



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104282913 B

(45)授权公告日 2017.01.18

(21)申请号 201410572493.6

审查员 周涯波

(22)申请日 2014.10.23

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104282913 A

(43)申请公布日 2015.01.14

(73)专利权人 安徽师范大学

地址 241000 安徽省芜湖市北京东路1号

(72)发明人 方臻 马秋阳

(74)专利代理机构 北京元本知识产权代理事务
所 11308

代理人 吴悠

(51)Int.Cl.

H01M 4/62(2006.01)

B82Y 30/00(2011.01)

B82Y 40/00(2011.01)

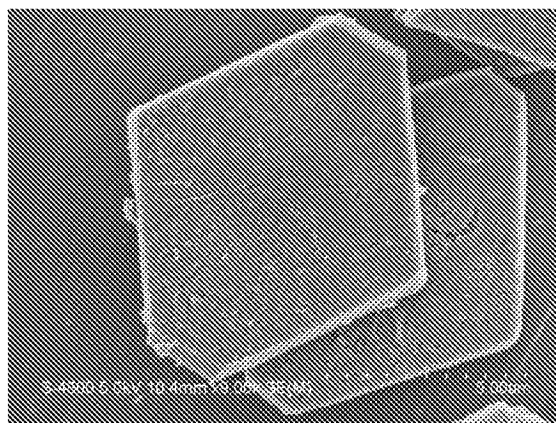
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54)发明名称

片状多孔碳包覆ZnO纳米复合材料及其制备方法与应用

(57)摘要

本发明公开了一种片状多孔碳包覆ZnO纳米复合材料及其制备方法,其制备步骤包括:将原料二水合醋酸锌溶解在丙三醇溶液中,混匀;将所得混合溶液置于高压釜中120-240℃下反应;再将产物在350-700℃下煅烧,所得产物为片状,长度为500nm-10μm,厚度为100-500nm。本发明应用水热-溶剂热法合成前驱体,通过煅烧的方法获得多孔碳材料包覆ZnO纳米颗粒的复合材料,通过多孔碳材料的包覆,有效提高了ZnO纳米颗粒的化学稳定性,从而提高了金属氧化物作为锂离子电池储锂的容量性能和循环稳定性,在储锂性能方面有着潜在的应用前景。



1. 一种片状多孔碳包覆ZnO纳米复合材料的制备方法,包括以下步骤:
 - a、将原料二水合醋酸锌溶解在丙三醇中,转入高压反应釜中加热至120-240℃恒温反应1-60小时得白色固体产物和透明胶状溶液;步骤a中所述原料二水合醋酸锌物质的量为1-3mmol时,丙三醇体积为25-45mL;
 - b、将步骤a所得透明胶状溶液倒出,剩余白色固体产物;然后加蒸馏水陈化处理6-24h,抽滤,洗涤,干燥,得到白色 $C_3H_6O_3$ -Zn配合物;
 - c、将步骤b中所得产物置于管式炉中,在惰性气气流下缓慢升温至350-700℃恒温煅烧1-3h,得黑色片状多孔碳包覆ZnO纳米复合材料。
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤c惰性气流速为0.1-0.3min/L。
3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤c所述缓慢升温的升温速率3-6℃/min。
4. 由权利要求1-3任一项所述制备方法得到的多孔碳包覆ZnO纳米复合材料,其特征在于,该多孔碳包覆ZnO纳米复合材料为片状,长度为500nm-10 μ m,厚度为100-500nm。
5. 权利要求4所述片状多孔碳包覆ZnO纳米材料在锂离子电池中作为负极材料的应用。

片状多孔碳包覆ZnO纳米复合材料及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明属于纳米材料及电化学方面的技术领域,具体涉及用于金属氧化物及多孔碳材料的制备方法及其作为锂离子电池负极材料的应用。

背景技术

[0002] 近年来,金属氧化物纳米材料ZnO因具有纳米材料和半导体氧化物的双重性能,在能源存储、太阳能利用、生物医学等领域的大量应用而受到人们的广泛关注。但ZnO的缺点在于其化学活泼性较高,容易和酸碱等化学物质反应。因此,提高其化学稳定性是提升ZnO性能的重要途径。目前纳米氧化锌材料的合成方法有很多,但是最常用的方法有以下几种:溶胶-凝胶法、静电纺丝法、微波法、水热-溶剂热法、气相沉淀法、化学沉淀法、微乳液法等。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于提供一种结合半导体金属氧化物纳米材料和多孔碳复合材料得到片状多孔碳包覆ZnO纳米复合材料及制备方法。

[0004] 本发明的一种片状多孔碳包覆ZnO纳米复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0005] a、将原料二水合醋酸锌溶解在丙三醇中,转入高压反应釜中加热至120-240℃恒温反应1-60小时得白色固体产物和透明胶状溶液;

