



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103078108 A

(43) 申请公布日 2013.05.01

(21) 申请号 201310014878.6

(22) 申请日 2013.01.16

(71) 申请人 上海大学

地址 200444 上海市宝山区上大路 99 号

(72) 发明人 赵兵 蒋永 蔡新辉 马启亮

凌学韬 刘瑞喆 焦正 陈丹丹

(74) 专利代理机构 上海上大专利事务所(普通合伙) 31205

代理人 陆聪明

(51) Int. Cl.

H01M 4/52(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

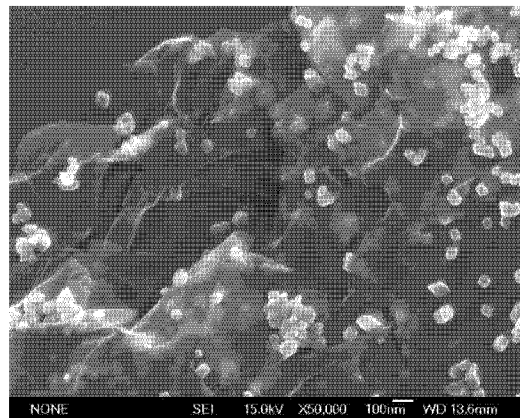
权利要求书1页 说明书4页 附图5页

(54) 发明名称

一种石墨烯负载菱面体氧化铁复合材料及其水热合成方法

(57) 摘要

本发明涉及一种石墨烯负载菱面体氧化铁复合材料及其水热合成方法。其典型的特征为以单层石墨烯作为基体骨架,菱面体氧化铁在石墨烯片层两面均匀生长,菱面体氧化铁的颗粒尺寸为 $50\sim 150\text{nm}$,各个面都是规则的平行四边形。菱面体氧化铁可以通过石墨烯片层实现良好的导电性,从而提高了复合材料的表观电导率。该材料制备经过两个典型步骤,一是制备热解石墨烯,二是水热合成石墨烯负载菱面体氧化铁复合材料。本发明方法制备的石墨烯负载菱面体氧化铁复合材料工艺简单,可逆容量高、循环性能好,是一种具有研究价值的锂离子电池负极材料。



1. 一种石墨烯负载菱面体氧化铁复合材料,其特征在于,以单层石墨烯作为基体骨架,菱面体氧化铁在石墨烯片层两面均匀生长,生长在石墨烯上的菱面体氧化铁颗粒尺寸为50~150 nm,各个面都是规则的平行四边形,复合材料中氧化铁的重量百分比为60%~80%。

2. 一种石墨烯负载菱面体氧化铁复合材料的水热合成方法,其特征在于,具体步骤为:

1) 制备石墨烯氧化物前驱体;

2) 将步骤1)所得的前驱体在惰性气氛下200~500℃低温预烧2~6 h;

3) 取适量步骤2)所得到的石墨烯粉末超声溶解于去离子水中,然后加入一定质量的水溶性铁盐溶解于其中,搅拌;

4) 在磁力搅拌器不断搅拌下,将浓度为0.04 mol/L的乙酸钠缓慢滴加到步骤3)中的溶液中,然后搅拌0.5 h;

5) 将步骤4)所得的均匀溶液转入聚四氟乙烯反应釜中,水热反应6~24 h;

6) 将步骤5)的所得的溶液,离心,醇洗三次,水洗三次,烘干,最终得到石墨烯负载菱面体氧化铁复合材料。

3. 根据权利要求2所述的一种石墨烯负载菱面体氧化铁复合材料的水热合成方法,其特征在于,步骤2)中的惰性气体为氮气、氩气中的一种。

4. 根据权利要求2所述的一种石墨烯负载菱面体氧化铁复合材料的水热合成方法,其特征在于,步骤3)的水溶性铁盐为硝酸铁、氯化铁、硫酸铁或醋酸铁的一种。

5. 根据权利要求2所述的一种石墨烯负载菱面体氧化铁复合材料的水热合成方法,其特征在于,步骤3)和步骤4)中的水溶性铁盐和乙酸钠的摩尔比为0.3~1:1。

6. 根据权利要求2所述的一种石墨烯负载菱面体氧化铁复合材料的水热合成方法,其特征在于,步骤5)中的水热温度为160~200℃。

一种石墨烯负载菱面体氧化铁复合材料及其水热合成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种作为锂电池负极材料的石墨烯三维复合材料,特别是一种石墨烯负载菱面体氧化铁复合材料及其水热合成方法,属于电化学和材料合成领域。

