



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105514365 B

(45)授权公告日 2018.06.08

(21)申请号 201510873763.1

(22)申请日 2015.12.02

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105514365 A

(43)申请公布日 2016.04.20

(73)专利权人 常州大学
地址 213164 江苏省常州市武进区滆湖路1号

(72)发明人 任玉荣 王佳伟 贾树勇 丁建宁

(51)Int.Cl.
H01M 4/36(2006.01)
H01M 4/52(2010.01)
H01M 4/587(2010.01)
H01M 10/0525(2010.01)

(56)对比文件

CN 102054986 A,2011.05.11,
US 7026069 B1,2006.04.11,
CN 104617300 A,2015.05.13,
Isara Kotutha,Ekaphan Swatsitang等
.One-pot hydrothermal synthesis,
characterization, and electrochemical
properties of rGO/ MnFe₂O₄
nanocomposites.《Japanese Journal of
Applied Physics》.2015,第54卷第06FH10-1至
第06FH10-7页.

审查员 李祥

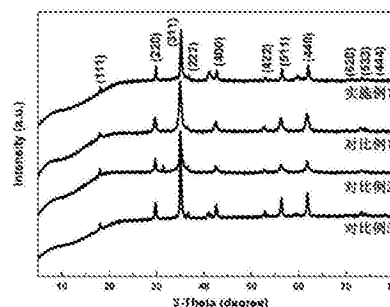
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

一种水热法制备锂离子电池负极材料
MnFe₂O₄/rGO的工艺

(57)摘要

本发明属于锂离子电池负极材料制备技术范畴,特别涉及了一种水热法制备锂离子电池负极材料MnFe₂O₄/rGO的工艺方法。负极材料MnFe₂O₄/rGO以二价锰盐、三价铁盐以及氨水为原料,与经过PVP表面改性的石墨烯材料复合,改善了单一铁氧化物材料作为锂离子电池负极材料时电导率低、电化学性能差的缺点。Mn²⁺的掺杂改变原先单一铁氧化物材料的晶格参数,材料中出现更多缺陷空位,更有利于锂离子在负极材料中的脱嵌;而rGO的加入改善了单一金属氧化物材料作为锂离子电池负极材料时体积变化率大,循环稳定性差的弱点。本发明制备的MnFe₂O₄/rGO材料具有出色的电化学循环及倍率性能,契合了对新型锂离子电池的需求。



1. 一种制备锂离子电池负极材料 $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ 的方法,其特征在于:所述的方法为,首先对氧化石墨材料进行表面改性,制备锰铁-铵根离子络合物/氧化石墨前驱体;而后通过高温水热反应,并利用硼氢化钠对氧化石墨进行还原,制备得 $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ 复合材料;最后再在 N_2 气氛下进行高温煅烧,获得更高结晶度的 $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ 复合材料;

所述方法的具体步骤为,

(1) 采用改进的Hummers方法制备氧化石墨粉末;

(2) 将步骤(1)中得到的氧化石墨粉末分散于水中,搅拌、超声,形成分散液A,

所述的氧化石墨粉末为20mg;

(3) 将乙二醇或乙二醇的溶液和步骤(2)中得到的分散液A混合,并加入聚乙烯吡咯烷酮,超声形成分散液B;

(4) 将二价锰盐和三价铁盐加入到去离子水中,并与步骤(3)中得到的分散液B混合,形成混合液C,

所述的二价锰盐为四结合水二氯化锰,所述的三价铁盐为六结合水三氯化铁,

四结合水二氯化锰以10mL的1mol/L的 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液加入,六结合水三氯化铁以10mL的2mol/L的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液加入;

(5) 将氨水和步骤(4)中得到的混合液C混合,搅拌形成混合液D;

(6) 向步骤(5)中得到的混合液D中加入硼氢化钠,搅拌后转入反应釜内,在 $120^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ 下反应6~12h;

(7) 反应结束后抽滤、水洗、醇洗后,将产物干燥,并且在 N_2 气氛下 $400^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 高温烧结2~5h,得到所需的最终样品 $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ 。