[0006] b、将步骤a所得透明胶状溶液倒出,剩余白色固体产物;然后加蒸馏水陈化处理6-24h,抽滤,洗涤,干燥,得到白色 $C_3H_6O_3$ -Zn配合物;

[0007] c、将步骤b中所得产物置于管式炉中,在惰性气气流下缓慢升温至350-700℃恒温煅烧1-3h,得黑色片状多孔碳包覆ZnO纳米复合材料。

[0008] 优选的,步骤a中所述原料二水合醋酸锌物质的量为1-3mmol,丙三醇体积为25-45mL。

[0009] 步骤c惰性气流速优选为0.1-0.3min/L。

[0010] 步骤c所述缓慢升温的升温速率优选为3-6℃/min。

[0011] 步骤a转入高压反应釜中加热至140-200℃恒温反应6-20小时为佳。

[0012] 步骤b洗涤时可采用醇、水等,如可以水洗涤2-3次,再以乙醇洗涤2-3次为佳。

[0013] 本发明所得到的多孔碳包覆ZnO纳米复合材料为片状,长度为500nm-10 μ m,厚度为100-500nm。

[0014] 本发明所述片状多孔碳包覆ZnO纳米材料可在锂离子电池中作为负极材料应用。

[0015] 本发明提供了用溶剂热方法合成一种片状多孔碳包覆ZnO纳米复合材料。采用本发明方法得到片状多孔碳包覆ZnO纳米复合材料,直径为500nm-10 μ m,厚度为100-500nm。

[0016] 本发明应用水热-溶剂热法合成前驱体,通过煅烧的方法获得多孔碳材料包覆ZnO纳米颗粒的复合材料,通过多孔碳材料的包覆,有效提高了ZnO纳米颗粒的化学稳定性,从而提高了金属氧化物作为锂离子电池储锂的容量性能和循环稳定性,在储锂性能方面有着潜在的应用前景。同时,本发明的制备方法简单,绿色无污染,降低了成本,所得产物形貌均

一,所获得的复合材料在锂离子电池负极材料中表现出较好的容量性能,在制备半导体纳米材料上有很重要的价值。

附图说明

- [0017] 图1为片状多孔碳包覆ZnO纳米复合材料扫描电镜图片。
[0018] 图2为片状多孔碳包覆ZnO纳米复合材料透射电镜图片
[0019] 图3为前驱体白色配合物 $C_3H_6O_3-Zn$ 的X射线衍射光谱。
[0020] 图4为片状多孔碳包覆ZnO纳米复合材料的X射线衍射光谱。
[0021] 图5为实施例1制备的片状多孔碳包覆ZnO纳米复合材料的热重分析曲线。
[0022] 图6为实施例1制备的片状多孔碳包覆ZnO纳米复合材料的EDS图片。
[0023] 图7为实施例1制备的片状多孔碳包覆ZnO纳米复合材料的充放电循环曲线。
[0024] 图8为实施例14制备的片状多孔碳包覆ZnO纳米复合材料的扫描电镜照片。

具体实施方式

[0025] 下述实施例是对于本发明内容的进一步说明以作为对本发明技术内容的阐释,但本发明的实质内容并不仅限于下述实施例所述,本领域的普通技术人员可以且应当知晓任何基于本发明实质精神的简单变化或替换均应属于本发明所要求的保护范围。

[0026] 实施例1

[0027] a、在室温下,将2mmol二水合醋酸锌加入40mL丙三醇中,搅拌形成均一溶液,将所得混合溶液转入体积为60mL内衬聚四氟乙烯的高压釜中,旋紧盖子置于烘箱中,在180℃反应12小时,自然冷却到室温,得到白色固体产物和透明胶状溶液;

[0028] b、将步骤a所得透明胶状溶液倒出,剩余白色产物;然后加蒸馏水陈化处理18h,抽滤,乙醇和水混合洗涤,干燥,得到白色配合物。图3为前驱体白色配合物的X射线衍射光谱,与标准卡片对照确认为 $C_3H_6O_3-Zn$ 。

[0029] c、将步骤b制备的白色产物转入刚玉舟中,并置于管式炉中,通入氮气,流速为0.2min/L,通气30min后,设定升温速率为:30℃升温到500℃,升温速率5℃/min,保持在500℃煅烧2小时,得到黑色片状多孔碳包覆ZnO纳米复合材料。图1为复合材料扫描电镜照片,图2为复合材料透射电镜图片,由图中可以看出ZnO晶格条纹和不定形态C包覆在ZnO周围。图4为复合材料的X射线衍射光谱,与标准卡片对照为六方相的ZnO;图5为复合材料的热重分析曲线,热重表明,分解温度为450℃,ZnO占总质量比为53%;图6为复合材料的EDS图片,表明复合材料中含有Zn,O,C元素;图7复合材料的充放电循环曲线,充放电循环曲线表明片状多孔碳包覆ZnO纳米复合材料在电流密度为 $100mA \cdot g^{-1}$ 时经过10次循环容量约在 $400mAh \cdot g^{-1}$,该复合材料在锂离子电池负极材料中表现出较好的容量性能。

