



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106920931 A

(43)申请公布日 2017.07.04

(21)申请号 201710121699.0

B82Y 30/00(2011.01)

(22)申请日 2017.03.02

(71)申请人 武汉科技大学

地址 430081 湖北省武汉市青山区和平大道947号

(72)发明人 周盈科 卢吉明 田小慧 姜婷婷
涂晓峰 胡敏

(74)专利代理机构 武汉科皓知识产权代理事务
所(特殊普通合伙) 42222

代理人 张火春

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/58(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

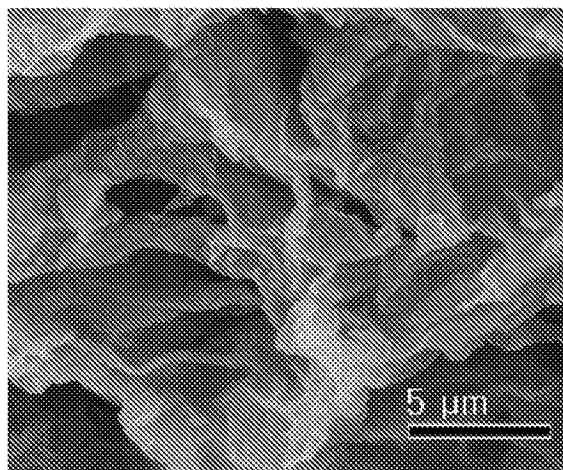
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料及其制备方法。其技术方案是：将浓度为 $1.5\sim 5\text{kg}/\text{m}^3$ 的石墨烯氧化物溶液置于水热釜中，水热反应，冷却，干燥，制得石墨烯气凝胶。按磷酸根源：铁源：锂源的摩尔比为1：1：(1~1.05)和磷酸根源的浓度为 $0.1\sim 2\text{mol}/\text{L}$ ，将磷酸根源、铁源和锂源溶于去离子水中，搅拌，超声分散，得到溶胶I。在石墨烯气凝胶表面滴加溶胶I至吸附饱和，干燥，得到前驱体II。将前驱体II置于管式气氛炉中，在 $600\sim 750^\circ\text{C}$ 条件下煅烧 $5\sim 12\text{h}$ ，冷却，得到石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料。本发明具有工艺过程简单、操作简便和能实现工业化生产的特点，所制制品的比容量、倍率和循环性能优异。



1. 一种石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料的制备方法,其特征在于所述制备方法的步骤是:

(1) 将浓度为 $1.5\sim 5\text{kg}/\text{m}^3$ 的石墨烯氧化物溶液置于水热釜中,在 $120\sim 220^\circ\text{C}$ 条件下水热反应 $4\sim 10\text{h}$,自然冷却,冷冻干燥,制得石墨烯气凝胶,备用;

(2) 按磷酸根源:铁源:锂源的摩尔比为 $1:1:(1\sim 1.05)$ 配料,将所述磷酸根源、所述铁源和所述锂源溶于去离子水中,搅拌,超声分散,得到溶胶I;

所述按磷酸根源的浓度为 $0.1\sim 2\text{mol}/\text{L}$;

(3) 在所述石墨烯气凝胶表面滴加所述溶胶I至吸附饱和,室温条件下干燥 $5\sim 6\text{h}$,再于 $50\sim 55^\circ\text{C}$ 条件下干燥 $10\sim 15\text{h}$,得到前驱体II;

(4) 将所述前驱体II置于管式气氛炉中,在 $600\sim 750^\circ\text{C}$ 条件下煅烧 $5\sim 12\text{h}$,冷却,得到石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料;

所述石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料的磷酸铁锂纳米片与三维大孔气凝胶中的石墨烯面一面结合,负载的磷酸铁锂纳米片为介孔片层结构,形成气凝胶大孔与纳米片介孔嵌套的石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料。

2. 根据权利要求1所述的石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料的制备方法,其特征在于所述磷酸根源为 H_3PO_4 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 LiH_2PO_4 中的一种。

3. 根据权利要求1所述的石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料的制备方法,其特征在于所述铁源为柠檬酸铁、或为 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 。

