



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106229503 B

(45)授权公告日 2019.02.12

(21)申请号 201610762475.3

H01M 4/62(2006.01)

(22)申请日 2016.08.30

H01M 10/0525(2010.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

H01M 4/1393(2010.01)

申请公布号 CN 106229503 A

H01M 4/1391(2010.01)

(43)申请公布日 2016.12.14

C01B 32/20(2017.01)

(73)专利权人 安徽师范大学

B82Y 30/00(2011.01)

地址 241000 安徽省芜湖市弋江区花津南路安徽师范大学

B82Y 40/00(2011.01)

审查员 周婷婷

(72)发明人 黄家锐 刘小四 谷翠萍 高绿绿

(74)专利代理机构 芜湖安汇知识产权代理有限公司 34107

代理人 梁李兵

(51)Int.Cl.

H01M 4/52(2010.01)

H01M 4/583(2010.01)

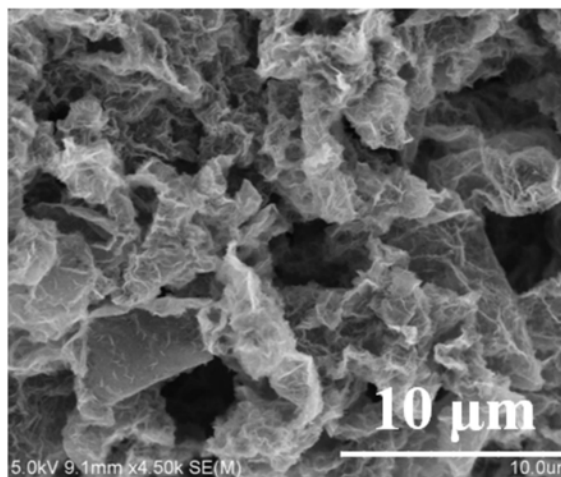
权利要求书2页 说明书5页 附图4页

(54)发明名称

一种氧化镍/石墨烯纳米复合材料的制备方法、锂离子电池负极、锂离子电池

(57)摘要

本发明公开了一种氧化镍/石墨烯纳米复合材料的制备方法、锂离子电池负极、锂离子电池,制备方法步骤包括水热工序、复合工序、焙烧工序,本发明制备方法使得氢氧化镍在石墨烯表面直接进行原位生长,形成形貌独特的三维还原氧化石墨烯复合材料,具有大的比表面积,经过洗涤,干燥,焙烧获得黑色片状氧化镍与石墨烯复合材料,解决了石墨烯与氧化镍的团聚问题,很好的解决负极材料自身稳定性较差,导电性较差等缺点,从而达到提升锂电池性能的目的;该材料应用于锂离子电池负极材料,有着循环稳定性好,比能量密度高等优点。



1. 一种氧化镍/石墨烯纳米复合材料的制备方法,步骤包括:

A、水热工序:将氧化石墨分散在水中超声制得氧化石墨烯溶液,向溶液中加入硫酸,再超声混合得到混合液,然后将混合液转移到反应釜中在160~260℃下反应18~30小时,取出洗涤,得到三维柱状还原氧化石墨烯;

B、复合工序:将镍盐、沉淀剂溶于水中,配成混合溶液,然后将三维柱状还原氧化石墨烯投入上述溶液中,在3~60℃下浸泡1天以上;最后将混合溶液和三维柱状还原氧化石墨烯转移至水热反应釜中,在100~200℃下反应18~30小时,经洗涤和干燥后,得到前驱体;

C、焙烧工序:将复合工序中所得到的前驱体在200~500℃下焙烧0.5~5小时,自然冷却至室温,制得氧化镍/石墨烯纳米复合材料。

2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于:

所述步骤A水热工序为:将氧化石墨分散在水中超声制得氧化石墨烯溶液,向溶液中加入硫酸,再超声混合得到混合液,然后将混合液转移到反应釜中在190~220℃下反应20~24小时,取出洗涤,得到三维柱状还原氧化石墨烯;

所述步骤B复合工序为:将镍盐、沉淀剂溶于水中,配成混合溶液,然后将三维柱状还原氧化石墨烯投入上述溶液中,在10~30℃浸泡1~2天;最后将混合溶液和三维柱状还原氧化石墨烯转移至水热反应釜中,在180~200℃下反应20~24小时,经洗涤和干燥后,得到前驱体;

所述步骤C焙烧工序为:将复合工序中所得到的前驱体在300~400℃下焙烧1~3小时,自然冷却至室温,制得氧化镍/石墨烯纳米复合材料。

3. 如权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于:所述步骤A中混合液里氧化石墨烯的浓度为0.75~1.5g/L。

