



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109873140 B

(45) 授权公告日 2021.09.17

(21) 申请号 201910122074.5

H01M 4/505 (2010.01)

(22) 申请日 2019.02.18

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 109873140 A

H01M 10/0525 (2010.01)

(43) 申请公布日 2019.06.11

(56) 对比文件

(73) 专利权人 合肥工业大学

CN 107611399 A, 2018.01.19

地址 230009 安徽省合肥市包河区屯溪路
193号

CN 105789706 A, 2016.07.20

(72) 发明人 朱继平 郭鑫 赵闪光 严家伟

CN 105742627 A, 2016.07.06

杜向博文 刘俐 普丽咏

CN 108011087 A, 2018.05.08

(74) 专利代理机构 安徽合肥华信知识产权代理

CN 105140493 A, 2015.12.09

有限公司 34112

CN 107204426 A, 2017.09.26

代理人 余成俊

CN 104916837 A, 2015.09.16

(51) Int. Cl.

CN 108899604 A, 2018.11.27

H01M 4/36 (2006.01)

CN 105118991 A, 2015.12.02

H01M 4/485 (2010.01)

CN 109256543 A, 2019.01.22

CN 108232136 A, 2018.06.29

审查员 张雪

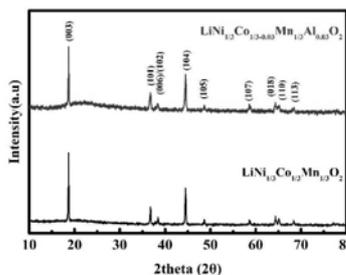
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种锂离子电池石墨烯复合三元正极材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种锂离子电池石墨烯复合三元正极材料及其制备方法,该正极材料首先用模板法合成铝掺杂的氧化镍钴锰锂正极材料,然后将铝掺杂的氧化镍钴锰锂正极材料和石墨烯加入去离子水中搅拌均匀,进行水热反应,冷却后离心、洗涤和干燥得到铝掺杂的氧化镍钴锰锂正极材料/石墨烯复合正极材料。本发明通过复合可以综合两种材料的优点,提高电子电导率和离子电导率,提高电池的输出功率密度,而且还可以提高三元材料的结构稳定性,从而得到循环性较好、容量较高、能量密度较大的复合正极材料。



1. 一种锂离子电池石墨烯复合三元正极材料,其特征在于,将铝元素进入氧化镍钴锰锂晶格内,取代部分位置上的 Co^{3+} ,然后将铝掺杂氧化镍钴锰锂与石墨烯混合后经水热法制备获得;

所述锂离子电池石墨烯复合三元正极材料的制备方法包括以下步骤:

(1) 将高锰酸钾溶解在一定的去离子水中,向其中滴加一定摩尔比的浓盐酸,搅拌15分钟,放入反应釜进行水热反应,冷却后离心、洗涤、干燥得到棕色二氧化锰,然后在马弗炉中以 350°C 煅烧6小时,得到固体产物A;

(2) 将步骤(1)中得到的固体产物A和镍源、钴源、铝源以及锂盐按一定摩尔比混合加入到水和无水乙醇的混合溶液中,超声分散0.5-1小时,然后进行搅拌蒸干,得到固体混合物B,将B研磨,然后放入坩埚中,煅烧后,即可得到铝掺杂的氧化镍钴锰锂 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x-y-z}\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 正极材料;

(3) 将石墨烯和步骤(2)制备的 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x-y-z}\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 正极材料置于水/乙二醇溶液中,浓度为 $0.01-0.02\text{mol/L}$,超声分散0.5-2小时,然后进行搅拌,放入反应釜进行水热反应,冷却后离心洗涤得到 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x-y-z}\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ /石墨烯复合正极材料。

2. 根据权利要求1所述的锂离子电池石墨烯复合三元正极材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中水热反应的温度为 $140-160^{\circ}\text{C}$,反应时间为8-14小时,干燥时间为8-12小时,煅烧升温速率为 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