背景技术

[0002] 自日本 Sony 公司 1990 年宣布开发成功了一种 LiCoO_2/C 摇椅锂离子电池开始,在世界范围内掀起了锂离子蓄电池的研究和产业化热潮。锂离子电池的发展,作为一类新型的绿色高能电源,由于其出色的综合性能,能满足现代电子行业快速发展的需要,因此,其前景非常广阔。目前,锂离子电池技术不断提高和完善,应用领域也日益扩大,产量不断增加,将逐渐取代其它的二次电池体系,在小型二次电池中占主导地位。

[0003] 氧化铁因具有高理论比容量,丰富的储量、低廉的价格、对环境友好等优点而成为锂离子电池负极材料的研究热点。然而,氧化铁作为锂电池负极材料也存在诸多问题,主要包括:(1)氧化铁自身的电子电导较低,导致在大电流密度下的充放电容量降低;(2)氧化铁在充放电过程中,体积变化非常大容易造成结构坍塌导致其循环性能很差。目前,对于氧化铁负极材料的研究主要集中在改进合成方法制备纳米结构或介孔氧化铁来提高其电化学性能。

[0004] 石墨烯(graphene)是一种由碳原子紧密堆积成的单层二维蜂窝状(只包括六角原胞)晶格结构,它是由 sp^2 杂化的碳原子紧密排列而成的单层石墨片。具有超强导电性、超强硬度、良好导热性以及大比表面积,使其在复合材料领域得到很好的应用。目前报道的石墨烯跟氧化铁复合材料尽管在低倍率充放电性能有所提高,但是其高倍率和长周期循环性能并不好。此外,复合材料中氧化铁颗粒的结构较为单一,往往都是颗粒或者球体,并未涉及微观的材料设计合成。而且,大都制备工艺复杂、成本高,难以大量制备。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服氧化铁作为锂电池负极材料存在的问题,提供一种石墨烯负载菱面体氧化铁复合材料及其水热合成方法,制备一种新型的形貌独特、合成工艺简单和电性能较好锂离子电池负极材料。该复合材料为菱面体氧化铁与石墨烯片层的复合,作为基体骨架的石墨烯具有良好的导电性,而菱面体氧化铁可以通过负载在石墨烯片上,实现其良好导电性,提高了复合材料的表观电导率。同时氧化铁的体积膨胀可以在垂直于石墨烯的方向进行,从而减少结构坍塌。

[0006] 为达到上述目的,本发明采用如下技术方案:

一种石墨烯负载菱面体氧化铁复合材料,以单层石墨烯作为基体骨架,菱面体氧化铁在石墨烯片层两面均匀生长,生长在石墨烯上的菱面体氧化铁颗粒尺寸为 $50\sim 150\text{ nm}$,各个面都是规则的平行四边形,复合材料中氧化铁的重量百分比为 $60\%\sim 80\%$ 。

[0007] 一种石墨烯负载菱面体氧化铁复合材料的水热合成方法,具体步骤为:

1) 制备石墨烯氧化物前驱体;

2) 将步骤 1) 所得的前驱体在惰性气氛下 200~500℃低温预烧 2~6 h;

3) 取适量步骤 2) 所得到的粉末超声溶解于去离子水中, 然后加入一定质量的水溶性铁盐溶解于其中, 搅拌;

4) 在磁力搅拌器不断搅拌下, 将浓度为 0.04 mol/L 的乙酸钠缓慢滴加到步骤 3) 中的溶液中, 然后搅拌 0.5 h;

5) 将步骤 4) 所得的均匀溶液转入聚四氟乙烯反应釜中, 水热反应 6~24 h;

6) 将步骤 5) 的所得的溶液, 离心, 醇洗三次, 水洗三次, 烘干, 最终得到石墨烯负载菱面体氧化铁复合材料。

[0008] 上述步骤 2) 中的惰性气体为氮气、氩气中的一种。

[0009] 上述步骤 3) 的水溶性铁盐为硝酸铁、氯化铁、硫酸铁或醋酸铁的一种。

[0010] 上述步骤 3) 和步骤 4) 中的水溶性铁盐和乙酸钠的摩尔比为 0.3~1:1。

[0011] 上述步骤 5) 中的水热温度为 160~200 °C。

[0012] 石墨烯氧化物的制备参照 Yuxi Xu 等在 J. AM. CHEM. SOC., 130(18), 5856 (2008) 中所描述的方法制备。首先用过硫酸钾、五氧化二磷、浓硫酸将天然石墨预氧化, 然后利用高锰酸钾和浓硫酸进行二次氧化, 得到氧化石墨, 酸洗除去溶液中的重金属离子, 再经过水洗得到氧化石墨溶液, 高速离心、干燥得到氧化石墨固体。

[0013] 同纯相的氧化铁颗粒相比, 我们制备的纳米复合材料具备以下突出结构和性能特点, 本发明制备方法的突出特点在于:

(1) 制备工艺简单, 只需一步水热合成, 复合材料制备的过程在较低温温度下反应, 制备周期短; 产量大, 效率高, 可规模化应用。

[0014] (2) 制备的石墨烯负载菱面体氧化铁复合材料的结构特点在于菱面体氧化铁各个面都是规则的平行四边形, 生长在石墨烯片层两侧, 使石墨烯可以发挥出其骨架作用和导电作用。

[0015] (3) 用这种简单的水热方法制备的石墨烯负载菱面体氧化铁复合材料的锂电性能得到了很大的提高, 我们用同样的方法制备的纯相氧化铁的放电比容量在 100 个循环之后仅为 173.4 mAh/g, 而复合材料在 5mV-3.0 V 可逆容量为 1003.2 mAh/g, 而且在 100 mAh/g 的电流密度下充放电 100 次仍能维持在 657.2 mAh/g。循环性能提高为前者的 3 倍多。

[0016] 石墨烯负载菱面体氧化铁复合材料成功克服了纯相氧化铁的两个缺点, 是一种非常有前景的锂离子电池负极材料。

附图说明

[0017] 图 1 为实施例一下的石墨烯负载菱面体氧化铁复合材料的 XRD 图谱。

[0018] 图 2 为实施例二下的石墨烯负载菱面体氧化铁复合材料的 SEM 图片。

[0019] 图 3 为实施例三下的石墨烯负载菱面体氧化铁复合材料的 SEM 图片。

[0020] 图 4 为实施例四下的石墨烯负载菱面体氧化铁复合材料的充放电曲线。

[0021] 图 5 为实施例四下的石墨烯负载菱面体氧化铁复合材料的循环性能曲线。

具体实施方式

[0022] 下面通过实施例进一步说明本发明所提供的方法, 本发明不限于此。

[0023] 实施例一：以硫酸铁为铁源制备石墨烯负载菱面体氧化铁复合材料。

[0024] 将过硫酸钾($K_2S_2O_8$) 2.5 g, 五氧化二磷(P_2O_5) 2.5 g, 溶解于 12 mL 浓硫酸中, 加热到 80°C; 然后将 3 g 天然石墨加入上述溶液, 保温 80°C, 4.5 小时; 冷却至室温, 用 500 mL 去离子水稀释后, 静置过夜; 过滤, 用 0.2 mm filter 浮去残留酸; 60°C 真空干燥箱中干燥; 将得到的预氧化物加入到 120 mL 冰浴的浓硫酸中, 在搅拌下慢慢加入 15 g $KMnO_4$, 加的过程中保持温度在 20°C 以下。然后是温度控制在 35°C 搅拌 2 h。加 250 mL 去离子水稀释, 稀释过程中也要在冰浴中使温度低于 50°C。再搅拌 2 h, 再加 0.7 L 去离子水, 并立刻加入 20 mL 30% 的 H_2O_2 , 混合物产生气泡, 颜色由褐色变成了亮黄色, 约 0.5 h 后反应终止。将上述混合物过滤, 并用 1 L 的 1:10 稀盐酸洗涤, 过滤以去除部分金属离子; 再用 1L 水洗涤过滤, 以去除多余的酸; 将上述溶液溶解于 1 L 水中, 然后在 100 W 超声功率下超声 0.5 h 左右, 得氧化石墨溶液(GO), 离心分离后, 在空气中干燥得到棕黑色的产物即得需要的石墨烯氧化物。将前驱物石墨烯氧化物 0.2 g 置于惰性气体的保护下, 在 200~500°C 进行热解处理, 使得石墨氧化物脱水, 脱去羧基、羟基等含氧官能团, 得到石墨烯纳米片。

[0025] 取 0.60 g 硫酸铁加入 50 mL 去离子水中, 向其中加入 50 mg 石墨烯, 搅拌 15 min, 超声 0.5 h, 再加入 0.25g NaAc 搅拌 30 min, 至移入反应釜 180°C 水热 12 小时, 离心, 醇洗、水洗各 3 次, 80°C 烘干得到产物。

[0026] 将制备的产物与导电炭黑 Super P, 粘结剂聚四氟乙烯(PTFE) 按照质量比 8:1:1 比例均匀混合后, 在对辊机上制成膜, 用镜头铰成直径为 12mm 的圆膜, 干燥称重; 然后将极片用 20 MPa 的压力压在铜网, 使材料和铜网牢固结合, 极片制作完毕。电解液采用浓度为 1mol/L $LiPF_6$ 溶液(溶于 DMC 和 EC 等质量比配成的溶剂), 锂片作为负极。

