



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107611399 A

(43)申请公布日 2018.01.19

(21)申请号 201710813602.2

H01M 4/52(2010.01)

(22)申请日 2017.09.11

H01M 4/525(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

(71)申请人 福建师范大学

H01M 10/0525(2010.01)

地址 350300 福建省福州市福清市龙江街

H01M 10/052(2010.01)

道校园新村1号福师大研发中心

H01M 10/05(2010.01)

申请人 福建猛狮新能源科技有限公司

H01G 11/30(2013.01)

(72)发明人 李青海 童庆松 张晓红 余欣瑞

H01G 11/36(2013.01)

朱德钦 郑思宁

H01G 11/46(2013.01)

(74)专利代理机构 福州君诚知识产权代理有限公司 35211

代理人 戴雨君

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/50(2010.01)

H01M 4/505(2010.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54)发明名称

高分散石墨烯改善掺杂离子的镍钴锰三元材料性能的方法

(57)摘要

本发明涉及高分散石墨烯改善掺杂离子的镍钴锰三元材料性能的方法,其特征在于:将石墨烯粉末与活性剂混合,经过混合、洗涤、抽滤得到插层石墨烯;加湿磨介质、掺杂离子的三元混合;干燥、冷却、烧结等步骤制得高分散石墨烯改善的掺杂离子的三元材料。所述的掺杂离子是钠、钾、镁、钙、锶、铝、镓、钛或是锌的离子。本发明的原料成本较低,原料来源广泛,制备工艺简单,操作简便,耗时少。与共沉淀方法相比,制备过程排放的污水明显减少,制备的样品中不存在LiMn₆超晶格结构,制备的电极材料的一致性,组成均匀,具有优秀的放电性能,特别是在大电流条件下放电的循环性能佳,为产业化打下良好的基础。

1. 高分散石墨烯改善掺杂离子的镍钴锰三元材料性能的方法,其特征在于:将石墨烯粉末与活性剂按照质量比1:(5~100)混合,在50~95℃温度区间搅拌混合10~100min,用去离子水洗涤除去过量的活性剂,直到洗涤液显现中性,抽滤得到的滤渣为插层石墨烯;立即在插层石墨烯中加入其体积的5~1000倍体积的湿磨介质,超声波振荡5~100min,使插层石墨烯在湿磨介质中均匀分散,得到插层石墨烯溶液;将插层石墨烯溶液与掺杂离子的三元材料按照体积比(5~1000):1混合,得到前驱物1;将前驱物1在低于1个大气压力的真空及搅拌的条件下,于120~260℃区间的任一温度加热制得干燥的前驱物2,或者采用喷雾干燥的方法,于120~260℃区间的任一温度加热,制备干燥的前驱物2;将前驱物2置于空气气氛中,在850~980℃区间的任一烧结温度下烧结0.01~50 min,制得前驱物3;将前驱物3置于空气或纯氧气气氛中,按照10~50℃/min 的速度从烧结温度降温至200℃~380℃区间的任一温度,并在该温度下烧结1~600 min,制得高分散石墨烯改善的掺杂三元材料。

2. 根据权利要求1所述的高分散石墨烯改善掺杂离子的镍钴锰三元材料性能的方法,其特征在于所述的活性剂是浓硝酸、过氧化氢和磷酸的混合溶液,其组成的质量比为65 wt%浓硝酸:30 wt%过氧化氢:85 wt%磷酸的质量比=1:(0.1~0.5):(1~5)。

3. 根据权利要求1所述的高分散石墨烯改善掺杂离子的镍钴锰三元材料性能的方法,其特征在于所述的湿磨介质为去离子水、蒸馏水、乙醇、丙酮、甲醇或甲醛。

4. 根据权利要求1所述的高分散石墨烯改善掺杂离子的镍钴锰三元材料性能的方法,其特征在于所述的石墨烯,石墨烯的层数在10~200层范围内。

5. 根据权利要求1所述的高分散石墨烯改善掺杂离子的镍钴锰三元材料性能的方法,其特征在于所述的三元材料,其中所含镍、钴、锰、锂、掺杂离子的摩尔比 $x:y:z:k:m$ 满足以下关系: $x:y:z:m = (0.45\sim0.51):(0.17\sim0.20):(0.27\sim0.30):(0.01\sim0.07)$, $0.95 \leq k \leq 1.10$,且 $x + y + z + m = k$ 。

