

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2018 年 2 月 8 日 (08.02.2018)

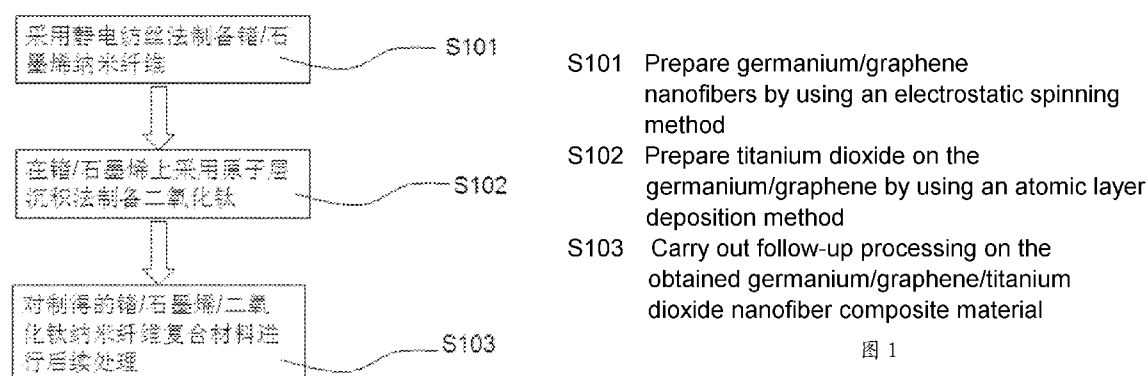


(10) 国际公布号
WO 2018/024184 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 4/48 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2017/095366
- (22) 国际申请日: 2017 年 8 月 1 日 (01.08.2017)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201610621900.7 2016 年 8 月 1 日 (01.08.2016) CN
- (71) 申请人: 福建新峰二维材料科技有限公司
(XIFENG 2D (FUJIAN) MATERIAL TECHNOLOGY
COMPANY LTD) [CN/CN]; 中国福建省泉州
市台商投资区东园镇东经 2 路办公楼
肖伟, Fujian 362000 (CN)。
- (72) 发明人: 杨与畅 (YANG, Yuchang); 中国福建省
泉州市鲤城区南环路 1303 号金太阳工业
园肖伟, Fujian 362000 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家
保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS,
JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,

(54) **Title:** METHOD FOR PREPARING GERMANIUM/GRAPHENE/TITANIUM DIOXIDE NANOFIBER COMPOSITE MATERIAL, AND BATTERY

(54) 发明名称: 锗/石墨烯/二氧化钛纳米纤维复合材料制备方法及电池



(57) **Abstract:** A method for preparing a germanium/graphene/titanium dioxide nanofiber composite material, and a metal ion battery. The method comprises the following steps: preparing germanium/graphene nanofibers by using an electrostatic spinning method; preparing titanium dioxide on the germanium/graphene by using an atomic layer deposition method; and carrying out follow-up processing on the obtained germanium/graphene/titanium dioxide nanofiber composite material. The inner core nanofibers of the germanium/graphene are covered by a titanium dioxide thin film, and according to the integrity of the structure is ensured; the graphene and titanium dioxide can provide dual protection for germanium nanofibers, thereby preventing the germanium from being damaged due to the volume expansion during charging and discharging processes. The prepared nanocomposite material has outstanding electrochemical performance, a high capacity, outstanding cycling stability and good rate performance.

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布：

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要：一种锆/石墨烯/二氧化钛纳米纤维复合材料制备方法及金属离子电池，其中，所述方法包括以下步骤：**步骤：**采用静电纺丝法制备锆/石墨烯纳米纤维；在锆/石墨烯上采用原子层沉积法制备二氧化钛；对制得的锆/石墨烯/二氧化钛纳米纤维复合材料进行后续处理。其中的二氧化钛薄膜覆盖住锆/石墨烯内核纳米纤维，确保了结构的完整性；石墨烯和二氧化钛可以双重保护锆纳米纤维，从而避免锆在充放电过程中因体积膨胀造成损坏。所制备的纳米复合材料具有优异电化学性能、高容量、优异循环稳定性和良好倍率性能。

锆/石墨烯/二氧化钛纳米纤维复合材料制备方法及电池

技术领域

本发明涉及一种锂离子电池、钠离子电池负极材料，尤其涉及锆/石墨烯/二氧化钛纳米纤维复合材料制备方法及金属离子电池。

背景技术

随着不可再生的石化燃料消耗量的增加，全世界面临着严峻的能源挑战。这个问题加速了人们对符合经济效益的储能系统的探索研究。可再充电的锂离子电池和钠离子电池已经被证明是可以用来解决该问题的能源储存装置。然而，对于未来的发展和在电动汽车中的应用，该可充电电池的容量、稳定性和倍率性能仍然需进一步提升。再者，值得一提的是，可以通过寻找合适的电极材料和电极保护方法来进一步提升电池的这些性能。

硅和锆因其极大的理论容量值引起人们的广泛关注，被认为是下一代的锂离子电池和钠离子电池最有希望的负极材料。与硅相比，锆具有更大的导电性（大于硅的 100 倍），同时其具有较好的离子扩散率（约比硅高 400 倍），锆的这些优势使其在高性能储能装置中具有更大的潜能。然而，其超大的体积膨胀会导致结构退化和不稳定固体电解质界面（SEI）的形成，这将严重限制了其在实际中的应用。迄今为止，为克服这个问题人们已经付出了巨大的努力，如制备各种纳米结构锆（毫微管、多孔结构、薄薄膜等）、锆合金材料、碳或石墨烯包覆锆混合物等。然而，这些方法通常都非常复杂，同时电池循环寿命仍然有待提高。

发明内容

本发明的目的在于提供锆/石墨烯/二氧化钛纳米纤维复合材料制备方法及其电池，其具有容量高、循环稳定性好、倍率性能佳。

为实现上述目的，本发明采用以下技术方案：

锆/石墨烯/二氧化钛纳米纤维复合材料制备方法，所述方法包括以下步骤：
1)采用静电纺丝法制备锆/石墨烯纳米纤维；2)在锆/石墨烯上采用原子层沉积法制备二氧化钛；3)对制得的锆/石墨烯/二氧化钛纳米纤维复合材料进行后续处理。

优选的，所述步骤1)采用静电纺丝法制备锆/石墨烯纳米纤维，其具体如下：
a)制备静电纺丝液

将石墨烯和分散溶剂按质量比为 1: 200 - 1: 250 的进行混合，然后超声处理 30 - 120min，形成均匀石墨烯分散液；然后将和石墨烯的质量比为 1: 25 - 1: 15 的四氯化锆加入超声后的石墨烯混合液，接着在室温下磁力搅拌 20 - 90min；最后加入将和石墨烯质量比为 1: 60 - 1: 30 的 PVP，然后搅拌 2 - 8h，得到静电纺丝溶液；

b)静电纺丝

首先将上述静电纺丝液注入内径为 0.3 - 0.8mm 的不锈钢喷嘴的注射器中，然后将喷嘴和接收装置分别连接高压电源的两个电极，进行静电纺丝得到锆/石墨烯纳米纤维复合材料。

优选的，所述步骤 a)中的分散溶剂为 N,N-二甲基酰胺 (DMF)、N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP)、四氢呋喃 (THF)、乙二醇中的至少一种。

