



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106904655 A

(43)申请公布日 2017.06.30

(21)申请号 201710175149.7

(22)申请日 2017.03.22

(71)申请人 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 张利锋 贺文杰 刘毅 郭守武

(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 徐文权

(51)Int.Cl.

C01G 39/00(2006.01)

B82Y 30/00(2011.01)

H01M 4/58(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

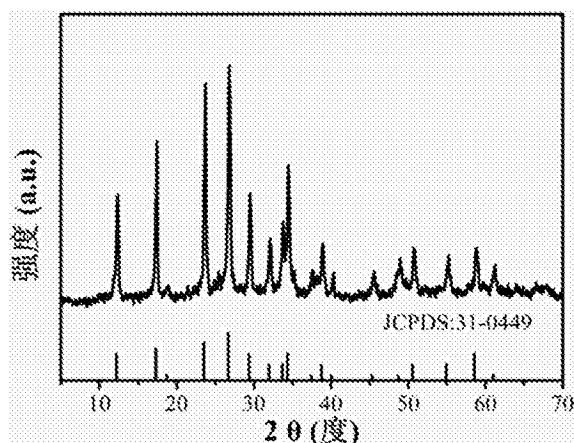
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种钼酸铜纳米颗粒及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明公开了一种钼酸铜纳米颗粒作为锂离子电池负极材料的制备方法。以二水乙酸铜和四水钼酸铵为原料,氢氧化钠水溶液为溶剂,一步水热合成钼酸铜纳米颗粒。该制备方法操作简单,通过调节溶液环境可以显著缩短反应时间,降低反应温度,制备工艺成本较低,可用于工业化规模生产。采用本发明制备出的钼酸铜纳米颗粒,纯度高,结晶度高,且作为锂离子电池负极材料具有良好的电化学活性和循环性能,为钼酸铜纳米材料在储能等领域的应用提供了一定的理论基础和实践经验。



1. 一种钼酸铜纳米颗粒的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 按照质量份数计,将1份的四水钼酸铵和1~3份的二水乙酸铜溶于浓度为0.001~0.005mol/L的氢氧化钠水溶液中,得到混合溶液A;

2) 将混合溶液搅拌均匀后,转移至反应釜中,密封并进行水热反应,反应结束后,自然冷却至室温,得到产物B;

3) 将产物B用去离子水和乙醇混合溶液离心洗涤之后,在60℃的温度下干燥过夜,得到黄绿色钼酸铜颗粒。

2. 根据权利要求1所述的钼酸铜纳米颗粒的制备方法,其特征在于,步骤1)中,四水钼酸铵和二水乙酸铜溶于40mL的氢氧化钠水溶液中。

3. 根据权利要求1所述的钼酸铜纳米颗粒的制备方法,其特征在于,步骤2)中混合溶液A搅拌时间为10~15min。

4. 根据权利要求1所述的钼酸铜纳米颗粒的制备方法,其特征在于,步骤2)中反应釜的容积为50mL。

5. 根据权利要求1所述的钼酸铜纳米颗粒的制备方法,其特征在于,步骤2)中水热反应温度为120~160℃。

6. 根据权利要求1所述的钼酸铜纳米颗粒的制备方法,其特征在于,步骤2)中水热反应时间为3~5h。

7. 一种采用如权利要求1-6任意一项所述方法制备得到的钼酸铜纳米颗粒,其特征在于,以质量份数计,由1份的四水钼酸铵和1~3份的二水乙酸铜制成。

8. 根据权利要求7所述的钼酸铜纳米颗粒作为锂离子电池负极材料,其特征在于,所制备的钼酸铜颗粒的粒径为80~150nm。

9. 钼酸铜纳米颗粒作为锂离子电池负极材料的应用。

10. 根据权利要求8所述的应用,其特征在于,锂离子电池负极材料的可逆比容量大于等于310mAh/g,充放电循环次数大于等于300次。

一种钼酸铜纳米颗粒及其制备方法和应用

【技术领域】

[0001] 本发明属于无机纳米材料及能源材料的交叉领域,涉及一种钼酸铜纳米颗粒及其制备方法和应用。

【背景技术】

[0002] 金属钼酸盐纳米材料具有独特的结构,电性能和催化性能,不仅在湿度感应、光学、荧光体、抑霉及抗菌领域获得应用,而且在海水缓蚀、光催化降解废水、电极材料、颜料和负热膨胀材料等领域也有着潜在的应用。