[0027] 制备产物石墨烯负载菱面体氧化铁复合材料的 XRD 见图 1 所示, 由图可知我们成功制备了石墨烯负载复合材料, 无明显杂质峰, 且可以在 $2\theta = 26.5^\circ$ 处观察到石墨烯的(002) 峰。电性能测试显示, 该产物在 5mV-3.0 V 电压区间 100 mA/g 电流密度下可逆容量为 1063.2 mAh/g, 充放电循环 50 次仍能维持在 665.8 mAh/g。

[0028] 实施例二：以硝酸铁为铁源制备石墨烯负载菱面体氧化铁复合材料。

[0029] 取 0.808g 硝酸铁加入 100 mL 去离子水中, 向其中加入 100 mg 石墨烯, 搅拌 15 min, 超声 0.5 h, 再加入 0.50g NaAc 搅拌 30min, 至移入反应釜 160°C 水热 24 小时, 离心, 醇洗、水洗各 3 次, 80°C 烘干得到产物。

[0030] 烘干产物的扫描电镜照片见图 2, 由图可知, 菱面体氧化铁的直径为 50~100 nm, 各个面都为平行四变形, 菱面体氧化铁大多数在石墨烯表面分散均匀, 且在石墨烯两面均有附着, 该产物在 5mV-3.0 V 的电压窗口 100 mA/g 电流密度下的可逆容量为 1037.2 mAh/g, 充放电循环 50 次仍能维持在 677.2 mAh/g。

[0031] 实施例三：以醋酸铁为铁源制备石墨烯负载菱面体氧化铁复合材料。

[0032] 取 0.246 g 醋酸铁加入 50 mL 去离子水中, 向其中加入 50 mg 石墨烯, 搅拌 15 min, 超声 0.5 h, 再加入 0.5g NaAc 搅拌 30min, 至移入反应釜 180°C 水热 24 小时, 离心, 醇洗、水洗各 3 次, 80°C 烘干得到产物。

[0033] 产物的扫描电镜照片见图 3, 可以看到直径为 80~150 nm 的菱面体氧化铁颗粒均匀负载在石墨烯的表面, 未见明显团聚堆叠现象。并有若干颗粒被一层透明薄纱石墨烯遮盖, 说明菱面体氧化铁颗粒分布在石墨烯的两侧。电化学测试表明制备的材料在 5mV-3.0 V

的电压窗口 100 mA/g 电流密度下的可逆容量为 1023.9 mAh/g, 充放电循环 50 次仍能维持在 697.2 mAh/g。

[0034] 实施例四: 以氯化铁为铁源制备石墨烯负载菱面体氧化铁复合材料。

[0035] 取 0.27g 氯化铁加入 50 mL 去离子水中, 向其中加入 50 mg 石墨烯, 搅拌 15 min, 超声 0.5 h, 再加入 0.25g NaAc 搅拌 30min, 至移入反应釜 200℃ 水热 6 小时, 离心, 醇洗、水洗各 3 次, 80℃ 烘干得到产物。

[0036] 图 4 是以石墨烯负载菱面体氧化铁复合材料模拟电池的前两次充放电容量 - 电压曲线。由图可见, 合成产物在 5mV-3.0 V 的电压窗口 100 mA/g 电流密度下的首次可逆容量为 1003.2 mAh/g, 首次放电曲线有三个放电平台, 分别在 1.50 V ~ 1.75 V, 0.75 V ~ 1.00 V 和 0.50V ~ 0.6 V 处, 第三次放电平台最长, 嵌锂容量主要集中在该平台。石墨烯氧化铁的第二次放电容量为 956.2 mAh/g, 并只有一个放电平台 (0.75 V ~ 1.0 V)。图 5 为该复合材料在 100 mA/g 电流密度下循环性能图, 测试表明, 充放电 50 次后该材料放电容量仍能维持在 657.2 mAh/g, 体现出较好的循环性能。

