



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106935807 B

(45)授权公告日 2019.07.30

(21)申请号 201710263000.4

B82Y 30/00(2011.01)

(22)申请日 2017.04.20

H01M 10/054(2010.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106935807 A

(43)申请公布日 2017.07.07

(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

(56)对比文件

CN 104701517 A, 2015.06.10,

CN 103985850 A, 2014.08.13,

CN 104852029 A, 2015.08.19,

CN 105390681 A, 2016.03.09,

CN 103044086 A, 2013.04.17,

审查员 宋于锋

(72)发明人 黄剑锋 李瑞梓 李春光 李嘉胤
何元元 党欢 焦冰玉 陈文卓

(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 齐书田

(51)Int.Cl.

H01M 4/1397(2010.01)

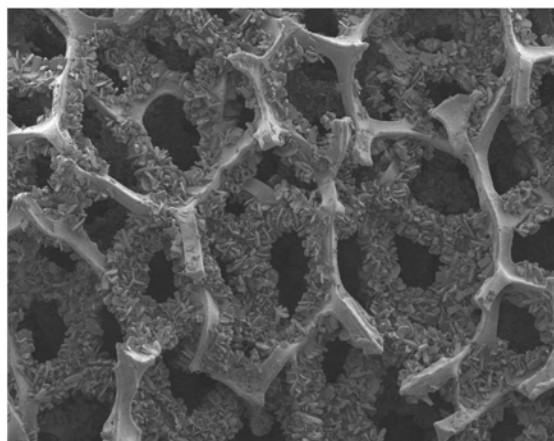
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种钒酸铵/泡沫镍钠离子电池用自支撑正
极的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种钒酸铵/泡沫镍钠离子电
池用自支撑正极的制备方法,将泡沫镍片用丙酮
清洗并用过氧化氢处理后洗净干燥,得电极材料
基体;然后配置一定浓度的偏钒酸铵溶液,调节
溶液PH值,得所需溶液;再将所得溶液与镍片放
入水热釜,使用水热感应加热设备加热保温一
段时间,即得具有三维多孔连通结构的钒酸铵/泡
沫镍钠离子电池正极复合材料。本发明可以制备
出具有三维多孔连通的纳米结构、较大的比表面
积和自身内阻小的钠离子电池自支撑材料。



1. 一种钒酸铵/泡沫镍钠离子电池用自支撑正极的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

- 1) 将电极材料基体片状泡沫镍裁剪为矩形的泡沫镍片A;
- 2) 将A浸没于丙酮中超声清洗,然后取出A,再用去离子水冲洗得B;
- 3) 将B浸没于过氧化氢溶液并在超声环境中处理,然后取出B并用无水乙醇冲洗,再放入烘箱干燥得C;
- 4) 将偏钒酸铵溶于去离子水中,加热至30~60℃,使用磁力搅拌器进行搅拌,速度为500~800转/分钟,时间为0.5~1h,制得 NH_4VO_3 溶液D;
- 5) 将D的pH值采用2mol/L的硝酸调节为1~5,得溶液E;
- 6) 将E转入水热感应釜中,放入C,其中每50mLE中加入0.25-0.50gC,将釜密封后,置于水热感应加热设备中,以400~800KHz的感应频率由室温升温到70~180℃,并保温1~4h,得泡沫镍/钒酸铵复合材料F;
- 7) 将F分别用去离子水和无水乙醇柔和洗涤,然后干燥得到具有三维多孔连通结构的泡沫镍/钒酸铵钠离子电池正极材料。

2. 根据权利要求1所述的一种钒酸铵/泡沫镍钠离子电池用自支撑正极的制备方法,其特征在于,步骤1)中片状泡沫镍基体厚度为1mm,裁剪得A的长为3cm,宽为2cm。

3. 根据权利要求1所述的一种钒酸铵/泡沫镍钠离子电池用自支撑正极的制备方法,其特征在于,步骤2)中所使用丙酮为分析纯,超声清洗频率为40KHz,超声清洗时间为0.5~1h。

