



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106941173 A

(43)申请公布日 2017.07.11

(21)申请号 201710321744.7

(22)申请日 2017.05.09

(71)申请人 上海电气集团股份有限公司

地址 200336 上海市长宁区兴义路8号30层

(72)发明人 周兰 刘佳丽 李旺 孙华

(74)专利代理机构 上海弼兴律师事务所 31283

代理人 薛琦 沈佳丽

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

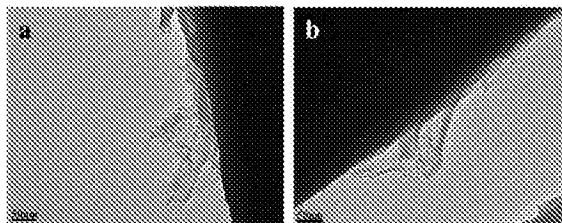
权利要求书2页 说明书8页 附图3页

(54)发明名称

一种磺化石墨烯/镍锰酸锂复合材料及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明公开了一种磺化石墨烯/镍锰酸锂复合材料及其制备方法和应用。复合材料中镍锰酸锂与磺化石墨烯的质量比为(10-30):1,磺化石墨烯包覆在镍锰酸锂表面;镍锰酸锂的分子式为 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$,且 $0.3 < x < 0.7$ 。制备方法包括如下步骤:(1)采用溶胶凝胶法制备镍锰氧化物前驱体;(2)将镍锰氧化物前驱体与可溶性锂源物质混合后,在含氧氛围下进行煅烧,得到镍锰酸锂;(3)将镍锰酸锂与磺化石墨烯的水溶液混合,干燥,即得。本发明制得的镍锰酸锂具有良好结晶性和完整晶型结构,通过磺化石墨烯对其表面修饰,既达到了均匀包覆的效果,又克服了镍锰酸锂电子导电性差的缺陷,提高了复合材料的电化学性能。



1. 一种磺化石墨烯/镍锰酸锂复合材料,其特征在于,所述磺化石墨烯/镍锰酸锂复合材料中镍锰酸锂与磺化石墨烯的质量比为(10-30):1,磺化石墨烯包覆在镍锰酸锂表面;镍锰酸锂的分子式为 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$,且 $0.3 < x < 0.7$ 。

2. 如权利要求1所述的磺化石墨烯/镍锰酸锂复合材料,其特征在于,所述镍锰酸锂的分子式为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 。

3. 一种磺化石墨烯/镍锰酸锂复合材料的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括如下步骤:

(1) 采用溶胶凝胶法制备镍锰氧化物前驱体;

(2) 将所得镍锰氧化物前驱体与可溶性锂源物质混合后,在含氧气氛下进行煅烧,得到镍锰酸锂;

(3) 将所得镍锰酸锂与磺化石墨烯的水溶液混合,干燥,即得磺化石墨烯/镍锰酸锂复合材料;其中,镍锰酸锂与磺化石墨烯的质量比为(10-30):1。

4. 如权利要求3所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)采用溶胶凝胶法制备镍锰氧化物前驱体的步骤按照如下操作进行:

S1、将可溶性锰盐、可溶性镍盐和水混合,得到混合液A;将络合剂和水混合,得到混合液B;其中,混合液A和混合液B的制备不分先后;

S2、将混合液A和混合液B混合,并调节pH至6.0-8.0,得混合液C;

S3、在搅拌状态下,将混合液C加热至50-95℃,并保持温度不断搅拌,得到湿凝胶;

S4、烘干湿凝胶,得干凝胶;

S5、将干凝胶在450-550℃下烧结5-7小时,即得。

5. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,步骤S1中,所述可溶性锰盐为 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 MnCl_2 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 中的一种;

和/或,步骤S1中,所述可溶性镍盐为 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 NiCl_2 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 中的一种;

和/或,步骤S1中,所述可溶性锰盐与所述可溶性镍盐的摩尔比为 $x:(2-x)$, $0.3 < x < 0.7$;

和/或,步骤S1中,所述络合剂为柠檬酸;

和/或,步骤S2中,所述pH调节至7.0-8.0;

和/或,步骤S3中,所述搅拌的速度为300-500r/min;

和/或,步骤S3中,所述加热为加热至75-85℃;

和/或,步骤S4中,所述烘干的温度为60-120℃。

6. 如权利要求3所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,所述可溶性锂源物质为 LiOH 、 LiCO_3 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 中的一种;

和/或,步骤(2)中,所述含氧气氛为氧气气氛或空气气氛;

和/或,步骤(2)中,所述煅烧的温度为850-950℃,所述煅烧的时间为10-14h;

和/或,步骤(2)中,所得镍锰酸锂的分子式为 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$,其中, $0.3 < x < 0.7$;

和/或,步骤(3)中,所述混合前,所述镍锰酸锂还经过研磨处理;

和/或,步骤(3)中,所述干燥按照如下步骤进行:将所得镍锰酸锂与磺化石墨烯的混合液在加热条件下不断搅拌,直至镍锰酸锂与磺化石墨烯间的溶剂烘干。

7. 如权利要求3所述的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,所述磺化石墨烯采用包括如

下步骤的方法制备：

T1、用硼氢化钠预还原氧化石墨烯，得到部分还原的氧化石墨烯；

T2、在冰水浴中，进行苯磺酸重氮盐与部分还原的氧化石墨烯的重氮化反应；

T3、用水合肼还原步骤T2所得的苯磺酸官能团修饰的部分还原氧化石墨烯，即得。

8.如权利要求7所述的制备方法，其特征在于，步骤T1中，所述氧化石墨烯由采用Hummers法制得的氧化石墨经剥离得到；

和/或，步骤T1中，硼氢化钠预还原氧化石墨烯的步骤按照如下操作进行：先将氧化石墨烯分散在水中，然后调节石墨烯分散液的pH至9-10，之后再加入硼氢化钠的水溶液进行预还原；