4. 如权利要求3所述的制备方法,其特征在于:所述步骤A中混合液里氧化石墨烯的浓度为1.0~1.25g/L。

5. 如权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于:所述步骤A中混合液里硫酸的浓度为0.8~1.7mol/L。

6. 如权利要求5所述的制备方法,其特征在于:所述步骤A中混合液里硫酸的浓度为1.2~1.4mol/L。

7. 如权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于:所述步骤B中镍盐选自氯化镍、硝酸镍中的一种或两种,镍盐在混合溶液中的浓度为0.25~1.1mol/L。

8. 如权利要求7所述的制备方法,其特征在于:所述镍盐在混合溶液中的浓度为0.4~0.8mol/L。

9. 如权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于:所述步骤B中沉淀剂为尿素或六亚甲基四胺,浓度为0.24~2.5mol/L。

10. 如权利要求9所述的制备方法,其特征在于:所述步骤B中沉淀剂浓度为0.8~1.2mol/L。

11. 如权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于:所述步骤B中三维柱状还原氧化石墨烯在混合溶液中的浓度为0.1~4.0mg/mL。

12. 如权利要求11所述的制备方法,其特征在于:所述步骤B中三维柱状还原氧化石墨烯在混合溶液中的浓度为0.6~1.2mg/mL。

13. 如权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于:所述步骤B中干燥为真空干燥,真空干燥温度30~80℃,干燥时间4~12小时。

14. 如权利要求13所述的制备方法,其特征在于:所述真空干燥温度40~60℃,干燥时间6~10小时。

15. 一种锂离子电池负极,由权利要求1或2制备方法制备的氧化镍/石墨烯纳米复合材料制成。

16. 一种锂离子电池,由包括由权利要求1或2制备方法制备的氧化镍/石墨烯纳米复合材料制成的锂离子电池负极制成。

一种氧化镍/石墨烯纳米复合材料的制备方法、锂离子电池负极、锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及无机纳米材料技术领域,特别涉及一种氧化镍/石墨烯纳米复合材料的制备方法、锂离子电池负极、锂离子电池。

背景技术

[0002] 目前能源衰竭问题日益突出,急需寻找到合适的储能工具,锂离子电池是20世纪70年代以后发展起来的一种新型电能储存技术,因其容量大、工作电压高等优点,已广泛应用于军事和民用小型电器中。

[0003] 目前商业化的锂离子电池负极材料石墨理论容量(372mAh/g)偏低,限制了锂离子电池电化学性能的提高,又因为氧化镍是一种具有良好氧化还原性能以及较大理论比容量,并且原料丰富、价格低廉和环境友好。但是,氧化镍作为锂电材料存在导电性差和纳米颗粒容易团聚两个致命的缺点。因此,氧化镍在实际应用过程中显示出的比电容远低于其理论,氧化镍作为锂电材料的电化学性能还有巨大的提升空间。而石墨烯是新兴的碳材料,有着独特的结构,以及电学、磁学、热力学性质,被广泛应用于各个领域。三维氧化石墨烯不仅继承了石墨烯的特点,同时在导电性、有助于锂离子脱嵌等方面也有很大的提升。氧化石墨烯上携带多种基团,对于复合其他纳米材料很有帮助。

[0004] 近些年来,具有特殊结构的金属氧化物被证明有着很好的电化学性能,利用其优异的容量性能,丰富的资源、成本低廉等特点作为锂离子电池材料被很多人关注,例如Zou Yuqin等人(Nanoscale,2011,3,2615-2620.)合成了片状氧化镍与石墨烯复合物,其有效地缓解了材料的团聚现象;发明专利CN105140044A公开了一种制备石墨烯基氧化镍纳米复合材料的方法,此专利采用异质自组装的方法,通过静电作用实现了氧化镍和石墨烯在分子水平上的复合,并且显著提高氧化镍作为超级电容器电极材料的准电容特性。

[0005] 但石墨烯作为锂离子电池负极材料也存在一些问题:规模化制备的还原氧化石墨烯仍具有较多的残余含氧官能团,不利于石墨烯的电子导电性,而且含氧官能团的分解会影响石墨烯负极材料的循环稳定性。在石墨烯复合材料方面,目前报道的绝大多数石墨烯复合材料仍然是石墨烯和活性材料的简单混合,在多次充放电后,活性材料可能与石墨烯分离,从而导致锂离子电池性能下降。

发明内容

[0006] 鉴于现有技术存在的不足,本发明所要解决的技术问题是提供一种氧化镍/石墨烯纳米复合材料的制备方法、锂离子电池负极、锂离子电池,本发明利用价格低廉原料制备得到三维还原氧化石墨烯,通过浸泡、复合、洗涤、干燥和热处理,得到氧化镍与石墨烯复合纳米材料。本发明针对提高氧化镍作为电极材料的循环稳定性等技术难题,提供了一种工艺简单、产率高、成本低的复合材料制备方法。

