



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106935826 B

(45)授权公告日 2020.06.12

(21)申请号 201710179887.9

(22)申请日 2017.03.23

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106935826 A

(43)申请公布日 2017.07.07

(73)专利权人 江西理工大学

地址 341000 江西省赣州市章贡区客家大道156号

(72)发明人 李勇 曲宝彬 李焕 朱靖

赵亚茹 胡咏梅 许方 袁华丽

(74)专利代理机构 西安知诚思迈知识产权代理
事务所(普通合伙) 61237

代理人 麦春明

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/485(2010.01)

H01M 4/587(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

B82Y 30/00(2011.01)

(56)对比文件

CN 102584334 A, 2012.07.18, 说明书第
[0005]-[0043]段.

CN 103474257 A, 2013.12.25, 全文.

CN 105944721 A, 2016.09.21, 全文.

CN 102765715 A, 2012.11.07, 全文.

Nan Li等. "Graphene-CuO
Nanocomposite".《Journal of Nanoscience
and Nanotechnology》.2010, 第10卷

审查员 王雪坤

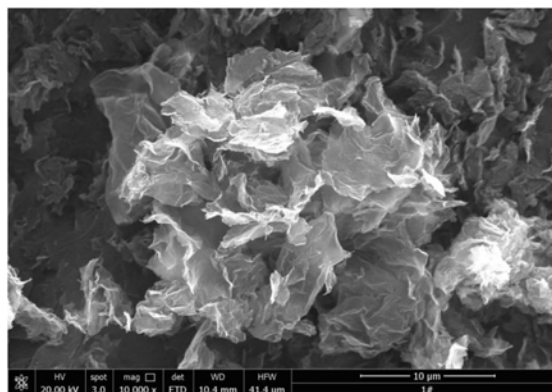
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

锂离子电池用纳米氧化铜石墨烯复合材料的
制备方法

(57)摘要

本发明公开了锂离子电池用纳米氧化铜石墨烯复合材料的制备方法,配制以乙醇为溶剂的稀土溶液,将石墨烯加入到稀土溶液中进行改性处理,用去离子水配制醋酸铜溶液并与浓氨水反应生成铜氨溶液。将改性石墨烯溶液与铜氨溶液按1:2~1:5的比例混合,磁力搅拌并进行超声处理。随后转入反应釜中,在120~200℃恒温8~12h,自然冷却后用去离子水洗涤,再将洗涤后的固体放入真空干燥箱,最终得到产品。微量稀土元素的加入既改善了石墨烯的表面结构,降低了石墨烯的团聚性,又显著提高了纳米氧化铜/石墨烯电极材料的电容性能。有效解决了氧化铜/石墨烯电极导电性差、易破碎、充放电体积变化大和循环性能差的问题。



1. 锂离子电池用纳米氧化铜石墨烯复合材料的制备方法,其特征在于,具体按照以下步骤进行:

配制以乙醇为溶剂的稀土溶液,其中,稀土溶液各成分的质量分数为:稀土化合物3%,氯化铵1%,尿素1%,三乙醇胺0.2%;稀土化合物为镨或钕的氯化物;将稀土溶液进行水浴加热至80℃,保温7分钟,然后用硝酸将稀土溶液的pH调至6,得到稀土改性溶液;按照300mg/mL的比例将氧化石墨烯于20℃条件下浸入稀土改性溶液中,超声波分散4小时,超声波功率为1500W,频率为60KHz,得到改性氧化石墨烯分散液;将 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与去离子水混合,磁力搅拌20分钟,直至 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 完全溶解,所配制醋酸铜溶液质量浓度为12%;在磁力搅拌器不断搅拌下,向醋酸铜溶液慢慢滴加质量浓度为25%浓氨水,生成铜氨溶液,调节铜氨溶液的pH值为9;再将改性氧化石墨烯分散液与铜氨溶液按质量比1:3的比例混合,磁力搅拌2h随后进行超声处理45分钟,超声波功率为1500W,频率为50KHz;将得到的溶液转入反应釜中,在160℃恒温10h,然后自然冷却至20℃,取出样品,使用去离子水洗涤多次,直至洗涤后的废液的pH为中性;将洗涤后的固体放入真空干燥箱,在70℃干燥8h。

