



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103708552 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 30

(21) 申请号 201310697740. 0

(22) 申请日 2013. 12. 18

(73) 专利权人 陕西科技大学

地址 710021 陕西省西安市未央区大学园 1 号

(72) 发明人 黄剑锋 曹杉杉 欧阳海波
曹丽云 费杰 李翠艳 吴建鹏
卢靖

(74) 专利代理机构 西安通大专利代理有限责任公司 61200

代理人 陆万寿

(51) Int. Cl.

H01M 4/58(2010. 01)

C01G 31/00(2006. 01)

B82Y 30/00(2011. 01)

B82Y 40/00(2011. 01)

(56) 对比文件

CN 102942223 A, 2013. 02. 27, 全文.

JP 特开平 11-79748 A, 1999. 03. 23, 全文.

CN 1837060 A, 2006. 09. 27, 全文.

CN 102951681 A, 2013. 03. 06, 全文.

乔英杰等.《材料合成与制备》.《材料合成与制备》.北京市:国防工业出版社,2010,(第1

版),第36页.

施尔畏等.《水热结晶学》.《水热结晶学》.北京市:科学出版社,2004,(第1版),第65页.

G. S. Zakharova et al..Morphology controlled NH₄V₃O₈ microcrystals by hydrothermal synthesis.《Dalton Trans.》.2013,第42卷第4897页左栏第2段、第4898页左栏第2段至第4899页右栏第1段.

Haiyan Wang et al..NH₄V₃O₈ nanorod as a high performance cathode material for rechargeable Li-ion batteries.《Journal of Power Sources》.2011,第199卷第315-321页.

L. Q. Mai et al..Synthesis and Electrical Transport of Single-Crystal NH₄V₃O₈ Nanobelts.《J. Phys. Chem. B》.2006,第110卷(第37期),第18138-18141页.

S.G. Leonardi et al..Behavior of sheet-like crystalline ammonium trivanadate hemihydrate (NH₄V₃O₈×0.5H₂O) as a novel ammonia sensing material.《Journal of Solid State Chemistry》.2013,第202卷第105-110页.

审查员 高琼

权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种花球状锂离子电池正极材料的制备方法

(57) 摘要

一种花球状锂离子电池正极材料的制备方法,将偏钒酸铵溶解于去离子水中,得到的NH₄VO₃溶液,记为A溶液;将A溶液的pH值调节为0.5~2.0后进行声化学反应,得B溶液;将B溶液置于微波水热反应仪中,升温到150~180℃并保温,然后将反应釜内的悬浮液离心分离得到粉体产物,然后洗涤、干燥,得到花球状锂离子电池正极材料。本发明制备方法简单,制备周期短,且无需后续处理,对环境友好。本发明方法制得的NH₄V₃O₈微晶化学组成均一,纯度较高,形貌均一,所得花球的直径约为3μm,且是由宽度为50nm的纳米带编织而成,此种形貌可有效增大材料的比表面积,

从而可提高材料的电化学性能。

1. 一种花球状锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 将分析纯的偏钒酸铵溶解于去离子水中,搅拌使偏钒酸铵溶解均匀,得到 NH_4^+ 的浓度为 $0.10 \sim 0.30\text{mol/L}$ 的 NH_4VO_3 溶液,记为 A 溶液;

2) 将 A 溶液的 pH 值调节为 $0.5 \sim 2.0$ 后在 $200 \sim 400\text{W}$ 的超声功率下进行声化学反应,得 B 溶液;其中,所述进行声化学反应的时间为 $1\text{h} \sim 2\text{h}$;

3) 将 B 溶液转入反应釜中,然后将反应釜置于微波水热反应仪中,以 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率由室温升温到 $150 \sim 180^\circ\text{C}$ 并保温,然后自然冷却至室温;所述保温时间为 $40 \sim 100\text{min}$;

4) 将反应釜内的悬浮液离心分离得到粉体产物,再将粉体产物分别用去离子水和无水乙醇浸泡、洗涤,然后干燥,得到花球状锂离子电池正极材料。

2. 根据权利要求 1 所述的一种花球状锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,所述去离子水的温度为 $60 \sim 70^\circ\text{C}$ 。