[0007] 本发明采用的技术方案是:

[0008] 一种氧化镍/石墨烯纳米复合材料的制备方法,步骤包括:

[0009] A、水热工序:将氧化石墨分散在水中超声制得氧化石墨烯溶液,向溶液中加入硫酸,再超声混合得到混合液,然后将混合液转移到反应釜中在160~260℃下反应18~30小时,取出洗涤,得到三维柱状还原氧化石墨烯,反应条件优选在190~220℃下反应20~24小时;

[0010] 所述步骤A中氧化石墨由改进Hummers法合成,具体步骤为:分别称取5.0g石墨和3.75g NaNO_3 放入1L的烧杯中,机械强力搅拌,缓慢加入150mL的浓硫酸,搅拌0.5小时,再缓慢加入20g的 KMnO_4 ,0.5小时加完,继续搅拌20小时后,反应物粘度增大,停止搅拌,得到浆糊状紫红色物质。放置5天后,分别缓慢加入500mL去离子水和30mL H_2O_2 ,此时溶液颜色变为较明显的亮黄色,待溶液充分反应后,离心、洗涤,得到氧化石墨。

[0011] 所述步骤A中混合液里氧化石墨烯的浓度为0.75~1.5g/L,优选1.0~1.25g/L;

[0012] 所述步骤A中混合液里硫酸的浓度为0.8~1.7mol/L,优选1.2~1.4mol/L。

[0013] B、复合工序:将镍盐、沉淀剂溶于水中,配成混合溶液,然后将三维柱状还原氧化石墨烯投入上述溶液中,在3~60℃下浸泡1天以上,优选10~30℃浸泡1~2天;最后将混合溶液和三维柱状还原氧化石墨烯转移至水热反应釜中,在100~200℃下反应18~30小时,优选在180~200℃下反应20~24小时,经洗涤和干燥后,得到前驱体;

[0014] 所述步骤B中镍盐选自氯化镍、硝酸镍中的一种或两种,镍盐在混合溶液中的浓度为0.25~1.1mol/L,优选0.4~0.8mol/L;

[0015] 所述步骤B中沉淀剂为尿素或六亚甲基四胺,浓度为0.24~2.5mol/L,优选0.8~1.2mol/L。

[0016] 所述步骤B中三维柱状还原氧化石墨烯在混合溶液中的浓度为0.1~4.0mg/mL,优选0.6~1.2mg/mL;

[0017] 所述步骤B中干燥为真空干燥,真空干燥温度30~80℃,干燥时间4~12小时,优选在40~60℃下干燥6~10小时;

[0018] C、焙烧工序:将复合工序中所得到的前驱体在200~500℃下焙烧0.5~5小时,自然冷却至室温,制得氧化镍/石墨烯纳米复合材料;优选在300~400℃下焙烧1~3小时;

[0019] 所说焙烧全程在空气气氛下进行,焙烧结束后自然冷却至室温;

[0020] 一种锂离子电池负极,由氧化镍/石墨烯纳米复合材料制成;

[0021] 一种锂离子电池,由氧化镍/石墨烯纳米复合材料制成的锂离子电池负极制成。

[0022] 本发明的机理:本发明以水热步骤中合成的三维还原氧化石墨烯为模板,通过在混合溶液中浸泡,三维还原氧化石墨烯上的基团将会吸附溶液中的正负离子,然后通过溶剂热法进行原位生长。

[0023] 本发明利用水热合成法合成三维柱状还原氧化石墨烯,将其浸泡在镍盐、尿素的混合溶液中,经过高温水热合成使得氢氧化镍在石墨烯表面直接进行原位生长,形成形貌独特的三维还原氧化石墨烯复合材料,具有大的比表面积,经过洗涤,干燥,焙烧获得黑色片状氧化镍与石墨烯复合材料,解决了石墨烯与氧化镍的团聚问题,很好的解决负极材料自身稳定性较差,导电性较差等缺点,从而达到提升锂电池性能的目的;该材料应用于锂离子电池负极材料,有着循环稳定性好,比能量密度高等优点。

[0024] 本发明与现有技术相比具有以下优点:

- [0025] (1) 所制得氧化镍/石墨烯纳米复合材料,片状氧化镍在石墨烯表面分布均匀;
- [0026] (2) 所制得氧化镍/石墨烯纳米复合材料性能稳定,在空气中不易变性,容易存放;
- [0027] (3) 所制得氧化镍/石墨烯纳米复合材料纳米片比较薄,产品比表面积大;
- [0028] (4) 所制得氧化镍/石墨烯纳米复合材料用作锂离子电池负极材料,具有较大的比容量和较好的循环性能;
- [0029] (5) 合成步骤简单,对实验仪器设备要求低,原料易得到,费用低,可进行批量生产。

