



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104269552 B

(45)授权公告日 2016.08.24

(21)申请号 201410472906.3

第0004段、附图2.

(22)申请日 2014.09.16

CN 104004389 A,2014.08.27,全文.

(73)专利权人 南京理工大学

Yuejiao Chen 等.Graphene improving

地址 210094 江苏省南京市孝陵卫200号

lithium-ion battery performance by

(72)发明人 付永胜 彭长青 曾晚婷 庄家伟

construction of NiCo₂O₄/graphene hybrid

王佳瑜 汪信 朱俊武

nanosheet arrays.《Nano Energy》.2013,第3卷

(74)专利代理机构 南京理工大学专利中心

全文.

32203

Ye Qin Wu 等.Sol-gel approach for

代理人 邹伟红

controllable synthesis and

(51) Int. Cl.

electrochemical properties of NiCo₂O₄

H01M 4/525(2010.01)

crystals as electrode materials for

H01M 4/64(2006.01)

application in supercapacitors.

H01M 4/1391(2010.01)

《Electrochimica Acta》.2011,第56卷全文.

审查员 余志敏

(56)对比文件

CN 102891016 A,2013.01.23,摘要、说明书

权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54)发明名称

一种纳米钴酸镍及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种二维珊瑚状纳米钴酸镍及其制备方法。将氧化石墨烯置于水中超声分散,硝酸钴和硝酸镍加入到水中搅拌溶解,然后将二种体系混合搅拌均匀,之后将混合体系冷冻干燥,最后将干燥后的粉末进行热处理,获得二维珊瑚状纳米钴酸镍。本发明以氧化石墨烯为模板材料采用热处理的方法,制备了二维珊瑚状纳米钴酸镍。应用本发明制备的二维珊瑚状纳米钴酸镍作为锂离子电池负极材料有较好的应用前景和经济效益。



1. 一种纳米钴酸镍的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
第一步,将氧化石墨在水中超声分散;
第二步,将镍盐和钴盐按照摩尔比1:2在水中搅拌;
第三步,将第一步所得的氧化石墨烯分散液与第二步所得的混合溶液混合,并搅拌;
第四步,将第三步的反应体系冷冻干燥;
第五步,将第四步冷冻干燥后获得的粉末在氮气气氛下,200-400℃热处理1-5小时,制得二维珊瑚状纳米钴酸镍。
2. 根据权利要求1所述的纳米钴酸镍的制备方法,其特征在于,第一步中所述的氧化石墨采用hummer法制备,超声分散时间为30-120分钟。
3. 根据权利要求1所述的纳米钴酸镍的制备方法,其特征在于,第二步中搅拌时间为20-60分钟。
4. 根据权利要求1所述的纳米钴酸镍的制备方法,其特征在于,第三步中搅拌时间为30-60分钟。
5. 根据权利要求1所述的纳米钴酸镍的制备方法,其特征在于,氧化石墨与纳米钴酸镍的质量比不大于1:4。

一种纳米钴酸镍及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种纳米钴酸镍及其制备方法,特别是一种二维珊瑚状纳米钴酸镍及其制备方法,属于纳米材料制备领域。