2. 如权利要求1所述的制备锂离子电池负极材料 $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ 的方法,其特征在于:步骤(2)中,氧化石墨粉末分散于水中的浓度为0.02g/L~2g/L。

3. 如权利要求1所述的制备锂离子电池负极材料 $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ 的方法,其特征在于:步骤(3)中,乙二醇或乙二醇的溶液和步骤(2)中得到的分散液A以1:1的体积比混合。

4. 如权利要求1所述的制备锂离子电池负极材料 $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ 的方法,其特征在于:步骤(7)中, N_2 气氛下烧结操作时的升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min} \sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

5. 如权利要求1所述的制备锂离子电池负极材料 $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ 的方法,其特征在于:步骤(5)中,氨水的溶质质量浓度为25%。

6. 如权利要求1所述的制备锂离子电池负极材料 $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ 的方法,其特征在于:步骤(3)中,聚乙烯吡咯烷酮分子量为58000。

一种水热法制备锂离子电池负极材料MnFe₂O₄/rGO的工艺

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池负极材料制备技术范畴,特别涉及了一种水热法制备锂离子电池负极材料MnFe₂O₄/rGO的工艺方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池,作为一类出色的储能设备,由于其容量大,循环性能好等特点,在现代储能领域一直有着自己独特的地位。锂离子电池,主要由正极材料、负极材料以及电解液三部分组成,其工作原理是通过锂离子在正、负极材料之间不断地嵌入和脱逸来实现的。

[0003] 锂离子电池负极材料的选择,对整个锂离子电池电化学性能的提高都有着重要的意义。锂离子电池负极材料分类很多,最常见的分类炭基、金属基、类金属基材料等。

[0004] 金属基材料,例如以过渡金属氧化物——四氧化三铁为基体,辅以Mn²⁺的掺杂,制备MnFe₂O₄材料。锰铁氧体(MnFe₂O₄):黑色粉末,分子量230.94,尖晶石结构,具有较高的理论比容量(928mAh/g);Mn²⁺以及Fe³⁺来源丰富、价格低廉,是一种很有前途的锂离子电池负极材料。但由于其电阻率高、电导率低、体积膨胀率大等缺点,限制了其作为锂离子电池负极材料方面的应用。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提出一种水热法制备锂离子电池负极材料MnFe₂O₄/rGO的工艺,获得循环比容量高、循环稳定性好的锂离子电池负极材料。本发明首先利用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)对氧化石墨材料进行表面改性,同时,Mn²⁺、Fe³⁺、NH₄⁺通过离子吸附、成分络合等一系列物理、化学反应,制备锰铁-铵根离子络合物/氧化石墨前驱体;而后通过高温水热反应,并利用硼氢化钠对氧化石墨进行还原,制备得MnFe₂O₄/rGO复合材料;最后再在N₂气氛下进行高温煅烧,获得更高结晶度的MnFe₂O₄/rGO复合材料。

[0006] 本发明采用的技术方案为:以三价铁盐、二价锰盐、铵盐、氧化石墨、还原剂、表面改性剂为原料制备锂离子电池负极材料MnFe₂O₄/rGO,MnFe₂O₄/rGO复合材料中rGO的质量分数在3%~10%,复合材料上MnFe₂O₄粒度为15~30nm,

[0007] 其中,氧化石墨是以天然鳞片石墨为原料,采用公知的改进Hummers方法制备得到的,

[0008] 二价锰盐为四结合水二氯化锰,三价铁盐为六结合水三氯化铁,还原剂为硼氢化钠,表面改性剂为聚乙烯吡咯烷酮(PVP),

[0009] 上述制备工艺的具体步骤为:

[0010] (1) 采用改进的Hummers方法制备氧化石墨粉末;

[0011] (2) 将步骤(1)中得到的氧化石墨粉末以0.02g/L~2g/L的浓度分散于水中,搅拌10~20min,超声1h~3h,形成分散液A;

[0012] (3) 将乙二醇和步骤(2)中得到的分散液A以1:1的体积比混合,并加入0.1~0.5g聚乙烯吡咯烷酮,超声5~20min,形成分散液B;

[0013] (4) 将四结合水二氯化锰和六结合水三氯化铁以1:2的摩尔比加入到20~40mL的去离子水中,并与步骤(3)中得到的分散液B以1:2的体积比混合,形成混合液C;