优选的，所述步骤 a)中的四氯化锆纯度为 99.999%。

优选的，所述步骤 b)中两电极之间的高压电源为 10 - 25KV。

优选的，所述步骤 2)在锆/石墨烯上采用原子层沉积法制备二氧化钛，具体步骤为：将步骤 1)得到的锆/石墨烯纳米纤维放入反应室中，以异丙醇钛 ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)$)和 H_2O 作为反应物，分别往反应室中引入异丙醇钛和 H_2O ，

调整异丙醇钛和 H_2O 的用量使得精确的控制二氧化钛的一个原子层沉积循环，然后在 170°C - 210°C 下以每个原子层沉积循环厚为 1nm 的生长速率沉积二氧化钛薄膜。

优选的，所述 $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)$ 纯度为 97%，所述 H_2O 为高压液相层级的 H_2O 。

优选的，所述步骤 2) 中沉积的二氧化钛薄膜厚度为 $1\text{-}20\text{nm}$ 。

优选的，所述步骤 3) 对锆/石墨烯/二氧化钛进行后续处理的具体步骤如下：

a) 干燥：将步骤 2) 得到的锆/石墨烯/二氧化钛纳米纤维复合材料在真空环境的烤箱中，以温度为 $40\text{-}80^\circ\text{C}$ 进行干燥 $20\text{-}30\text{h}$ ；

b) 煅烧：将干燥后的锆/石墨烯/二氧化钛复合材料放入空气环境中，在 $400\text{-}600^\circ\text{C}$ 温度下煅烧 $1\text{-}5\text{h}$ ；

c) 退火：接着将锆/石墨烯/二氧化钛复合材料放在 H_2 和 Ar 体积比为 5%: 95% 的混合气体环境中，在 $500\text{-}800^\circ\text{C}$ 下进一步退火 $1\text{-}5\text{h}$ ，最终得到锆/石墨烯/二氧化钛纳米纤维复合材料。

本发明还公开了一种金属离子电池，所述金属离子电池的负极材料为上述任一所述制得的锆/石墨烯/二氧化钛纳米纤维复合材料。

本发明采用以上技术方案：二氧化钛薄膜覆盖住锆/石墨烯内核纳米纤维，确保了结构的完整性；石墨烯和二氧化钛可以双重保护锆纳米纤维，从而避免锆在充放电过程中因体积膨胀造成损坏。因此，本发明所制备的纳米纤维复合材料具有优异的电化学性能、高的容量、优异的循环稳定性和良好的倍率性能。采用其作为负极材料的锂离子电池第一次循环放电容量达到 1701mAh/g ，经过 100 次循环后，容量仍保持在 1050mAh/g ，钠离子电池第一次放电容量达到 368mAh/g ，经过 250 次循环容量仍保持在 182mAh/g ；锂离子电池和钠离子电池从第二圈循环开始，其每圈循环的容量衰减率只有 0.13% 和 0.04%；锂离子电池和钠离子电池即使在大电流条件下充放电，电极仍能保持稳定的循环，表现出良好的倍率性能。

附图说明

图1 为本发明所述的锗/石墨烯/二氧化钛纳米纤维复合材料制备方法的流程图；

图2 为本发明所述的锗/石墨烯/二氧化钛纳米纤维复合材料的结构示意图；

图3 为本发明所述的锗/石墨烯/二氧化钛纳米纤维复合材料的形态表征图：其中a为SEM图、b为低倍率TEM图、c为Ge/G的TEM图、d为元素分布图；

图4 为本发明所述的锗/石墨烯/二氧化钛纳米纤维复合材料的结构表征图：其中a为XRD图案、b为Ge/G/TiO₂和Ge/G的拉曼光谱、c为Ge的HRTEM图、d为相应的SAED图案；

图5 为Ge/G/ TiO₂、Ge/G、Ge电极的锂离子存储特性：其中a为 Ge/G/ TiO₂在电压范围0.01-3V以0.2mV/s的扫描速度扫描得到的循环伏安曲线、b为 Ge/G/ TiO₂在100mA/g的充放电曲线图、c为Ge/G/ TiO₂、Ge/G、Ge三种材料在电流密度100mA/g下的循环特性、d为Ge/G/ TiO₂、Ge/G、Ge三种材料在不同电流密度下的倍率性能；

图6 为Ge/G/ TiO₂、Ge/G、Ge电极的钠离子存储特性：其中a为 Ge/G/ TiO₂在电压范围0.01-2.7V以0.2mV/s的扫描速度扫描得到的循环伏安曲线、b为Ge/G/ TiO₂在100mA/g的充放电曲线图、c为三种材料在电流密度100mA/g下的循环特性、d为Ge/G/ TiO₂、Ge/G、Ge三种材料在不同电流密度下的倍率性能；

图7 为本发明制备的锗/石墨烯/二氧化钛纳米纤维作为电池负极材料时充放电过程中材料结构变化的示意图；

图8 为传统的纳米纤维在充放电过程中材料结构变化的示意图。

具体实施方式

为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下结合附图及实施例，对本发明进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。

本发明制备的锆/石墨烯/二氧化钛纳米纤维复合材料，形成核壳结构，所述核壳结构是可增强电池性能的成功保护方法之一。通常来讲，一个合适的电极保护措施不仅能提升电导率，降低内电阻，而且能显著增加循环稳定性和倍率性能，延长可充电电池的寿命。石墨烯作为二维碳材料，由于其突出的导电性，卓越的机械强度，极大的比表面积，使其具有更广泛的应用。在锂离子电池或钠离子电池中石墨烯可以防止石墨和电极之间的固体电解质界面的形成。

一般情况下锆纳米纤维在嵌锂/嵌钠和脱锂/脱钠的转变过程中会因其较大的体积膨胀很容易造成电极的粉化和裂化，并从纳米纤维表面剥落，从而在循环过程造成容量的快速衰减且不可逆；再者当锆膨胀或收缩时 SEI 膜会变形或破裂，这将会在新的表面形成新的 SEI 膜，SEI 膜的逐渐积累将最终阻止锂/钠离子的传输，从而导致低库仑效率。

如图 1 所示，本发明公开了锆/石墨烯/二氧化钛（Ge/G/二氧化钛）纳米纤维复合材料制备方法，所述方法包括以下步骤：

S101：采用静电纺丝法制备锆/石墨烯纳米纤维；

S102：在锆/石墨烯（Ge/G）上采用原子层沉积法（ALD）制备二氧化钛；

S103：对制得的锆/石墨烯/二氧化钛纳米纤维复合材料进行后续处理。

具体的本发明可以通过以下方法实施：

实施例 1：

1) 静电纺丝制备锆/石墨烯纳米纤维；

a) 制备静电纺丝液

首先将 0.01g 石墨烯和 2.2gDMF(N,N-二甲基酰胺酰胺)进行混合，然后进行超声 60min，形成均匀石墨烯分散液；其次将 0.214g 纯度为 99.999%的四氯化锆(GeCl_4)加入超声后的石墨烯混合液中，在室温下磁力搅拌 30min；最后将 0.4g 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)加入上述溶液，然后持续搅拌 3h，得到静电纺丝溶液；

b) 静电纺丝

将上述静电纺丝液注入内径约为 0.5mm 的不锈钢喷嘴的注射器中,然后将喷嘴和接收装置分别连接在 20KV 高压电源的两个电极上,进行静电纺丝得到锆/石墨烯纳米纤维复合材料;

2) 在锆/石墨烯上采用原子层沉积技术制备二氧化钛;

