



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106938859 B

(45)授权公告日 2018.02.16

(21)申请号 201710211878.3

H01M 10/0525(2010.01)

(22)申请日 2017.04.01

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106938859 A

CN 106531457 A, 2017.03.22,

CN 104900420 A, 2015.09.09,

CN 105460983 A, 2016.04.06,

(43)申请公布日 2017.07.11

CN 104003455 A, 2014.08.27,

(73)专利权人 吉林大学

CN 103107025 A, 2013.05.15,

地址 130012 吉林省长春市前进大街2699号

CN 103594246 A, 2014.02.19,

CN 104003455 A, 2014.08.27,

(72)发明人 张宗弢 李方方 王润伟 裘式纶

Bing Sun, et al.. Hierarchical

(74)专利代理机构 长春吉大专利代理有限责任公司 22201

NiCo₂O₄ nanorods as an efficient cathode catalyst for rechargeable non-aqueous Li-O₂ batteries.《Electrochemistry Communications》.2013,

代理人 刘世纯 王恩远

审查员 杨艳波

(51)Int. Cl.

C01G 53/00(2006.01)

H01M 4/525(2010.01)

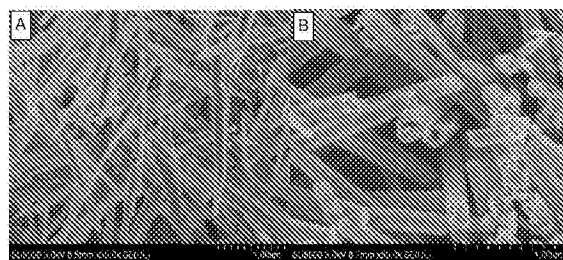
权利要求书1页 说明书5页 附图6页

(54)发明名称

一步水热法制备锂电池负极管状材料 NiCo₂O₄的方法

(57)摘要

一步水热法制备锂电池负极材料管状 NiCo₂O₄的方法,属于锂电池电极材料制备技术领域。具体是将 NiCl₂·6H₂O 和 CoCl₂·6H₂O 加入到去离子水中,搅拌使充分溶解;将 PEG-600 加热融化成液态,然后将冷却到 30℃~50℃ 的 PEG-600 加入到上述溶液中,边搅拌边加入尿素;将上述溶液进行水热反应,冷却至室温后,去上层清液,取下层粉红色沉淀,并用去离子水反复清洗至中性;将得到的产物干燥后得到粉红色的水热前驱体产物,煅烧后得到锂电池负极材料管状纯相 NiCo₂O₄ 材料。本发明用一步简单的水热合成法成功的制备了中空管状 NiCo₂O₄ 负极材料,原料价格便宜,方法简单,且得到的中空管状 NiCo₂O₄ 形貌尺寸均一,既降低了成本,又有利于工业化的实现,使产物的电化学性能得到提高。



1. 一种一步水热法制备锂电池负极材料管状 NiCo_2O_4 的方法,其步骤如下:

①将 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入到去离子水中,搅拌使充分溶解,得到酒红色澄清溶液,其中 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为1:2, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与水的比例为1mmol:30~50mL;

②将PEG-600加热融化成液态,然后将冷却到30℃~50℃的PEG-600加入到步骤①得到的溶液中,其中 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与PEG-600的比例为1mmol:0.6~1.2mL,边搅拌边加入尿素,其中 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与尿素的比例为1mmol:0.1~0.4g,搅拌1~3小时;

③将步骤②得到的溶液在140~200℃下水热反应5~20h,反应完成后冷却至室温,去上层清液,取下层粉红色沉淀,并用去离子水反复清洗至中性;

④将步骤③得到的产物干燥后得到粉红色的水热前驱体产物;将水热前驱体产物在400~550℃下煅烧3~5小时后得到锂电池负极管状材料纯相 NiCo_2O_4 。

2. 如权利要求1所述的一种一步水热法制备锂电池负极材料管状 NiCo_2O_4 的方法,其特征在于:步骤④中是在70~90℃下干燥10~20小时。

3. 如权利要求1所述的一种一步水热法制备锂电池负极材料管状 NiCo_2O_4 的方法,其特征在于:步骤④中煅烧的升温速度为1~3℃/min。

一步水热法制备锂电池负极管状材料 NiCo_2O_4 的方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂电池电极材料制备技术领域,具体涉及一种一步水热法制备锂电池负极管状材料 NiCo_2O_4 的方法。

背景技术

[0002] 锂二次电池是一种绿色高效的能源存储形式,它不仅可以用作诸如笔记本电脑、手机、照相机等小型设备的电源,而且可用于电动车辆(EV)和航天器等的电源。目前,进一步提高性能和降低成本是锂离子电池发展进步的瓶颈所在,开发出高性能和低成本的电极材料对其具有至关重要的作用。