[0014] (5) 将氨水和步骤(4)中得到的混合液C以0.02~0.05的比例混合,搅拌1h形成混合液D;

[0015] (6) 以0.2~0.5g/L的浓度向步骤(5)中得到的混合液D中加入硼氢化钠,搅拌10~15min后转入反应釜内,在120℃~180℃下反应6~12h;

[0016] (7) 反应结束后抽滤、水洗、醇洗后,产物在80℃下干燥4h,并且在N₂气氛下400℃~500℃高温烧结2~5h,得到所需的最终样品MnFe₂O₄/rGO,

[0017] 其中,N₂气氛下烧结操作时的升温速率为5℃/min~10℃/min,

[0018] 本发明中采用三价铁盐(FeCl₃·6H₂O)、二价锰盐(MnCl₂·4H₂O)为原料,辅以氨水、乙二醇,在水热反应条件下,制备出了颗粒度在15nm左右的MnFe₂O₄颗粒,而后再通过一次400℃~500℃下的高温烧结,明显改善了MnFe₂O₄颗粒与rGO的复合程度,且材料的结晶度也得到了进一步的改善(烧结后,MnFe₂O₄颗粒度在25nm左右),制备出的材料在作为锂离子电池负极材料时,表现出了优异的电化学性能。

[0019] 另外,本发明还提供了一种采用上述水热法制备的MnFe₂O₄/rGO材料作为负极材料,制作锂离子电池的应用(锂离子电池的制作方法为本领域的常规工艺)。

[0020] 本发明带来的有益技术效果:

[0021] 负极材料MnFe₂O₄/rGO以二价锰盐、三价铁盐以及氨水为原料,与经过PVP表面改性的石墨烯材料进行复合,改善了单一铁氧体材料作为锂离子电池负极材料时电导率低、电化学性能差的缺点;Mn²⁺的掺杂改变原先单一铁氧体材料的晶格参数,材料中出现更多缺陷空位,更有利于锂离子在负极材料中的脱嵌;而rGO的加入改善了单一金属氧化物材料作为锂离子电池负极材料时体积变化率大,循环稳定性差的弱点。

[0022] 经过表面改性剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)表面改性的MnFe₂O₄/rGO复合材料,较之未经表面改性的四氧化三锰/石墨烯复合材料,材料的分散性得到了明显的改善;

[0023] 经过高温烧结后的MnFe₂O₄/rGO材料,较之未经高温烧结的MnFe₂O₄/rGO材料,结晶度得到了明显的提升,颗粒度可以达到25nm左右;

[0024] 作为一种锂离子电池的负极材料,MnFe₂O₄/rGO相较于未与rGO复合MnFe₂O₄颗粒,循环的稳定性得到了明显的优化;

[0025] 作为一种锂离子电池的负极材料,烧结过后的MnFe₂O₄/rGO在50mA/g的电流密度下进行恒流充放电时,首次放比电容量高达1300mAh/g左右,充电比容量为800mAh/g左右,库伦效率可以达到61.5%,在进行40次循环周期过后,材料的循环可逆容量仍可以维持在730mAh/g左右。

附图说明

[0026] 图1是本发明实施例1制得的经高温烧结的MnFe₂O₄/rGO,对比例1制得的未经高温烧结的MnFe₂O₄、对比例2制得的未经高温烧结的MnFe₂O₄/rGO和对比例3制得的经高温烧结的MnFe₂O₄的X射线衍射仪分析图;

[0027] 图2是本发明实施例1制得的经高温烧结的MnFe₂O₄/rGO(a),对比例1制得的未经高温烧结的MnFe₂O₄(b)、对比例2制得的未经高温烧结的MnFe₂O₄/rGO(c)和对比例3制得的经

高温烧结的 MnFe_2O_4 (d) 的扫描电子显微镜照片；

[0028] 图3是本发明实施例1制得的经高温烧结的 $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ 的拉曼图谱；

[0029] 图4是本发明实施例1制得的经高温烧结的 $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ 的热重曲线；

