



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103400967 B

(45) 授权公告日 2016. 04. 13

(21) 申请号 201310303803. X

数据库》. 2013,

(22) 申请日 2013. 07. 18

审查员 王敏

(73) 专利权人 上海交通大学

地址 200240 上海市闵行区东川路 800 号

(72) 发明人 何雨石 马晶晶 马紫峰

(74) 专利代理机构 上海汉声知识产权代理有限公司

公司 31236

代理人 牛山 陈少凌

(51) Int. Cl.

H01M 4/36(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101982408 A, 2011. 03. 02,

CN 101982408 A, 2011. 03. 02,

袁菁菁. 石墨烯基复合物水凝胶的制备及其电化学性能研究. 《中国优秀硕士学位论文全文

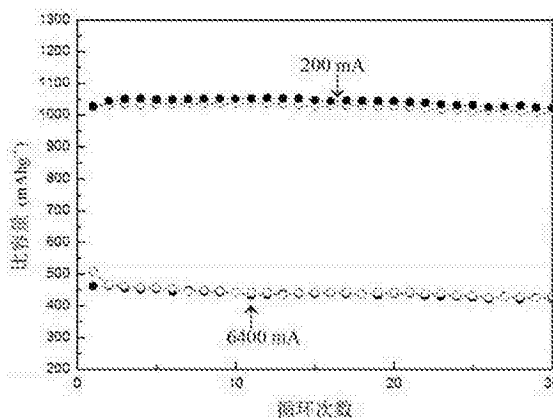
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

三维多孔的钴基 / 石墨烯复合材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种三维多孔的钴基 / 石墨烯复合材料及其制备方法 ; 该复合材料由要由钴基材料和石墨烯组成 ; 石墨烯构成多孔的三维立体导电网络, 并将钴基材料包覆在其导电网络中, 形成三维多孔的钴基 / 石墨烯复合材料 ; 制备时, 采用溶剂热原位一步合成方法, 将石墨烯和钴盐前驱体分散在溶剂中, 置于反应釜中进行溶剂热反应, 冷冻干燥即得. 将该复合材料用于锂离子电池中, 在电流密度高达 6400mA/g 时进行恒流充放电测试, 30 次循环后的可逆容量仍稳定在 400mAh/g 以上. 本发明的优点在于, 原料廉价易得, 成本低廉, 产率高, 操作过程简单安全, 环境友好, 产品结构稳定, 适合大规模工业化生产.



1. 一种三维多孔的钴基 / 石墨烯复合材料, 其特征在于, 所述复合材料由粒径为 $50\text{nm} \sim 1\ \mu\text{m}$ 的钴基材料和石墨烯组成, 所述钴基材料在复合材料中的质量百分比为 $5\% \sim 95\%$; 所述石墨烯构成多孔的三维立体导电网络, 并将所述钴基材料包覆在其导电网络中, 形成孔径为 $500\text{nm} \sim 15\ \mu\text{m}$ 的三维多孔的所述复合材料; 所述钴基材料为氧化亚钴、单质钴中的一种或两种。

2. 一种如权利要求 1 所述的三维多孔的钴基 / 石墨烯复合材料的制备方法, 其特征在于, 将 1 重量份氧化石墨烯和含 $0.1 \sim 10$ 重量份钴元素的钴盐前驱体分散在溶剂中, 分散均匀后置于反应釜中进行溶剂热反应, 反应温度为 $100 \sim 220^\circ\text{C}$, 反应时间为 $2 \sim 72$ 小时, 反应后的产物冷冻干燥后, 即得所述三维多孔的钴基 / 石墨烯复合材料; 所述溶剂为甲醇、乙醇、乙二醇、乙醚、丙酮、四氢呋喃、苯、甲苯、二甲苯、N, N- 二甲基甲酰胺、N- 甲基吡咯烷酮中的一种或多种;

所述冷冻干燥采用真空冷冻干燥法, 干燥的温度为 $-80 \sim -40^\circ\text{C}$, 压力为 $5 \sim 20\text{Pa}$, 时间为 $2 \sim 72$ 小时。

3. 如权利要求 2 所述的三维多孔的钴基 / 石墨烯复合材料的制备方法, 其特征在于, 所述反应后的产物冷冻干燥后还包括以下步骤: 转移至高温炉中, 在保护气体中升温至 $200 \sim 1100^\circ\text{C}$, 高温处理 $0.5 \sim 12$ 小时, 冷却即得所述三维多孔的钴基 / 石墨烯复合材料。

