的氮掺杂二氧化钛材料的XPS的N 1s图;
[0029] 图3为实施例1制备得到的氮化钛包覆的氮掺杂二氧化钛材料的TEM图;
[0030] 图4为实施例1制备得到的氮化钛包覆的氮掺杂二氧化钛材料的倍率性能图;
[0031] 图5为实施例1制备得到的氮化钛包覆的氮掺杂二氧化钛材料的EIS图。

具体实施方式

[0032] 下面结合附图和具体实施例对本发明进行详细说明。

[0033] 钠离子电池的制备采用本领域常规手段,即以金属钠为对电极;以1mol/L的溶于质量比为1:1的碳酸乙烯酯(EC)/碳酸二甲酯(DMC)的混合溶液中 NaClO_4 盐溶液作为电解液;在氩气气氛保护的手套箱中组装成扣式电池。采用武汉蓝电公司CT2001A型电池测试仪进行电化学性能测试,充放电电压范围为0.01V~2.5V(vs. Na^+/Na),测试温度为25℃。

[0034] 实施例1

[0035] 将3.4g钛酸四丁酯加入至20ml无水乙醇中,然后加入5ml浓度为40%的氢氟酸溶液,充分搅拌,180℃水热反应24h,离心收集前驱体,与1g缩二脲混合后在氮气气氛下,用管式炉以3℃/min的速率升温至500℃并恒温保持4h,在自然冷却后制得氮化钛包覆的氮掺杂二氧化钛材料。图1为XRD图,由图可知,上述方法制备的材料为锐钛矿型二氧化钛(JCPDS: No.21-1272);与纯相 TiO_2 相比,改性后的样品在42.7度出现了较为微弱的新的衍射峰,对应于TiN(JCPDS:No.87-0632)的衍射峰,证明了复合材料中氮化钛的存在。通过谢乐公式计算可知氮化钛包覆的氮掺杂复合材料的晶粒尺寸为16.9nm,明显小于纯相 TiO_2 (20.4nm),证明氮化钛包覆改性能够减小二氧化钛的晶粒尺寸。

[0036] 图2为复合材料的XPS测试N 1s图谱,从图上看出的N 1s谱中出现3个峰,分别位于结合能为395.4,397.2和399.5eV,对应于Ti-O-N键,Ti-N键与Ti-N-O键。其中位于397.2eV的Ti-N键证明是由于TiN的形成。而位于395.4eV的Ti-O-N键是由于部分N原子代替了部分O原子所形成的。结合能为399.5eV的Ti-N-O键是由部分吸附的N原子所造成的。因此说明复合材料的组成成分是氮化钛与氮掺杂二氧化钛的复合。图3为复合材料的TEM图,由图可知,氮化钛包覆的氮掺杂二氧化钛材料的颗粒大小约为30nm,这有利于缩短离子扩散路径,从而提高材料的电化学性能。

[0037] 负极制备:将上述制备的氮化钛包覆氮掺杂二氧化钛负极材料、导电碳黑和粘结剂羧甲基纤维素(CMC)按质量比8:1:1混合均匀,涂在铜箔上,干燥后冲压成电极片,于100℃真空干燥12h。

[0038] 图4为上述负极组装的扣式电池的倍率性能图,在0.1C-10C的不同倍率下(1C=335mA g^{-1})分别进行10次充放电测试。由图可知在0.1C、0.2C、0.5C、1C、2C、5C和10C倍率下

氮化钛包覆的氮掺杂TiO₂复合材料的容量为的可逆比容量分别为226.9mA h g⁻¹, 212.7mA h g⁻¹, 198.3mA h g⁻¹, 190.7mA h g⁻¹, 180.2mA h g⁻¹和166.6mA h g⁻¹;同时,在10C(3350mA g⁻¹)的高倍率下的可逆比容量达到158.3mA h g⁻¹,相比之下,纯相TiO₂在相同的倍率下的比容量仅为183.8mA h g⁻¹, 169.4mA h g⁻¹, 153.9mA h g⁻¹, 144.3mA h g⁻¹, 134.9mA h g⁻¹, 124.4mA h g⁻¹, 116.7mA h g⁻¹。此外,当经过依次增大的倍率下的70次循环后,将充放电倍率恢复到0.1C,复合材料的可逆比容量仍有206.7mA h g⁻¹,而纯相TiO₂的容量仅为173.5mA h g⁻¹。氮化钛包覆的氮掺杂TiO₂拥有这样优异的倍率性能,主要归因于氮化钛薄膜包覆与氮元素掺杂的协同效应,提高了二氧化钛材料的电子导电性。