背景技术

[0002] 锂离子电池作为新一代的绿色高能充电电池,以其电压高、能量密度大、循环性能好、自放电小、无记忆效应等突出优点,广泛应用于移动电话、笔记本电脑、小型摄像机等电器设备上,同时在电动汽车、卫星、航天航空以及空间军事等领域也显示出了良好的应用前景和潜在的经济效益。目前,已经成为本世纪对国民经济和人民生活具有重要意义的高新技术产业之一。锂离子电池的性能(如容量、能量密度、工作电压、循环性能、倍率性能等)与组成锂离子电池的正、负极材料的特性有关。二元金属氧化物钴酸镍(NiCo_2O_4)由于其较好的导电性和电化学活性,在作为锂离子电池负极材料显示了独特的优势。近年来,科学家们通过不同的方法制备了具有不同结构和形貌的钴酸镍,以提高其性能。Xiao等采用微波法制备了三维钴酸镍纳米球[Li Gu,Lei Qian,Ying Lei,Yanyan Wang,Jing Li,Hongyan Yuan,Dan Xiao.Microwave-assisted synthesis of nanosphere-like NiCo_2O_4 consisting of porous nanosheets and its application in electro-catalytic oxidation of methanol.J.Power Sources,2014,261,317-323.].Lou等采用热处理的方法将钴酸镍纳米针沉积在泡沫镍表面[Gen Qiang Zhang,Hao Bin Wu,Harry E.Hoster,Mary B.Chan-Park,and Xiong Wen(David)Lou.Single-crystalline NiCo_2O_4 nanoneedle arrays grown on conductive substrates s binder-free electrodes for high-performance supercapacitors.Energy Environ.Sci.2012,5,9453].Li等采用聚合物/表面活性剂共溶液法制备了钴酸镍纳米线[Hao Jiang,Jan Ma and Chunzhong Li.Hierarchical porous NiCo_2O_4 nanowires for high-rate supercapacitors.Chem.Commun.,2012,48,4465-4467.]

[0003] 但是,采用模板法制备二维珊瑚状纳米钴酸镍还未有报道。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种二维珊瑚状纳米钴酸镍及其制备方法。

[0005] 实现本发明目的的技术解决方案为:一种纳米钴酸镍,所述纳米钴酸镍为二维珊瑚状。

[0006] 上述纳米钴酸镍采用以下步骤制备而得:

[0007] 第一步,将氧化石墨在水中超声分散;

[0008] 第二步,将镍盐和钴盐按照摩尔比1:2在水中搅拌;

[0009] 第三步,将第一步所得的氧化石墨烯分散液与第二步所得的混合溶液混合,并搅拌;

[0010] 第四步,将第三步的反应体系冷冻干燥;

[0011] 第五步,将第四步冷冻干燥后获得的粉末在氮气气氛下,200-400℃热处理1-5小时,制得二维珊瑚状纳米钴酸镍。

[0012] 本发明纳米钴酸镍的制备方法,第一步中所述的氧化石墨采用hummer法制备,超声分散时间为30-120分钟。

[0013] 本发明纳米钴酸镍的制备方法中,第二步中搅拌时间为20-60分钟。

[0014] 本发明纳米钴酸镍的制备方法中,第三步中搅拌时间为30-60分钟。

[0015] 本发明纳米钴酸镍的制备方法,氧化石墨与纳米钴酸镍的质量比不大于1:4。

[0016] 本发明与现有技术相比,其优点在于:(1)制备过程中,以水为溶剂,绿色无污染,同时也可以降低成本;(2)制备过程中采用冷冻干燥法可以保证氧化石墨烯不会重新堆叠,保持完美的二维片层结构,为制备二维珊瑚状纳米钴酸镍提供二维模版;(3)采用氧化石墨烯为模板,制备二维珊瑚状纳米钴酸镍;采用氧化石墨烯为模版制备的二维珊瑚状纳米钴酸镍作为锂离子电池负极材料具有较好的电化学性能,其首次充放电可逆容量为 1001mAhg^{-1} ,50次循环后,其容量可以维持在 950mAhg^{-1} ,有望在储能领域得到应用。

附图说明

[0017] 图1是本发明二维珊瑚状纳米钴酸镍的制备方法示意图。

[0018] 图2是本发明实例3所制备的二维珊瑚状纳米钴酸镍的场发射扫描电镜(a为低倍数,b为高倍数)。

[0019] 图3是本发明实例3所制备的二维珊瑚状纳米钴酸镍作为锂离子电池的循环性能曲线。

具体实施方式

[0020] 本发明的二维珊瑚状纳米钴酸镍通过以下步骤制备:

[0021] 第一步,将氧化石墨在水中超声分散30-120分钟;