4. 如权利要求 2 或 3 所述的三维多孔的钴基 / 石墨烯复合材料的制备方法, 其特征在于, 所述钴盐前驱体为乙酸钴、硝酸钴、硫酸钴、氯化钴、碳酸钴、草酸钴及其带结晶水的化合物中的一种或多种。

5. 如权利要求 2 或 3 所述的三维多孔的钴基 / 石墨烯复合材料的制备方法, 其特征在于, 所述氧化石墨烯在所述溶剂中的浓度为 $0.02 \sim 20\text{mg/mL}$ 。

三维多孔的钴基 / 石墨烯复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电池电极材料及其制备方法,具体涉及一种三维多孔的钴基 / 石墨烯复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 石墨烯是由单层原子紧密堆积成二维蜂窝状结构,具有大的比表面积、超强导电性、较好的化学稳定性和宽广的电化学稳定窗口等一系列优异性能。近年来研究者发现,通过自组装合成三维网络结构的石墨烯气凝胶具有更优异的性能,尤其是将过渡金属氧化物颗粒包覆于这种三维结构中,能大大提高材料的稳定性、电导率和电化学容量等性能。Wufeng Chen 等人在 *Adv. Mater.* 201123, 5679-5683 上报道了采用自组装法在水溶液中反应制备 3D 石墨烯气凝胶 / Fe₃O₄ 复合材料,将其用作锂离子电极材料时,具有高达 1000mA/g 以上的储锂容量,并且表现出很好的倍率性能和循环性能。然而该材料并没有表现出很好的循环稳定性能,主要是因为采用非原位合成方法,石墨烯和氧化物颗粒之间的作用力较弱,很难使材料分散均匀,并且在充放电过程中容易脱落。

[0003] 钴基材料(单质钴、四氧化三钴、氧化亚钴、氢氧化钴等)不仅具有高理论储锂容量,而且钴源丰富,成本低且无污染,被视为极具潜力的新一代锂离子电池电极材料。其中四氧化三钴的理论储锂能量高达 890mA/g,氧化亚钴的理论储锂能量有 750mA/g,而单质钴经实验证明也有很好的储锂性能,然而这类材料用作锂离子电池电极材料时,导电性差,首次库伦效率较低,可逆循环容量衰减快,并且存在严重的体积效应,且结构不稳定。因此选择合适的载体制备复合材料以提高其导电性并抑制体积效应显得至关重要。目前对钴类材料的改性主要通过化学方法将其与不同形态碳材料(包括碳纳米管、石墨、乙炔黑、石墨烯等)复合,而其中石墨烯负载的钴基材料均表现出较高的电化学性能。Yue Qi 等在 *J. Mater. Chem. A*2013, 1, 2337-2342 报道了石墨烯负载纳米氧化亚钴的复合材料具有优异的倍率性能及循环性能,然而该材料仍然是二维片层结构,且合成方法较复杂,也不环保,一定程度上限制了其应用。迄今为止,原位合成三维网络结构的石墨烯气凝胶负载钴基材料的相关工作仍鲜有报道。

[0004] 综上所述,当前制备钴基 / 石墨烯复合材料的方法主要存在以下缺点:部分工作仍采用非原位合成法,致使材料的结构和性能不稳定;制备过程繁琐且不环保,通常需要加入还原剂并调节溶液的 PH,经过多步反应来得到相关产物。同时由于反应的复杂性,很难保证产品质量稳定;多数合成得到的为纳米颗粒负载在石墨烯表面的二维结构,反应过程中很容易脱落,难以维持稳定的性能。因此寻找低成本、环境友好,并且能原位合成结构稳定、多孔、三维立体的包覆材料的方法显得尤为重要。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服上述现有技术存在的不足,提供一种三维多孔的钴基 / 石墨烯复合材料及其制备方法。本发明提供的一种三维多孔的钴基 / 石墨烯复合材料具有

容量高和高倍率循环稳定性好的特点；其制备方法简便易行，产率高，适合大规模工业化生产。

[0006] 本发明的目的是通过以下技术方案来实现的：

[0007] 本发明涉及一种三维多孔的钴基 / 石墨烯复合材料，所述复合材料由粒径为 50nm ~ 1 μ m 的钴基材料和石墨烯组成，所述钴基材料在复合材料中的质量百分比为 5% ~ 95%（优选 40% ~ 90%）；所述石墨烯构成多孔的三维立体导电网络，并将所述钴基材料包覆在其导电网络中，形成孔径为 500nm ~ 15 μ m 的三维多孔的所述复合材料。钴基材料的粒径优选为 50 ~ 600nm。