6. 根据权利要求1所述的高分散石墨烯改善掺杂离子的镍钴锰三元材料性能的方法,其特征在于所述的三元材料,其中所含镍、钴、锰、锂、掺杂离子的摩尔比 $x:y:z:k:m$ 满足以下关系: $x:y:z:m = (0.55\sim0.61):(0.17\sim0.20):(0.17\sim0.20):(0.01\sim0.07)$, $0.95 \leq k \leq 1.10$,且 $x + y + z + m = k$ 。

7. 根据权利要求1所述的高分散石墨烯改善掺杂离子的镍钴锰三元材料性能的方法,其特征在于所述的三元材料,其中所含镍、钴、锰、锂、掺杂离子的摩尔比 $x:y:z:k:m$ 满足以下关系: $x:y:z:m = (0.75\sim0.81):(0.07\sim0.10):(0.07\sim0.10):(0.01\sim0.07)$, $0.95 \leq k \leq 1.10$,且 $x + y + z + m = k$ 。

8. 根据权利要求1所述的高分散石墨烯改善掺杂离子的镍钴锰三元材料性能的方法,其特征在于所述的掺杂离子是钠、钾、镁、钙、锶、铝、镓、钛或锌离子。

9. 根据权利要求1所述的高分散石墨烯改善掺杂离子的镍钴锰三元材料性能的方法,其特征在于所述的掺杂离子的镍钴锰三元材料是掺杂钠、钾、镁、钙、锶、铝、镓、钛或是锌离子的三元材料。

高分散石墨烯改善掺杂离子的镍钴锰三元材料性能的方法

技术领域

[0001] 本发明属于电池电极材料制备的技术领域,涉及一种可用于锂电池、锂离子电池、聚合物电池和超级电容器的高分散石墨烯改善掺杂离子的镍钴锰三元材料性能的方法。

技术背景

[0002] 随着化石能源的枯竭,能源问题日益成为关注的热点。寻找储能新材料成为研究的热点之一。新储能体系的锂离子电池应该具有电压高、容量大、无记忆效应和寿命长等优点,可广泛应用于移动电话、数码相机、笔记本电脑等数码产品和电动车、混合电动车等动力工具。

[0003] 锂离子电池包括正极材料、负极材料、隔膜、电解液和集流体等。其中,正极材料很大程度上决定了电池的性能。已经成功商业化的正极材料有钴酸锂、锰酸锂和磷酸铁锂等。不过,上述材料还存在不少缺点,寻找性价比更高的正极材料成为研究热点。1997年,Ohzuku等[Ohzuku T. et al., Chem. Lett., 1997, 68: 642.]率先研究了 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 型三元材料的性能。研究表明,这种材料融合了 LiCoO_2 、 LiNiO_2 和 LiMn_2O_4 的特点,具有可逆容量高、成本低、毒性低等优点。镍钴锰三元材料可表示为: $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (其中, $x + y + z = 1$)。根据化学式中镍、钴、锰元素摩尔比的不同,可将三元材料分为不同类型。如,镍、钴、锰的摩尔比($x:y:z$)为3:3:3的三元材料,简称333型;镍、钴、锰的摩尔比为5:2:3的三元材料称为523型;镍、钴、锰的摩尔比为8:1:1的三元材料称为811型,还有类似的其它类型等。333型、523型、622型和811型三元材料均具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状结构。在三元材料中,镍、钴、锰元素的化合价分别是+2价、+3价和+4价。Ni为主要活性元素。从理论上来看,镍的相对含量越高,三元材料的放电容量越高。