[0039] 图5为上述负极制备的扣式电池电化学阻抗谱图,如图所示,氮化钛包覆的氮掺杂TiO₂的电荷转移阻抗约为77Ω,明显小于纯相TiO₂的(330Ω),证明了氮化钛薄膜包覆与氮元素掺杂的协同效应,显著提高了二氧化钛材料的电子导电性,从而提高了材料的倍率性能。

[0040] 实施例2

[0041] 将3.4g钛酸四丁酯加入至20ml无水乙醇中,然后加入5ml浓度为40%的氢氟酸溶液,充分搅拌,180℃水热反应24h,离心收集前驱体,与1g三聚氰胺混合后在氮气气氛下,用管式炉以3℃/min的速率升温至700℃并恒温保持4h,在自然冷却后制得氮化钛包覆的氮掺杂二氧化钛材料。

[0042] 负极制备:将上述制备的氮化钛包覆的氮掺杂二氧化钛负极材料、导电碳黑和粘结剂羧甲基纤维素(CMC)按质量比8:1:1混合均匀,涂在铜箔上,干燥后冲压成电极片,于100℃真空干燥12h。

[0043] 实施例3

[0044] 将3.4g钛酸四丁酯加入至50ml无水乙醇中,然后加入5ml浓度为40%的氢氟酸溶液,充分搅拌,180℃水热反应24h,离心收集前驱体,与1g尿素混合后在氮气气氛下,用管式炉以3℃/min的速率升温至700℃并恒温保持4h,在自然冷却后制得氮化钛包覆的氮掺杂二氧化钛材料。

[0045] 负极制备:将上述制备的氮化钛包覆的氮掺杂二氧化钛负极材料、导电碳黑和粘结剂羧甲基纤维素(CMC)按质量比8:1:1混合均匀,涂在铜箔上,干燥后冲压成电极片,于100℃真空干燥12h。

[0046] 实施例4

[0047] 将3.4g钛酸四丁酯加入至50ml无水乙醇中,然后加入3ml浓度为40%的氢氟酸溶液,充分搅拌,180℃水热反应24h,离心收集前驱体,与1g缩二脲混合后在氮气气氛下,用管式炉以3℃/min的速率升温至700℃并恒温保持4h,在自然冷却后制得氮化钛包覆的氮掺杂二氧化钛材料。

[0048] 负极制备:将上述制备的氮化钛包覆的氮掺杂二氧化钛负极材料、导电碳黑和粘结剂羧甲基纤维素(CMC)按质量比8:1:1混合均匀,涂在铜箔上,干燥后冲压成电极片,于100℃真空干燥12h。

[0049] 实施例5

[0050] 将3.4g钛酸四丁酯加入至50ml无水乙醇中,然后加入5ml浓度为40%的氢氟酸溶液,充分搅拌,180℃水热反应24h,离心收集前驱体,与1g缩二脲混合后在氮气气氛下,用管

式炉以3℃/min的速率升温至750℃并恒温保持4h,在自然冷却后制得氮化钛包覆的氮掺杂二氧化钛材料。

[0051] 负极制备:将上述制备的氮化钛包覆的氮掺杂二氧化钛负极材料、导电碳黑和粘结剂羧甲基纤维素(CMC)按质量比8:1:1混合均匀,涂在铜箔上,干燥后冲压成电极片,于100℃真空干燥12h。

[0052] 实施例6

[0053] 将3.4g钛酸四丁酯加入至50ml无水乙醇中,然后加入5ml浓度为40%的氢氟酸溶液,充分搅拌,180℃水热反应24h,离心收集前驱体,与1g甘氨酸混合后在氮气气氛下,用管式炉以3℃/min的速率升温至700℃并恒温保持4h,在自然冷却后制得氮化钛包覆的氮掺杂二氧化钛材料。

[0054] 负极制备:将上述制备的氮化钛包覆的氮掺杂二氧化钛负极材料、导电碳黑和粘结剂羧甲基纤维素(CMC)按质量比8:1:1混合均匀,涂在铜箔上,干燥后冲压成电极片,于100℃真空干燥12h。