3. 根据权利要求1所述的锂离子电池石墨烯复合三元正极材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中钴源为硝酸钴、乙酸钴、氯化钴中的一种或几种;镍源为硝酸镍、乙酸镍、氯化镍中的一种或几种;铝源为硝酸铝、氯化铝中的一种或几种;锂盐为碳酸锂、乙酸锂、硝酸锂中的一种或几种。

4. 根据权利要求1所述的锂离子电池石墨烯复合三元正极材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中锂盐、钴源、镍源、铝源及棕色二氧化锰按照一定摩尔比溶解在水和无水乙醇的混合溶液中,保持浓度为 $0.1-0.15\text{mol/L}$ 。

5. 根据权利要求1所述的锂离子电池石墨烯复合三元正极材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中水和无水乙醇的混合溶液中水和无水乙醇的体积比为 $1:0-10$ 。

6. 根据权利要求1所述的锂离子电池石墨烯复合三元正极材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中蒸干温度在 $60-75^{\circ}\text{C}$,所述煅烧过程是先升温至 $400-500^{\circ}\text{C}$ 煅烧5-8h,再升温至 $750-850^{\circ}\text{C}$ 煅烧10-20h,升温速率为 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

7. 根据权利要求1所述的锂离子电池石墨烯复合三元正极材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中得到的铝掺杂的氧化镍钴锰锂 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x-y-z}\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 正极材料,其中 $0 < x < 0.5, 0 < y < 0.5, 0 < z < 0.05$ 。

8. 根据权利要求1所述的锂离子电池石墨烯复合三元正极材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中石墨烯的用量占 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x-y-z}\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 质量的1-10%,所述的水和乙二醇的混合溶液中水和乙二醇的体积比为 $1-2:1$ 。

9. 根据权利要求1所述的锂离子电池石墨烯复合三元正极材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中水热反应的温度为 $120-140^{\circ}\text{C}$,反应时间为10-12小时,干燥温度 $70-80^{\circ}\text{C}$,时间为8-12小时。

一种锂离子电池石墨烯复合三元正极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于电池材料技术领域,尤其涉及一种锂离子电池石墨烯复合三元正极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池是在锂原电池的基础上发展的新一代二次电池,广泛用于小型便携式电子通讯产品和电动交通工具。目前已经产业化的锂离子电池正极材料主要有钴酸锂、改性锰酸锂、磷酸铁锂、三元材料等。钴酸锂虽然性能稳定,但成本较高且钴元素有毒,可能造成环境污染。尖晶石型锰酸锂虽然价格低廉,但存在Jahn-Teller效应而导致循环性能较差,并且其电化学性能在高温时因为锰的溶解问题而衰减较快。磷酸铁锂导电性差、产品批次一次性差、低温性能差,并存在微量铁的溶解可能引起电池短路的问题。因此,研究发现,以 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 为代表的层状氧化镍钴锰系列材料(简称三元材料)较好的兼备了上述材料的优点,并在一定程度上弥补其不足,具有高比容量、循环性能稳定、成本相对较低、安全性能较好等特点,被认为是用于混合型动力电源的理想选择。但同时它也存在较低的电导率和容量衰减快、倍率性能不佳等缺点。

[0003] 目前三元材料的制备方法主要有高温固相法、共沉淀法、溶胶-凝胶法、模板法等。本发明使用模板法来制备颗粒均一的氧化镍钴锰锂材料,简化制备过程。模板法制备的材料能够控制材料的尺寸大小,解决了传统固相法粒度不均的问题,制备出的材料纯度高、粒径小,分布较窄且烧结性能好。

[0004] 三元正极材料集合了 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 三种正极材料优点,被认为是最有潜力广泛应用的正极材料之一。氧化镍钴锰锂三元材料优异的性能得到国内外许多研究机构的关注,不仅在小型电子产品中被广泛使用,在大型汽车动力电池上也有较好的发展趋势,具有很好的应用前景。但同时它也存在较低的电导率和容量衰减快、倍率性能不佳等缺点,为了获得更加优异的三元正极材料,对镍钴锰酸锂进行掺杂和包覆。通过离子掺杂使晶格发生一定的畸变,产生一定的缺陷,提高电子电导率和离子扩散速率,以提高倍率性能和循环性能。