和/或，步骤T1中，所述硼氢化钠与氧化石墨烯的用量比为(2.8-3.2g)：(280-320mg)；

和/或，步骤T1中，所述预还原的温度为75-85℃，所述预还原的时间为2.5-3.5h；

和/或，步骤T2中，所述苯磺酸重氮盐按照如下方法进行制备：①将0.93-1.07g对氨基苯磺酸晶体溶解在9.3-10.7mL 2%-3.5%的氢氧化钠溶液中，得到溶液A；②在溶液A中加入0.37-0.43g亚硝酸钠和2.8-3.2mL水配成的溶液，得到混合液B，然后冰水浴冷却至0-5℃；③在搅拌状态下，将1.4-1.6mL浓盐酸与4.7-5.3mL水配成的溶液滴加到混合液B中，得到混合液C；④将混合液C滴加到6-7mL水和1.2-1.4mL浓硫酸配成的溶液中，整个滴加过程温度控制在5℃以下；⑤冰水浴放置12-18min，即得苯磺酸重氮盐；

和/或，步骤T2中，所述重氮化反应的时间为2-3h；

和/或，步骤T3中，所述还原的温度为95-105℃，所述还原的时间为22-26h；

和/或，步骤T3中，所述水合肼与步骤T2所得苯磺酸官能团修饰的部分还原氧化石墨烯的用量比为(8-12)mL：(280-320)mg。

9.一种如权利要求3-8任一项所述制备方法制得的磺化石墨烯/镍锰酸锂复合材料。

10.一种如权利要求1-2和9中任一项所述的磺化石墨烯/镍锰酸锂复合材料在锂离子电池中的应用。

一种磺化石墨烯/镍锰酸锂复合材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及锂电池电极材料领域,具体涉及一种磺化石墨烯/镍锰酸锂复合材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 镍锰酸锂材料是目前正在开发中的一种具有诱人前景的锂离子电池正极材料。与钴酸锂材料相比,镍锰酸锂材料输出电压高、成本低、环境友好;与锰酸锂材料相比,其高温循环稳定性较好;与磷酸亚铁锂材料相比,其制备工艺简单,生产的批次稳定性好。然而,镍锰酸锂表面结构不稳定,在充放电过程中镍锰酸锂与电解液接触会在其表面发生化学反应,导致结构坍塌,锂离子脱嵌性能大大降低,使得镍锰酸锂的比容量、循环稳定性和倍率特性不能很好地满足实际应用需求。

[0003] 为解决上述问题,现有技术通常采用对镍锰酸锂材料进行表面修饰。中国专利文献CN103280573A公开了一种制备石墨烯改性镍锰酸锂的方法,具体为先用溶胶凝胶法制备镍锰酸锂复合氧化物,用甲基蓝对氧化石墨进行亲水改性,然后再用改性后的石墨烯片包覆镍锰酸锂复合氧化物的颗粒表面。然而,由于用甲基蓝亲水改性氧化石墨会对石墨烯的共轭结构造成较大程度的破坏,影响石墨烯的电子传导率,而且该改性的氧化石墨烯片水溶性仍较差,在与镍锰酸锂的包覆过程中达不到均匀包覆,因此镍锰酸锂的电性能改善有限。

[0004] 中国专利文献CN104828878A公开了一种在溶胶凝胶法制备镍锰酸锂时同步进行石墨烯包覆的方法,具体为将石墨烯二甲基甲酰胺溶液滴加到镍锰酸锂前驱体中,超声,反应,干燥得混有石墨烯片的镍锰酸锂前驱体,然后于300-600℃下预煅烧2-5h,700-900℃下煅烧6-10h。该方法中镍锰酸锂前驱体与石墨烯一同进行煅烧,由于镍锰酸锂通常是在氧气或空气范围下进行煅烧,以尽可能地减少镍锰酸锂晶格中的氧缺陷;而石墨烯必需在惰性气氛下煅烧,否则石墨烯会被氧化。然而,该文献并未公开混有石墨烯片的镍锰酸锂前驱体的具体煅烧气氛,若其是在惰性气氛下煅烧则得到的镍锰酸锂实质上并非完美的晶体结构且含有较多缺陷,即其所得复合材料的结构稳定性较差;若其是在氧气/空气氛围下煅烧,则所得复合材料中石墨烯的含量极少,无法实现石墨烯包覆的效果。

[0005] 因此,如何制备一种比容量高、循环稳定性好、倍率特性高,材料结构稳定性好且石墨烯均匀包覆的镍锰酸锂复合材料成了本领域重点研究的课题。

发明内容

[0006] 本发明所解决的技术问题在于克服现有的石墨烯包覆镍锰酸锂复合材料比容量较低、循环稳定性较差、倍率特性不佳,或者材料结构稳定性差的缺陷,提供一种磺化石墨烯/镍锰酸锂复合材料及其制备方法和应用。本发明先采用溶胶凝胶法制得镍锰酸锂,所得镍锰酸锂具有优良的结晶性和完整的晶体结构,然后用水溶性好和导电性佳的磺化石墨烯修饰镍锰酸锂,得到了磺化石墨烯均匀包覆的镍锰酸锂复合材料,大大提高了镍锰酸锂的

比电容、循环稳定性和倍率特性。

[0007] 本发明通过以下技术方案解决上述技术问题。

[0008] 本发明提供了一种磺化石墨烯/镍锰酸锂复合材料,所述磺化石墨烯/镍锰酸锂复合材料中镍锰酸锂与磺化石墨烯的质量比为(10-30):1,其中,磺化石墨烯包覆在镍锰酸锂表面,镍锰酸锂的分子式为 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$,且 $0.3 < x < 0.7$ 。

[0009] 本发明中,所述镍锰酸锂的分子式较佳地为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 。

[0010] 本发明中,所述磺化石墨烯是指在石墨烯片层边缘有磺酸基基团修饰的改性石墨烯。

[0011] 本发明还提供了一种磺化石墨烯/镍锰酸锂复合材料的制备方法,所述制备方法包括如下步骤:

[0012] (1) 采用溶胶凝胶法制备镍锰氧化物前驱体;

[0013] (2) 将所得镍锰氧化物前驱体与可溶性锂源物质混合后,在含氧气氛下进行煅烧,得到镍锰酸锂;

