



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106935805 A

(43)申请公布日 2017. 07. 07

(21)申请号 201710226990.4

H01M 4/62(2006.01)

(22)申请日 2017.04.07

H01M 10/0525(2010.01)

(71)申请人 哈尔滨工业大学

地址 150001 黑龙江省哈尔滨市南岗区西
大直街92号

(72)发明人 袁国辉 许俊 刘荣 李小龙
黎恩源

(74)专利代理机构 哈尔滨市松花江专利商标事
务所 23109

代理人 李红媛

(51)Int.Cl.

H01M 4/1391(2010.01)

H01M 4/131(2010.01)

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/485(2010.01)

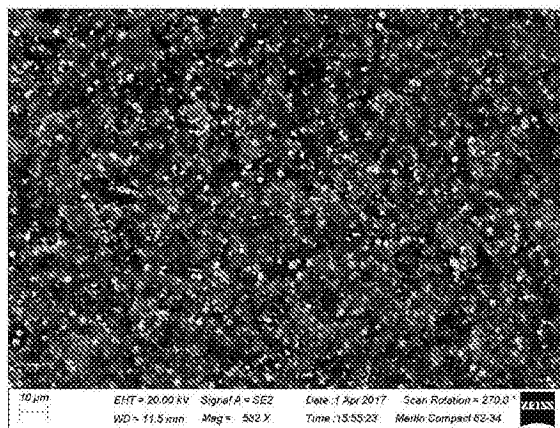
权利要求书2页 说明书7页 附图3页

(54)发明名称

一种三氧化二铁/石墨烯自支撑电极的制备
方法

(57)摘要

一种三氧化二铁/石墨烯自支撑电极的制备方法,它涉及一种自支撑电极的制备方法。本发明的目的是解决现有方法制备的锂离子电池自支撑负极材料中存在的产量低,比容量低,循环容量保有率差和倍率性能差等问题。方法:一、配置溶液;二、制备混合溶液;三、制备反应产物I;四、制备加入粘结剂的悬浊液;五、制备自支撑材料;六、高温煅烧。利用本发明制备的三氧化二铁/石墨烯自支撑电极组装的半电池先采取100mA/g循环3次,再采用1000mA/g循环500次后充电比容量超过600mAh/g,较首次充电比容量而言,容量保持率高达89.79%。本发明可获得一种三氧化二铁/石墨烯自支撑电极的制备方法。



1. 一种三氧化二铁/石墨烯自支撑电极的制备方法,其特征在于该方法具体是按以下步骤完成的:

一、配置溶液:

①、将铁盐溶于去离子水中,得到铁盐溶液;

步骤一①中所述的铁盐的质量与去离子水的体积比为(2g~5g):(5mL~40mL);

②、将尿素溶于去离子水中,得到尿素溶液;

步骤一②中所述的尿素的质量与去离子水的体积比为(0.66g~2g):(5mL~10mL);

③、将石墨烯质量分数为3%的石墨烯导电液加入到去离子水中,得到石墨烯分散液;

步骤一③中所述的石墨烯质量分数为3%的石墨烯导电液的质量与去离子水的体积比为(4.93g~23.66g):(10mL~25mL);

二、在搅拌速度为150r/min~400r/min下,将铁盐溶液逐滴滴加到石墨烯分散液中,再在搅拌速度为150r/min~400r/min下继续搅拌20min~40min,再逐滴滴入尿素溶液,再在搅拌速度为150r/min~400r/min下继续搅拌20min~40min;得到混合溶液;

步骤二中所述的铁盐溶液与石墨烯分散液的体积比为(5~40):(10~25);

步骤二中所述的铁盐溶液与尿素溶液的体积比为(5~40):(5~10);

三、将混合溶液转移至含有聚四氟乙烯内衬的水热釜中,再将含有聚四氟乙烯内衬的水热釜在油浴中进行反应,得到反应产物I;