锂离子电池用纳米氧化铜石墨烯复合材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池技术领域,涉及一种锂离子电池用纳米氧化铜石墨烯复合材料的制备方法。

背景技术

[0002] 随着全球科技和经济的快速发展,人类社会对能源尤其是化石能源的需求越来越多,能源经济面临严重的考验。同时,这种化石能源所造成的环境污染以及全球气候变暖问题,已经引起国际社会的高度关注。提高能源利用效率、优化能源结构、合理开发和利用可再生能源将成为能源发展的必然选择。电化学储能系统在这一过程中发挥了至关重要的作用,例如电池和超级电容器。而锂离子电池由于具有体积小、重量轻、无记忆效应、无环境污染、循环寿命长、工作电压高、荷电保持能力强,工作温度范围宽等优点,成为目前世界各国新能源研究的热点。

[0003] 改善和提高锂离子电池性能的关键是选取充放电性能良好的正负极材料,传统的负极材料使用的是石墨,由于其存在理论容量低,很难满足高容量电池的需求。为了克服上述缺陷,目前锂离子电池负极材料的研究主要集中在非碳负极材料上,如氧化锡、氧化铁、四氧化三钴、氧化镍、四氧化三锰和氧化铜。其中,氧化铜理论容量 ($670\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 较高,接近商业石墨负极的两倍,而且安全性高、成本低以及环境友好,长期以来一直作为锂离子电池的负极材料,具有广阔的应用前景。但是氧化铜的主要缺点是电化学活性差以及在充放电过程中发生严重的体积变形,造成氧化铜活性物质逐渐破碎,使电池容量迅速衰减。

[0004] 石墨烯作为一种二维纳米材料,其具有分散性好,电子迁移率高,无毒,比表面积大等优点,石墨烯与其负载的金属氧化物形成的复合材料在一定条件下可表现出协同效应,当应用于锂离子电池或者钠离子电池的负极材料时,氧化铜/石墨烯复合材料能够利用其界面效应,增加锂(钠)离子的储存密度以及循环稳定性;并且,由于石墨烯具有较高的载流子迁移率,非常有利于电荷的迁移,提高了电池的充放电速率。但是高比表面积的石墨烯由于表面活性能高,分子间的作用力以及化学键作用强而容易发生叠层和团聚,使比表面积显著降低,不能充分发挥石墨烯材料的高比表面、高导电和高导热的性能优势,这在一定程度上限制了其在锂离子电池中的进一步应用。

发明内容

[0005] 为实现上述目的,本发明提供一种锂离子电池用纳米氧化铜石墨烯复合材料的制备方法,解决了氧化铜/石墨烯电极导电性差、易破碎、充放电体积变化大和循环性能差的问题,既改善了石墨烯的表面结构,降低了石墨烯的团聚性,又显著提高了纳米氧化铜/石墨烯电极材料的电容性能,其综合性能优良,制备工艺简单、成本低廉、绿色环保。

[0006] 本发明所采用的技术方案是,锂离子电池用纳米氧化铜石墨烯复合材料的制备方法,具体按照以下步骤进行:

[0007] 步骤1,配制以乙醇为溶剂的稀土溶液,其中,稀土溶液各成分的质量分数为:稀土

化合物0.05~5.0%，氯化铵0.1~2.0%，尿素0.01~2.0%，三乙醇胺0.1%~0.4%；

[0008] 将稀土溶液进行水浴加热，然后将稀土溶液的pH调至5~6，得到稀土改性溶液；

[0009] 按照200~500mg/mL的比例将氧化石墨烯于18-22℃条件下浸入稀土改性溶液中，超声波分散，得到改性氧化石墨烯分散液；

[0010] 步骤2，将 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与去离子水混合，磁力搅拌10~30分钟，直至 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 完全溶解，所配制醋酸铜溶液质量浓度为8~15%；

[0011] 步骤3，在磁力搅拌器不断搅拌下，向步骤2所得醋酸铜溶液慢慢滴加氨水，生成铜氨溶液，调节铜氨溶液的pH值为8~10；

[0012] 步骤4，再将步骤1制得的改性氧化石墨烯分散液与铜氨溶液按质量比1:2~1:5的比例混合，磁力搅拌1~3h随后进行超声处理；

[0013] 步骤5，将步骤4得到的溶液转入反应釜中，在120~200℃恒温8~12h，然后自然冷却至18-22℃，取出样品，使用去离子水洗涤多次，直至洗涤后的废液的pH为中性；