附图说明

- [0030] 图1为实施例1制备的氧化镍/石墨烯纳米复合材料的SEM图。
- [0031] 图2为实施例2制备的氧化镍/石墨烯纳米复合材料的SEM图。
- [0032] 图3为实施例3制备的氧化镍/石墨烯纳米复合材料的SEM图。
- [0033] 图4为实施例3制备的氢氧化镍/石墨烯复合材料的XRD图。
- [0034] 图5为实施例3制备的氧化镍/石墨烯纳米复合材料的XRD图。
- [0035] 图6为实施例4制备的氧化镍/石墨烯纳米复合材料的SEM图。
- [0036] 图7为实施例5制备的氧化镍/石墨烯纳米复合材料的SEM图。
- [0037] 图8为实施例3制备的氧化镍/石墨烯纳米复合材料作为锂离子电池负极材料在100mA/g电流密度下的循环稳定性测试图。

具体实施方式

[0038] 实施例1

[0039] 氧化石墨的制备:分别称取5.0g石墨和3.75g NaNO_3 放入1L的烧杯中,机械强力搅拌,缓慢加入150mL的浓硫酸,搅拌0.5小时,再缓慢加入20g的 KMnO_4 ,0.5小时加完,继续搅拌20小时后,由于反应物粘度增大,停止搅拌,得到浆糊状紫红色物质。放置5天后,分别缓慢加入500mL去离子水和30mL H_2O_2 ,此时溶液颜色变为较明显的亮黄色,待溶液充分反应后,离心、洗涤,得到氧化石墨。

[0040] 水热工序:将70mg氧化石墨烯溶于80mL去离子水中,加入11mL浓硫酸($\rho=1.84\text{g}/\text{cm}^3$),超声分散3小时,然后将其转移到反应釜中,200℃恒温反应20小时,获得三维柱状还原氧化石墨烯,洗涤收集。

[0041] 复合工序:将0.5g氯化镍,0.6g尿素,溶解到水中,将14mg三维柱状还原氧化石墨烯加入到上述混合溶液中,3℃浸泡1天,随后将其转移至反应釜中,110℃恒温反应24小时,将产物洗涤,60℃真空干燥5小时,收集产物。

[0042] 焙烧工序:取产品在空气中于300℃恒温焙烧5小时,自然冷却至室温,收集得到氧化镍/石墨烯复合材料。

[0043] 实施例2

[0044] 氧化石墨的制备方法同实施例1。

[0045] 水热工序:将90mg氧化石墨烯溶于80mL去离子水中,加入10mL浓硫酸($\rho=1.84\text{g}/\text{cm}^3$),超声分散2小时,然后将其转移到反应釜中,160℃恒温反应24小时,获得三维柱状还原氧化石墨烯,洗涤收集。

[0046] 复合工序:将2.0g硝酸镍,4.0g六亚甲基四胺,溶解到水中,将18mg三维柱状还原氧化石墨烯加入到上述混合溶液中,10℃浸泡2天,随后将其转移至反应釜中,160℃恒温反应20小时,将产物洗涤,50℃真空干燥8小时,收集产物。

[0047] 焙烧工序:取产品在空气中于250℃恒温焙烧4小时,自然冷却至室温,收集得到氧化镍/石墨烯复合材料。

[0048] 实施例3

[0049] 氧化石墨的制备方法同实施例1。

[0050] 水热工序:将120mg氧化石墨烯溶于80mL去离子水中,加入9mL浓硫酸($\rho=1.84\text{g}/\text{cm}^3$),超声分散4小时,然后将其转移到反应釜中,260℃恒温反应20小时,获得三维柱状还原氧化石墨烯,洗涤收集。

[0051] 复合工序:将0.8g氯化镍,1.4g六亚甲基四胺,溶解到水中,将24mg三维柱状还原氧化石墨烯加入到上述混合溶液中,30℃浸泡3天,随后将其转移至反应釜中,200℃恒温反应12小时,将产物洗涤,60℃真空干燥4小时,收集产物。

[0052] 焙烧工序:取产品在空气中于400℃恒温焙烧2小时,自然冷却至室温,收集得到氧化镍/石墨烯复合材料。

[0053] 实施例4

[0054] 氧化石墨的制备方法同实施例1。

[0055] 水热工序:将110mg氧化石墨烯溶于80mL去离子水中,加入6mL浓硫酸($\rho=1.84\text{g}/\text{cm}^3$),超声分散2小时,然后将其转移到反应釜中,190℃恒温反应30小时,获得三维柱状还原氧化石墨烯,洗涤收集。

