



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103682277 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 20

(21) 申请号 201310723921. 6

(22) 申请日 2013. 12. 25

(73) 专利权人 南京师范大学

地址 210046 江苏省南京市亚东新城区文苑路 1 号

(72) 发明人 蔡称心 倪叶猛 吴萍 印亚静
张卉

(74) 专利代理机构 南京知识律师事务所 32207
代理人 韩朝晖

(51) Int. Cl.

H01M 4/36(2006. 01)

H01M 4/52(2010. 01)

审查员 刘娟娟

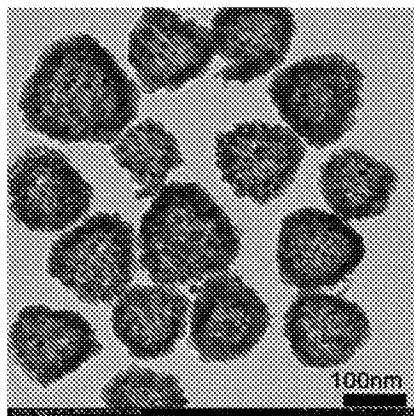
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

氮掺杂碳层包裹的空心多孔氧化镍复合材料及其制备方法

(57) 摘要

一种氮掺杂碳层包裹的空心多孔氧化镍复合材料,以离子液体为包覆剂,其碳化形成的氮掺杂碳层包裹在粒径约 200 ~ 300nm 的空心多孔结构的纳米氧化镍表面。所述的复合材料的制备方法是,将含有尿素、六水合氯化镍、醋酸钠分散在乙二醇中进行溶剂热反应,得到球形碳酸氢镍前驱体;将该前驱体分散在 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体中进行溶剂热法处理,产物在氩气气氛下热处理,得到所述的复合材料。本发明的氮掺杂碳层包裹的空心多孔氧化镍复合材料具有独特的纳米空心多孔结构,粒径小,分散性好,且表现出优异的导电性和放电稳定性,适合用于锂离子二次电极负极材料;采用的溶剂热制备方法简单、经济,适合工业化大规模生产。



1. 一种氮掺杂碳层包裹的空心多孔氧化镍复合材料的制备方法,其特征在于:将尿素、六水合氯化镍、醋酸钠在乙二醇中分散形成混合液,将混合液于 160 ~ 200 ° C 下进行溶剂热反应,所得产物经洗涤、干燥即可得到粒径为 200 ~ 300 nm 的前驱体碳酸氢镍球形纳米粒子;将所述的前驱体加入 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体中,于 160 ~ 200 ° C 下进行溶剂热法处理,再将产物洗涤、干燥后,在氩气气氛下进行热处理,得到所述的氮掺杂碳层包裹的空心多孔氧化镍复合材料。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:所述的六水合氯化镍和醋酸钠的摩尔比为 1:3 ~ 5。

3. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:所述的六水合氯化镍和尿素的摩尔比为 1:3.5 ~ 5.5。

4. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:所述的六水合氯化镍和乙二醇的摩尔比为 1:95 ~ 100。

5. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:所述的溶剂热反应的条件为 160 ~ 200 ° C, 18 ~ 24 h。

6. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:所述的溶剂热法处理的条件为 160 ~ 200 ° C, 3 ~ 5 h。

7. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:前驱体碳酸氢镍和 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体摩尔比是 1:50 ~ 150。

8. 根据权利要求 1 至 7 所述的任一制备方法,其特征在于,所述的方法包括如下步骤:

1) 在乙二醇中,加入尿素、六水合氯化镍和醋酸钠,于 20 ~ 25 ° C 下磁力搅拌 3 ~ 5 h,形成均匀的混合液;将混合液置于内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,于 160 ~ 200 ° C 下溶剂热反应 18 ~ 24 h;反应产物冷却至室温,离心洗涤,于 60 ~ 100 ° C 下干燥 12 ~ 24 h,得到前驱体碳酸氢镍纳米粒子,粒径 200 ~ 300 nm;

2) 在 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体中加入步骤 1) 中所得产物,超声分散均匀;将分散液置于内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,于 160 ~ 200 ° C 下溶剂热法处理 3 ~ 5 h;反应产物冷却至室温,离心分离,于 80 ~ 120 ° C 下真空干燥 12 ~ 24 h;