[0003] 负极材料是评价锂电池综合性能优劣的关键因素之一。2000年,Poizot首次报道了过渡金属氧化物可以作为锂电池负极材料,自此,因其①理论比容量大,倍率性能较好,②来源广泛,价格便宜,③易于合成,方法简单等优势,过渡金属氧化物开始受到关注。 NiCo_2O_4 作为一种过渡金属氧化物,与 Co_3O_4 具有相同的晶体结构,比 Co_3O_4 价格更低电导率更好。

[0004] 为了获得性能优异的锂电负极材料,针对 NiCo_2O_4 作为锂离子电池负极材料存在首次库伦效率低,循环倍率性能差的缺点,本发明采用合成新形貌的方法进行研究改性。采用一步水热法合成了管状 NiCo_2O_4 材料,同时通过XRD、SEM等测试仪器研究了产物的结晶强度、相纯度、粒径尺寸大小及均匀性、整体形貌等,改变合成条件,观察不同条件下产物结构,形貌的变化,综合确定最佳反应条件。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种一步水热法制备锂电池负极管状材料 NiCo_2O_4 的方法,通过改变水热反应时间、温度,探索PEG-600及尿素的添加量来优化 NiCo_2O_4 形貌,得到最佳水热时间温度分别是5小时,180℃,按照实施例17的反应添加量可以得到最佳形貌的管状结构,如附图2B,使其在100mA/g的电流密度下,首次充放电比容量高达815.5mAh g⁻¹、1099.7mAh g⁻¹,首次库伦效率74.16%,如附图8A所示。

[0006] 本发明所述的一步水热法制备锂电池负极管状材料 NiCo_2O_4 的方法,其步骤如下:

[0007] ①将 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入到去离子水中,搅拌使充分溶解,得到酒红色澄清溶液,其中 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为1:2, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与水的比例为1mmol:30~50mL;

[0008] ②将PEG-600(聚乙二醇-600)加热融化成液态,然后将冷却到30℃~50℃的PEG-600加入到步骤①得到的溶液中,其中 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与PEG-600的比例为1mmol:0.6~1.2mL,边搅拌边加入尿素,其中 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与尿素的比例为1mmol:0.1~0.4g,搅拌1~3小时;

[0009] ③将步骤②得到的溶液在140~200℃下水热反应5~20h,冷却至室温后,去上层清液,取下层粉红色沉淀,并用去离子水反复清洗至中性;

[0010] ④将步骤③得到的产物在70~90℃下干燥10~20小时,得到粉红色的水热前驱体

产物;将水热前驱体产物在400~550℃下煅烧3~5小时(升温速度为1~3℃/min),得到本发明所述的锂电池负极管状材料纯相NiCo₂O₄材料。

[0011] 在纯相NiCo₂O₄材料的制备过程中,通过调节煅烧温度、水热反应时间、水热反应温度、PEG-600和尿素的投料比例,可以控制NiCo₂O₄相结构,对管状形貌、粒径尺寸及均一性均具有较大影响,进而影响材料的恒流充放电、循环倍率性能。

[0012] 本发明的优点在于:

[0013] 用一步简单的水热合成法成功的制备了中空管状NiCo₂O₄负极材料,原料价格便宜,方法简单,且得到的中空管状NiCo₂O₄形貌尺寸均一,既降低了成本,又有利于工业化的实现,使产物的电化学性能得到提高。

附图说明

[0014] 图1表示不同煅烧温度下材料的X射线衍射图,对应于实施例1~4;XRD 煅烧温度从400℃至550℃,400℃时,NiCo₂O₄产物峰位置与标准谱图 PDF#73-1702完全对应,升高煅烧温度,NiCo₂O₄各个衍射峰高度也在逐渐增加,峰形也变得越来越尖锐,即升高温度提高了样品结晶性,当温度升高到450℃时,如图1b(红色线)所示,杂相峰出现,图中*已标出,当温度升高到550℃,杂峰高度也逐渐增高,这是因为NiCo₂O₄发生了分解,XRD表明有共存的NiO存在(JCPDS No.71-1179),可见煅烧温度对产物相的影响是十分巨大的。因此,从相的纯度和衍射峰强度的角度综合考虑,400℃是最理想的煅烧温度。

[0015] 图2为本发明的SEM图;图2A:NiCo₂O₄前驱体的SEM图,对应于实施例1;图2B:空气气氛下400℃煅烧后得到纯相NiCo₂O₄产物的SEM图,对应于实施例1;SEM图片表明样品在煅烧前表现出表面致密光滑的棒状结构,而煅烧后则表现出表面由小纳米粒子堆积而成的粗糙且内部有空隙的管状结构,从图中可以清楚地看到这一变化。这说明前驱体经过在空气中煅烧失去部分物质成为纯相管状NiCo₂O₄材料。