将步骤 1) 得到的锆/石墨烯纳米纤维放入反应室中,以纯度为 97%的异丙醇钛 ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)$)和高压液相层级(HPLC-grade)的 H_2O 作为反应物,顺序引入异丙醇钛和 H_2O , 调整两者用量使得精确的控制二氧化钛的一个 ALD 循环,然后在 180°C 下以每个 ALD 循环厚约为 $1\text{\AA}$ 的生长速率沉积,得到厚度约为 5nm 的二氧化钛薄膜。

3) 锆/石墨烯/二氧化钛纳米纤维的后续处理;

a) 干燥: 将步骤 2) 得到的锆/石墨烯/二氧化钛复合材料放入真空环境的烤箱中, 60°C 干燥 24h;

b) 煅烧: 将干燥后的锆/石墨烯/二氧化钛复合材料放入空气环境中,在 450°C 温度下煅烧 2h, 以去除 PVP 有机成分;

c) 进一步退火: 接着将锆/石墨烯/二氧化钛复合材料放入 H_2 : Ar 体积比为 5%: 95%的混合气体环境中,在 600°C 下进一步退火 3h, 将氧化锆还原成锆; 最终得到锆/石墨烯/二氧化钛纳米纤维复合材料。

实施例 2

1) 静电纺丝制备锆/石墨烯纳米纤维;

a) 制备静电纺丝液

首先将 0.01g 石墨烯和 2.5gNMP (N-甲基-2-吡咯烷酮) 进行混合, 然后超声 90min, 形成均匀石墨烯分散液; 其次将 0.2g 纯度为 99.999%的四氯化锆 (GeCl_4)加入超声后的石墨烯混合液中, 接着在室温下磁力搅拌 60min; 最后将 0.5g 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)加入上述溶液, 然后持续搅拌 5h, 得到静电纺丝溶液。

b) 静电纺丝

将上述静电纺丝液注入内径约为 0.5mm 的不锈钢喷嘴的注射器中，然后将喷嘴和接收装置分别连接有 20KV 高压电源的两个电极上，进行静电纺丝得到锆/石墨烯纳米纤维复合材料；

2) 在锆/石墨烯上采用原子层沉积法 (ALD) 制备二氧化钛；

将步骤 1) 得到的锆/石墨烯纳米纤维放入反应室中，以纯度为 97% 的异丙醇钛 ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)$) 和高压液相层级 (HPLC-grade) 的 H_2O 作为反应物，顺序引入异丙醇钛和 H_2O ，调整用量使得精确的控制二氧化钛的一个 ALD 循环，然后在 180°C 下以每个 ALD 循环厚约为 $1\text{\AA}$ 的生长速率沉积得到厚度约为 8nm 的二氧化钛薄膜。

3) 锆/石墨烯/二氧化钛纳米纤维的后续处理；

a) 干燥：将步骤 2) 得到的锆/石墨烯/二氧化钛复合材料放入真空环境的烤箱中， 50°C 干燥 28h；

b) 煅烧：将干燥后的锆/石墨烯/二氧化钛复合材料放入空气环境中，在 480°C 温度下煅烧 2h，以去除 PVP 有机成分；

c) 进一步退火：接着将锆/石墨烯/二氧化钛复合材料放在体积比为 5%: 95% 的 H_2/Ar 混合气体环境中，在 650°C 下进一步退火 3h，将氧化锆还原成锆；最终得到锆/石墨烯/二氧化钛纳米纤维复合材料。

如图 2 所示，为本发明制备的锆/石墨烯/二氧化钛 (Ge/G/二氧化钛) 纳米纤维复合材料，其包括外壳 1 和内核 2，外壳 1 包覆内核 2，所述外壳 1 为二氧化钛薄膜层 11，所述内核 2 为锆 21/石墨烯 22 纳米纤维，所述二氧化钛薄膜层 11 包覆锆/石墨烯纳米纤维形成二氧化钛薄膜层和石墨烯双重保护锆的核壳结构。所述二氧化钛薄膜层 11 的厚度为 1-20nm；本发明的核壳结构中纳米纤维包含石墨烯，一方面，石墨烯由于其良好的弯曲机械性能和稳定的热/化学性能可以容纳和缓解锆碎片在嵌锂/钠过程引起的体积膨胀带来的压力；另一方面，石墨烯作为导电网，锂/钠离子插入时可以提供更多的电子和离子的运输有效通道，从而得到一个高的可逆容量。同时，本发明提供的锆/石墨烯/二氧化钛工作时，

更多的 SEI 膜在二氧化钛薄膜的外表面形成,限制了 SEI 膜数量和增加其稳定性。

下面是对本发明制备的纳米纤维复合材料的性能测定:

对比例 1

锆/石墨烯 (Ge/G) 纳米纤维通过一样的制备工艺合成,但没有覆盖二氧化钛。具体同实施例 1 的步骤 1) 和 3), 即步骤 1) 后不进行步骤 2) 而直接进行步骤 3), 制备得到对比材料 1 Ge/G 纳米纤维复合材料;

对比例 2

锆纳米纤维通过一样的制备工艺合成,但没有添加石墨烯和覆盖二氧化钛。具体为将 2.2g DMF(N,N-二甲基酰胺酰胺)和 0.214g 纯度为 99.999%的四氯化锆 (GeCl_4) 进行混合,在室温下磁力搅拌 30min;然后将 0.4g 聚乙烯吡咯烷酮(PVP) 加入上述溶液,然后持续搅拌 3h,得到静电纺丝溶液。将得到的静电纺丝液注入内径约为 0.5mm 的不锈钢喷嘴的注射器中,然后将喷嘴和接收装置分别连接在 20KV 高压电源的两个电极上,进行静电纺丝得到锆 (Ge) 纳米纤维;接着进行同实施例 1 步骤 3) 一样的后续处理,得到对比材料 2 Ge 纳米纤维;

电化学测试具体过程如下:将活性材料锆/石墨烯/二氧化钛纳米纤维:乙炔黑:羧基甲基纤维素 (CMC) 以质量比为 8: 1: 1 进行混合,接着将混合粉末溶于 1.0g 的去离子水和 2.5g 乙醇中持续搅拌 8h;然后将得到的浆料涂在薄的铜箔上,并在真空烤箱中 80℃干燥得到电极条;其中,在扣除铜箔质量的情况下,电极条的平均质量约在 0.8mg/cm²;金属锂和金属钠分别作为锂离子电池和钠离子电池的对电极;1M 的 LiPF_6 的碳酸乙烯酯 (EC):碳酸二乙酯 (DEC) (体积比为 1: 1) 和 1M 的 NaClO_4 的碳酸乙烯酯 (EC):碳酸二甲酯 (DMC) (体积比为 6: 4) 分别为锂离子电池和钠离子电池的电解液。

如图 3 所示,为本发明制备的锆/石墨烯/二氧化钛纳米纤维的形态表征图:,其中锆/石墨烯/二氧化钛的纳米纤维的平均直径约为 10nm,如图 3 中 a 图为放大倍率的 SEM 图,其显示纳米纤维表面不平滑,包含有许多纳米粒;如图 3

中 b 图所示,显示锗/石墨烯/二氧化钛的低倍率 TEM 图,其显示出完整的结构,而且可以观察到二氧化钛层围绕着纳米纤维的周围;如图 3 中 c 图所示,其显示单一的 Ge/G 纳米纤维,可看到石墨烯的附着,如图 3 中 d 图所示,锗/石墨烯/二氧化钛的元素的均匀分布说明了锗 (Ge), 钛 (Ti) 和氧 (O) 的分布均匀。