4. 根据权利要求1所述的石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料的制备方法,其特征在于所述锂源为 LiH_2PO_4 、 $\text{CH}_3\text{COOLi}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 Li_2CO_3 和 $\text{LiOH}\cdot \text{H}_2\text{O}$ 中的一种。

5. 一种石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料,其特征在于所述石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料是根据权利要求1~4项中任一项所述石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料的制备方法所制备的石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料。

石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于介孔磷酸铁锂纳米片复合材料技术领域。具体涉及一种石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 相比传统的二次电池,锂离子电池具备许多优点,如工作电压高、能量密度高、功率密度高、循环寿命长、自放电率小、无记忆效应以及环境友好等。因此,锂离子电池在90年代实现商业化应用以来,已广泛应用于数码3C产品、电子医疗仪器、航空航天以及军事武器等领域。近年来,为缓解日益严重的环境污染问题与能源危机,电动汽车行业迅速崛起,作为目前最理想的能量载体,动力锂离子电池行业也随之迅速发展壮大。

[0003] 磷酸铁锂具有极好的安全性与良好的综合电化学性能,是最有前景的动力锂离子电池正极材料之一。然而磷酸铁锂较低的本征电子电导率限制其性能发挥,特别是限制其高倍率性能,影响其在动力电池领域的应用。虽然目前已开发出表面包覆碳以及碳纳米管或石墨烯复合的改性方法,对磷酸铁锂的性能起到了一定的促进作用,但在磷酸铁锂的改性中,碳纳米管常趋向于团聚成束,石墨烯易于叠层成厚片,造成导电剂分散不均匀,达不到动力锂离子电池对性能越来越高的要求。

发明内容

[0004] 本发明旨在克服现有技术的不足,目的在于提供一种工艺过程简单、操作方便和可实现工业化生产的石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料的制备方法;用该方法制备的石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料的比容量、倍率以及循环性能优异。

[0005] 为达上述目的,本发明采用如下技术方案,其具体步骤是:

(1)将浓度为 $1.5\sim 5\text{kg}/\text{m}^3$ 的石墨烯氧化物溶液置于水热釜中,在 $120\sim 220^\circ\text{C}$ 条件下水热反应 $4\sim 10\text{h}$,自然冷却,冷冻干燥,制得石墨烯气凝胶,备用。

[0006] (2)按磷酸根源:铁源:锂源的摩尔比为 $1:1:(1\sim 1.05)$ 配料,将所述磷酸根源、所述铁源和所述锂源溶于去离子水中,搅拌,超声分散,得到溶胶I。

[0007] 所述磷酸根源的浓度为 $0.1\sim 2\text{mol}/\text{L}$ 。

[0008] (3)在所述石墨烯气凝胶表面滴加所述溶胶I至吸附饱和,室温条件下干燥 $5\sim 6\text{h}$,再于 $50\sim 55^\circ\text{C}$ 条件下干燥 $10\sim 15\text{h}$,得到前驱体II。

[0009] (4)将所述前驱体II置于管式气氛炉中,在 $600\sim 750^\circ\text{C}$ 条件下煅烧 $5\sim 12\text{h}$,冷却,得到石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料。

[0010] 所述石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料的磷酸铁锂纳米片与三维大孔气凝胶中的石墨烯面一面结合,负载的磷酸铁锂纳米片为介孔片层结构,形成气凝胶大孔与纳米片介孔嵌套的石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料。

[0011] 所述磷酸根源为 H_3PO_4 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 LiH_2PO_4 中的一种。

[0012] 所述铁源为柠檬酸铁、或为 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 。

[0013] 所述锂源为 LiH_2PO_4 、 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 Li_2CO_3 和 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中的一种。

[0014] 由于采用上述技术方案,本发明相对于现有技术的有益效果如下:

(1) 本发明将所制得的溶胶I滴加到石墨烯气凝胶表面,干燥,再进行煅烧即可制得石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料,制备工艺过程简单、操作方便和能实现工业化生产。