[0014] (3) 将所得镍锰酸锂与磺化石墨烯的水溶液混合,干燥,即得磺化石墨烯/镍锰酸锂复合材料;其中,镍锰酸锂与磺化石墨烯的质量比为(10-30):1。

[0015] 步骤(1)中,所述溶胶凝胶法为本领域常规使用的溶胶凝胶法。所述采用溶胶凝胶法制备镍锰氧化物前驱体通常按照如下步骤进行:

[0016] S1、将可溶性锰盐、可溶性镍盐和水混合,得到混合液A;将络合剂和水混合,得到混合液B;其中,混合液A和混合液B的制备不分先后;

[0017] S2、将混合液A和混合液B混合,并调节pH至6.0-8.0,得混合液C;

[0018] S3、在搅拌状态下,将混合液C加热至50-95℃,并保持温度不断搅拌,得到湿凝胶;

[0019] S4、烘干湿凝胶,得干凝胶;

[0020] S5、将干凝胶在450-550℃下烧结5-7小时,即得。

[0021] 其中,步骤S1中,所述可溶性锰盐为本领域常规使用的可溶性锰盐,例如可为 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 MnCl_2 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 中的一种。

[0022] 其中,步骤S1中,所述可溶性镍盐为本领域常规使用的可溶性镍盐,例如可为 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 NiCl_2 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 中的一种。

[0023] 其中,步骤S1中,所述可溶性锰盐与所述可溶性镍盐的摩尔比一般为 $x:(2-x)$, $0.3 < x < 0.7$, x 例如可为0.5。

[0024] 其中,步骤S1中,所述络合剂可为本领域常规使用的络合剂,一般为柠檬酸。所述络合剂的用量可为本领域常规用量。

[0025] 其中,步骤S1中,所述水一般为去离子水。

[0026] 其中,步骤S2中,所述混合可采用本领域常规使用的混合方式,例如搅拌混合。所述用以调节pH的pH调节剂不做特殊限定,只要能够将混合溶液的pH调节至6.0-8.0,例如7.0-8.0即可,一般可采用氨水作为pH调节剂。

[0027] 其中,步骤S3中,所述搅拌的速度不作特殊限定,一般为300-500r/min,例如400r/min。

[0028] 其中,步骤S3中,所述加热较佳地加热至75-85℃,例如80℃。

[0029] 其中,步骤S4中,所述烘干一般在60-120℃的烘箱中进行。

[0030] 步骤(2)中,所述可溶性锂源物质可为本领域常规使用的可溶性锂源物质,例如可为 LiOH 、 LiCO_3 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 中的一种。

[0031] 步骤(2)中,所述含氧气氛可为本领域常规使用的含氧气氛,例如氧气气氛或空气气氛。所述含氧气氛中的氧气应充足。

[0032] 步骤(2)中,所述煅烧的温度较佳地为 $850\text{--}950^\circ\text{C}$,例如 900°C 。所述煅烧的时间较佳地为 $10\text{--}14\text{h}$,例如 12h 。

[0033] 步骤(2)中,所得镍锰酸锂的分子式为 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$,其中, $0.3 < x < 0.7$, x 例如可为 0.5 。本领域技术人员可常规选择可溶性锂源物质、可溶性锰盐和可溶性镍盐的摩尔比为 $1:x:(2-x)$,其中, $0.3 < x < 0.7$, x 例如可为 0.5 。

[0034] 在本发明一较佳实施例中,所述镍锰酸锂采用如下步骤制备:

[0035] S1、将 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 按照摩尔比 $3:1$ 溶于水中,得到混合液A;将柠檬酸按照4倍于 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 的摩尔用量溶于水中,得到混合液B;其中,混合液A和混合液B的制备不分先后;

[0036] S2、在搅拌条件下,将混合液A和混合液B混合,并用氨水调节pH至 $7.0\text{--}8.0$,得混合液C;

[0037] S3、在搅拌状态下,将混合液C加热至 80°C ,并保持温度不断搅拌,得到湿凝胶;

[0038] S4、于 120°C 下烘干湿凝胶,得干凝胶;

[0039] S5、将干凝胶在 500°C 下烧结6小时,即得。

[0040] 步骤(3)中,所述磺化石墨烯可市售获得或者采用本领域常规方法制备。本领域常规制备磺化石墨烯的方法一般包括如下步骤:

[0041] T1、用硼氢化钠预还原氧化石墨烯,得到部分还原的氧化石墨烯;

[0042] T2、在冰水浴中,进行苯磺酸重氮盐与部分还原的氧化石墨烯的重氮化反应;

[0043] T3、用水合肼还原步骤T2所得的苯磺酸官能团修饰的部分还原氧化石墨烯,即得。

[0044] 其中,步骤T1中,所述氧化石墨烯为本领域常规使用的氧化石墨烯,一般由采用Hummers法制得的氧化石墨经剥离得到。

[0045] 其中,步骤T1中,本领域技术人员均知晓所述预还原是在水相中进行,以使反应更均匀且便于控制,并且预还原一般在碱性条件下进行。因此,在用硼氢化钠预还原氧化石墨烯时,通常会先将氧化石墨烯分散在水中,然后调节分散液的pH至 $9\text{--}10$,之后再缓慢加入硼氢化钠的水溶液进行预还原。

[0046] 其中,步骤T1中,所述硼氢化钠与氧化石墨烯的用量较佳地为 $(2.8\text{--}3.2\text{g}):(280\text{--}320\text{mg})$ 。

[0047] 其中,步骤T1中,所述预还原的温度一般为 $75\text{--}85^\circ\text{C}$ 。所述预还原的时间一般为 $2.5\text{--}3.5\text{h}$ 。

[0048] 在本发明一较佳实施例中,步骤T1按照如下方式进行:先将 $280\text{--}320\text{mg}$ 氧化石墨烯分散在 $280\text{--}320\text{mL}$ 去离子水中,超声 $2\text{--}3\text{h}$,再用 $5\%\text{--}10\%$ 的碳酸钠溶液调节氧化石墨烯分散液的pH至 $9\text{--}10$,之后再将硼氢化钠的水溶液缓慢加入到氧化石墨烯分散液中,于 $75\text{--}85^\circ\text{C}$ 下预还原 $2.5\text{--}3.5\text{h}$ 。