[0016] 图3A:0.6mL PEG-600添加量时得到的纯相NiCo₂O₄产物的SEM图,图3B:0.8mL PEG-600添加量时得到的纯相NiCo₂O₄产物的SEM图,图3C:1.0mL PEG-600添加量时得到的纯相NiCo₂O₄产物的SEM图,图3D:1.2mL PEG-600添加量时得到的纯相NiCo₂O₄产物的SEM图,对应于实施例5~8,从SEM图片来看,0.6mL、0.8mL、1.0mL PEG-600的添加量时样品为棒状形貌,长度0.5~1.0μm,直径均在10nm以下,表面是由非常细小的纳米粒子堆积起来的凹凸不平形貌,且高倍电镜下发现,纳米粒子随PEG-600添加量的增加,相同煅烧温度下,1.0mL PEG-600添加时,材料表面致密性最好,堆积最紧实,且1.0mL PEG-600投料时,可以很明显的观察到其中空形貌,均匀分散,而1.2mL PEG-600投入量时材料已经不具有棒状形貌,变得粉碎,但依然存在纳米粒子堆积成的棒状结构,因此优化形貌最好的PEG-600投入量为1.0mL。;

[0017] 图4A:5小时水热反应时间时得到的纯相NiCo₂O₄产物的SEM图,图4B:10小时水热反应时间时得到的纯相NiCo₂O₄产物的SEM图,图4C:15小时水热反应时间时得到的纯相NiCo₂O₄产物的SEM图,图4D:20小时水热反应时间时得到的纯相NiCo₂O₄产物的SEM图,对应于实施例17~20,观察SEM图,随着时间的延长,棒长短变得不均匀,粗细不均匀,内部空间被占据,SEM显示,反应5小时时,产物管内部中空结构非常明显,因此选择最适当的反应时间长度为5小时。

[0018] 图5A:140℃水热反应温度时得到的纯相 NiCo_2O_4 产物的SEM图,图5B:160℃水热反应温度时得到的纯相 NiCo_2O_4 产物的SEM图,图5C:180℃水热反应温度时得到的纯相 NiCo_2O_4 产物的SEM图,图5D:200℃水热反应温度时得到的纯相 NiCo_2O_4 产物的SEM图,对应于实施例13~16,180℃时材料的形貌较140℃,160℃,200℃更加均匀,因此选取最佳的水热反应温度180℃;

[0019] 图6A:0.1g尿素添加量时得到的纯相 NiCo_2O_4 产物的SEM图,图6B:0.2g尿素添加量时得到的纯相 NiCo_2O_4 产物的SEM图,图6C:0.3g尿素添加量时得到的纯相 NiCo_2O_4 产物的SEM图,图6D:0.4g尿素添加量时得到的纯相 NiCo_2O_4 产物的SEM图,对应于实施例9~12,0.1g尿素投入量形貌不均匀,既有粉化的又有管状的 NiCo_2O_4 存在,呈向四周发射的行貌,且管状结构尺寸比较大,管壁比较厚,0.2g尿素投入量发现粉化的材料逐渐减少,到0.3g尿素投入量时,粉化的材料完全消失,形成了均匀的管状形貌,当加入0.4g尿素时,材料再次完全粉碎化,最佳的尿素投入比例是0.3g;综合图2~图6,从SEM图判断最佳的管状合成条件,并进行锂电性能测试。

[0020] 图7为本发明空气气氛下400℃煅烧生成的 NiCo_2O_4 的XPS图(图7A: NiCo_2O_4 XPS全谱图;图7B:Co元素XPS图;图7C:Ni元素XPS图;图7D:C元素XPS图;图7E:O元素XPS图),对应于实施例1。 NiCo_2O_4 的全谱图A,说明结合能在284.5eV,529.5eV,779eV和855.5eV存在衍射峰,分别对应为C 1s,O 1s,Co 2p,Ni 2p的特征峰,说明样品中存在碳,氧,钴,镍元素。图7B,结合能在约794.75eV和779eV的峰归因于 Co^{3+} ,而在约796.5eV和781eV处的峰与 Co^{2+} 对应。图7C,在约871eV和855.5eV的峰归因到 Ni^{3+} ,在约873eV和854eV处的峰属于 Ni^{2+} 。图7D,为C 1s的图谱,结合能在284.5eV存在一个强的衍射峰主要对应于在样品的表面存在C-H或C-C键,最后的峰值为285.5eV,288eV对应于碳网缺陷,归因于C原子不再在规则的结构中。图7E,在529.5eV处代表典型的金属氧键,峰值在531.1eV通常伴随有缺陷,污染物和许多表面物种,包括羟基,化学吸附的氧,配位不足的晶格氧或尖晶石表面固有的物质,在~532.9eV的峰可归因于在表面或附近的水的多重性物理和化学吸附,

[0021] 图8为本发明的恒流充放电图,电流为100mA/g,A图对应于实施例1,B图对应于实施例17。A图首圈充放电比容量高达815.5mAh g^{-1} 、1099.7mAh g^{-1} ,首次库伦效率74.16%,B图首圈放电比容量高达775.9mAh g^{-1} ,1090mAh g^{-1} ,首次库伦效率71.2%,体现了较高的充放电比容量及首圈库伦效率。