如图 4 所示,为本发明制备的锗/石墨烯/二氧化钛纳米纤维的结构表征图:如图 4 中 a 图所示,为锗/石墨烯/二氧化钛的 XRD 图案,可看出在 27.28° , 45.30° , 53.68° , 66.01° 和 72.8° 的 2θ 峰分别归因于金刚石立方相锗的 (111), (220), (311), (400) 和 (331) 晶格层;如图 4 中 b 图所示,拉曼光谱图在约 1332.5 和 1585.8cm^{-1} 的两个峰符合于碳的 D 带和 G 带;同时,在 530cm^{-1} 的峰符合二氧化钛的非结晶态,进一步证实石墨烯和二氧化钛的存在;如图 4 中 c 图所示,HRTEM 用来研究锗/石墨烯/二氧化钛的微观结构,图像显示了一个拥有 0.32nm 晶格条纹的高度有序的纳米晶体锗,相当于 (111) 面;如图 4 中 d 图所示,在选区电子衍射 (SAED) 模式下的微弱晶体和多晶环进一步证实了晶体锗的存在。

如图 5 所示,本发明制备的锗/石墨烯/二氧化钛纳米纤维和对比材料 1 Ge/G 和对比材料 2 Ge 在锂离子电池中应用的电化学性能对比:如图 5 中的 a 图所示,为锗/石墨烯/二氧化钛在电位范围为 $0.01-3\text{V}$ 以 0.2mV/s 的扫描速度下得到的循环伏安曲线。第一圈循环明显不同于后面的循环,特别是放电过程。该不同是由第一圈循环 SEI 膜的形成引起的。在约 0.12V 的峰符合于石墨烯和 Li^+ 的反应 ($\text{C}(\text{graphene}) + x\text{Li}^+ + x\text{e}^- \rightarrow \text{Li}_x\text{C}$)。在 0.55V 和 1.25V 的两个峰归因于锗到 Li_xGe 的合金转化过程 ($\text{Ge} + \text{Li}^+ + x\text{e}^- \leftrightarrow \text{Li}_x\text{Ge} (0 \leq x \leq 4.4)$)。在之后的循环中,阴极曲线和阳极曲线都有很好的重叠性,说明其具有高的可逆性和良好的整体循环稳定性。如图 5 中的 b 图所示,显示了锗/石墨烯/二氧化钛 (Ge/G/二氧化钛) 在电流密度 100mA/g 电压范围在 $0.01-3\text{V}$ 下的充/放电循环曲线。第一次放电阶段在约 0.55V 的电势平台与 CV 曲线结果相符。锂离子电池的首

次库仑效率约为 74%，由于 SEI 膜的形成，可以说明锗/石墨烯/二氧化钛电极在第一次放电过程中损失了约 26% 的不可逆容量。如图 5 中的 c 图所示，为锗/石墨烯/二氧化钛、Ge/G 和 Ge 三者电流密度为 100mA/g 下的循环特性曲线。三者的第一圈的放电容量分别为 1701mAh/g, 1766 mAh/g, 1789 mAh/g。然而，Ge 的可逆容量下降非常快，从第 2 圈的 1174 mAh/g 下降到第 100 圈的 495 mAh/g。Ge/G 电极同 Ge 相比，展现出更好的循环性能，其经过 100 次循环后仍能保持 804mAh/g 的比容量。当 Ge/G 用二氧化钛进一步保护，锗/石墨烯/二氧化钛复合材料表现出最好的循环性能在经过 100 次循环后仍保持 1050 mAh/g 的容量。这足以证明在锗和锗/石墨烯上的石墨烯和二氧化钛层能增加其循环特性。在高电流密度下进一步证实其优异的循环稳定性。如图 5 中的 d 图所示，所示，锗/石墨烯/二氧化钛在电流密度分别为 100, 200, 400, 600, 800, 1000mA/g 下具有较高的比容量，分别为 1050, 921, 850, 750, 627, 550 mAh/g。当电流密度回到 100 mA/g 时，其仍然有 1000 mAh/g 的可逆容量，几乎没有容量损失。然而，当电流密度回到 100mA/g 时，Ge 或 Ge/G 都有着较大的容量损失。锗/石墨烯/二氧化钛的高容量回报率主要是因为其特殊的双层保护结构。

如图 6 所示，本发明制备的锗/石墨烯/二氧化钛纳米纤维和对比材料 1 Ge/G 和对比材料 2 Ge 在锂离子电池中应用的电化学性能对比：如图 6 中的 a 图所示，为锗/石墨烯/二氧化钛电极在钠离子电池中的 CV 曲线图，在阳极和阴极扫描过程中没有发现氧化还原峰，这就证明了 SEI 膜是在复合物的表面生成。如图 6 中的 b 图所示，是锗/石墨烯/二氧化钛在电流密度 100mA/g 下的充放电曲线图。在 0.4V 的位置上有一个较长的放电电压平台，与 Ge 中 Na 的嵌入反应相符合。在第 5 圈和第 10 圈充放电循环过程的一点点不同说明了钠反应是可逆的。如图 6 中的 c 图所示，显示了在电流密度 100mA/g, 电压范围 0.01-2.7V 的循环特性。尽管锗/石墨烯/二氧化钛的第一圈库仑效率较低，但其在经过 100 次循环后仍然有 190mAh/g 的比容量和高达 99% 的库仑效率。与 Ge/G 和 Ge 的快速比容量衰减相比，锗/石墨烯/二氧化钛电极表现出优越的循环特性，主要是因为其双层保

护结构。如图 6 中的 d 图所示,展示 3 种电极材料在不同电流密度下的倍率性能。锆/石墨烯/二氧化钛的放电比容量在电流 100, 200, 400, 600, 800, 1000mA/g 电流下很好的保持在 200, 164, 135, 115, 102, 88 mAh/g。同时,回到 100mA/g 时比容量很好的恢复到 190 mAh/g,这足以证明了锆/石墨烯/二氧化钛具有很好倍率性能。说明双层保护结构的方法一样可以应用于钠离子电池中。

如图 7 和图 8 所示,本发明制备的核壳结构锆/石墨烯/二氧化钛纳米纤维复合材料在作为电池负极在充放电过程中因外壳二氧化钛薄膜层和石墨烯的存在能有效缓解锆体积膨胀带来的压力,保持结构的完整性;而传统的纳米纤维在充放电过程中因锆的大体积膨胀引起结构的破坏。

本发明在锆上掺杂石墨烯可以改善电池特性,同时覆盖在锆/石墨烯外面的超薄二氧化钛薄膜层可以更进一步的增强循环稳定性和倍率性能。再者,锂离子电池或钠离子电池的锆/石墨烯/二氧化钛电极在经过 100 次循环后分别保持 1050 和 194mAh/g 的比容量,展现出极高和稳定的比容量。(比锆或锆/石墨烯高的多)此外,锆/石墨烯/二氧化钛电极也可以承受高电流密度,在不同电流密度下的充放电过程后(100, 200, 400, 600, 800, 1000mAh/g),其仍然可以恢复到锂离子电池的 1000 mAh/g 和钠离子电池的 194mAh/g,几乎没有容量损失。本发明提供锆/石墨烯/二氧化钛纳米纤维其独特的双层保护结构可以延伸出其它应用于储能的各种各样的其它功能纳米材料的制造。