[0022] 第二步,将镍盐和钴盐按照摩尔比1:2在水中搅拌20-60分钟;

[0023] 第三步,将第一步所得的氧化石墨烯分散液与第二步所得的混合溶液混合,并搅拌30-60分钟;

[0024] 第四步,将第三步的反应体系冷冻干燥;

[0025] 第五步,将第四步冷冻干燥后获得的粉末在氮气气氛下,200-400℃热处理1-5小时,制得二维珊瑚状纳米钴酸镍。

[0026] 实施实例1:

[0027] 第一步:将60mg氧化石墨在去离子水中进行超声分散120min,得到氧化石墨烯溶液;

[0028] 第二步,将0.291g硝酸镍和0.582g硝酸钴溶解在30mL水中搅拌60分钟;

[0029] 第三步,将前两步所得体系混合,并搅拌60分钟;

[0030] 第四步,将第三步的反应体系冷冻干燥;

[0031] 第五步,将第四步冷冻干燥后获得的粉末在氮气气氛下,400℃热处理1小时,制得二维珊瑚状纳米钴酸镍。

[0032] 实施实例2:

- [0033] 第一步:将20mg氧化石墨在去离子水中进行超声分散30min,得到氧化石墨烯溶液;
- [0034] 第二步,将0.291g硝酸镍和0.582g硝酸钴溶解在30mL水中搅拌20分钟;
- [0035] 第三步,将前两步所得体系混合,并搅拌30分钟;
- [0036] 第四步,将第三步的反应体系冷冻干燥;
- [0037] 第五步,将第四步冷冻干燥后获得的粉末在氮气气氛下,200℃热处理5小时,制得二维珊瑚状纳米钴酸镍。
- [0038] 实施实例3:
- [0039] 第一步:将30mg氧化石墨在去离子水中进行超声分散60min,得到氧化石墨烯溶液;
- [0040] 第二步,将0.291g硝酸镍和0.582g硝酸钴溶解在30mL水中搅拌30分钟;
- [0041] 第三步,将前两步所得体系混合,并搅拌60分钟;
- [0042] 第四步,将第三步的反应体系冷冻干燥;
- [0043] 第五步,将第四步冷冻干燥后获得的粉末在氮气气氛下,300℃热处理2小时,制得二维珊瑚状纳米钴酸镍,其场发射扫描电镜如图2所示。将制备的二维珊瑚状纳米钴酸镍作为锂离子电池负极材料进行电化学性能测试,结果如图3所示,与没有使用氧化石墨烯制备的块状钴酸镍相比,二维珊瑚状纳米钴酸镍具有较好的电化学性能,其首次充放电可逆容量为 1001mAhg^{-1} ,50次循环后,其容量可以维持在 950mAhg^{-1} 。
- [0044] 实施实例4:
- [0045] 第一步:将40mg氧化石墨在去离子水中进行超声分散40min,得到氧化石墨烯溶液;
- [0046] 第二步,将0.291g硝酸镍和0.582g硝酸钴溶解在30mL水中搅拌10分钟;
- [0047] 第三步,将前两步所得体系混合,并搅拌40分钟;
- [0048] 第四步,将第三步的反应体系冷冻干燥;
- [0049] 第五步,将第四步冷冻干燥后获得的粉末在氮气气氛下,250℃热处理3小时,制得二维珊瑚状纳米钴酸镍。