3. 根据权利要求 1 所述的一种花球状锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,所述 pH 值是采用 $3 \sim 6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀盐酸进行调节的。

4. 根据权利要求 1 所述的一种花球状锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,所述反应釜的内衬的材质为聚四氟乙烯。

5. 根据权利要求 1 或 4 所述的一种花球状锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,所述反应釜的填充比为 40% 。

6. 根据权利要求 1 所述的一种花球状锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,所述用去离子水和无水乙醇浸泡、洗涤的具体过程为:将粉体产物先用去离子水浸泡 10min ,洗涤 5 次,然后再用无水乙醇浸泡 10min ,洗涤 5 次。

7. 根据权利要求 1 所述的一种花球状锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,所述干燥是在电热真空干燥箱内进行的。

8. 根据权利要求 1 或 7 所述的一种花球状锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,所述干燥的温度为 $50 \sim 60^\circ\text{C}$,时间为 $6 \sim 8\text{h}$ 。

一种花球状锂离子电池正极材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂离子电池正极材料的制备方法,具体涉及一种利用微波水热工艺制备花球状锂离子电池正极材料 $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ 的方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池具有电压高、能量密度大、循环寿命长、安全性好和绿色环保等优点,具有广泛的应用前景,被认为是市场上最具有发展潜力的储能材料。

[0003] $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ 是一种新型嵌锂材料,它具有层状结构,属于单斜晶系, $\text{P}2_1/\text{m}$ 空间群。在 $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ 结构中, V_3O_8^- 层沿着 c 轴紧密连接起来, NH_4^+ 则处于其层间,稳定其结构。具有较大半径的 NH_4^+ 不仅可以有效增大材料的层间距,为锂离子的快速传输提供条件,增大材料的容量,还可以形成分子内氢键,稳定材料的结构,进而可以提高材料的循环稳定性。结构疏松的花球状材料,具有较大的比表面积,可有效增加电极材料与电解液的接触面积,促进锂离子的脱嵌,进而可以显著改善材料的电化学性能。此外, $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ 材料还可用作氨敏传感器、超级电容器和光催化材料,具有非常广泛的用途和研究前景。

[0004] 目前制备 $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ 材料的方法主要有沉淀法和水热法。L. Q. Mai 等以 NH_4VO_3 和盐酸为原料,在 140°C 水热反应 36h,制得了宽为 80–180nm、厚度约为 50–100nm、长达数十微米的 $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ 单晶纳米带 [L. Q. Mai, C. S. Lao, B. Hu, et al. Synthesis and Electrical Transport of Single-Crystal $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ Nanobelts[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters B, 2006, 110:18138–18141.]。Heai-KuPark 等以 V_2O_5 和 urea 为原料,采用沉淀法制备了直径约为 60nm 的 $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ 纳米棒。在 10mA/g 的电流密度和 1.8–4.0V 的电压范围内,其初始放电容量可达到 210mAh/g [Heai-KuPark, Guntae Kin. Ammonium hexavanadate nanorods prepared by homogeneous precipitation using urea as cathodes for lithium batteries[J]. Solid State Ionics, 2010, 181:311–314.]。Haiyan Wang 等以 NH_4VO_3 为原料,以十二烷基苯磺酸钠(SBDS)作为表面活性剂,在 180°C 水热反应 48h,制得了直径为 30nm 的 $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ 纳米棒,在 30mA/g 的电流密度下,1.5–4.0V 的电压范围内,其最高放电比容量为 327.1mAh/g [Haiyan Wang, Yu Renb, Wenjie Wang, et al. $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ nanorod as a high performance cathode material for rechargeable Li-ion batteries[J]. Journal of Power Source, 2012, 199:315–321.]。