[0014] 步骤6，将洗涤后的固体放入真空干燥箱干燥，即得。

[0015] 进一步的，所述步骤1中，稀土溶液进行水浴加热至75~85℃，保温5~10分钟。

[0016] 进一步的，所述步骤1中，用硝酸将稀土溶液的pH调至5~6。

[0017] 进一步的，所述步骤1中，超声波分散3~6小时，超声波功率为900~2000W，频率为20~75KHz。

[0018] 进一步的，所述步骤1中，稀土化合物为镧、铈、镨或钕的氯化物。

[0019] 进一步的，所述步骤3中，氨水的质量浓度为20~30%。

[0020] 进一步的，所述步骤4中，超声处理0.5~1h，超声波功率为900~2000W，频率为20~75KHz。

[0021] 进一步的，所述步骤6中，干燥温度60-80℃，干燥时间6-10h。

[0022] 本发明的有益效果：

[0023] (1) 利用该方法制备的纳米氧化铜/石墨烯电极材料，多次实验证明充放电以后材料没有破碎，具有很好的体积弹性缓冲，从而增强电池负极的稳定性。

[0024] (2) 利用该方法制备的纳米氧化铜/石墨烯电极材料，解决了氧化石墨烯容易团聚的问题，能够提高锂离子电池的循环能力和可逆容量，在100mA/g电流密度下，循环100次后，可逆容量仍能保持在750mAhg⁻¹，且库伦效率大于95%，显示出良好的循环稳定性。

[0025] (3) 利用该方法制备的纳米氧化铜/石墨烯电极材料，制备工艺简单易行，绿色环保，且原材料丰富，价格低廉，具有很好的市场前景。

附图说明

[0026] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案，下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0027] 图1是改性前的氧化石墨烯SEM图。

[0028] 图2是稀土改性后的氧化石墨烯SEM图。

[0029] 图3是氧化铜/石墨烯复合材料的循环容量曲线图。

具体实施方式

[0030] 下面将结合本发明实施例,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0031] 锂离子电池用纳米氧化铜石墨烯复合材料的制备方法,具体按照以下步骤进行:

[0032] 步骤1,配制以乙醇为溶剂的稀土溶液,其中,稀土溶液各成分的质量分数为:稀土化合物0.05~5.0%,氯化铵0.1~2.0%,尿素0.01~2.0%,三乙醇胺0.1%~0.4%。

[0033] 加入三乙醇胺主要起络合作用,根据络合效果来选择该成分。

[0034] 将稀土溶液进行水浴加热至75~85℃,保温5~10分钟,然后用硝酸将稀土溶液的pH调至5~6,得到稀土改性溶液。

[0035] 按照200~500mg/mL的比例将氧化石墨烯于18-22℃条件下浸入稀土改性溶液中,超声波分散3~6小时,超声波功率为900~2000W,频率为20~75KHz,得到改性氧化石墨烯分散液。

[0036] 稀土溶液中的各种成分的选择是通过多次试验得到的,如何成分不在该范围里,改性后的氧化石墨烯去分散性就不好。水浴控制温度和控制时间的控制,一方面防止改性剂里边有机溶剂的分解,一方面使得乙二酸四乙酸和稀土离子形成稳定的水溶性络合物,螯合效率更高。超声波分散中试验证明小于此参数,反应不是很彻底。大于此功率范围及时间,石墨烯的分散性并没有变化;超声波的功率达到一定程度的时候,对一些化学反应可以起催化的作用。

[0037] 步骤2,将 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与去离子水混合,磁力搅拌10~30分钟,直至 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 完全溶解,所配制醋酸铜溶液质量浓度为8~15%。

[0038] 步骤3,在磁力搅拌器不断搅拌下,向步骤2所得醋酸铜溶液慢慢滴加浓氨水,生成铜氨溶液,调节铜氨溶液的pH值为8~10。

[0039] 步骤4,再将步骤1制得的改性氧化石墨烯分散液与铜氨溶液按质量比1:2~1:5的比例混合,磁力搅拌1~3h随后进行超声处理0.5~1h,超声波功率为900~2000W,频率为20~75KHz。