[0030] 实施例2

[0031] a、在室温下,将1mmol二水合醋酸锌加入25mL丙三醇中,搅拌形成均一溶液,将所得混合溶液转入体积为60mL内衬聚四氟乙烯的高压釜中,旋紧盖子置于烘箱中,在180℃反应12小时,自然冷却到室温,得到白色固体产物和透明胶状溶液;

[0032] b、将步骤a所得透明胶状溶液倒出,剩余白色产物;然后加蒸馏水陈化处理10h,抽滤,乙醇和水混合洗涤,干燥,得到白色 $C_3H_6O_3-Zn$ 配合物。

[0033] c、将步骤b制备的白色产物转入刚玉舟中,并置于管式炉中,通入氮气,流速为0.2min/L,通气30min后,设定升温速率为:30℃升温到500℃,升温速率5℃/min,保持在500℃煅烧2小时,得到黑色片状多孔碳包覆ZnO纳米复合材料。

[0034] 实施例3

[0035] a、在室温下,将3mmol二水合醋酸锌加入40mL丙三醇中,搅拌形成均一溶液,将所得混合溶液转入体积为60mL内衬聚四氟乙烯的高压釜中,旋紧盖子置于烘箱中,在180℃反应12小时,自然冷却到室温,得到白色固体产物和透明胶状溶液;

[0036] b、将步骤a所得透明胶状溶液倒出,剩余白色产物;然后加蒸馏水陈化处理20h,抽滤,乙醇和水混合洗涤,干燥,得到白色C₃H₆O₃-Zn配合物。

[0037] c、将步骤b制备的白色产物转入刚玉舟中,并置于管式炉中,通入氮气,流速为0.2min/L,通气30min后,设定升温速率为:30℃升温到500℃,升温速率5℃/min,保持在500℃煅烧2小时,得到黑色片状多孔碳包覆ZnO纳米复合材料。

[0038] 实施例4

[0039] a、在室温下,将2mmol二水合醋酸锌加入40mL丙三醇中,搅拌形成均一溶液,将所得混合溶液转入体积为60mL内衬聚四氟乙烯的高压釜中,旋紧盖子置于烘箱中,在180℃反应6小时,自然冷却到室温,得到白色固体产物和透明胶状溶液;

[0040] b、将步骤a所得透明胶状溶液倒出,剩余白色产物;然后加蒸馏水陈化处理8h,抽滤,乙醇和水混合洗涤,干燥,得到白色C₃H₆O₃-Zn配合物。

[0041] c、将步骤b制备的白色产物转入刚玉舟中,并置于管式炉中,通入氮气,流速为0.2min/L,通气30min后,设定升温速率为:30℃升温到500℃,升温速率5℃/min,保持在500℃煅烧2小时,得到黑色片状多孔碳包覆ZnO纳米复合材料。

[0042] 实施例5

[0043] a、在室温下,将2mmol二水合醋酸锌加入40mL丙三醇中,搅拌形成均一溶液,将所得混合溶液转入体积为60mL内衬聚四氟乙烯的高压釜中,旋紧盖子置于烘箱中,在180℃反应10小时,自然冷却到室温,得到白色固体产物和透明胶状溶液;

[0044] b、将步骤a所得透明胶状溶液倒出,剩余白色产物;然后加蒸馏水陈化处理20h,抽滤,乙醇和水混合洗涤,干燥,得到白色C₃H₆O₃-Zn配合物。

[0045] c、将步骤b制备的白色产物转入刚玉舟中,并置于管式炉中,通入氮气,流速为0.2min/L,通气30min后,设定升温速率为:30℃升温到500℃,升温速率5℃/min,保持在500℃煅烧2小时,得到黑色片状多孔碳包覆ZnO纳米复合材料。

[0046] 实施例6

[0047] a、在室温下,将2mmol二水合醋酸锌加入40mL丙三醇中,搅拌形成均一溶液,将所得混合溶液转入体积为60mL内衬聚四氟乙烯的高压釜中,旋紧盖子置于烘箱中,在140℃反应12小时,自然冷却到室温,得到白色固体产物和透明胶状溶液;

[0048] b、将步骤a所得透明胶状溶液倒出,剩余白色产物;然后加蒸馏水陈化处理10h,抽滤,乙醇和水混合洗涤,干燥,得到白色C₃H₆O₃-Zn配合物。

[0049] c、将步骤b制备的白色产物转入刚玉舟中,并置于管式炉中,通入氮气,流速为0.2min/L,通气30min后,设定升温速率为:30℃升温到500℃,升温速率5℃/min,保持在500℃煅烧2小时,得到黑色片状多孔碳包覆ZnO纳米复合材料。