[0030] 图5是本发明实施例1制得的经高温烧结的 $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ 和对比例3制得的经高温烧结的 MnFe_2O_4 的循环性能对比图；

[0031] 图6是本发明实施例1制得的经高温烧结的 $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ 和对比例3制得的经高温烧结的 MnFe_2O_4 的倍率性能对比图。

具体实施方式

[0032] 实施例1

[0033] (1) 采用改进的Hummers方法制备氧化石墨粉末；

[0034] (2) 将步骤(1)中得到的氧化石墨粉末20mg分散于20mL水中,搅拌10min,超声3h,形成分散液A；

[0035] (3) 将20mL乙二醇加入步骤(2)中得到的分散液A中,并加入0.2g聚乙烯吡咯烷酮(分子量为58000),超声10min,形成分散液B；

[0036] (4) 将10mL的 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液(1mol/L)和10mL的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液(2mol/L)加入到步骤(3)中得到的分散液B中,搅拌30min,形成混合液C；

[0037] (5) 向步骤(4)中得到的混合液C中用滴管缓慢滴加1.5mL溶质质量浓度为25%的氨水,搅拌1h形成混合液D；

[0038] (6) 向步骤(5)中得到的混合液D中加入20mg硼氢化钠,搅拌10min后转入反应釜内,在 180°C 下反应10h；

[0039] (7) 反应结束后自然冷却,抽滤,水洗、醇洗各三次后,产物在 80°C 下干燥4h,并且在 N_2 气氛下 500°C (升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$)高温烧结3h,得到所需的最终样品 $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ 。

[0040] 对比例1

[0041] (1) 将20mL的乙二醇和0.2g的PVP加入20mL水中,超声10min,

[0042] (2) 将10mL的 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液(1mol/L)和10mL的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液(2mol/L)加入到步骤(1)中得到的体系中,搅拌30min,

[0043] (3) 向步骤(2)中得到的体系中用滴管缓慢滴加1.5mL溶质质量浓度为25%的氨水,搅拌1h,

[0044] (4) 向步骤(3)中得到的体系中加入20mg硼氢化钠,搅拌10min后转入反应釜内,在 180°C 下反应10h,

[0045] (5) 反应结束后自然冷却,抽滤,水洗、醇洗各三次后,产物在 80°C 下干燥4h,得到未经高温烧结的 MnFe_2O_4 样品。

[0046] 对比例2

[0047] (1) 采用改进的Hummers方法制备氧化石墨粉末；

[0048] (2) 将步骤(1)中得到的氧化石墨粉末20mg分散于20mL水中,搅拌10min,超声3h,形成分散液A；

[0049] (3) 将20mL乙二醇加入步骤(2)中得到的分散液A中,并加入0.2g聚乙烯吡咯烷酮(分子量为58000),超声10min,形成分散液B；

[0050] (4) 将10mL的 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液(1mol/L)和10mL的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液(2mol/L)加入到步骤(3)中得到的分散液B中,搅拌30min,形成混合液C;

[0051] (5) 向步骤(4)中得到的混合液C中用滴管缓慢滴加1.5mL溶质质量浓度为25%的氨水,搅拌1h形成混合液D;

[0052] (6) 向步骤(5)中得到的混合液D中加入20mg硼氢化钠,搅拌10min后转入反应釜内,在180°C下反应10h;

[0053] (7) 反应结束后自然冷却,抽滤,水洗、醇洗各三次后,产物在80°C下干燥4h,得到未经高温烧结的 $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ 样品。

[0054] 对比例3

[0055] (1) 将20mL的乙二醇和0.2g的PVP加入20mL水中,超声10min,

[0056] (2) 将10mL的 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液(1mol/L)和10mL的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液(2mol/L)加入到步骤(1)中得到的体系中,搅拌30min,

[0057] (3) 向步骤(2)中得到的体系中用滴管缓慢滴加1.5mL溶质质量浓度为25%的氨水,搅拌1h,

[0058] (4) 向步骤(3)中得到的体系中加入20mg硼氢化钠,搅拌10min后转入反应釜内,在180°C下反应10h,

[0059] (5) 反应结束后自然冷却,抽滤,水洗、醇洗各三次后,产物在80°C下干燥4h,并且在 N_2 气氛下500°C(升温速率为5°C/min)高温烧结3h,得到经高温烧结的 MnFe_2O_4 样品。