4. 根据权利要求1所述的一种钒酸铵/泡沫镍钠离子电池用自支撑正极的制备方法,其特征在于,步骤3)中的过氧化氢质量浓度为30%,超声频率为40K Hz,超声处理时间为0.5~1h。

5. 根据权利要求1所述的一种钒酸铵/泡沫镍钠离子电池用自支撑正极的制备方法,其特征在于,步骤3)中干燥温度为60~90℃,时间为1~3h。

6. 根据权利要求1所述的一种钒酸铵/泡沫镍钠离子电池用自支撑正极的制备方法,其特征在于,步骤4)中 NH_4VO_3 溶液摩尔浓度为0.05~0.20mol/L。

7. 根据权利要求1所述的一种钒酸铵/泡沫镍钠离子电池用自支撑正极的制备方法,其特征在于,步骤6)中C垂直于水热感应加热设备中感应线圈的磁感线放置。

8. 根据权利要求1所述的一种钒酸铵/泡沫镍钠离子电池用自支撑正极的制备方法,其特征在于,步骤7)中在室温下采用去离子水和无水乙醇对F进行洗涤,无水乙醇浓度为分析纯,干燥过程中干燥温度为50~70℃,时间为6~12h。

一种钒酸铵/泡沫镍钠离子电池用自支撑正极的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于钠离子电池正极材料制备领域,具体涉及一种钒酸铵/泡沫镍钠离子电池用自支撑正极的制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池具有能量密度大、循环寿命长、无记忆效应等优点而被广泛应用于便携式电子市场。但随着交通工具以及大型电力系统等产业对锂离子电池依赖的加剧,全球的锂资源将无法有效满足动力锂离子电池的巨大需求,从而将进一步推高与锂相关材料的价格,增大电池成本,最终阻碍新能源产业的发展。因此,开发其它廉价可替代锂离子电池的相关储能技术非常关键。钠在地球中蕴藏量比锂要高4~5个数量级,且分布广泛,因此用钠离子电池代替锂离子电池能缓解锂的资源短缺问题。同时,钠元素和锂元素位于元素周期表的同一主族,具有相似的物理化学性质,而且钠离子电池具有与锂离子电池类似的工作原理,使得在这两个体系中运用相似的化合物作为电极材料成为可能。但是由于钠离子的半径比锂离子的大,导致可逆容量和倍率性能降低。钠离子电池研究的关键在于新型高性能电极材料的开发,基于锂离子电池的成功经验,目前的研究主要集中在负极材料上,如果提升对正极材料的研究将会大大提高钠离子电池的性能。

[0003] 钒酸铵具有容量高、容易制备、原材料丰富和安全性能好等优点,同时由于 NH_4^+ 的引入,它的层间距更大、结构也更为稳定,是非常有发展前景的一种正极材料。目前制备 $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ 的方法主要有:沉淀法和水热法。其中,水热法是一种很有效的合成途径。合成的形貌也有梭状,花状和带状等。但是沉淀法合成 $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ 存在反应过程不易控制、有副反应发生、产物纯度低等缺点,水热法合成 $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ 存在反应温度相对较高、反应时间较长等缺点。并且钒酸铵由于其本身电导率小,导致其导电性较差。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种钒酸铵/泡沫镍钠离子电池用自支撑正极的制备方法,以克服上述现有技术存在的缺陷,本发明可以制备出具有三维多孔连通的纳米结构、较大的比表面积和自身内阻小的钠离子电池正极材料。

[0005] 为达到上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0006] 一种钒酸铵/泡沫镍钠离子电池用自支撑正极的制备方法,包括以下步骤:

[0007] 1) 将电极材料基体片状泡沫镍裁剪为矩形的泡沫镍片A;

[0008] 2) 将A浸没于丙酮中超声清洗,然后取出A,再用去离子水冲洗得B;

[0009] 3) 将B浸没于过氧化氢溶液并在超声环境中处理,然后取出B并用无水乙醇冲洗,再放入烘箱干燥得C;