[0055] 实施例7

[0056] 将3.4g钛酸四丁酯加入至50ml无水乙醇中,然后加入5ml浓度为40%的氢氟酸溶液,充分搅拌,180℃水热反应24h,离心收集前驱体,与1g双氰胺混合后在氮气气氛下,用管式炉以3℃/min的速率升温至700℃并恒温保持4h,在自然冷却后制得氮化钛包覆的氮掺杂二氧化钛材料。

[0057] 负极制备:将上述制备的氮化钛包覆的氮掺杂二氧化钛负极材料、导电碳黑和粘结剂羧甲基纤维素(CMC)按质量比8:1:1混合均匀,涂在铜箔上,干燥后冲压成电极片,于100℃真空干燥12h。

[0058] 实施例8

[0059] 将3.4g钛酸四丁酯加入至50ml无水乙醇中,然后加入5ml浓度为40%的氢氟酸溶液,充分搅拌,180℃水热反应24h,离心收集前驱体,与1g乙二胺四乙酸混合后在氮气气氛下,用管式炉以3℃/min的速率升温至700℃并恒温保持4h,在自然冷却后制得氮化钛包覆的氮掺杂二氧化钛材料。

[0060] 负极制备:将上述制备的氮化钛包覆的氮掺杂二氧化钛负极材料、导电碳黑和粘结剂羧甲基纤维素(CMC)按质量比8:1:1混合均匀,涂在铜箔上,干燥后冲压成电极片,于100℃真空干燥12h。