3) 将步骤 2) 中得到的干燥的产物置于管式炉中,在氩气气氛下以 2 ° C /min 程序升温至 300 ~ 500 ° C 进行热处理,冷却至室温,即得到所述的氮掺杂碳层包裹的空心多孔氧化镍复合材料。

9. 一种根据权利要求 1-8 任一所述的制备方法制得的氮掺杂碳层包裹的空心多孔氧化镍复合材料。

氮掺杂碳层包裹的空心多孔氧化镍复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种氮掺杂碳层包裹的空心多孔氧化镍复合材料及其制备方法,该复合材料可作为锂离子二次电池负极活性材料,属于材料化学和能源电池技术领域。

背景技术

[0002] 锂离子电池因其具有能量密度高、输出电压高、循环性能好、使用寿命长、绿色环保的优良性质,近年来已广泛应用于便捷式电子产品、军事工业、航空航天等领域,在未来电动汽车(EV)和混合动力汽车(HEV)的动力装置应用领域中也具有广阔的前景,因此提高锂离子电池性能是目前研究的热点。其中,电极材料的选择是影响锂离子电池性能的关键因素。

[0003] 作为重要的无机材料之一,氧化镍具有自然储藏丰富、价格低廉、热稳定性好等优点,目前已经在催化、气体传感器、磁性材料等诸多领域中得到了广泛的应用。氧化镍作为锂离子电池负极材料具有理论比容量高(718 mAh/g)、环境友好等优点。氧化镍成为目前应用较为广泛的新一代锂离子电池负极材料之一。

[0004] 但由于氧化镍自身的结构特点和传统方法制备的材料颗粒尺寸偏大等原因,导致材料内部的电子传导性能差,锂离子在氧化镍颗粒中的扩散速率很低,极大地限制了氧化镍的电化学性能和电池的循环性能。随着对电池性能要求的不断提高,尤其是动力锂离子电池对能量密度和功率密度的双重高要求,开发新型的锂离子电池电极材料,特别是负极材料日益迫切。

[0005] 目前,氧化镍是重要的锂离子电池负极材料之一。最新的研究发现,氧化镍作为负极材料使用时,其颗粒的尺寸和形貌对电化学性能有重要影响。因此,如何制备具有特殊形态的氧化镍,是锂离子电池负极材料领域值得探索的一个课题。

[0006] 近年来,三维多孔空心材料的制备一直是材料和化学领域研究的热点之一。粒径在纳米级乃至微米级的多孔空心球具有特殊的空心结构,与块体材料相比具有比表面积大、密度低、稳定性高、单分散性、表面渗透性好和吸附性高等优点。而且,三维多孔的纳米级空心球能有效地缩短离子和电子在其内部的迁移距离,并使得电极材料和导电剂能够更为均匀高效的混合,从而提高材料内部的锂离子及电子的扩散和传输速率,并改善充放电过程中的动力学特征。

发明内容

[0007] 本发明的目的是提供一种氮掺杂碳层包裹的空心多孔氧化镍复合材料及其制备方法,所述的氮掺杂碳层包裹的空心多孔氧化镍复合材料具有独特的纳米空心多孔结构,粒径小,分散性好,更表现出优异的导电性和放电稳定性,特别适合用于锂离子二次电极负极材料。

[0008] 制备所述的氮掺杂碳层包裹的空心多孔氧化镍复合材料,以离子液体为包覆剂,形成氮掺杂碳层包裹的空心多孔氧化镍复合材料。其制备方法采用如下技术方案:

[0009] 将尿素、六水合氯化镍、醋酸钠分散在乙二醇中形成混合液,将混合液于 160 ~ 200 ° C 下进行溶剂热反应,将所得产物经洗涤、干燥处理即得到粒径为 200 ~ 300 nm 的前驱体碳酸氢镍球形纳米粒子;将该前驱体加入到 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体中,再于 160 ~ 200 ° C 下进行溶剂热法处理,将产物洗涤、干燥后,在氩气气氛下进行热处理,得到所述的氮掺杂碳层包裹的空心多孔氧化镍复合材料。

[0010] 所述的混合液中六水合氯化镍和醋酸钠的摩尔比为 1:3 ~ 5;六水合氯化镍与尿素的摩尔比为 1:3.5 ~ 5.5。

[0011] 所述的混合液中六水合氯化镍和乙二醇的摩尔比为 1:95 ~ 100。

[0012] 所述的方法中,溶剂热反应的优选条件为 160 ~ 200 ° C,18 ~ 24 h。

[0013] 所述的方法中前驱体碳酸氢镍和 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体摩尔比是 1:50 ~ 150。