[0004] 由于 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 固溶体($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$)材料与三元材料的结构及化学组成十分接近,许多文献对这两种材料的结构的表述不正确。对于 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 固溶体($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$)来说,充电电压 $<4.4\text{V}$ 时,固溶体中 Li_2MnO_3 不具有电化学活性[Yang F., Zhang Q. et al., Electrochim. Acta, 2015, 165: 182-190.]。在该电压下,充电时参与电化学反应的主要是固溶体中的 LiMO_2 。 Li^+ 从 LiMO_2 中脱出,同时M被氧化为 MO_2 。在这种情况下放电,随着 Li^+ 嵌入, MO_2 无法完全转化为 LiMO_2 ,造成部分不可逆反应。当充电电压 $>4.4\text{V}$ 时,固溶体的 Li_2MnO_3 可脱出的2个 Li^+ 与 O^{2-} 结合(实际脱出 Li_2O),产生电化学活性的 MnO_2 相;在放电过程中,原来脱出的部分 Li^+ 可嵌回到 MnO_2 中[Chen C. J., et al., J. Am. Chem. Soc., 2016, 138: 8824-8833.]。从上面的讨论可见,虽然三元材料和固溶体材料均具有层状 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构且化学组成十分相近。不过,三元材料和固溶体材料的充放电曲线和XRD衍射图有明显的不同。从充放电的放电电压与放电容量的关系曲线来看,当充电电压高于 4.4V 时,固溶体的充电比容量和放电比容量会明显增大,其放电曲线呈现斜线的特征,没有明显的放电电压平台;而三元材料在这种情况下充电比容量和放电比容量只会略有增加,不会明显增大,且其放电曲线呈现S型特征,有较明显的放电电压平台。

[0005] 共沉淀法是制备三元材料的主要方法。该方法将沉淀剂加入混合金属盐的溶液

中,使溶液中两种以上阳离子共同沉淀,生成沉淀混合物或固溶体前驱体。共沉淀法制备的样品具有颗粒粒径分布窄、振实密度高、电化学性能优异等优点。不过,共沉淀法制备需经过滤、洗涤等耗能、耗水的制备步骤。制备过程会产生大量工业废水。在共沉淀法制备过程中,加入的沉淀剂难以在溶液的各部分形成均匀的浓度,生成沉淀团聚的颗粒或沉淀的组成不均匀。此外,由于镍、钴、锰盐的沉淀浓度积相差较大,不同离子沉淀条件相差较大。在强碱性溶液中锰离子容易发生溶解现象,使得制备的前驱物的化学计量比难以控制,影响不同批次样品的电化学性能。

[0006] 目前主要通过掺杂、表面包覆和后处理改善预先制备的三元材料的性能。然而,目前实际改善效果并不理想。目前三元材料还存在如下问题,如电子导电率低、大倍率电流放电的稳定性差、高电压下循环稳定性差、高低温性能差等。

[0007] 石墨烯由单层碳原子组成,具有优良的机械、电学、热学和光学特性,是人们的研究热点。在锂离子电池领域,石墨烯可能有较大的应用前景。如,已知常温下石墨烯的电子迁移率为 $0.2 \times 10^6 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$,电阻率约为 $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$,是迄今为止世界上电阻率最小的材料[Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. ,Science,2004,306 (5296):666-669.].不过,石墨烯制备过程容易发生堆叠现象,使得在电解质中的分散性及表面可浸润性受到较大的影响,导致比表面积和离子电导率下降[Jae-Hyun Lee, Eun Kyung Lee, Won-Jae Joo,Yamujin Jang, Dongmok et al.Wafer-Scale Growth of single-crystal monolayer graphene on reusable hydrogen-terminated germanium[N]. Science Exprss,2014-04-03. Chul Chung,Young-KwanKim, DollyShin, Dal-Hee Min et al. , Biomedical applications of graphene and graphene oxide [J].Acs Acc.Chem. Res, 2013, 46 (10):2211-2224.].前人研究表明,石墨烯颗粒只有分散状态下,特别是小于10层的石墨烯才能发挥导电、导热、机械等优秀的性能。石墨烯材料表面呈惰性状态,化学稳定性高,与其他介质的相互作用较弱,石墨烯片间存在较强的范德华力,容易发生团聚。在极性溶剂中石墨烯的分散性较差,限制了实际应用的效果。要发挥石墨烯的优势,减缓石墨烯的团聚现象,保持石墨烯的分散稳定性是保持效能的关键。如何在应用时保持石墨烯分散的有效性是亟待解决的难题。目前,通常采用直接加入分散剂的方法改善石墨烯的分散性,采用的分散剂,如十二烷基苯磺酸钠,聚乙烯吡咯烷酮等。不过,实际使用中分散剂的分散效果并不理想,所分散的石墨烯的稳定性较差。