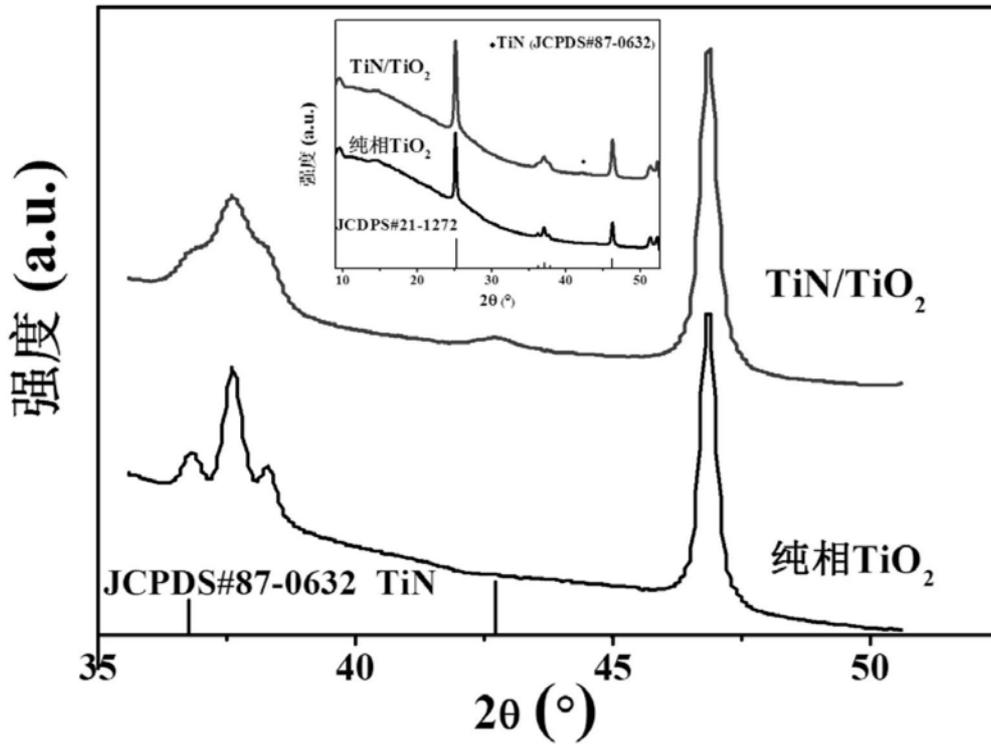


图1

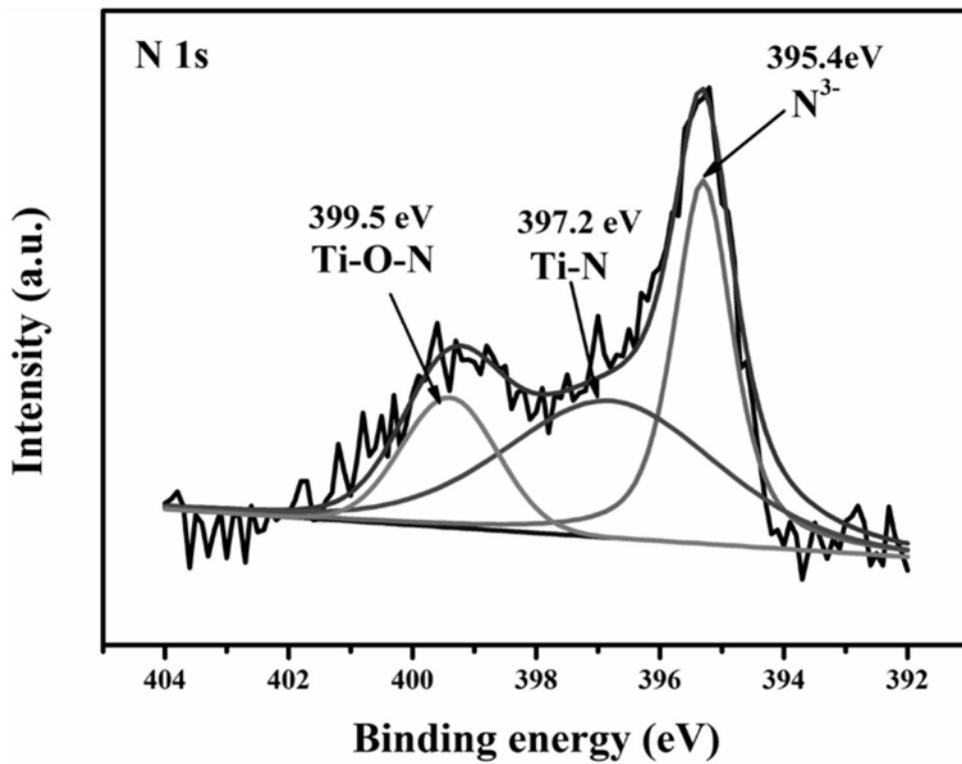


图2

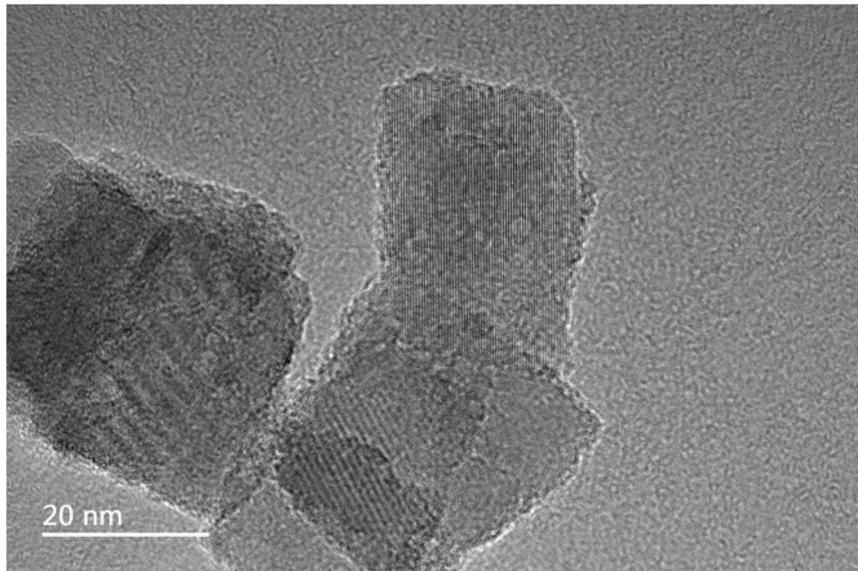


