



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106960951 A

(43)申请公布日 2017. 07. 18

(21)申请号 201710225588.4

(22)申请日 2017.04.07

(71)申请人 深圳市沃特玛电池有限公司

地址 518000 广东省深圳市坪山新区坪山
竹坑社区工业区9栋1-3层

(72)发明人 杨泛明 黎明旭 焦奇方 伍伟
许辉 饶睦敏

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/587(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

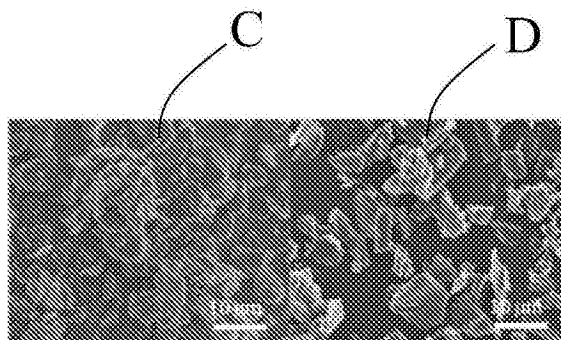
权利要求书2页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

功能化碳包覆的氧化石墨/碳纳米管的复合材料的制备方法

(57)摘要

一种功能化碳包覆的氧化石墨/碳纳米管的复合材料的制备方法,包括如下步骤:步骤一:氧化石墨/碳纳米管的杂化材料的制备;步骤二:功能化碳的制备;步骤三:功能化碳包覆的氧化石墨/碳纳米管的复合材料的制备。本发明提供一种功能化碳包覆的氧化石墨/碳纳米管的复合材料的制备方法,应用本发明实施例制备的功能化碳包覆的氧化石墨/碳纳米管的复合材料,不仅分散性好,吸液能力强,而且应用本发明实施例制备的功能化碳包覆的氧化石墨/碳纳米管的复合材料进一步制备的三元材料电池在低温下的充放电性能良好。



1. 一种功能化碳包覆的氧化石墨/碳纳米管的复合材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

步骤一:氧化石墨/碳纳米管的杂化材料的制备

(1) 先称取一定质量石墨及浓硝酸加入容器中充分搅拌,再分批加入高锰酸钾充分搅拌后形成第一混合物,然后将第一混合物在第一预设温度下搅拌第一预设时间后,再将第一混合物在第二预设温度下搅拌第二预设时间,再在第一混合物中加入去离子水与双氧水的混合液搅拌第三预设时间后形成第二混合物,再将第二混合物冷却至室温,用去离子水对第二混合物进行清洗,直至第二混合物呈中性,最后将呈中性的第二混合物进行常温干燥,得到氧化石墨;

(2) 先按一定质量比分别将碳纳米管与(1)中得到的氧化石墨加入乙醇溶液中形成第三混合物,然后将第三混合物超声处理第四预设时间后置于容器中,再将第三混合物在第三预设温度下进行热处理第五预设时间后,对第三混合物进行抽滤,得到第一产物,最后将所得第一产物置于第四预设温度下进行干燥第六预设时间后,得到氧化石墨/碳纳米管的杂化材料;

步骤二:功能化碳的制备

(3) 先称取一定质量碳材料及浓硝酸加入容器中充分搅拌,再分批加入高锰酸钾充分搅拌后形成第四混合物,然后将第四混合物在第五预设温度下搅拌第七预设时间后,再将第四混合物在第六预设温度下搅拌第八预设时间,再在第四混合物中加入去离子水与双氧水的混合液搅拌第九预设时间后形成第五混合物,再将第五混合物冷却至室温,用去离子水对第五混合物进行清洗,直至第五混合物呈中性,最后将呈中性的第五混合物进行常温干燥,得到氧化后的碳材料;

(4) 先按一定质量比分别将醋酸和(3)中得到的氧化后的碳材料置于容器中,再加入五水合硝酸铋(质量为氧化后的碳材料的0.1-0.2倍)形成第六混合物,然后在第六混合物中加入无水乙醇充分搅拌后,将第六混合物在第七预设温度下干燥第十预设时间,最后冷却至室温,用无水乙醇洗涤后进行干燥,得到功能化碳;