[0008] 优选的，所述钴基材料为氢氧化钴、氧化亚钴、四氧化三钴、单质钴中的一种或多种。

[0009] 优选的，所述复合材料的孔径为 500nm ~ 15 μ m。优选为 3 ~ 6 μ m。

[0010] 本发明还涉及一种前述的三维多孔的钴基 / 石墨烯复合材料的制备方法，将 1 重量份氧化石墨烯和含 0.1 ~ 10 重量份（优选 0.3 ~ 5 重量份）钴元素的钴盐前驱体分散在溶剂中，分散均匀后置于反应釜中进行溶剂热反应，反应温度在 100 ~ 220 $^{\circ}$ C，反应时间 2 ~ 72 小时，反应后的产物冷冻干燥后，即得所述三维多孔的钴基 / 石墨烯复合材料。上述反应温度优选 150 ~ 210 $^{\circ}$ C，反应时间优选 4 ~ 24 小时。

[0011] 优选的，所述反应后的产物冷冻干燥后还包括以下步骤：转移至高温炉中，空气气氛中升温至 200 ~ 500 $^{\circ}$ C，高温处理 0.5 ~ 12 小时，冷却即得所述三维多孔的钴基 / 石墨烯复合材料。

[0012] 优选的，所述反应后的产物冷冻干燥后还包括以下步骤：转移至高温炉中，在保护气体中升温至 200 ~ 1100 $^{\circ}$ C，高温处理 0.5 ~ 12 小时，冷却即得所述三维多孔的钴基 / 石墨烯复合材料。

[0013] 优选的，所述钴盐前驱体为乙酸钴、硝酸钴、硫酸钴、氯化钴、碳酸钴、草酸钴以及各钴的前驱体（乙酸钴、硝酸钴、硫酸钴、氯化钴、碳酸钴、草酸钴）的带结晶水的化合物中的一种或多种。

[0014] 优选的，所述溶剂为水、甲醇、乙醇、乙二醇、乙醚、丙酮、四氢呋喃、苯、甲苯、二甲苯、N, N- 二甲基甲酰胺、N- 甲基吡咯烷酮中的一种或多种。

[0015] 优选的，所述氧化石墨烯在所述溶剂中的浓度为 0.02 ~ 20mg/mL，优选为 0.4 ~ 4mg/mL。

[0016] 优选的，所述冷冻干燥采用真空冷冻干燥法，干燥的温度为 -80 ~ 10 $^{\circ}$ C，压力为 0 ~ 101000Pa，时间为 2 ~ 72 小时。所述干燥温度优选 -80 ~ -40 $^{\circ}$ C，压力优选 5 ~ 20Pa，时间优选 6 ~ 24 小时。

[0017] 优选的，所述空气气氛中升温速率为 0.5 ~ 50 $^{\circ}$ C / 分钟。

[0018] 优选的，所述保护气体为氩气、氮气、氦气、氩气与氢气的混合气体或氮气与氢气的混合气体。

[0019] 优选的，所述保护气体中升温速率为 0.5 ~ 50 $^{\circ}$ C / 分钟。

[0020] 本发明的三维多孔钴基 / 石墨烯复合材料制备时，采用溶剂热一步原位合成法，使钴基离子首先吸附在氧化石墨烯片层表面，在石墨烯被原位还原并且收缩卷曲的同时原位形成钴基颗粒，并且将钴基颗粒包裹在石墨烯内。由于是原位合成，石墨烯与钴基材料间

有较强的作用力,钴基材料不会脱落,有效保持了结构的稳定性。石墨烯的多孔立体网络结构提高了复合材料的比表面积,提高电极材料的导电性,维持导电网络,提高材料的循环稳定性能。另外柔韧的石墨烯包裹在钴基材料的外面,可有效地缓冲钴基材料的体积效应。

[0021] 与现有技术相比,本发明具有如下突出优势:

[0022] (1) 采用溶剂热一步原位合成法,合成方法简单易行,不需要调整 PH,也不需要任何还原剂或表面活性剂,不需要使用昂贵的仪器,也没有繁琐的实验步骤。所使用的原料丰富,且廉价易得,产物收率高,所用溶剂亦可被回收利用,整个实验过程效率高,可控性强,成本低廉,简单环保,适合工业化生产。

[0023] (2) 本发明的反应过程中,使钴基离子首先吸附在氧化石墨烯片层表面,在石墨烯被原位还原并且收缩卷曲的同时原位形成钴基颗粒,并且将钴基颗粒包裹在石墨烯内。由于是原位合成,石墨烯与钴基材料间有较强的作用力,钴基材料不会脱落,有效保持了结构的稳定性。

