



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105185968 B

(45)授权公告日 2017.12.08

(21)申请号 201510661685.9

H01M 4/131(2010.01)

(22)申请日 2015.10.14

H01M 4/1391(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105185968 A

(43)申请公布日 2015.12.23

(73)专利权人 北京科技大学

地址 100083 北京市海淀区学院路30号

(72)发明人 赵海雷 夏青 杜志鸿 高春辉

(74)专利代理机构 北京市广友专利事务所有限
责任公司 11237

代理人 张仲波

(56)对比文件

CN 101439882 A, 2009.05.27, 全文.

KR 10-2011-0006848 A, 2011.01.21, 全文.

CN 104241624 A, 2014.12.24, 全文.

孙永明等. 钼基氧化物锂离子电池负极材料研究进展.《科学通报》.2013,第58卷(第32期),第3254-3273页.

审查员 冯婷

(51) Int. Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/48(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

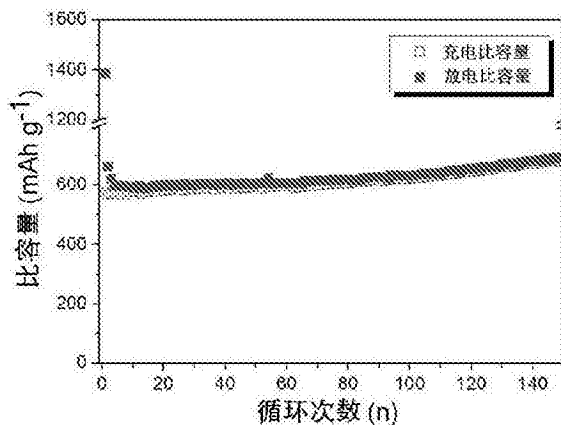
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种锂离子电池氧化钼/镍/碳复合负极材料的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种锂离子电池氧化钼/镍/碳复合负极材料的制备方法,属于新材料和电化学领域,所要解决的问题是提供一种较高比容量以及循环稳定性的复合负极材料以及经济可行的制备工艺。以四水钼酸铵为钼源,硝酸镍为镍源,通过水热法制备前驱体,采用化学气相沉积的方法,制备出MoO₂/Ni/C复合材料。本发明的优点在于原料成本低,制备工艺简单。此方法制备的MoO₂/Ni/C复合材料成分分布均匀,具有较高的可逆比容量、较好的循环稳定性及较长的循环寿命,能够发挥MoO₂、Ni、C各自的优势,是一种理想的锂离子电池复合负极材料,可广泛应用于各种便携式电子设备、电动汽车以及航空航天等领域。



1. 一种锂离子电池氧化钼/镍/碳复合负极材料的制备方法,其特征在于:复合负极材料是由 MoO_2 、Ni、C三种组分构成,其中Ni在 MoO_2 /Ni/C复合负极材料中的质量百分含量为5~30%,C在 MoO_2 /Ni/C复合负极材料中的质量百分含量为5~50%,其余为 MoO_2 ,具体工艺步骤为:

(1) 配置溶液:将钼酸铵 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 作为钼源,溶解在去离子水中,搅拌均匀,制成澄清透明溶液a;

将含镍元素的无机盐作为镍源溶解于溶液a中,搅拌均匀,制成溶液b;

将一定量的尿素加入溶液b中,搅拌至充分溶解,得到溶液c;

(2) 将溶液c搅拌均匀后,置于水热罐中于烘箱中 $150\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 水热 $1\sim 24\text{ h}$,得到沉淀;

(3) 将步骤(2)所得沉淀离心,用去离子水和酒精洗涤离心多次,于烘箱中 $50\sim 90\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干,可得到前驱体;

(4) 将步骤(3)所得前驱体置于管式炉中,通惰性气体,通过甲苯溶液,于 $400\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 $0.5\sim 12\text{ h}$,可得 MoO_2 /Ni/C复合材料。

2. 根据权利要求1所述的锂离子电池氧化钼/镍/碳复合负极材料的制备方法,其特征在于:步骤(1)所述的澄清透明溶液a中钼的加入量为 $0.1\text{ mM}\sim 5\text{ mM}$ 。

3. 根据权利要求1所述的锂离子电池氧化钼/镍/碳复合负极材料的制备方法,其特征在于:步骤(1)所述的溶液b中的Mo和镍源中的Ni摩尔比为:Mo/Ni摩尔比= $0.01\sim 10$ 。

4. 根据权利要求1所述的锂离子电池氧化钼/镍/碳复合负极材料的制备方法,其特征在于:步骤(1)中尿素的加入量为 $0.2\sim 100\text{ g/mL}$ 。

