



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111675249 B

(45) 授权公告日 2022.09.02

(21) 申请号 202010528459.4

B22F 9/24 (2006.01)

(22) 申请日 2020.06.11

H01M 4/525 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

H01M 4/62 (2006.01)

申请公布号 CN 111675249 A

H01M 10/0525 (2010.01)

(43) 申请公布日 2020.09.18

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(73) 专利权人 上海纳米技术及应用国家工程研究中心有限公司

(56) 对比文件

地址 201109 上海市闵行区剑川路468号

CN 110931769 A, 2020.03.27

(72) 发明人 崔大祥 吴晓燕 林琳 王岩岩
徐少洪 金彩虹

CN 103066255 A, 2013.04.24

CN 102386381 A, 2012.03.21

(74) 专利代理机构 上海东亚专利商标代理有限公司 31208

CN 103337621 A, 2013.10.02

CN 110867577 A, 2020.03.06

专利代理师 董梅

CN 103441239 A, 2013.12.11

CN 109360983 A, 2019.02.19

(51) Int. Cl.

CN 109768272 A, 2019.05.17

WO 2018120387 A1, 2018.07.05

H01M 4/505 (2010.01)

审查员 郑津

C01G 53/00 (2006.01)

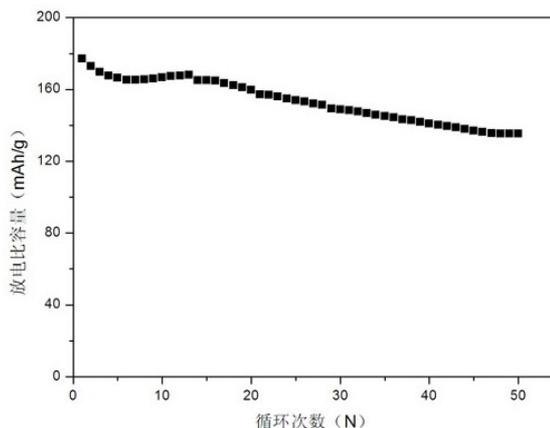
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

一种铜负载三元纳米带正极材料的制备方法及其产品和应用

(57) 摘要

本发明提供一种铜负载三元纳米带正极材料的制备方法及其产品和应用,本发明利用水热法与原位还原相结合制备铜负载三元纳米带正极材料。铜能够提高材料的电导率且该结构具有较大的比表面积,能够与电解液充分接触,进而可以提高材料的电化学性能。在1C倍率下首次放电比容量约为174 mAh/g,经过50次循环后放电比容量为138 mAh/g。并且制备方法简单,工艺条件容易实现,能量消耗低,且制备无污染。



1. 一种铜负载三元纳米带正极材料的制备方法,其特征在于,利用水热法与原位还原相结合制备铜负载三元纳米带正极材料,包括下述步骤:

(1)将锂盐、镍盐、钴盐、锰盐和1 mL硝酸溶于去离子水中,使锂盐、镍盐、钴盐和锰盐摩尔量比为 $1: 1-x-y: x: y$,搅拌得到均匀澄清前驱液;将上述混合溶液加入15 mL氢氧化钠碱溶液中,移至25 mL水热釜中,于 $180\sim 200^{\circ}\text{C}$ 在烘箱中水热反应 $1\sim 3$ h;将反应后的产物离心,将离心后得到的沉淀用去离子水 and 无水乙醇洗涤多次,干燥,用玛瑙研钵研细后得到三元纳米带正极材料;

(2)将 $0.005\sim 0.01$ mol氧化铜溶于去离子水中,搅拌 $10\sim 20\text{min}$ 后滴加 $5\sim 10\text{mL}$ 氨水,得到溶液A;将 $5\sim 10\text{g}$ 十二烷基苯磺酸钠溶于 50mL 去离子水中,搅拌至透明,得溶液B;将溶液B逐滴滴加到溶液A中,滴加完搅拌 $5\sim 10\text{h}$,得溶液C;将步骤(1)所得产物加入到溶液C中,得溶液D;将 $2\sim 5\text{mmol}$ 还原剂逐滴加入溶液D中继续搅拌 $3\sim 6\text{h}$,将得到的沉淀物用去离子水和乙醇洗涤数次后,抽滤、烘干后得到最终产物;其中,

所述的锂盐是醋酸锂、硝酸锂中的一种或其组合;

所述的镍盐为醋酸镍、硝酸镍中的一种或其组合;