[0010] 4) 将偏钒酸铵溶于去离子水中,加热、搅拌制得 NH_4VO_3 溶液D;

[0011] 5) 将D的pH值调节为1~5,得溶液E;

[0012] 6) 将E转入水热感应釜中,放入C,其中每50mLE中加入0.25-0.50g C,将釜密封后,

置于水热感应加热设备中,以400~800KHz的感应频率由室温升温到70~180℃,并保温1~4h,得泡沫镍/钒酸铵复合材料F;

[0013] 7) 将F分别用去离子水和无水乙醇柔和洗涤,然后干燥得到具有三维多孔连通结构的泡沫镍/钒酸铵钠离子电池正极材料。

[0014] 进一步地,步骤1) 中片状泡沫镍基体厚度为1mm,裁剪得A的长为3cm,宽为2cm。

[0015] 进一步地,步骤2) 中所使用丙酮为分析纯,超声清洗频率为40KHz,超声清洗时间为0.5~1h。

[0016] 进一步地,步骤3) 中的过氧化氢质量浓度为30%,超声频率为40K Hz,超声处理时间为0.5~1h。

[0017] 进一步地,步骤3) 中干燥温度为60~90℃,时间为1~3h。

[0018] 进一步地,步骤4) 中 NH_4VO_3 溶液摩尔浓度为0.05~0.20mol/L。

[0019] 进一步地,步骤4) 中将偏钒酸铵溶于去离子水中,加热至30~60℃,使用磁力搅拌器进行搅拌,速度为500~800转/分钟,时间为0.5~1h。

[0020] 进一步地,步骤5) 中采用2mol/L的硝酸调节溶液pH。

[0021] 进一步地,步骤6) 中C垂直于水热感应加热设备中感应线圈的磁感线放置。

[0022] 进一步地,步骤7) 中在室温下采用去离子水和无水乙醇对F进行洗涤,无水乙醇浓度为分析纯,干燥过程中干燥温度为50~70℃,时间为6~12h。

[0023] 与现有技术相比,本发明具有以下有益的技术效果:

[0024] 本发明采用钒酸铵/泡沫镍复合的思路。一方面,泡沫镍电极基底具有较高的孔隙率、良好的导电性、较好的柔韧性和延伸性以及较大的比表面积,起着集流体和导电骨架的作用,既有利于钒酸铵的高密度填充,又使钒酸铵纳米颗粒结晶不容易脱落,还有良好的导电网络结构,改善了钒酸铵导电性差的影响,泡沫镍还有一定的自由空间来承受电极的膨胀,极大提高了电极材料的倍率性能和循环性能。另一方面,钒酸铵/泡沫镍复合的方法免去了传统电极材料涂膜的步骤,且不使用粘结剂、导电剂,不影响电极材料的容量,不仅减少生产工序,还节约成本。

[0025] 此外,本发明采用水热感应加热技术,以三维多孔的泡沫镍为支撑体,在其表面原位构筑了二维纳米薄片。通过控制泡沫镍的厚度、尺寸及受感应面积,实现对其进行原位均匀加热,使其表面温度迅速升高,提供大量的活性成核位点,活性材料更易与支撑体形成化学键,结合力强;通过改变交变电流的大小、频率及搅拌速度可控制晶体的生长速度,实现对活性材料晶体结构的精确调控。与常见技术制备的自支撑电极相比,利用该技术制备的自支撑二维纳米结构电极用于钠离子电池中表现出较高的容量,以及优异的循环稳定和倍率性能。

[0026] 本发明制备的具有优异界面结合性能的纳米复合自支撑电极,充分发挥了支撑体与活性材料之间的协同作用,由于利用该方法制备的电极,界面结合稳定,纳米化程度高,孔径分布均匀,克服了易团聚的缺陷,故都表现出较高的容量,稳定的循环性能和优异的倍率性能。

