



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107394178 B

(45) 授权公告日 2021.04.23

(21) 申请号 201710652713.X

(22) 申请日 2017.08.02

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107394178 A

(43) 申请公布日 2017.11.24

(73) 专利权人 中国石油大学(华东)
地址 266580 山东省青岛市黄岛区长江西路66号

(72) 发明人 顾鑫 赵学波 闫春柳 代鹏程
李良军 刘丹丹

(74) 专利代理机构 济南金迪知识产权代理有限公司 37219
代理人 韩献龙

(51) Int. Cl.
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/485 (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)
H01M 10/054 (2010.01)

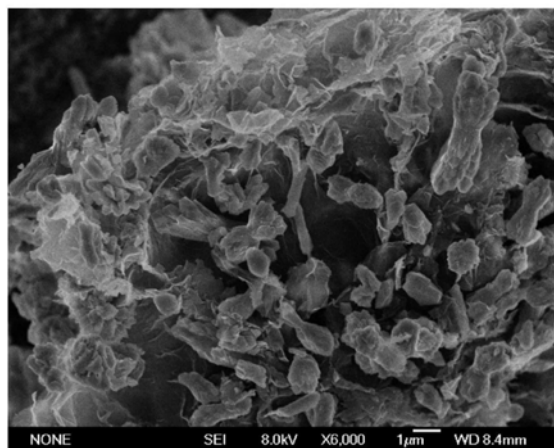
(56) 对比文件
CN 106450236 A, 2017.02.22
CN 106450236 A, 2017.02.22
CN 103887487 A, 2014.06.25
CN 102231437 A, 2011.11.02
CN 106158401 A, 2016.11.23
Li Hui-Ying et.al.Eco-Efficient Synthesis of Highly Porous CoCO₃ Anodes from Supercritical CO₂ for Li⁺ and Na⁺ Storage.《ChemSusChem》.2017,
Li Hui-Ying et.al.Eco-Efficient Synthesis of Highly Porous CoCO₃ Anodes from Supercritical CO₂ for Li⁺ and Na⁺ Storage.《ChemSusChem》.2017,

审查员 张闵

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称
一种钠离子电池负极用碳酸钴/石墨烯复合材料及其制备方法与应用

(57) 摘要
本发明提供一种钠离子电池负极用碳酸钴/石墨烯复合材料及其制备方法与应用。本发明采用水热方法,以氧化石墨烯、二价钴盐、还原剂和水溶性碳酸盐或尿素为原料,制备得到碳酸钴/石墨烯复合材料。该复合材料尺寸均一,应用于钠离子负极,其电化学性能较好,并具有优异的倍率性能及循环稳定性。另外,本发明制备方法的可操作性强,重现性好,且所得产品质量稳定。



1. 一种钠离子电池负极用碳酸钴/石墨烯复合材料的应用, 作为钠离子电池负极材料应用于钠离子电池; 所述钠离子电池, 包括采用碳酸钴/石墨烯复合材料的负极、正极以及介于所述负极和正极之间的电解质; 所述负极的制备方法如下: 将导电剂乙炔黑: 粘结剂 CMC: 活性物质碳酸钴/石墨烯复合材料以 10:10:80 的质量比混合制备成浆料, 控制一定的厚度均匀的涂覆于铜箔集流体上; 裁剪合适大小的电极片, 于真空中 80℃ 烘 12 小时即得; 所述正极为钠片; 所述电解质为 1mol/L NaClO_4 -EC/DMC, 其中 EC 和 DMC 的体积比 1:1; 隔膜是玻璃纤维滤纸;

所述碳酸钴/石墨烯复合材料为碳酸钴和石墨烯的复合粉体材料, 所述复合粉体材料中碳酸钴的质量含量为 88%; 所述碳酸钴/石墨烯复合材料的微观形貌为: 哑铃状碳酸钴微米颗粒均匀负载在石墨烯片上; 所述碳酸钴微米颗粒的粒径为 1~2 μm ;

所述碳酸钴/石墨烯复合材料的制备方法, 包括步骤如下:

取氧化石墨烯 6mg 超声分散于 35mL 去离子水中, 然后加入 1mmol 氯化钴及 0.2g 葡萄糖, 室温下搅拌 15 分钟, 最后快速加入 5mL 1molL^{-1} 的碳酸铵水溶液, 混合均匀, 转入 50mL 聚四氟乙烯反应釜, 160℃ 温度下反应 5 小时; 所得产物经洗涤、在空气中 80℃ 干燥 6 小时即得碳酸钴/石墨烯复合材料。