以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1、锆/石墨烯/二氧化钛纳米纤维复合材料制备方法，其特征在于，所述方法包括以下步骤：

- 1) 采用静电纺丝法制备锆/石墨烯纳米纤维；
- 2) 在锆/石墨烯纳米纤维上采用原子层沉积法制备二氧化钛；
- 3) 对制得的锆/石墨烯/二氧化钛纳米纤维复合材料进行后续处理。

2、根据权利要求1所述的锆/石墨烯/二氧化钛 纳米纤维复合材料的制备方法，其特征在于：所述步骤1) 采用静电纺丝法制备锆/石墨烯纳米纤维，其具体如下：

a) 制备静电纺丝液

将石墨烯和分散溶剂按质量比为 1: 200 - 1: 250 的进行混合，然后超声处理 30 - 120min，形成均匀石墨烯分散液；然后将和石墨烯的质量比为 1: 25 - 1: 15 的四氯化锆加入超声后的石墨烯混合液，接着在室温下磁力搅拌 20 - 90min；最后加入将和石墨烯质量比为 1: 60 - 1: 30 的 PVP，然后搅拌 2 - 8h，得到静电纺丝溶液；

b) 静电纺丝

首先将上述静电纺丝液注入内径为 0.3 - 0.8mm 的不锈钢喷嘴的注射器中，然后将喷嘴和接收装置分别连接高压电源的两个电极，进行静电纺丝得到锆/石墨烯纳米纤维复合材料。

3、根据权利要求2所述的锆/石墨烯/二氧化钛纳米纤维复合材料的制备方法，其特征在于：所述步骤 a) 中的分散溶剂为 N,N-二甲基酰胺酰胺（DMF）、N-甲基-2-吡咯烷酮（NMP）、四氢呋喃（THF）、乙二醇中的至少一种。

4、根据权利要求2所述的锆/石墨烯/二氧化钛纳米纤维复合材料的制备方法，其特征在于：所述步骤 a) 中的四氯化锆纯度为 99.999%。

5、根据权利要求2所述的锆/石墨烯/二氧化钛纳米纤维复合材料的制备方法，其特征在于：所述步骤 b) 中两电极之间的高压电源为 10 - 25KV。

6、根据权利要求1所述的锆/石墨烯/二氧化钛纳米纤维复合材料的制备方法，其特征在于：所述步骤2)在锆/石墨烯上采用原子层沉积法制备二氧化钛，具体步骤为：将步骤1)得到的锆/石墨烯纳米纤维放入反应室中，以异丙醇钛($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)$)和 H_2O 作为反应物，分别往反应室中引入异丙醇钛和 H_2O ，调整异丙醇钛和 H_2O 的用量使得精确的控制二氧化钛的一个原子层沉积循环，然后在 170°C - 210°C 下以每个原子层沉积循环厚为1nm的生长速率沉积二氧化钛薄膜。

7、根据权利要求6所述的锆/石墨烯/二氧化钛纳米纤维复合材料的制备方法，其特征在于：所述 $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)$ 纯度为97%，所述 H_2O 为高压液相层级的 H_2O 。

8、根据权利要求6所述的锆/石墨烯/二氧化钛纳米纤维复合材料的制备方法，其特征在于：所述步骤2)中沉积的二氧化钛薄膜厚度为1-20nm。

9、根据权利要求1所述的锆/石墨烯/二氧化钛纳米纤维复合材料的制备方法，其特征在于：所述步骤3)对锆/石墨烯/二氧化钛进行后续处理的具体步骤如下：

a)干燥：将步骤2)得到的锆/石墨烯/二氧化钛纳米纤维复合材料在真空环境的烤箱中，以温度为 $40 - 80^\circ\text{C}$ 进行干燥20 - 30h；

b)煅烧：将干燥后的锆/石墨烯/二氧化钛复合材料放入空气环境中，在 $400 - 600^\circ\text{C}$ 温度下煅烧1-5h；

c)退火：接着将锆/石墨烯/二氧化钛复合材料放在 H_2 和Ar体积比为5%:95%的混合气体环境中，在 $500 - 800^\circ\text{C}$ 下进一步退火1 - 5h，最终得到锆/石墨烯/二氧化钛纳米纤维复合材料。