[0005] 石墨烯作为二维碳纳米材料,由于其具有的二维单分子层的六角蜂窝状空穴结构及优异的物化性质,如高的比表面积、高的电子电导率、优越的力学性能和良好的化学稳定性等,而被广泛地应用于锂离子电池。近年来的不少研究表明石墨烯在复合正极材料可以形成导电网络提升其导电性,同时有助于缩短锂离子的扩散路径,使正极材料的大倍率充放电性能有较大的改善,这些对氧化镍钴锰锂而言相当重要。

发明内容

[0006] 本发明针对三元层状正极材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x-y-z}\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 重复性差和倍率性能,提供一种工艺过程简单、安全性高、稳定性好的锂离子电池石墨烯复合三元正极材料及其制备方法。

[0007] 本发明是通过以下技术方案实现的：

[0008] 一种锂离子电池石墨烯复合三元正极材料，将铝元素进入氧化镍钴锰锂晶格内，取代部分位置上的 Co^{3+} ，然后将铝掺杂氧化镍钴锰锂与石墨烯混合后经水热法制备获得。

[0009] 本发明还提供了一种锂离子电池石墨烯复合三元正极材料的制备方法，包括以下步骤：

[0010] (1) 将高锰酸钾溶解在一定的去离子水中，向其中滴加一定摩尔比的浓盐酸，搅拌15分钟，放入反应釜进行水热反应，冷却后离心、洗涤、干燥得到棕色二氧化锰，然后在马弗炉中以 350°C 煅烧6小时，得到固体产物A；

[0011] (2) 将步骤1中得到的固体产物A和镍源、钴源、铝源以及锂盐按一定摩尔比混合加入到水和无水乙醇的混合溶液中，超声分散0.5-1小时，然后进行搅拌蒸干，得到固体混合物B，将B研磨，然后放入坩埚中，煅烧后，即可得到铝掺杂的氧化镍钴锰锂 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x-y-z}\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 正极材料；

[0012] (3) 将石墨烯和步骤2制备的 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x-y-z}\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 正极材料置于水/乙二醇溶液中，浓度为0.01-0.02mol/L，超声分散0.5-2小时，然后进行搅拌，放入反应釜进行水热反应，冷却后离心洗涤得到 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x-y-z}\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ /石墨烯复合正极材料。

[0013] 所述步骤1中水热反应的温度为 $140-160^{\circ}\text{C}$ ，反应时间为8-14小时，干燥时间为8-12小时，煅烧升温速率为 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

[0014] 所述步骤2中钴源为硝酸钴、乙酸钴、氯化钴中的一种或几种；镍源为硝酸镍、乙酸镍、氯化镍中的一种或几种；铝源为硝酸铝、氯化铝中的一种或几种；锂盐为碳酸锂、乙酸锂、硝酸锂中的一种或几种。

[0015] 所述步骤2中锂盐、钴源、镍源、铝源及棕色二氧化锰按照一定摩尔比溶解在水和无水乙醇的混合溶液中，保持浓度为0.1-0.15mol/L。

[0016] 所述步骤2中水和无水乙醇的混合溶液中水和无水乙醇的体积比为1:0-10。

[0017] 所述步骤2中蒸干温度在 $60-75^{\circ}\text{C}$ ，所述煅烧过程是先升温至 $400-500^{\circ}\text{C}$ 煅烧5-8h，再升温至 $750-850^{\circ}\text{C}$ 煅烧10-20h，升温速率为 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

[0018] 所述步骤2中得到的铝掺杂的氧化镍钴锰锂 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x-y-z}\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 正极材料，其中 $0 < x < 0.5, 0 < y < 0.5, 0 < z < 0.05$ 。

[0019] 所述步骤3中石墨烯的用量占 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x-y-z}\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 质量的1-10%，所述的水和乙二醇的混合溶液中水和乙二醇的体积比为1-2:1。

[0020] 所述步骤3中水热反应的温度为 $120-140^{\circ}\text{C}$ ，反应时间为10-12小时，干燥温度 $70-80^{\circ}\text{C}$ ，时间为8-12小时。