步骤三中所述的将含有聚四氟乙烯内衬的水热釜在油浴中进行反应时含有聚四氟乙烯内衬的水热釜内的搅拌速度为100r/min~400r/min,油浴温度为110℃~220℃,油浴反应时间为4h~20h;

四、将步骤三中得到的反应产物I在搅拌速度为150r/min~400r/min下磁力搅拌5min~10min,得到分散均匀的悬浊液;向分散均匀的悬浊液中加入去离子水,再加入粘结剂溶液,再超声分散10min~30min,得到加入粘结剂的悬浊液;

步骤四中所述的分散均匀的悬浊液与去离子水的体积比为0.7:10;

步骤四中所述的粘结剂溶液的质量与分散均匀的悬浊液的体积比为0.2g:(0.5mL~3mL);

五、将步骤四中得到的加入粘结剂的悬浊液进行真空抽滤,得到产物II;再将产物II和滤膜进行干燥,最后去除滤膜,得到自支撑材料;

六、将自支撑材料放入管式炉中,再将管式炉以升温速率为2℃/min~5℃/min的升温速率升温至300℃~800℃,再在温度为300℃~800℃下煅烧0.5h~10h,得到三氧化二铁/石墨烯自支撑电极材料。

2. 根据权利要求1所述的一种三氧化二铁/石墨烯自支撑电极的制备方法,其特征在于步骤一①中所述的铁盐为 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、硝酸铁和氯化铁中的一种或其中几种的混合物。

3. 根据权利要求1所述的一种三氧化二铁/石墨烯自支撑电极的制备方法,其特征在于步骤四中所述的超声分散的功率为100W。

4. 根据权利要求1所述的一种三氧化二铁/石墨烯自支撑电极的制备方法,其特征在于步骤四中所述的粘结剂溶液的浓度为1%~5%;所述的粘结剂溶液为羧甲基纤维素钠溶液或海藻酸钠溶液。

5. 根据权利要求1所述的一种三氧化二铁/石墨烯自支撑电极的制备方法,其特征在于

步骤一①中所述的铁盐的质量与去离子水的体积比为4g:(5mL~20mL)。

6.根据权利要求1所述的一种三氧化二铁/石墨烯自支撑电极的制备方法,其特征在于步骤一②中所述的尿素的质量与去离子水的体积比为(1.33g~2g):(5mL~10mL)。

7.根据权利要求1所述的一种三氧化二铁/石墨烯自支撑电极的制备方法,其特征在于步骤四中所述的粘结剂的质量与分散均匀的悬浊液的体积比为0.2g:(0.5mL~0.7mL)。

8.根据权利要求1所述的一种三氧化二铁/石墨烯自支撑电极的制备方法,其特征在于步骤六中将自支撑材料在温度为300℃~450℃下煅烧0.5h~3h,得到三氧化二铁/石墨烯自支撑电极材料。

9.根据权利要求1所述的一种三氧化二铁/石墨烯自支撑电极的制备方法,其特征在于步骤五中将步骤四中得到的加入粘结剂的悬浊液进行真空抽滤,得到产物Ⅱ;再将产物Ⅱ和滤膜进行干燥,最后去除滤膜,得到自支撑材料,具体是按以下步骤进行的:将0.01g石墨烯质量分数为3%的石墨烯导电液分散于40mL去离子水中,再在超声功率为100W下超声分散5min,得到抽滤用的石墨烯分散液;取3mL抽滤用的石墨烯分散液倾倒在滤膜上进行抽滤,得到石墨烯基底;再将加入粘结剂的悬浊液倾倒在石墨烯基底上,再进行真空抽滤,得到产物Ⅱ;将产物Ⅱ和滤膜在温度为60℃下烘干5min~30min,得到半干燥态的产物Ⅱ,再将半干燥态的产物Ⅱ从滤膜上揭下,得到自支撑材料。