5. 根据权利要求1所述的锂离子电池氧化钼/镍/碳复合负极材料的制备方法,其特征在于:步骤(1)所述的含镍元素的无机盐是 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 中的一种或两种。

6. 根据权利要求1所述的锂离子电池氧化钼/镍/碳复合负极材料的制备方法,其特征在于:步骤(4)所述的惰性气体是氩气。

一种锂离子电池氧化钼/镍/碳复合负极材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于新材料和电化学领域,具体涉及一种高可逆比容量的 $\text{MoO}_2/\text{Ni}/\text{C}$ 锂离子电池复合负极材料及其制备方法。

技术背景

[0002] 随着科学技术的发展,能源危机和环境污染的问题日益凸显,新型能源的探索已经成为当务之急。锂离子电池因其具有能量密度高,循环寿命长,无记忆效应和环境友好等优点,已经被广泛应用于便携式电子设备、航空航天、军事等领域。目前,笔记本手机等都趋向于便携化小型化,使得更高比容量的电池成为研究的热点。

[0003] 商业上广泛应用的石墨类碳负极材料存在着一些弊端:碳电极的电位与金属锂的电位很接近($0.01\text{V vs. Li}^+/\text{Li}$),表面易析出金属锂形成枝晶,存在安全隐患;首次放电过程中与电解液反应生成SEI膜,首次库仑效率低;锂离子反复脱嵌过程中,材料结构受到破坏导致比容量衰减,降低了其循环使用寿命;最重要的是它的理论比容量很低,只有 372mAhg^{-1} 。于是,新型负极材料已经成为当前关注的焦点。

[0004] 目前研究的热点主要集中在Si、Sn、Sb等合金材料。相对于碳材料,金属材料一般具有较高的比容量,同时与电解液有较好的相容性,但是在锂的脱嵌过程中通常会引起较大的体积膨胀,造成电极粉化失效,使电池循环性能较差。另外,金属材料和碳材料的复合负极也是热点之一,但是通常制备工艺复杂,成本较高。针对以上不足,本发明提出以 MoO_2 材料作为锂离子电池负极材料。

[0005] 钼氧化物,包括 MoO_2 , MoO_3 ,它们电阻低,熔点高,同时具有良好的化学和热稳定性。除此之外, MoO_2 有较高的理论比容量(838mAh/g)。 MoO_2 作为锂离子电池负极材料,有很大的应用前景,但是它也存在一定缺点:它的电子电导和离子电导较差,同时在脱嵌锂过程中会发生体积膨胀导致活性物质脱落,造成容量衰减。目前主要提出下列方法来进行改善:

[0006] (1) 引入高导电相,通常与碳复合。氧化钼的电子电导和离子电导较差,引入碳可以提高氧化钼的导电性。Xiaolin Liu等人通过简单的软模板水热法合成均匀的空心 $\text{MoO}_2@$ carbon复合材料,在 0.5C 的电流密度下充放电,比容量在100次循环时仍保持 800mAhg^{-1} ,循环稳定性优良(Liu X,Wu D, Ji W, et al. Uniform $\text{MoO}_2@$ carbon hollow nanospheres with superior lithium-ion storage properties[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(3): 968-972.)。Yun Xu等人利用溶剂热法制备 MoO_2/GO 复合负极材料,在 100mAhg^{-1} 的电流密度下,30次循环时仍有 726mAhg^{-1} (Xu Y, Yi R, Yuan B, et al. High capacity $\text{MoO}_2/\text{graphite oxide}$ composite anode for lithium-ion batteries[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2012, 3(3): 309-314.)。

[0007] (2) 制备纳米级颗粒,缩短锂离子扩散路径,缓冲体积膨胀。Xianfa Zhang等人用溶剂热法制备了具有中空核壳结构的 MoO_2 颗粒。该负极材料充放电循环中几乎没有容量衰减,在 50mAhg^{-1} 的电流密度下,50次循环时仍有 847.5mAhg^{-1} (Zhang X, Song X, Gao S, et al. Facile synthesis of yolk-shell MoO_2 microspheres with excellent

electrochemical performance as a Li-ion battery anode[J].Journal of Materials Chemistry A,2013,1(23):6858-6864.)。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于提供一种颗粒分布均匀、形貌规整,具有相对较高的可逆比容量、较好的循环稳定性及较长的循环寿命的 $\text{MoO}_2/\text{Ni}/\text{C}$ 锂离子电池复合负极材料。