[0021] 本发明的优点是：

[0022] 1、本发明复合正极材料是一种更好循环性能、更好倍率性能的 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x-y-z}\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ /石墨烯复合正极材料。

[0023] 2、本发明简单易行，生产效率高，减少了生产工序，节省了生产成本与没有进行改性的材料相比，在电池容量、倍率性能和循环性能上得到了很大的提高。

[0024] 3、水热法复合能提高 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x-y-z}\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 与石墨烯之间的附着力，使 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x-y-z}\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 均匀分散在石墨烯片层之间形成一个导电网络，从而可以提高锂离子电池的循环性能和倍率性能。

附图说明

[0025] 图1所示为 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3-0.03}\text{Mn}_{1/3}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 的XRD图谱。

[0026] 图2所示为 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3-0.05}\text{Mn}_{1/3}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3-0.05}\text{Mn}_{1/3}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ /石墨烯的Raman图谱。

[0027] 图3所示为 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3-0.05}\text{Mn}_{1/3}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3-0.05}\text{Mn}_{1/3}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ /石墨烯在0.1C下首次充放电曲线。

[0028] 图4所示为 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3-0.05}\text{Mn}_{1/3}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3-0.05}\text{Mn}_{1/3}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ /石墨烯复合正极材料的循环性能图。

[0029] 图5所示为实施例4制备的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3-0.05}\text{Mn}_{1/3}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ /石墨烯复合正极材料的SEM图。

具体实施方式

[0030] 以下结合具体的实例对本发明的技术方案做进一步说明：

[0031] 实施例1

[0032] 本实施例中锂离子电池氧化镍钴锰锂正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0033] (1)称取0.79g高锰酸钾溶于50ml去离子水中,搅拌15分钟使其完全溶解,然后向其中滴加2ml 37%的盐酸,继续搅拌15分钟,然后转移至反应釜中,在140℃反应12小时,离心、洗涤、在70℃下干燥12小时,将所得产物转移至坩埚,在马弗炉中以350℃煅烧6小时,得到所需 MnO_2 ;

[0034] (2)称取0.5481g硝酸锂、0.2174g二氧化锰、0.7276g九水合硝酸钴,0.7270g九水合硝酸镍溶解在50ml水和50ml乙醇的混合溶液中,为了弥补煅烧过程中锂源的损失,硝酸锂过量6%;超声1小时,继续搅拌6小时,然后在70℃继续搅拌蒸干,将蒸干的固体研磨后放入坩埚中,置于马弗炉中,在空气气氛中以2℃/min的升温速率升温至480℃,煅烧5h,再继续升温至850℃,煅烧16h,然后随炉冷却至室温,取出样品再次研磨得到 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 粉末;

[0035] 将制得的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 与乙炔黑和聚偏氟乙烯(PVDF)按8:1:1的质量比混合均匀,碾压成厚120 μm 的膜,在120℃真空干燥10h后,作为实验半电池的正极;采用1mol/L LiPF_6 /碳酸乙烯酯(EC)-二甲基碳酸酯(DMC)(EC与DMC的体积比1:1)电解液,在干燥的充满氩气的手套箱中,以金属锂片作为负极、组装成电池。以本实施例所制备的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 为正极,以锂片为负极的扣式电池,在2.5-4.3V电压范围,以0.1C倍率下恒流-恒压充电,0.1C倍率下恒流放电时首次放电比容量为175mAh/g,但经过30次循环后容量仅为157mAh/g。

[0036] 实施例2

[0037] 本实施例中锂离子电池用铝掺杂氧化镍钴锰锂正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0038] (1)称取0.79g高锰酸钾溶于50ml去离子水中,搅拌15分钟使其完全溶解,然后向其中滴加2ml 37%的盐酸,继续搅拌15分钟,然后转移至反应釜中,在140℃反应12小时,离心、洗涤、在70℃下干燥12小时,将所得产物转移至坩埚,在马弗炉中以350℃煅烧6小时,得到所需 MnO_2 ;