[0005] 上述沉淀法合成钒酸铵需要先制得凝胶,然后与尿素的混合液在 80°C 回流一周,存在反应过程不易控制、反应周期长、有副反应发生等缺点,水热法合成 $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ 需要较长的反应时间,有时还需要表面活性剂,所以寻找一种简单、易控、快速合成 $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ 的方法,对高性能锂离子电池正极材料的研究和开发具有重大的意义。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种工艺操作简单、反应周期短、所得粉体化学组成均一、晶体形貌规则均一的花球状锂离子电池正极材料 $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ 的制备方法。

[0007] 为了达到上述目的,本发明采用的技术方案是:

[0008] 1) 将分析纯的偏钒酸铵溶解于去离子水中,搅拌使偏钒酸铵溶解均匀,得到 NH_4^+ 的浓度为 $0.10 \sim 0.30 \text{ mol/L}$ 的 NH_4VO_3 溶液,记为 A 溶液;

[0009] 2) 将 A 溶液的 pH 值调节为 $0.5 \sim 2.0$ 后在 $200 \sim 400 \text{ W}$ 的超声功率下进行声化学反应,得 B 溶液;

[0010] 3) 将 B 溶液转入反应釜中,然后将反应釜置于微波水热反应仪中,以 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率由室温升温到 $150 \sim 180^\circ\text{C}$ 并保温,然后自然冷却至室温;

[0011] 4) 将反应釜内的悬浮液离心分离得到粉体产物,再将粉体产物分别用去离子水和无水乙醇浸泡并洗涤,然后干燥,得到花球状锂离子电池正极材料。

[0012] 所述去离子水的温度为 $60 \sim 70^\circ\text{C}$ 。

[0013] 所述 pH 值是采用 $3 \sim 6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀盐酸进行调节的。

[0014] 所述进行声化学反应的时间为 $1 \text{ h} \sim 2 \text{ h}$ 。

[0015] 所述反应釜的内衬的材质为聚四氟乙烯。

[0016] 所述反应釜的填充比为 40% 。

[0017] 所述保温时间为 $40 \sim 100 \text{ min}$ 。

[0018] 所述用去离子水和无水乙醇浸泡并洗涤的具体过程为:将粉体产物先用去离子水浸泡 10 min ,洗涤 5 次,然后再用无水乙醇浸泡 10 min ,洗涤 5 次。

[0019] 所述干燥是在电热真空干燥箱内进行的。

[0020] 所述干燥的温度为 $50 \sim 60^\circ\text{C}$,时间为 $6 \sim 8 \text{ h}$ 。

[0021] 相对于现有技术,本发明具有的有益效果:本发明采用微波水热法制备花球状的 $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ 微晶,即为锂离子电池正极材料,微波加热可提高物质对能量的吸收和利用率,加热均匀且效率较高,可大大缩短制备周期。本发明制备方法简单,制备周期短,且无需后续处理,对环境友好。本发明方法制得的 $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ 微晶化学组成均一,纯度较高,形貌均一,所得花球的直径约为 $3 \mu\text{m}$,且是由宽度为 50 nm 的纳米带编织而成,此种形貌可有效增大材料的比表面积,从而可提高材料的电化学性能。

附图说明

[0022] 图 1 为本发明实施例 1 制备的锂离子电池正极材料 $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ 微晶的 X-射线衍射(XRD)图谱。

[0023] 图 2 为本发明实施例 1 制备的锂离子电池正极材料 $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ 微晶的扫描电镜(SEM)照片(放大 2 万倍)。

[0024] 图 3 为本发明实施例 1 制备的锂离子电池正极材料 $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ 微晶的扫描电镜(SEM)照片(放大 5 万倍)。

具体实施方式

[0025] 下面结合附图及实施实例对本发明作进一步详细说明:

[0026] 实施例 1

[0027] 1) 将分析纯的偏钒酸铵(NH_4VO_3)溶解于 60°C 的去离子水中,磁力搅拌 1 h 使偏钒酸铵溶解均匀,得到 NH_4^+ 的浓度为 0.10 mol/L 的 NH_4VO_3 溶液,记为 A 溶液;

[0028] 2) 采用 $3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀盐酸调节 A 溶液的 pH 值为 2.0, 然后将其在 200W 的超声功率下进行声化学反应 1h, 得 B 溶液;