步骤三:功能化碳包覆的氧化石墨/碳纳米管的复合材料的制备

(5) 先将步骤一的(2)中所得到的氧化石墨/碳纳米管的杂化材料与步骤二的(4)中所得到的功能化碳按一定质量比分散于去离子水中形成第七混合物,然后将第七混合物超声处理第十一预设时间后,再将第七混合物转移至容器中在第八预设温度下进行热处理第十二预设时间后,对第七混合物进行抽滤得到第二产物,并将第二产物在第九预设温度下进行干燥第十三预设时间,最后将第二产物进行研磨后,得到功能化碳包覆的氧化石墨/碳纳米管的复合材料。

2. 根据权利要求1所述的功能化碳包覆的氧化石墨/碳纳米管的复合材料的制备方法,其特征在于:步骤一的(1)中所述的第一预设温度为:40℃-50℃,第一预设时间为:1h-2h;第二预设温度为:80℃-90℃,所述的第二预设时间为:1h-2h;所述的第三预设时间为:2h-4h。

3. 根据权利要求1所述的功能化碳包覆的氧化石墨/碳纳米管的复合材料的制备方法,其特征在于:步骤一的(2)中所述的碳纳米管与(1)中得到的氧化石墨的质量比为:1:10-12。

4. 根据权利要求1所述的功能化碳包覆的氧化石墨/碳纳米管的复合材料的制备方法, 其特征在于: 步骤一的 (2) 中所述的第四预设时间为: 1h-2h, 第三预设温度为: 80℃-100℃, 第五预设时间: 12-15h, 第四预设温度为: 60℃-80℃, 第六预设时间为: 12h-15h。

5. 根据权利要求1所述的功能化碳包覆的氧化石墨/碳纳米管的复合材料的制备方法, 其特征在于: 步骤二的 (3) 中所述的第五预设温度为: 40℃-50℃, 第七预设时间为: 1h-2h, 第六预设温度为: 80℃-90℃, 第八预设时间为: 1h-2h, 第九预设时间为: 2h-4h。

6. 根据权利要求1所述的功能化碳包覆的氧化石墨/碳纳米管的复合材料的制备方法, 其特征在于: 步骤二的 (4) 中所述的醋酸和 (3) 中得到的氧化后的碳材料的质量比为: 1:1-2。

7. 根据权利要求1所述的功能化碳包覆的氧化石墨/碳纳米管的复合材料的制备方法, 其特征在于: 步骤二的 (4) 中所述的第七预设温度为: 100℃-120℃, 第十预设时间为: 20h-24h。

8. 根据权利要求1所述的功能化碳包覆的氧化石墨/碳纳米管的复合材料的制备方法, 其特征在于: 步骤三的 (5) 中所述的步骤一的 (2) 中所得到的氧化石墨/碳纳米管的杂化材料与步骤二的 (4) 中所得到的功能化碳的质量比为: 40-42:1。

9. 根据权利要求1所述的功能化碳包覆的氧化石墨/碳纳米管的复合材料的制备方法, 其特征在于: 步骤三的 (5) 中所述的第十一预设时间为: 30min-60min, 第八预设温度为: 100℃-120℃, 第十二预设时间为: 16h-18h, 第九预设温度为: 60℃-80℃, 第十三预设时间为: 6h-8h。

功能化碳包覆的氧化石墨/碳纳米管的复合材料的制备方法

【技术领域】

[0001] 本发明涉及电池负极材料技术领域,尤其涉及一种功能化碳包覆的氧化石墨/碳纳米管的复合材料的制备方法。

【背景技术】

[0002] 三元材料电池因具有能量密度较高、续航里程较长等特点而作为新能源电动汽车的动力电池中的主流电池。在常温环境中,三元材料电池具有优异的充电性能和倍率性能。然而,在低温环境中三元材料电池充电恒流比和放电比率急剧降低,导致使用三元材料电池的电动汽车在低温地区的推广使用受到阻碍。负极材料结构和组成对三元材料电池的低温充放电性能有较大影响。目前,高容型石墨是三元材料电池中主要的负极材料,高容型石墨克容量较大,可以保证三元材料电池首次放点效率及能量密度达标。然而,高容型石墨在低温环境中对电解液吸液性较差,锂离子在负极石墨表面嵌入/脱出受阻,导致三元材料电池低温充放电性能较差。