[0014] 所述的方法中,溶剂热法处理的优选条件为 160 ~ 200 ° C,3 ~ 5 h。

[0015] 所述的氮掺杂碳层包裹的空心多孔氧化镍复合材料的制备方法,具体包括如下步骤:

[0016] 1) 在乙二醇中,加入尿素、六水合氯化镍和醋酸钠,于 20 ~ 25 ° C 下磁力搅拌 3 ~ 5 h,形成均匀的混合液,再将混合液置于内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,于 160 ~ 200 ° C 下溶剂热反应 18 ~ 24 h,将所得反应产物冷却至室温,离心洗涤,于 60 ~ 100 ° C 下干燥 12 ~ 24 h,得到前驱体碳酸氢镍纳米粒子,粒径 200 ~ 300 nm。

[0017] 2) 在 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体中加入步骤 1) 中所得产物,超声分散均匀,将分散液置于内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,于 160 ~ 200 ° C 下溶剂热法处理 3 ~ 5 h,反应产物冷却至室温,离心分离,于 80 ~ 120 ° C 下真空干燥 12 ~ 24 h。

[0018] 3) 将步骤 2) 中得到的干燥产物置于管式炉中,在氩气气氛下以 2 ° C /min 程序升温至 300 ~ 500 ° C 进行热处理,冷却至室温,即得到所述的氮掺杂碳层包裹的空心多孔氧化镍复合材料。

[0019] 按照以上合成方法制得的氮掺杂碳层包裹的空心多孔氧化镍复合材料,从 SEM 和 TEM 电镜图(图 1、2)中可以看出,所述的氮掺杂碳层包裹的空心多孔氧化镍复合材料其具有空心多孔的结构。XRD 光谱(图 4)显示出氧化镍的(111)、(200)和(220)三个特征晶面,表明所制得的复合材料中主要产物为氧化镍。HRTEM 照片(图 3)则显示出空心多孔氧化镍复合材料表面具有一层均匀的包裹层,XPS 光谱图(图 5)则证明该包裹层中为碳元素及氮元素。

[0020] 本发明采用合适的碳层材料对空心多孔氧化镍材料进行表面修饰,有利于进一步提高氧化镍的利用率和导电性。而相比纯碳层而言,氮掺杂的碳层具有更为稳定的物理化学性质和更为优异的导电性能。所以利用氮掺杂的碳层对作为电池负极材料的氧化镍表面进行修饰,更有利于增加材料的利用效率和提高其导电率。

[0021] 本发明具有以下有益效果:本发明的氮掺杂碳层包裹的氧化镍复合材料具有独特的纳米空心多孔结构,粒径均一、分散良好,并且其表面包覆的氮掺杂碳层分布均匀。壳层多孔的空心特殊结构有利于减小离子和电子在空心球内的迁移及扩散速率,有效地提高所述复合材料的导电性,增加所述复合材料的利用效率。由于所述材料中氧化镍为空心多孔结构,还具有密度小、质量轻的特点。恒电流充放电测试系统上进行电池性能测试结果表明

(图 6),以氮掺杂碳层包覆的空心多孔氧化镍复合材料作为电池负极材料构成的锂离子电池具有放电比容量大、放电性能好、循环稳定性高等特点,在电动汽车的动力电源领域具有巨大的应用前景。本发明的氮掺杂碳层包裹的空心多孔氧化镍复合材料,其制备方法简单有效、节能环保,易于推广并大规模生产,在高性能的锂离子电池开发应用领域具有重要意义。