附图说明

[0027] 图1为本发明实施例1制备的钠离子电池正极材料的X-射线衍射(XRD)图谱;

[0028] 图2是本发明实施例1制备的钠离子电池正极材料的扫描电镜 (SEM) 照片 (放大2万倍) ;

[0029] 图3为本发明实施例1、3、5制备的钠离子电池正极材料的循环性能图。

具体实施方式

[0030] 下面对本发明的实施方式做进一步详细描述:

[0031] 一种钒酸铵/泡沫镍钠离子电池用自支撑正极的制备方法,包括以下步骤:

[0032] 1) 将厚度为1mm的电极材料基体片状泡沫镍裁剪得矩形的泡沫镍片A,使其长为3cm,宽为2cm;

[0033] 2) 将0.25~0.50g (即1-2片) A浸没于40~70mL分析纯的丙酮中以40KHz的频率超声清洗0.5~1h,然后取出A,再用去离子水冲洗得B;

[0034] 3) 将0.25~0.50g (即1-2片) B浸没于40~70mL,质量浓度30%的过氧化氢溶液并在频率为40K Hz的超声环境中处理0.5~1h,然后取出B并用无水乙醇冲洗,再放入烘箱,在60~90℃的温度中干燥1~3h得C;

[0035] 4) 将偏钒酸铵溶于去离子水中,加热至30~60℃、使用磁力搅拌器以500~800转/分钟的速度搅拌0.5~1h制得摩尔浓度为0.05~0.20mol/L的 NH_4VO_3 溶液D;

[0036] 5) 使用2mol/L的硝酸将D的pH值调节为1~5得溶液E;

[0037] 6) 将50mLE转入水热感应釜中,再将0.25~0.50g (即1-2片) C垂直于水热感应加热设备中感应线圈的磁感线放入,将釜密封后,置于水热感应加热设备中,以400~800KHz的感应频率由室温升温到70~180℃,并保温1~4h,得钒酸铵/泡沫镍复合材料F;

[0038] 7) 将F分别用温度为室温的去离子水和分析纯的无水乙醇柔和洗涤,然后在50~70℃的温度中干燥6~12h得到具有三维多孔连通结构的钒酸铵/泡沫镍钠离子电池正极材料。

[0039] 下面结合实施例对本发明做进一步详细描述:

[0040] 实施例1

[0041] (1) 将厚度为1mm的电极材料基体片状泡沫镍裁剪得矩形的泡沫镍片A,使其长为3cm,宽为2cm;

[0042] (2) 将0.25g A浸没于40ml分析纯的丙酮中以40KHz的频率超声清洗0.5h,然后取出A,再用去离子水冲洗得B;

[0043] (3) 将0.25g B浸没于40ml,30%质量浓度的过氧化氢溶液并在频率为40K Hz的超声环境中处理0.5h,然后取出B并用无水乙醇冲洗,再放入烘箱,在60℃的温度中干燥1h得C;

[0044] (4) 将偏钒酸铵溶于去离子水中,加热至30℃、使用磁力搅拌器以500转/分钟的速度搅拌0.5h制得摩尔浓度为0.05mol/L的 NH_4VO_3 溶液D;

[0045] (5) 使用2mol/L的硝酸将D的pH值调节为1得溶液E;

[0046] (6) 将50mL E转入水热感应釜中,再将0.25g C垂直于水热感应加热设备中感应线圈的磁感线放入,将釜密封后,置于水热感应加热设备中,以400KHz的感应频率由室温升温到70℃,并保温1h,得钒酸铵/泡沫镍复合材料F;

[0047] (7) 将F分别用温度为室温的去离子水和分析纯的无水乙醇柔和洗涤,然后在50℃

的温度中干燥6h得到具有三维多孔连通结构的钒酸铵/泡沫镍钠离子电池正极材料。

[0048] 从图1可以看出,本实施例制备的正极材料结晶性好,纯度较高;从图2可以看出,步骤(7)中制备的泡沫镍/钒酸铵为多孔连通的三维骨架架构且表面附有片状结构的钒酸铵;从图3可以看出,本实施例制备的泡沫镍/钒酸铵正极材料容量高,循环性能稳定。