具体实施方式

[0022] 实施例1~4

[0023] ①在50mL烧杯中称量加入1mmol $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和2mmol $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,用移液枪加入30mL去离子水后,将烧杯放在磁力搅拌器上搅拌30min,得到酒红色澄清溶液。

[0024] ②将PEG-600加热融化成液态,用1mL注射器缓慢逐滴注入1mL冷却到30℃的PEG-600于步骤①得到的溶液,边搅拌边加入尿素0.3g,快速搅拌2小时。

[0025] ③将步骤②中溶液装入50mL聚四氟乙烯内衬的反应釜中,放入180℃烘箱反应5h,取出反应釜自然冷却至室温后,开釜倒去聚四氟乙烯内衬中的上层清液,取下层粉红色沉淀分别置于10mL离心管中,以10000转速离心5min,并用去离子水清洗,反复5次。

[0026] ④将步骤③中产物在80℃电热鼓风烘箱中过夜干燥,即得到粉红色的水热前驱体

产物0.478g。分别取0.2g前驱体产物置于瓷舟中,送入马弗炉并设置以 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度逐渐升温至 400°C 、 450°C 、 500°C 、 550°C 煅烧5h得到的质量分别是0.149g,0.148g,0.15g,0.147g(分别对应实施例1~4,每个实施例仅是煅烧温度不同,其它条件完全相同),煅烧后得到的产物即为 NiCo_2O_4 产物。

[0027] 实施例5~8

[0028] ①在50mL烧杯中称量加入1mmol $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和2mmol $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,用移液枪加入30mL去离子水后,将烧杯放在磁力搅拌器上搅拌30min,得到酒红色澄清溶液。

[0029] ②将PEG-600加热融化成液态,用1mL注射器缓慢逐滴注入0.6mL、0.8mL、1.0mL、1.2mL(分别对应实施例5~8,每个实施例仅是PEG-600的用量不同,其它条件完全相同)冷却至 35°C 的PEG-600于步骤①中溶液,边搅拌边加入尿素0.3g,快速搅拌2小时。

[0030] ③将步骤②中溶液装入50mL反应釜,放入 180°C 烘箱反应5h,取出反应釜自然冷却至室温后,开釜倒去聚四氟乙烯内衬中的上层清液,取下层粉红色沉淀分别置于10mL离心管中,以10000转速离心5min,并用去离子水清洗,反复5次。

[0031] ④将步骤③中产物在 80°C 电热鼓风烘箱中过夜干燥,即得到粉红色的水热前驱体产物。其质量分别是0.4g,0.379g,0.365g,0.323g。将水热合成得到的粉红色前驱体产物,置于瓷舟中,送入马弗炉并设置以 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度逐渐升温至 400°C 煅烧5h,煅烧后得到的产物即为 NiCo_2O_4 产物。

[0032] 实施例9~12

[0033] ①在50mL烧杯中称量加入1mmol $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和2mmol $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,用移液枪加入30mL去离子水后,将烧杯放在磁力搅拌器上搅拌30min,得到酒红色澄清溶液。

[0034] ②将PEG-600加热融化成液态,用1mL注射器缓慢逐滴注入1.0mL冷却至 50°C 的PEG-600于步骤①中溶液,边搅拌边加入尿素0.1g、0.2g、0.3g、0.4g(分别对应实施例9~12,每个实施例仅是尿素的用量不同,其它条件完全相同),快速搅拌2小时。

[0035] ③将步骤②中溶液装入50mL反应釜,放入 180°C 烘箱反应5h,取出反应釜自然冷却至室温后,开釜倒去聚四氟乙烯内衬中的上层清液,取下层粉红色沉淀分别置于10mL离心管中,以10000转速离心5min,并用去离子水清洗,反复5次。

[0036] ④将步骤③中产物在 80°C 电热鼓风烘箱中过夜干燥,即得到粉红色的水热前驱体产物。其质量分别为0.34g,0.315g,0.32g,0.3g,将水热合成得到的粉红色前驱体产物,取一定质量置于瓷舟中,送入马弗炉并设置以 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度逐渐升温至 400°C 煅烧5h,煅烧后得到的产物即为 NiCo_2O_4 产物。

[0037] 实施例13~16

[0038] ①在50mL烧杯中称量加入1mmol $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和2mmol $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,用移液枪加入30mL去离子水后,将烧杯放在磁力搅拌器上搅拌30min,得到酒红色澄清溶液。

[0039] ②将PEG-600加热融化成液态,用1mL注射器缓慢逐滴注入1.0mL冷却至 40°C 的PEG-600于步骤①中溶液,边搅拌边加入尿素0.3g,快速搅拌2小时。

[0040] ③将步骤②中溶液装入50mL反应釜,放入 140°C 、 160°C 、 180°C 、 200°C (分别对应实施例13~16,每个实施例仅是烘箱的温度不同,其它条件完全相同)烘箱反应5小时,取出反应釜自然冷却至室温后,开釜倒去聚四氟乙烯内衬中的上层清液,取下层粉红色沉淀分别置于10mL离心管中,以10000转速反复离心5min,并用去离子水清洗,反复5次。