[0040] 步骤5,将步骤4得到的溶液转入反应釜中,在120~200℃恒温8~12h,然后自然冷却至18-22℃,取出样品,使用去离子水洗涤多次,直至洗涤后的废液的pH为中性。

[0041] 步骤6,将洗涤后的固体放入真空干燥箱,在60~80℃干燥6~10h,最终得到纳米氧化铜/石墨烯电极材料。

[0042] 其中,步骤1中稀土化合物为镧、铈、镨或钕的氯化物。

[0043] 石墨烯为粉末状、片状以及溶液状的任何一种。石墨烯的纯度 $\geq 99.5\%$,厚度为0.4~1.5nm,尺寸为1~8 μm 。

[0044] 步骤3中浓氨水的质量浓度为20~30%。

[0045] 其中,步骤2中醋酸铜溶液质量浓度太大,增加磁力搅拌的难度,反应不彻底;浓度太小了,所得的铜氨溶液的浓度不能满足要求。步骤4中,氧化石墨烯由于表面含有人量的经基、羧基及含氧基等官能团,当其分散溶解于水等溶剂中,其片层表面带有大量负电荷从而呈负电性。根据静电吸引原理,可以将 $\text{Cu}(\text{NH}_3)^+$ 阳离子吸附于氧化石墨烯表面,然后氧化

石墨烯所带有的含氧基团是有一定的氧化性的,与其有还原性的 $\text{Cu}(\text{NH}_3)^+$ 的阳离子在加热的条件发生氧化还原反应, $\text{Cu}(\text{NH}_3)^+$ 原位生成 Cu_0 纳米晶,同时高温反应条件下将氧化石墨烯还原,去除了其表面的大量含氧官能团,形成石墨烯。步骤5中在反应釜中反应影响因素较多,根据反应时间,反应类型,其反应温度也是不同的,最终经过无数次实验确定反应温度在 $120\text{--}200^\circ\text{C}$,反应时间为 $8\text{--}12\text{h}$ 。步骤6中干燥时间受干燥温度影响,干燥温度过低,需要的干燥时间相应的较长,且干燥效果不一定满足要求;干燥温度过高,氧化铜容易再次氧化。

[0046] 稀土元素具有特殊的电子结构($-4f^{0-14}$)所决定的化学性质,在存在着氢、氧、氮、碳等典型非金属元素所组成的复杂体系中,因为电子的对换以及原子间的极化作用,原子尺寸势必发生很大的变化,稀土将被极化,成为活性元素,可作为表面活化剂和浅层渗入元素。稀土电负性低、活性大,不仅可以洁净石墨烯的表面,还可以形成 Re-C 键或混合杂化使其状态更稳定。作为表面活性中心的稀土元素,由于其配位数很高,可以与稀土改性剂中的有机活性基团继续发生配位化学反应,把一些有机活性基团引入到氧化石墨烯表面。此外,离子化稀土可以渗入石墨烯的缺陷部位,产生畸变区,并且在畸变区吸附C,以上这些处理既能改善石墨烯的分散性,也能促进石墨烯与活性基团发生反应,提高石墨烯与其他基底的结合强度。

[0047] 实施例1

[0048] 配制以乙醇为溶剂的稀土溶液,其中,稀土溶液各成分的质量分数为:稀土化合物 0.05% ,氯化铵 2.0% ,尿素 0.01% ,三乙醇胺 0.4% 。将稀土溶液进行水浴加热至 75°C ,保温10分钟,然后用硝酸将稀土溶液的pH调至5,得到稀土改性溶液。按照 200mg/mL 的比例将氧化石墨烯于 18°C 条件下浸入稀土改性溶液中,超声波分散3小时,超声波功率为 2000W ,频率为 20KHz ,得到改性氧化石墨烯分散液。将 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与去离子水混合,磁力搅拌10分钟,直至 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 完全溶解,所配制醋酸铜溶液质量浓度为 8% 。在磁力搅拌器不断搅拌下,向醋酸铜溶液慢慢滴加质量浓度为 20% 浓氨水,生成铜氨溶液,调节铜氨溶液的pH值为8。再将改性氧化石墨烯分散液与铜氨溶液按质量比 $1:2$ 的比例混合,磁力搅拌1h随后进行超声处理 0.5h ,超声波功率为 900W ,频率为 75KHz 。将得到的溶液转入反应釜中,在 120°C 恒温 12h ,然后自然冷却至 18°C ,取出样品,使用去离子水洗涤多次,直至洗涤后的废液的pH为中性。将洗涤后的固体放入真空干燥箱,在 60°C 干燥 10h ,最终得到纳米氧化铜/石墨烯电极材料。