[0022] 下面结合具体实施例对本发明进行详细描述。本发明的保护范围并不以具体实施方式为限,而是由权利要求加以限定。

附图说明

[0023] 图 1 为本发明的氮掺杂碳层包裹的空心多孔氧化镍复合材料的扫描电镜图。

[0024] 图 2 为本发明的氮掺杂碳层包裹的空心多孔氧化镍复合材料的透射电镜图。

[0025] 图 3 为本发明的氮掺杂碳层包裹的空心多孔氧化镍复合材料的高分辨透射透射电镜图。

[0026] 图 4 为本发明的氮掺杂碳层包裹的空心多孔氧化镍复合材料中 NiO 的 XRD 光谱图。

[0027] 图 5 为本发明的氮掺杂碳层包裹的空心多孔氧化镍复合材料中氮掺杂碳层的 XPS 图谱。

[0028] 图 6 以实施例 1 中氮掺杂碳层包裹的空心多孔氧化镍复合材料作为负极活性材料的锂离子电池在 0.1 C 下的循环性能图。

具体实施方式

[0029] 实施例 1

[0030] 在 20 mL 乙二醇中,分别加入 0.895 g 的六水合氯化镍、1.23 g 的醋酸钠、1.2 g 尿素,将该混合物于 20 ~ 25 ° C 下搅拌 3 ~ 5 h。混合均匀后将其转移入内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,于 160 ~ 200 ° C 下加热 18 ~ 24 h,冷却到室温,将产物经乙醇和去离子水离心洗涤 6 ~ 8 次后,置于干燥箱中 60 ~ 100 ° C 下真空干燥 12 ~ 24 h,得到前驱体碳酸氢镍纳米粒子,粒径约 200 ~ 300 nm。在 5 mL 的 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体中加入该前驱体 30 mg,超声分散 5 ~ 15 min。将分散好的溶液再置于内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,于 160 ~ 200 ° C 下溶剂热法处理 3 ~ 5 h,冷却至室温,离心分离,再经 80 ~ 120 ° C 下真空干燥 12 ~ 24 h。将得到的干燥产物置于管式炉中,后于氩气气氛下进行热处理(以 2 ° C /min 程序升温至 300 ~ 500 ° C),后冷却至室温,即得到氮掺杂碳层包裹的空心多孔氧化镍复合材料。

[0031] 实施例 2

[0032] 在 20 mL 乙二醇中,分别加入 1.0 g 的六水合氯化镍、1.23 g 的醋酸钠、0.8 g 尿素,将该混合物于 20 ~ 25 ° C 下搅拌 3 ~ 5 h。混合均匀后将其转移入内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,于 160 ~ 200 ° C 下加热 18 ~ 24 h,冷却到室温。将产物经乙醇和去离子水离心洗涤 6 ~ 8 次后,置于干燥箱中 60 ~ 100 ° C 下真空干燥 12 ~ 24 h,得到前驱体碳酸氢镍纳米粒子,粒径约 200 ~ 300 nm。在 10 mL 的 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体中加入该前驱体 80 mg,超声分散 5 ~ 15 min。将分散好的溶液再置于内衬聚

四氟乙烯的不锈钢反应釜中,于 160 ~ 200 ° C 下溶剂热法处理 3 ~ 5 h,冷却至室温,离心分离,再经 80 ~ 120 ° C 下真空干燥 12 ~ 24 h。将得到的干燥产物置于管式炉中,后再于氩气气氛下进行热处理(以 2 ° C /min 程序升温至 300 ~ 500 ° C),后冷却至室温,即得到氮掺杂碳层包覆的空心多孔氧化镍复合材料。

[0033] 对比例 1

[0034] 在 20 mL 乙二醇中,分别加入 2.0 g 的六水合氯化镍、1.23 g 的醋酸钠、1.2 g 尿素,于 20 ~ 25 ° C 下磁力搅拌 3 ~ 5 h。混合均匀后将其转移入内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,于 160 ~ 200 ° C 下加热 18 ~ 24 h,冷却到室温。将产物经乙醇和去离子水离心洗涤 6 ~ 8 次后,置于干燥箱中 60 ~ 100 ° C 下真空干燥 12 ~ 24 h,得到的前驱体碳酸氢镍为不规则的片状,粒径大小不均匀。在 5 mL 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体中加入该前驱体 30 mg,超声分散 5 ~ 15 min。将分散好的溶液置于内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,于 160 ~ 200 ° C 下溶剂热法处理 3 ~ 5 h,冷却至室温,离心分离出,再于 80 ~ 120 ° C 下真空干燥 12 ~ 24 h。干燥后的产物置于管式炉中,在氩气气氛下进行热处理(以 2 ° C /min 程序升温至 300 ~ 500 ° C),后冷却至室温,即得到氮掺杂碳层包裹的片状氧化镍材料。