10、一种电池，其特征在于：所述电池的负极材料为权利要求1-9任一所述制得的锆/石墨烯/二氧化钛纳米纤维复合材料。

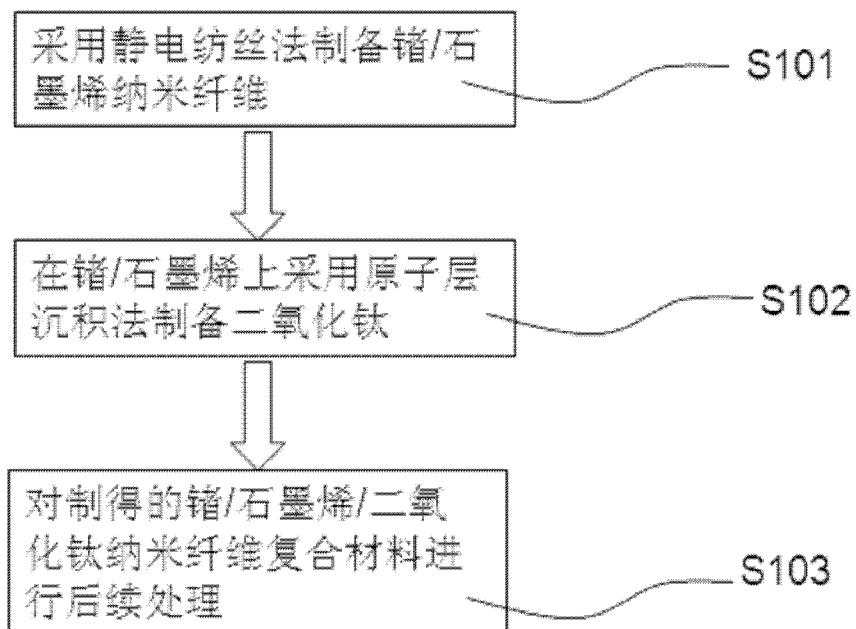


图 1

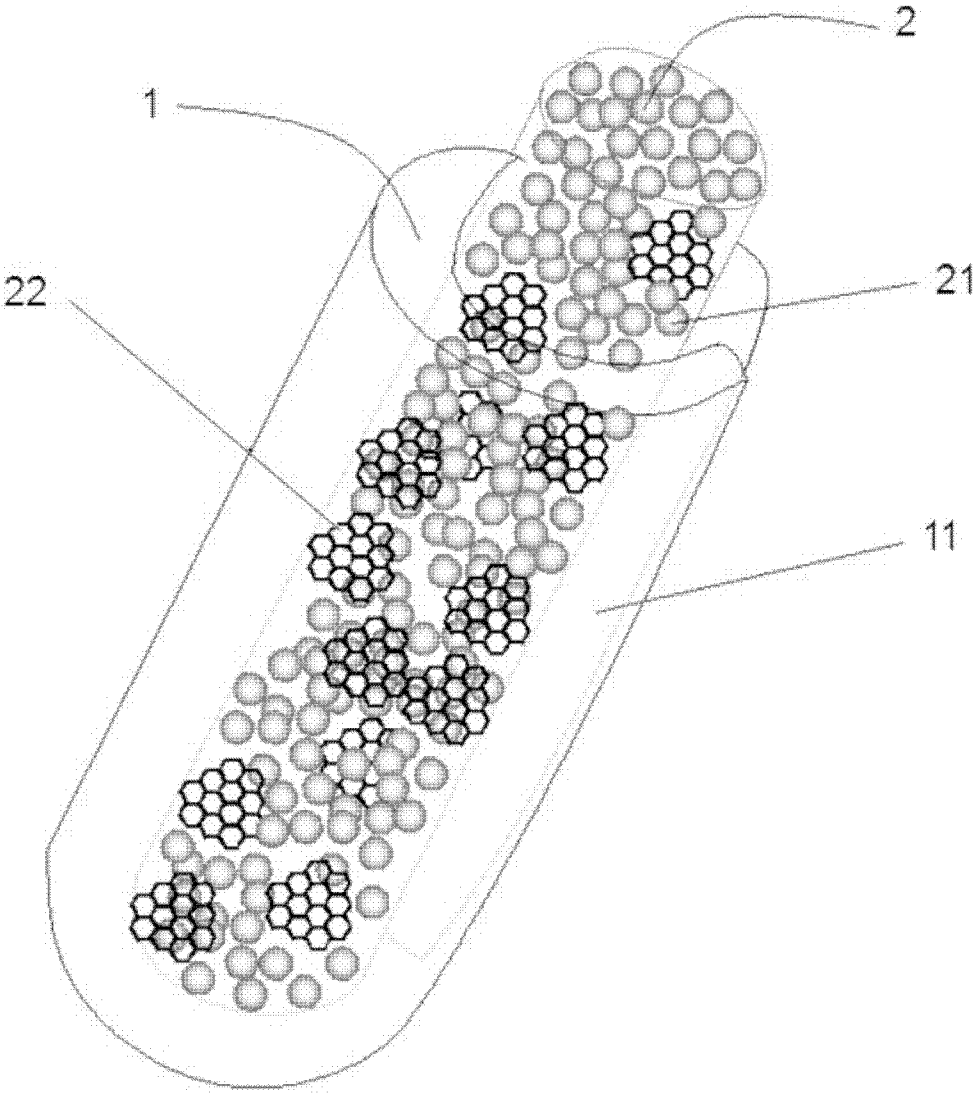


图 2

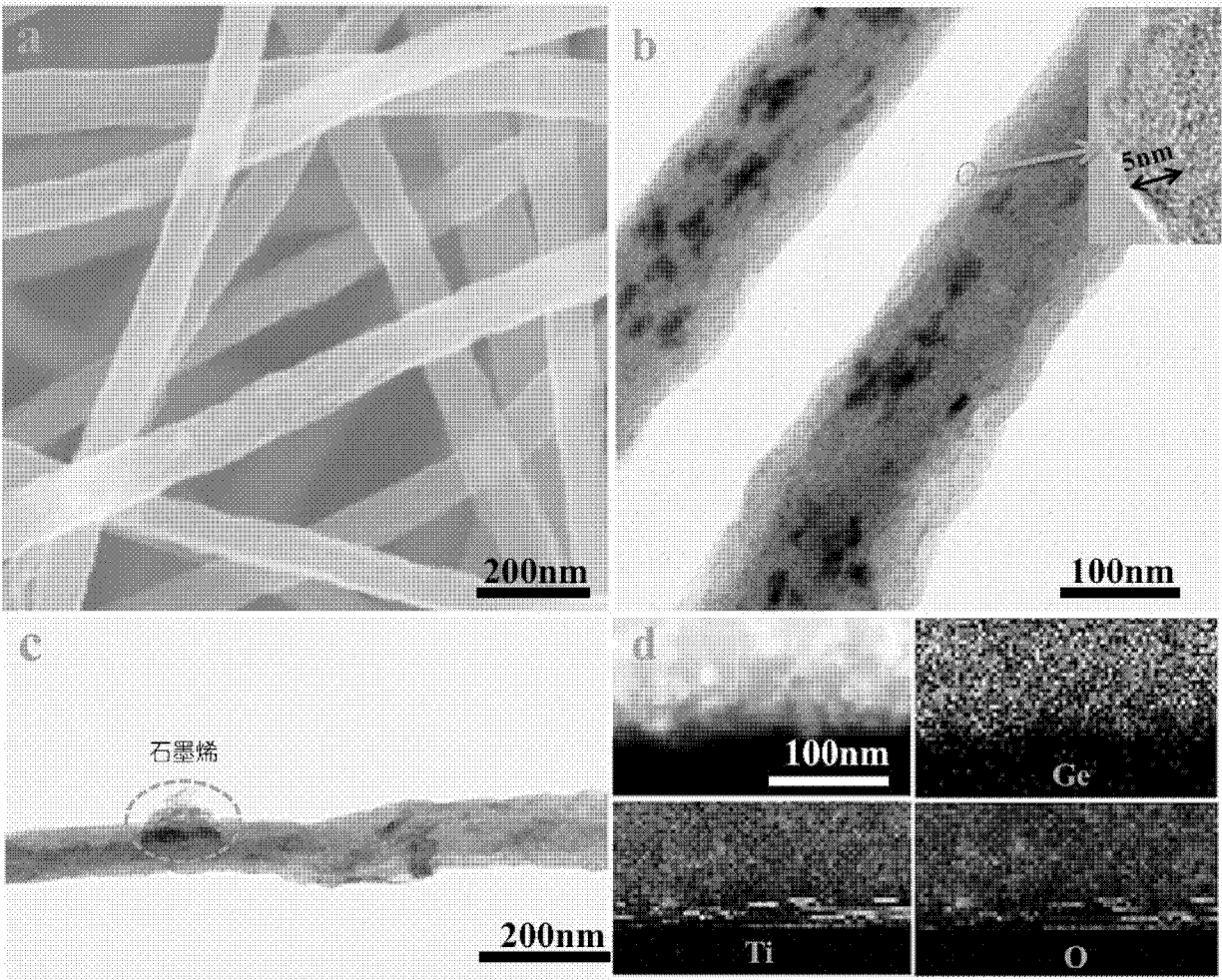


图 3

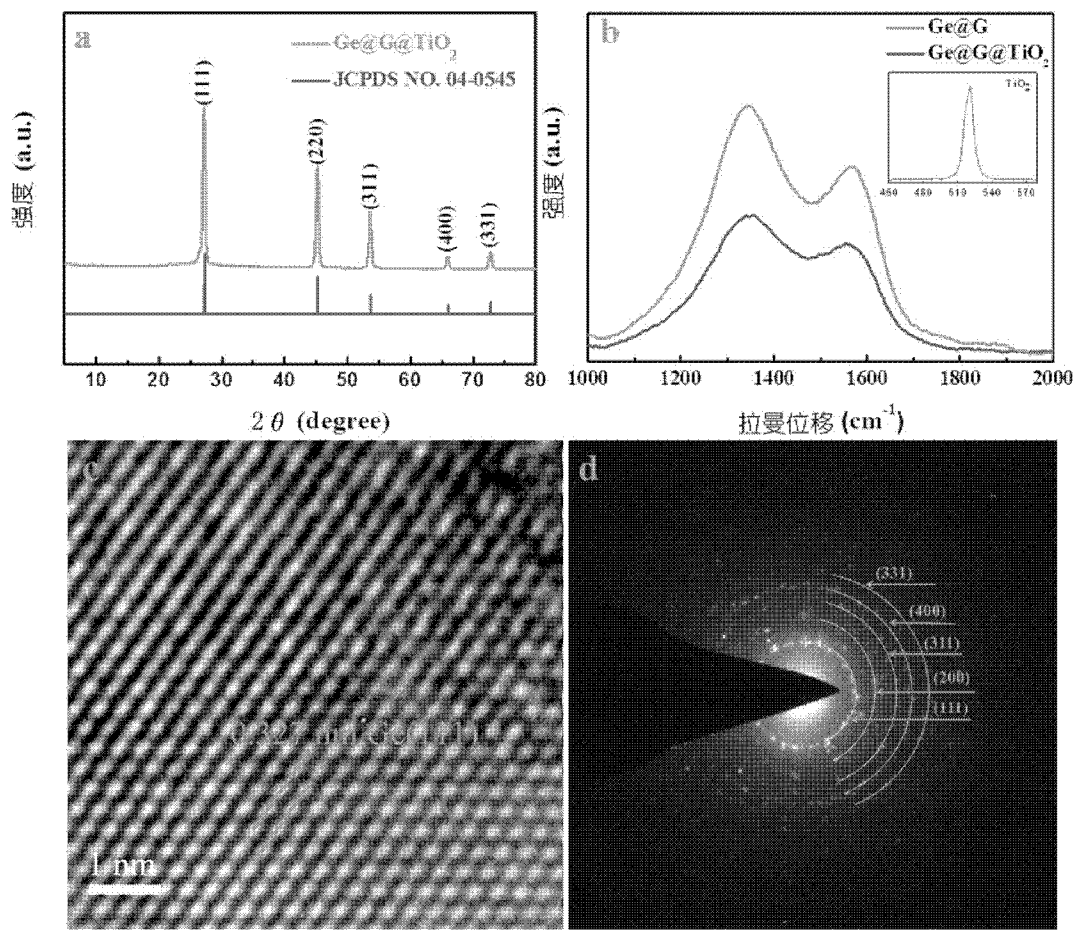


图 4

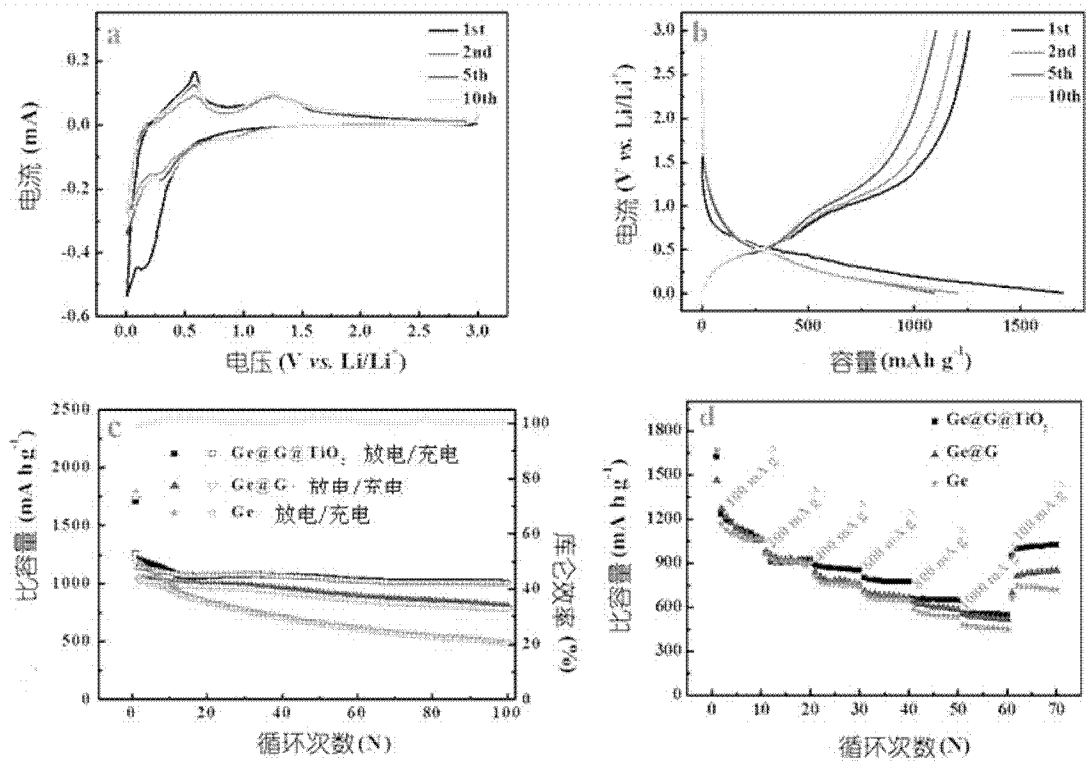


图 5

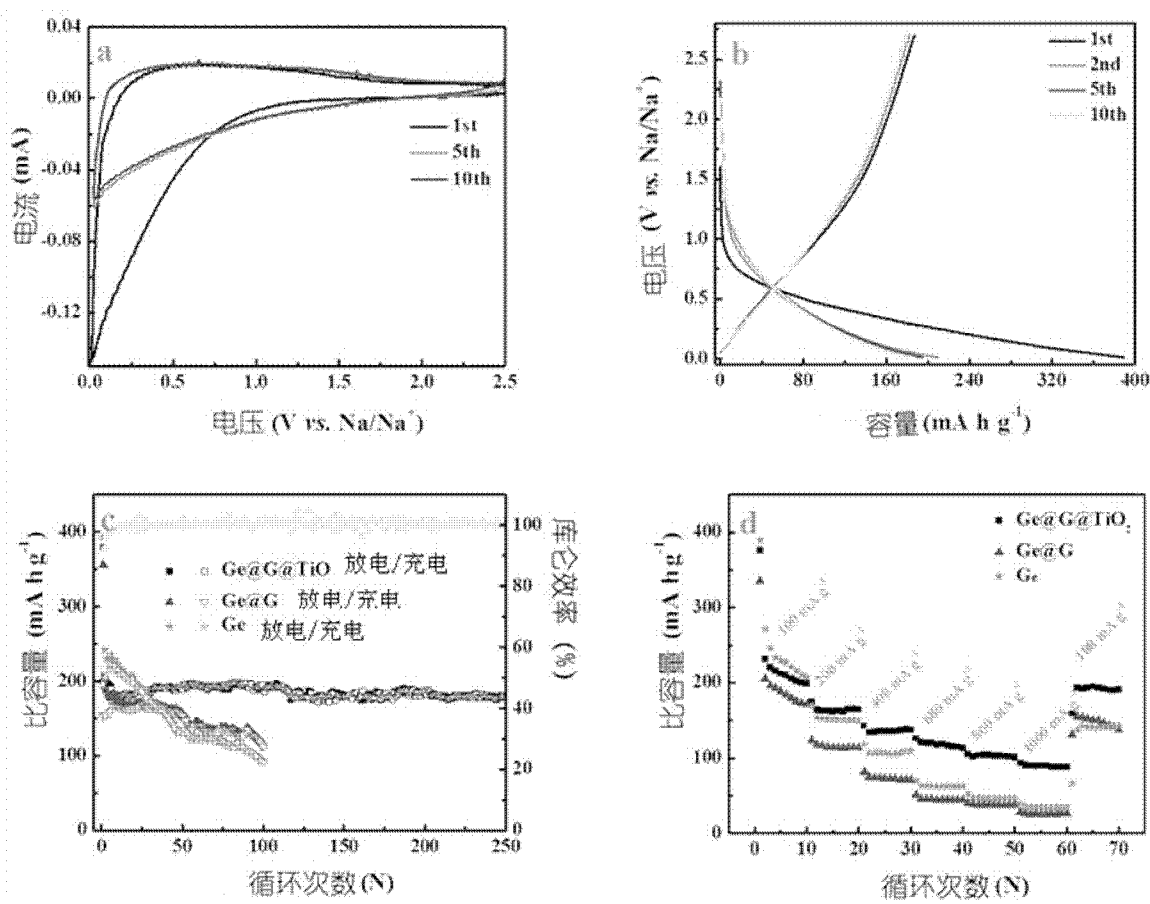


图 6

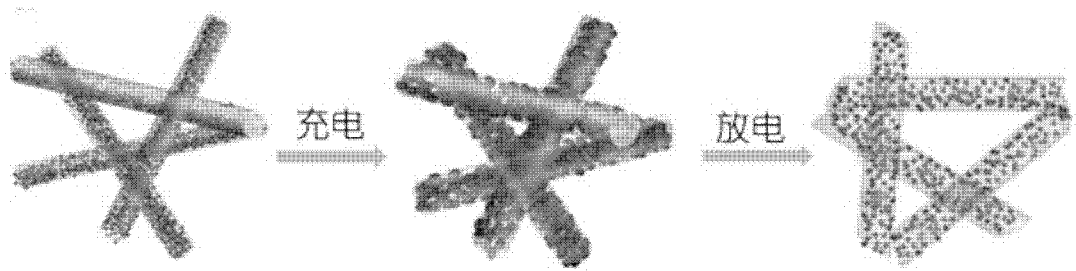


图 7

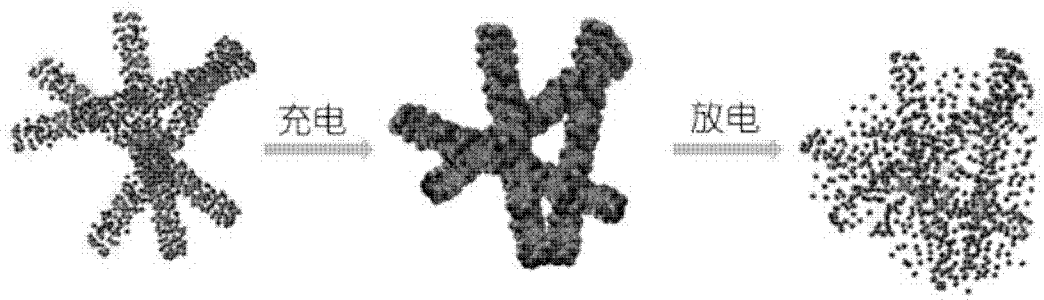


图 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2017/095366

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/48 (2010.01) i; H01M 4/36 (2006.01) i; H01M 4/62 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/-, H01M 10/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, WPI, EPODOC, GOOGLE SCHOLAR, Elsevier Science Direct, ISI Web of Knowledge, DUXIU, SUPERSTAR DIGITAL LIBRARY, CHINA ACADEMIC JOURNALS FULL-TEXT DATABASE: XINFENG TWO DIMENSION MATERIAL; FUJIAN XINFENG; YANG, Yuchang; tin, chemical vapor, static electricity, line, graphene, GeO, TiO, germanium, titania, carbon, deposit+, spin+, coat+, electrode, battery, electr+, nanoribbon, ribbon, nanotube, fiber, fibre, nano, tube, nanofiber

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 205944241 U (FUJIAN XINFENG TWO DIMENSION MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.), 08 February 2017 (08.02.2017), claim 3	10
Y	CN 104319372 A (HUNAN UNIVERSITY), 28 January 2015 (28.01.2015), description, paragraphs 4-15	1-10