[0015] (2) 本发明制备的石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料中的磷酸铁锂依附石墨烯生长成片状,磷酸铁锂片包裹石墨烯形成夹心结构,石墨烯分散非常均匀,且结合紧密,不易在循环过程中与磷酸铁锂脱离,能显著地促进磷酸铁锂的导电性,提升磷酸铁锂的比容量、倍率和循环性能。

[0016] (3) 本发明制备的石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料的磷酸铁锂纳米片与三维大孔气凝胶中的石墨烯面一面结合,负载的磷酸铁锂纳米片为介孔片层结构,形成气凝胶大孔与纳米片介孔嵌套的石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料。材料中的三维大孔与介孔嵌套的多孔结构可以加速电解液的渗入,增加锂离子扩散通道,并在大功率充放电时为锂离子提供缓冲,从而大幅提升磷酸铁锂的比容量、倍率和循环性能。

[0017] 本实施例制备的石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料:孔隙分布比较均匀,孔径为 $1\sim 8\mu\text{m}$;所制品的介孔磷酸铁锂的孔径为 $5\sim 50\text{nm}$ 。经BET测试,比表面积为 $20\sim 60\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0018] 因此,本发明具有工艺过程简单、操作简便和能实现工业化生产的特点,所制备的石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料的比容量、倍率和循环性能优异。

附图说明

[0019] 图1是本发明制备的一种石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料的SEM图;

图2是图1所示石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料的XRD图;

图3是图1所示石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料的TEM图。

具体实施方式

[0020] 以下结合附图和具体实施方式对本发明做进一步描述,并非对本发明权利要求范围的限制。

[0021] 实施例1

一种石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料及其制备方法。本实施例所述制备方法的具体步骤是:

(1) 将浓度为 $1.5\sim 3\text{kg}/\text{m}^3$ 的石墨烯氧化物溶液置于水热釜中,在 $120\sim 160^\circ\text{C}$ 条件下水热反应 $8\sim 10\text{h}$,自然冷却,冷冻干燥,制得石墨烯气凝胶,备用。

[0022] (2) 按磷酸根源:铁源:锂源的摩尔比为 $1:1:(1\sim 1.03)$ 配料,将所述磷酸根源、所述铁源和所述锂源溶于去离子水中,搅拌,超声分散,得到溶胶I。

[0023] 所述磷酸根源的浓度为0.1~1.1mol/L。

[0024] (3)在所述石墨烯气凝胶表面滴加所述溶胶I至吸附饱和,室温条件下干燥5~6h,再于50~55℃条件下干燥10~15h,得到前驱体II。

[0025] (4)将所述前驱体II置于管式气氛炉中,在600~655℃条件下煅烧9~12h,冷却,得到石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料。

[0026] 所述石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料的磷酸铁锂纳米片与三维大孔气凝胶中的石墨烯面一面结合,负载的磷酸铁锂纳米片为介孔片层结构,形成气凝胶大孔与纳米片介孔嵌套的石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料。

[0027] 所述磷酸根源为 H_3PO_4 。

[0028] 所述铁源为柠檬酸铁。

[0029] 所述锂源为 LiH_2PO_4 。

[0030] 图1是本实施例制备的一种石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料的SEM图;图2是图1所示石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料的XRD图;图3是图1所示石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料的TEM图。由图1可以看出,其制品中的磷酸铁锂依附薄层石墨烯生长并交错连接,形成三维互联的微米级孔道,孔隙分布比较均匀,孔径为1~4 μm ;由图2可以看出,其制品为纯相的 LiFePO_4 材料(PDF#83~2092);另由图3可以看出,其制品的磷酸铁锂依附石墨烯生长为介孔片状,其中介孔孔径为5~20 nm;其制品经BET测试,比表面积为40~60 m^2/g 。

[0031] 实施例2

一种石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料及其制备方法。本实施例所述制备方法的具体步骤是:

(1)将浓度为2.5~4 kg/m^3 的石墨烯氧化物溶液置于水热釜中,在150~190℃条件下水热反应6~8.5h,自然冷却,冷冻干燥,制得石墨烯气凝胶,备用。

[0032] (2)按磷酸根源:铁源:锂源的摩尔比为1:1:(1.01~1.04)配料,将所述磷酸根源、所述铁源和所述锂源溶于去离子水中,搅拌,超声分散,得到溶胶I。