[0035] 对比例 2

[0036] 在 20 mL 乙二醇中,分别加入 0.895 g 的六水合氯化镍、2 g 的醋酸钠、0.7 g 尿素,将该混合物于 20 ~ 25 ° C 下磁力搅拌 3 ~ 5 h。混合均匀后将其转移入内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,于 160 ~ 200 ° C 下加热 18 ~ 24 h,冷却到室温。将产物经乙醇和去离子水离心洗涤 6 ~ 8 次后,置于干燥箱中 60 ~ 100 ° C 下真空干燥 12 ~ 24 h,得到的前驱体碳酸氢镍为带有褶皱的片状,粒径约 500 nm。在 5 mL 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体中加入该前驱体 30 mg,超声分散 5 ~ 15 min。将分散好的溶液置于内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,于 160 ~ 200 ° C 下溶剂热处理 3 ~ 5 h,冷却至室温,离心分离后于 80 ~ 120 ° C 下真空干燥 12 ~ 24 h。干燥后的产物置于管式炉中,在氩气气氛下进行热处理(以 2 ° C /min 程序升温至 300 ~ 500 ° C),后冷却至室温,即得到氮掺杂碳层包裹的片状氧化镍材料。

[0037] 对比例 3

[0038] 除将乙二醇换成乙醇外,其他操作均和实施例 1 中相同,得到六角状片层结构的前驱体碳酸氢镍,粒径大小不均匀,离子液体包裹并经热处理后得到氮掺杂碳层包裹的六角片状氧化镍材料。

[0039] 对比例 4

[0040] 除将尿素换成十六烷基三甲基溴化铵外,其他操作均和实施例 1 中相同,得到花瓣状结构的前驱体碳酸氢镍,粒径为 500 nm,离子液体包裹并经热处理后,花瓣状结构破损,得到氮掺杂碳层包裹的结构不规则的氧化镍材料。

[0041] 对比例 5

[0042] 在 20 mL 乙二醇中,分别加入 0.895 g 的六水合氯化镍、1.23 g 的醋酸钠、1.2 g 尿素,于 20 ~ 25 ° C 下磁力搅拌 3 ~ 5 h。混合均匀后将其转移入内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,于 160 ~ 200 ° C 下加热 18 ~ 24 h,冷却到室温。将产物分别经乙醇和去离子水离心洗涤 6 ~ 8 次后,置于干燥箱中 60 ~ 100 ° C 下真空干燥 12 ~ 24 h,得到前

驱体碳酸氢镍纳米粒子,粒径约 200 ~ 300 nm。在 5 mL 的 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体中加入该前驱体 30 mg,超声分散 5 ~ 15 min。将分散好的溶液再置于内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,于 160 ~ 200 ° C 下溶剂热法处理 6 h,冷却至室温,离心分离后于 80 ~ 120 ° C 下真空干燥 12 ~ 24 h。干燥后的产物置于管式炉中,在氩气气氛下进行热处理(以 2 ° C /min 程序升温至 300 ~ 500 ° C),冷却至室温,即得到氮掺杂碳层包裹的碎末状氧化镍材料。

[0043] 对比例 6

[0044] 在 20 mL 乙二醇中,分别加入 0.895 g 的六水合氯化镍、1.23 g 的醋酸钠、1.2 g 尿素,于 20 ~ 25 ° C 下磁力搅拌 3 ~ 5 h。混合均匀后将其转移入内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中于 160 ~ 200 ° C 下加热 18 ~ 24 h,冷却到室温。将产物经乙醇和去离子水离心洗涤 6 ~ 8 次后,置于干燥箱中 60 ~ 100 ° C 下真空干燥 12 ~ 24 h,得到前驱体碳酸氢镍纳米粒子,其粒径约 200 ~ 300 nm。在 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体中加入该前驱体,超声分散 5 ~ 15 min。将分散好的溶液置于内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,于 160 ~ 200 ° C 下溶剂热法处理 2 h,冷却至室温,离心分离后,于 80 ~ 120 ° C 下真空干燥 12 ~ 24 h。干燥后的产物置于管式炉中,在氩气气氛下进行热处理(以 2 ° C /min 程序升温至 300 ~ 500 ° C),冷却至室温,即得到氮掺杂碳层包裹的球形氧化镍材料。