发明内容

[0008] 为了改善制备的工艺条件,减小制备方法的不足,本发明采用高分散石墨烯改善掺杂离子的镍钴锰三元材料的电化学性能。其特征在于:

将石墨烯粉末与活性剂按照质量比1:(5~100)混合,在50~95℃温度区间搅拌混合10~100min,用去离子水洗涤除去过量的活性剂,直到洗涤液显现中性,抽滤得到的滤渣为插层石墨烯。立即在插层石墨烯中加入其体积的5~1000倍体积的湿磨介质,超声波振荡5~100min,使插层石墨烯在湿磨介质中均匀分散,得到插层石墨烯溶液。将插层石墨烯溶液与掺杂离子的镍钴锰三元材料按照体积比(5~1000):1混合,得到前驱物1。将前驱物1在低于1个大气压力的真空及搅拌的条件下,于120~260℃区间的任一温度加热制得干燥的前驱物2或者采用喷雾干燥的方法于120~260℃区间的任一温度制备干燥的前驱物2。将前驱物

2置于空气气氛中,在850~980℃区间的任一烧结温度下烧结0.01~50 min,制得前驱物3。将前驱物3置于空气或氧气气氛中,按照10~50℃/min的速度从烧结温度降温至200℃~380℃区间的任一温度,并在该温度下烧结1~600 min,制得高分散石墨烯改善的掺杂离子的镍钴锰三元材料。

[0009] 所述的活性剂是浓硝酸、过氧化氢和磷酸的混合溶液,其组成的质量比为65 wt%浓硝酸:30 wt%过氧化氢:85 wt%磷酸=1:(0.1~0.5):(1~5)。

[0010] 所述的湿磨介质为去离子水、蒸馏水、乙醇、丙酮、甲醇或甲醛。

[0011] 所述的石墨烯粉末中石墨烯的层数在10~200层范围内。

[0012] 所述的三元材料中镍、钴、锰、锂、掺杂离子的摩尔比x:y:z:k:m满足以下关系:

$x:y:z:m = (0.45 \sim 0.51) : (0.17 \sim 0.20) : (0.27 \sim 0.30) : (0.01 \sim 0.07)$, $0.95 \leq k \leq 1.10$, 且 $x + y + z + m = k$;

或 $x:y:z:m = (0.55 \sim 0.61) : (0.17 \sim 0.20) : (0.17 \sim 0.20) : (0.01 \sim 0.07)$, $0.95 \leq k \leq 1.10$, 且 $x + y + z + m = k$;

或 $x:y:z:m = (0.75 \sim 0.81) : (0.07 \sim 0.10) : (0.07 \sim 0.10) : (0.01 \sim 0.07)$, $0.95 \leq k \leq 1.10$, 且 $x + y + z + m = k$ 。

[0013] 所述的掺杂离子是钠、钾、镁、钙、锶、铝、镓、钛或是锌的离子。

[0014] 所述的掺杂离子的镍钴锰三元材料是掺杂钠、钾、镁、钙、锶、铝、镓、钛或锌离子的三元材料。

[0015] 所述的掺杂离子的镍钴锰三元材料同时满足以下特征:在XRD衍射图上的衍射峰均与JCPDS卡片09-0063的层状 α - NaFeO_2 结构的特征衍射峰相吻合;材料制备的扣式半电池在0.2C倍率电流和第1充放电循环下,相对锂电恒电流充电至4.6V比4.4V增加充电比容量的比率小于25%;样品XRD衍射图的 2θ 角 $20 \sim 25^\circ$ 区间没有对应JCPDS卡片27-1252的 Li_2MnO_3 的衍射峰。

