



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106450279 A

(43)申请公布日 2017.02.22

(21)申请号 201610963074.4

H01M 4/1393(2010.01)

(22)申请日 2016.10.28

H01M 10/0525(2010.01)

(71)申请人 武汉理工大学

地址 430070 湖北省武汉市洪山区珞狮路
122号

(72)发明人 唐浩林 吴芳林 宴益志 王锐
蔡世昌 孟子寒

(74)专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限
公司 42102

代理人 唐万荣 李欣荣

(51)Int.Cl.

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

H01M 4/583(2010.01)

H01M 4/1391(2010.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种石墨烯包覆镍钴锰锂离子电池正极材料的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种石墨烯包覆镍钴锰锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,它包括以下步骤:1)将镍源、钴源、锰源、锂源依次溶解于水中,进行磁力搅拌得溶液I;2)配制均匀的氨水溶液,将氨水溶液逐滴加入溶液I中,得悬浮液II;3)将PDDA加入悬浮液II中,在搅拌作用下进行水浴加热,常压过滤收集滤饼III;4)将所得滤饼III烘干,在保护气氛下,进行碳化处理,即得所述石墨烯包覆镍钴锰锂离子电池正极材料。本发明可有效改善所得锂离子电池正极材料的充放电比容量、循环稳定性、倍率性能,且涉及的方法简单、易操作,适合推广应用。

1. 一种石墨烯包覆镍钴锰锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 将镍源、钴源、锰源、锂源依次溶解于水中,进行磁力搅拌得溶液I;

2) 配制均匀的氨水溶液,将氨水溶液逐滴加入溶液I中,得悬浮液II;

3) 将PDDA加入悬浮液II中,在搅拌作用下进行水浴加热,常压过滤收集滤饼III;

4) 将所得滤饼III烘干,在保护气氛下,进行碳化处理,即得所述石墨烯包覆镍钴锰锂离子电池正极材料。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述镍源、钴源、锰源、锂源分别为它们对应的硝酸盐、醋酸盐或硫酸盐。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述镍源、钴源、锰源、锂源的摩尔比为1:1:1:3.15。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤1)中所述磁力搅拌速度为1000-1500r/min,时间为8-12h。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤2)中所述氨水溶液引入 NH_4^+ 与镍源的摩尔比为(12-15):1。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述PDDA与镍源引入的镍离子的质量比为(2-10):1。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤3)中所述水浴加热温度为80-85 $^{\circ}\text{C}$,时间为8-12h。

8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤4)中所述烘干温度为100-105 $^{\circ}\text{C}$,时间为4-8h。

9. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤4)中所述碳化温度为500-900 $^{\circ}\text{C}$,时间为3-5h。

10. 权利要求1-9任一项所述制备方法制得的石墨烯包覆镍钴锰锂离子电池正极材料。

一种石墨烯包覆镍钴锰锂离子电池正极材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池领域,具体涉及一种石墨烯包覆镍钴锰锂离子电池正极材料的制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池是一种可充放电的二次电池,采用锂离子能够进行可逆嵌脱的材料作为电池的正极材料和负极材料,加入适当的电解液,构成锂离子二次电池体系。与其他二次电池相比,锂离子电池具有比能量高、工作电压高、充放电循环寿命长、自放电率低、安全性好等优点,在手机、笔记本电脑、数码相机、乃至潜艇、航空等领域皆具有广泛应用。

[0003] 近年来,负极材料和电解质的研究都取得了较大的进展,而正极材料的发展相比较慢,成为制约锂离子电池发展的瓶颈因素。目前,在正极材料方面,研究较多的主要有 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 、 LiFePO_4 等,其中三元材料由于存在三元协同效应、与其他单一组分材料相比结构更稳定,具有更好的电化学性能,成为近年来锂离子电池正极材料的研究热点。但三元材料也存在着活性材料与电解液易发生副反应的问题,从而导致电池稳定性较差,比容量衰减较厉害,这些问题在高温或大倍率条件下尤为突出。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种石墨烯包覆镍钴锰锂离子电池正极材料的制备方法,可有效提高锂离子电池的充放电比容量、循环稳定性、倍率性能等性能,且涉及的制备方法较简单、易操作,适合推广应用。