[0033] 所述磷酸根源的浓度为1~1.6mol/L。

[0034] (3)在所述石墨烯气凝胶表面滴加所述溶胶I至吸附饱和,室温条件下干燥5~6h,再于50~55℃条件下干燥10~15h,得到前驱体II。

[0035] (4)将所述前驱体II置于管式气氛炉中,在650~700℃条件下煅烧7~10h,冷却,得到石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料。

[0036] 所述石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料的磷酸铁锂纳米片与三维大孔气凝胶中的石墨烯面一面结合,负载的磷酸铁锂纳米片为介孔片层结构,形成气凝胶大孔与纳米片介孔嵌套的石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料。

[0037] 所述磷酸根源为 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 。

[0038] 所述铁源为 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 。

[0039] 所述锂源为 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

[0040] 本实施例制备的石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料:孔隙分布比较均匀,孔径为3~6 μm ;所制品的介孔磷酸铁锂的孔径为10~30nm。经BET测试,比表面积为30~50 m^2/g 。

[0041] 实施例3

一种石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料及其制备方法。本实施例所述制备方法的具体步骤是：

(1) 将浓度为 $3.5\sim 5\text{kg}/\text{m}^3$ 的石墨烯氧化物溶液置于水热釜中，在 $180\sim 220^\circ\text{C}$ 条件下水热反应 $4\sim 6.5\text{h}$ ，自然冷却，冷冻干燥，制得石墨烯气凝胶，备用。

[0042] (2) 按磷酸根源：铁源：锂源的摩尔比为 $1:1:(1.02\sim 1.05)$ 配料，将所述磷酸根源、所述铁源和所述锂源溶于去离子水中，搅拌，超声分散，得到溶胶I。

[0043] 所述磷酸根源的浓度为 $1.5\sim 2\text{mol}/\text{L}$ 。

[0044] (3) 在所述石墨烯气凝胶表面滴加所述溶胶I至吸附饱和，室温条件下干燥 $5\sim 6\text{h}$ ，再于 $50\sim 55^\circ\text{C}$ 条件下干燥 $10\sim 15\text{h}$ ，得到前驱体II。

[0045] (4) 将所述前驱体II置于管式气氛炉中，在 $695\sim 750^\circ\text{C}$ 条件下煅烧 $5\sim 8\text{h}$ ，冷却，得到石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料。

[0046] 所述石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料的磷酸铁锂纳米片与三维大孔气凝胶中的石墨烯面一面结合，负载的磷酸铁锂纳米片为介孔片层结构，形成气凝胶大孔与纳米片介孔嵌套的石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料。

[0047] 所述磷酸根源为 LiH_2PO_4 。

[0048] 所述铁源为柠檬酸铁。

[0049] 所述锂源为 Li_2CO_3 或为 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 。

[0050] 本实施例制备的石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料：孔隙分布比较均匀，孔径为 $5\sim 8\mu\text{m}$ ；所制品的介孔磷酸铁锂的孔径为 $20\sim 50\text{nm}$ 。经BET测试，比表面积为 $20\sim 40\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0051]

本具体实施方式相对于现有技术的有益效果如下：

(1) 本具体实施方式将所制得溶胶I滴加到石墨烯气凝胶表面，干燥，再进行煅烧即可制得石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料，制备工艺过程简单、操作方便和能实现工业化生产。

[0052] (2) 本具体实施方式制备的石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料中的磷酸铁锂依附石墨烯生长成片状，磷酸铁锂片包裹石墨烯形成夹心结构，石墨烯分散非常均匀，且结合紧密，不易在循环过程中与磷酸铁锂脱离，能显著地促进磷酸铁锂的导电性，提升磷酸铁锂的比容量、倍率和循环性能。

[0053] (3) 本具体实施方式制备的石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料的磷酸铁锂纳米片与三维大孔气凝胶中的石墨烯面一面结合，负载的磷酸铁锂纳米片为介孔片层结构，形成气凝胶大孔与纳米片介孔嵌套的石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料。材料中的三维大孔与介孔嵌套的多孔结构可以加速电解液的渗入，增加锂离子扩散通道，并在大功率充放电时为锂离子提供缓冲，从而大幅提升磷酸铁锂的比容量、倍率和循环性能。