[0003] 鉴于此,实有必要提供一种新型的功能化碳包覆的氧化石墨/碳纳米管的复合材料的制备方法来克服以上缺陷。

【发明内容】

[0004] 本发明的目的是提供一种功能化碳包覆的氧化石墨/碳纳米管的复合材料的制备方法,应用本发明实施例制备的功能化碳包覆的氧化石墨/碳纳米管的复合材料,不仅分散性好,吸液能力强,而且应用本发明实施例制备的功能化碳包覆的氧化石墨/碳纳米管的复合材料进一步制备的三元材料电池在低温下的充放电性能良好。

[0005] 为了实现上述目的,本发明提供一种功能化碳包覆的氧化石墨/碳纳米管的复合材料的制备方法,包括如下步骤:

[0006] 步骤一:氧化石墨/碳纳米管的杂化材料的制备

[0007] (1) 先称取一定质量石墨及浓硝酸加入容器中充分搅拌,再分批加入高锰酸钾充分搅拌后形成第一混合物,然后将第一混合物在第一预设温度下搅拌第一预设时间后,再将第一混合物在第二预设温度下搅拌第二预设时间,再在第一混合物中加入去离子水与双氧水的混合液搅拌第三预设时间后形成第二混合物,再将第二混合物冷却至室温,用去离子水对第二混合物进行清洗,直至第二混合物呈中性,最后将呈中性的第二混合物进行常温干燥,得到氧化石墨。

[0008] (2) 先按一定质量比分别将碳纳米管与(1)中得到的氧化石墨加入乙醇溶液中形成第三混合物,然后将第三混合物超声处理第四预设时间后置于容器中,再将第三混合物在第三预设温度下进行热处理第五预设时间后,对第三混合物进行抽滤,得到第一产物,最后将所得第一产物置于第四预设温度下进行干燥第六预设时间后,得到氧化石墨/碳纳米管的杂化材料。

[0009] 步骤二:功能化碳的制备

[0010] (3) 先称取一定质量碳材料及浓硝酸加入容器中充分搅拌,再分批加入高锰酸钾充分搅拌后形成第四混合物,然后将第四混合物在第五预设温度下搅拌第七预设时间后,再将第四混合物在第六预设温度下搅拌第八预设时间,再在第四混合物中加入去离子水与双氧水的混合液搅拌第九预设时间后形成第五混合物,再将第五混合物冷却至室温,用去离子水对第五混合物进行清洗,直至第五混合物呈中性,最后将呈中性的第五混合物进行常温干燥,得到氧化后的碳材料。

[0011] (4) 先按一定质量比分别将醋酸和(3)中得到的氧化后的碳材料置于容器中,再加入五水合硝酸铋(质量为氧化后的碳材料的0.1-0.2倍)形成第六混合物,然后在第六混合物中加入无水乙醇充分搅拌后,将第六混合物在第七预设温度下干燥第十预设时间,最后冷却至室温,用无水乙醇洗涤后进行干燥,得到功能化碳。

[0012] 步骤三:功能化碳包覆的氧化石墨/碳纳米管的复合材料的制备

[0013] (5) 先将步骤一的(2)中所得到的氧化石墨/碳纳米管的杂化材料与步骤二的(4)中所得到的功能化碳按一定质量比分散于去离子水中形成第七混合物,然后将第七混合物超声处理第十一预设时间后,再将第七混合物转移至容器中在第八预设温度下进行热处理第十二预设时间后,对第七混合物进行抽滤得到第二产物,并将第二产物在第九预设温度下进行干燥第十三预设时间,最后将第二产物进行研磨后,得到功能化碳包覆的氧化石墨/碳纳米管的复合材料。

[0014] 具体的,步骤一的(1)中所述的第一预设温度为:40℃-50℃,第一预设时间为:1h-2h;第二预设温度为:80℃-90℃,所述的第二预设时间为:1h-2h;所述的第三预设时间为:2h-4h。

[0015] 具体的,步骤一的(2)中所述的碳纳米管与(1)中得到的氧化石墨的质量比为:1:10-12。

[0016] 具体的,步骤一的(2)中所述的第四预设时间为:1h-2h,第三预设温度为:80℃-100℃,第五预设时间:12-15h,第四预设温度为:60℃-80℃,第六预设时间为:12h-15h。