[0024] (3) 得到的复合材料中,石墨烯构成多孔的三维立体结构,在大大增加材料比表面积的同时,形成超强的导电网络,另外被包裹在导电网络中的钴基颗粒与石墨烯之间可维持紧密接触,保证电极材料的电子传导不会丧失。

[0025] (4) 具有高韧性的石墨烯将钴基材料包覆其中,有效缓冲了钴基颗粒在充放电过程中产生的体积膨胀与收缩效应,从而维持材料结构的稳定性。

[0026] (5) 由于是原位合成,可以通过调整氧化石墨烯与钴基材料的比例、溶剂热过程中所使用的溶剂、溶剂热反应的温度和时间来调整合成钴基材料的成分、结构以及形貌。

[0027] (6) 将所合成的一种三维多孔的钴基 / 石墨烯复合材料用于锂离子电池中,在高倍率下,表现出优异的循环稳定性能。

附图说明

[0028] 通过阅读参照以下附图对非限制性实施例所作的详细描述,本发明的其它特征、目的和优点将会变得更明显:

[0029] 图 1 为本发明的 XRD 图;其中,图 1a 是实施例 1 得到的一种三维多孔的钴基 / 石墨烯复合材料的 XRD 图;图 1b 是实施例 2 一种三维多孔的钴基 / 石墨烯复合材料的 XRD 图。

[0030] 图 2 为实施例 4 得到的一种三维多孔的钴基 / 石墨烯复合材料的 TEM 图。

[0031] 图 3 为实施例 7 得到的一种三维多孔的钴基 / 石墨烯复合材料的 SEM 图。

[0032] 图 4 为以实施例 7 得到的一种三维多孔的钴基 / 石墨烯复合材料组装的电池第 1、2、3 次循环的充放电曲线。

[0033] 图 5 为以实施例 7 得到的一种三维多孔的钴基 / 石墨烯复合材料组装的电池前 35 次循环的容量 - 循环次数曲线。

具体实施方式

[0034] 下面结合具体实施例对本发明进行详细说明。以下实施例将有助于本领域的技术人员进一步理解本发明,但不以任何形式限制本发明。应当指出的是,对本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干调整和改进。这些都属于本发明的保护范围。

[0035] 本发明中氧化石墨烯的制备方法如下：

[0036] 在 0 ~ 20℃ 水浴下，将 3 ~ 5g 石墨粉加入 100 ~ 150mL 浓硫酸中，搅拌下加入 10 ~ 20g 高锰酸钾，搅拌 3 ~ 4h，温度上升至 30 ~ 35℃，加入 300 ~ 500mL 去离子水，搅拌 1 ~ 3h，加入 15 ~ 25mL 质量浓度为 30% 的过氧化氢溶液，搅拌 5 ~ 20 分钟，经过离心分离，用质量浓度 5% 的盐酸溶液、去离子水反复洗涤后并干燥后，得到氧化石墨烯。

[0037] 锂离子电池的组装与测试方法如下：

[0038] 将本发明的三维多孔的钴基 / 石墨烯复合材料与 20wt. % 的粘结剂（固含量为 2wt. % 的丁苯橡胶 - 羧甲基纤维素钠乳液或浓度为 0.02g/mL 的聚偏氟乙烯的 N- 甲基吡咯烷酮溶液）和 20wt. % 的导电剂（Super P 导电碳黑）混合，搅拌均匀后涂覆在铜箔上，放入烘箱中在 60 ~ 80℃ 烘干。再用直径 12 ~ 16mm 的冲头冲成极片，放入真空烘箱中在 60 ~ 120℃ 下干燥 8 ~ 12 小时，然后转移到充满氩气的手套箱中。以金属锂片为对电极，ENTEKPE 多孔膜为隔膜，1mol/L 六氟磷酸锂的碳酸乙烯酯与碳酸二甲酯（体积比 1 : 1）混合溶液为电解液，组装成 CR2016 扣式电池，在 LAND 电池测试系统（武汉金诺电子有限公司提供）上进行恒流充放电性能测试，充放电截止电压相对于 Li/Li⁺ 为 0.01 ~ 1.2V。