[0054] 本具体实施方式制备的石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料：孔隙分布比较均匀，孔径为 $1\sim 8\mu\text{m}$ ；所制品的介孔磷酸铁锂的孔径为 $5\sim 50\text{nm}$ 。经BET测试，比表面积为 $20\sim 60\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0055] 因此,本具体实施方式具有工艺过程简单、操作简便和能实现工业化生产的特点,所制备的石墨烯气凝胶负载介孔磷酸铁锂纳米片复合材料的比容量、倍率和循环性能优异。

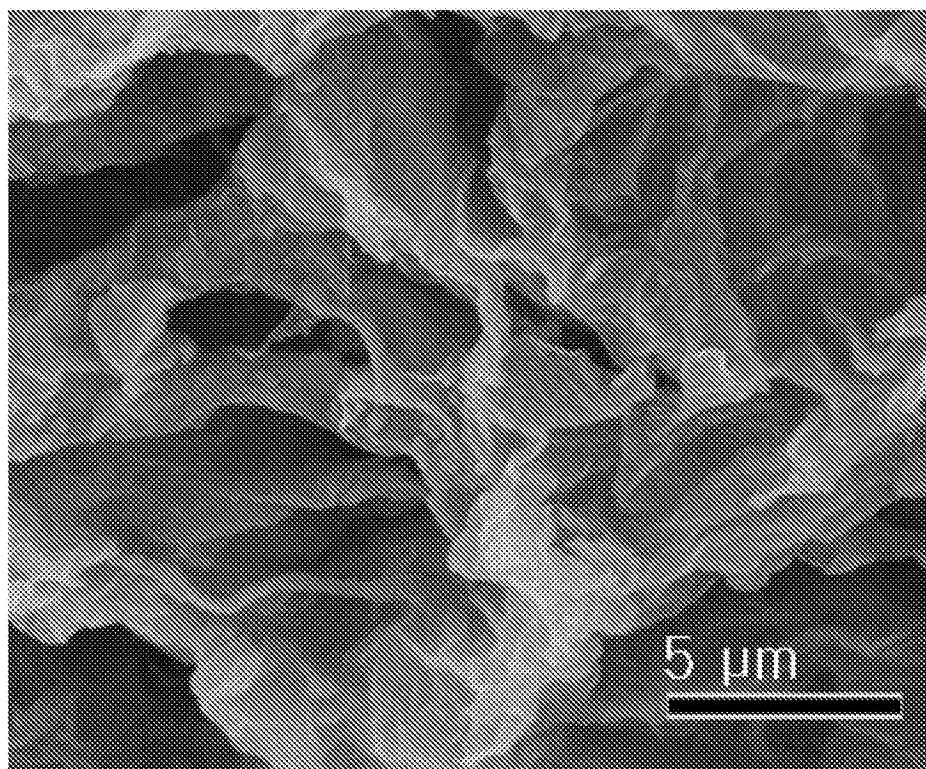


图1

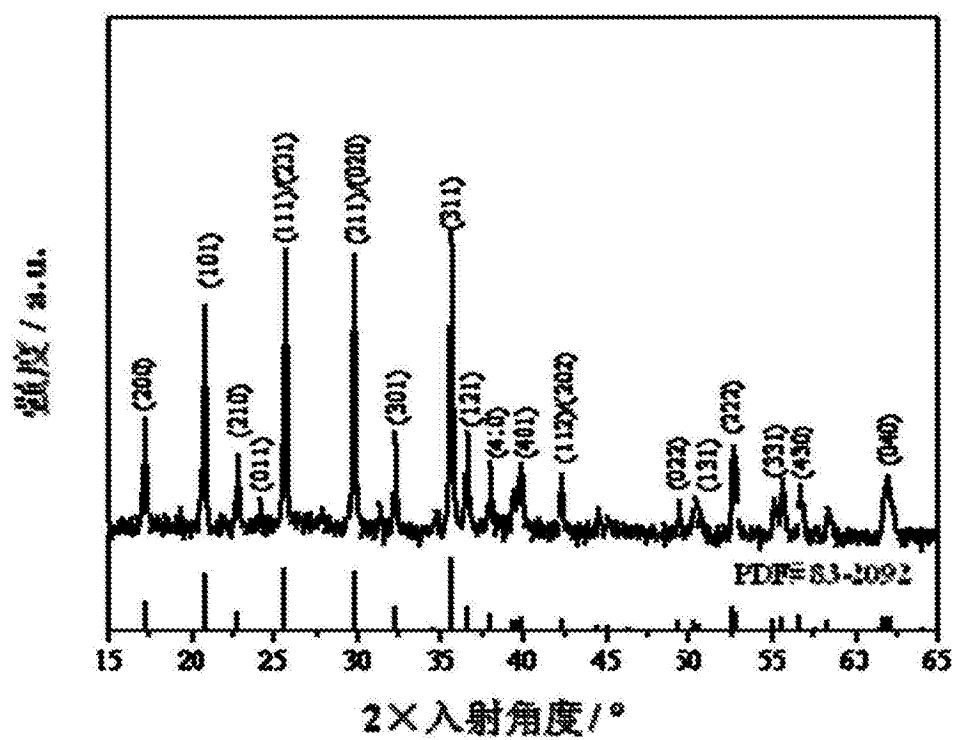


图2

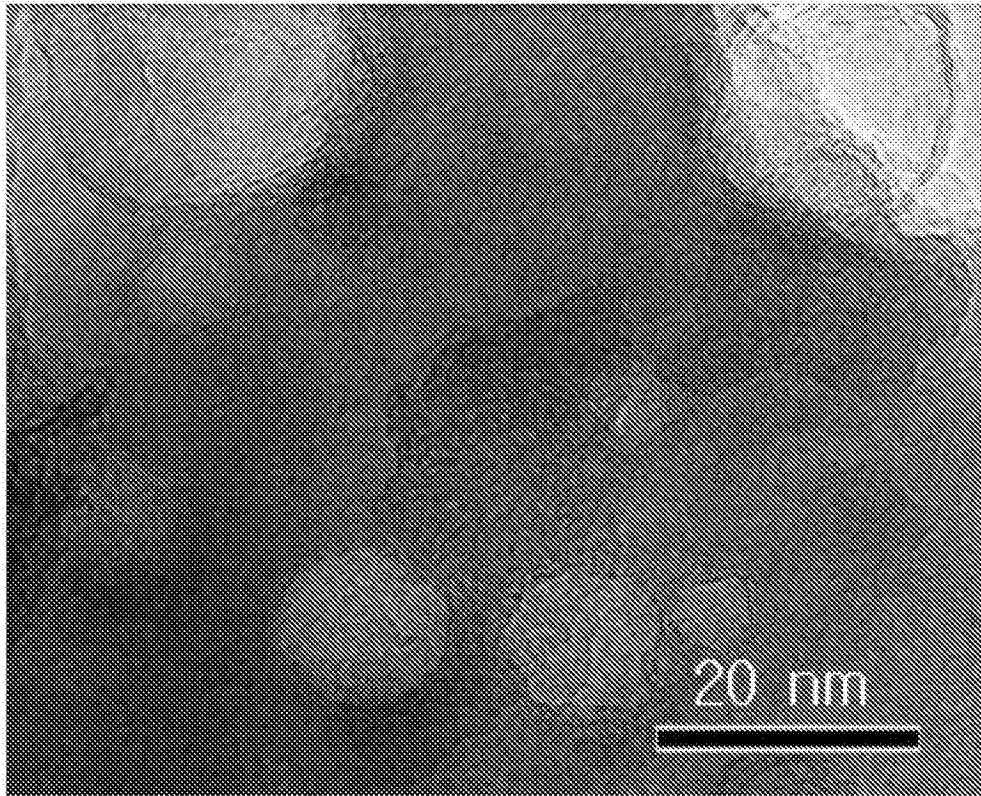


图3