[0009] 一种锂离子电池氧化钼/镍/碳复合负极材料的制备方法,其特征在于:复合负极材料是由 MoO_2 、Ni、C三种组分构成,其中Ni在 $\text{MoO}_2/\text{Ni}/\text{C}$ 复合负极材料中的质量百分含量为5~30%,C在 $\text{MoO}_2/\text{Ni}/\text{C}$ 复合负极材料中的质量百分含量为5~50%,其余为 MoO_2 。

[0010] 其具体步骤为:

[0011] (1) 配置溶液:将钼酸铵 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 作为钼源,溶解在去离子水中,搅拌均匀,制成澄清透明溶液a,其中钼的加入量为0.1mM~5mM;

[0012] 将含镍元素的无机盐作为镍源,按照 Mo/Ni 摩尔比=0.01~10溶解于溶液a中,搅拌均匀,制成溶液b。

[0013] 将一定量的尿素加入溶液b中,搅拌至充分溶解,得到溶液c,其中尿素的加入量为0.2~100g/mL。

[0014] (2) 将溶液c搅拌均匀后,置于水热罐中于烘箱中150~200℃水热1~24h,得到沉淀;

[0015] (3) 将步骤(2)所得沉淀离心,用去离子水和酒精洗涤离心多次,于烘箱中50~90℃烘干,可得到前驱体。

[0016] (4) 将步骤(3)所得前驱体置于管式炉中,通惰性气体,通过甲苯溶液,于400~700℃热处理0.5~12h,可得 $\text{MoO}_2/\text{Ni}/\text{C}$ 复合材料。

[0017] 步骤(1)所述的钼源、镍源、尿素的加入顺序可按照所述顺序,也可自行调整。

[0018] 步骤(1)所述的含镍元素的无机盐是 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 中的一种或两种。

[0019] 步骤(4)所述的惰性气体是氮气、氩气中的一种或两种。

[0020] 从容量和导电性兼顾起来考虑,C在 $\text{MoO}_2/\text{Ni}/\text{C}$ 复合负极材料中的质量比优选为8~25%,这是因为若碳含量过低,则无法从根本上提高材料的电子导电性,碳含量过高,则会降低材料的比容量。

[0021] MoO_2 材料具有较高的比容量;Ni均匀嵌于颗粒之中,形成良好的内部导电网络,提高了材料的电子导电性;无定型碳均匀包覆在 MoO_2 表面,可以减少电荷的不均匀性,缓解应力不均带来的体积变化;石墨烯附在颗粒的表面及周围,起到弹性外壳的作用,缓冲材料脱嵌锂过程中的体积膨胀,防止活性物质粉化脱落。复合后的 $\text{MoO}_2/\text{Ni}/\text{C}$ 复合材料发挥着几者各自的优势。

[0022] 采用这种方法制备的负极材料具有以下优点:

[0023] (1) 颗粒均匀,形貌规整;

[0024] (2) 具有相对较高的比容量、循环稳定性及较长的循环寿命;

[0025] (3) 各组分能够发挥各自的优势。

[0026] 本发明通过水热法结合化学气相沉积法,合成 $\text{MoO}_2/\text{Ni}/\text{C}$ 复合材料。碳和镍的存在,有效提高 MoO_2 的电子导电性,使循环更加稳定;纳米活性 MoO_2 颗粒具有相对较高的比容

量。 $\text{MoO}_2/\text{Ni}/\text{C}$ 材料的具有高比容量、高循环稳定性和长循环寿命,是一种性能良好的锂离子电池负极材料。

[0027] 本发明优点在于材料的合成过程中,操作灵活、简单,反应条件温和,生成粉末粒径较小颗粒均匀,工艺简单可大批量生产。

[0028] $\text{MoO}_2/\text{Ni}/\text{C}$ 复合材料是一种性能良好的锂离子电池复合负极材料,此材料及其制备方法尚未见文献和专利报道。

附图说明

[0029] 图1是实施例1的 $\text{MoO}_2/\text{Ni}/\text{C}$ 的循环曲线图

具体实施方式

[0030] 下面结合实施例对本发明做进一步说明,但并不限于本发明的保护范围:

[0031] 实施例1:

[0032] 称取0.177g分析纯钼酸铵(纯度 $\geq 99.0\%$)溶解于50ml去离子水中,搅拌均匀,制成澄清透明溶液;在溶液中加入0.291g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,继续搅拌直至形成均匀溶液;称取0.3g尿素加入溶液中,搅拌至充分溶解;将溶液转移到水热罐中置于烘箱内 160°C 保温12小时,得到浅绿色沉淀;离心洗涤后 60°C 烘干,得到前驱体;将前驱体进行化学气相沉积处理, 600°C 保温0.5小时,得到 $\text{MoO}_2/\text{Ni}/\text{C}$ 材料。