[0060] 本发明中样品所测XRD数据是用日本Rigaku公司生产的、型号为RigakuD/max-2500/PC的X-射线衍射仪来进行测试所得;本发明中样品所测扫描电子显微镜图像(SEM)是用型号为SEM FEI INSPECT-F的扫描电镜进行测试的;本发明中样品的拉曼图谱的测试设备型号为RenishawinVia-reflex;本发明中样品的热重曲线是用型号为NETZSCH TG 209F1Libra的热重测试仪进行测试的;在本发明中样品的电化学性能测试过程中,电池是在布劳恩公司生产的型号为MBC-Labstar(1200/780)的真空手套箱中组装的;电池型号为2032,恒流充放电曲线和倍率性能曲线是在型号为CT2001A的蓝电测试系统下进行测试的。

[0061] 实验结果与分析

[0062] 1、实施例1和对比例1、2、3所制得的样品材料的晶相检测:

[0063] 图1为实施例1和对比例1、2、3所制得的样品材料的XRD图像,从图像中可以看出,四个样品的主相都是立方相的 MnFe_2O_4 ,其数据与标准数据(JCPDS 73-1964)相一致。

[0064] 2、实施例1和对比例1、2、3所制得的样品材料的形貌分析:

[0065] 图2为实施例1和对比例1、2、3所制得的样品材料的SEM图像,从图像中可以看出,依据对比例1和对比例2所制得的样品都具有15nm左右的结晶粒度,而依据实施例1和对比例3所制得的样品具有25nm左右的结晶粒度,材料的结晶度经烧结后有明显改善。

[0066] 3、实施例1所制得的样品材料的拉曼测试:

[0067] 图3为实施例1所制得的样品材料的拉曼图谱,从图谱中可以看出,在609 cm^{-1} 、1351 cm^{-1} 、1596 cm^{-1} 、2705 cm^{-1} 、2930 cm^{-1} 、3204 cm^{-1} 处有6个特征峰,它们分别代表的是 MnFe_2O_4 的特征峰和rGO材料的D峰、G峰、2D峰、D+G峰、2D'峰。

[0068] 4、实施例1所制得的样品材料的组成含量分析:

[0069] 图4为实施例1所制得的样品材料的热重曲线,从曲线中可以看出,在测试过程中,

在101.5℃和335.5℃处有两个明显的吸热峰,它们分别代表的是材料中水的蒸发和rGO的分解,从中分析可知,根据实施例1所制得的样品材料中rGO的含量仅有4.7%。

[0070] 5、实施例1和对比例3制得的经高温烧结的的样品材料的电化学性能测试

[0071] 图5(a)为实施例1所制得的样品材料的恒流充放电曲线,图5(b)为对比例3所制得的样品材料的恒流充放电曲线。从曲线中可以看出,有rGO材料复合的样品(实施例1)的循环可逆容量在进行了40个循环周期以后,仍然可以维持在700mAh/g左右,而未与rGO材料复合的样品(对比例3)的充放电比容量有非常明显的衰减,在40个循环周期过后,材料的容量仅有220mAh/g左右。rGO材料的加入,有效地减少了单一 MnFe_2O_4 材料在作为锂离子电池负极材料时,循环过程中体积变化率大、结构不稳定等问题。

[0072] 图6(a)为实施例1所制得的样品材料的倍率性能曲线,图6(b)为对比例3所制得的样品材料的倍率性能曲线。从曲线中可以看出,在50mA/g的电流密度下,实施例1所制得的样品材料可以获得较为稳定的700mAh/g的可逆比容量,即使电流密度增加到1600mA/g,它仍然可以获得约200mAh/g的比容量,即使再把材料在100mA/g的电流密度下进行测试,从放电比容量也可以维持在550mAh/g左右,具有优良的大电流充放电性能。相较之下,对比例3所制得的样品材料的倍率性能则不尽如人意,随着电流密度的增大,其充放电比容量的衰减程度极其明显。这是因为实施例1所制得的样品材料中加入的rGO加强了材料的稳定性。