[0029] 3) 将 B 溶液转入内衬材质为聚四氟乙烯的反应釜中, 控制反应釜的填充比为 40%, 之后将装有 B 溶液的反应釜密封, 置于微波水热反应仪中, 选择温控模式, 以 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率由室温升温到 180°C , 并保温 40min, 然后自然冷却至室温;

[0030] 4) 取出反应釜, 将反应釜内的悬浮液离心分离得到粉体产物, 将粉体产物先用去离子水浸泡 10min, 洗涤 5 次, 再用无水乙醇浸泡 10min, 洗涤 5 次, 然后置于电热真空干燥箱内于 60°C 下干燥 6h, 获得花球状的 $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ 微晶, 即得到花球状锂离子电池正极材料。

[0031] 从图 1 中可看出, 本实施例所制备的 $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ 结晶性好, 纯度较高。由图 2 和 3 可知, 本实施例制备的 $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ 为花球状, 花球的直径约为 $3\mu\text{m}$, 且是由宽度为 50nm 的纳米带编织而成。

[0032] 实施例 2

[0033] 1) 将分析纯的偏钒酸铵 (NH_4VO_3) 溶解于 70°C 的去离子水中, 磁力搅拌 1h 使偏钒酸铵溶解均匀, 得到 NH_4^+ 的浓度为 $0.15\text{mol}/\text{L}$ 的 NH_4VO_3 溶液, 记为 A 溶液;

[0034] 2) 采用 $4\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀盐酸调节 A 溶液的 pH 值为 1.5, 然后将其在 200W 的超声功率下进行声化学反应 1h, 得 B 溶液;

[0035] 3) 将 B 溶液转入内衬材质为聚四氟乙烯的反应釜中, 控制反应釜的填充比为 40%, 之后将装有 B 溶液的反应釜密封, 置于微波水热反应仪中, 选择温控模式, 以 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率由室温升温到 150°C , 并保温 100min, 然后自然冷却至室温;

[0036] 4) 取出反应釜, 将反应釜的悬浮液离心分离得到粉体产物, 再将粉体产物先用去离子水浸泡 10min, 洗涤 5 次, 再用无水乙醇浸泡 10min, 洗涤 5 次, 然后置于电热真空干燥箱内于 50°C 下干燥 8h, 获得花球状的 $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ 微晶, 即得到花球状锂离子电池正极材料。

[0037] 实施例 3

[0038] 1) 将分析纯的偏钒酸铵 (NH_4VO_3) 溶解于 65°C 的去离子水中, 磁力搅拌 1h 使偏钒酸铵溶解均匀, 得到 NH_4^+ 的浓度为 $0.20\text{mol}/\text{L}$ 的 NH_4VO_3 溶液, 记为 A 溶液;

[0039] 2) 采用 $5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀盐酸调节 A 溶液的 pH 值为 1.0, 然后将其在 300W 的超声功率下进行声化学反应 1.5h, 得 B 溶液;

[0040] 3) 将 B 溶液转入内衬材质为聚四氟乙烯的反应釜中, 控制反应釜的填充比为 40%, 之后将装有 B 溶液的反应釜密封, 置于微波水热反应仪中, 选择温控模式, 以 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率由室温升温到 170°C , 并保温 60min, 然后自然冷却至室温;

[0041] 4) 取出反应釜, 将反应釜的悬浮液离心分离得到粉体产物, 再将粉体产物先用去离子水浸泡 10min, 洗涤 5 次, 再用无水乙醇浸泡 10min, 洗涤 5 次, 然后置于电热真空干燥箱内于 50°C 下干燥 7h, 获得花球状的 $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ 微晶, 即得到花球状锂离子电池正极材料。

[0042] 实施例 4

[0043] 1) 将分析纯的偏钒酸铵 (NH_4VO_3) 溶解于 62°C 的去离子水中, 磁力搅拌 1h 使偏钒酸铵溶解均匀, 得到 NH_4^+ 的浓度为 $0.25\text{mol}/\text{L}$ 的 NH_4VO_3 溶液, 记为 A 溶液;