[0049] 实施例2

[0050] 配制以乙醇为溶剂的稀土溶液,其中,稀土溶液各成分的质量分数为:稀土化合物 5.0% ,氯化铵 0.1% ,尿素 2.0% ,三乙醇胺 0.1% 。将稀土溶液进行水浴加热至 85°C ,保温5分钟,然后用硝酸将稀土溶液的pH调至6,得到稀土改性溶液。按照 500mg/mL 的比例将氧化石墨烯于 22°C 条件下浸入稀土改性溶液中,超声波分散6小时,超声波功率为 900W ,频率为 75KHz ,得到改性氧化石墨烯分散液。将 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与去离子水混合,磁力搅拌30分钟,直至 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 完全溶解,所配制醋酸铜溶液质量浓度为 15% 。在磁力搅拌器不断搅拌下,向醋酸铜溶液慢慢滴加质量浓度为 30% 浓氨水,生成铜氨溶液,调节铜氨溶液的pH值为10。再将改性氧化石墨烯分散液与铜氨溶液按质量比 $1:5$ 的比例混合,磁力搅拌3h随后进行超声处理 0.5h ,超声波功率为 2000W ,频率为 20KHz 。将得到的溶液转入反应釜中,在

200℃恒温8h,然后自然冷却至22℃,取出样品,使用去离子水洗涤多次,直至洗涤后的废液的pH为中性。将洗涤后的固体放入真空干燥箱,在80℃干燥6h,最终得到纳米氧化铜/石墨烯电极材料。

[0051] 实施例3

[0052] 配制以乙醇为溶剂的稀土溶液,其中,稀土溶液各成分的质量分数为:稀土化合物3%,氯化铵1%,尿素1%,三乙醇胺0.2%。将稀土溶液进行水浴加热至80℃,保温7分钟,然后用硝酸将稀土溶液的pH调至6,得到稀土改性溶液。按照300mg/mL的比例将氧化石墨烯于20℃条件下浸入稀土改性溶液中,超声波分散4小时,超声波功率为1500W,频率为60KHz,得到改性氧化石墨烯分散液。将 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与去离子水混合,磁力搅拌20分钟,直至 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 完全溶解,所配制醋酸铜溶液质量浓度为12%。在磁力搅拌器不断搅拌下,向醋酸铜溶液慢慢滴加质量浓度为25%浓氨水,生成铜氨溶液,调节铜氨溶液的pH值为9。再将改性氧化石墨烯分散液与铜氨溶液按质量比1:3的比例混合,磁力搅拌2h随后进行超声处理45分钟,超声波功率为1500W,频率为50KHz。将得到的溶液转入反应釜中,在160℃恒温10h,然后自然冷却至20℃,取出样品,使用去离子水洗涤多次,直至洗涤后的废液的pH为中性。将洗涤后的固体放入真空干燥箱,在70℃干燥8h,最终得到纳米氧化铜/石墨烯电极材料。

[0053] 图1是改性前的氧化石墨烯SEM图,从图中可以看出,没有经过稀土改性处理的氧化石墨烯团聚比较严重,大量的石墨烯片聚集成球状。

[0054] 图2是实施例3稀土改性后的氧化石墨烯SEM图,从图中可以看出,经过稀土改性处理后,大量石墨烯片并没有团聚在一起,而是分散较为均匀,呈现良好的分散性。

[0055] 图3是氧化铜/石墨烯复合材料的循环容量曲线图,在 100mA g^{-1} 电流密度下,循环100次后,氧化铜/石墨烯复合材料的可逆循环容量仍能保持在 750mAh g^{-1} ,且库伦效率大于95%,显示出良好的稳定性。

[0056] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并非用于限定本发明的保护范围。凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换、改进等,均包含在本发明的保护范围内。