Y	ROY, A.K. et al., "Oxidation Protection of Carbon Fibers by Coating with Alumina and/or Titania Using Atomic Layer Deposition", CARBON, volume 50, 17 September 2011 (17.09.2011), ISSN: 0008-6223, pages 761-770	1-10
Y	CN 105470484 A (XIAMEN UNIVERSITY), 06 April 2016 (06.04.2016), description, paragraphs 4-24	1-10
Y	CN 103151173 A (SOUTHEAST UNIVERSITY), 12 June 2013 (12.06.2013), description, paragraphs 5-19	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 27 September 2017 (27.09.2017)	Date of mailing of the international search report 19 October 2017 (19.10.2017)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer ZHAO, Nan Telephone No.: (86-10) 62414120

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2017/095366

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 104525272 A (NANTONG UNIVERSITY), 22 April 2015 (22.04.2015), the whole document	1-10
A	KR 20160062617 A (UNIST. ULSAN NAT. INST. SCIENCE & TECHNOLOGY), 02 June 2016 (02.06.2016), the whole document	1-10

International application No.
PCT/CN2017/095366

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/095366

A. 主题的分类

H01M 4/48(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

H01M 4/-, H01M 10/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS, CNTXT, WPI, EPODOC, GOOGLE SCHOLAR, Elsevier Science Direct, ISI Web of Knowledge, 读秀, 超星科技数字图书馆, 中国期刊全文数据库: 新峰二维材料, 福建新峰, 杨与杨, 纳米, 石墨烯, 二氧化钛, 锗, 锡, 碳, 化学气相, 静电, 纺丝, 纤维, 线, 沉积, 电池, 电极, graphene, GeO, TiO, germanium, titania, carbon, deposit+, spin+, coat+, electrode, battery, electr+, nanoribbon, ribbon, nanotube, fiber, fibre, nano, tube, nanofiber