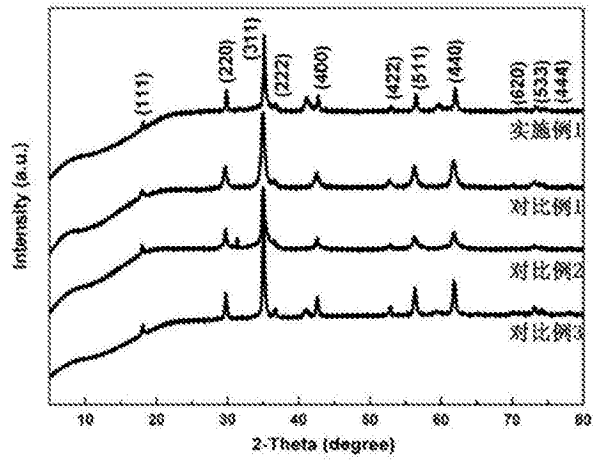


图1

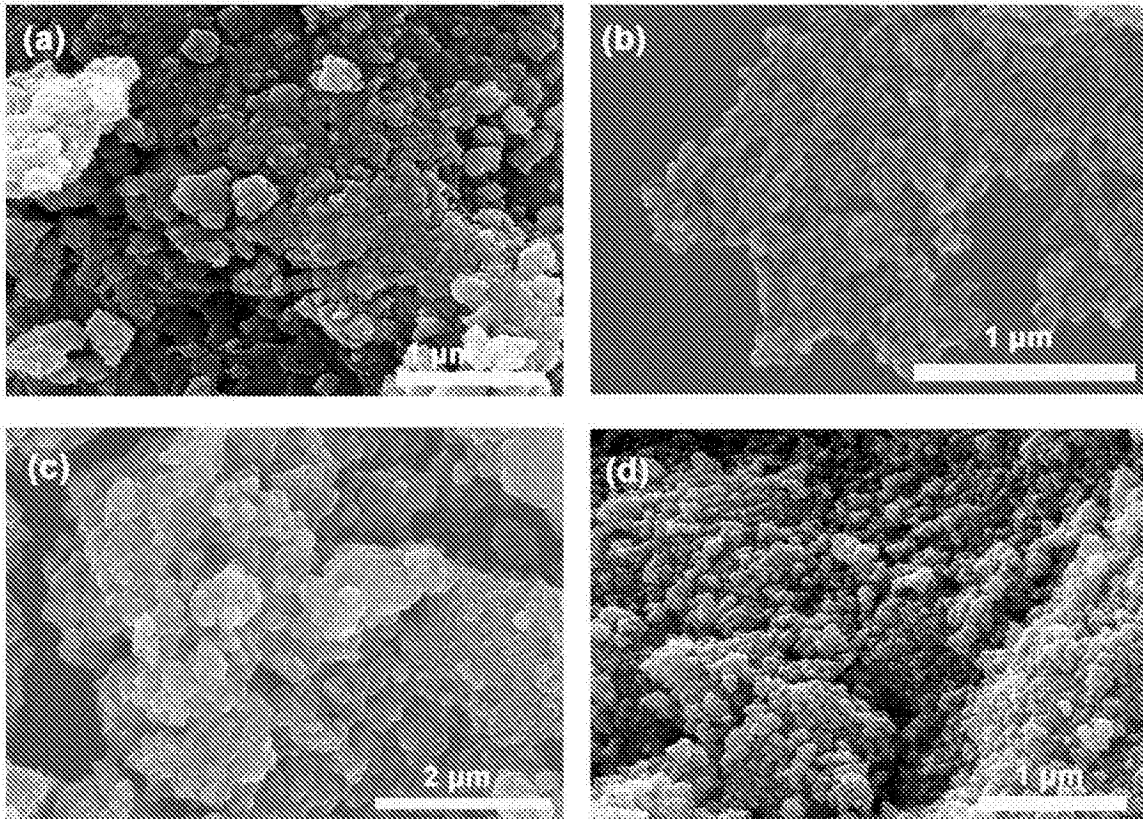


图2