[0003] 铜基钼酸盐由于其特有的结构和物理化学性质,因此受到了人们的更多关注。如中国发明专利CN201110347508.5公开了利用微波反应制备辐射状钼酸铜微米球($\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$),该方法反应时间较短,但使用了微波反应器,不利于产品低成本规模化的工业生产,且其产品尺寸较大($5\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$),不利于该类小尺寸效应及量子效应等特性的应用,因此该方法在尺寸控制及低成本制备等方面仍有技术提升空间。此外,中国发明专利CN201510096407.3公开了一种直径约为 $20\mu\text{m}$ 的微米球状碱式钼酸铜($\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{MoO}_4)_2$)的制备方法,且在制备过程中需要精确调节反应溶液的pH值,因此在铜基钼酸盐微纳米材料的制备过程中,调控产品尺寸大小,优化合成工艺等方面仍具有一定的改进空间。

[0004] 钼酸铜(CuMoO_4),是一种正钼酸盐。目前,相对于其他铜基钼酸盐,钼酸铜并未有大范围报道。现有钼酸铜的制备方法也比较单一,主要有超声合成、水热等方法。如中国发明专利CN201510096407.3公开了一种钼酸铜纳米棒复合电子封装材料。该发明在反应温度为 $120\sim 180^\circ\text{C}$ 、保温时长为 $12\sim 36\text{h}$ 条件下合成出钼酸铜纳米棒。本发明提供了一种具有高电化学活性钼酸铜纳米颗粒的制备方法,该方法通过用氢氧化钠调节溶液环境,在反应温度为 $120\sim 160^\circ\text{C}$ 下反应 $3\sim 5$ 小时就可以得到高纯相的钼酸铜颗粒。制备出的钼酸铜纳米颗粒作为锂离子电池负极材料,具有较高的比容量,良好的循环稳定性,此外,我国钼储量占世界首位,因此开发新型的钼酸盐纳米材料,具有非常重要的意义。

【发明内容】

[0005] 本发明的目的在于克服上述现有技术的缺点,提供一种钼酸铜纳米颗粒及其制备方法和应用。通过调节溶液环境,缩短水热反应时间,降低反应温度,制备出形貌稳定,纯度高,结晶度高的钼酸铜纳米颗粒,作为锂离子电池负极材料具有优异的电化学活性,良好的循环稳定性。

[0006] 为达到上述目的,本发明采用以下技术方案予以实现:

[0007] 一种钼酸铜纳米颗粒的制备方法,包括以下步骤:

[0008] 1) 按照质量份数计,将1份的四水钼酸铵和 $1\sim 3$ 份的二水乙酸铜溶于 40mL 、浓度为 $0.001\sim 0.005\text{mol/L}$ 的氢氧化钠水溶液中,得到混合溶液A;

[0009] 2) 将混合溶液搅拌均匀后,转移至反应釜中,密封并进行水热反应,反应结束后,自然冷却至室温,得到产物B;

[0010] 3) 将产物B用去离子水和乙醇混合溶液离心洗涤之后,在60℃的温度下干燥过夜,得到黄绿色钼酸铜颗粒。

[0011] 本发明进一步的改进在于:

[0012] 步骤1) 中,四水钼酸铵和二水乙酸铜溶于40mL的氢氧化钠水溶液中。

[0013] 步骤2) 中混合溶液A搅拌时间为10~15min。

[0014] 步骤2) 中反应釜的容积为50mL。

[0015] 步骤2) 中水热反应温度为120~160℃。

[0016] 步骤2) 中水热反应时间为3~5h。

[0017] 一种钼酸铜纳米颗粒,以质量份数计,由1份的四水钼酸铵和1~3份的二水乙酸铜制成。

[0018] 所制备的钼酸铜颗粒的粒径为80~150nm。

[0019] 钼酸铜纳米颗粒作为锂离子电池负极材料的应用。锂离子电池负极材料的可逆比容量大于等于310mAh/g。锂离子电池负极材料的充放电循环次数大于等于300次。

[0020] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0021] 本发明利用常规铜盐和钼酸盐,通过一步水热合成了钼酸铜纳米颗粒,配方简单实用。该方法反应时间短,反应条件温和,易于重复,适合低成本规模生产。制备出的钼酸铜纯度高,结晶度高,改变反应参数还可以方便的对其尺寸进行调控,为铜基钼酸盐纳米材料在储能,催化等领域的广泛应用提供了一定的理论基础和实践经验。

【附图说明】

[0022] 图1为钼酸铜纳米颗粒扫描电镜图;

[0023] 图2为钼酸铜纳米颗粒XRD图;

[0024] 图3为钼酸铜纳米颗粒恒电流充放电图。

【具体实施方式】

[0025] 下面结合附图对本发明做进一步详细描述:

[0026] 参见图1-3,本发明钼酸铜纳米颗粒,以四水钼酸铵和二水乙酸铜为原料,氢氧化钠水溶液为溶剂,一步水热合成钼酸铜纳米颗粒,包括以下步骤:

[0027] 1) 按照质量份数计,将1份的四水钼酸铵和1~3份二水乙酸铜溶于40毫升浓度为0.001~0.005摩尔/升的氢氧化钠水溶液中;

[0028] 2) 将步骤1所得混合溶液搅拌10~15分钟后,转移至50mL反应釜中,密封,并在120~160℃的温度下水热反应3~5小时,反应结束后,自然冷却至室温;

[0029] 3) 将步骤2所得产物用去离子水和乙醇混合溶液离心洗涤数次,之后60℃干燥过夜,得到黄绿色钼酸铜颗粒。

[0030] 制备得到的钼酸铜颗粒大小为纳米级,其作为锂离子电池负极材料表现出较好的电化学活性。钼酸铜颗粒大小范围为80~150纳米;钼酸铜纳米颗粒作为锂离子电池负极材料的可逆比容量大于等于310mAh/g,充放电循环次数大于等于300次。

[0031] 实施例1:

[0032] 步骤1:配置浓度为0.001摩尔/升的氢氧化钠水溶液;

[0033] 步骤2:将1份的四水钼酸铵和1份二水乙酸铜溶于40毫升氢氧化钠水溶液中;

[0034] 步骤3:将步骤2所得混合溶液搅拌10分钟后,转移至50mL反应釜中,密封,在120℃温度条件下反应3小时,反应结束后,自然冷却至室温;

[0035] 步骤4:将步骤3所得产物用去离子水和乙醇混合溶液离心洗涤数次,之后60℃干燥过夜,得到黄绿色钼酸铜颗粒。

[0036] 实施例2:

[0037] 步骤1:配置浓度为0.005摩尔/升的氢氧化钠水溶液;

[0038] 步骤2:将1份的四水钼酸铵和1份二水乙酸铜溶于40毫升氢氧化钠水溶液中;

[0039] 步骤3:将步骤2所得混合溶液搅拌15分钟后,转移至50mL反应釜中,密封,在160℃温度条件下反应3小时,反应结束后,自然冷却至室温;

[0040] 步骤4:将步骤3所得产物用去离子水和乙醇混合溶液离心洗涤数次,之后60℃干燥过夜,得到黄绿色钼酸铜颗粒。

[0041] 实施例3:

[0042] 步骤1:配置浓度为0.003摩尔/升的氢氧化钠水溶液;

[0043] 步骤2:将1份的四水钼酸铵和2份二水乙酸铜溶于40毫升氢氧化钠水溶液中;

[0044] 步骤3:将步骤2所得混合溶液搅拌10分钟后,转移至50mL反应釜中,密封,在140℃温度条件下反应3小时,反应结束后,自然冷却至室温;

[0045] 步骤4:将步骤3所得产物用去离子水和乙醇混合溶液离心洗涤数次,之后60℃干燥过夜,得到黄绿色钼酸铜颗粒。

[0046] 实施例4:

[0047] 步骤1:配置浓度为0.001摩尔/升的氢氧化钠水溶液;

[0048] 步骤2:将1份的四水钼酸铵和3份二水乙酸铜溶于40毫升氢氧化钠水溶液中;

[0049] 步骤3:将步骤2所得混合溶液搅拌15分钟后,转移至50mL反应釜中,密封,在160℃温度条件下反应4小时,反应结束后,自然冷却至室温;

[0050] 步骤4:将步骤3所得产物用去离子水和乙醇混合溶液离心洗涤数次,之后60℃干燥过夜,得到黄绿色钼酸铜颗粒。

[0051] 实施例5:

[0052] 步骤1:配置浓度为0.005摩尔/升的氢氧化钠水溶液;

[0053] 步骤2:将1份的四水钼酸铵和1份二水乙酸铜溶于40毫升氢氧化钠水溶液中;

[0054] 步骤3:将步骤2所得混合溶液搅拌15分钟后,转移至50mL反应釜中,密封,在120℃温度条件下反应5小时,反应结束后,自然冷却至室温;

[0055] 步骤4:将步骤3所得产物用去离子水和乙醇混合溶液离心洗涤数次,之后60℃干燥过夜,得到黄绿色钼酸铜颗粒。

[0056] 实施例6:

[0057] 步骤1:配置浓度为0.005摩尔/升的氢氧化钠水溶液;

[0058] 步骤2:将1份的四水钼酸铵和2份二水乙酸铜溶于40毫升氢氧化钠水溶液中;

[0059] 步骤3:将步骤2所得混合溶液搅拌12分钟后,转移至50mL反应釜中,密封,在130℃温度条件下反应5小时,反应结束后,自然冷却至室温;

[0060] 步骤4:将步骤3所得产物用去离子水和乙醇混合溶液离心洗涤数次,之后60℃干

燥过夜,得到黄绿色钼酸铜颗粒。

[0061] 图1为本发明制备的钼酸铜纳米颗粒的扫描电子显微镜图,其中颗粒大小范围为80~150纳米。

[0062] 图2是钼酸铜纳米颗粒的X射线衍射图谱。

[0063] 图3是本发明实施例1制备的钼酸铜纳米颗粒作为锂离子电池负极材料,在0.1A/g的电流密度下测得的恒电流充放电图。经过300次循环,其可逆比容量稳定在320mAh/g左右,说明所制备得钼酸铜纳米颗粒具有良好的循环稳定性。

[0064] 以上内容仅为说明本发明的技术思想,不能以此限定本发明的保护范围,凡是按照本发明提出的技术思想,在技术方案基础上所做的任何改动,均落入本发明权利要求书的保护范围之内。