[0049] 其中,步骤T2中,由于重氮盐具有不稳定性,因此苯磺酸重氮盐一般现制现用。所述苯磺酸重氮盐可按照本领域常规方法进行制备,较佳地按照如下方法进行制备:①将

0.93-1.07g对氨基苯磺酸晶体溶解在9.3-10.7mL2%-3.5%的氢氧化钠溶液中,得到溶液A;②在溶液A中加入0.37-0.43g亚硝酸钠和2.8-3.2mL水配成的溶液,得到混合液B,然后冰水浴冷却至0-5℃;③在搅拌状态下,将1.4-1.6mL浓盐酸与4.7-5.3mL水配成的溶液滴加到混合液B中,得到混合液C;④将混合液C滴加到6-7mL水和1.2-1.4mL浓硫酸配成的溶液中,整个滴加过程温度控制在5℃以下;⑤冰水浴放置12-18min,即得苯磺酸重氮盐。其中,步骤①中,为促进对氨基苯磺酸晶体在氢氧化钠溶液中的溶解,可采用加热溶解,待对氨基苯磺酸溶解完全后冷却至室温即可。步骤③中,所述的滴加一般为缓慢滴加。步骤④中,为方便控制滴加过程的温度在5℃以下,所述滴加可采用分批滴加,所述水可采用冰冷水。步骤④中,在滴加完毕后,还可采用淀粉-碘化钾试纸进行检验,以确定重氮化反应的原料是否反应完。由于重氮盐高温下容易分解,因此每一步反应都需要控制反应温度,尽量保持跟冰水浴中的温度一致,反应物在添加之前先在冰水浴中冰镇一下。

[0050] 其中,步骤T2中,所述重氮化反应一般在搅拌条件下进行,所述重氮化反应的时间通常为2-3h。

[0051] 其中,步骤T3中,本领域技术人员均知晓所述水合肼还原步骤亦是在水相中进行,以使反应更均匀且便于控制,通常是将水合肼加入到磺酸化的氧化石墨烯分散液中进行还原。所述还原的温度一般为95-105℃,所述还原的时间一般为22-26h。

[0052] 其中,步骤T3中,所述水合肼与步骤T2所得苯磺酸官能团修饰的部分还原氧化石墨烯的用量比较佳地为(8-12)mL:(280-320)mg。

[0053] 其中,步骤T3中,水合肼还原反应结束后,采用常规处理操作,通常为过滤、洗涤、干燥,即可得到磺化石墨烯。洗涤一般为洗涤至滤液呈无色;干燥一般采用60-70℃真空干燥。

[0054] 步骤(3)中,所述混合前,镍锰酸锂较佳地还经过研磨处理。

[0055] 步骤(3)中,所述干燥较佳地按照如下步骤进行:将所得混合液在加热条件下不断搅拌,直至镍锰酸锂与磺化石墨烯间的溶剂烘干。所述干燥的温度一般为80-100℃,例如90℃。所述干燥的时间不作特殊限定,只要能使溶剂烘干即可。

[0056] 本发明还提供了由上述制备方法制得的磺化石墨烯/镍锰酸锂复合材料。

[0057] 本发明还提供了上述磺化石墨烯/镍锰酸锂复合材料在锂离子电池中的应用。

[0058] 本发明的磺化石墨烯/镍锰酸锂复合材料可作为正极材料应用于锂离子电池中。

[0059] 在符合本领域常识的基础上,上述各优选条件,可任意组合,即得本发明各较佳实例。

[0060] 本发明所用试剂和原料均市售可得。

[0061] 本发明的积极进步效果在于:

[0062] (1) 本发明采用溶胶凝胶法制备镍锰氧化物前驱体,能够实现化合物分子水平上的混合,从而得到高度化学均匀性的前驱体,并在含氧气氛下煅烧前驱体最终制得了具有良好结晶性和完整晶型结构的镍锰酸锂。

[0063] (2) 本发明利用水溶性好和导电性佳的磺化石墨烯对镍锰酸锂进行表面修饰,既达到了均匀包覆的效果,克服了镍锰酸锂电子导电性差的缺陷,又改善了镍锰酸锂颗粒与电解液接触的界面性质,达到防止高价离子对电解液的氧化作用,有效抑制电解液的氧化分解,提高了材料的电化学性能。

附图说明

- [0064] 图1为本发明磺化石墨烯/镍锰酸锂复合材料的制备工艺流程图。
- [0065] 图2为实施例1中制得的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的扫描电镜显微 (SEM) 照片。
- [0066] 图3为实施例1制得的磺化石墨烯/镍锰酸锂复合材料的透射电镜显微 (TEM) 照片。
- [0067] 图4为实施例1制得的磺化石墨烯/镍锰酸锂复合材料的充放电循环性能图。
- [0068] 图5为实施例1制得的磺化石墨烯/镍锰酸锂复合材料的充放电倍率特性图。

具体实施方式

[0069] 下面通过实施例的方式进一步说明本发明,但并不因此将本发明限制在所述的实施例范围之中。下列实施例中未注明具体条件的实验方法,按照常规方法和条件,或按照商品说明书选择。

[0070] 下述实施例中,所用原料和试剂皆市售可得。

[0071] 实施例1

[0072] 一种磺化石墨烯/镍锰酸锂复合材料,复合材料中镍锰酸锂与磺化石墨烯的质量比为20:1,其中,磺化石墨烯包覆在镍锰酸锂表面,镍锰酸锂的分子式为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$,其制备的工艺流程如附图1所示,具体步骤如下:

[0073] (1) 将1.5mmol的 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、0.5mmol的 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于10mL去离子水中,再将2mmol柠檬酸溶于10mL离子水中。在高速磁力搅拌下,将柠檬酸溶液倒入乙酸锰、乙酸镍溶液中,得到绿色溶液。用氨水将pH值调节至7.0-8.0之间,搅拌30min后,加热溶液至80℃,维持搅拌速度在400r/min,直至绿色湿凝胶生成。将湿凝胶转移至真空烘箱中,在120℃烘干15小时,所得干凝胶在500℃煅烧6小时,通过溶胶凝胶法合成具有金属光泽的Ni、Mn氧化物前驱体;