[0016] 本发明的原料成本较低,原料来源广泛,制备工艺简单,操作简便,耗时少。与共沉淀方法相比,制备过程排放的污水明显减少,制备的样品中不存在 LiMn_6 超晶格结构,制备的电极材料的一致性良好,组成均匀,具有优秀的放电性能,特别是在大电流条件下放电的循环性能佳,为产业化打下良好的基础。

具体实施方式

[0017] 下面结合实施例对本发明进行进一步的说明。实施例仅是对本发明的进一步补充和说明,而不是对发明的限制。

[0018] 实施例1

将层数30层的石墨烯粉末与活性剂按照质量比1:20混合,在65℃搅拌混合20min,用去离子水洗涤除去过量的活性剂,直到洗涤液显现中性,抽滤得到的滤渣为插层石墨烯。立即在插层石墨烯中加入其体积的50倍体积的甲醛介质,超声波振荡20min,使插层石墨烯在甲醛介质中均匀分散,得到插层石墨烯溶液。将插层石墨烯溶液与 $\text{LiNi}_{0.50}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.28}\text{Ti}_{0.02}\text{O}_2$ 三元材料按照体积比50:1混合,得到前驱物1。将前驱物1在0.05个大气压力的真空及搅拌的条件下,于200℃加热制得干燥的前驱物2。将前驱物2置于空气气氛中,在900℃下烧结2min,制得前驱物3。将前驱物3置于空气气氛中,按照20℃/min的速度从900℃的烧结温度

降温至260℃,并在260℃下烧结6 min,制得高分散石墨烯改善的掺杂三元材料。

[0019] 所述的活性剂是浓硝酸、过氧化氢和磷酸的混合溶液,其组成的质量比为65 wt%浓硝酸:30 wt%过氧化氢:85 wt%磷酸=1:0.15:2。

[0020] 所述的三元材料同时满足以下特征:在XRD衍射图上的衍射峰均与JCPDS卡片09-0063的层状 α -NaFeO₂结构的特征衍射峰相吻合;材料制备的扣式半电池在0.2C倍率电流和第1充放电循环下,相对锂电极恒电流充电至4.6V比4.4V增加充电比容量的比率小于25%;样品XRD衍射图的2 θ 角20~25°区间没有对应JCPDS卡片27-1252的Li₂MnO₃的衍射峰。

[0021] 本发明的原料成本较低,原料来源广泛,制备工艺简单,操作简便,耗时少。与共沉淀方法相比,制备过程排放的污水明显减少,制备的样品中不存在LiMn₆超晶格结构,制备的电极材料的一致性良好,组成均匀,具有优秀的放电性能,特别是在大电流条件下放电的循环性能佳,为产业化打下良好的基础。

[0022] 实施例2

将层数200层的石墨烯粉末与活性剂按照质量比1:5混合,在95℃搅拌混合10min,用去离子水洗涤除去过量的活性剂,直到洗涤液显现中性,抽滤得到的滤渣为插层石墨烯。立即在插层石墨烯中加入其体积的5倍体积的乙醇介质,超声波振荡5min,使插层石墨烯在乙醇介质中均匀分散,得到插层石墨烯溶液。将插层石墨烯溶液与LiNi_{0.51}Co_{0.17}Mn_{0.27}Zn_{0.05}O₂三元材料按照体积比5:1混合,得到前驱物1。将前驱物1在0.1个大气压力的真空及搅拌的条件下,于120℃加热制得干燥的前驱物2。将前驱物2置于空气气氛中,在850℃烧结0.01min,制得前驱物3。将前驱物3置于空气气氛中,按照10℃/min的速度从850℃降温至200℃,并在200℃下烧结1min,制得高分散石墨烯改善的掺杂三元材料。