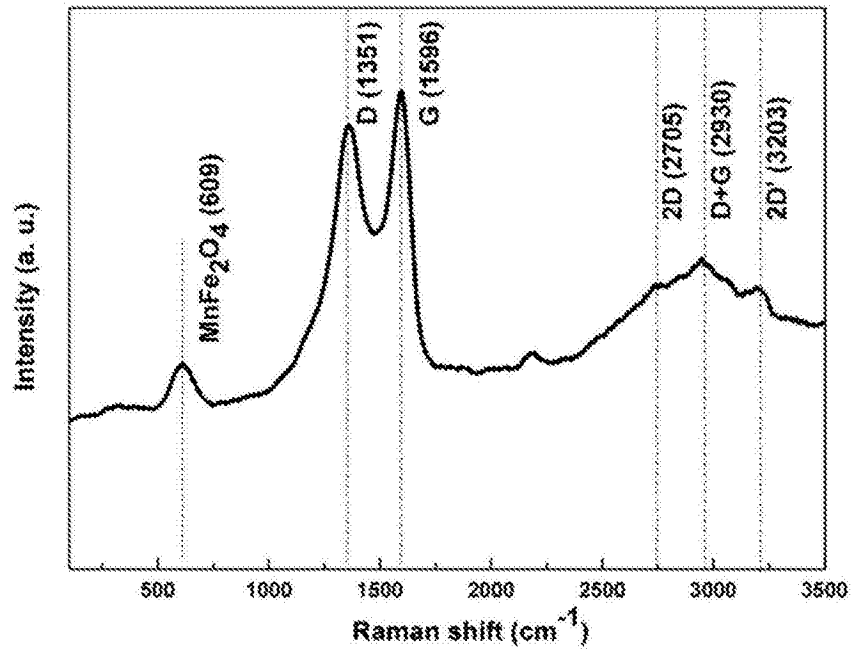


图3

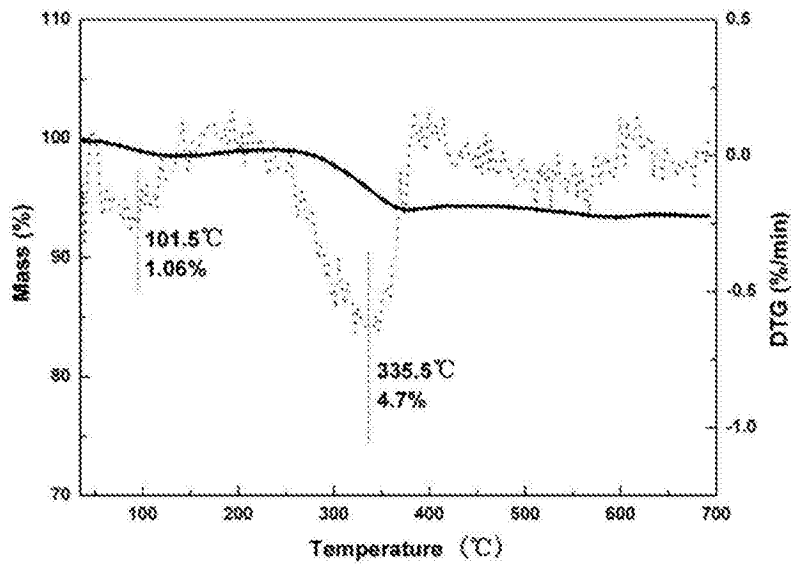


图4