[0005] 为了实现上述目的,本发明采用的技术方案是:

[0006] 一种石墨烯包覆镍钴锰锂离子电池正极材料的制备方法,它包括以下步骤:

[0007] 1) 将镍源、钴源、锰源、锂源依次溶解于水中,进行磁力搅拌得溶液I;

[0008] 2) 配制均匀的氨水溶液,将氨水溶液逐滴加入溶液I中产生沉淀(镍钴锰氢氧化物),得悬浮液II;

[0009] 3) 将PDDA加入悬浮液II中,在搅拌作用下进行水浴加热,常压过滤收集滤饼III;

[0010] 4) 将所得滤饼III烘干,在保护气氛下,进行碳化处理,将所得产物进行研磨,即得所述石墨烯包覆镍钴锰锂离子电池正极材料。(石墨烯包覆 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$)。

[0011] 上述方案中,所述镍源、钴源、锰源、锂源分别为它们对应的硝酸盐、醋酸盐或硫酸盐。

[0012] 上述方案中,所述镍源、钴源、锰源、锂源的摩尔比为1:1:1:3.15。

[0013] 上述方案中,步骤1)中所述磁力搅拌速度为1000-1500r/min,时间为8-12h。

[0014] 上述方案中,步骤2)中所述氨水溶液引入 NH_4^+ 与镍源的摩尔比为(12-15):1。

[0015] 上述方案中,所述PDDA与镍源引入的镍离子的质量比为(2-10):1;所述PDDA的分子量 <100000 。

[0016] 上述方案中,步骤3)中所述水浴加热温度为80-85 $^{\circ}\text{C}$,加热时间为8-12h。

[0017] 上述方案中,步骤3)中所述搅拌作用的速度为1000-1500r/min。

[0018] 上述方案中,步骤4)中所述烘干温度为100-105℃,时间为4-8h。

[0019] 上述方案中,步骤4)中所述保护气氛为氩气或氮气。

[0020] 上述方案中,步骤4)中所述碳化温度为500-900℃,时间为3-5h。

[0021] 根据上述方案制备的石墨烯包覆镍钴锰锂离子电池正极材料。

[0022] 本发明将氨水加入镍源、钴源、锰源、锂源原料体系中,同时实现镍钴锰氢氧化物的制备和其表面电负性的调节,并利用强阳离子电解质PDDA,在水溶液体系中实现PDDA在所得镍钴锰氢氧化物颗粒表面的附着;然后进行碳化处理,在高温煅烧条件下,利用所得镍钴锰氢氧化物催化PDDA分子链发生裂解并最终形成石墨烯结构,得到所述石墨烯包覆镍钴锰锂离子电池正极材料;其中石墨烯层具有良好的导电性,可以提高锂离子在正负极之间的扩散速率,有利于提高倍率性能;且层状、均匀密集的石墨烯层可以阻止正极材料与电解液之间直接接触,显著提高电池稳定性。

[0023] 本发明的有益效果为:

[0024] 1) 本发明采用静电自组装方法实现PDDA在镍钴锰正极材料上的包覆,然后进行高温碳化,制备得到石墨烯包覆镍钴锰锂离子电池正极材料,可有效地抑制电化学反应过程中副反应的发生,提高锂离子的扩散速率,从而改善电池的循环稳定性、倍率性能,并可有效提高充放电比容量,适合推广应用。

[0025] 2) 本发明涉及的工艺较简单、易操作,适合推广应用。

附图说明

[0026] 图1为本发明实施例1~3所得石墨烯包覆镍钴锰锂离子电池正极材料与对比例所得镍钴锰锂离子电池正极材料的循环性能对比图。

[0027] 图2为本发明实施例2所得石墨烯包覆镍钴锰锂离子电池正极材料与对比例所得镍钴锰锂离子电池正极材料的倍率性能对比图。

[0028] 图3为本发明实施例2所得石墨烯包覆镍钴锰锂离子电池正极材料的SEM图。

[0029] 图4为本发明实施例2所得石墨烯包覆镍钴锰锂离子电池正极材料的TEM图。

具体实施方式

[0030] 为了更好地理解本发明,下面结合实施例进一步阐明本发明的内容,但本发明不仅仅局限于下面的实施例。

[0031] 实施例1

[0032] 一种石墨烯包覆镍钴锰锂离子电池正极材料,其制备方法包括以下步骤:

[0033] 1) 向300mL三口烧杯中加入100mL去离子水,称取0.01mol六水硝酸镍、0.01mol六水硝酸钴、0.01mol四水硝酸锰以及0.0315mol硝酸锂加入烧杯中,溶解并磁力搅拌(1000r/min),得溶液I;

[0034] 2) 配制1mol/L氨水溶液,向步骤1)中的溶液I加入130mL氨水溶液生成沉淀(镍钴锰氢氧化物),得悬浮液II;

[0035] 3) 称取5g PDDA溶液(35wt%)缓慢加入步骤2)得到的悬浮液II中,在80℃水浴条件下加热8h,并强烈搅拌8h(1000r/min),常压过滤收集滤饼III;

[0036] 4) 将步骤3)得到的滤饼III在100℃下进行烘干4h;将烘干后的产物置于瓷舟中,在高纯氩气体保护下,以5℃/min的速率升温,加热到700℃恒温碳化5h;取出产物进行研磨,即得所述石墨烯包覆镍钴锰锂离子电池正极材料。

[0037] 将本实施例制备的石墨烯包覆镍钴锰锂离子电池正极材料与乙炔黑、偏聚氟乙烯(PVDF)按7:2:1的质量比加入到1-甲基-2-吡咯烷酮的溶剂中,混合均匀后涂覆在铝箔上,装成纽扣电池后,进行电化学性能测试,测试电压范围为2.7-4.2V,在1C(274.4mA g^{-1})的电流密度下循环第1圈后放电比容量为133.5mA g^{-1} ,循环100圈后放电比容量为115.7mA g^{-1} 。

[0038] 实施例2

[0039] 一种石墨烯包覆镍钴锰锂离子电池正极材料,其制备方法包括以下步骤:

[0040] 1) 向300mL三口烧杯中加入100mL去离子水,称取0.01mol六水硝酸镍、0.01mol六水硝酸钴、0.01mol四水硝酸锰以及0.0315mol硝酸锂加入烧杯中,溶解并磁力搅拌(1000r/min),得溶液I;

[0041] 2) 配制1mol/L氨水溶液,向步骤1)中的溶液I加入130mL氨水溶液生产沉淀(镍钴锰氢氧化物),得悬浮液II;

[0042] 3) 称取5g PDDA溶液(35wt%)缓慢加入步骤2)得到的悬浮液II中,在80℃水浴条件下加热8h,并强烈搅拌12h(1000r/min),常压过滤收集滤饼III;

[0043] 4) 将步骤3)得到的滤饼III在100℃下进行烘干4h;将烘干后的产物置于瓷舟中,在高纯氩气体保护下,以5℃/min的速率升温,加热到800℃恒温碳化5h;取出产物进行研磨,即得所述石墨烯包覆镍钴锰锂离子电池正极材料。

[0044] 将本实施例制备的石墨烯包覆镍钴锰锂离子电池正极材料与乙炔黑、偏聚氟乙烯(PVDF)按7:2:1的质量比加入到1-甲基-2-吡咯烷酮的溶剂中,混合均匀后涂覆在铝箔上,装成纽扣电池后,进行电化学性能测试,测试电压范围为2.7-4.2V,在1C(274.4mA g^{-1})的电流密度下循环第1圈后放电比容量为138.7mA g^{-1} ,循环100圈后放电比容量为123.1mA g^{-1} 。

[0045] 实施例3

[0046] 一种石墨烯包覆镍钴锰锂离子电池正极材料,其制备方法包括以下步骤:

[0047] 1) 向300mL三口烧杯中加入100mL去离子水,称取0.01mol六水硝酸镍、0.01mol六水硝酸钴、0.01mol四水硝酸锰以及0.0315mol硝酸锂加入烧杯中,溶解并磁力搅拌,得溶液I;