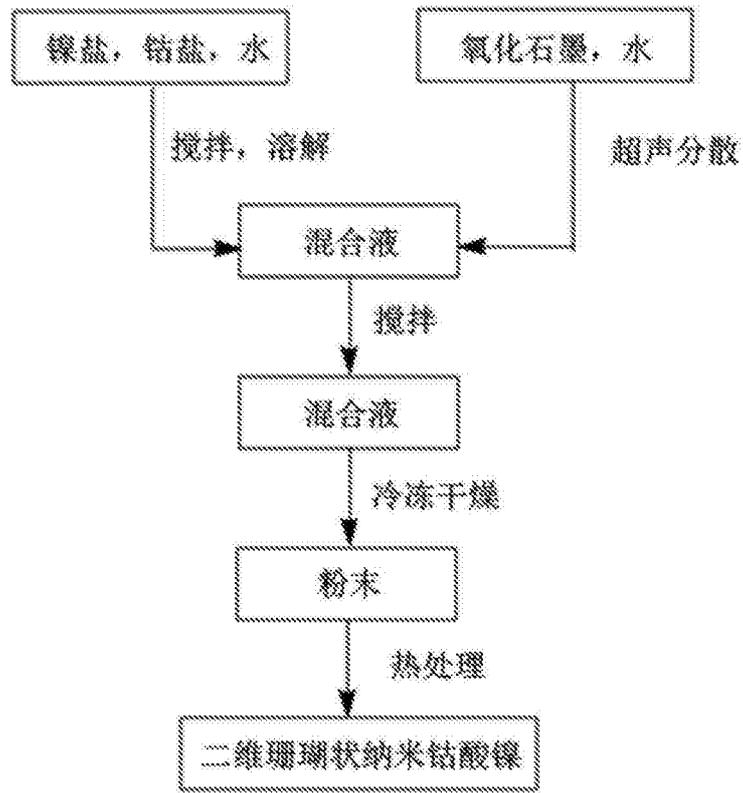


图1

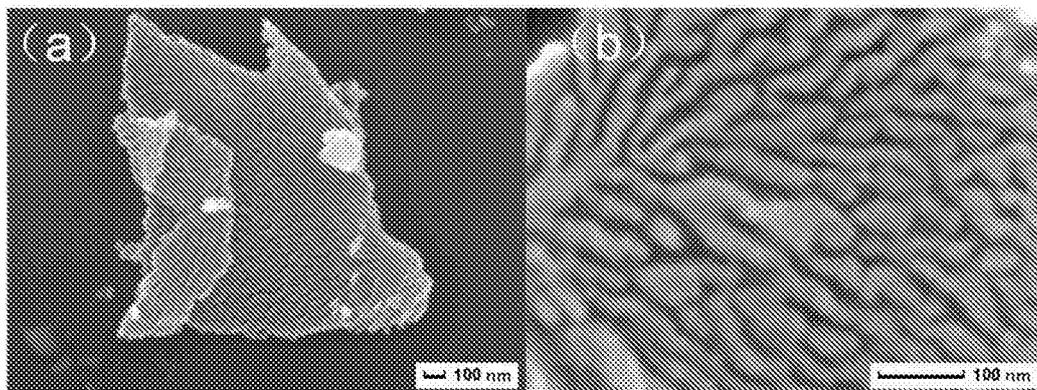


图2

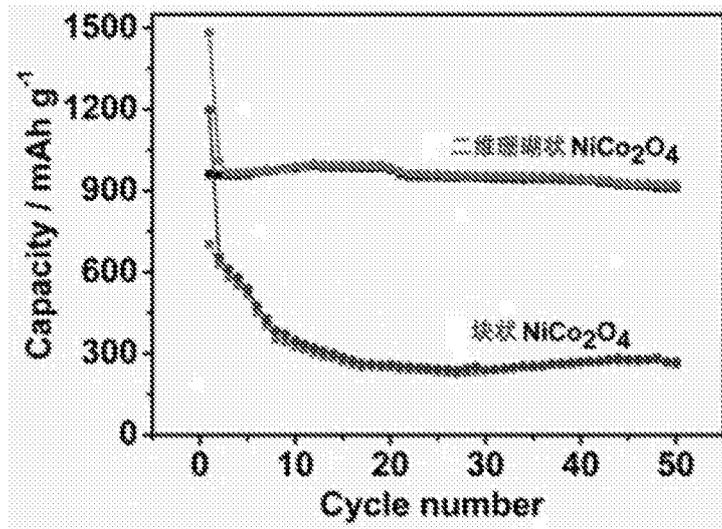


图3