[0074] (2) 将所得镍锰氧化物前驱体与1mol LiOH混合后,在氧气充足的条件下于900℃下煅烧12h,得到镍锰酸锂($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$);

[0075] (3) 将所得 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 研磨后加入磺化石墨烯水溶液中,使其与磺化石墨烯质量比为20:1,然后将所得混合液在90℃下过夜加热搅拌,直至磺化石墨烯与 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 间的溶剂烘干,即得磺化石墨烯/镍锰酸锂复合材料;

[0076] 其中,磺化石墨烯采用如下方法制备:

[0077] T1、硼氢化钠预还原:300mg氧化石墨烯分散在300mL去离子水中,超声2h,用5%的碳酸钠溶液调节PH值,然后将含有3g硼氢化钠的75mL水溶液缓慢加入到上述氧化石墨烯分散液中,80℃下继续搅拌3h后,过滤并用去离子水洗涤至中性,得到的部分还原氧化石墨烯重新分散在30mL去离子水中。

[0078] T2、苯磺酸重氮盐的制备及重氮化反应:由于重氮盐具有不稳定性,因此需要现用。1g对氨基苯磺酸溶解在10mL 3%的氢氧化钠溶液中,置于冰水浴中搅拌,然后将含有0.4g亚硝酸钠的3mL水加入其中,随后,将1.5mL的浓盐酸和5mL去离子水的混合液缓慢加入到上述反应液中,得到的溶液进一步溶解在6.5mL冰水和1.3mL浓硫酸的混合液中,继续在冰水浴中冷却15min。将现制的苯磺酸重氮盐溶液加入到前面制得的部分还原氧化石墨烯分散液中,冰水浴中搅拌2.5h后过滤,用去离子水洗涤直至中性,然后重新分散在300mL去

离子水中待用。注意,重氮盐高温下容易分解,每一步反应都需要控制反应温度,尽量保持跟冰水浴中的温度一致,反应物在添加之前先在冰水浴中冰镇一下。

[0079] T3、水合肼的彻底还原:10mL水合肼加入到上述苯磺酸官能团修饰的部分还原氧化石墨烯中,100℃下回流24h,然后过滤,洗涤,60℃真空干燥箱中烘干,即得到苯磺酸修饰的还原石墨烯($\text{PhSO}_3\text{-RG}$),然后将磺化石墨烯分散至水中,形成稳定水溶液,备用。

[0080] 实施例2

[0081] 一种磺化石墨烯/镍锰酸锂复合材料,复合材料中镍锰酸锂与磺化石墨烯的质量比为30:1,其中,磺化石墨烯包覆在镍锰酸锂表面,镍锰酸锂的分子式为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$,具体制备步骤如下:

[0082] (1)将1.5mmol的 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、0.5mmol的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶于10mL离子水中,再将2mmol柠檬酸溶于10mL离子水中。在高速磁力搅拌下,将柠檬酸溶液倒入硝酸锰、硝酸镍溶液中,得到绿色溶液。用氨水将pH值调节至7.0-8.0之间,搅拌30min后,加热溶液至75℃,维持搅拌速度在300r/min,直至绿色湿凝胶生成。将湿凝胶转移至真空烘箱中,在110℃烘干15小时,所得干凝胶在550℃煅烧5小时,通过溶胶凝胶法合成具有金属光泽的Ni、Mn氧化物前驱体;

[0083] (2)将所得镍锰氧化物前驱体与1mol Li_2CO_3 混合后,在氧气充足的条件下于850℃下煅烧14h,得到镍锰酸锂($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$);

[0084] (3)将所得 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 研磨后加入磺化石墨烯水溶液中,使其与磺化石墨烯质量比为30:1,然后将所得混合液在90℃下过夜加热搅拌,直至磺化石墨烯与 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 间的溶剂烘干,即得磺化石墨烯/镍锰酸锂复合材料;

[0085] 其中,磺化石墨烯采用如下方法制备:

[0086] T1、硼氢化钠预还原:280mg氧化石墨烯分散在280mL去离子水中,超声2.5h,用7%的碳酸钠溶液调节PH值,然后将含有2.8g硼氢化钠的75mL水溶液缓慢加入到上述氧化石墨烯分散液中,85℃下继续搅拌2.5h后,过滤并用去离子水洗涤至中性,得到的部分还原氧化石墨烯重新分散在30mL去离子水中。

[0087] T2、苯磺酸重氮盐的制备及重氮化反应:由于重氮盐具有不稳定性,因此需要现用。0.93g对氨基苯磺酸溶解在9.3mL 2.5%的氢氧化钠溶液中,置于冰水浴中搅拌,然后将含有0.37g硝酸钠的2.8mL水加入其中,随后,将1.4mL的浓盐酸和4.7mL去离子水的混合液缓慢加入到上述反应液中,得到的溶液进一步溶解在6mL冰水和1.2mL浓硫酸的混合液中,继续在冰水浴中冷却12min。将现制的苯磺酸重氮盐溶液加入到前面制得的部分还原氧化石墨烯分散液中,冰水浴中搅拌2h后过滤,用去离子水洗涤直至中性,然后重新分散在300mL去离子水中待用。注意,重氮盐高温下容易分解,每一步反应都需要控制反应温度,尽量保持跟冰水浴中的温度一致,反应物在添加之前先在冰水浴中冰镇一下。

[0088] T3、水合肼的彻底还原:8mL水合肼加入到上述苯磺酸官能团修饰的部分还原氧化石墨烯中,95℃下回流22h,然后过滤,洗涤,60℃真空干燥箱中烘干,即得到苯磺酸修饰的还原石墨烯($\text{PhSO}_3\text{-RG}$),然后将磺化石墨烯分散至水中,形成稳定水溶液,备用。

[0089] 实施例3

[0090] 一种磺化石墨烯/镍锰酸锂复合材料,复合材料中镍锰酸锂与磺化石墨烯的质量比为10:1,其中,磺化石墨烯包覆在镍锰酸锂表面,镍锰酸锂的分子式为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$,具体制备步骤如下:

[0091] (1) 将1.5mmol的 MnCl_2 、0.5mmol的 NiCl_2 溶于10mL离子水中,再将2mmol柠檬酸溶于10mL离子水中。在高速磁力搅拌下,将柠檬酸溶液倒入氯化锰、氯化镍溶液中,得到绿色溶液。用氨水将pH值调节至7.0-8.0之间,搅拌30min后,加热溶液至85℃,维持搅拌速度在500r/min,直至绿色湿凝胶生成。将湿凝胶转移至真空烘箱中,在100℃烘干15小时,所得干凝胶在450℃煅烧7小时,通过溶胶凝胶法合成具有金属光泽的Ni、Mn氧化物前驱体;

[0092] (2) 将所得镍锰氧化物前驱体与1mol $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 混合后,在氧气充足的条件下于950℃下煅烧10h,得到镍锰酸锂($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$);

[0093] (3) 将所得 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 研磨后加入磺化石墨烯水溶液中,使其与磺化石墨烯质量比为10:1,然后将所得混合液在90℃下过夜加热搅拌,直至磺化石墨烯与 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 间的溶剂烘干,即得磺化石墨烯/镍锰酸锂复合材料;

[0094] 其中,磺化石墨烯采用如下方法制备:

[0095] T1、硼氢化钠预还原:320mg氧化石墨烯分散在320mL去离子水中,超声3.5h,用10%的碳酸钠溶液调节PH值,然后将含有3.2g硼氢化钠的75mL水溶液缓慢加入到上述氧化石墨烯分散液中,85℃下继续搅拌2.5h后,过滤并用去离子水洗涤至中性,得到的部分还原氧化石墨烯重新分散在30mL去离子水中。

[0096] T2、苯磺酸重氮盐的制备及重氮化反应:由于重氮盐具有不稳定性,因此需要现用。1.07g对氨基苯磺酸溶解在10.7mL 3.5%的氢氧化钠溶液中,置于冰水浴中搅拌,然后将含有0.43g硝酸钠的3.2mL水加入其中,随后,将1.6mL的浓盐酸和5.3mL去离子水的混合液缓慢加入到上述反应液中,得到的溶液进一步溶解在7mL冰水和1.4mL浓硫酸的混合液中,继续在冰水浴中冷却18min。将现制的苯磺酸重氮盐溶液加入到前面制得的部分还原氧化石墨烯分散液中,冰水浴中搅拌3h后过滤,用去离子水洗涤直至中性,然后重新分散在300mL去离子水中待用。注意,重氮盐高温下容易分解,每一步反应都需要控制反应温度,尽量保持跟冰水浴中的温度一致,反应物在添加之前先在冰水浴中冰镇一下。

[0097] T3、水合肼的彻底还原:12mL水合肼加入到上述苯磺酸官能团修饰的部分还原氧化石墨烯中,105℃下回流26h,然后过滤,洗涤,60℃真空干燥箱中烘干,即得到苯磺酸修饰的还原石墨烯($\text{PhSO}_3\text{-RG}$),然后将磺化石墨烯分散至水中,形成稳定水溶液,备用。

[0098] 效果实施例1

[0099] 对实施例1-3中制得的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 以及最终制得的磺化石墨烯/镍锰酸锂复合材料进行微观结构分析,具体参见附图1和2。

[0100] 图1为实施例1 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的扫描电镜显微(SEM)照片,从图中可以看到本发明制得的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 具有完整的尖晶石结构。实施例2-3中制得的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 晶体结构与实施例1相当。

[0101] 图2为实施例1磺化石墨烯/镍锰酸锂复合材料的透射电镜显微(TEM)照片。图2中黑色区域为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$,半透明的褶皱区域为磺化石墨烯片,可见 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 表面包覆有一层磺化石墨烯。实施例2-3中磺化石墨烯/镍锰酸锂复合材料的包覆效果与实施例1相当。

[0102] 效果实施例2

[0103] 对实施例1-3制得的磺化石墨烯/镍锰酸锂复合材料进行电池性能表征。具体测试方法如下:将正极材料磺化石墨烯/镍锰酸锂复合材料与导电剂Super P、粘结剂聚四氟乙

烯乳液按质量比80:10:10在N-甲基吡咯烷酮中混合均匀,然后压片在铝箔上,在80℃烘箱中烘干,滚压压实后用切片机截取12mm的圆片,80℃真空干燥24小时,选用Ceglard 2300为隔膜,以金属锂片为负极,1mol/L六氟磷酸锂的碳酸乙烯酯和碳酸二甲酯的溶液作为电解液,在充满氩气手套箱中组装成CR2016型扣式电池,室温下静置24h后,在武汉金诺电子有限公司生产的LAND CT 2001设备下进行循环及倍率性能测试,得到测试曲线(如图4和图5所示)。

[0104] 其中,图4为实施例1磺化石墨烯/镍锰酸锂复合材料的充放电循环性能图。从1C循环性能图中可以看到,在初始几圈活化后,磺化石墨烯包覆后的材料达到其最大放电比容量 131.2mAh g^{-1} ,在循环100圈后,放电容量仍有 120mAh g^{-1} 以上,容量保持率在92%左右;而未改性组最大放电容量为 115mAh g^{-1} ,100圈后衰减至 100mAh g^{-1} 左右,容量保持率仅为87%。实施例2-3的磺化石墨烯/镍锰酸锂复合材料的充放电循环性与实施例1基本相当。

[0105] 图5为实施例1磺化石墨烯/镍锰酸锂复合材料的充放电倍率特性图。从图中看到,磺化石墨烯包覆后的材料大倍率电化学性能较包覆前的材料有显著提高,1C倍率下放电比容量可达到 130mAh g^{-1} ,5C高倍率下放电容量仍可稳定在 100mAh g^{-1} 。实施例2-3的磺化石墨烯/镍锰酸锂复合材料的充放电倍率特性与实施例1基本相当。