[0048] 2) 配制1mol/L氨水溶液,向步骤1)中的溶液I加入130mL氨水溶液,得悬浮液II;

[0049] 3) 称取5g PDDA溶液(35wt%)缓慢加入步骤2)得到的悬浮液II中,在80℃水浴条件下加热8h,并强烈搅拌12h(1000r/min),常压过滤收集滤饼III;

[0050] 4) 将步骤3)得到的滤饼III在100℃下进行烘干4h;将烘干后的产物置于瓷舟中,在高纯氩气体保护下,以5℃/min的速率升温,加热到900℃恒温碳化5h;取出产物进行研磨,即得所述石墨烯包覆镍钴锰锂离子电池正极材料。

[0051] 将本实施例制备的石墨烯包覆镍钴锰锂离子电池正极材料与乙炔黑、偏聚氟乙烯(PVDF)按7:2:1的质量比加入到1-甲基-2-吡咯烷酮的溶剂中,混合均匀后涂覆在铝箔上,装成纽扣电池后,进行电化学性能测试,测试电压范围为2.7-4.2V,在1C(294.0mA g^{-1})的电流密度下循环第1圈后放电比容量为130.5mA g^{-1} ,循环100圈后放电比容量为114.4mA g^{-1} 。

[0052] 实施例4

[0053] 一种石墨烯包覆镍钴锰锂离子电池正极材料,其制备方法包括以下步骤:

[0054] 1) 向300mL三口烧杯中加入100mL去离子水,称取0.01mol六水硝酸镍、0.01mol六水硝酸钴、0.01mol四水硝酸锰以及0.0315mol硝酸锂加入烧杯中,溶解并磁力搅拌(1200r/min),得溶液I;

[0055] 2) 配制1mol/L氨水溶液,向步骤1)中的溶液I加入150mL氨水溶液,得悬浮液II;

[0056] 3) 称取8g PDDA溶液(35wt%)缓慢加入步骤2)得到的悬浮液II中,在85℃水浴水浴条件下加热10h,并搅拌12h(1200r/min),常压过滤收集滤饼III;

[0057] 4) 将步骤3)得到的滤饼III在100℃下进行烘干6h;将烘干后的产物置于瓷舟中,在高纯氩气体保护下,以5℃/min的速率升温,加热到800℃恒温碳化5h;取出产物进行研磨,即得石墨烯包覆镍钴锰锂离子电池正极材料。

[0058] 将本实施例制备的石墨烯包覆镍钴锰锂离子电池正极材料与乙炔黑、偏聚氟乙烯(PVDF)按7:2:1的质量比加入到1-甲基-2-吡咯烷酮的溶剂中,混合均匀后涂覆在铝箔上,装成纽扣电池后,进行电化学性能测试,测试电压范围为2.7-4.2V,在1C(235.2mA g^{-1})的电流密度下循环第1圈后放电比容量为129.4mA g^{-1} ,循环100圈后放电比容量为109.5mA g^{-1} 。

[0059] 实施例5

[0060] 一种石墨烯包覆镍钴锰锂离子电池正极材料,其制备方法包括以下步骤:

[0061] 1) 向300mL三口烧杯中加入100mL去离子水,称取0.01mol六水硝酸镍、0.01mol六水硝酸钴、0.01mol四水硝酸锰以及0.0315mol硝酸锂加入烧杯中,溶解并磁力搅拌(1200r/min),得溶液I;

[0062] 2) 配制1mol/L氨水溶液,向步骤1)中的溶液I加入150mL氨水溶液,得悬浮液II;

[0063] 3) 称取8g PDDA溶液(35wt%)缓慢加入步骤2)得到的悬浮液II中,在80℃水浴条件下加热12h,并强烈搅拌12h(1200r/min),常压过滤收集滤饼III;

[0064] 4) 将步骤3)得到的滤饼III在105℃下进行烘干4h;将烘干后的产物置于瓷舟中,在高纯氩气体保护下,以5℃/min的速率升温,加热到800℃恒温碳化5h;取出产物进行研磨,即得所述石墨烯包覆镍钴锰锂离子电池正极材料。