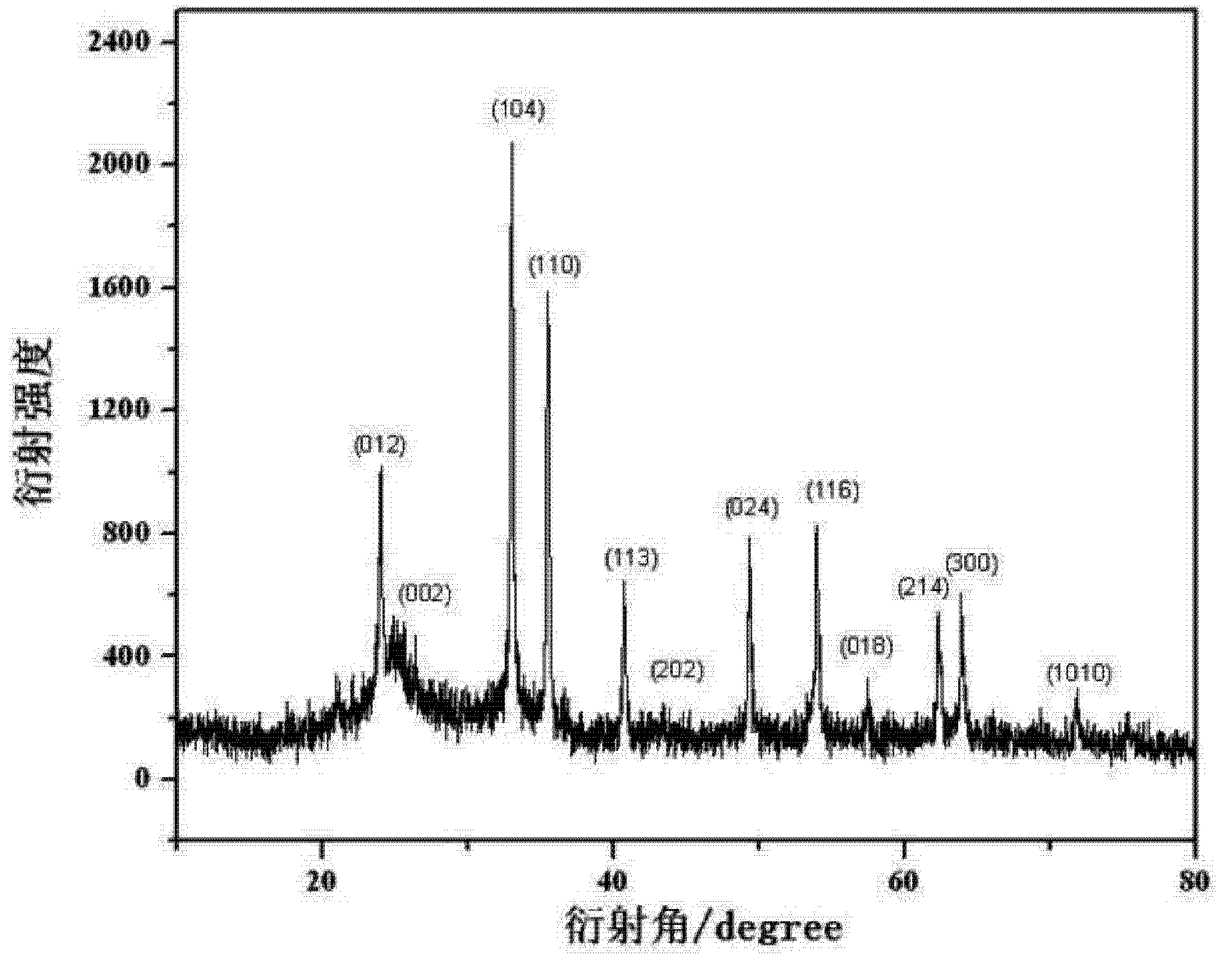


图 1