[0017] 具体的,步骤二的(3)中所述的第五预设温度为:40℃-50℃,第七预设时间为:1h-2h,第六预设温度为:80℃-90℃,第八预设时间为:1h-2h,第九预设时间为:2h-4h。

[0018] 具体的,步骤二的(4)中所述的醋酸和(3)中得到的氧化后的碳材料的质量比为:1:1-2。

[0019] 具体的,步骤二的(4)中所述的第七预设温度为:100℃-120℃,第十预设时间为:20h-24h。

[0020] 具体的,步骤三的(5)中所述的步骤一的(2)中所得到的氧化石墨/碳纳米管的杂化材料与步骤二的(4)中所得到的功能化碳的质量比为:40-42:1。

[0021] 具体的,步骤三的(5)中所述的第十一预设时间为:30min-60min,第八预设温度为:100℃-120℃,第十二预设时间为:16h-18h,第九预设温度为:60℃-80℃,第十三预设时间为:6h-8h。

[0022] 与现有技术相比,本发明提供一种功能化碳包覆的氧化石墨/碳纳米管的复合材料的制备方法,应用本发明实施例制备的功能化碳包覆的氧化石墨/碳纳米管的复合材料,不仅分散性好,吸液能力强,而且应用本发明实施例制备的功能化碳包覆的氧化石墨/碳纳米管的复合材料进一步制备的三元材料电池在低温下的充放电性能良好。

【附图说明】

[0023] 图1为传统三元材料电池的负极材料及本发明实施例所制备的功能化碳包覆的氧化石墨/碳纳米管的复合材料的SEM图。

[0024] 图2为传统三元材料电池的负极材料及本发明实施例所制备的功能化碳包覆的氧化石墨/碳纳米管的复合材料的FT=IR图。

【具体实施方式】

[0025] 为了使本发明的目的、技术方案和有益技术效果更加清晰明白,以下结合附图和具体实施方式,对本发明进行进一步详细说明。应当理解的是,本说明书中描述的具体实施方式仅仅是为了解释本发明,并不是为了限定本发明。

[0026] 本发明提供

[0027] 一种功能化碳包覆的氧化石墨/碳纳米管的复合材料的制备方法,包括如下步骤:

[0028] 步骤一:氧化石墨/碳纳米管的杂化材料的制备

[0029] (1) 先称取一定质量石墨及浓硝酸加入容器中充分搅拌,再分批加入高锰酸钾充分搅拌后形成第一混合物,然后将第一混合物在第一预设温度下搅拌第一预设时间后,再将第一混合物在第二预设温度下搅拌第二预设时间,再在第一混合物中加入去离子水与双氧水的混合液搅拌第三预设时间后形成第二混合物,再将第二混合物冷却至室温,用去离子水对第二混合物进行清洗,直至第二混合物呈中性,最后将呈中性的第二混合物进行常温干燥,得到氧化石墨。

[0030] (2) 先按一定质量比分别将碳纳米管与(1)中得到的氧化石墨加入乙醇溶液中形成第三混合物,然后将第三混合物超声处理第四预设时间后置于容器中,再将第三混合物在第三预设温度下进行热处理第五预设时间后,对第三混合物进行抽滤,得到第一产物,最后将所得第一产物置于第四预设温度下进行干燥第六预设时间后,得到氧化石墨/碳纳米管的杂化材料。

[0031] 步骤二:功能化碳的制备

[0032] (3) 先称取一定质量碳材料及浓硝酸加入容器中充分搅拌,再分批加入高锰酸钾充分搅拌后形成第四混合物,然后将第四混合物在第五预设温度下搅拌第七预设时间后,再将第四混合物在第六预设温度下搅拌第八预设时间,再在第四混合物中加入去离子水与双氧水的混合液搅拌第九预设时间后形成第五混合物,再将第五混合物冷却至室温,用去离子水对第五混合物进行清洗,直至第五混合物呈中性,最后将呈中性的第五混合物进行常温干燥,得到氧化后的碳材料。

[0033] (4) 先按一定质量比分别将醋酸和(3)中得到的氧化后的碳材料置于容器中,再加入五水合硝酸铋(质量为氧化后的碳材料的0.1-0.2倍)形成第六混合物,然后在第六混合物中加入无水乙醇充分搅拌后,将第六混合物在第七预设温度下干燥第十预设时间,最后冷却至室温,用无水乙醇洗涤后进行干燥,得到功能化碳。