[0065] 将本实施例制备的碳包覆锂离子电池正极材料与乙炔黑、偏聚氟乙烯(PVDF)按7:2:1的质量比加入到1-甲基-2-吡咯烷酮的溶剂中,混合均匀后涂覆在铝箔上,装成纽扣电池后,进行电化学性能测试,测试电压范围为2.7-4.2V。在1C(294mA g^{-1})的电流密度下循环第1圈后放电比容量为133mA g^{-1} ,循环100圈后放电比容量为105.5mA g^{-1} 。

[0066] 对比例

[0067] 一种镍钴锰锂离子电池正极材料,其制备方法与实施例1大致相同,不同之处在于不进行步骤3)所述的包覆过程。

[0068] 实施例1~3所得石墨烯包覆镍钴锰锂离子电池正极材料与对比例所得镍钴锰锂离子电池正极材料的循环性能对比图见图1,结果表明石墨烯包覆镍钴锰锂离子电池正极材料的比容量具有一定的提高,且衰减较少,稳定性有较大提高。图2为实施例2所得石墨烯包覆镍钴锰锂离子电池正极材料与对比例所得镍钴锰锂离子电池正极材料的倍率性能对比图,结果表明石墨烯包覆镍钴锰锂离子电池正极材料的倍率性能具有较大改善,尤其在高倍率下。实施例2所得石墨烯包覆镍钴锰锂离子电池正极材料的SEM图和TEM图分别见图3和图4,可以看出正极材料表面形成了一层均匀的层状石墨烯包覆层,厚度大概在10nm左右。

[0069] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明创造构思的前提下,还可以做出若干改进和变换,这些都属于本发明的保护范围。以上所述仅为本发明的优选实施方式,应当指出,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明创造构思的前提下,做出若干改进和变换,这些都属于本发明的保护范围。