一种钠离子电池负极用碳酸钴/石墨烯复合材料及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种钠离子电池负极用碳酸钴/石墨烯复合材料及其制备方法与应用,属于电化学技术领域。

背景技术

[0002] 与锂离子电池相比,钠离子电池具有钠资源储量丰富、原材料价格低廉的优势,在大规模储能领域具有较大的应用前景。钠离子电池负极材料,作为电池的重要组成部分之一,对其性能有着重要的影响。目前,插层机制的储钠负极材料由于其较高的循环稳定性受到较多关注,主要包括硬碳、 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等。在这些储钠负极材料中, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的比容量通常小于 200mAh g^{-1} ,难以满足大容量储能电池的要求。硬碳的储钠容量虽然可以达到 300mAh g^{-1} ,但是其倍率性能较差,并且其大部分的容量是在放电电压低于 0.1V (vs. Na/Na^+)的区域内实现的,该电位非常接近金属钠的析出电位,可能导致电极表面形成钠枝晶,带来严峻的安全隐患。因此,寻找具有高比容量、较好的倍率性能和循环稳定性及高安全性的新型钠电负极材料具有重要意义。

[0003] 目前,现有技术中已有报道通过制备石墨烯复合材料,并将其应用于钠离子电池负极材料,从而提高钠离子电池的比容量、倍率性能以及循环性能。如中国专利文献CN105336940A公开了一种钛酸钠纳米线/石墨烯复合负极材料及其制备方法;制备方法包括如下步骤:将氧化石墨溶于有机溶剂中,加入钛源,混合处理后,进行第一次溶剂热反应,得到二氧化钛/石墨烯复合物;加入 NaOH 水溶液,进行第二次溶剂热反应,得到钛酸钠纳米线/石墨烯粗产物;经洗涤、干燥处理,得到钛酸钠纳米线/石墨烯复合负极材料;该发明制备方法繁琐,所制备的复合材料应用于钠离子电池负极时在大电流密度下的比容量欠佳。

[0004] 碳酸钴作为一种新型的转化机制锂离子电池负极材料,具有较高的储锂理论容量(451mAh g^{-1} ,基于转化反应 $\text{CoCO}_3 + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Co}$),适宜的放电电压($\sim 0.9\text{V}$),以及易制备、环境污染小等优点。目前,现有技术中,已公开碳酸钴和石墨烯复合材料用于锂离子电池。如中国专利文献CN106450236A公开了一种锂离子电池负极材料及其制备方法,该材料的制备方法包括以下步骤:将氧化石墨烯粉末超声分散在二甲基甲酰胺溶液中,将钴盐和聚乙烯吡咯烷酮加入上述分散液中得到混合溶液,将混合溶液于 $195\sim 220^\circ\text{C}$ 的温度水热反应 $20\sim 40\text{h}$,经洗涤、干燥,即得。该发明制备过程简单可控,且在对锂半电池时拥有稳定的小倍率循环表现;但该方法使用有机溶剂,不利于环保;反应温度及反应时间较长,能耗较大;同时,所制备材料中的氧化石墨不能被很好的还原,且碳酸钴的粒径也较大。然而,目前还未见关于碳酸钴应用于钠离子电池负极材料的报道。但是,碳酸钴作为钠离子电池负极材料可能存在循环过程中体积变化大导致结构不稳定以及导电率低的缺点。

[0005] 因此,为了解决上述问题,提出本发明。

发明内容

[0006] 为了弥补现有钠离子电池负极材料的不足,本发明提供一种钠离子电池负极用碳酸钴/石墨烯复合材料及其制备方法。该复合材料的制备方法简单,可操作性强,重现性好,且所得产品质量稳定。

[0007] 本发明还提供一种碳酸钴/石墨烯复合材料的应用,该复合材料应用于钠离子电池负极材料能有效地提高大电流充放电倍率及循环性能。

[0008] 一种钠离子电池负极用碳酸钴/石墨烯复合材料,所述复合材料为碳酸钴和石墨烯的复合粉体材料,所述复合粉体材料中碳酸钴的质量含量为60~95%。

[0009] 根据本发明优选的,所述复合粉体材料中碳酸钴的质量含量为80~95%。

[0010] 根据本发明优选的,所述碳酸钴/石墨烯复合材料的微观形貌为:哑铃状碳酸钴微米颗粒均匀负载在石墨烯片上;所述碳酸钴微米颗粒的粒径为100nm~10 μ m;优选的,所述碳酸钴微米颗粒的粒径为1~2 μ m。