[0049] 实施例2

[0050] (1)将厚度为1mm的电极材料基体片状泡沫镍裁剪得矩形的泡沫镍片A,使其长为3cm,宽为2cm;

[0051] (2)将0.50g A浸没于70ml分析纯的丙酮中以40KHz的频率超声清洗1h,然后取出A,再用去离子水冲洗得B;

[0052] (3)将0.50g B浸没于70ml,30%质量浓度的过氧化氢溶液并在频率为40K Hz的超声环境中处理1h,然后取出B并用无水乙醇冲洗,再放入烘箱,在90℃的温度中干燥3h得C;

[0053] (4)将偏钒酸铵溶于去离子水中,加热至60℃、使用磁力搅拌器以800转/分钟的速度搅拌1h制得摩尔浓度为0.20mol/L的 NH_4VO_3 溶液D;

[0054] (5)使用2mol/L的硝酸将D的pH值调节为5得溶液E;

[0055] (6)将50mL E转入水热感应釜中,再将0.50g C垂直于水热感应加热设备中感应线圈的磁感线放入,将釜密封后,置于水热感应加热设备中,以800KHz的感应频率由室温升温到180℃,并保温4h,得钒酸铵/泡沫镍复合材料F;

[0056] (7)将F分别用温度为室温的去离子水和分析纯的无水乙醇柔和洗涤,然后在70℃的温度中干燥12h得到具有三维多孔连通结构的钒酸铵/泡沫镍钠离子电池正极材料。

[0057] 实施例3

[0058] (1)将厚度为1mm的电极材料基体片状泡沫镍裁剪得矩形的泡沫镍片A,使其长为3cm,宽为2cm;

[0059] (2)将0.25g A浸没于55ml分析纯的丙酮中以40KHz的频率超声清洗0.75h,然后取出A,再用去离子水冲洗得B;

[0060] (3)将0.25g B浸没于55ml,30%质量浓度的过氧化氢溶液并在频率为40K Hz的超声环境中处理0.75h,然后取出B并用无水乙醇冲洗,再放入烘箱,在75℃的温度中干燥2h得C;

[0061] (4)将偏钒酸铵溶于去离子水中,加热至45℃、使用磁力搅拌器以650转/分钟的速度搅拌0.75h制得摩尔浓度为0.125mol/L的 NH_4VO_3 溶液D;

[0062] (5)使用2mol/L的硝酸将D的pH值调节为3得溶液E;

[0063] (6)将50mL E转入水热感应釜中,再将0.25g C垂直于水热感应加热设备中感应线圈的磁感线放入,将釜密封后,置于水热感应加热设备中,以600KHz的感应频率由室温升温到110℃,并保温2.5h,得钒酸铵/泡沫镍复合材料F;

[0064] (7)将F分别用温度为室温的去离子水和分析纯的无水乙醇柔和洗涤,然后在60℃的温度中干燥9h得到具有三维多孔连通结构的钒酸铵/泡沫镍钠离子电池正极材料。

[0065] 实施例4

[0066] (1)将厚度为1mm的电极材料基体片状泡沫镍裁剪得矩形的泡沫镍片A,使其长为3cm,宽为2cm;

[0067] (2)将0.25g A浸没于50ml分析纯的丙酮中以40KHz的频率超声清洗0.6h,然后取

出A,再用去离子水冲洗得B;

[0068] (3)将0.25g B浸没于50ml,30%质量浓度的过氧化氢溶液并在频率为40K Hz的超声环境中处理0.6h,然后取出B并用无水乙醇冲洗,再放入烘箱,在70℃的温度中干燥1.5h得C;

[0069] (4)将偏钒酸铵溶于去离子水中,加热至40℃、使用磁力搅拌器以600转/分钟的速度搅拌0.6h制得摩尔浓度为0.10mol/L的 NH_4VO_3 溶液D;