10.根据权利要求1所述的一种三氧化二铁/石墨烯自支撑电极的制备方法,其特征在于步骤五中将产物Ⅱ和滤膜进行干燥,最后去除滤膜,得到自支撑材料是按以下步骤进行的:将产物Ⅱ和滤膜在温度为60℃下烘干,产物Ⅱ和滤膜完全干燥后,将滤膜烧掉,得到自支撑材料。

一种三氧化二铁/石墨烯自支撑电极的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种自支撑电极的制备方法。

背景技术

[0002] 随着科技的发展,电化学储能装置在新一代清洁能源中起着越来越重要的作用。相比铅酸、镉镍电池等传统化学电源,锂离子二次电池由于具有较高的放电电压和能量密度、绿色环保而被广泛应用于便携式电子设备、电动车以及混合电动车领域。目前商业化锂离子电池负极材料主要为石墨类碳材料,但石墨负极较低的理论比容量(372mAh/g)已经不能满足现今对高能量密度锂离子电池的需求,其由于充放电电压平台低易在充电过程中产生锂枝晶而造成隔膜刺破和电池短路,从而引发安全事故。

[0003] 氧化铁由于具有理论比容量高(1007mAh/g)、充放电电压平台较高和来源广泛、廉价、无毒、环境友好等优点成为了研究的热点。

[0004] 石墨烯由于具有导电性好,比表面积高,机械性能良好等优点,近年来被广泛应用于复合材料的研究。由于氧化铁不导电,且用作锂离子电池电极材料时,在充放电过程中会产生较为严重的体积效应,因此导致容量的迅速衰减。将氧化铁与石墨烯二者结合,一方面利用石墨烯良好导电性弥补氧化铁不导电的缺点,另一方面通常将石墨烯作为骨架缓解氧化铁的体积效应,使得材料形貌结构有较好保持,有利于容量的保持。

[0005] 自支撑电极是指电极活性材料在不依靠集流体的情况下,可以独立作为电极组装电池使用。自支撑电极的出现节省了集流体的使用,简化了电极的制备工艺,缩短了电极的制备时间,具有实际的应用价值。

[0006] 由于水热法易合成形貌可控、结晶良好、纯度高的材料,近年来采用水热法合成氧化铁/石墨烯自支撑电极材料成为研究的热点。

[0007] 但现今采用的水热法制备氧化铁/石墨烯自支撑电极材料具有以下缺点:(1)水热釜中混合液铁盐及石墨烯浓度低,使得产量低,远不能达到商业化生产的需求,对高浓度下制备工艺缺乏研究;(2)石墨烯通常采用Hummers法或其改进法制备氧化石墨烯并还原制得,该方法制备的石墨烯产量小,且还原石墨烯的导电性不理想,影响了材料的性能;(3)将制得的自支撑电极组装成锂离子电池,比容量、容量保有率、循环性能及倍率性能均不理想。

发明内容

[0008] 本发明的目的是解决现有方法制备的锂离子电池自支撑负极材料中存在的产量低,比容量低,循环容量保有率差和倍率性能差等问题,而提出的一种三氧化二铁/石墨烯自支撑电极的制备方法。

[0009] 一种三氧化二铁/石墨烯自支撑电极的制备方法,具体是按以下步骤完成的:

[0010] 一、配置溶液:

[0011] ①、将铁盐溶于去离子水中,得到铁盐溶液;