[0050] 实施例7

[0051] a、在室温下,将2mmol二水合醋酸锌加入40mL丙三醇中,搅拌形成均一溶液,将所得混合溶液转入体积为60mL内衬聚四氟乙烯的高压釜中,旋紧盖子置于烘箱中,在160℃反应12小时,自然冷却到室温,得到白色固体产物和透明胶状溶液;

[0052] b、将步骤a所得透明胶状溶液倒出,剩余白色产物;然后加蒸馏水陈化处理18h,抽滤,乙醇和水混合洗涤,干燥,得到白色 $C_3H_6O_3$ -Zn配合物。

[0053] c、将步骤b制备的白色产物转入刚玉舟中,并置于管式炉中,通入氮气,流速为0.2min/L,通气30min后,设定升温速率为:30℃升温到500℃,升温速率5℃/min,保持在500℃煅烧2小时,得到黑色片状多孔碳包覆ZnO纳米复合材料。

[0054] 实施例8

[0055] a、在室温下,将2mmol二水合醋酸锌加入40mL丙三醇中,搅拌形成均一溶液,将所得混合溶液转入体积为60mL内衬聚四氟乙烯的高压釜中,旋紧盖子置于烘箱中,在200℃反应12小时,自然冷却到室温,得到白色固体产物和透明胶状溶液;

[0056] b、将步骤a所得透明胶状溶液倒出,剩余白色产物;然后加蒸馏水陈化处理24h,抽滤,乙醇和水混合洗涤,干燥,得到白色 $C_3H_6O_3$ -Zn配合物。

[0057] c、将步骤b制备的白色产物转入刚玉舟中,并置于管式炉中,通入氮气,流速为0.2min/L,通气30min后,设定升温速率为:30℃升温到500℃,升温速率5℃/min,保持在500℃煅烧2小时,得到黑色片状多孔碳包覆ZnO纳米复合材料。

[0058] 实施例9

[0059] a、在室温下,将2mmol二水合醋酸锌加入40mL丙三醇中,搅拌形成均一溶液,将所得混合溶液转入体积为60mL内衬聚四氟乙烯的高压釜中,旋紧盖子置于烘箱中,在180℃反应12小时,自然冷却到室温,得到白色固体产物和透明胶状溶液;

[0060] b、将步骤a所得透明胶状溶液倒出,剩余白色产物;然后加蒸馏水陈化处理6h,抽滤,乙醇和水混合洗涤,干燥,得到白色 $C_3H_6O_3$ -Zn配合物。

[0061] c、将步骤b制备的白色产物转入刚玉舟中,并置于管式炉中,通入氮气,流速为0.2min/L,通气30min后,设定升温速率为:30℃升温到350℃,升温速率5℃/min,保持在350℃煅烧3小时,得到黑色片状多孔碳包覆ZnO纳米复合材料。

[0062] 实施例10

[0063] a、在室温下,将2mmol二水合醋酸锌加入45mL丙三醇中,搅拌形成均一溶液,将所得混合溶液转入体积为60mL内衬聚四氟乙烯的高压釜中,旋紧盖子置于烘箱中,在180℃反应12小时,自然冷却到室温,得到白色固体产物和透明胶状溶液;

[0064] b、将步骤a所得透明胶状溶液倒出,剩余白色产物;然后加蒸馏水陈化处理20h,抽滤,乙醇和水混合洗涤,干燥,得到白色 $C_3H_6O_3$ -Zn配合物。

[0065] c、将步骤b制备的白色产物转入刚玉舟中,并置于管式炉中,通入氮气,流速为0.2min/L,通气30min后,设定升温速率为:30℃升温到450℃,升温速率5℃/min,保持在450℃煅烧2小时,得到黑色片状多孔碳包覆ZnO纳米复合材料。

[0066] 实施例11

[0067] a、在室温下,将2mmol二水合醋酸锌加入40mL丙三醇中,搅拌形成均一溶液,将所得混合溶液转入体积为60mL内衬聚四氟乙烯的高压釜中,旋紧盖子置于烘箱中,在200℃反

应6小时,自然冷却到室温,得到白色固体产物和透明胶状溶液;

[0068] b、将步骤a所得透明胶状溶液倒出,剩余白色产物;然后加蒸馏水陈化处理18h,抽滤,乙醇和水混合洗涤,干燥,得到白色 $C_3H_6O_3$ -Zn配合物。

[0069] c、将步骤b制备的白色产物转入刚玉舟中,并置于管式炉中,通入氮气,流速为0.2min/L,通气30min后,设定升温速率为:30℃升温到600℃,升温速率5℃/min,保持在600℃煅烧2小时,得到黑色片状多孔碳包覆ZnO纳米复合材料。