[0011] 上述钠离子电池负极用碳酸钴/石墨烯复合材料的制备方法,包括步骤如下:

[0012] 将氧化石墨烯分散于去离子水中,加入二价钴盐、还原剂和水溶性碳酸盐或尿素,混合均匀,得反应液;于70~200 $^{\circ}$ C温度下水热反应1~48小时,经洗涤、干燥得碳酸钴/石墨烯复合材料。

[0013] 根据本发明,所述氧化石墨烯可市购获得或按照现有技术制备得到。

[0014] 根据本发明优选的,反应液中所述氧化石墨烯的质量与二价钴盐的物质的量的比为1:0.01-0.5g/mol;优选的,所述氧化石墨烯的质量与二价钴盐的物质的量的比为1:0.02-0.2g/mol。

[0015] 根据本发明优选的,反应液中所述二价钴盐摩尔浓度为0.01-0.25mol/L;优选的,所述二价钴盐摩尔浓度为0.025-0.125mol/L。

[0016] 根据本发明优选的,反应液中所述还原剂、水溶性碳酸盐或尿素和二价钴盐的物质的量的比为0.5-1.5:5-25:1-5;优选的,所述还原剂、水溶性碳酸盐或尿素和二价铁盐的物质的量的比为0.5-1.5:5-10:1-3。

[0017] 根据本发明优选的,所述二价钴盐为硝酸钴、氯化钴、硫酸钴或乙酸钴中的一种。

[0018] 根据本发明优选的,所述还原剂为柠檬酸、葡萄糖或抗坏血酸中的一种。

[0019] 根据本发明优选的,所述水溶性碳酸盐为碳酸铵或碳酸钠;优选的,所述水溶性碳酸盐为碳酸铵。

[0020] 根据本发明优选的,所述水溶性碳酸盐是使用摩尔浓度为0.05-1.25molL⁻¹的水溶性碳酸盐水溶液。

[0021] 优选的,所述反应液的制备方法包括步骤如下:将氧化石墨烯分散于去离子水中,加入二价钴盐、还原剂,溶解混合均匀后,快速加入碳酸盐水溶液,混合均匀,得反应液。

[0022] 根据本发明优选的,所述水热反应温度为160~180 $^{\circ}$ C,反应时间为2~6小时。

[0023] 根据本发明优选的,所述干燥条件为:在空气或真空条件下,60-90 $^{\circ}$ C干燥6-24小时。

[0024] 上述钠离子电池负极用碳酸钴/石墨烯复合材料的应用,作为钠离子电池负极材料应用于钠离子电池;所述钠离子电池,包括采用碳酸钴/石墨烯复合材料的负极、可以脱嵌钠离子的正极以及介于所述负极和正极之间的电解质。

[0025] 本发明碳酸钴/石墨烯复合材料中碳酸钴占复合材料质量百分数可通过控制氧化石墨烯与二价钴盐的质量摩尔比进行调控。

[0026] 本发明还提供一种碳酸钴的制备方法,包括步骤如下:

[0027] 将二价钴盐、还原剂和水溶性碳酸盐或尿素溶于去离子水中,混合均匀,得反应液;于70~200℃温度下水热反应1~48小时,经洗涤、干燥得碳酸钴;

[0028] 反应液中所述二价钴盐摩尔浓度为0.01-0.25mol/L;优选的,所述二价钴盐摩尔浓度为0.025-0.125mol/L;

[0029] 所述还原剂、水溶性碳酸盐或尿素和二价钴盐的物质的量比为0.5-1.5:5-25:1-5;优选的,所述还原剂、水溶性碳酸盐或尿素和二价钴盐的物质的量的比为0.5-1.5:5-10:1-3;

[0030] 所述二价钴盐为硝酸钴、氯化钴、硫酸钴或乙酸钴中的一种;

[0031] 所述还原剂为柠檬酸、葡萄糖或抗坏血酸中的一种;

[0032] 所述水溶性碳酸盐为碳酸铵或碳酸钠;优选的,所述水溶性碳酸盐为碳酸铵;

