



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104157845 B

(45)授权公告日 2016.08.31

(21)申请号 201410375935.8

(22)申请日 2014.08.01

(73)专利权人 山东玉皇新能源科技有限公司
地址 274000 山东省菏泽市开发区南京路
199号

(72)发明人 杨伟 王胜伟 王璞 王玉强
赵成龙 陈欣 陈建伟 庄洁
晁艳华

(74)专利代理机构 济南泉城专利商标事务所
37218

代理人 张贵宾

(51)Int. Cl.

H01M 4/1399(2010.01)

H01M 4/1393(2010.01)

(56)对比文件

CN 103280571 A,2013.09.04,全文.

CN 102891311 A,2013.01.23,全文.

CN 103311505 A,2013.09.18,说明书第
[0006]-[0008]段以及第[0014]-[0018]段.

Xin Fang et al.. "Graphene-oxide-
coated LiNi0.5Mn1.5O4 as high voltage
cathode for lithium ion batteries with
high energy density and long cycle life".
《J. Mater. Chem. A》.2013,第1卷(第12期),全
文.

审查员 曹兴丽

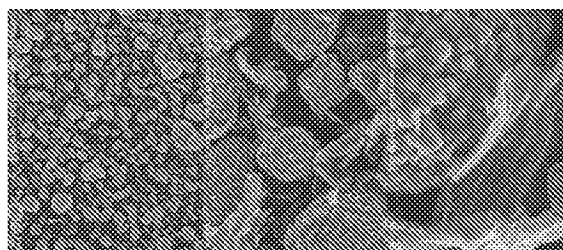
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54)发明名称

一种制备石墨烯复合三元材料的方法

(57)摘要

本发明属于锂离子电池正极材料领域,特别涉及一种氧化石墨烯有机溶剂制备石墨烯复合三元材料的方法。氧化石墨烯有机溶剂制备石墨烯复合三元材料的方法,所述三元材料为 $LiNi_xCo_yMn_zO_2$, $x+y+z=1$, $0.2 \leq x \leq 0.6$, $0.1 \leq y \leq 0.4$, $0.2 \leq z \leq 0.5$;复合三元材料化学通式为 Graphene/ $LiNi_xCo_yMn_zO_2$,本发明优点在于:1)由于三元材料 $LiNi_xCo_yMn_zO_2$ 对于水比较敏感,对于三元材料的改性(掺杂,包覆,复合)研究中有机溶剂代替水作为溶剂是一种很好的选择,2)通过本发明制备的石墨烯复合三元正极材料石墨烯在三元材料表面形成均匀的包覆层;3)通过本发明制备的石墨烯复合三元正极材料电化学性能优良,倍率性能好于复合材料;4)制备过程较为简单,成本低廉,适合大规模工业化生产。



1. 一种制备石墨烯复合三元材料的方法,所述三元材料为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, $x+y+z=1$, $0.2 \leq x \leq 0.6$, $0.1 \leq y \leq 0.4$, $0.2 \leq z \leq 0.5$; 复合三元材料化学通式为 $\text{Graphene}/\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, 其特征在于: 包括如下步骤:

(1) 前期处理: 将三元材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 置于烘箱中, 在 $120 \sim 200^\circ\text{C}$ 下干燥 $1 \sim 3$ h; 冷却后研磨, 放入干燥器中备用;

(2) 制备氧化石墨烯分散液: 将氧化石墨烯溶液取适量分散于反应釜中, 按一定体积比加入有机溶剂, 制备出氧化石墨烯分散液;

(3) 根据氧化石墨烯与 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 复合的质量百分比, 称量步骤(1)所得的 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 粉末, 将其分为 $3 \sim 6$ 次加入步骤(2)的反应釜中, 密封反应釜进行搅拌, 使 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 与氧化石墨烯充分混合;

(4) 加热反应釜, 设定加热装置的加热温度及加热时间, 反应完成后, 自然冷却, 抽滤, 用有机溶剂洗涤, 得到氧化石墨烯与三元材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 的复合物, 所述加热装置为烘箱或油浴锅或反应釜自带的加热装置, 所述的加热温度为 $150 \sim 220^\circ\text{C}$, 加热时间为 $3 \sim 24$ h;