[0045] 实施例 3

[0046] 将实施例 1 制得的氮掺杂碳层包裹的空心多孔氧化镍复合材料按以下方法制备锂离子电池,并在恒电流充放电测试系统上进行电池的性能测试。

[0047] 将质量比为 70% :15% :15% 的氮掺杂碳层包裹的空心多孔氧化镍复合材料、乙炔黑、PVDF 混合并置于研钵中研磨 20 min,以 1-甲基-2-吡咯烷酮为溶剂,搅拌制成均匀浆料,涂布在泡沫铜上,制备得到负极片。在充满氩气的手套箱中,以金属锂片为正极,采用含 1 mol/L LiPF_6 /EC+DMC(1:1) 有机溶液为电解液,装配成 CR2025 型扣式电池。电池的恒电流充放电测试在武汉金诺电子的 LAND-CT2001A 电池测试系统(量程 3.0V/0.15mA)上进行。设置充电电流密度为 0.1C,得到的锂离子电池的放电比容量约为 700 mAh/g (图 6),且循环性能良好。

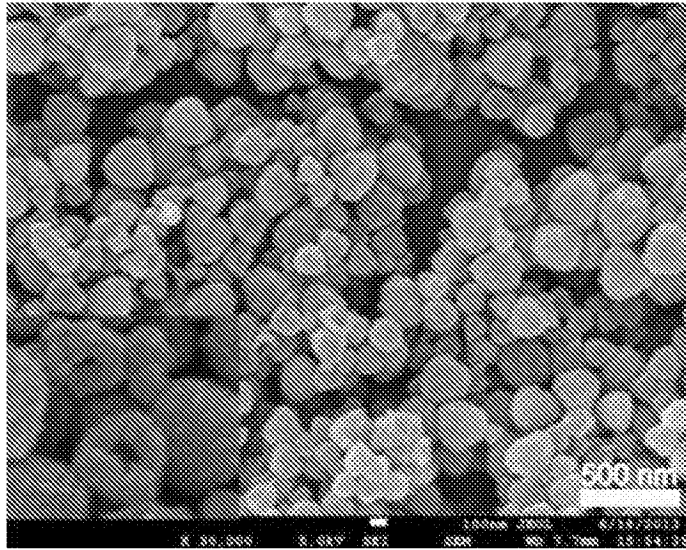


图 1

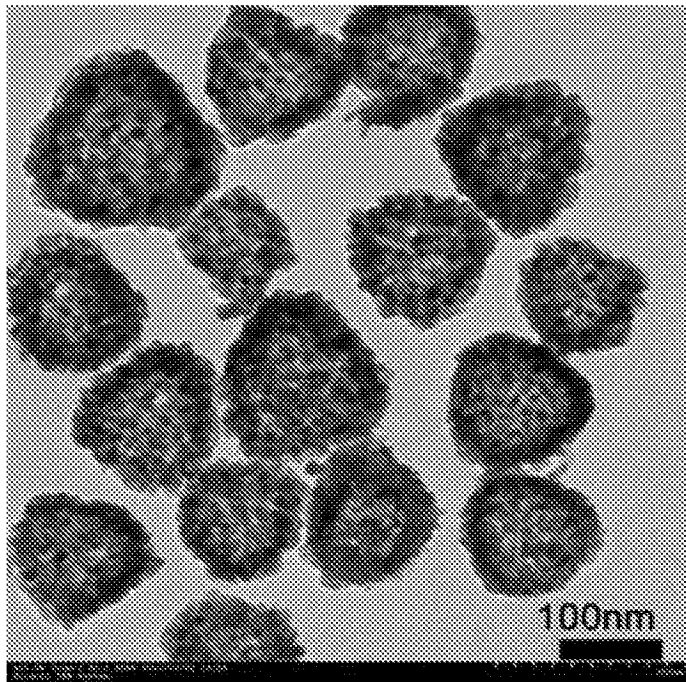


图 2

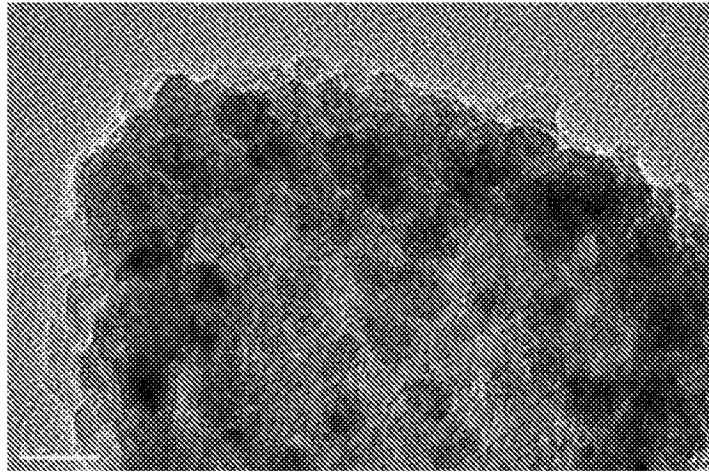


图 3

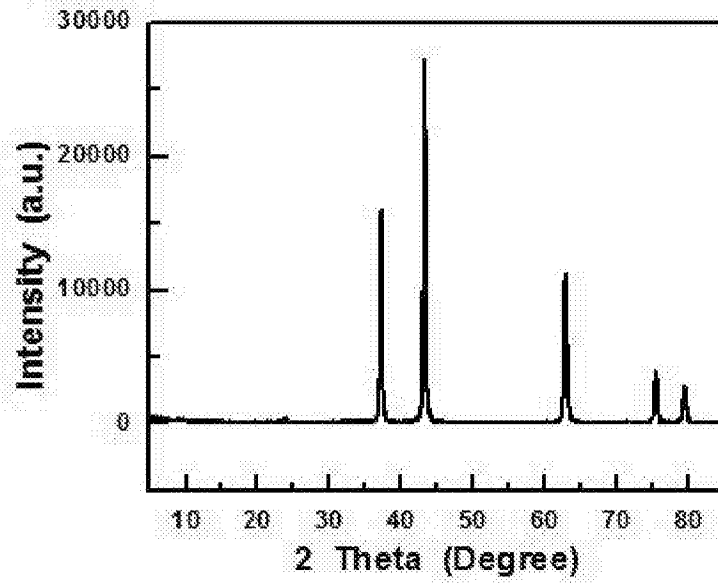


图 4

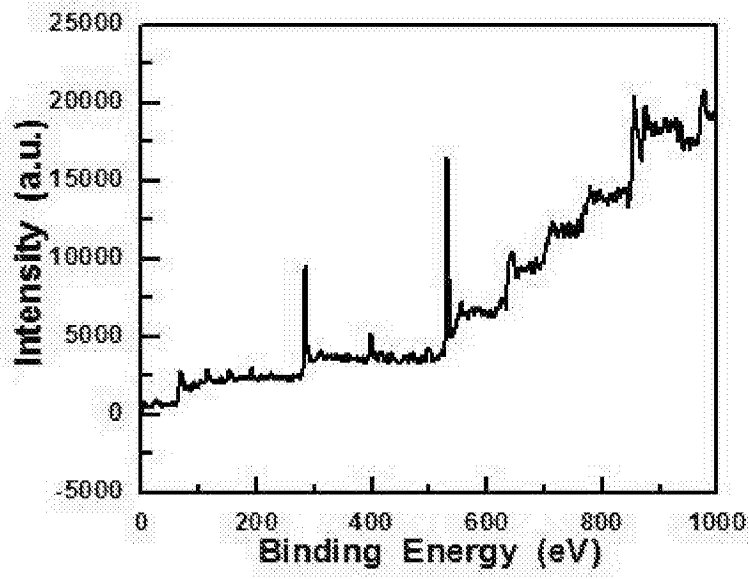


图 5

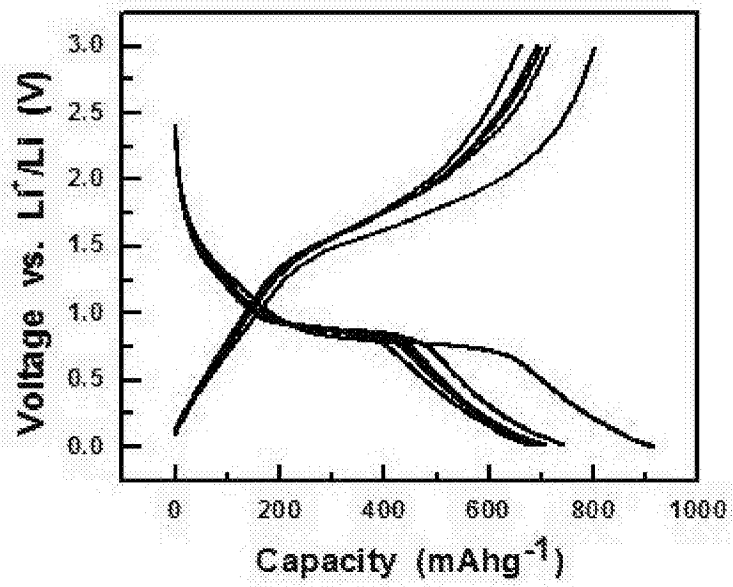


图 6