[0070] 实施例12

[0071] a、在室温下,将2mmol二水合醋酸锌加入40mL丙三醇中,搅拌形成均一溶液,将所得混合溶液转入体积为60mL内衬聚四氟乙烯的高压釜中,旋紧盖子置于烘箱中,在180℃反应12小时,自然冷却到室温,得到白色固体产物和透明胶状溶液;

[0072] b、将步骤a所得透明胶状溶液倒出,剩余白色产物;然后加蒸馏水陈化处理10h,抽滤,乙醇和水混合洗涤,干燥,得到白色 $C_3H_6O_3$ -Zn配合物。

[0073] c、将步骤b制备的白色产物转入刚玉舟中,并置于管式炉中,通入氮气,流速为0.2min/L,通气30min后,设定升温速率为:30℃升温到500℃,升温速率5℃/min,保持在500℃煅烧1小时,得到黑色片状多孔碳包覆ZnO纳米复合材料。

[0074] 实施例13

[0075] a、在室温下,将2mmol二水合醋酸锌加入40mL丙三醇中,搅拌形成均一溶液,将所得混合溶液转入体积为60mL内衬聚四氟乙烯的高压釜中,旋紧盖子置于烘箱中,在180℃反应12小时,自然冷却到室温,得到白色固体产物和透明胶状溶液;

[0076] b、将步骤a所得透明胶状溶液倒出,剩余白色产物;然后加蒸馏水陈化处理12h,抽滤,乙醇和水混合洗涤,干燥,得到白色 $C_3H_6O_3$ -Zn配合物。

[0077] c、将步骤b制备的白色产物转入刚玉舟中,并置于管式炉中,通入氮气,流速为0.2min/L,通气30min后,设定升温速率为:30℃升温到500℃,升温速率5℃/min,保持在500℃煅烧3小时,得到黑色片状多孔碳包覆ZnO纳米复合材料。

[0078] 比较例

[0079] a、在室温下,将2mmol二水合醋酸锌加入40mL丙三醇中,搅拌形成均一溶液,将所得混合溶液转入体积为60mL内衬聚四氟乙烯的高压釜中,旋紧盖子置于烘箱中,在180℃反应12小时,自然冷却到室温,得到白色固体产物和透明胶状溶液;

[0080] b、将步骤a所得透明胶状溶液倒出,剩余白色产物;然后加蒸馏水陈化处理12h,抽滤,乙醇和水混合洗涤,干燥,得到白色 $C_3H_6O_3$ -Zn配合物。

[0081] c、将步骤b制备的白色产物转入马弗炉中,在空气中由30℃升温到500℃,升温速率5℃/min,保持在空气中500℃煅烧2小时,得到灰白色ZnO纳米片。如图8 SEM图所示,由于在空气中反应,所得产品大量烧结,C完全转化成 CO_2 ,只剩下没有C包裹的ZnO,ZnO纳米片显示灰白色。