[0039] 锂离子电池的电解液不限于上述的六氟磷酸锂的碳酸乙烯酯与碳酸二甲酯的混合溶液，其可以是锂盐和溶剂组成的电解液，所述锂盐包括六氟磷酸锂 (LiPF₆)、四氟硼酸锂 (LiBF₄) 或高氯酸锂 (LiClO₄) 等无机类盐以及双乙二酸硼酸锂 (LiBOB)、二（三氟甲基磺酸）亚胺锂 (LiTFSI) 等有机类盐，所述溶剂包括碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸丙烯酯 (PC)、碳酸二甲酯 (DMC) 和碳酸二乙酯 (DEC) 中的至少一种，电解液中锂盐浓度小于 2mol/L。

[0040] 实施例 1

[0041] 将 50mg 氧化石墨烯和 250mg 四水乙酸钴（约含钴元素 60mg）分散于 50mL 无水乙醇中，超声 45 分钟使其分散均匀，然后将该混合溶液放入反应釜中经过 190℃ 的溶剂热反应 20 小时后，-80℃，压强为 5Pa 时冷冻干燥 24 小时，得到一种三维多孔的钴基 / 石墨烯复合材料，该材料中的钴基成分主要是单质钴和氧化亚钴的混合物，钴基材料的颗粒为 500nm，钴基材料在复合材料中的比重为 80%，该多孔材料的孔径约为 6 μm。

[0042] 将制得的一种锂离子电池三维多孔的钴基 / 石墨烯复合材料组装成电池进行充放电测试，其首次充放电库仑效率为 72%，首次可逆容量为 1214mAh/g。在 200mA/g 的电流密度下进行充放电测试，第 20 次循环的可逆容量仍有 814mAh/g，电流密度为 1600mA/g 时，20 次循环后可逆容量仍有 468mAh/g。

[0043] 图 1a 是实施例 1 得到的一种三维多孔的钴基 / 石墨烯复合材料的 XRD 图，由衍射峰可见复合材料中是单质钴和氧化亚钴的混合物，因为复合材料混合均匀，所以还原石墨烯的特征峰并没有出现。

[0044] 实施例 2

[0045] 将 100mg 氧化石墨烯和 125mg 四水乙酸钴（约含钴元素 30mg）分散于 50mL 无水乙醇中，超声 60 分钟使其分散均匀，然后将该混合溶液放入反应釜中经过 180℃ 的溶剂热反应 20 小时后，-70℃，压强为 10Pa 时冷冻干燥 18 小时，得到一种三维多孔的钴基 / 石墨烯复合材料，该材料中的钴基成分主要是氧化亚钴，钴基材料的颗粒为 400nm，钴基材料在复合材料中的比重为 40%，该多孔材料的孔径约为 3 μm。

[0046] 将制得的一种锂离子电池硅石墨烯复合材料组装成电池进行充放电测试，其首次

充放电库仑效率为 65%，首次可逆容量为 1081mAh/g。在 200mA/g 的电流密度下进行充放电测试，第 20 次循环的可逆容量仍有 900mAh/g。在 1600mA/g 的电流密度下进行充放电测试，第 20 次循环的可逆容量仍有 520mAh/g。

[0047] 图 1b 是实施例 2 得到的一种三维多孔的钴基 / 石墨烯复合材料的 XRD 图，由衍射峰可见复合材料中主要是氧化亚钴，因为复合材料混合均匀，所以还原石墨烯的特征峰并没有出现。

[0048] 实施例 3

[0049] 将 25mg 氧化石墨烯和 550mg (约含钴元素 125mg) 四水乙酸钴分散于 50mL 无水乙醇中，超声 45 分钟使其分散均匀，然后将该混合溶液放入反应釜中经过 210℃ 的溶剂热反应 4 小时后，-40℃，压强为 20Pa 时，冷冻干燥 6 小时，得到一种三维多孔的钴基 / 石墨烯复合材料，该材料中的钴基成分主要是单质钴，钴基材料的颗粒为 500nm，钴基材料在复合材料中的比重为 90%，该多孔材料的孔径约为 5 μm。

[0050] 将制得的一种锂离子电池三维多孔的钴基 / 石墨烯复合材料组装成电池进行充放电测试，其首次充放电库仑效率为 61%，首次可逆容量为 894mAh/g。在 200mA/g 的电流密度下进行充放电测试，第 20 次循环的可逆容量仍有 803mAh/g。