(5) 将步骤(4)所得复合物放入还原气氛中烧结, 设定烧结温度和烧结时间, 烧结完成后自然冷却, 研磨过 200 目筛得到最终石墨烯复合三元材料 $\text{Graphene}/\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 。

2. 根据权利要求1所述的一种制备石墨烯复合三元材料的方法, 其特征在于: 步骤(2)所述有机溶剂为: 甲醇, 乙醇, 正丙醇, 异丙醇, 正丁醇, 仲丁醇, 叔丁醇的一种或几种的混合液。

3. 根据权利要求1所述的一种制备石墨烯复合三元材料的方法, 其特征在于: 步骤(2)所述的氧化石墨烯分散液的质量浓度为 $10 \sim 60\text{mg}/\text{ml}$ 。

4. 根据权利要求1所述的一种制备石墨烯复合三元材料的方法, 其特征在于: 步骤(2)所述的有机溶剂与氧化石墨烯溶液的体积比为 $1 \sim 10:1$ 。

5. 根据权利要求1所述的一种制备石墨烯复合三元材料的方法, 其特征在于: 步骤(3)所述的氧化石墨烯与三元材料复合的质量百分比为 $0.5 \sim 5:100$ 。

6. 根据权利要求1所述的一种制备石墨烯复合三元材料的方法, 其特征在于: 步骤(5)所述的还原气氛为氮气、含氢气 $1 \sim 10\%$ 的氮气与氢气混合气、氦气、氩气的一种。

7. 根据权利要求1所述的一种制备石墨烯复合三元材料的方法, 其特征在于: 步骤(5)所述的烧结温度为 $400 \sim 800^\circ\text{C}$, 烧结时间为 $2 \sim 6$ h。

一种制备石墨烯复合三元材料的方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池正极材料领域,特别涉及一种制备石墨烯复合三元材料的方法。

背景技术

[0002] LiCoO_2 作为锂离子电池的第一代正极材料,具有合成简单,不可逆容量损失小和循环稳定性好的优点。随着社会不断进步,对于锂离子充电电池来说,需要更高的容量和功率密度,以及对环境影响最小化和更好的可逆性。而 LiCoO_2 应用于大功率设备时,如纯电动车、混合动力汽车表现出越来越多难以解决的问题。

[0003] 三元材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2(x+y+z=1)$ 具有高的比容量(实际比容量大于 LiNiO_2)、优良的循环性能、环境友好性和安全性能突出等优点,成为近年来的研究热点。但其自身还存在一些问题,如:首次充放电效率低,结构稳定性差,导电性差,高压实下倍率性能发挥差等。

[0004] 石墨烯是由单层 sp^2 碳原子组成的六方蜂巢状二维结构,在理论上,其比表面积高达 $2600\text{m}^2/\text{g}$,室温下电子迁移率达到 $15000\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$,导热性能达到 $3000\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,具有较高的机械强度和柔韧性,被视为优选的电池导电材料。但是石墨烯与正极材料复合较难制备出均匀的复合产物,但是氧化石墨烯具有很高的比表面积和表面多种官能团,能够与无机有机之间进行一些化学反应,其复合材料大多为均匀,比如CN102544516A公开了一种氧化石墨烯包覆磷酸铁锂的制备方法。

发明内容

[0005] 本发明为了弥补现有技术的不足,提供了一种制备石墨烯复合三元材料的方法,该方法制备出的石墨烯复合三元材料具有良好的倍率性能。

[0006] 本发明是通过如下技术方案实现的:

[0007] 一种制备石墨烯复合三元材料的方法,所述三元材料为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, $x+y+z=1$, $0.2 \leq x \leq 0.6$, $0.1 \leq y \leq 0.4$, $0.2 \leq z \leq 0.5$;复合三元材料化学通式为 $\text{Graphene}/\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$,其特征在于:包括如下步骤:

[0008] (1)前期处理:将三元材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 置于烘箱中,在 $120\sim 200^\circ\text{C}$ 下干燥 $1\sim 3$ h;冷却后研磨,放入干燥器中备用;

[0009] (2)制备氧化石墨烯分散液:将氧化石墨烯溶液取适量分散于反应釜中,按一定体积比加入有机溶剂,制备出氧化石墨烯分散液;