图3

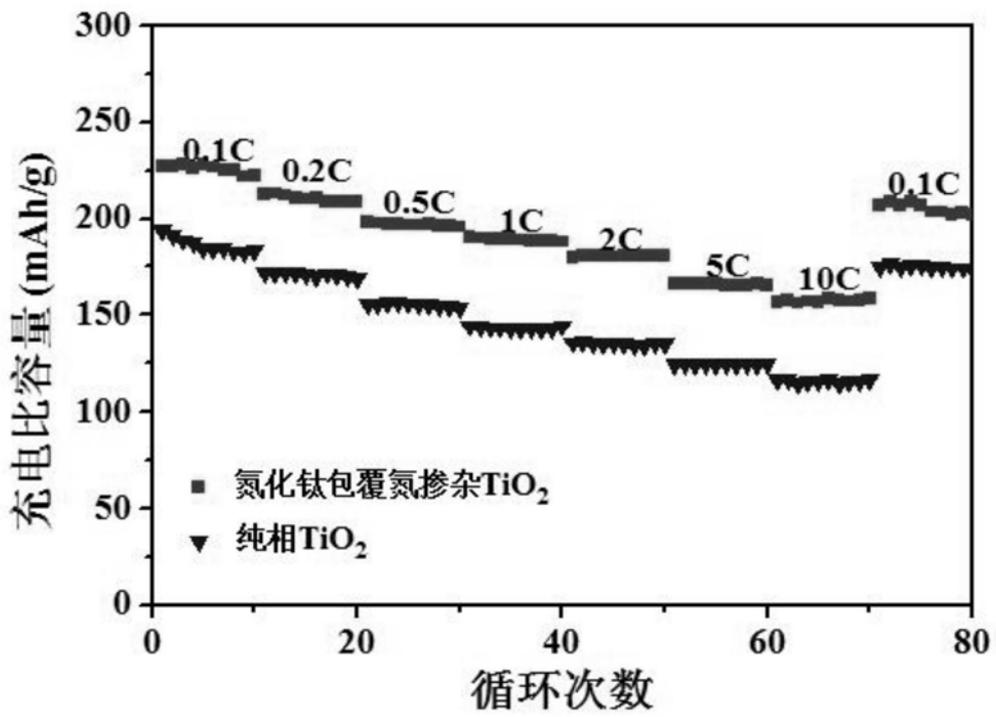


图4

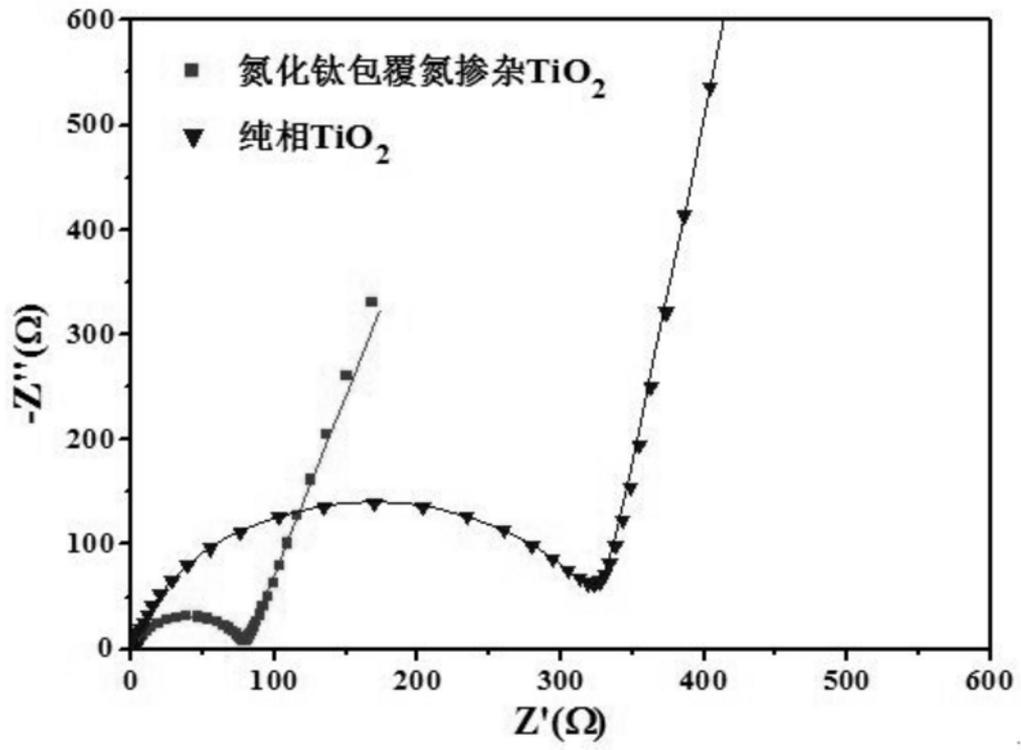


图5