[0033] 所述水溶性碳酸盐是使用摩尔浓度为0.05-1.25molL⁻¹的水溶性碳酸盐的水溶液。

[0034] 优选的,所述反应液的制备方法包括步骤如下:将二价钴盐、还原剂,溶于去离子水中,快速加入碳酸盐水溶液,混合均匀,得反应液。

[0035] 上述碳酸钴的应用,作为钠离子电池负极材料应用于钠离子电池。

[0036] 本发明的技术特点及有益效果如下:

[0037] (1) 本发明制备过程中加入还原剂,用于反应过程中还原氧化石墨烯为石墨烯,同时抑制二价钴的氧化。本发明制备方法中碳酸盐水溶液是采用的快速倒入的方法,主要是由于碳酸根与金属离子能够快速形成碳酸盐前驱体,快速倒入能够减小前驱体的颗粒尺寸,同时得到均匀的碳酸盐前驱体与氧化石墨烯的复合材料,最后通过水热反应得到的颗粒较小、碳酸钴均匀分布在石墨烯片上,其微观形貌为粒径为1-2μm的哑铃状碳酸钴微米颗粒均匀负载在石墨烯片上。

[0038] (2) 本发明的碳酸钴能够与钠离子发生可逆电化学转化反应($\text{CoCO}_3 + 2\text{Na}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Co}$,理论容量451mAh g⁻¹),成为具有高比容量和高安全性钠电负极材料,通过石墨烯改性碳酸钴来抑制其体积效应及提高导电率,从而进一步提高材料的倍率及循环性能。

[0039] (3) 本发明采用水热方法一步合成了碳酸钴/石墨烯复合材料,制备方法简单,成本低廉,方法可操作性强,重现性好,且所得产品质量稳定。

[0040] (4) 将本发明制备的碳酸钴/石墨烯复合材料应用于钠离子电池负极材料,惊喜地发现碳酸钴/石墨烯复合材料显示出优异的比容量、循环性能及倍率性能,同时在大电流充放电条件下也表现出良好的倍率及循环性能;在2A/g电流密度下,碳酸钴/石墨烯复合材料比容量达到147mAh/g;在100mA/g下循环50圈过后还能保持205mAh/g的比容量;这为钠离子电池负极材料的应用提供了一种新的选择,同时为其可能的大电流充放电应用奠定了基础,可进一步在电动汽车上的大电流充放电提供应用产品。

附图说明

[0041] 图1是本发明实施例1制备的碳酸钴/石墨烯复合材料的XRD谱图。

[0042] 图2是本发明实施例1制备的碳酸钴/石墨烯复合材料的扫描电镜。

[0043] 图3是本发明应用例1中碳酸钴、碳酸钴/石墨烯复合材料的电化学性能倍率性能对比图。

[0044] 图4是本发明应用例1中碳酸钴、碳酸钴/石墨烯复合材料的电化学循环性能对比图。

具体实施方式

[0045] 下面结合具体实施例对本发明做进一步的说明,但不限于此。

[0046] 同时下述实施例中所述实验方法,如无特殊说明,均为常规方法;所述试剂和材料,如无特殊说明,均可从商业途径获得。

[0047] 实施例中氧化石墨烯山东海科化工集团有售。

[0048] 实施例1

[0049] 一种钠离子电池负极用碳酸钴/石墨烯复合材料,所述复合材料为碳酸钴和石墨烯的复合粉体材料,所述复合粉体材料中碳酸钴的质量含量为88%;所述碳酸钴的颗粒粒径为1-2 μm 。

[0050] 上述钠离子电池负极用碳酸钴/石墨烯复合材料的制备方法,包括步骤如下:

[0051] 取氧化石墨烯6mg超声分散于35mL去离子水中,然后加入1mmol氯化钴及0.2g葡萄糖,室温下搅拌15分钟,最后快速加入5mL碳酸铵水溶液(1molL⁻¹),混合均匀,转入50mL聚四氟乙烯反应釜,160℃温度下反应5小时。所得产物经洗涤、在空气中80℃干燥6小时即得碳酸钴/石墨烯复合材料。

[0052] 本实施例制备的碳酸钴/石墨烯复合材料的XRD谱图如图1所示,由图1可知,所制备的复合材料为碳酸钴和石墨烯的复合物,碳酸钴颗粒的粒径约为1-2 μm 。