[0041] ④将步骤③中产物在80℃电热鼓风烘箱中过夜干燥,即得到粉红色的水热前驱体产物。将水热合成得到的粉红色前驱体产物,0.352g,0.348g,0.329g,0.334g,取一定质量置于瓷舟中,送入马弗炉并设置以1℃min⁻¹的速度逐渐升温至400℃煅烧5h,煅烧后得到的产物即为NiCo₂O₄产物。

[0042] 实施例17~20

[0043] ①在50mL烧杯中称量加入1mmol NiCl₂·6H₂O和2mmol CoCl₂·6H₂O,用移液枪加入30mL去离子水后,将烧杯放在磁力搅拌器上搅拌30min,得到酒红色澄清溶液。

[0044] ②将PEG-600加热融化成液态,用1mL注射器缓慢逐滴注入1.0mL冷却至30℃的PEG-600于步骤①中溶液,边搅拌边加入尿素0.3g,快速搅拌2小时,停止搅拌。

[0045] ③将步骤②中溶液装入50mL反应釜,放入180℃烘箱反应5h、10h、15h、20h(分别对应实施例17~20,每个实施例仅是在烘箱中的反应时间不同,其它条件完全相同),取出反应釜自然冷却至室温后,开釜倒去聚四氟乙烯内衬中的上层清液,取下层粉红色沉淀于10mL离心管中,以10000转速反复离心5min,并用去离子水清洗至中性,反复5次。

[0046] ④将步骤③中产物在80℃电热鼓风烘箱中过夜干燥,即得到粉红色的水热前驱体产物。其质量分别为0.42g,0.385g,0.346g,0.398g,将水热合成得到的粉红色前驱体产物,取一定质量置于瓷舟中,送入马弗炉并设置以1℃ min⁻¹的速度逐渐升温至400℃煅烧5h,煅烧后得到的产物即为NiCo₂O₄产物。