[0039] (2)称取0.5481g硝酸锂、0.2174g二氧化锰、0.6620g九水合硝酸钴,0.7270g九水合硝酸镍、0.0844g九水合硝酸铝溶解在50ml水和50ml乙醇的混合溶液中,为了弥补煅烧过程中锂源的损失,硝酸锂过量6%;超声1小时,继续搅拌6小时,然后在70℃继续搅拌蒸干,将蒸干的固体研磨后放入坩埚中,置于马弗炉中,在空气气氛中以2℃/min的升温速率升温至480℃,煅烧5h,再继续升温至850℃,煅烧16h,然后随炉冷却至室温,取出样品再次研磨得到 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3-0.03}\text{Mn}_{1/3}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 粉末。

[0040] 将实验制备得到的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3-0.03}\text{Mn}_{1/3}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 的X-射线衍射谱图见图1中。从图1中可以看出,制备的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3-0.05}\text{Mn}_{1/3}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料与未掺杂的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料的XRD图峰形相同,没有出现杂峰,这可能是Al进入 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 晶格内,取代部分位置上的 Co^{3+} ,这说明掺杂并不影响主体层状结构。

[0041] 将制得的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3-0.03}\text{Mn}_{1/3}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 与乙炔黑和聚偏氟乙烯(PVDF)按8:1:1的质量比混合均匀,碾压成厚120 μm 的膜,在120℃真空干燥10h后,作为实验半电池的正极;采用1mol/L LiPF_6 /碳酸乙烯酯(EC)-二甲基碳酸酯(DMC)(EC与DMC的体积比1:1)电解液,在干燥的充满氩气的手套箱中,以金属锂片作为负极、组装成电池。以本实施例所制备的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3-0.03}\text{Mn}_{1/3}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 为正极,以锂片为负极的扣式电池,在2.5-4.3V电压范围,以0.1C倍率下恒流-恒压充电,0.1C倍率下恒流放电时首次放电比容量为186mAh/g,但经过30次循环后容量为175mAh/g。

[0042] 实施例3

[0043] 本实施例中锂离子电池用铝掺杂氧化镍钴锰锂正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0044] (1)称取0.79g高锰酸钾溶于50ml去离子水中,搅拌15分钟使其完全溶解,然后向其中滴加2ml 37%的盐酸,继续搅拌15分钟,然后转移至反应釜中,在140℃反应12小时,离心、洗涤、在70℃下干燥12小时,将所得产物转移至坩埚,在马弗炉中以350℃煅烧6小时,得到所需 MnO_2 ;

[0045] (2)称取0.5481g硝酸锂、0.2174g二氧化锰、0.6183g九水合硝酸钴,0.7270g九水合硝酸镍、0.1406g九水合硝酸铝溶解在50ml水和50ml乙醇的混合溶液中,为了弥补煅烧过程中锂源的损失,硝酸锂过量6%;超声1小时,继续搅拌6小时,然后在70℃继续搅拌蒸干,将蒸干的固体研磨后放入坩埚中,置于马弗炉中,在空气气氛中以2℃/min的升温速率升温至480℃,煅烧5h,再继续升温至850℃,煅烧16h,然后随炉冷却至室温,取出样品再次研磨得到 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3-0.05}\text{Mn}_{1/3}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 粉末。

[0046] 将制得的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3-0.05}\text{Mn}_{1/3}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 与乙炔黑和聚偏氟乙烯(PVDF)按8:1:1的质量比混合均匀,碾压成厚120 μm 的膜,在120℃真空干燥10h后,作为实验半电池的正极;采用1mol/L LiPF_6 /碳酸乙烯酯(EC)-二甲基碳酸酯(DMC)(EC与DMC的体积比1:1)电解液,在干燥的充满氩气的手套箱中,以金属锂片作为负极、组装成电池。以本实施例所制备的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3-0.05}\text{Mn}_{1/3}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 为正极,以锂片为负极的扣式电池,在2.5-4.3V电压范围,以0.1C倍率下恒流-恒压充电,0.2C倍率下恒流放电时首次放电比容量为186mAh/g,但经过30次循环后容量仅为178mAh/g。