[0056] 复合工序:将1.3g硝酸镍,2.9g六亚甲基四胺,溶解到水中,将22mg三维柱状还原氧化石墨烯加入到上述混合溶液中,40℃浸泡2天,随后将其转移至反应釜中,130℃恒温反应30小时,将产物洗涤,40℃真空干燥10小时,收集产物。

[0057] 焙烧工序:取产品在空气中于500℃恒温焙烧1小时,自然冷却至室温,收集得到氧化镍/石墨烯复合材料。

[0058] 实施例5

[0059] 氧化石墨的制备方法同实施例1。

[0060] 水热工序:将80mg氧化石墨烯溶于80mL去离子水中,加入12mL浓硫酸($\rho=1.84\text{g}/\text{cm}^3$),超声分散3小时,然后将其转移到反应釜中,220℃恒温反应19小时,获得三维柱状还原氧化石墨烯,洗涤收集。

[0061] 复合工序:将1.6g硝酸镍,1.7g尿素,溶解到水中,将16mg三维柱状还原氧化石墨烯加入到上述混合溶液中,60℃浸泡2天,随后将其转移至反应釜中,150℃恒温反应14小时,将产物洗涤,70℃真空干燥4小时,收集产物。

[0062] 焙烧工序:取产品在空气中于450℃恒温焙烧1.5小时,自然冷却至室温,收集得到氧化镍/石墨烯复合材料。

[0063] 将实施例3所得最终产物氧化镍/石墨烯复合材料作为锂离子电池的负极材料,采用复合材料、乙炔黑和CMC的质量比为80:5:15,以水作为溶剂调制成均匀浆状;将浆状物涂于铜箔之上,用刮刀将其均匀涂布成膜片状,均匀地附着于铜箔表面。制成的涂层放于烘箱中,以110℃烘干12小时;烘干完成后移入真空干燥箱中,以120℃真空干燥10小时;再将干

燥后的复合材料涂层采用对辊机或者压片机等进行压片处理；采用机械裁片机裁剪电极片，以锂片作为对电极，电解液为市售 $1\text{mol/L LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ 溶液，利用电池测试仪进行充放电性能测试，所得产物作为锂离子电池负极材料在 100mA/g 电流密度下的循环稳定性测试结果如附图8所示。由附图8可见，电池的循环稳定性好，循环100次后电池容量仍稳定在 1241mAh/g 。