所述的钴盐为醋酸钴、硝酸钴中的一种或其组合;

所述的锰盐为醋酸锰、硝酸锰中的一种或其组合;

所述的还原剂为抗坏血酸、硼氢化钠中的一种或其组合。

2. 一种铜负载三元纳米带正极材料,其特征在于,根据权利要求1所述方法制备得到。

3. 一种根据权利要求2所述铜负载三元纳米带正极材料在锂离子电池中的应用。

一种铜负载三元纳米带正极材料的制备方法及其产品和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂电正极材料的制备方法,特别是涉及一种铜负载三元纳米带正极材料的制备方法及其产品和应用。

背景技术

[0002] 随着更小、更轻和更高性能的电子和通讯设备的迅速发展,人们对为这些设备提供电源的电池性能尤其对比能量提出了越来越高的要求。但是,目前已商品化的锂离子电池和MH/Ni电池的比容量已经很难继续提高。因此,迫切需要开发比能量更高的电池。锂离子二次电池作为高比能量化学电源已经广泛应用于移动通讯、笔记本电脑、摄像机、照相机、便携式仪器仪表等领域,迅速发展成为目前最重要的二次电池之一。锂离子电池作为最新一代的绿色高能蓄电池,于20世纪90年代初迅速发展起来,锂离子电池因其电压高、能量密度高、循环寿命长、环境污染小等优点倍受青睐。

[0003] 三元材料因其价格低廉,性能稳定,被称为是锂电池的首选材料。由于三元材料 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 < x < 1$, $0 < y < 1$)具有优于磷酸亚铁锂和钴酸锂的特性,并且根据调节镍、钴、锰的比例,可以制备出不同性能的三元电极材料。随着新能源汽车的兴起和发展,三元材料是研究的热点。

[0004] 本发明提供一种铜负载三元纳米带正极材料的制备方法,本发明利用水热法与原位还原相结合制备铜负载三元纳米带正极材料。铜能够提高材料的电导率且该结构具有较大的比表面积,能够与电解液充分接触,进而可以提高材料的电化学性能。并且制备方法简单,工艺条件容易实现,能量消耗低,且制备无污染。

发明内容

[0005] 为克服三元材料电化学性能差的不足,本发明目的在于:提供一种铜负载三元纳米带正极材料的制备方法。

[0006] 本发明的再一目的在于:提供一种上述方法获得的铜负载三元纳米带正极材料产品。

[0007] 本发明的又一目的在于:提供一种上述产品的应用。

[0008] 本发明目的通过以下方案实现:一种铜负载三元纳米带正极材料的制备方法,利用水热法与原位还原相结合制备铜负载三元纳米带正极材料,包括下述步骤:

[0009] (1)将锂盐、镍盐、钴盐、锰盐和1 mL硝酸溶于去离子水中,使锂盐、镍盐、钴盐和锰盐摩尔量比为 $1: 1-x-y: x: y$,搅拌得到均匀澄清前驱液;将上述混合溶液加入15 mL氢氧化钠碱溶液中,移至25 mL水热釜中,于 $180\sim 200^\circ\text{C}$ 在烘箱中水热反应 $1\sim 3$ h;将反应后的产物离心,将离心后得到的沉淀用去离子水和无水乙醇洗涤多次,干燥,用玛瑙研钵研细后得到三元纳米带正极材料;

[0010] (2)将 $0.005\sim 0.01$ mol氧化铜溶于去离子水中,搅拌 $10\sim 20$ min后滴加 $5\sim 10$ mL氨水,得到溶液A;将 $5\sim 10$ g 十二烷基苯磺酸钠溶于50 mL去离子水中,搅拌至透明,得溶液B;

将溶液B逐滴滴加到溶液A中,滴加完搅拌5~10 h,得溶液C;将步骤(1)所得产物加入到溶液C中,得溶液D;将2~5 mmol还原剂逐滴加入溶液D中继续搅拌3~6 h,将得到的沉淀物用去离子水和乙醇洗涤数次后,抽滤、烘干后得到最终产物。