[0070] (5)使用2mol/L的硝酸将D的pH值调节为2得溶液E;

[0071] (6)将50mL E转入水热感应釜中,再将0.25g C垂直于水热感应加热设备中感应线圈的磁感线放入,将釜密封后,置于水热感应加热设备中,以500KHz的感应频率由室温升温到130℃,并保温2h,得钒酸铵/泡沫镍复合材料F;

[0072] (7)将F分别用温度为室温的去离子水和分析纯的无水乙醇柔和洗涤,然后在55℃的温度中干燥8h得到具有三维多孔连通结构的钒酸铵/泡沫镍钠离子电池正极材料。

[0073] 实施例5

[0074] (1)将厚度为1mm的电极材料基体片状泡沫镍裁剪得矩形的泡沫镍片A,使其长为3cm,宽为2cm;

[0075] (2)将0.50g A浸没于60ml分析纯的丙酮中以40KHz的频率超声清洗0.8h,然后取出A,再用去离子水冲洗得B;

[0076] (3)将0.50g B浸没于60ml,30%质量浓度的过氧化氢溶液并在频率为40K Hz的超声环境中处理0.8h,然后取出B并用无水乙醇冲洗,再放入烘箱,在80℃的温度中干燥2.5h得C;

[0077] (4)将偏钒酸铵溶于去离子水中,加热至50℃、使用磁力搅拌器以700转/分钟的速度搅拌0.8h制得摩尔浓度为0.15mol/L的 NH_4VO_3 溶液D;

[0078] (5)使用2mol/L的硝酸将D的pH值调节为4得溶液E;

[0079] (6)将50mL E转入水热感应釜中,再将0.50g C垂直于水热感应加热设备中感应线圈的磁感线放入,将釜密封后,置于水热感应加热设备中,以700KHz的感应频率由室温升温到150℃,并保温3h,得钒酸铵/泡沫镍复合材料F;

[0080] (7)将F分别用温度为室温的去离子水和分析纯的无水乙醇柔和洗涤,然后在65℃的温度中干燥10h得到具有三维多孔连通结构的钒酸铵/泡沫镍钠离子电池正极材料。