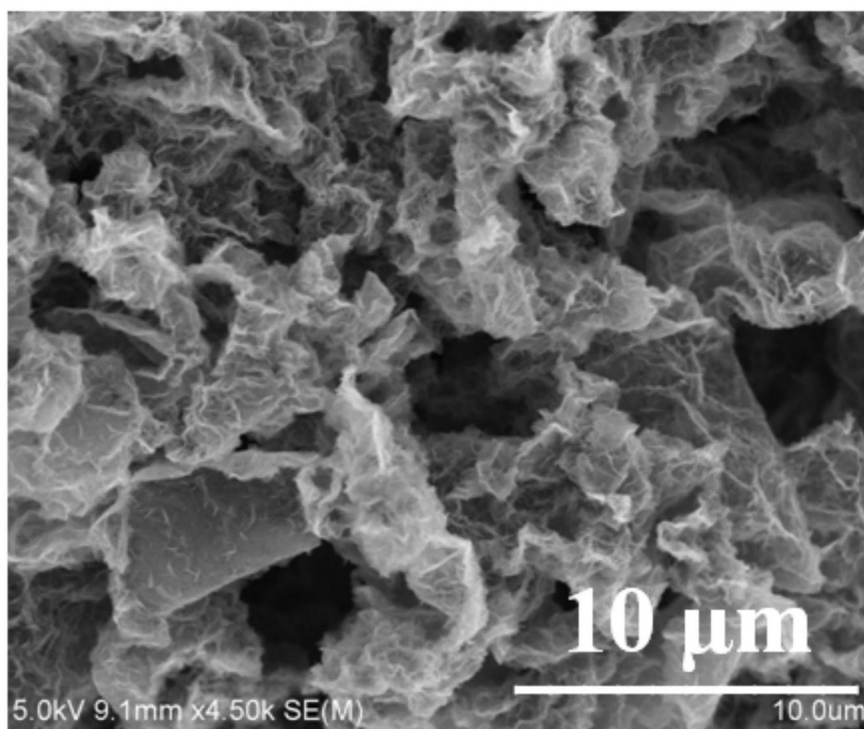


图1

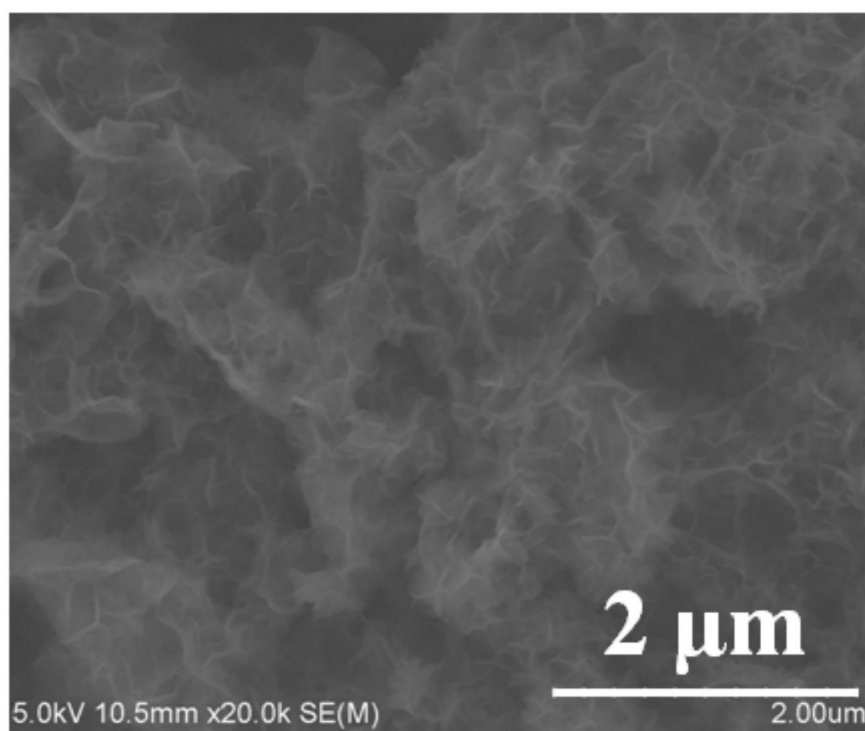


图2

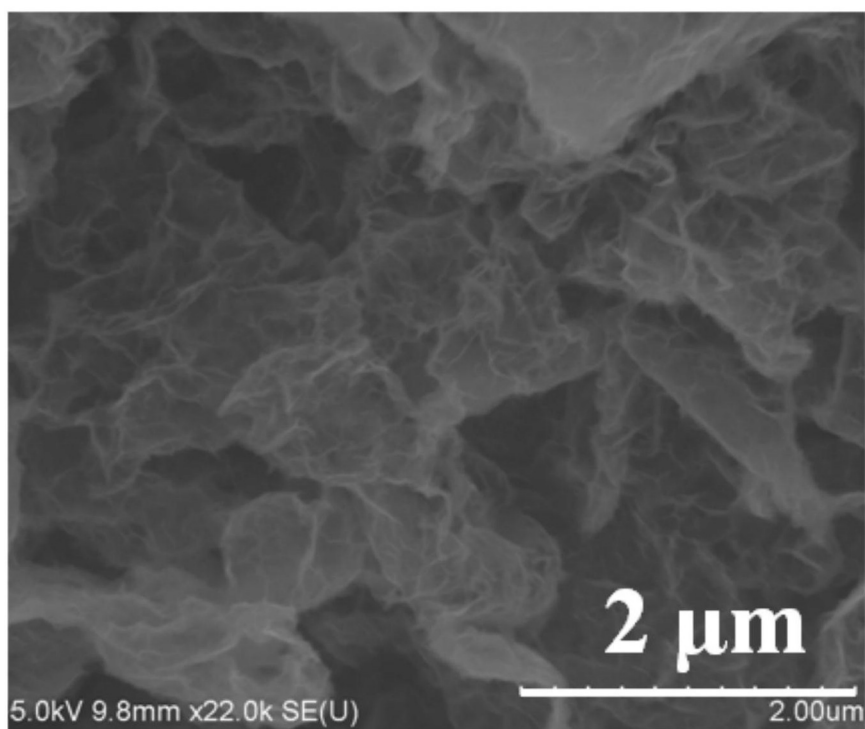