[0047] 实施例4

[0048] 本实施例中锂离子电池用铝掺杂氧化镍钴锰锂/石墨烯正极材料的制备方法,包

括以下步骤:

[0049] (1) 称取0.79g高锰酸钾溶于50ml去离子水中,搅拌15分钟使其完全溶解,然后向其中滴加2ml 37%的盐酸,继续搅拌15分钟,然后转移至反应釜中,在140℃反应12小时,离心、洗涤、在70℃下干燥12小时,将所得产物转移至坩埚,在马弗炉中以350℃煅烧6小时,得到所需 MnO_2 ;

[0050] (2) 称取0.5481g硝酸锂、0.2174g二氧化锰、0.6183g九水合硝酸钴,0.7270g九水合硝酸镍、0.1406g九水合硝酸铝溶解在50ml水和50ml乙醇的混合溶液中,为了弥补煅烧过程中锂源的损失,硝酸锂过量6%;超声1小时,继续搅拌6小时,然后在70℃继续搅拌蒸干,将蒸干的固体研磨后放入坩埚中,置于马弗炉中,在空气气氛中以2℃/min的升温速率升温至480℃,煅烧5h,再继续升温至850℃,煅烧16h,然后随炉冷却至室温,取出样品再次研磨得到 $LiNi_{1/3}Co_{1/3-0.05}Mn_{1/3}Al_{0.05}O_2$ 粉末;

[0051] (3) 称取所得的 $LiNi_{1/3}Co_{1/3-0.05}Mn_{1/3}Al_{0.05}O_2$ 粉末0.3g,石墨烯0.009g分散在30ml去离子水和20ml乙二醇的混合溶液中,超声分散1小时,转至搅拌器上搅拌6小时,然后转移到反应釜中在120℃下反应8小时,冷却后离心、洗涤、在70℃下干燥12小时,得到 $LiNi_{1/3}Co_{1/3-0.05}Mn_{1/3}Al_{0.05}O_2/GR-3wt\%$ 材料。

[0052] 将实施例制备得到的 $LiNi_{1/3}Co_{1/3-0.05}Mn_{1/3}Al_{0.05}O_2$ 和 $LiNi_{1/3}Co_{1/3-0.05}Mn_{1/3}Al_{0.05}O_2/GR-3wt\%$ 的Raman谱图见图2中。从图2中可以看出,制备的 $LiNi_{1/3}Co_{1/3-0.05}Mn_{1/3}Al_{0.05}O_2$ 正极材料没有出现石墨烯峰,但是复合石墨烯的 $LiNi_{1/3}Co_{1/3-0.05}Mn_{1/3}Al_{0.05}O_2/GR-3wt\%$ 材料的Raman图出现石墨烯峰,这可能是石墨烯复合在 $LiNi_{1/3}Co_{1/3-0.05}Mn_{1/3}Al_{0.05}O_2$ 正极材料的表面。

[0053] 将制得的 $LiNi_{1/3}Co_{1/3-0.05}Mn_{1/3}Al_{0.05}O_2/GR-3wt\%$ 与乙炔黑和聚偏氟乙烯(PVDF)按8:1:1的质量比混合均匀,碾压成厚120 μm 的膜,在120℃真空干燥10h后,作为实验半电池的正极;采用1mol/L $LiPF_6$ /碳酸乙烯酯(EC)-二甲基碳酸酯(DMC)(EC与DMC的体积比1:1)电解液,在干燥的充满氩气的手套箱中,以金属锂片作为负极、组装成电池。以本实施例所制备的 $LiNi_{1/3}Co_{1/3-0.05}Mn_{1/3}Al_{0.05}O_2/GR-3wt\%$ 为正极,以锂片为负极的扣式电池,在2.5-4.3V电压范围,以0.1C倍率下恒流-恒压充电,0.1C倍率下恒流放电时首次放电比容量为163mAh/g,但经过30次循环后容量仅为158mAh/g。