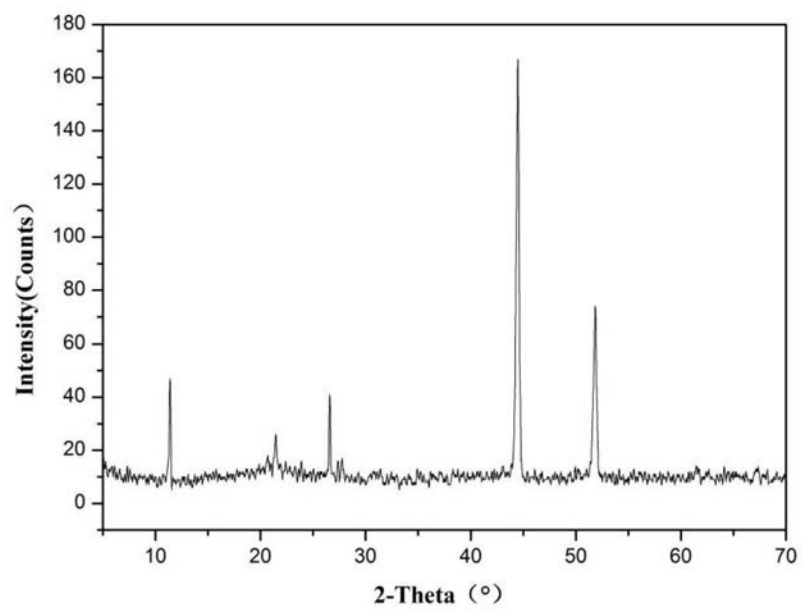


图1

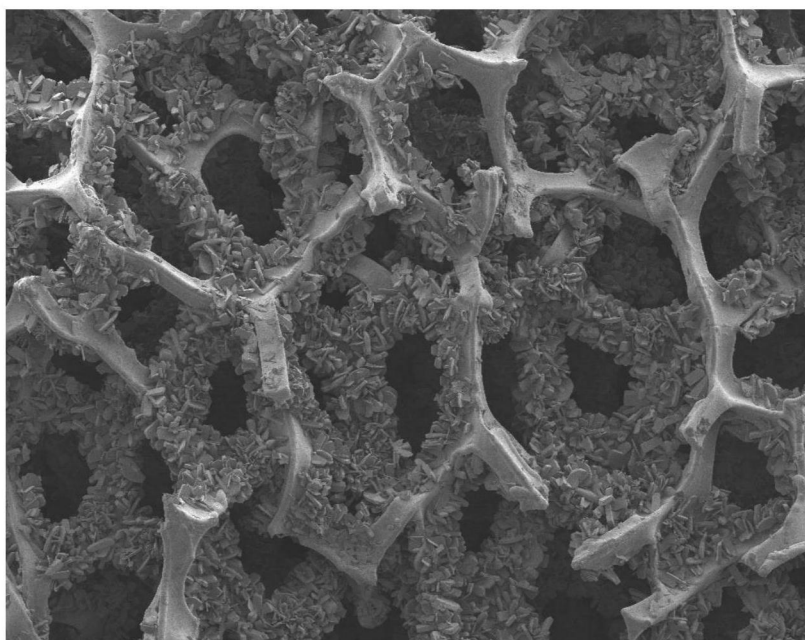


图2

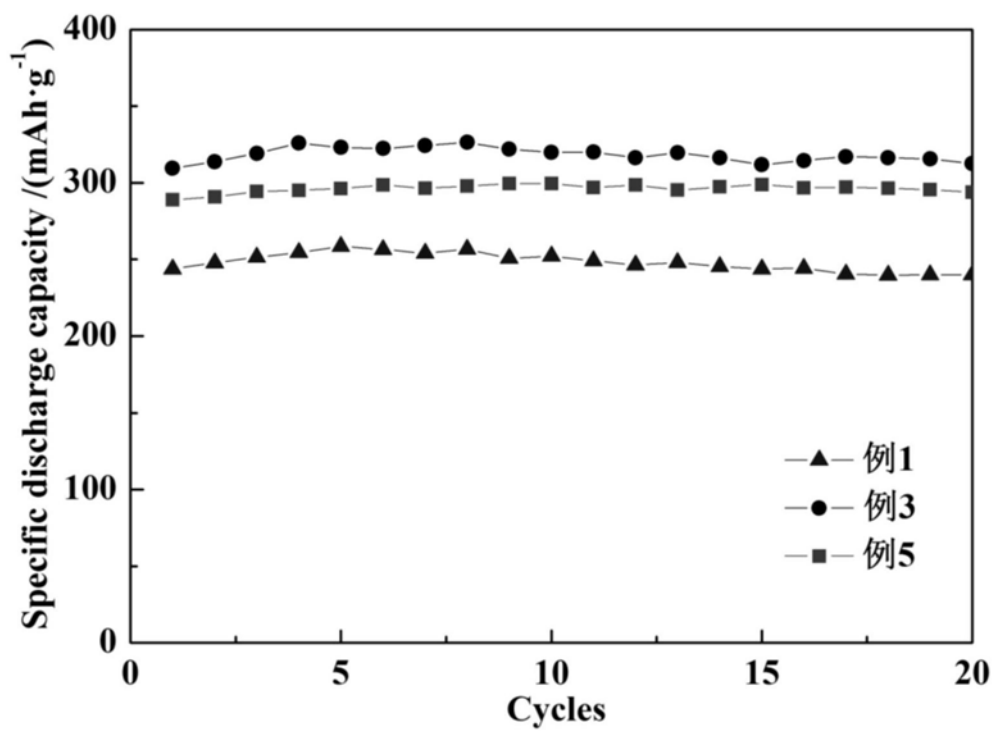


图3