[0033] 将制得的 $\text{MoO}_2/\text{Ni}/\text{C}$ 复合负极材料、15wt.%的乙炔黑、15wt.%的PVDF混合均匀,制成浆料,均匀涂覆在铜箔上,真空烘干后冲压为圆形电极极片,以金属锂为对电极,1mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EMC}+\text{DC}+\text{DEC}$ (体积比为1:1:1)为电解液,Celgard2400为隔膜,组成试验电池。对电池进行恒流充放电测试,电流密度为100mA/g,充放电电压范围为0.01~3.0V。结果表明,其首次库仑效率为42%,150次循环后,比容量保持在680mAh/g左右。

[0034] 实施例2:

[0035] 称取0.354g分析纯钼酸铵(纯度 $\geq 99.0\%$)溶解于50ml去离子水中,搅拌均匀,制成澄清透明溶液;在溶液中加入0.582g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,继续搅拌直至形成均匀溶液;称取0.5g尿素加入溶液中,搅拌至充分溶解;将溶液转移到水热罐中置于烘箱内 180°C 保温2小时,得到浅绿色沉淀;离心洗涤后 60°C 烘干,得到前驱体;将前驱体进行化学气相沉积处理, 600°C 保温0.5小时,得到 $\text{MoO}_2/\text{Ni}/\text{C}$ 材料。

[0036] 将制得的 $\text{MoO}_2/\text{Ni}/\text{C}$ 复合负极材料、15wt.%的乙炔黑、15wt.%的PVDF混合均匀,制成浆料,均匀涂覆在铜箔上,真空烘干后冲压为圆形电极极片,以金属锂为对电极,1mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EMC}+\text{DC}+\text{DEC}$ (体积比为1:1:1)为电解液,Celgard2400为隔膜,组成试验电池。对电池进行恒流充放电测试,电流密度为100mA/g,充放电电压范围为0.01~3.0V。结果表明,其首次库仑效率为51%,100次循环后,比容量保持在500mAh/g左右。

[0037] 实施例3:

[0038] 称取17.7g分析纯钼酸铵(纯度 $\geq 99.0\%$)溶解于500ml去离子水中,搅拌均匀,制成澄清透明溶液;在溶液中加入29.1g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,继续搅拌直至形成均匀溶液;称取20g尿素加入溶液中,搅拌至充分溶解;将溶液转移到水热罐中置于烘箱内 160°C 保温2小时,得到浅绿色沉淀;离心洗涤后 60°C 烘干,得到前驱体;将前驱体进行化学气相沉积处理,

600℃保温0.5小时,得到MoO₂/Ni/C材料。

[0039] 将制得的MoO₂/Ni/C复合负极材料、15wt.%的乙炔黑、15wt.%的PVDF混合均匀,制成浆料,均匀涂覆在铜箔上,真空烘干后冲压为圆形电极极片,以金属锂为对电极,1mol/L LiPF₆/EMC+DC+DEC(体积比为1:1:1)为电解液,Celgard2400为隔膜,组成试验电池。对电池进行恒流充放电测试,电流密度为100mA/g,充放电电压范围为0.01~3.0V。结果表明,其首次库仑效率为49%,100次循环后,比容量保持在400mAh/g左右。

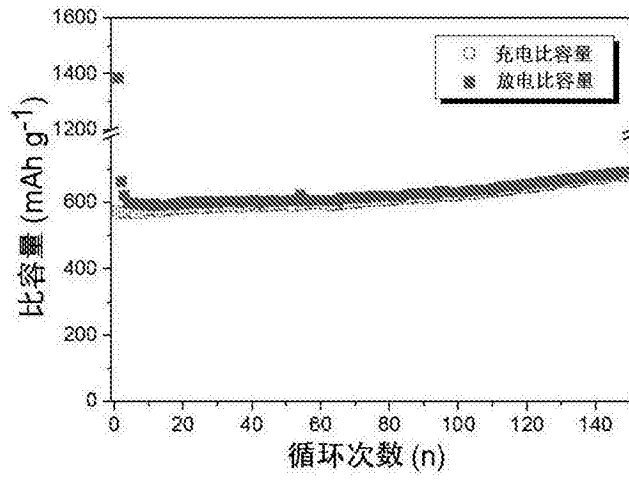


图1