[0010] (3)根据氧化石墨烯与 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 复合的质量百分比,称量步骤(1)所得的 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 粉末,将其分为3-6次加入步骤(2)的反应釜中,密封反应釜进行搅拌,使 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 与氧化石墨烯充分混合;

[0011] (4)加热反应釜,设定加热装置的加热温度及加热时间,反应完成后,自然冷却,抽滤,用有机溶剂洗涤,得到氧化石墨烯与三元材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 的复合物;

[0012] (5)将步骤(4)所得复合物放入还原气氛中烧结,设定烧结温度和烧结时间,烧结完成后自然冷却,研磨过200目筛得到最终石墨烯复合三元材料Graphene/ $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 。

[0013] 步骤(2)所述有机溶剂为:甲醇,乙醇,正丙醇,异丙醇,正丁醇,仲丁醇,叔丁醇。的一种或几种的混合液。

[0014] 步骤(2)所述的氧化石墨烯溶液的质量浓度为10~60mg/ml,有机溶剂与氧化石墨烯溶液的体积比为1~10:1。

[0015] 步骤(3)所述的氧化石墨烯与三元材料复合的质量百分比为0.5~10:100,优选0.5~5:100

[0016] 步骤(4)中所述的洗涤过程使用步骤(2)中的有机溶剂进行洗涤。

[0017] 所述加热装置为烘箱或油浴锅或反应釜自带的加热装置。

[0018] 步骤(4)所述的加热温度为150~220℃,加热时间为3~24 h。

[0019] 步骤(5)所述的还原气氛为氮气、含氢气1~10%的氮气与氢气混合气、氦气、氩气的一种。

[0020] 步骤(5)所述的烧结温度为200~1000℃,优选400~800℃,烧结时间为2~6 h。

[0021] 本发明的一种制备石墨烯复合三元材料的方法,其优点在于:1)由于三元材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 对于水比较敏感,对于三元材料的改性(掺杂,包覆,复合)研究中有有机溶剂代替水作为溶剂是一种很好的选择,2)通过本发明制备的石墨烯复合三元正极材料石墨烯在三元材料表面形成均匀的包覆层;3)通过本发明制备的石墨烯复合三元正极材料电化学性能优良,倍率性能好于复合材料;4)制备过程较为简单,成本低廉,适合大规模工业化生产。

附图说明

[0022] 下面结合附图对本发明作进一步的详细描述,本发明的保护范围并不以具体实施例为限制,而是由权利要求加以限定。

[0023] 附图1为实施例1与对比例1的广角X-射线衍射仪(XRD)图谱;

[0024] 附图2为实施例3的场发射扫描电子显微镜(SEM);

[0025] 附图3为实施例3的透射扫描电子显微镜(TEM)照片;

[0026] 附图4为实施例1与对比例1的不同倍率放电曲线图;

[0027] 附图5为实施例1与对比例1的首次充放电曲线图;

[0028] 附图6为实施例1与实施例2的不同倍率放电曲线图;

[0029] 附图7为实施例4、5、6和7的不同倍率放电曲线图。

具体实施方式

[0030] 下面结合附图和具体实施例对本发明作进一步的说明。

[0031] 实施例1:

[0032] 将商品三元材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (523型)进行前期处理:将 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 在120℃烘箱中,干燥3 h,冷却后进行研磨,放入干燥器中备用;取3.6ml浓度为8.76 mg/ml的氧化石墨烯溶液,将其分散于盛有50 ml无水异丙醇的反应釜中,放入磁子,利用超声波辅助分散;利用天平准确称量0.9981 g三元材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$,分3次加入反应釜的内

衬中,搅拌30 min,将磁子取出,闭合反应釜,将其放入180 °C的烘箱内,反应3 h后,自然冷却,然后取出反应釜内衬进行抽滤,用异丙醇洗涤三次,烘干后,得到氧化石墨烯与LiNi_{0.5}Co_{0.3}Mn_{0.2}O₂的复合物,将所得复合物放入管式电阻炉在N₂:H₂=99:1的还原气氛中加热烧结,设置程序升温为5 °C/min,烧结温度为800 °C,烧结时间为6 h,冷却后得到石墨烯复合三元材料Graphene/ LiNi_{0.5}Co_{0.3}Mn_{0.2}O₂样品。