- [0012] 步骤一①中所述的铁盐的质量与去离子水的体积比为(2g~5g):(5mL~40mL);
- [0013] ②、将尿素溶于去离子水中,得到尿素溶液;
- [0014] 步骤一②中所述的尿素的质量与去离子水的体积比为(0.66g~2g):(5mL~10mL);
- [0015] ③、将石墨烯质量分数为3%的石墨烯导电液加入到去离子水中,得到石墨烯分散液;
- [0016] 步骤一③中所述的石墨烯质量分数为3%的石墨烯导电液的质量与去离子水的体积比为(4.93g~23.66g):(10mL~25mL);
- [0017] 二、在搅拌速度为150r/min~400r/min下,将铁盐溶液逐滴滴加到石墨烯分散液中,再在搅拌速度为150r/min~400r/min下继续搅拌20min~40min,再逐滴滴入尿素溶液,再在搅拌速度为150r/min~400r/min下继续搅拌20min~40min;得到混合溶液;
- [0018] 步骤二中所述的铁盐溶液与石墨烯分散液的体积比为(5~40):(10~25);
- [0019] 步骤二中所述的铁盐溶液与尿素溶液的体积比为(5~40):(5~10);
- [0020] 三、将混合溶液转移至含有聚四氟乙烯内衬的水热釜中,再将含有聚四氟乙烯内衬的水热釜在油浴中进行反应,得到反应产物I;
- [0021] 步骤三中所述的将含有聚四氟乙烯内衬的水热釜在油浴中进行反应时含有聚四氟乙烯内衬的水热釜内的搅拌速度为100r/min~400r/min,油浴温度为110℃~220℃,油浴反应时间为4h~20h;
- [0022] 四、将步骤三中得到的反应产物I在搅拌速度为150r/min~400r/min下磁力搅拌5min~10min,得到分散均匀的悬浊液;向分散均匀的悬浊液中加入去离子水,再加入粘结剂溶液,再超声分散10min~30min,得到加入粘结剂的悬浊液;
- [0023] 步骤四中所述的分散均匀的悬浊液与去离子水的体积比为0.7:10;
- [0024] 步骤四中所述的粘结剂溶液的质量与分散均匀的悬浊液的体积比为0.2g:(0.5mL~3mL);
- [0025] 五、将步骤四中得到的加入粘结剂的悬浊液进行真空抽滤,得到产物II;再将产物II和滤膜进行干燥,最后去除滤膜,得到自支撑材料;
- [0026] 六、将自支撑材料放入管式炉中,再将管式炉以升温速率为2℃/min~5℃/min的升温速率升温至300℃~800℃,再在温度为300℃~800℃下煅烧0.5h~10h,得到三氧化二铁/石墨烯自支撑电极材料。
- [0027] 本发明的原理及优点:
- [0028] 一、本发明以商品化石墨烯导电液(即石墨烯质量分数为3%的石墨烯导电液)代替传统的Hummers及其改性法制备石墨烯,解决了传统方法制备的石墨烯导电性差,不能大规模应用于复合材料生产的缺点;
- [0029] 二、本发明在传统水热法的基础上增加铁盐的浓度,有利于进一步增加产量;在水热釜中采用一步法原位合成复合材料,并直接抽滤成自支撑材料,将自支撑材料经过煅烧处理得到三氧化二铁/石墨烯自支撑电极材料,利于Fe₂O₃在石墨烯中的均匀分布;
- [0030] 三、将铁盐溶液、尿素溶液和石墨烯分散液混合,得到的混合液,仅仅40mL混合液制得的三氧化二铁/石墨烯自支撑电极的产量就可达2g以上;电化学测试结果表明,本发明制备的三氧化二铁/石墨烯自支撑电极的首次放电容量达到了937mAh/g,首次充电容量为

674mAh/g,库仑效率为72%;对半电池先采取100mA/g循环3次,再采用1000mA/g循环500次,循环过程中容量逐渐发生恢复,在循环500次后的充电比容量超过600mAh/g,较首次100mA/g充电比容量而言,容量保持率高达89.79%,且本发明制备的三氧化二铁/石墨烯自支撑电极的倍率性能良好,在2000mA/g电流密度下比容量达到262mAh/g,在5000mA/g电流密度下比容量达到了130mAh/g;并发现本发明制备的三氧化二铁/石墨烯自支撑电极具有很好的可逆性,在5000mA/g下循环10次后,当电流密度恢复至100mA/g,比容量仍能达到570mAh/g。

[0031] 本发明可获得一种三氧化二铁/石墨烯自支撑电极的制备方法。

附图说明

[0032] 图1为实施例一制备的三氧化二铁/石墨烯自支撑电极的数码照片图;