[0051] 实施例 4

[0052] 将 40mg 氧化石墨烯和 400mg 四水乙酸钴 (含钴元素 93mg) 分散于 100mL 比例为 50 : 50 的无水乙醇与去离子水的混合溶剂中，超声 60 分钟使其分散均匀，然后将该混合溶液放入反应釜中经过 160℃ 的溶剂热反应 12 小时后，-40℃，压强为 5Pa 时冷冻干燥 10 小时，得到一种三维多孔的钴基 / 石墨烯复合材料，该材料中的钴基成分主要是四氧化三钴和氢氧化钴混合物，钴基材料的颗粒为 300nm，钴基材料在复合材料中的比重为 75%，该多孔材料的孔径约为 3 μm。

[0053] 图 2 是实施例 4 得到的一种三维多孔的钴基 / 石墨烯复合材料的 TEM 图，由图可以看出粒径约为 300nm 的球状四氧化三钴 / 氢氧化钴混合材料均匀的分布在石墨烯上。

[0054] 将制得的一种锂离子电池三维多孔的钴基 / 石墨烯复合材料组装成电池进行充放电测试，其首次充放电库仑效率为 75%，首次可逆容量为 1540mAh/g。在 200mA/g 的电流密度下进行充放电测试，第 30 次循环的可逆容量仍有 1090mAh/g。在 1600mA/g 的电流密度下进行充放电测试，第 30 次循环的可逆容量仍有 693mAh/g。

[0055] 实施例 5

[0056] 将 100mg 氧化石墨烯和 1000mg 碱式碳酸钴 (约含钴元素 110mg) 分散于 25mL 去离子水中，超声 120 分钟使其分散均匀。将该混合溶液放入反应釜中经过 150℃ 的溶剂热反应 4 小时后，-80℃，压强为 7Pa 时冷冻干燥。然后将其置于高温炉中，空气气氛下升温至 400℃ (可为 200 ~ 500℃ 中任意温度，本实施例中优选 400℃，升温速率为 20℃ / 分钟) 进行高温退火处理，保温 2 小时 (可为 0.5 ~ 12 小时中任意时间)，然后自然冷却至室温，得到一种三维多孔的钴基 / 石墨烯复合材料，该材料中的钴基成分主要是四氧化三钴，钴基材料的颗粒为 50nm，钴基材料在复合材料中的比重为 60%，该多孔材料的孔径约为 6 μm。

[0057] 将制得的一种锂离子电池三维多孔的钴基 / 石墨烯复合材料组装成电池进行充放电测试，其首次充放电库仑效率为 70%，首次可逆容量为 1178mAh/g。在 200mA/g 的电流密度下进行充放电测试，第 30 次循环的可逆容量仍有 1232mAh/g。在 1600mA/g 的电流密度

下进行充放电测试,第 30 次循环的可逆容量仍有 721mAh/g。

[0058] 实施例 6

[0059] 将 100mg 氧化石墨烯和 100mg 草酸钴(约含钴元素 85mg)颗粒分散于 50mL 去离子水中,超声 90 分钟使其分散均匀,将该混合物放入反应釜中经过 150℃ 的溶剂热反应 24 小时后, -80℃,压强为 5Pa 时冷冻干燥。然后将其置于高温炉中,在氩气保护下升温至 700℃(可为 200 ~ 1100℃ 中任意温度,本实施例中优选 700℃,升温速率为 40℃ / 分钟)进行高温退火处理,保温 6 小时(可为 0.5 ~ 12 小时中任意时间,本实施例中优选 6 小时),然后自然冷却至室温,得到一种三维多孔的钴基 / 石墨烯复合材料,该材料中的钴基成分主要是单质钴,钴基材料的颗粒为 100nm,钴基材料在复合材料中的比重为 40%,该多孔材料的孔径约为 4 μ m。

[0060] 将制得的一种锂离子电池三维多孔的钴基 / 石墨烯复合材料组装成电池进行充放电测试,其首次充放电库仑效率为 60%,首次可逆容量为 1178mAh/g。在 200mA/g 的电流密度下进行充放电测试,第 30 次循环的可逆容量仍有 870mAh/g。在 1600mA/g 的电流密度下进行充放电测试,第 30 次循环的可逆容量仍有 388mAh/g。

[0061] 实施例 7

[0062] 将 25mg 氧化石墨烯和 375mg 四水乙酸钴(约含钴元素 90mg)分散于 50mL 无水乙醇中,超声使其分散均匀,将该混合物放入反应釜中经过 180℃ 的溶剂热反应 12 小时后, -80℃,压强为 5Pa 时冷冻干燥 18 小时。得到一种三维多孔的钴基 / 石墨烯复合材料,该材料中的钴基成分主要是氧化亚钴,钴基材料的颗粒为 400nm,钴基材料在复合材料中的比重为 90%,该多孔材料的孔径约为 4 μ m。