[0033] 采用广角X-射线衍射仪(XRD,Bruker D8,德国Bruker-axs 公司)分析晶体相结构、晶体结构参数,晶粒尺寸等微观结构。由附图1可知,石墨烯的复合对于三元材料(523型)没有造成结构上的变化,没有其他杂质的峰,对其三元材料(523型)微观结构影响不大,石墨烯复合后导致了(003)/(104)比值增大,层状结构越好,电化学性能越好。

[0034] 电化学性能,通过纽扣式电池进行测试,用于电化学性能测试的纽扣模拟电池正极材料由实施例1制得的石墨烯复合三元材料Graphene/ LiNi_{0.5}Co_{0.3}Mn_{0.2}O₂,质量比按照正极材料:导电剂乙炔黑(SP):粘结剂PVDF:溶剂N-甲基吡咯烷酮(NMP)为94.5:3:2.5:60,其浆料混合均匀后,涂抹于集流体铝箔上,120 °C干燥3 h,电动对辊机(MR-100A,深圳科晶智达)压片,进行裁片称重,压实厚度为64 μm(其中铝箔厚度为24 μm),压实密度为3.42 g/cm³,面密度为149.87g/m²。模拟电池组装在氩气保护的手套箱中进行,负极为金属锂片,Celgard2300微孔聚丙烯为隔膜,1 mol/L的LiPF₆/EC+DMC(体积比1:1,北京化学试剂研究所)溶液为电解液,电化学测试条件:以0.2C倍率充放电活化2次,充放电电压为2.75-4.3v。

[0035] 从附图4和5中可以看出,虽然本样品首次效率不及对比例1,但是石墨烯复合材料在倍率上表现了良好的倍率。

[0036] 实施例2:

[0037] 将商品三元材料LiNi_{0.5}Co_{0.3}Mn_{0.2}O₂(523型)进行前期处理:将LiNi_{0.5}Co_{0.3}Mn_{0.2}O₂在150 °C烘箱中,干燥2h,冷却后进行研磨,放入干燥器中备用;取3.6ml浓度为8.76 mg/ml的氧化石墨烯溶液,将其分散于盛有50 ml无水乙醇的反应釜中,放入磁子,利用超声波辅助分散;利用天平准确称量10.0021 g三元材料LiNi_{0.5}Co_{0.3}Mn_{0.2}O₂,分4次加入反应釜的内衬中,搅拌30 min,将磁子取出,闭合反应釜,将其放入180 °C的烘箱内,反应12 h后,自然冷却,然后取出反应釜内衬进行抽滤,用乙醇洗涤三次,烘干后,得到氧化石墨烯与LiNi_{0.5}Co_{0.3}Mn_{0.2}O₂的复合物,将所得复合物放入管式电阻炉在N₂的还原气氛中加热烧结,设置程序升温为5 °C/min,烧结温度为600 °C,烧结时间为5h,冷却后得到石墨烯复合三元材料Graphene/ LiNi_{0.5}Co_{0.3}Mn_{0.2}O₂样品。

[0038] 电化学性能,通过纽扣式电池进行测试,用于电化学性能测试的纽扣模拟电池正极材料由实施例1制得的石墨烯复合三元材料Graphene/ LiNi_{0.5}Co_{0.3}Mn_{0.2}O₂,质量比按照正极材料:导电剂乙炔黑(SP):粘结剂PVDF:溶剂N-甲基吡咯烷酮(NMP)为94.5:3:2.5:60,其浆料混合均匀后,涂抹于集流体铝箔上,120 °C干燥3 h,电动对辊机(MR-100A,深圳科晶智达)压片,进行裁片称重,压实厚度为65 μm(其中铝箔厚度为24 μm),压实密度为3.43 g/cm³,面密度为145.39g/m²。

[0039] 从附图6可以看出,不同溶剂对于石墨烯复合三元材料的复合材料的影响不是很大,异丙醇稍微比乙醇复合效果好,因为异丙醇的临界温度比乙醇低,在相同的温度情况下,形成亚临界状态的特征高于乙醇。

[0040] 实施例3:

[0041] 将商品三元材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (523型)进行前期处理:将 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 在200 °C烘箱中,干燥2h,冷却后进行研磨,放入干燥器中备用;取10ml浓度为8.76 mg/ml的氧化石墨烯溶液,将其分散于盛有50 ml无水乙醇的反应釜中,放入磁子,利用超声波辅助分散;利用天平准确称量19.9987 g三元材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$,分6次加入反应釜的内衬中,搅拌30 min,将磁子取出,闭合反应釜,将其放入190 °C的烘箱内,反应5 h后,自然冷却,然后取出反应釜内衬进行抽滤,用乙醇洗涤一次,烘干后,得到氧化石墨烯与 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 的复合物,将所得复合物放入管式电阻炉在 N_2 的还原气氛中加热烧结,设置程序升温为5 °C/min,烧结温度为700 °C,烧结时间为6h,冷却后得到石墨烯复合三元材料Graphene/ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 样品。

[0042] 从图中图2和图3可以看出,该方法得到的石墨烯有大片和小片,石墨烯大片在三元材料周围均匀分散,小片的石墨烯已经复合在三元材料上。

[0043] 实施例4:

[0044] 将商品三元材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (523型)进行前期处理:将 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 在180 °C烘箱中,干燥2h,冷却后进行研磨,放入干燥器中备用;取7.2ml浓度为8.76 mg/ml的氧化石墨烯溶液,将其分散于盛有50 ml无水乙醇的反应釜中,放入磁子,利用超声波辅助分散;利用天平准确称量10.0010 g三元材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$,分4次加入反应釜的内衬中,搅拌30 min,将磁子取出,闭合反应釜,将其放入180 °C的烘箱内,反应3h后,自然冷却,然后取出反应釜内衬进行抽滤,用乙醇洗涤二次,烘干后,得到氧化石墨烯与 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 的复合物,将所得复合物放入管式电阻炉在 $\text{N}_2:\text{H}_2=99:5$ 的还原气氛中加热烧结,设置程序升温为5 °C/min,烧结温度为400 °C,烧结时间为6h,冷却后得到石墨烯复合三元材料Graphene/ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 样品。

[0045] 实施例5:

[0046] 将商品三元材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (523型)进行前期处理:将 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 在150 °C烘箱中,干燥3h,冷却后进行研磨,放入干燥器中备用;取24ml浓度为8.76 mg/ml的氧化石墨烯溶液,将其分散于盛有50 ml无水乙醇的反应釜中,放入磁子,利用超声波辅助分散;利用天平准确称量30.0012 g三元材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$,分3次加入反应釜的内衬中,搅拌30 min,将磁子取出,闭合反应釜,将其放入170 °C的烘箱内,反应3h后,自然冷却,然后取出反应釜内衬进行抽滤,用乙醇洗涤三次,烘干后,得到氧化石墨烯与 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 的复合物,将所得复合物放入管式电阻炉在 N_2 的还原气氛中加热烧结,设置程序升温为5 °C/min,烧结温度为800 °C,烧结时间为4h,冷却后得到石墨烯复合三元材料Graphene/ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 样品。

[0047] 实施例6:

[0048] 将商品三元材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (523型)进行前期处理:将 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 在180 °C烘箱中,干燥2h,冷却后进行研磨,放入干燥器中备用;取36ml浓度为8.76 mg/ml的氧化石墨烯溶液,将其分散于盛有50 ml无水异丙醇的反应釜中,放入磁子,利用超声波辅助分散;利用天平准确称量10.0021 g三元材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$,分3次加入反应釜的内衬中,搅拌30 min,将磁子取出,闭合反应釜,将其放入170 °C的油浴锅内,反应12h后,自然冷却,然后取出反应釜内衬进行抽滤,用异丙醇洗涤二次,烘干后,得到氧化石墨烯与 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 的复合物,将所得复合物放入管式电阻炉在 $\text{N}_2:\text{H}_2=99:5$ 的还原气氛中加

热烧结,设置程序升温为5 °C/min,烧结温度为500 °C,烧结时间为4h,冷却后得到石墨烯复合三元材料Graphene/ LiNi_{0.5}Co_{0.3}Mn_{0.2}O₂样品。