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 205944241 U (福建新峰二维材料科技有限公司) 2017年 2月 8日 (2017 - 02 - 08) 权利要求3	10
Y	CN 104319372 A (湖南大学) 2015年 1月 28日 (2015 - 01 - 28) 说明书第4-15段	1-10
Y	ROY, Amit K. et al. "Oxidation Protection of Carbon Fibers by Coating with Alumina and/or Titania Using Atomic Layer Deposition" CARBON, 第50卷, 2011年 9月 17日 (2011 - 09 - 17), ISSN: 0008-6223, pages 761-770	1-10
Y	CN 105470484 A (厦门大学) 2016年 4月 6日 (2016 - 04 - 06) 说明书第4-24段	1-10
Y	CN 103151173 A (东南大学) 2013年 6月 12日 (2013 - 06 - 12) 说明书第5-19段	1-10

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2017年 9月 27日

国际检索报告邮寄日期

2017年 10月 19日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

授权官员

赵楠

电话号码 (86-10)62414120

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 104525272 A (南通大学) 2015年 4月 22日 (2015 - 04 - 22) 全文	1-10
A	KR 20160062617 A (UNIST. ULSAN NAT. INST. SCIENCE & TECHNOLOGY) 2016年 6月 2日 (2016 - 06 - 02) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/095366

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	205944241	U	2017年 2月 8日	无			
CN	104319372	A	2015年 1月 28日	CN	104319372	B	2017年 2月 1日
CN	105470484	A	2016年 4月 6日	无			
CN	103151173	A	2013年 6月 12日	CN	103151173	B	2016年 1月 6日
CN	104525272	A	2015年 4月 22日	CN	104525272	B	2017年 3月 22日
KR	20160062617	A	2016年 6月 2日	KR	101653164	B1	2016年 9月 1日