[0053] 本实施例制备的碳酸钴/石墨烯复合材料的扫描电镜照片如图2所示,由图2可知,所制备的复合材料的微观形貌为粒径为1-2 μm 的哑铃状碳酸钴微米颗粒与石墨烯的复合物。

[0054] 实施例2

[0055] 一种钠离子电池负极用碳酸钴/石墨烯复合材料的制备方法,包括步骤如下:

[0056] 取氧化石墨烯6mg超声分散于35mL去离子水中,然后加入2mmol氯化钴及0.2g抗坏血酸,室温下搅拌15分钟,最后快速加入5mL碳酸铵水溶液(1molL⁻¹),混合均匀,转入50mL聚四氟乙烯反应釜,180℃温度下反应3小时。所得产物经洗涤、在空气中80℃干燥6小时即得碳酸钴/石墨烯复合材料。

[0057] 实施例3

[0058] 一种钠离子电池负极用碳酸钴/石墨烯复合材料的制备方法,包括步骤如下:

[0059] 取氧化石墨烯6mg超声分散于35mL去离子水中,然后加入3mmol氯化钴及0.2g抗坏血酸,室温下搅拌15分钟,最后快速加入5mL碳酸铵水溶液(1mol L⁻¹),混合均匀,转入50mL聚四氟乙烯反应釜,160℃温度下反应5小时。所得产物经洗涤、在空气中80℃干燥6小时即得碳酸钴/石墨烯复合材料。

[0060] 实施例4

[0061] 一种碳酸钴的制备方法,包括步骤如下:

[0062] 将1mmol氯化钴和0.2g葡萄糖加入35mL去离子水中,快速加入5mL碳酸铵水溶液(1molL^{-1}),室温下搅拌15分钟,然后转入50mL聚四氟乙烯反应釜,160°C温度下反应5小时。所得产物经洗涤、在空气中80°C干燥6小时即得碳酸钴材料。

[0063] 应用例1

[0064] 将实施例1以及实施例4制备的材料作为活性物质应用于钠离子电池负极材料,测试其电化学性能。电极制备方法如下:将导电剂:粘结剂:活性物质(实施例1以及实施例4制备的材料)以10:10:80的比例混合制备成浆料(导电剂采用乙炔黑,粘结剂采用CMC),控制一定的厚度均匀的涂覆于铜箔集流体上。裁剪合适大小的电极片,于真空中80°C烘12小时,在手套箱里组成扣式电池,钠片为对电极,1mol/L NaClO_4 -EC/DMC(体积比1:1)为电解液,隔膜是玻璃纤维滤纸,组成扣式电池(CR2032)。电池工作区间为0.01V-3.0V。

[0065] 图3为实施例4制备的碳酸钴、实施例1制备的碳酸钴/石墨烯复合材料的倍率性能图,由图3可知,在2A/g电流密度下,碳酸钴/石墨烯复合材料比容量达到147mAh/g,而单一碳酸钴的比容量仅为72mAh/g,因而石墨烯的引入极大地提升了碳酸钴材料的比容量及倍率性能。

[0066] 图4为实施例4制备的碳酸钴、实施例1制备的碳酸钴/石墨烯复合材料在100mA/g下的循环性能对比图,碳酸钴/石墨烯复合材料在50圈过后还能保持205mAh/g的比容量,碳酸钴能保持124mAh/g的比容量,碳酸钴/石墨烯复合材料显示出相对单一碳酸钴材料明显增强的电化学稳定性。本发明大部分的容量是在1.0-1.5V放电电压区域内实现的。