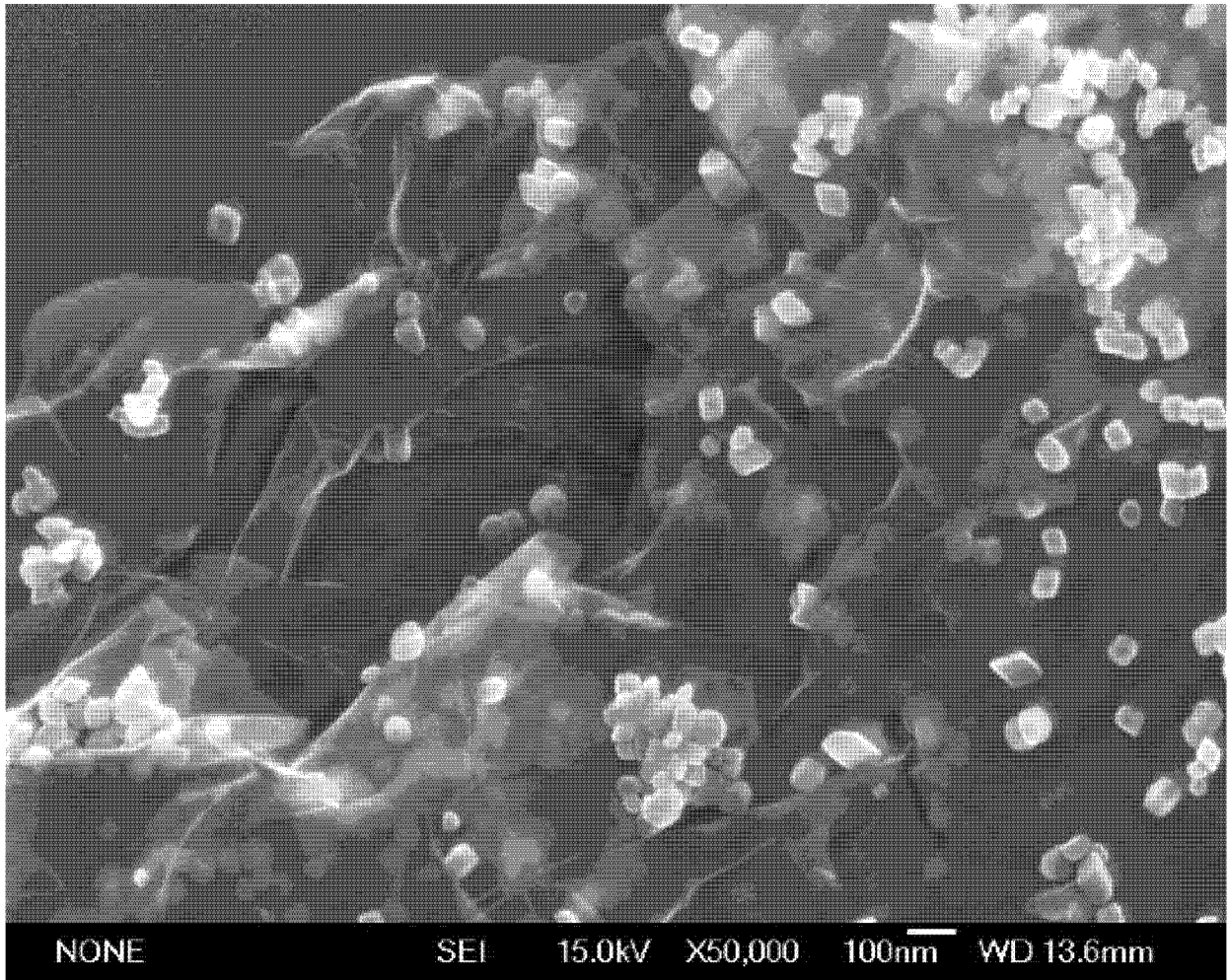


图 2

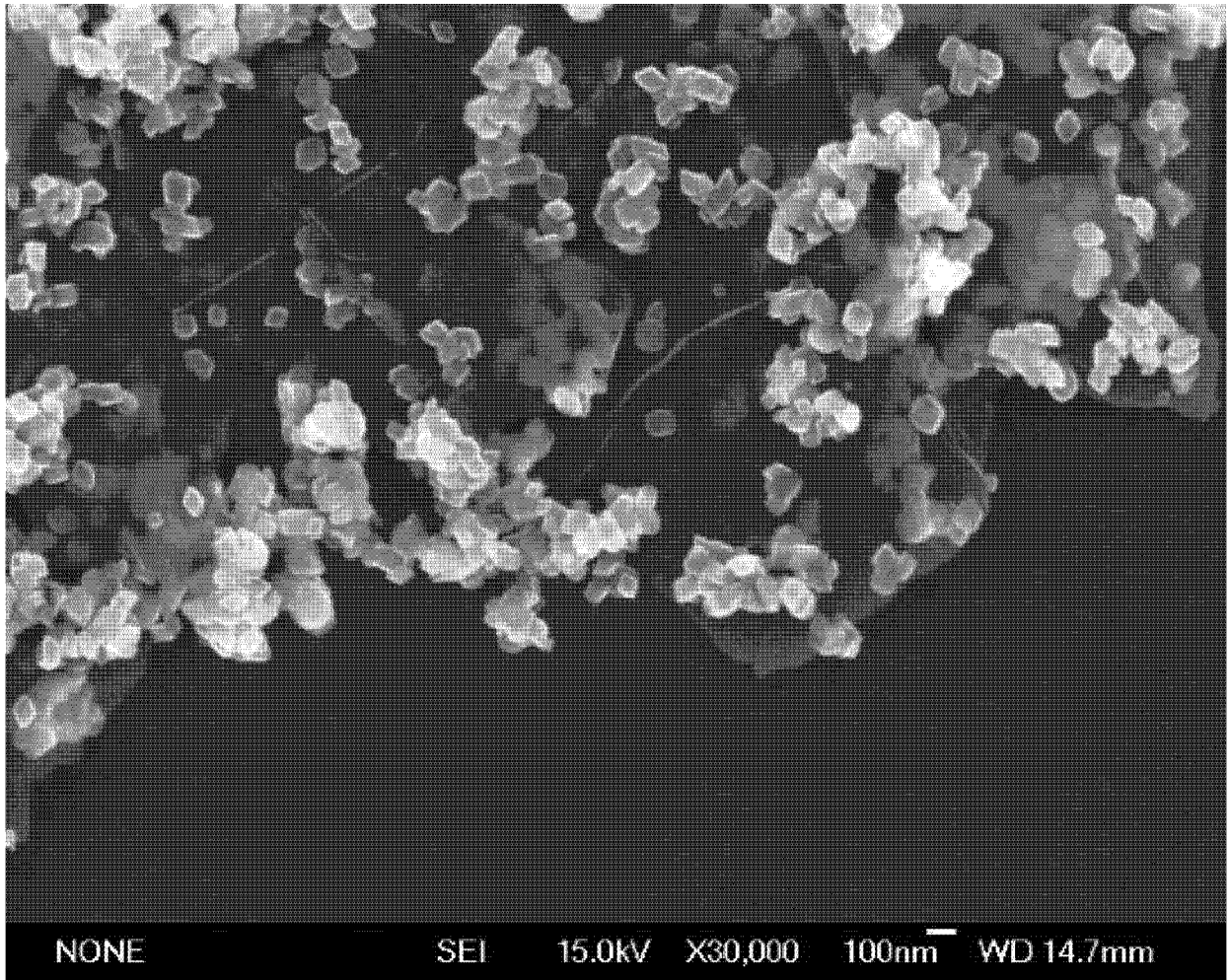