[0049] 实施例7

[0050] 将商品三元材料LiNi_{0.5}Co_{0.3}Mn_{0.2}O₂(523型)进行前期处理:将LiNi_{0.5}Co_{0.3}Mn_{0.2}O₂在180 °C烘箱中,干燥2h,冷却后进行研磨,放入干燥器中备用;取36ml浓度为8.76 mg/ml的氧化石墨烯溶液,将其分散于盛有50 ml无水异丙醇的反应釜中,放入磁子,利用超声波辅助分散;利用天平准确称量9.9989 g三元材料LiNi_{0.5}Co_{0.3}Mn_{0.2}O₂,分3次加入反应釜的内衬中,搅拌30 min,将磁子取出,闭合反应釜,将其放入180 °C的烘箱内,反应9h后,自然冷却,然后取出反应釜内衬进行抽滤,用异丙醇洗涤三次,烘干后,得到氧化石墨烯与LiNi_{0.5}Co_{0.3}Mn_{0.2}O₂的复合物,将所得复合物放入管式电阻炉在Ar的还原气氛中加热烧结,设置程序升温为5 °C/min,烧结温度为400 °C,烧结时间为8h,冷却后得到石墨烯复合三元材料Graphene/ LiNi_{0.5}Co_{0.3}Mn_{0.2}O₂样品。

[0051] 综合附图4、附图6及附图7可看出,实施例1-7的样品Graphene/ LiNi_{0.5}Co_{0.3}Mn_{0.2}O₂相比于对比例1的材料LiNi_{0.5}Co_{0.3}Mn_{0.2}O₂都表现了优越的倍率性能,说明石墨烯复合材料在一定程度上改善其锂离子电池的电化学性能。

[0052] 对比例1

[0053] 将商品正极材料LiNi_{0.5}Co_{0.3}Mn_{0.2}O₂(523型)、导电剂乙炔黑(SP)、粘结剂PVDF、溶剂N-甲基吡咯烷酮(NMP)按照质量比为94.5:3:2.5:60,其浆料混合均匀后,涂抹于集流体铝箔上,120 °C干燥3 h,电动对辊机(MR-100A, 深圳科晶智达)压片,进行裁片称重,压实厚度为65 μm(其中铝箔厚度为24 μm),压实密度为3.59 g/cm³,面密度为150.33g/m²。模拟电池组装在氩气保护的手套箱中进行,负极为金属锂片,Celgard2300微孔聚丙烯为隔膜,1mol/L的LiPF₆/EC+DMC(体积比1:1,北京化学试剂研究所)溶液为电解液,。电化学测试条件:以0.2C倍率充放电活化2次,充放电电压为2.75-4.3V。