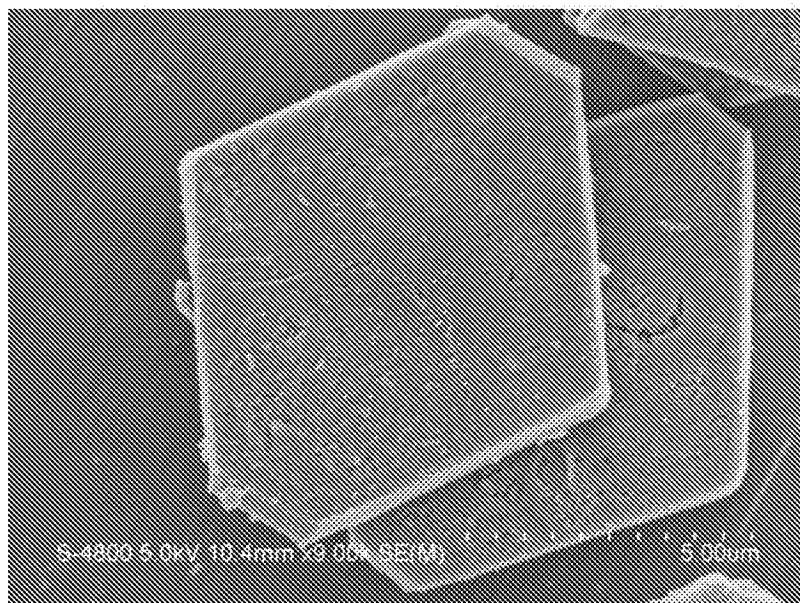


图1

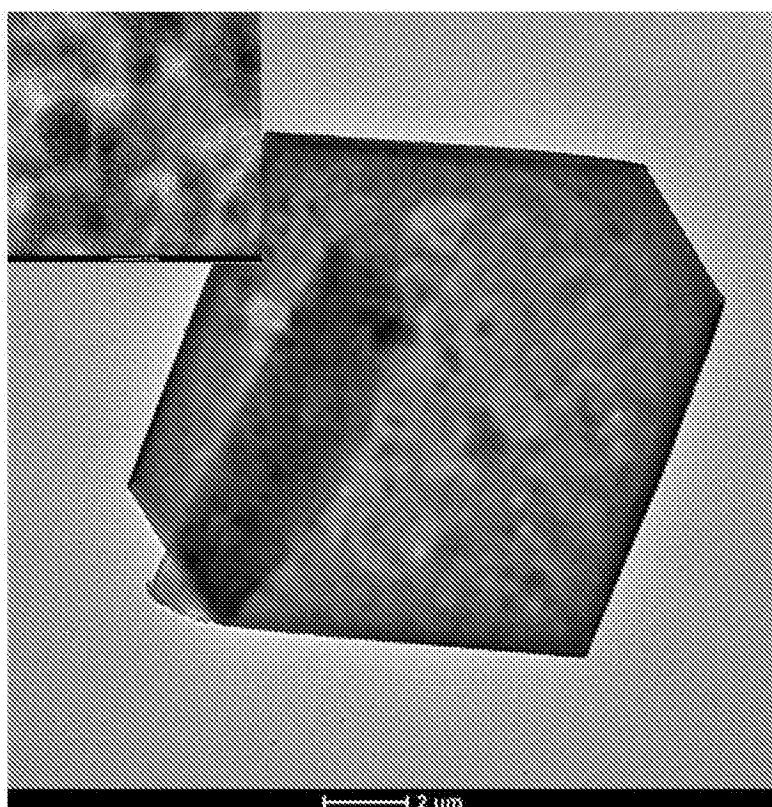


图2

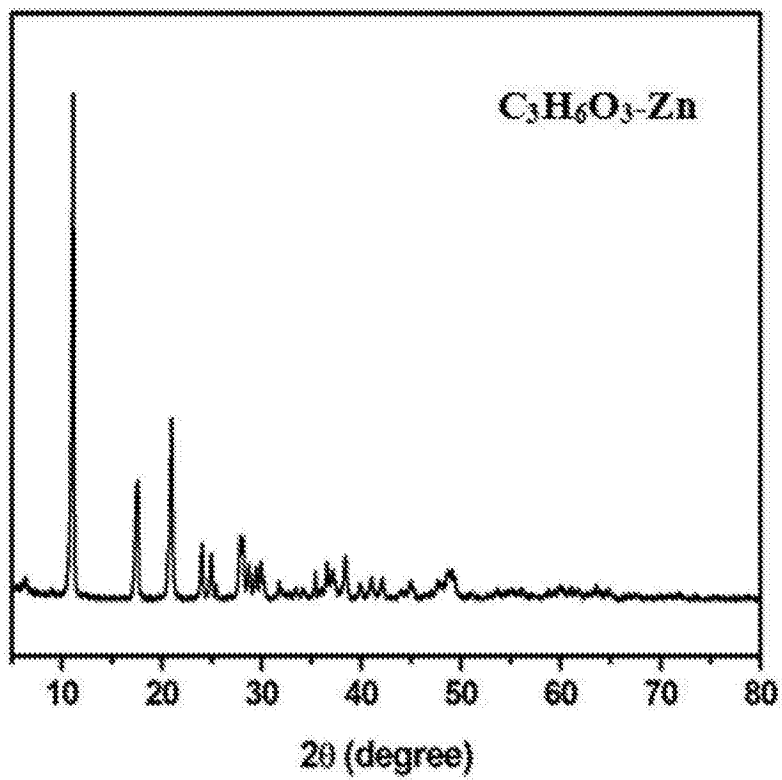