[0033] 图2为实施例一制备的三氧化二铁/石墨烯自支撑电极在100mA/g电流密度下活化3个循环后,在1000mAh/g电流密度下的循环性能图;

[0034] 图3为实施例一制备的三氧化二铁/石墨烯自支撑电极在100毫安/克、200毫安/克、500毫安/克、1000毫安/克、2000毫安/克、5000毫安/克、100毫安/克电流密度下各循环10次的性能图;

[0035] 图4为实施例一制备的三氧化二铁/石墨烯自支撑电极的前三次循环伏安曲线,1为第一次循环伏安曲线,2为第二次循环伏安曲线,3为第三次循环伏安曲线;

[0036] 图5为实施例一制备的三氧化二铁/石墨烯自支撑电极的首次充放电曲线,1为充电曲线,2为放电曲线;

[0037] 图6为实施例一制备的三氧化二铁/石墨烯自支撑电极的SEM图。

具体实施方式

[0038] 具体实施方式一:本实施方式是一种三氧化二铁/石墨烯自支撑电极的制备方法,具体是按以下步骤完成的:

[0039] 一、配置溶液:

[0040] ①、将铁盐溶于去离子水中,得到铁盐溶液;

[0041] 步骤一①中所述的铁盐的质量与去离子水的体积比为(2g~5g):(5mL~40mL);

[0042] ②、将尿素溶于去离子水中,得到尿素溶液;

[0043] 步骤一②中所述的尿素的质量与去离子水的体积比为(0.66g~2g):(5mL~10mL);

[0044] ③、将石墨烯质量分数为3%的石墨烯导电液加入到去离子水中,得到石墨烯分散液;

[0045] 步骤一③中所述的石墨烯质量分数为3%的石墨烯导电液的质量与去离子水的体积比为(4.93g~23.66g):(10mL~25mL);

[0046] 二、在搅拌速度为150r/min~400r/min下,将铁盐溶液逐滴滴加到石墨烯分散液中,再在搅拌速度为150r/min~400r/min下继续搅拌20min~40min,再逐滴滴入尿素溶液,再在搅拌速度为150r/min~400r/min下继续搅拌20min~40min;得到混合溶液;

[0047] 步骤二中所述的铁盐溶液与石墨烯分散液的体积比为(5~40):(10~25);

[0048] 步骤二中所述的铁盐溶液与尿素溶液的体积比为(5~40):(5~10);

[0049] 三、将混合溶液转移至含有聚四氟乙烯内衬的水热釜中,再将含有聚四氟乙烯内衬的水热釜在油浴中进行反应,得到反应产物I;

[0050] 步骤三中所述的将含有聚四氟乙烯内衬的水热釜在油浴中进行反应时含有聚四氟乙烯内衬的水热釜内的搅拌速度为100r/min~400r/min,油浴温度为110℃~220℃,油浴反应时间为4h~20h;

[0051] 四、将步骤三中得到的反应产物I在搅拌速度为150r/min~400r/min下磁力搅拌5min~10min,得到分散均匀的悬浊液;向分散均匀的悬浊液中加入去离子水,再加入粘结剂溶液,再超声分散10min~30min,得到加入粘结剂的悬浊液;

[0052] 步骤四中所述的分散均匀的悬浊液与去离子水的体积比为0.7:10;

[0053] 步骤四中所述的粘结剂溶液的质量与分散均匀的悬浊液的体积比为0.2g:(0.5mL~3mL);

[0054] 五、将步骤四中得到的加入粘结剂的悬浊液进行真空抽滤,得到产物II;再将产物II和滤膜进行干燥,最后去除滤膜,得到自支撑材料;

[0055] 六、将自支撑材料放入管式炉中,再将管式炉以升温速率为2℃/min~5℃/min的升温速率升温至300℃~800℃,再在温度为300℃~800℃下煅烧0.5h~10h,得到三氧化二铁/石墨烯自支撑电极材料。