[0044] 2) 采用 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀盐酸调节 A 溶液的 pH 值为 0.5, 然后将其在 400W 的超声功率下进行声化学反应 2h, 得 B 溶液;

[0045] 3) 将 B 溶液转入内衬材质为聚四氟乙烯的反应釜中, 控制反应釜的填充比为 40%,

之后将装有B溶液的反应釜密封,置于微波水热反应仪中,选择温控模式,以15℃/min的升温速率由室温升温到160℃,并保温80min,然后自然冷却至室温;

[0046] 4) 取出反应釜,将反应釜的悬浮液离心分离得到粉体产物,再将粉体产物先用去离子水浸泡10min,洗涤5次,再用无水乙醇浸泡10min,洗涤5次,然后置于电热真空干燥箱内于60℃下干燥6h,获得花球状的 $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ 微晶,即得到花球状锂离子电池正极材料。

[0047] 实施例5

[0048] 1) 将分析纯的偏钒酸铵(NH_4VO_3)溶解于67℃的去离子水中,磁力搅拌1h使偏钒酸铵溶解均匀,得到 NH_4^+ 的浓度为0.30mol/L的 NH_4VO_3 溶液,记为A溶液;

[0049] 2) 采用4mol·L⁻¹的稀盐酸调节A溶液的pH值为1.5,然后将其在400W的超声功率下进行声化学反应2h,得B溶液;

[0050] 3) 将B溶液转入内衬材质为聚四氟乙烯的反应釜中,控制反应釜的填充比为40%,之后将装有B溶液的反应釜密封,置于微波水热反应仪中,选择温控模式,以15℃/min的升温速率由室温升温到150℃,并保温80min,然后自然冷却至室温;

[0051] 4) 取出反应釜,将反应釜的悬浮液离心分离得到粉体产物,再将粉体产物先用去离子水浸泡10min,洗涤5次,再用无水乙醇浸泡10min,洗涤5次,然后置于电热真空干燥箱内于60℃下干燥6h,获得花球状的 $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ 微晶,即得到花球状锂离子电池正极材料。

[0052] 实施例6

[0053] 1) 将分析纯的偏钒酸铵(NH_4VO_3)溶解于60℃的去离子水中,磁力搅拌1h使偏钒酸铵溶解均匀,得到 NH_4^+ 的浓度为0.20mol/L的 NH_4VO_3 溶液,记为A溶液;

[0054] 2) 采用3.5mol·L⁻¹的稀盐酸调节A溶液的pH值为2.0,然后将其在350W的超声功率下进行声化学反应1.5h,得B溶液;

[0055] 3) 将B溶液转入内衬材质为聚四氟乙烯的反应釜中,控制反应釜的填充比为40%,之后将装有B溶液的反应釜密封,置于微波水热反应仪中,选择温控模式,以15℃/min的升温速率由室温升温到175℃,并保温50min,然后自然冷却至室温;

[0056] 4) 取出反应釜,将反应釜内的悬浮液离心分离得到粉体产物,将粉体产物先用去离子水浸泡10min,洗涤5次,再用无水乙醇浸泡10min,洗涤5次,然后置于电热真空干燥箱内于55℃下干燥7.5h,获得花球状的 $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ 微晶,即得到花球状锂离子电池正极材料。