图3

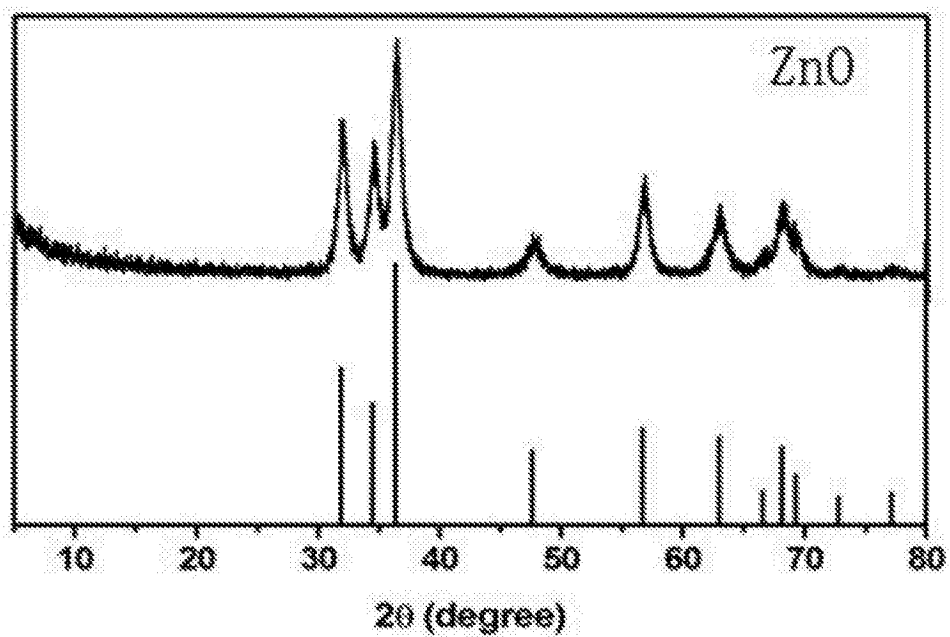


图4

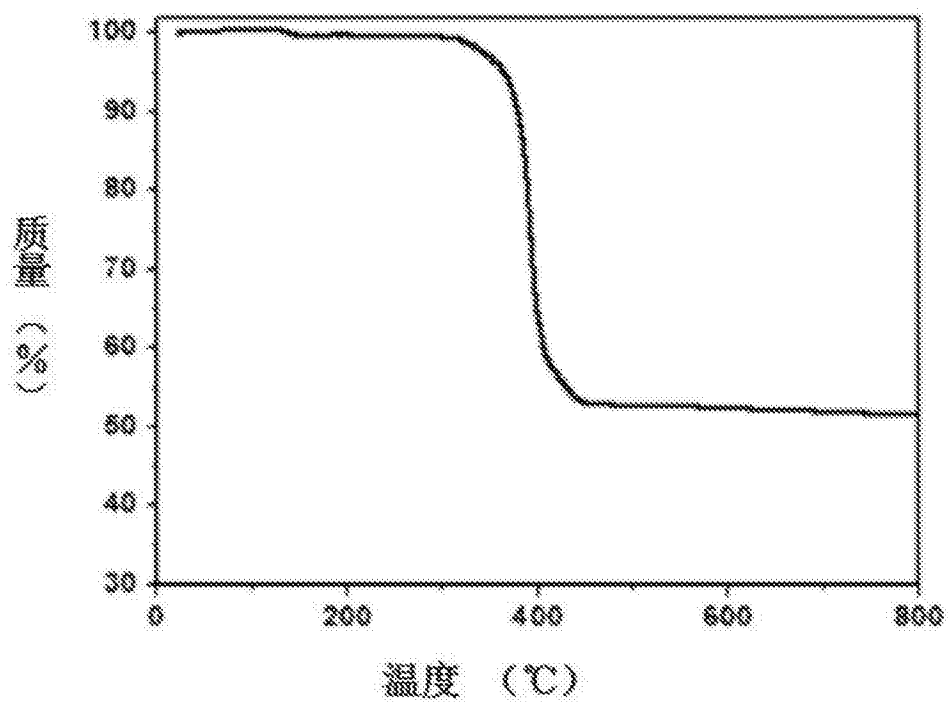


图5