[0023] 所述的活性剂是浓硝酸、过氧化氢和磷酸的混合溶液,其组成的质量比为65 wt%浓硝酸:30 wt%过氧化氢:85 wt%磷酸=1:0.1:1。

[0024] 所述的三元材料同时满足以下特征:在XRD衍射图上的衍射峰均与JCPDS卡片09-0063的层状 α -NaFeO₂结构的特征衍射峰相吻合;材料制备的扣式半电池在0.2C倍率电流和第1充放电循环下,相对锂电极恒电流充电至4.6V比4.4V增加充电比容量的比率小于25%;样品XRD衍射图的2 θ 角20~25°区间没有对应JCPDS卡片27-1252的Li₂MnO₃的衍射峰。

[0025] 本发明的原料成本较低,原料来源广泛,制备工艺简单,操作简便,耗时少。与共沉淀方法相比,制备过程排放的污水明显减少,制备的样品中不存在LiMn₆超晶格结构,制备的电极材料的一致性良好,组成均匀,具有优秀的放电性能,特别是在大电流条件下放电的循环性能佳,为产业化打下良好的基础。

[0026] 实施例3

将层数100层的石墨烯粉末与活性剂按照质量比1:100混合,在50℃下搅拌混合100min,用去离子水洗涤除去过量的活性剂,直到洗涤液显现中性,抽滤得到的滤渣为插层石墨烯。立即在插层石墨烯中加入其体积的1000倍体积的乙醇介质,超声波振荡100min,使插层石墨烯在乙醇介质中均匀分散,得到插层石墨烯溶液。将插层石墨烯溶液与Li_{1.08}Ni_{0.61}Co_{0.20}Mn_{0.20}Na_{0.07}O₂三元材料按照体积比1000:1混合,得到前驱物1。将前驱物1在0.01个大气压力的真空及搅拌的条件下,于260℃加热制得干燥的前驱物2。将前驱物2置于空气气氛中,在980℃烧结0.01min,制得前驱物3。将前驱物3置于氧气气氛中,按照50℃/min的速度从980℃降温至380℃,并在380℃下烧结600 min,制得高分散石墨烯改善的掺杂

三元材料。

[0027] 所述的活性剂是浓硝酸、过氧化氢和磷酸的混合溶液,其组成的质量比为65 wt%浓硝酸:30 wt%过氧化氢:85 wt%磷酸=1:0.5:5。

[0028] 所述的三元材料同时满足以下特征:在XRD衍射图上的衍射峰均与JCPDS卡片09-0063的层状 α - NaFeO_2 结构的特征衍射峰相吻合;材料制备的扣式半电池在0.2C倍率电流和第1充放电循环下,相对锂电极恒电流充电至4.6V比4.4V增加充电比容量的比率小于25%;样品XRD衍射图的 2θ 角 $20\sim 25^\circ$ 区间没有对应JCPDS卡片27-1252的 Li_2MnO_3 的衍射峰。

[0029] 本发明的原料成本较低,原料来源广泛,制备工艺简单,操作简便,耗时少。与共沉淀方法相比,制备过程排放的污水明显减少,制备的样品中不存在 LiMn_6 超晶格结构,制备的电极材料的一致性良好,组成均匀,具有优秀的放电性能,特别是在大电流条件下放电的循环性能佳,为产业化打下良好的基础。

[0030] 实施例4

将层数150层的石墨烯粉末与活性剂按照质量比1:5混合,在 50°C 搅拌混合20min,用去离子水洗涤除去过量的活性剂,直到洗涤液显现中性,抽滤得到的滤渣为插层石墨烯。立即在插层石墨烯中加入其体积的5倍体积的甲醇介质,超声波振荡100min,使插层石墨烯在甲醇介质中均匀分散,得到插层石墨烯溶液。将插层石墨烯溶液与 $\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ 三元材料按照体积比100:1混合,得到前驱物1。将前驱物1在0.08个大气压力的真空及搅拌的条件下,于 170°C 加热制得干燥的前驱物2。将前驱物2置于空气气氛中,在 850°C 烧结50 min,制得前驱物3。将前驱物3置于氧气气氛中,按照 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度从 850°C 降温至 350°C ,并在 350°C 烧结10 min,制得高分散石墨烯改善的掺杂三元材料。