[0011] 所述的锂盐是醋酸锂、硝酸锂中的一种或其组合。

[0012] 所述的镍盐为醋酸镍、硝酸镍中的一种或其组合。

[0013] 所述的钴酸盐为醋酸钴、硝酸钴中的一种或其组合。

[0014] 所述的锰酸盐为醋酸锰、硝酸锰中的一种或其组合。

[0015] 所述的还原剂为抗坏血酸、硼氢化钠中的一种或其组合。

[0016] 本发明还提供了一种铜负载三元纳米带正极材料,根据上述任一所述方法制备得到。

[0017] 本发明也提供了一种铜负载三元纳米带正极材料在锂离子电池中的应用。

[0018] 本发明提供一种铜负载三元纳米带正极材料的制备方法,本发明利用水热法与原位还原相结合制备铜负载三元纳米带正极材料。铜能够提高材料的电导率且该结构具有较大的比表面积,能够与电解液充分接触,进而可以提高材料的电化学性能。并且制备方法简单,工艺条件容易实现,能量消耗低,且制备无污染。

附图说明

[0019] 图1为实施例1铜负载 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 纳米带的循环寿命图;

[0020] 图2为实施例2铜负载 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 纳米带的循环寿命图;

[0021] 图3为实施例3铜负载 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 纳米带的倍率性能图。

具体实施方式

[0022] 本发明通过下面具体实例进行详细的描述,但是本发明的保护范围不受限于这些实施例子。

[0023] 实施例1

[0024] 一种铜负载三元纳米带正极材料,利用水热法与原位还原相结合制备铜负载三元纳米带正极材料,按下述步骤制备:

[0025] (1)将醋酸锂、醋酸镍、醋酸钴、醋酸锰和1 mL硝酸溶于去离子水中,使锂盐、镍盐、钴盐和锰盐摩尔量比为 $0.01\text{mol}:0.0034\text{mol}:0.0033\text{mol}:0.0033\text{mol}$,搅拌得到均匀澄清前驱液;将上述澄清前驱液加入15 mL氢氧化钠碱溶液中,移至25 mL水热釜中,在 180°C 烘箱中水热反应3 h;将反应后的产物离心,将离心后得到的沉淀用去离子水和无水乙醇洗涤多次,干燥,用玛瑙研钵研细后得到三元纳米带正极材料;

[0026] (2)将 0.005mol 氧化铜溶于去离子水中,搅拌10min后滴加5mL氨水,得到溶液A;将5g十二烷基苯磺酸钠溶于50mL去离子水中,搅拌至透明,得溶液B;将溶液B逐滴滴加到溶液A中,滴加完搅拌5h,得溶液C;将步骤(1)所得产物加入到溶液C中,得溶液D;将 2mmol 还原剂抗坏血酸逐滴加入溶液D中继续搅拌3h,将得到的沉淀物用去离子水和乙醇洗涤数次后,抽滤、烘干后得到最终产物铜负载的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}$ 纳米带。

[0027] 图1是铜负载 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 纳米带的循环寿命图,在1C倍率下首次放电比容量约为 174mAh/g ,经过50次循环后放电比容量为 138mAh/g 。

[0028] 实施例2

[0029] 一种铜负载三元纳米带正极材料,与实施例1近似,按下述步骤制备:

[0030] (1)将硝酸锂、硝酸镍、硝酸钴、硝酸锰和1 mL硝酸溶于去离子水中,使锂盐、镍盐、钴盐和锰盐摩尔量比为0.01mol: 0.005mol: 0.003mol:0.002mol,搅拌得到均匀澄清前驱液;将上述混合溶液加入15 mL氢氧化钠碱溶液中,移至25 mL水热釜中,在190℃烘箱中水热反应2 h;将反应后的产物离心,将离心后得到的沉淀用去离子水 and 无水乙醇洗涤多次,干燥,用玛瑙研钵研细后得到三元纳米带正极材料;

[0031] (2)将0.005mol氧化铜溶于去离子水中,搅拌10min后滴加5mL氨水,得到溶液A;将5g十二烷基苯磺酸钠溶于50mL去离子水中,搅拌至透明,得溶液B;将溶液B逐滴滴加到溶液A中,滴加完搅拌5h,得溶液C;将步骤(1)所得产物加入到溶液C中,得溶液D;将2mmol还原剂硼氢化钠逐滴加入溶液D中继续搅拌3h,将得到的沉淀物用去离子水和乙醇洗涤数次后,抽滤、烘干后得到最终产物铜负载 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}$ 纳米带。

[0032] 图2是铜负载 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 纳米带的循环寿命图,在1C倍率下首次放电比容量约为180 mAh/g,经过50次循环后放电比容量为143 mAh/g。

[0033] 实施例3

[0034] 一种铜负载三元纳米带正极材料,与实施例1近似,按下述步骤制备:

[0035] (1)将硝酸锂、硝酸镍、硝酸钴、硝酸锰和1 mL硝酸溶于去离子水中,使锂盐、镍盐、钴盐和锰盐摩尔量比为0.01mol: 0.008mol:0.001mol:0.001mol,搅拌得到均匀澄清前驱液;将上述混合溶液加入15 mL氢氧化钠碱溶液中,移至25 mL水热釜中,于200℃在烘箱中水热反应1 h;将反应后的产物离心,将离心后得到的沉淀用去离子水 and 无水乙醇洗涤多次,干燥,用玛瑙研钵研细后得到三元纳米带正极材料;

[0036] (2)将0.01 mol氧化铜溶于去离子水中,搅拌10min后滴加10mL氨水,得到溶液A;将10g十二烷基苯磺酸钠溶于50mL去离子水中,搅拌至透明,得溶液B;将溶液B逐滴滴加到溶液A中,滴加完搅拌5h,得溶液C;将步骤(1)所得产物加入到溶液C中,得溶液D;将2mmol还原剂硼氢化钠逐滴加入溶液D中继续搅拌6h,将得到的沉淀物用去离子水和乙醇洗涤数次后,抽滤、烘干后得到最终产物铜负载 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}$ 纳米带。

[0037] 图3是铜负载 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 纳米带的倍率性能图,0.1C倍率下平均放电比容量约为182 mAh/g,0.5C倍率下平均放电比容量约为200 mAh/g;10C倍率下平均放电比容量约为40 mAh/g;在经过0.5C倍率,平均放电比容量约为189 mAh/g。