[0063] 图 3 是实施例 7 得到的一种三维多孔的钴基 / 石墨烯复合材料的 SEM 图,由图 3 可以看到,石墨烯形成三维网络状多孔结构,孔径为 4 μ m 左右。而粒径约为 400nm 钴基材料均匀的分布在石墨烯网络上,且大部分被包覆在石墨烯内。

[0064] 将制得的一种锂离子电池三维多孔的钴基 / 石墨烯复合材料组装成电池进行充放电测试,图 4 显示了第 1、2、3 次循环(即图中的第一圈、第二圈、第三圈)的充放电曲线,其首次插锂容量为 1413mAh/g,可逆容量为 1087mAh/g,首次充放电库仑效率为 76.9%。图 5 显示了高倍率下的循环曲线。由图可见,电流密度分别为 200mA/g 和 6400mA/g 时,可逆容量分别为 1000mAh/g 和 420mAh/g,并且可以稳定循环 30 圈以上,充分展示了超强的高倍率下的循环稳定性。

[0065] 以上对本发明的具体实施例进行了描述。需要理解的是,本发明并不局限于上述特定实施方式,本领域技术人员可以在权利要求的范围内做出各种变形或修改,这并不影响本发明的实质内容。

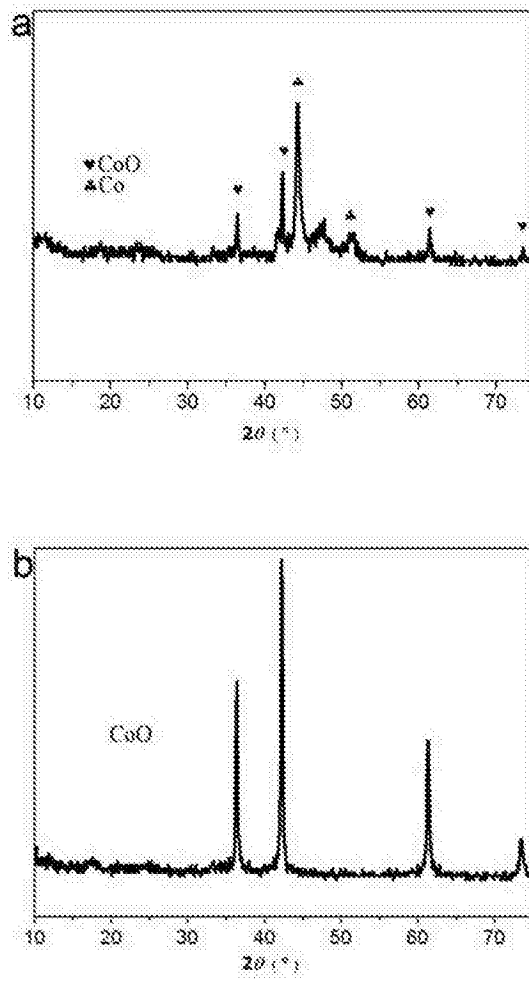


图 1

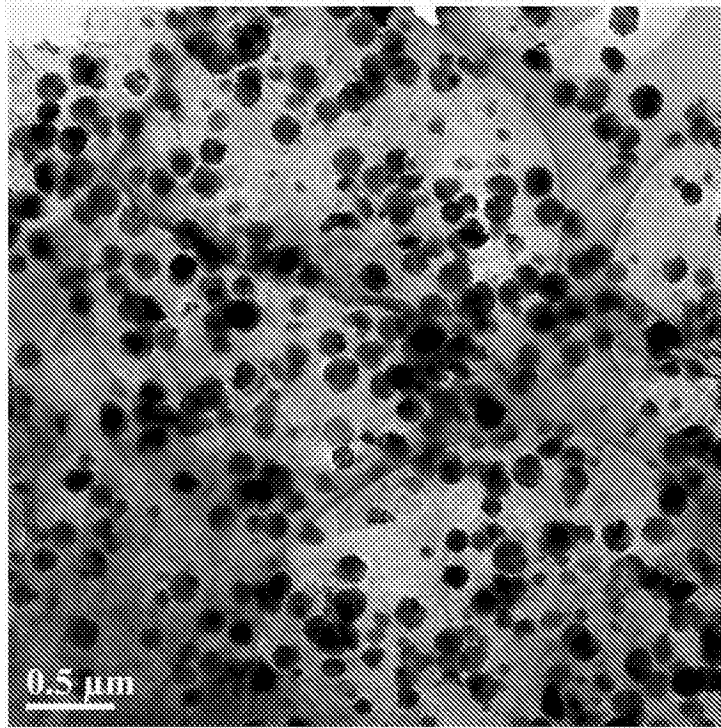


图 2

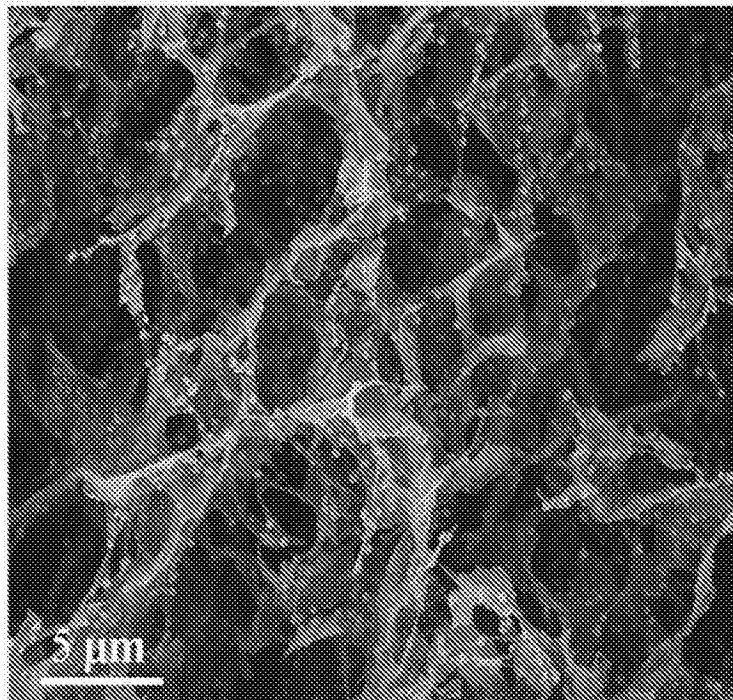


图 3

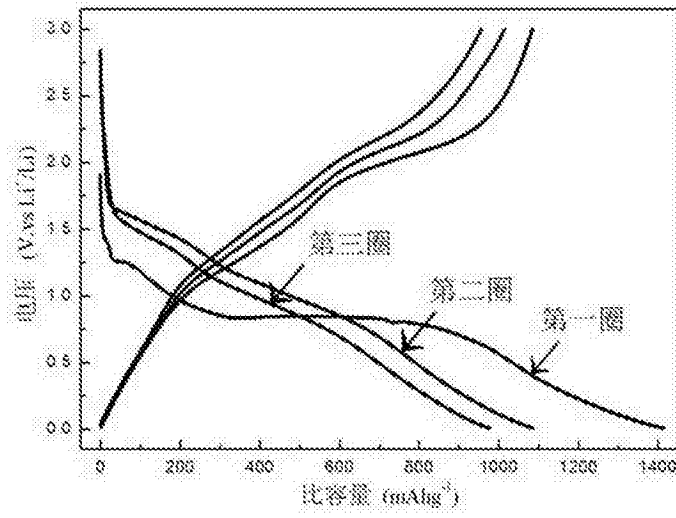


图 4

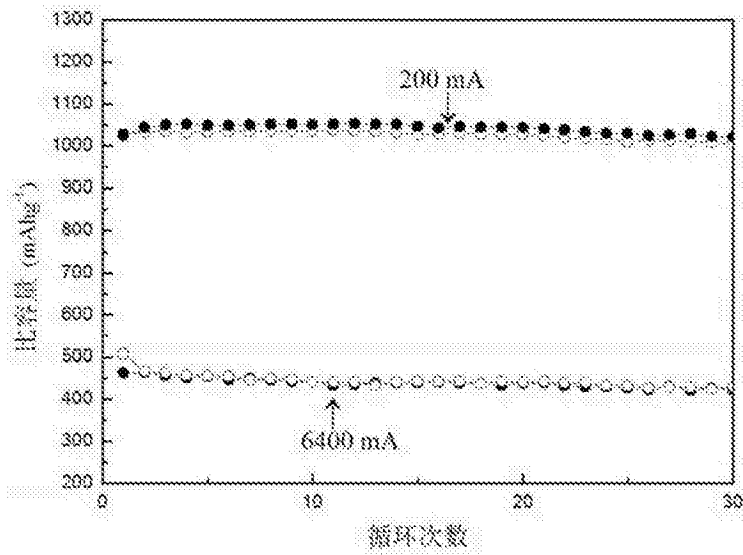


图 5