[0056] 本实施方式步骤一③中所述的石墨烯质量分数为3%的石墨烯导电液购买自深圳市贝特瑞纳米科技有限公司。

[0057] 本实施方式的原理及优点:

[0058] 一、本实施方式以商品化石墨烯导电液(即石墨烯质量分数为3%的石墨烯导电液)代替传统的Hummers及其改性法制备石墨烯,解决了传统方法制备的石墨烯导电性差,不能大规模应用于复合材料生产的缺点;

[0059] 二、本实施方式在传统水热法的基础上增加了铁盐的浓度,有利于进一步增加产量;在水热釜中采用一步法原位合成复合材料,并直接抽滤成自支撑材料,将自支撑材料经过煅烧处理得到三氧化二铁/石墨烯自支撑电极,利于Fe₂O₃在石墨烯中的均匀分布;

[0060] 三、将铁盐溶液、尿素溶液和石墨烯分散液混合,得到的混合液,仅仅40mL混合液制得的三氧化二铁/石墨烯自支撑电极的产量就可达2g以上;电化学测试结果表明,本实施方式制备的三氧化二铁/石墨烯自支撑电极的首次放电容量达到了937mAh/g,首次充电容量为674mAh/g,库仑效率为72%;对半电池先采取100mA/g循环3次,再采用1000mA/g循环500次,循环过程中容量逐渐发生恢复,在循环500次后的充电比容量超过600mAh/g,较首次100mA/g充电比容量而言,容量保持率高达89.79%,且本实施方式制备的三氧化二铁/石墨烯自支撑电极的倍率性能良好,在2000mA/g电流密度下比容量达到262mAh/g,在5000mA/g电流密度下比容量达到了130mAh/g;并发现本实施方式制备的三氧化二铁/石墨烯自支撑电极具有很好的可逆性,在5000mA/g下循环10次后,当电流密度恢复至100mA/g,比容量仍能达到570mAh/g。

[0061] 本实施方式可获得一种三氧化二铁/石墨烯自支撑电极的制备方法。

[0062] 具体实施方式二:本实施方式与具体实施方式一不同点是:步骤一①中所述的铁盐为FeCl₃·6H₂O、硝酸铁和氯化铁中的一种或其中几种的混合物。其他步骤与具体实施方式一相同。

[0063] 具体实施方式三：本实施方式与具体实施方式一或二之一不同点是：步骤四中所述的超声分散的功率为100W。其他步骤与具体实施方式一或二相同。

[0064] 具体实施方式四：本实施方式与具体实施方式一至三之一不同点是：步骤四中所述的粘结剂溶液的浓度为1%~5%；所述的粘结剂溶液为羧甲基纤维素钠溶液或海藻酸钠溶液。其他步骤与具体实施方式一至三相同。

[0065] 具体实施方式五：本实施方式与具体实施方式一至四之一不同点是：步骤一①中所述的铁盐的质量与去离子水的体积比为4g：(5mL~20mL)。其他步骤与具体实施方式一至四相同。

[0066] 具体实施方式六：本实施方式与具体实施方式一至五之一不同点是：步骤一②中所述的尿素的质量与去离子水的体积比为(1.33g~2g)：(5mL~10mL)。其他步骤与具体实施方式一至五相同。

[0067] 具体实施方式七：本实施方式与具体实施方式一至六之一不同点是：步骤四中所述的粘结剂的质量与分散均匀的悬浊液的体积比为0.2g：(0.5mL~0.7mL)。其他步骤与具体实施方式一至六相同。

[0068] 具体实施方式八：本实施方式与具体实施方式一至七之一不同点是：步骤六中将自支撑材料在温度为300℃~450℃下煅烧0.5h~3h，得到三氧化二铁/石墨烯自支撑电极。其他步骤与具体实施方式一至七相同。