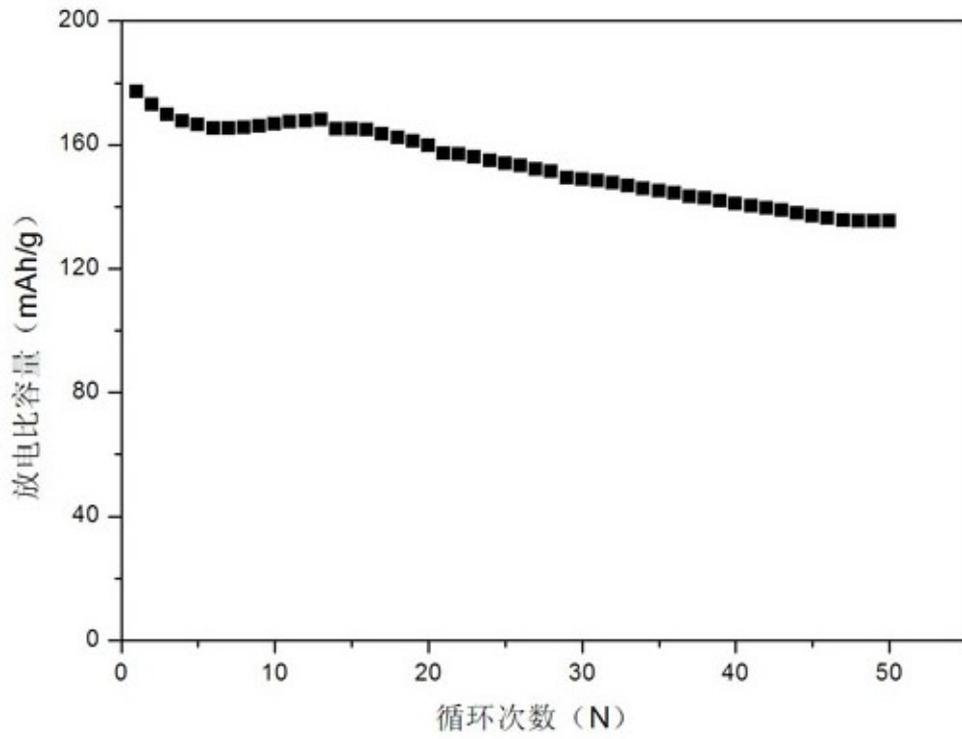


图1

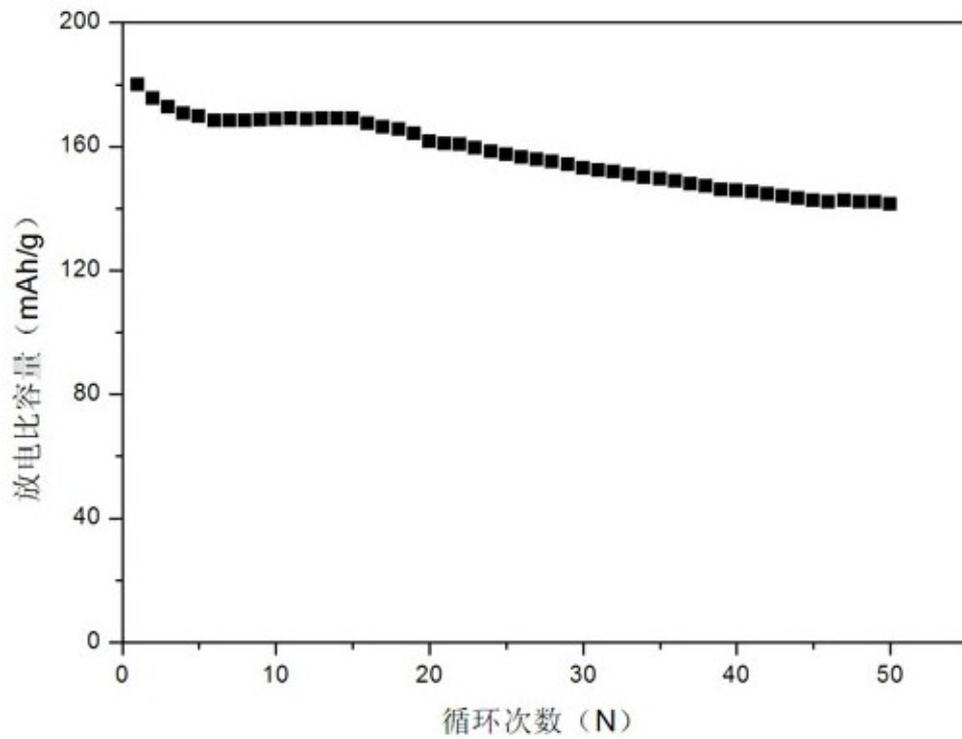


图2

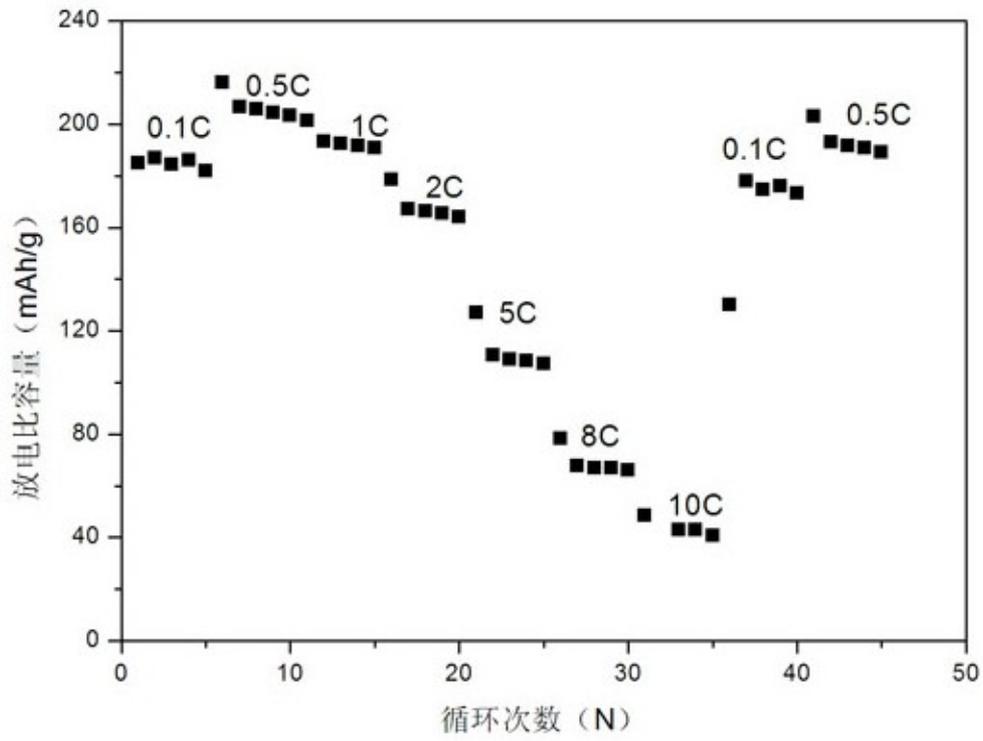


图3