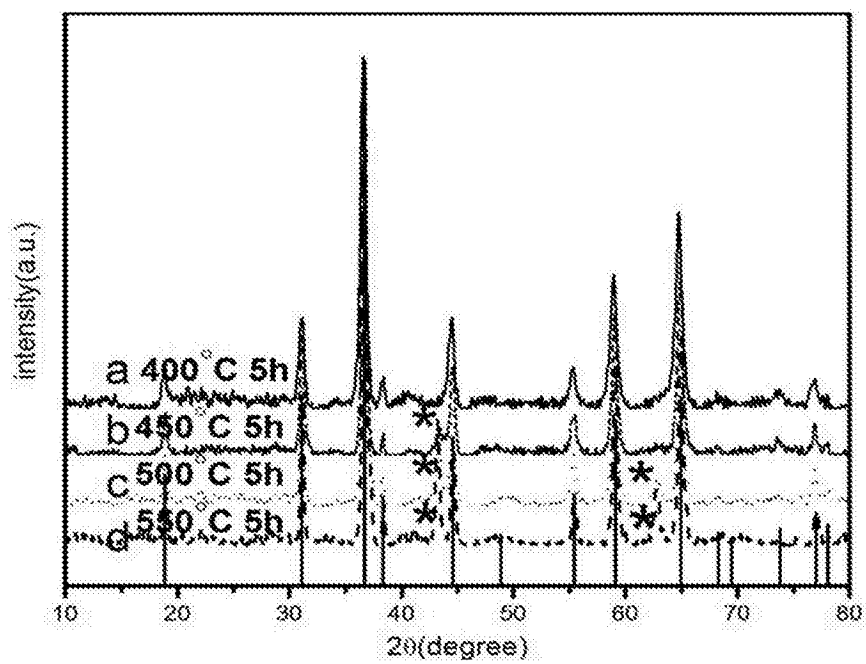


图1

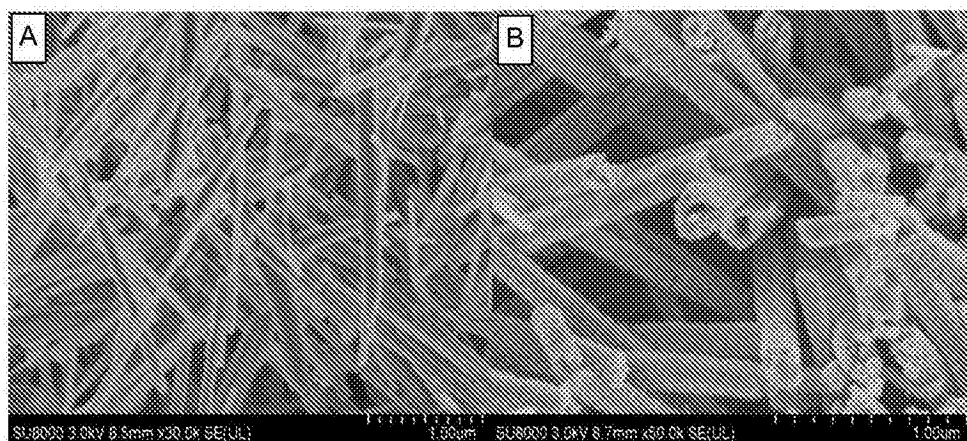


图2

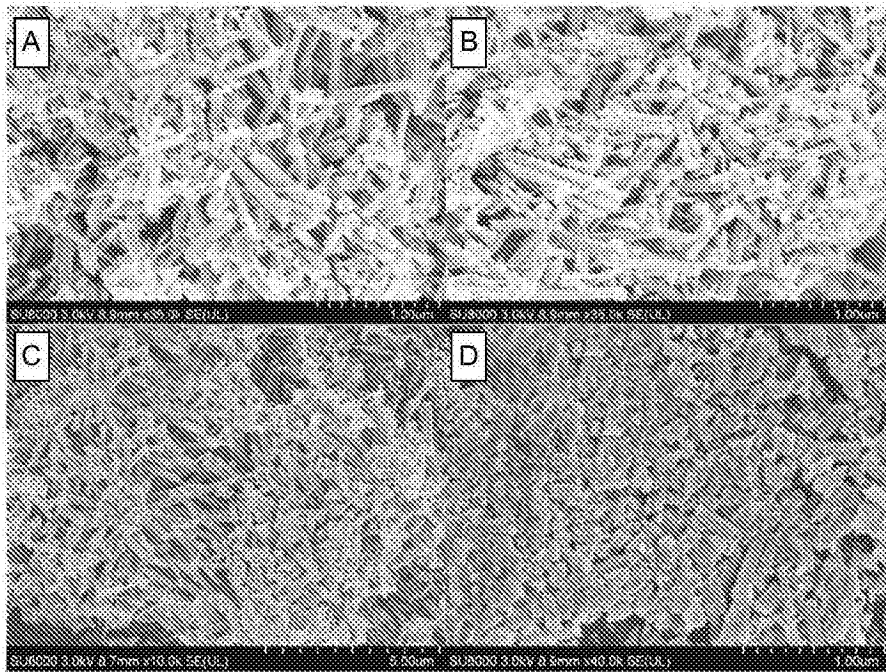


图3

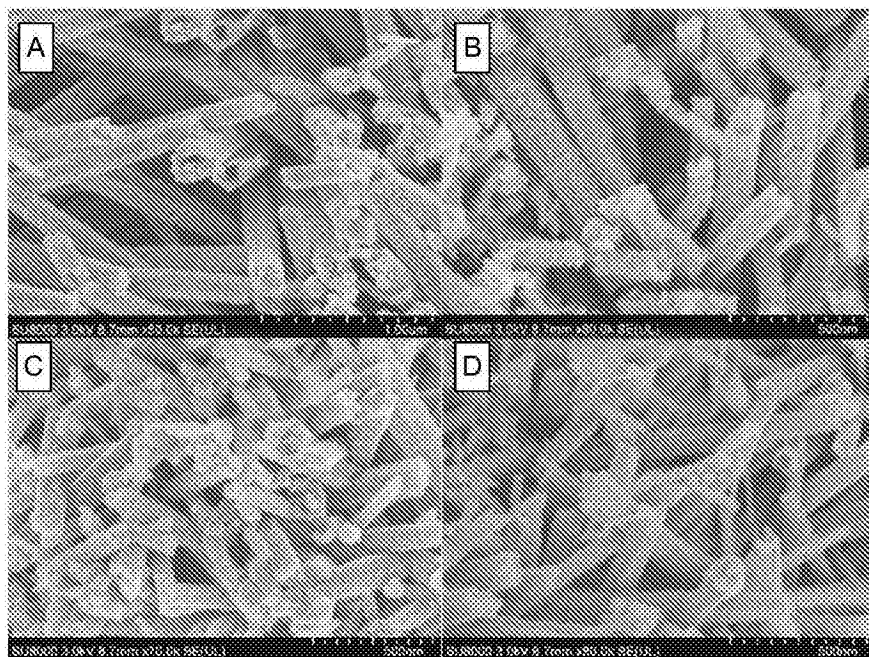


图4