[0034] 步骤三:功能化碳包覆的氧化石墨/碳纳米管的复合材料的制备

[0035] (5) 先将步骤一的(2)中所得到的氧化石墨/碳纳米管的杂化材料与步骤二的(4)中所得到的功能化碳按一定质量比分散于去离子水中形成第七混合物,然后将第七混合物

超声处理第十一预设时间后,再将第七混合物转移至容器中在第八预设温度下进行热处理第十二预设时间后,对第七混合物进行抽滤得到第二产物,并将第二产物在第九预设温度下进行干燥第十三预设时间,最后将第二产物进行研磨后,得到功能化碳包覆的氧化石墨/碳纳米管的复合材料。

[0036] 具体的,步骤一的(1)中所述的第一预设温度为:40℃-50℃,第一预设时间为:1h-2h;第二预设温度为:80℃-90℃,所述的第二预设时间为:1h-2h;所述的第三预设时间为:2h-4h。

[0037] 具体的,步骤一的(2)中所述的碳纳米管与(1)中得到的氧化石墨的质量比为:1:10-12。

[0038] 具体的,步骤一的(2)中所述的第四预设时间为:1h-2h,第三预设温度为:80℃-100℃,第五预设时间:12-15h,第四预设温度为:60℃-80℃,第六预设时间为:12h-15h。

[0039] 具体的,步骤二的(3)中所述的第五预设温度为:40℃-50℃,第七预设时间为:1h-2h,第六预设温度为:80℃-90℃,第八预设时间为:1h-2h,第九预设时间为:2h-4h。

[0040] 具体的,步骤二的(4)中所述的醋酸和(3)中得到的氧化后的碳材料的质量比为:1:1-2。

[0041] 具体的,步骤二的(4)中所述的第七预设温度为:100℃-120℃,第十预设时间为:20h-24h。

[0042] 具体的,步骤三的(5)中所述的步骤一的(2)中所得到的氧化石墨/碳纳米管的杂化材料与步骤二的(4)中所得到的功能化碳的质量比为:40-42:1。

[0043] 具体的,步骤三的(5)中所述的第十一预设时间为:30min-60min,第八预设温度为:100℃-120℃,第十二预设时间为:16h-18h,第九预设温度为:60℃-80℃,第十三预设时间为:6h-8h。

[0044] 实施例:

[0045] 步骤一:氧化石墨/碳纳米管的杂化材料的制备

[0046] (1)先称取30g石墨及1500ml浓硝酸加入容器中充分搅拌,再分批加入150g高锰酸钾充分搅拌后形成第一混合物,然后将第一混合物在40℃下搅拌1h后,再将第一混合物在80℃下搅拌1h,再在第一混合物中加入1500ml去离子水与400ml双氧水的混合液搅拌2h后形成第二混合物,再将第二混合物冷却至室温,用离子水对第二混合物进行清洗,直至第二混合物呈中性,最后将呈中性的第二混合物进行常温干燥,得到氧化石墨。

[0047] (2)先按1:10的质量比分别将碳纳米管与(1)中所得到的氧化石墨加入1000ml乙醇溶液中形成第三混合物,然后将第三混合物超声处理1h后置于容器中,再将第三混合物在80℃下进行热处理12h后,第三混合物进行抽滤,得到第一产物,最后将所得第一产物置于60℃下进行干燥保持12h后,得到氧化石墨/碳纳米管的杂化材料。

[0048] 步骤二:功能化碳的制备

[0049] (3)先称取10g碳材料及500ml浓硝酸加入容器中充分搅拌,再分批加入50g高锰酸钾充分搅拌后形成第四混合物,然后将第四混合物在40℃下搅拌1h后,再将第四混合物80℃下搅拌1h,再在第四混合物中加入500ml去离子水与120ml双氧水的混合液搅拌2h第八预设时间后形成第五混合物,再将第五混合物冷却至室温,用去离子水对第五混合物进行清洗,直至第五混合物呈中性,最后将呈中性的第五混合物进行常温干燥,得到氧化后的碳材