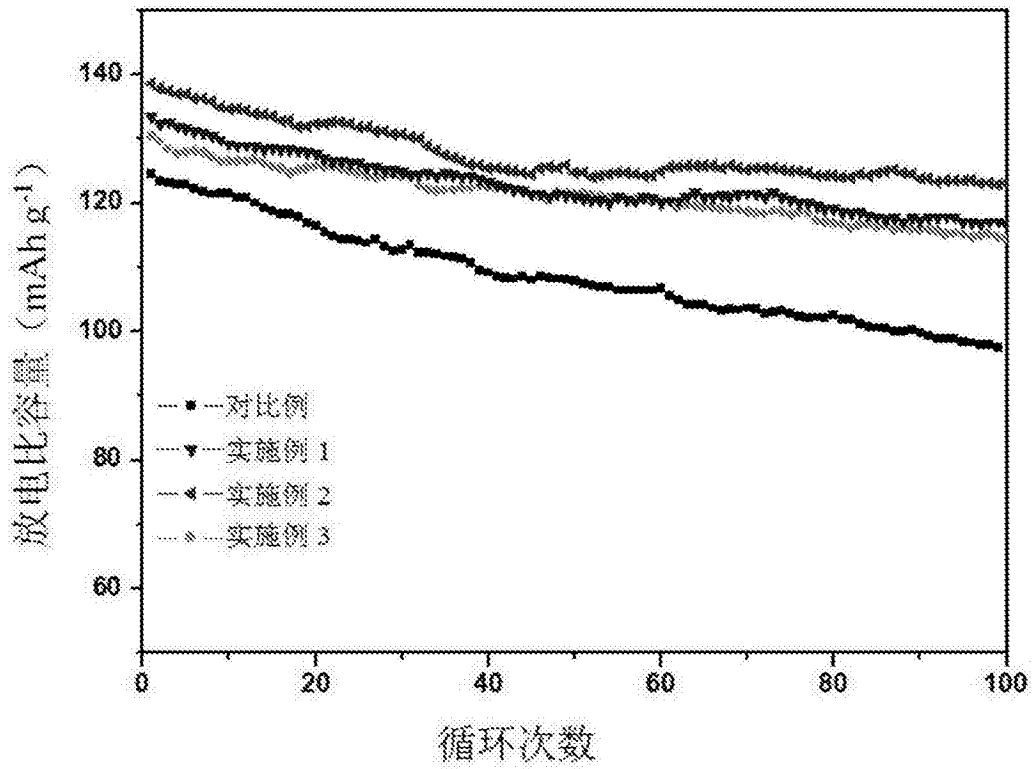


图1

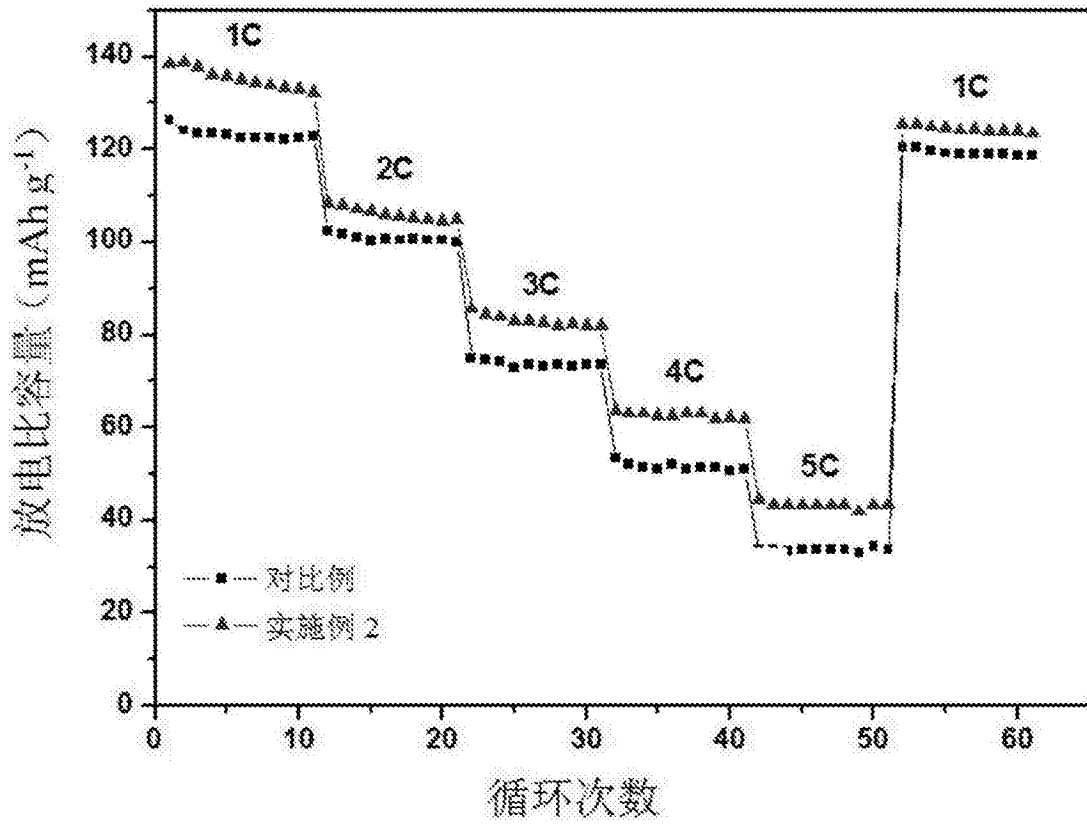


图2