图3

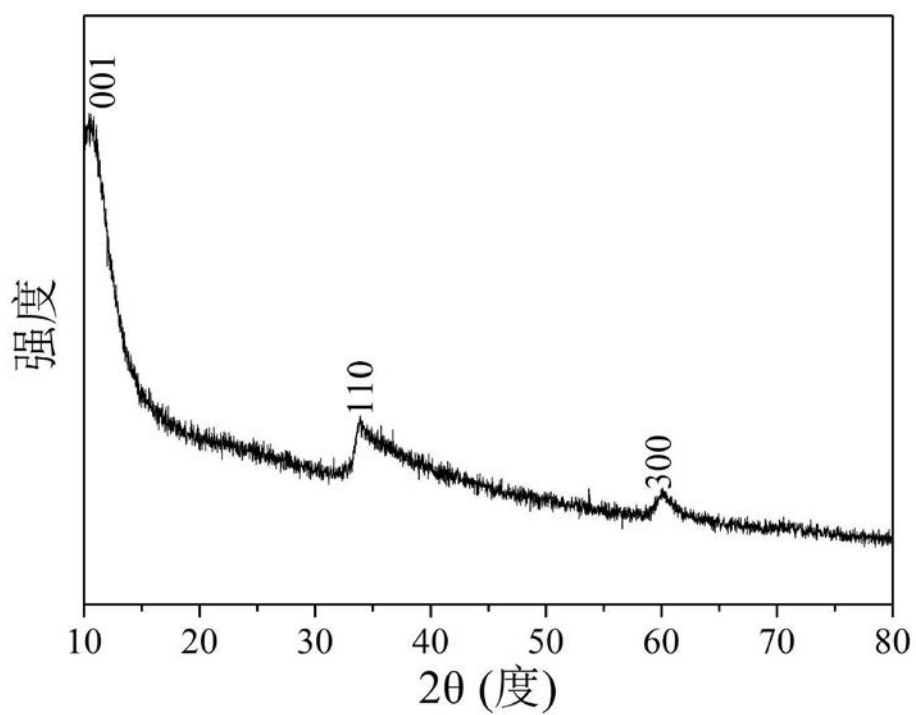


图4

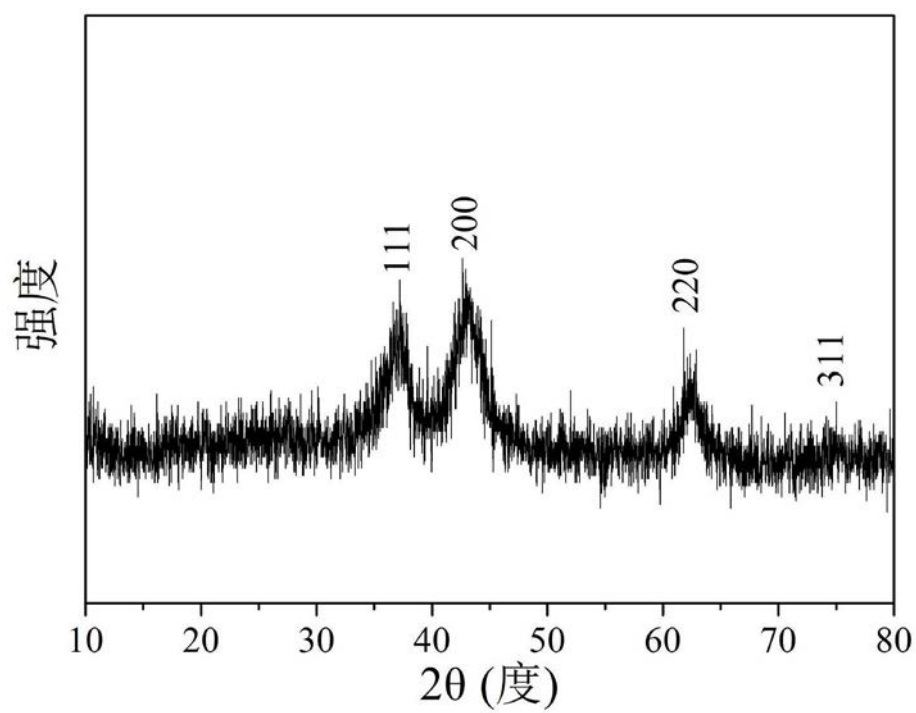


图5