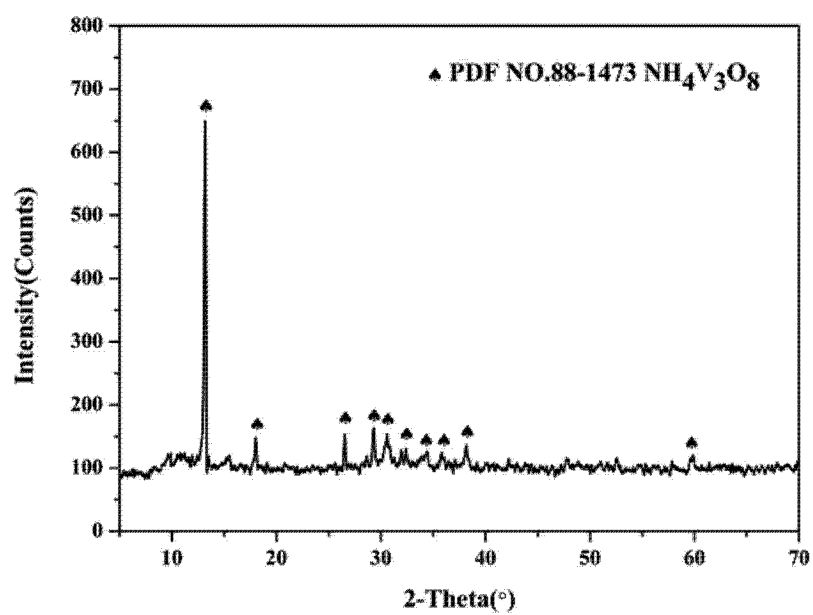


图 1

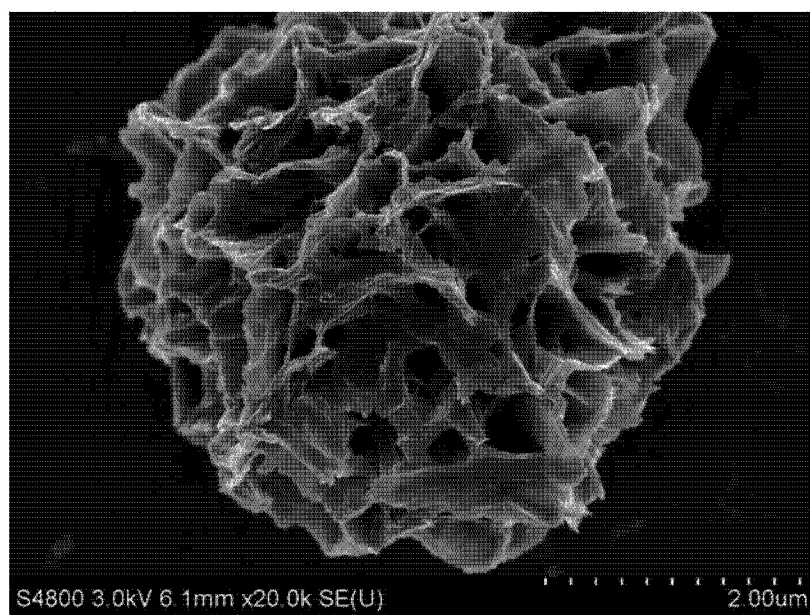


图 2

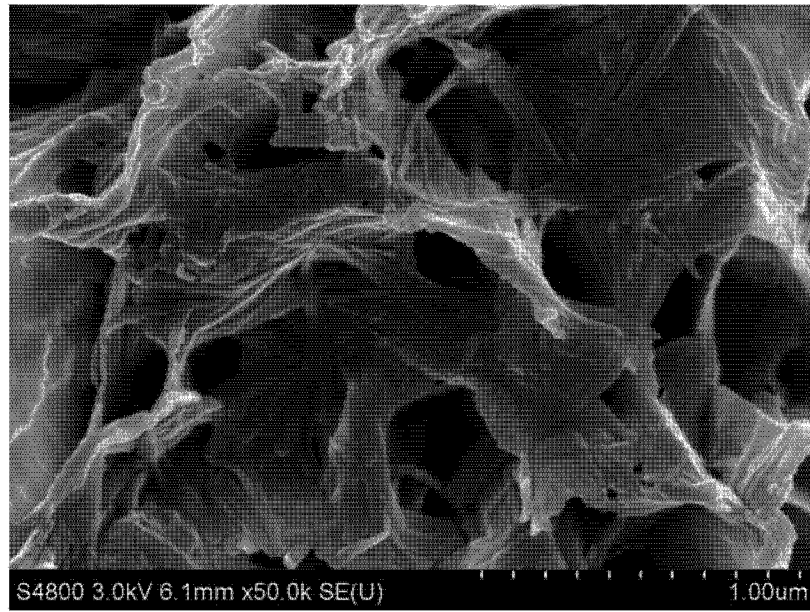


图 3