[0069] 具体实施方式九：本实施方式与具体实施方式一至八之一不同点是：步骤五中将步骤四中得到的加入粘结剂的悬浊液进行真空抽滤，得到产物Ⅱ；再将产物Ⅱ和滤膜进行干燥，最后去除滤膜，得到自支撑材料，具体是按以下步骤进行的：将0.01g石墨烯质量分数为3%的石墨烯导电液分散于40mL去离子水中，再在超声功率为100W下超声分散5min，得到抽滤用的石墨烯分散液；取3mL抽滤用的石墨烯分散液倾倒在滤膜上进行抽滤，得到石墨烯基底；再将加入粘结剂的悬浊液倾倒在石墨烯基底上，再进行真空抽滤，得到反应产物Ⅱ；将反应产物Ⅱ和滤膜在温度为60℃下烘干5min~30min，得到半干燥态的产物Ⅱ，再将半干燥态的产物Ⅱ从滤膜上揭下，得到自支撑材料。其他步骤与具体实施方式一至八相同。

[0070] 具体实施方式十：本实施方式与具体实施方式一至九之一不同点是：步骤五中将产物Ⅱ和滤膜进行干燥，最后去除滤膜，得到自支撑材料是按以下步骤进行的：将反应产物Ⅱ和滤膜在温度为60℃下烘干，反应产物Ⅱ和滤膜完全干燥后，将滤膜烧掉，得到自支撑材料。其他步骤与具体实施方式一至九相同。

[0071] 采用以下实施例验证本发明的有益效果：

[0072] 一种三氧化二铁/石墨烯自支撑电极的制备方法，具体是按以下步骤完成的：

[0073] 一、配置溶液：

[0074] ①、将铁盐溶于去离子水中，得到铁盐溶液；

[0075] 步骤一①中所述的铁盐的质量与去离子水的体积比为4g：20mL；

[0076] 步骤一①中所述的铁盐为 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ；

[0077] ②、将尿素溶于去离子水中，得到尿素溶液；

[0078] 步骤一②中所述的尿素的质量与去离子水的体积比为1.33g：8mL；

[0079] ③、将石墨烯质量分数为3%的石墨烯导电液加入到去离子水中，得到石墨烯分散液；

[0080] 步骤一③中所述的石墨烯质量分数为3%的石墨烯导电液的质量与去离子水的体积比为11.25g:12mL;

[0081] 二、在搅拌速度为240r/min下,将20mL铁盐溶液逐滴滴加到12mL石墨烯分散液中,再在搅拌速度为240r/min下继续搅拌30min,再逐滴滴入8mL尿素溶液,再在搅拌速度为240r/min下继续搅拌30min;得到混合溶液;

[0082] 三、将混合溶液转移至含有聚四氟乙烯内衬的水热釜中,再将含有聚四氟乙烯内衬的水热釜在油浴中进行反应,得到反应产物I;

[0083] 步骤三中所述的将含有聚四氟乙烯内衬的水热釜在油浴中进行反应时含有聚四氟乙烯内衬的水热釜内的搅拌速度为100r/min,油浴温度为160℃,油浴反应时间为8h;

[0084] 四、将步骤三中得到的反应产物I在搅拌速度为240r/min下磁力搅拌10min,得到分散均匀的悬浊液;向分散均匀的悬浊液中加入去离子水,再加入粘结剂溶液,再超声分散10min,得到加入粘结剂的悬浊液;

[0085] 步骤四中所述的粘结剂溶液的浓度为3%;所述的粘结剂溶液为羧甲基纤维素钠溶液;

[0086] 步骤四中所述的分散均匀的悬浊液与去离子水的体积比为0.7:10;

[0087] 步骤四中所述的粘结剂溶液的质量与分散均匀的悬浊液的体积比为0.2g:0.7mL;

[0088] 步骤四中所述的超声分散的功率为100W;

[0089] 五、将步骤四中得到的加入粘结剂的悬浊液进行真空抽滤,得到产物II;再将产物II和滤膜进行干燥,最后去除滤膜,得到自支撑材料;