[0031] 所述的活性剂是浓硝酸、过氧化氢和磷酸的混合溶液,其组成的质量比为65 wt%浓硝酸:30 wt%过氧化氢:85 wt%磷酸=1:0.2:1。

[0032] 所述的三元材料同时满足以下特征:在XRD衍射图上的衍射峰均与JCPDS卡片09-0063的层状 α - NaFeO_2 结构的特征衍射峰相吻合;材料制备的扣式半电池在0.2C倍率电流和第1充放电循环下,相对锂电极恒电流充电至4.6V比4.4V增加充电比容量的比率小于25%;样品XRD衍射图的 2θ 角 $20\sim 25^\circ$ 区间没有对应JCPDS卡片27-1252的 Li_2MnO_3 的衍射峰。

[0033] 本发明的原料成本较低,原料来源广泛,制备工艺简单,操作简便,耗时少。与共沉淀方法相比,制备过程排放的污水明显减少,制备的样品中不存在 LiMn_6 超晶格结构,制备的电极材料的一致性良好,组成均匀,具有优秀的放电性能,特别是在大电流条件下放电的循环性能佳,为产业化打下良好的基础。

[0034] 实施例5

将层数180层的石墨烯粉末与活性剂按照质量比1:20混合,在 75°C 搅拌混合20min,用去离子水洗涤除去过量的活性剂,直到洗涤液显现中性,抽滤得到的滤渣为插层石墨烯。立即在插层石墨烯中加入其体积的50倍体积的丙酮介质,超声波振荡5min,使插层石墨烯在丙酮介质中均匀分散,得到插层石墨烯溶液。将插层石墨烯溶液与 $\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.45}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.27}\text{K}_{0.06}\text{O}_2$ 三元材料按照体积比1000:1混合,得到前驱物1。将前驱物1用喷雾干燥的方法于 120°C 加热,制备干燥的前驱物2。将前驱物2置于空气气氛中,在 880°C 烧结10min,制得前驱物3。将前驱物3置于空气气氛中,按照 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度从 880°C 降温至

300℃,并在300℃下烧结600 min,制得高分散石墨烯改善的掺杂三元材料。

[0035] 所述的活性剂是浓硝酸、过氧化氢和磷酸的混合溶液,其组成的质量比为65 wt%浓硝酸:30 wt%过氧化氢:85 wt%磷酸=1:0.5:1。

[0036] 所述的三元材料同时满足以下特征:在XRD衍射图上的衍射峰均与JCPDS卡片09-0063的层状 α -NaFeO₂结构的特征衍射峰相吻合;材料制备的扣式半电池在0.2C倍率电流和第1充放电循环下,相对锂电极恒电流充电至4.6V比4.4V增加充电比容量的比率小于25%;样品XRD衍射图的2 θ 角20~25°区间没有对应JCPDS卡片27-1252的Li₂MnO₃的衍射峰。

[0037] 本发明的原料成本较低,原料来源广泛,制备工艺简单,操作简便,耗时少。与共沉淀方法相比,制备过程排放的污水明显减少,制备的样品中不存在LiMn₆超晶格结构,制备的电极材料的一致性良好,组成均匀,具有优秀的放电性能,特别是在大电流条件下放电的循环性能佳,为产业化打下良好的基础。