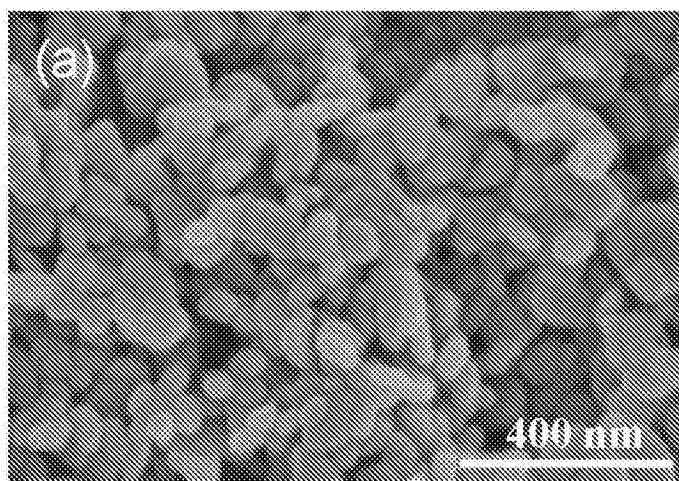


图1

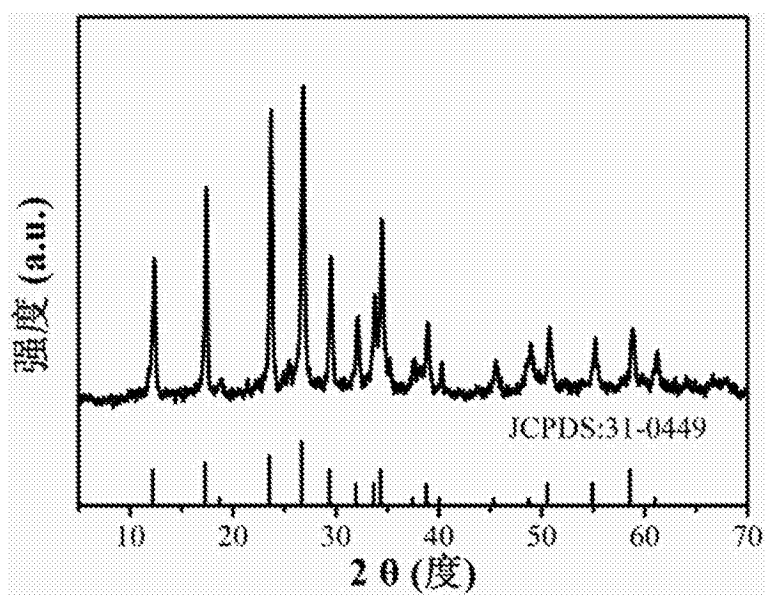


图2

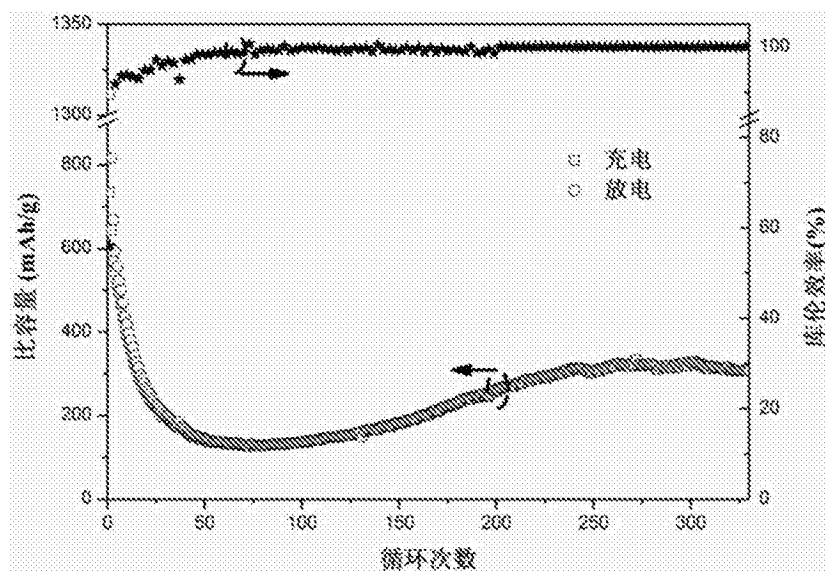


图3