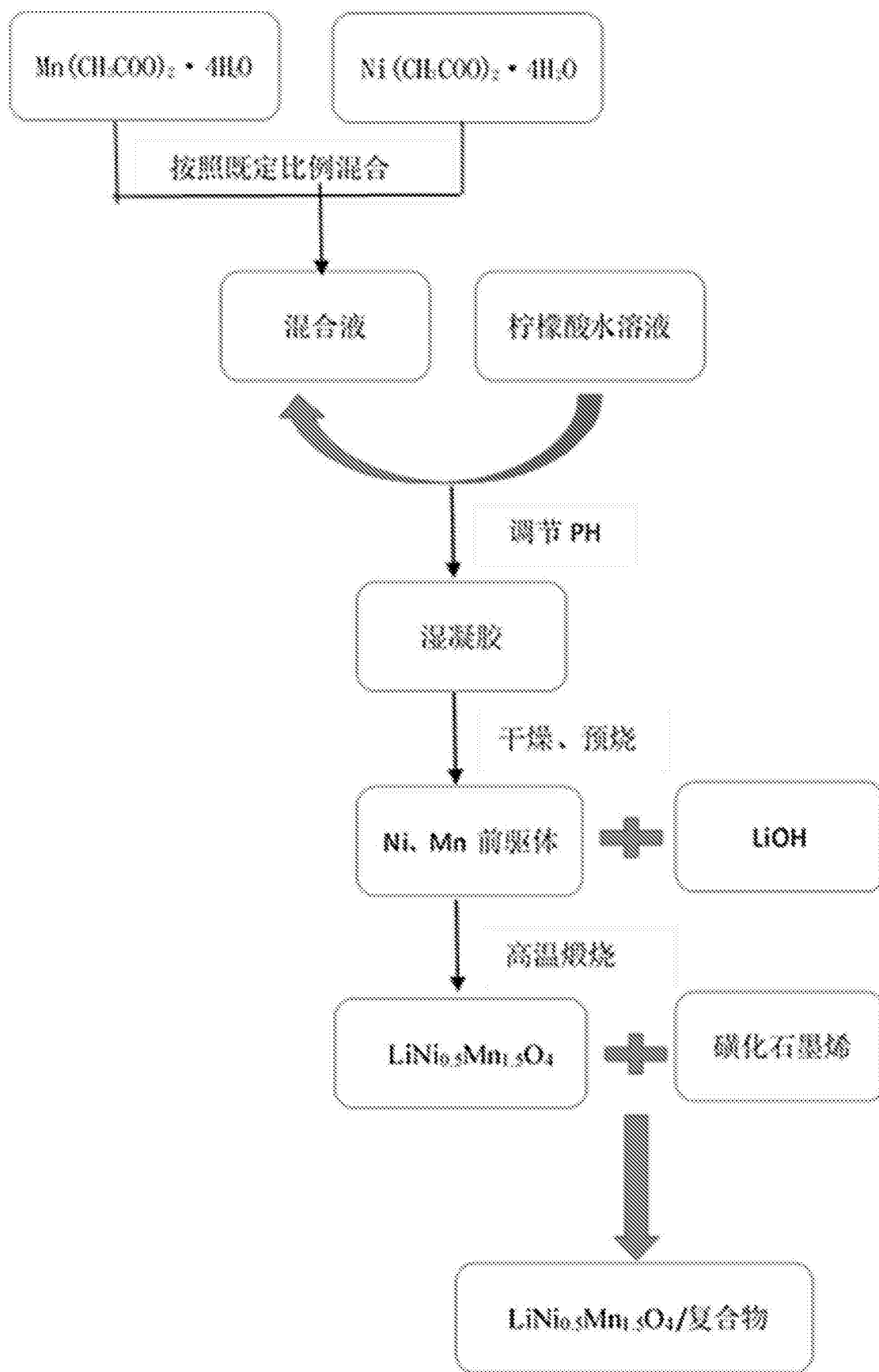


图1

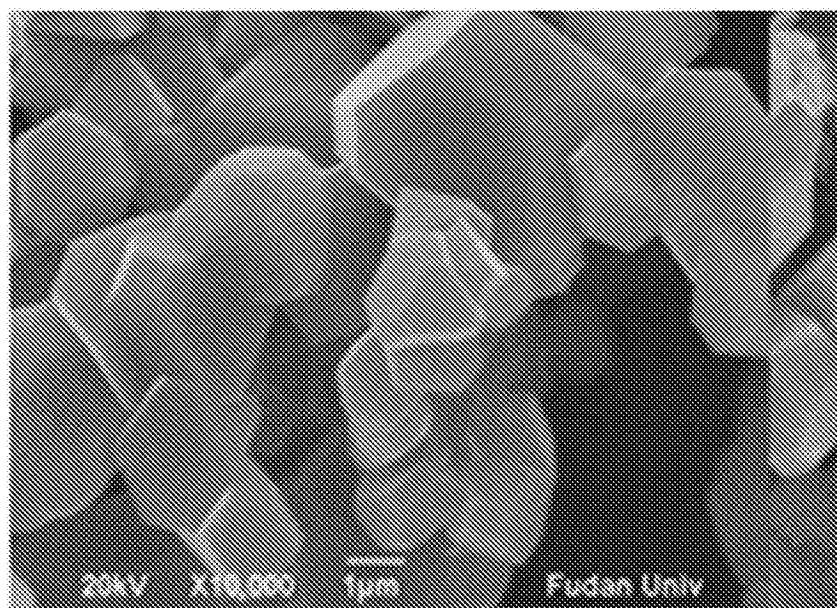


图2

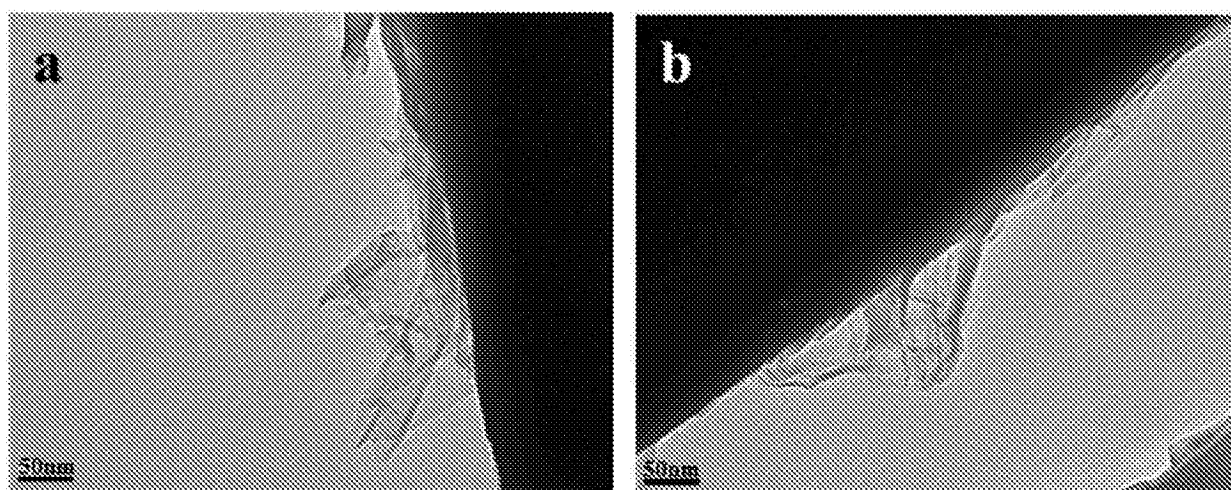