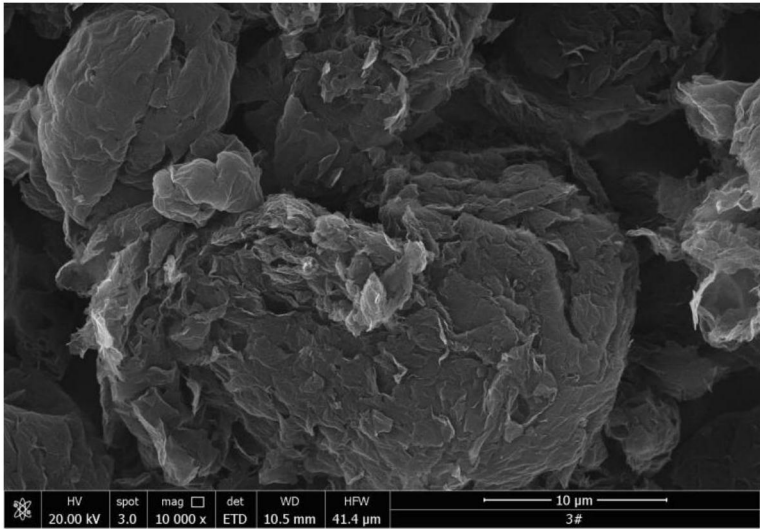


图1

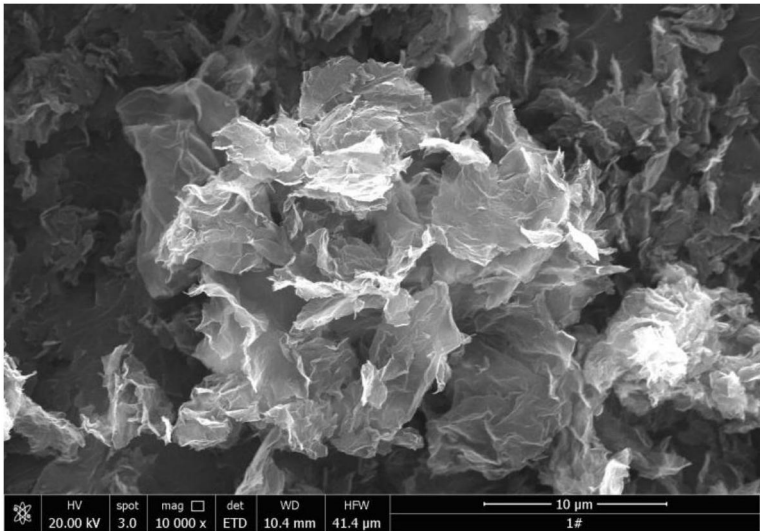


图2

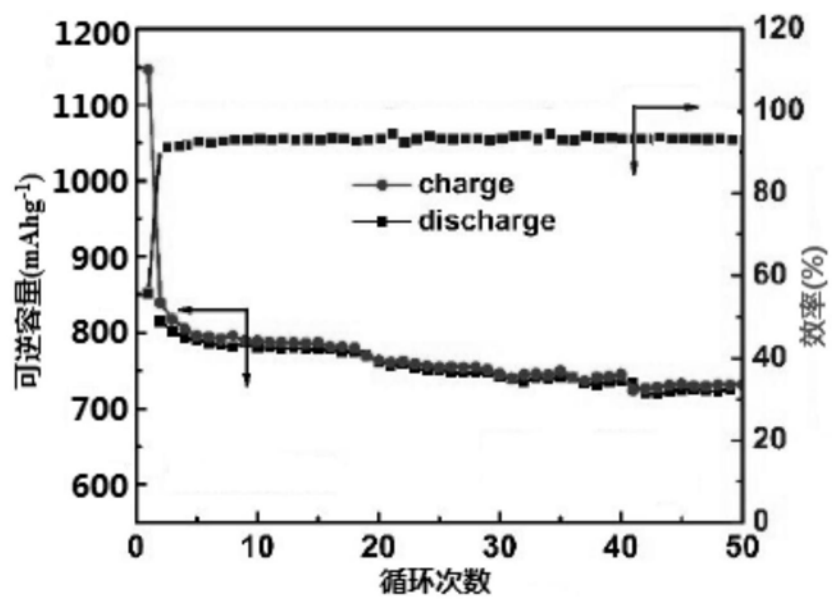


图3