料。

[0050] (4) 先按1:1的质量比分别将醋酸和(3)中得到的取氧化后的碳材料置于容器中,再加入五水合硝酸铋(质量为氧化后的碳材料的0.1倍)形成第六混合物,然后在第六混合物中加入无水乙醇搅拌充分后,将第六混合物在100℃下干燥20h,最后冷却至室温,用无水乙醇洗涤后进行干燥,得到功能化碳。

[0051] 步骤三:功能化碳包覆的氧化石墨/碳纳米管的复合材料的制备

[0052] (5) 先将步骤一的(2)中所得到的氧化石墨/碳纳米管的杂化材料与步骤二的(4)中所得到的功能化碳按质量比40:1分散于去离子水中形成第七混合物,然后将第七混合物超声处理30min后,再将第七混合物转移至容器中,在100℃下进行热处理16h后,对第七混合物进行抽滤得到第二产物,并将第二产物在60℃下进行干燥6h,最后将第二产物进行研磨后,得到功能化碳包覆的氧化材料/碳纳米管的复合材料。

[0053] 应用本发明实施例所制备的功能化碳包覆的氧化石墨/碳纳米管的复合材料作为负极材料进一步制备的三元材料电池在-20℃下的充放电性能如下表1,其中,A为传统负极材料制备的三元材料电池;B为本发明实施例制备的功能化碳包覆的氧化石墨/碳纳米管的复合材料作为负极材料进一步制备的三元材料电池。

[0054] 表1

[0055]

电池编号	内阻	充电恒流比/%		放电比率/%	
		0.5C	1C	1C	2C
A	7.3	60.63	44.91	81.06	64
B	6.4	70.33	64.43	91.8	82.85

[0056] 由表1可知,本发明实施例所制备的功能化碳包覆的氧化石墨/碳纳米管的复合材料作为负极材料进一步制备的三元材料电池的内阻小于传统负极材料制备的三元材料电池的内阻,且充放电性能优于传统负极材料制备的三元材料电池的充放电性能。

[0057] 图1为传统三元材料电池的负极材料及本发明实施例所制备的功能化碳包覆的氧化石墨/碳纳米管的复合材料的SEM图。(其中,C为传统三元材料电池的负极材料,D为本发明实施例所制备的功能化碳包覆的氧化石墨/碳纳米管的复合材料)图2为传统三元材料电池的负极材料及本发明实施例所制备的功能化碳包覆的氧化石墨/碳纳米管的复合材料的FT=IR图。(其中,E为传统三元材料电池的负极材料,F为本发明实施例所制备的功能化碳包覆的氧化石墨/碳纳米管的复合材料)

[0058] 由图1至图2可知,传统三元材料电池的负极材料有结团现象,而本发明实施例所制备的功能化碳包覆的氧化石墨/碳纳米管的复合材料的分散性更好,更有利于均匀涂覆于三元材料电池的负极箔材的表面形成良好的长程连接,保证材料一致性,同时可以增强材料吸液能力,提高三元材料电池在低温下的充放电性能。

[0059] 综上所述,应用本发明实施例制备的功能化碳包覆的氧化石墨/碳纳米管的复合

材料,不仅分散性好,吸液能力强,而且应用本发明实施例制备的功能化碳包覆的氧化石墨/碳纳米管的复合材料进一步制备的三元材料电池在低温下的充放电性能良好。

[0060] 本发明并不仅仅限于说明书和实施方式中所描述,因此对于熟悉领域的人员而言可容易地实现另外的优点和修改,故在不背离权利要求及等同范围所限定的一般概念的精神和范围的情况下,本发明并不限于特定的细节、代表性的设备和这里示出与描述的图示示例。