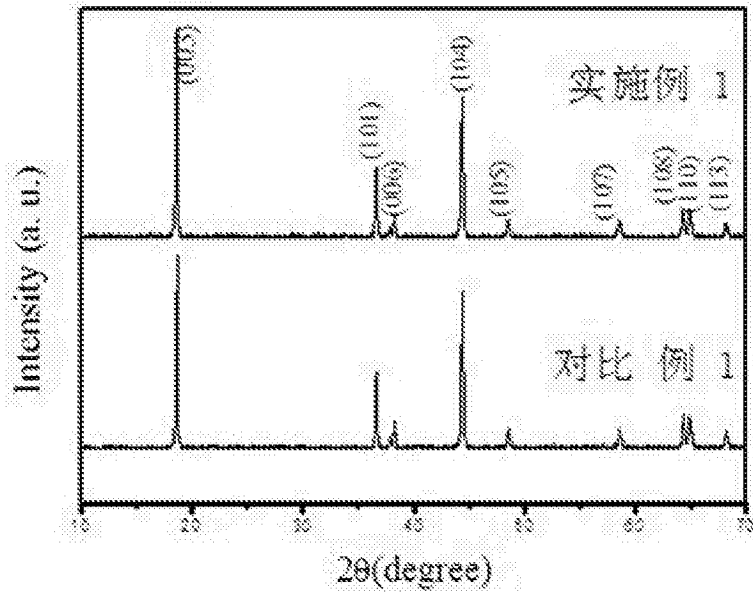


图1

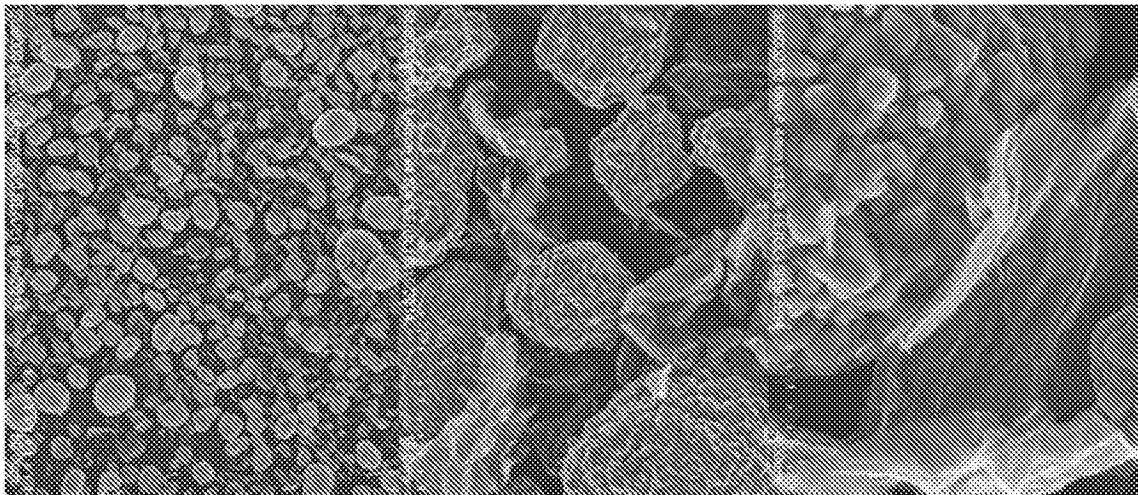


图2

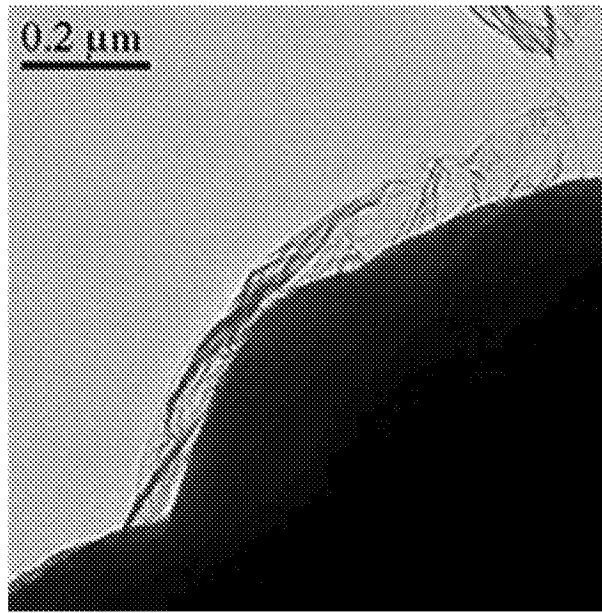


图3

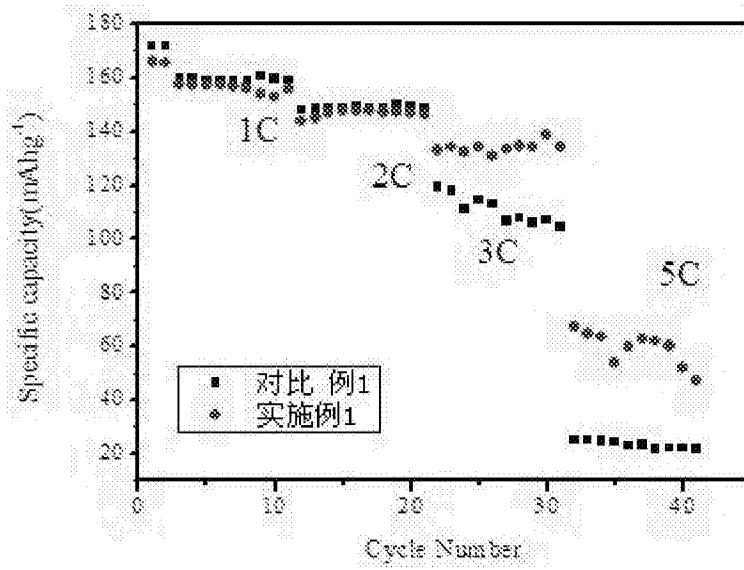