[0038] 实施例6

将层数100层的石墨烯粉末与活性剂按照质量比1:5混合,在75℃搅拌混合100min,用去离子水洗涤除去过量的活性剂,直到洗涤液显现中性,抽滤得到的滤渣为插层石墨烯。立即在插层石墨烯中加入其体积的1000倍体积的乙醇介质,超声波振荡8min,使插层石墨烯在乙醇介质中均匀分散,得到插层石墨烯溶液。将插层石墨烯溶液与Li_{0.96}Ni_{0.55}Co_{0.17}Mn_{0.17}Mg_{0.07}O₂三元材料按照体积比50:1混合,得到前驱物1。将前驱物1用喷雾干燥的方法,于260℃制备干燥的前驱物2。将前驱物2置于空气气氛中,在980℃烧结50 min,制得前驱物3。将前驱物3置于氧气气氛中,按照20℃/min的速度从980℃降温至200℃,并在200℃下烧结1min,制得高分散石墨烯改善的掺杂三元材料。

[0039] 所述的活性剂是浓硝酸、过氧化氢和磷酸的混合溶液,其组成的质量比为65 wt%浓硝酸:30 wt%过氧化氢:85 wt%磷酸=1:0.15:1.5。

[0040] 所述的三元材料同时满足以下特征:在XRD衍射图上的衍射峰均与JCPDS卡片09-0063的层状 α -NaFeO₂结构的特征衍射峰相吻合;材料制备的扣式半电池在0.2C倍率电流和第1充放电循环下,相对锂电极恒电流充电至4.6V比4.4V增加充电比容量的比率小于25%;样品XRD衍射图的2 θ 角20~25°区间没有对应JCPDS卡片27-1252的Li₂MnO₃的衍射峰。

[0041] 本发明的原料成本较低,原料来源广泛,制备工艺简单,操作简便,耗时少。与共沉淀方法相比,制备过程排放的污水明显减少,制备的样品中不存在LiMn₆超晶格结构,制备的电极材料的一致性良好,组成均匀,具有优秀的放电性能,特别是在大电流条件下放电的循环性能佳,为产业化打下良好的基础。

[0042] 实施例7

将层数10层的石墨烯粉末与活性剂按照质量比1:20混合,在95℃搅拌混合100min,用去离子水洗涤除去过量的活性剂,直到洗涤液显现中性,抽滤得到的滤渣为插层石墨烯。立即在插层石墨烯中加入其体积的50倍体积的去离子水介质,超声波振荡50min,使插层石墨烯在去离子水介质中均匀分散,得到插层石墨烯溶液。将插层石墨烯溶液与Li_{0.95}Ni_{0.75}Co_{0.09}Mn_{0.09}Mg_{0.02}O₂三元材料按照体积比10:1混合,得到前驱物1。将前驱物1用喷雾干燥的方法,于200℃制备干燥的前驱物2。将前驱物2置于空气气氛中,在880℃下烧结5min,制得前驱物3。将前驱物3置于空气气氛中,按照10℃/min的速度从880℃降温至300℃,并在300℃下烧结5 min,制得高分散石墨烯改善的掺杂三元材料。

[0043] 所述的活性剂是浓硝酸、过氧化氢和磷酸的混合溶液,其组成的质量比为65 wt%浓硝酸:30 wt%过氧化氢:85 wt%磷酸=1:0.15:5。

[0044] 所述的三元材料同时满足以下特征:在XRD衍射图上的衍射峰均与JCPDS卡片09-0063的层状 α -NaFeO₂结构的特征衍射峰相吻合;材料制备的扣式半电池在0.2C倍率电流和第1充放电循环下,相对锂电极恒电流充电至4.6V比4.4V增加充电比容量的比率小于25%;样品XRD衍射图的 2θ 角20~25°区间没有对应JCPDS卡片27-1252的Li₂MnO₃的衍射峰。

[0045] 本发明的原料成本较低,原料来源广泛,制备工艺简单,操作简便,耗时少。与共沉淀方法相比,制备过程排放的污水明显减少,制备的样品中不存在LiMn₆超晶格结构,制备的电极材料的一致性良好,组成均匀,具有优秀的放电性能,特别是在大电流条件下放电的循环性能佳,为产业化打下良好的基础。