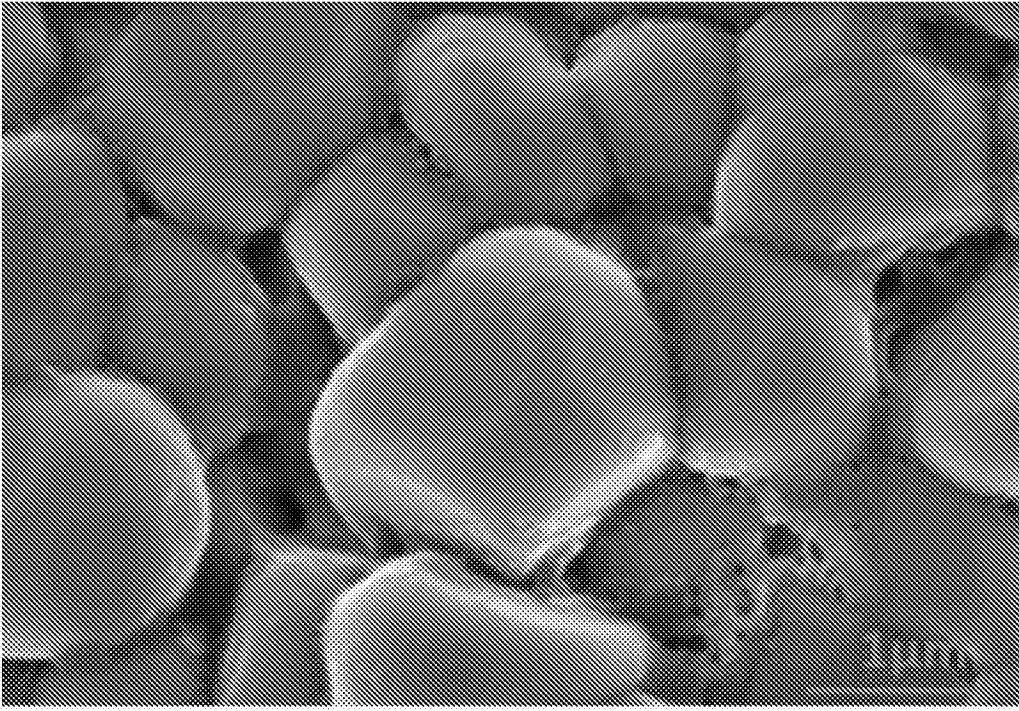


图3

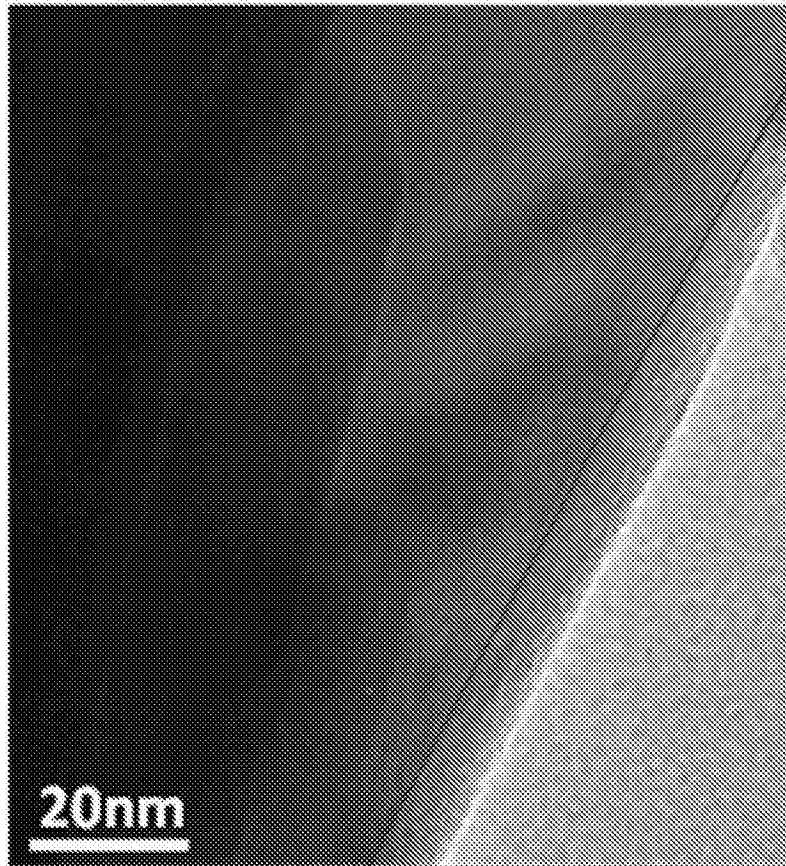


图4