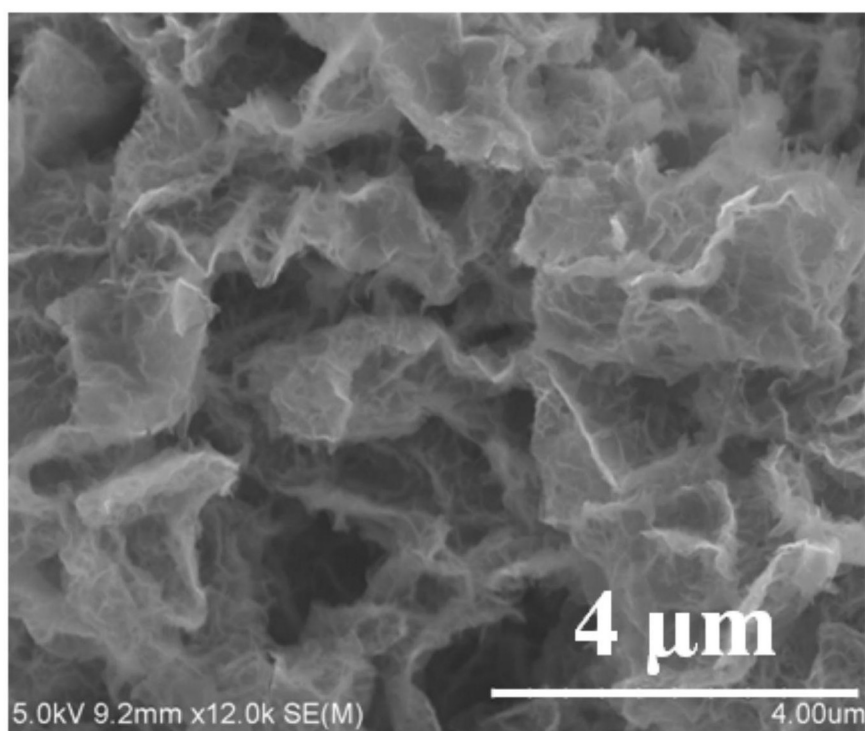


图6

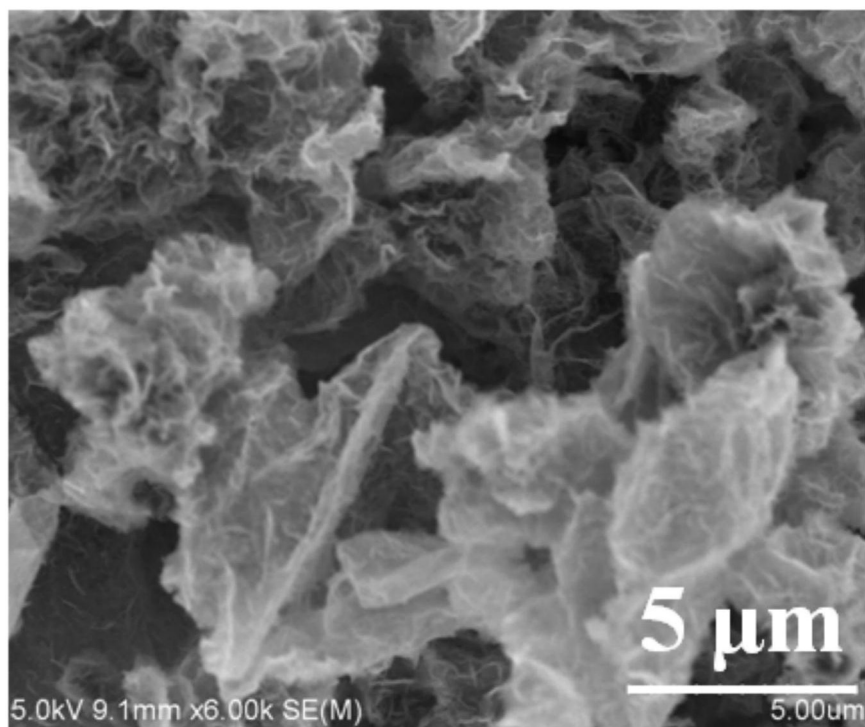


图7

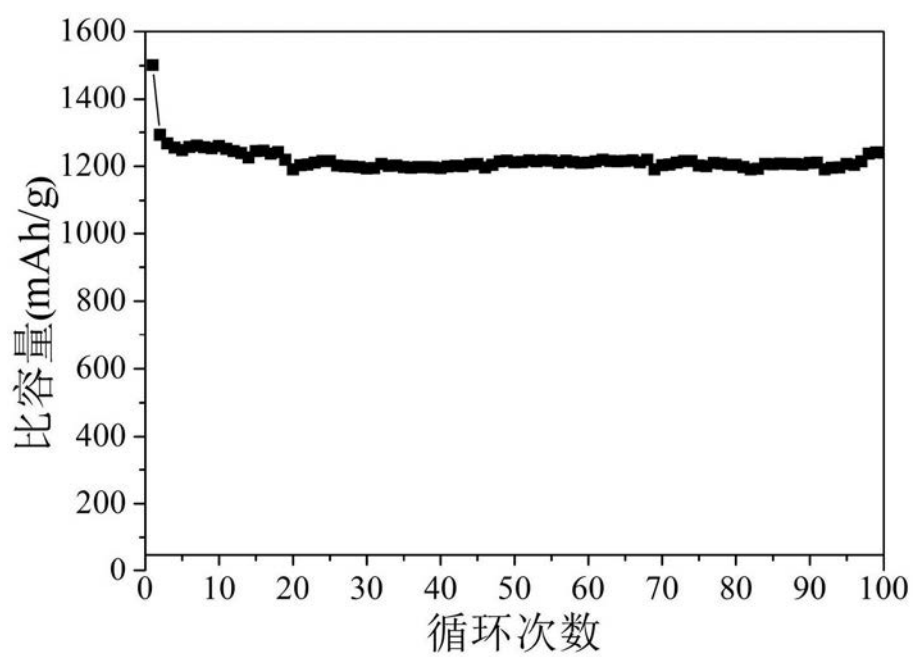


图8