图 3

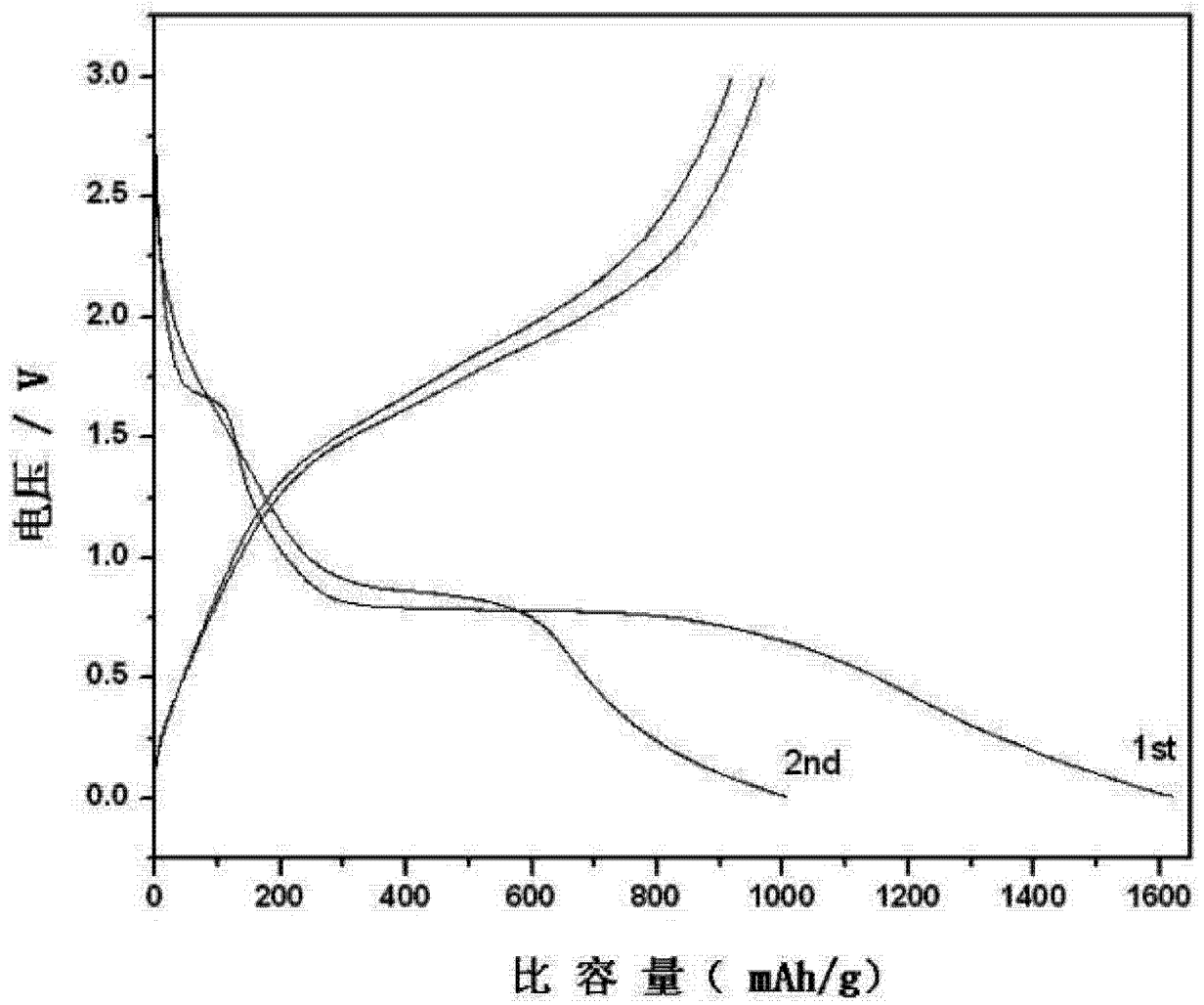