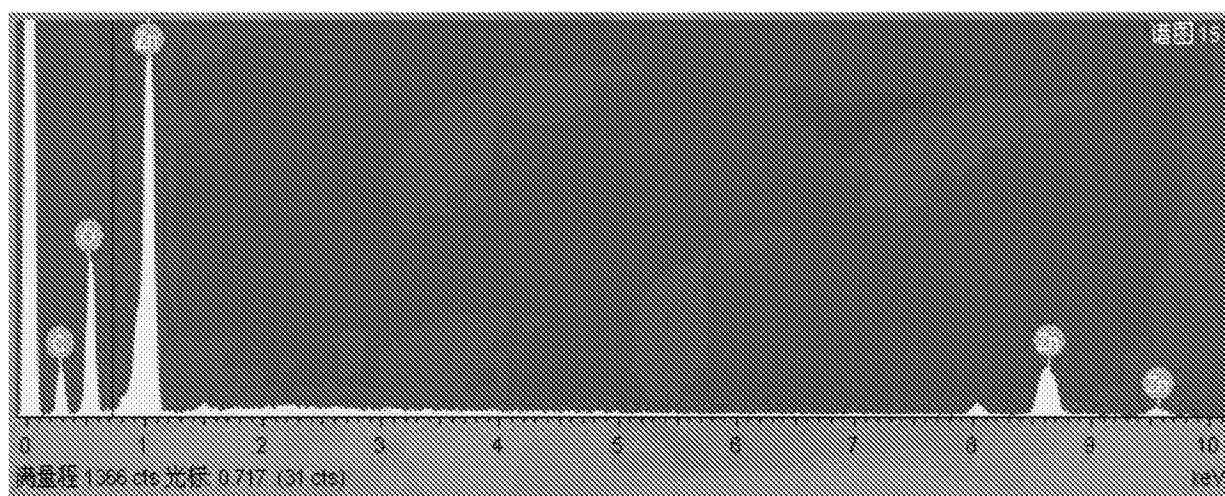


图6

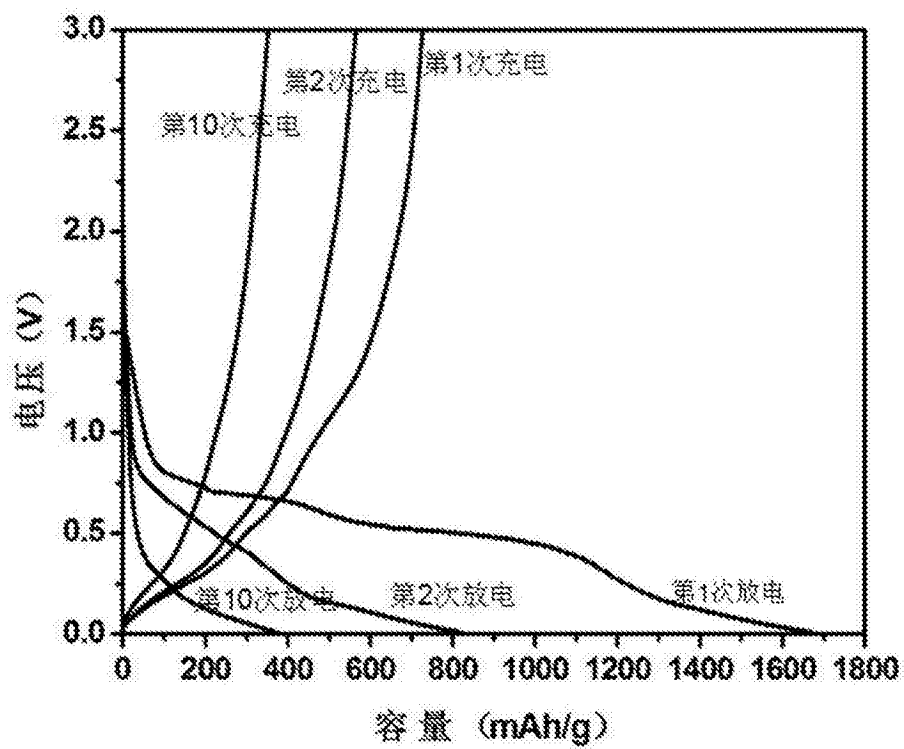


图7

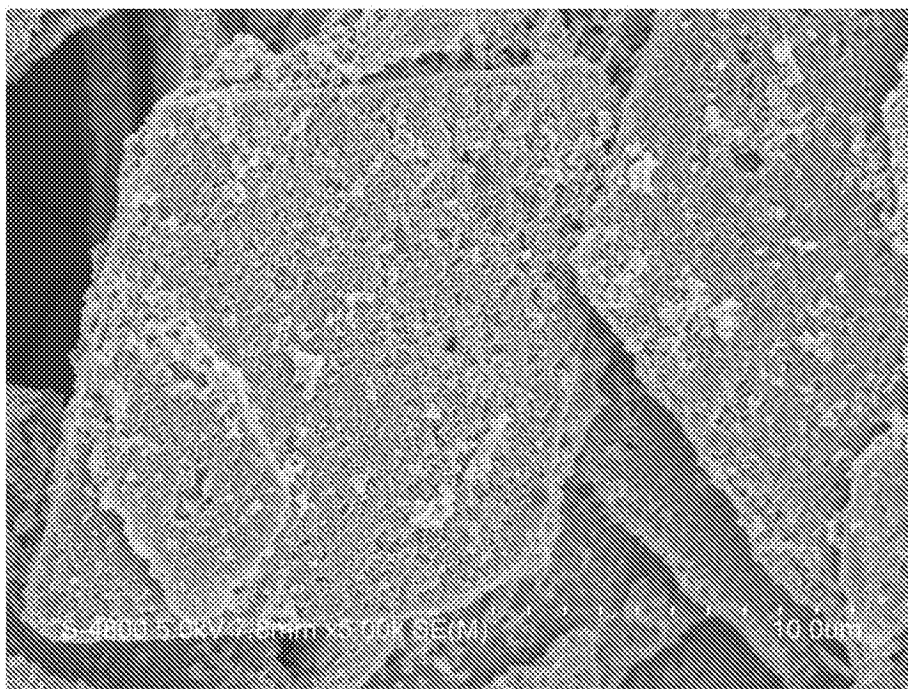


图8