图3

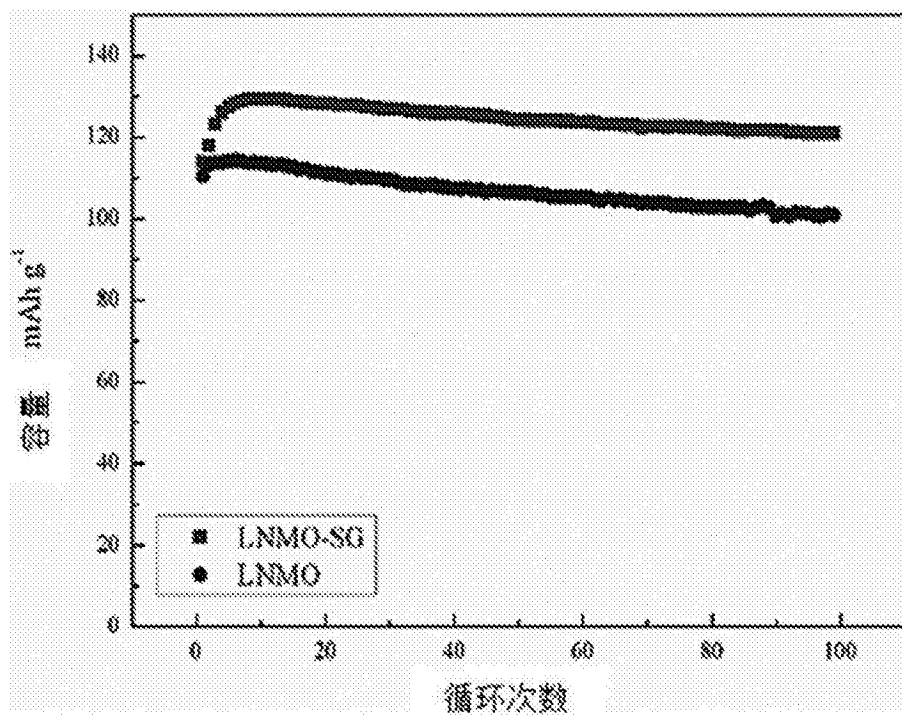


图4

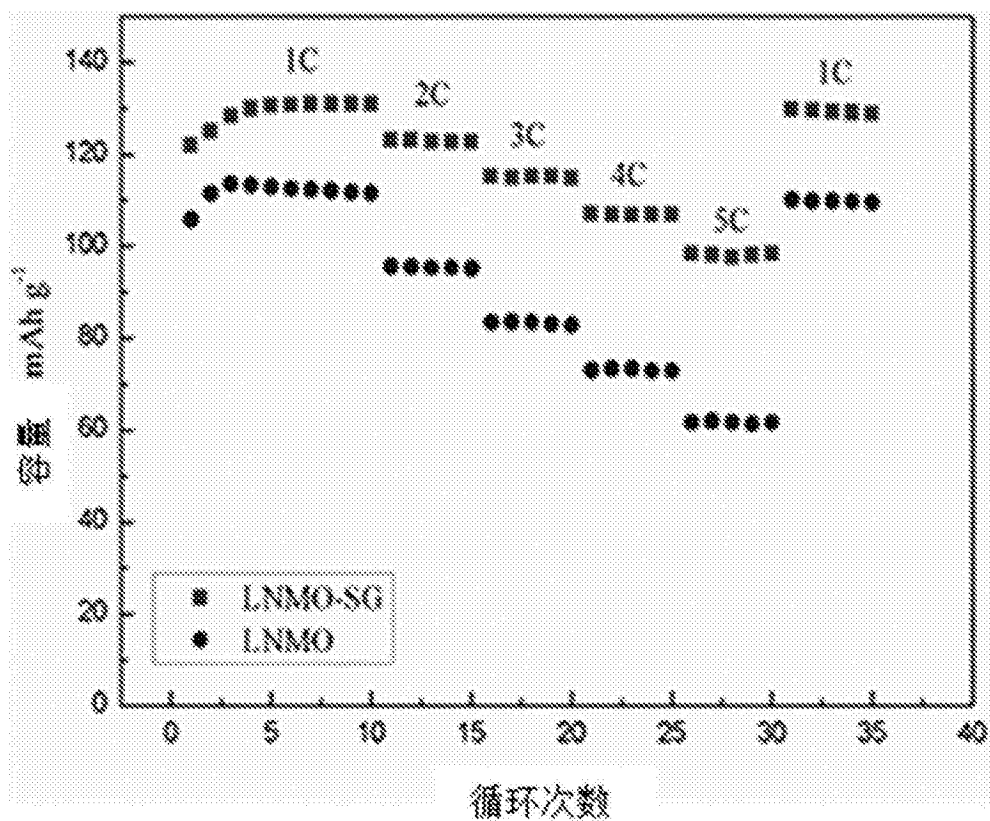


图5