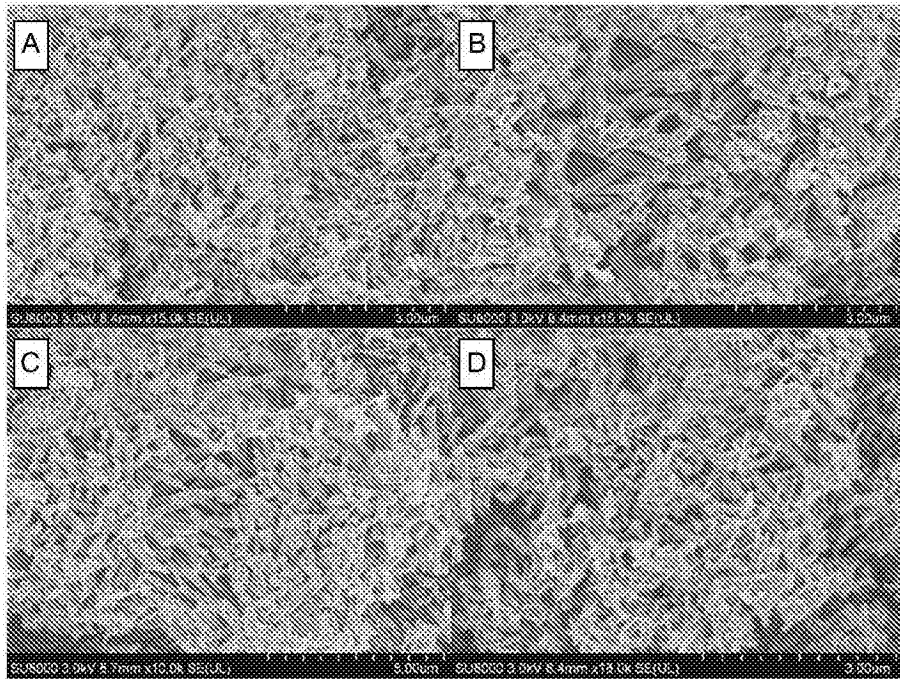


图5

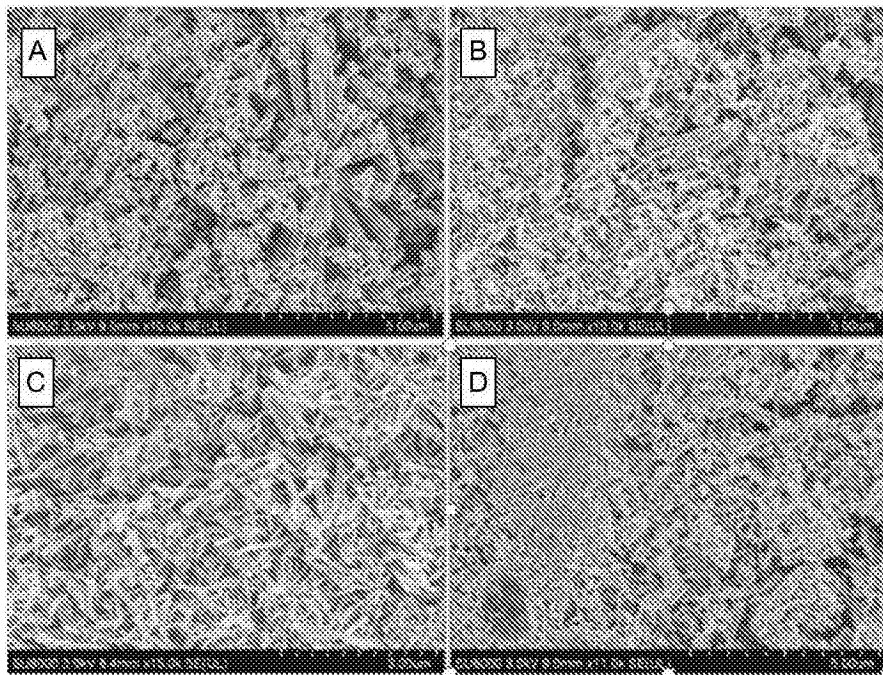


图6

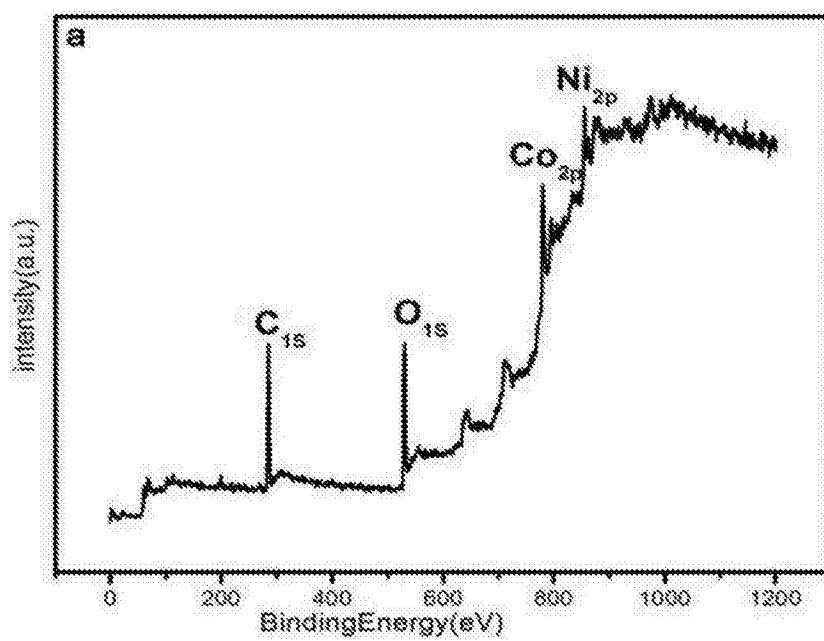


图7A

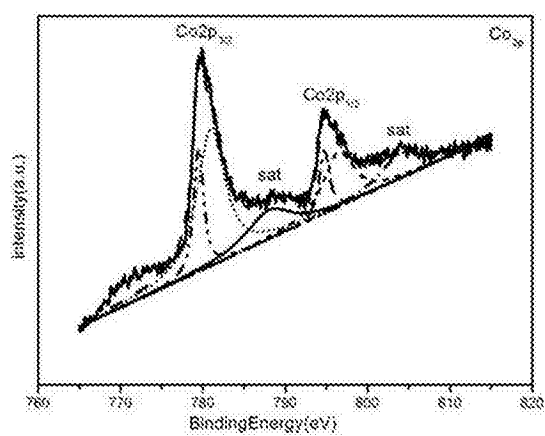


图7B

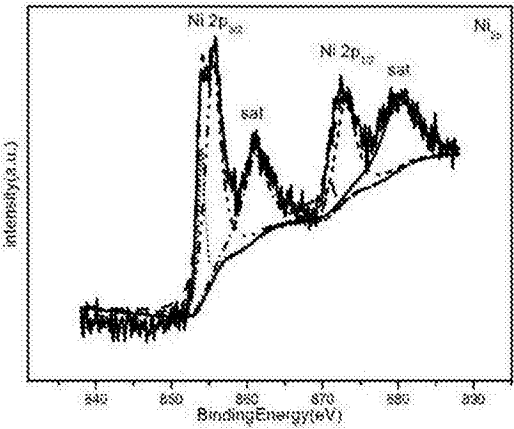