图 4

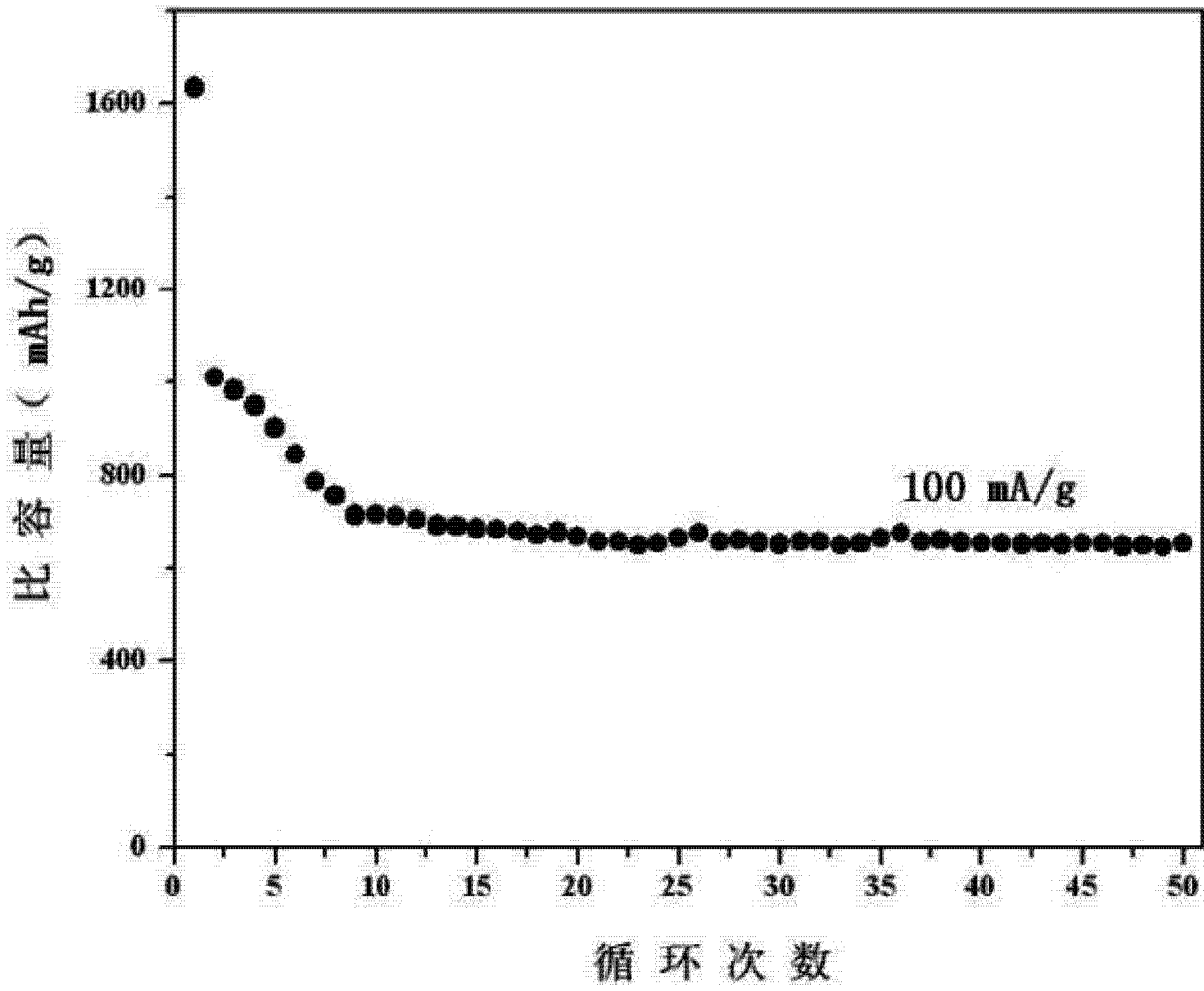


图 5