图4

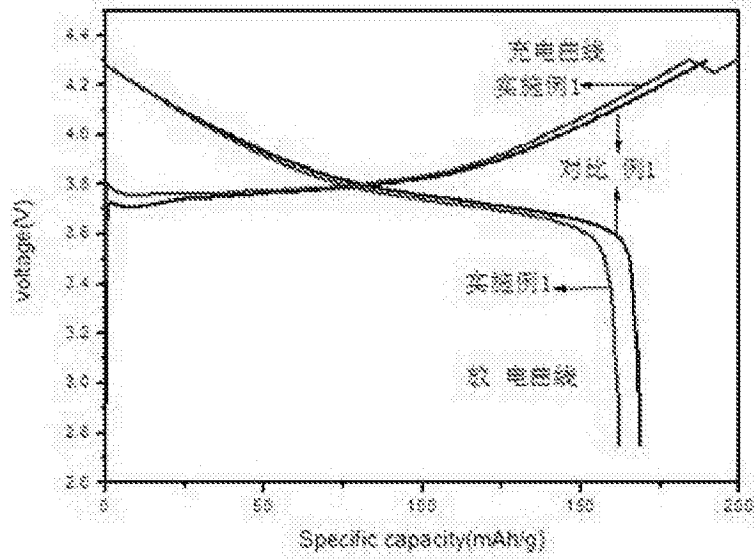


图5

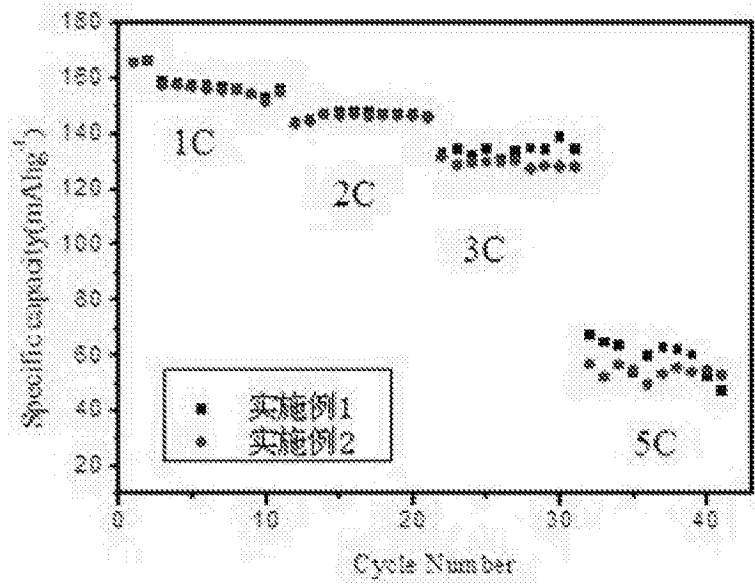


图6

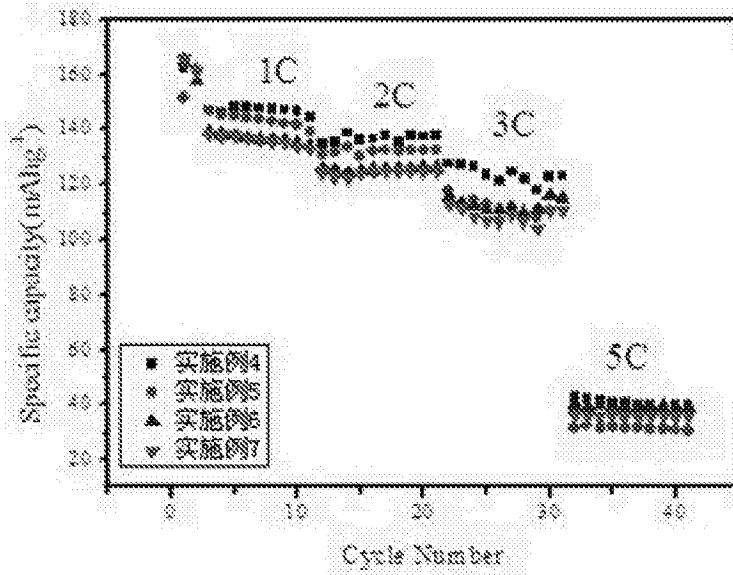


图7