图7C

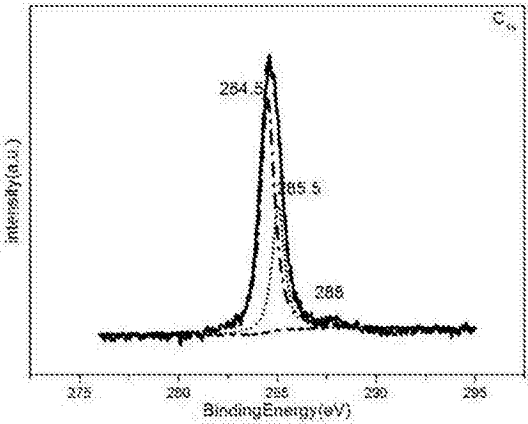


图7D

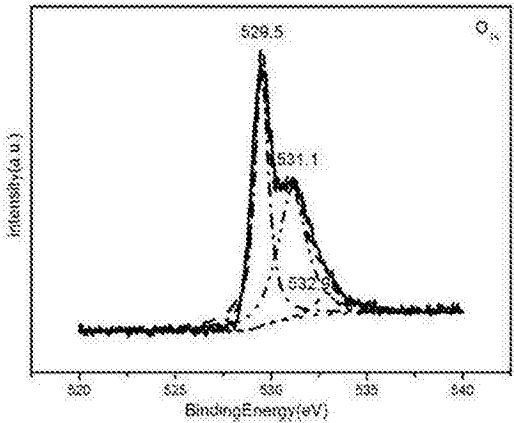


图7E

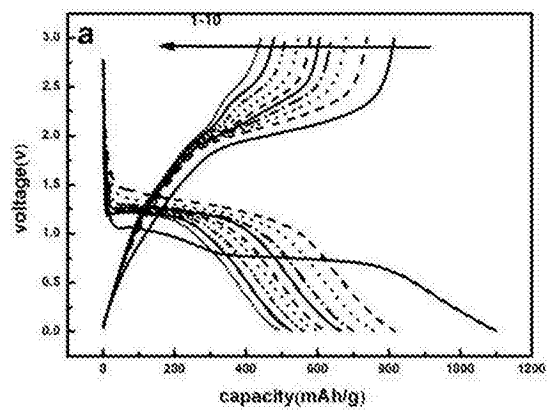


图8A

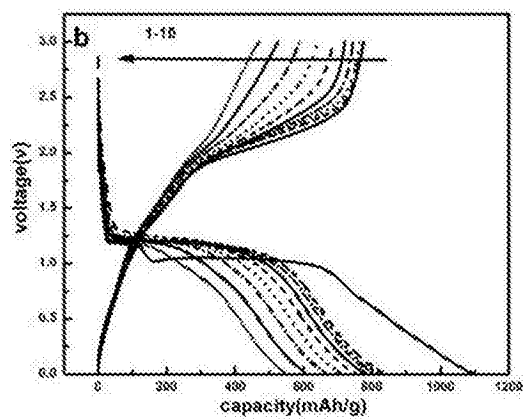


图8B