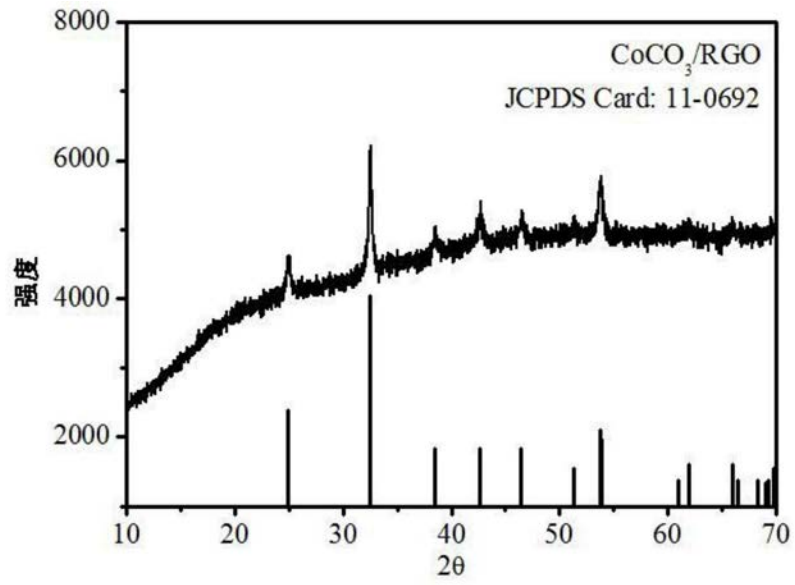


图1

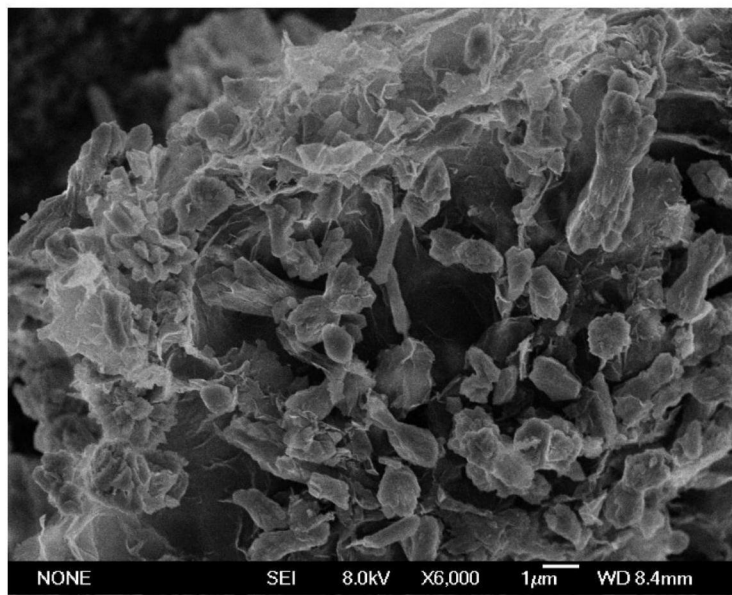


图2

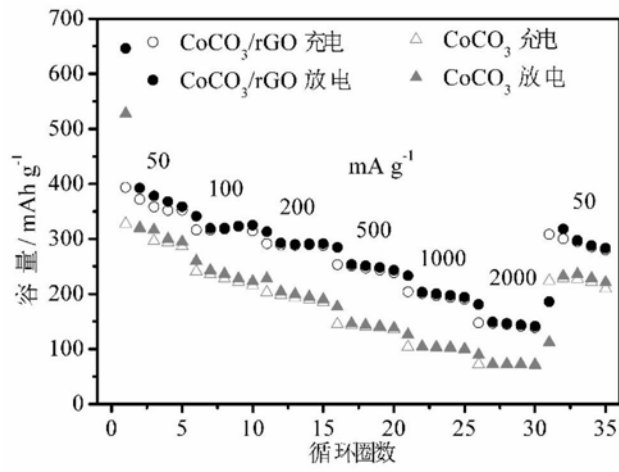


图3

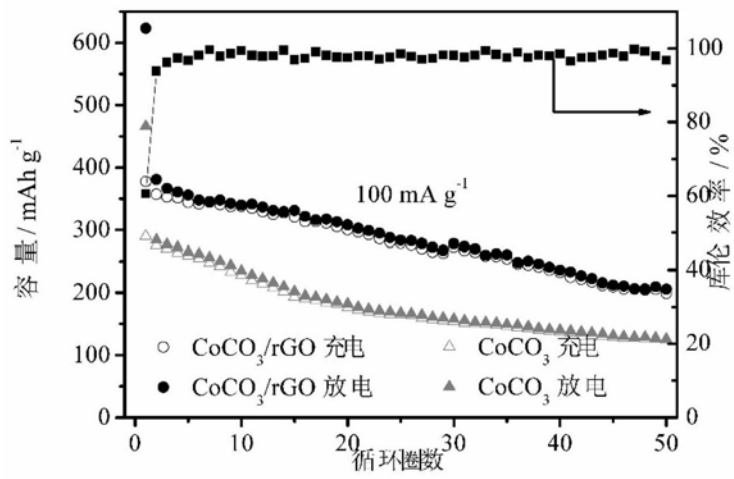


图4