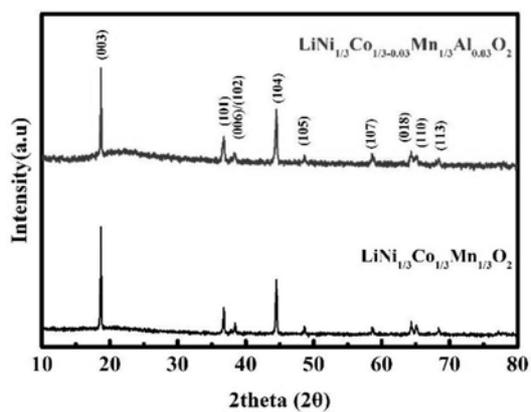


图1

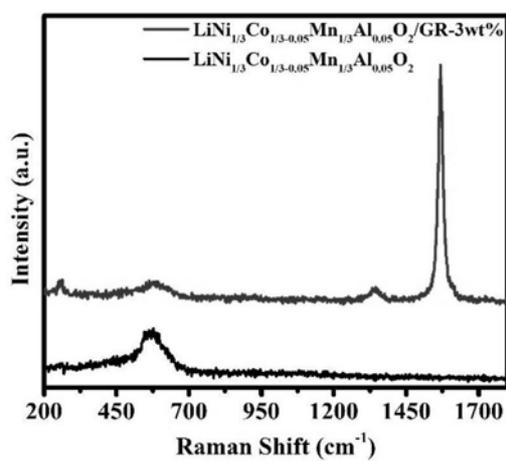


图2

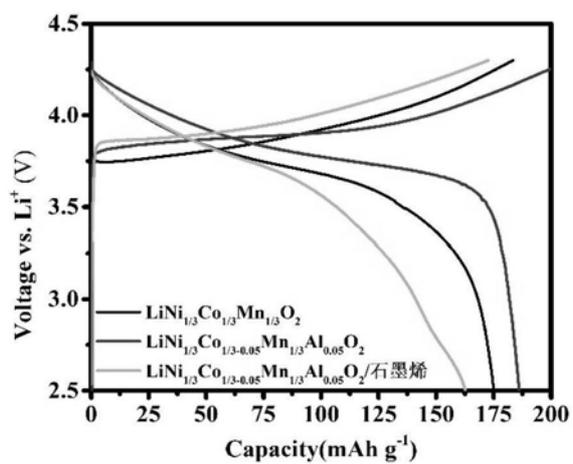


图3

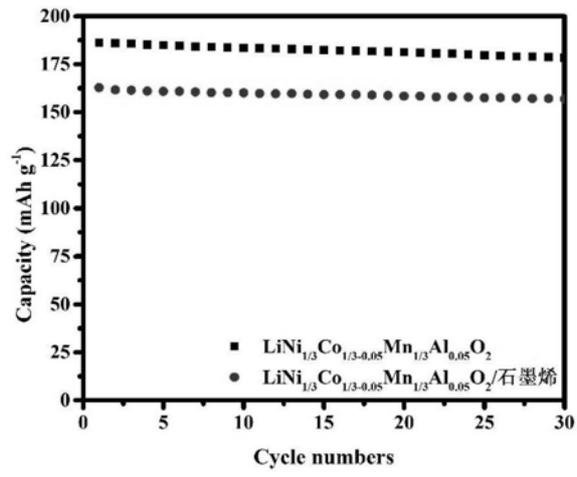


图4

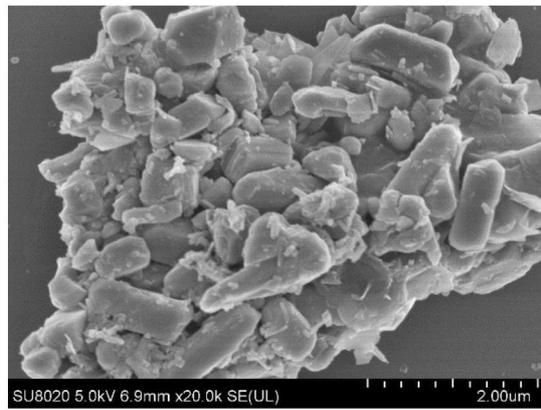


图5