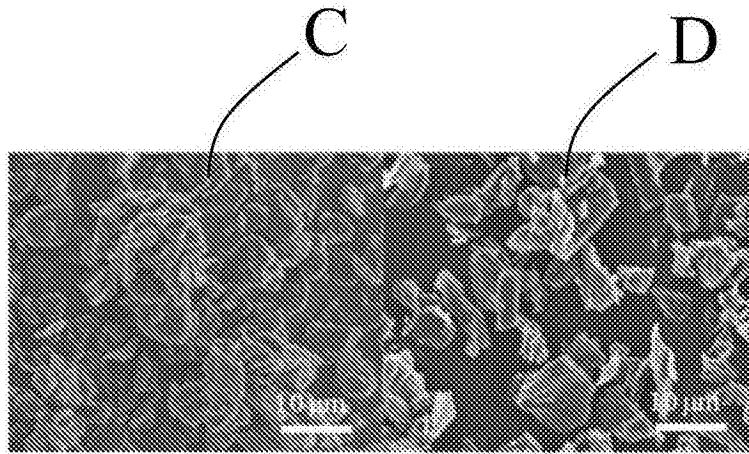


图1

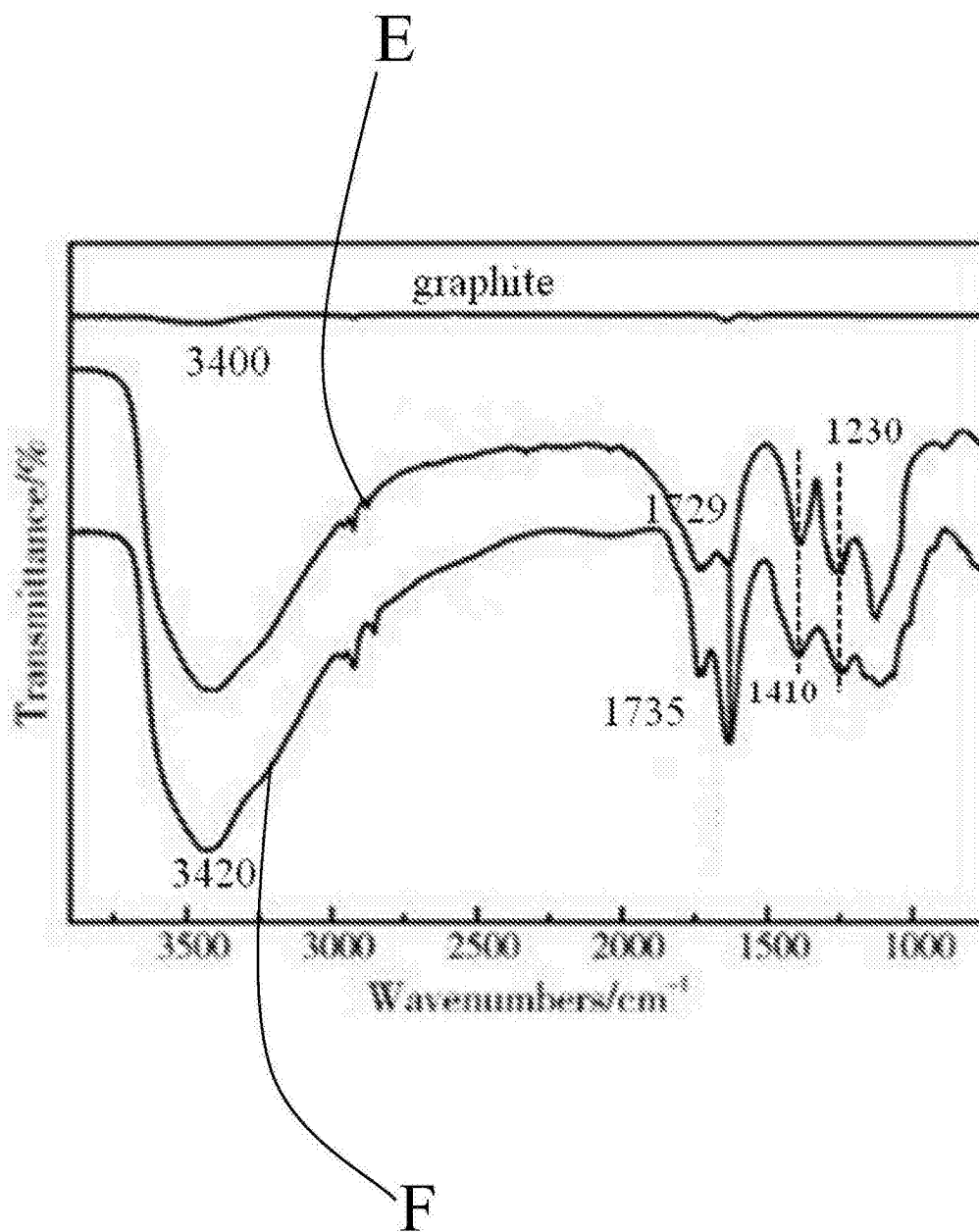


图2