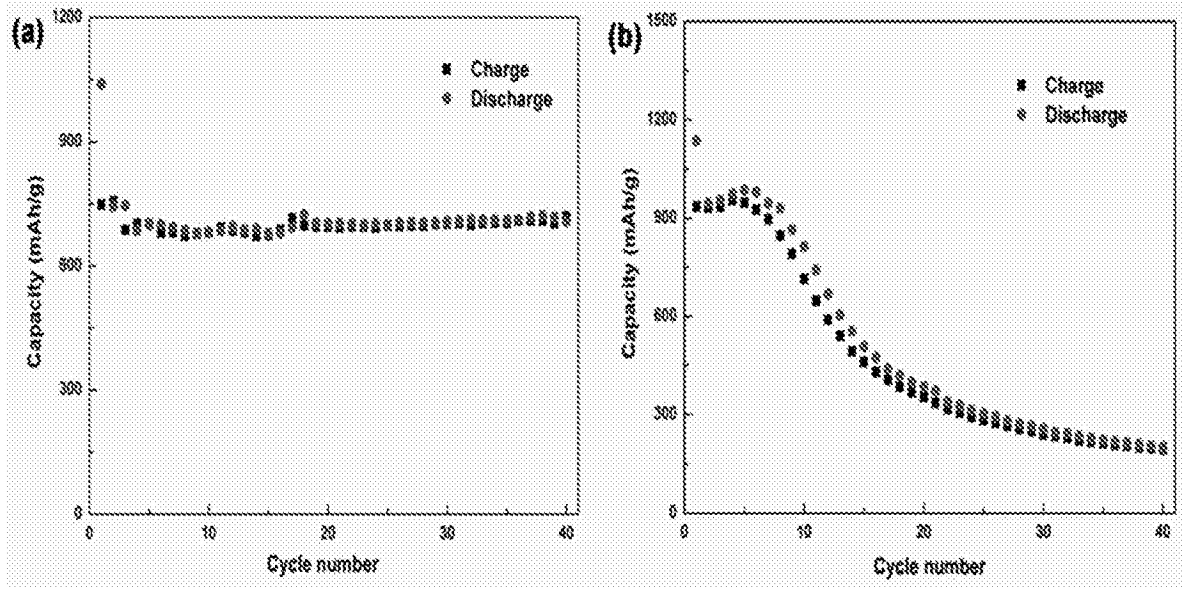


图5

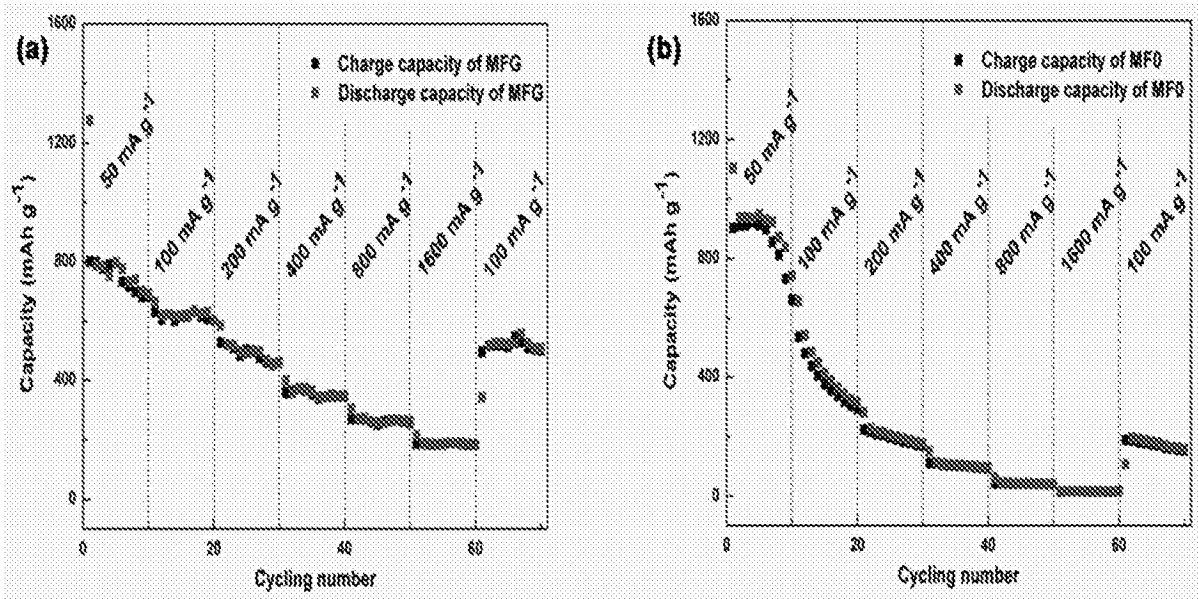


图6