[0090] 六、将自支撑材料放入管式炉中,再将管式炉以升温速率为3℃/min的升温速率升温至450℃,再在温度为450℃下煅烧3h,得到三氧化二铁/石墨烯自支撑电极。

[0091] 实施例一步骤五中将步骤四中得到的加入粘结剂的悬浊液进行真空抽滤,得到产物II;再将产物II和滤膜进行干燥,最后去除滤膜,得到自支撑材料,具体是按以下步骤进行的:将0.01g石墨烯质量分数为3%的石墨烯导电液分散于40mL去离子水中,再在超声功率为100W下超声分散5min,得到抽滤用的石墨烯分散液;取3mL抽滤用的石墨烯分散液倾倒在滤膜上进行抽滤,得到石墨烯基底;再将加入粘结剂的悬浊液倾倒在石墨烯基底上,再进行真空抽滤,得到产物II;将产物II和滤膜在温度为60℃下烘干5min~30min,得到半干燥态的产物II,再将半干燥态的产物II从滤膜上揭下,得到自支撑材料。

[0092] 将裁剪后的实施例一制备的三氧化二铁/石墨烯自支撑电极放在正极壳中,加入一层锂离子电池隔膜,滴加5滴锂离子电池锂基电解液,再加入第二层锂离子电池隔膜,依次放入锂片、泡沫镍,盖上负极壳,压紧后在电池封口机上对电池封口,压力为500psi,静止24h,得到利用实施例一制备的三氧化二铁/石墨烯自支撑电极组装成锂离子半电池;将利用实施例一制备的三氧化二铁/石墨烯自支撑电极组装成锂离子半电池进行电化学性能测试。

[0093] 图1为实施例一制备的三氧化二铁/石墨烯自支撑电极的数码照片图;

[0094] 图2为实施例一制备的三氧化二铁/石墨烯自支撑电极在100mA/g电流密度下活化3个循环后,在1000mAh/g电流密度下的循环性能图;

[0095] 从图2可知,实施例一制备的三氧化二铁/石墨烯自支撑电极循环过程中容量逐渐发生恢复,首次充电比容量为673.8mAh/g,在循环500次后的充电比容量为605mAh/g,容量

保持率高达89.79%。

[0096] 图3为实施例一制备的三氧化二铁/石墨烯自支撑电极在100毫安/克、200毫安/克、500毫安/克、1000毫安/克、2000毫安/克、5000毫安/克、100毫安/克电流密度下各循环10次的性能图；

[0097] 从图3可知,实施例一制备的三氧化二铁/石墨烯自支撑电极的倍率性能良好,在2000mA/g电流密度下比容量达到262mAh/g,在5000mA/g电流密度下比容量达到了130mAh/g。并发现这种电极具有很好的可逆性,在5000mA/g下循环10次后,当电流密度恢复至100mA/g,比容量仍能达到570mAh/g。

[0098] 图4为实施例一制备的三氧化二铁/石墨烯自支撑电极的前三次循环伏安曲线,1为第一次循环伏安曲线,2为第二次循环伏安曲线,3为第三次循环伏安曲线；

[0099] 从图4可知,实施例一制备的三氧化二铁/石墨烯自支撑电极的首次主要嵌锂峰为0.3V,脱锂峰为1.75V,第二、三次循环嵌脱锂峰位发生一定程度正移。第二、三次循环曲线几乎重合,说明材料的性能稳定,容量保持效果很好。

[0100] 图5为实施例一制备的三氧化二铁/石墨烯自支撑电极的首次充放电曲线,1为充电曲线,2为放电曲线；

[0101] 从图5中可知,实施例一制备的三氧化二铁/石墨烯自支撑电极首次放电容量达到了937mAh/g,首次充电容量为674mAh/g,库仑效率为72%。

[0102] 图6为实施例一制备的三氧化二铁/石墨烯自支撑电极的SEM图。

[0103] 从图6可知,三氧化二铁颗粒在石墨烯层间分布均匀,分散效果良好。



图1

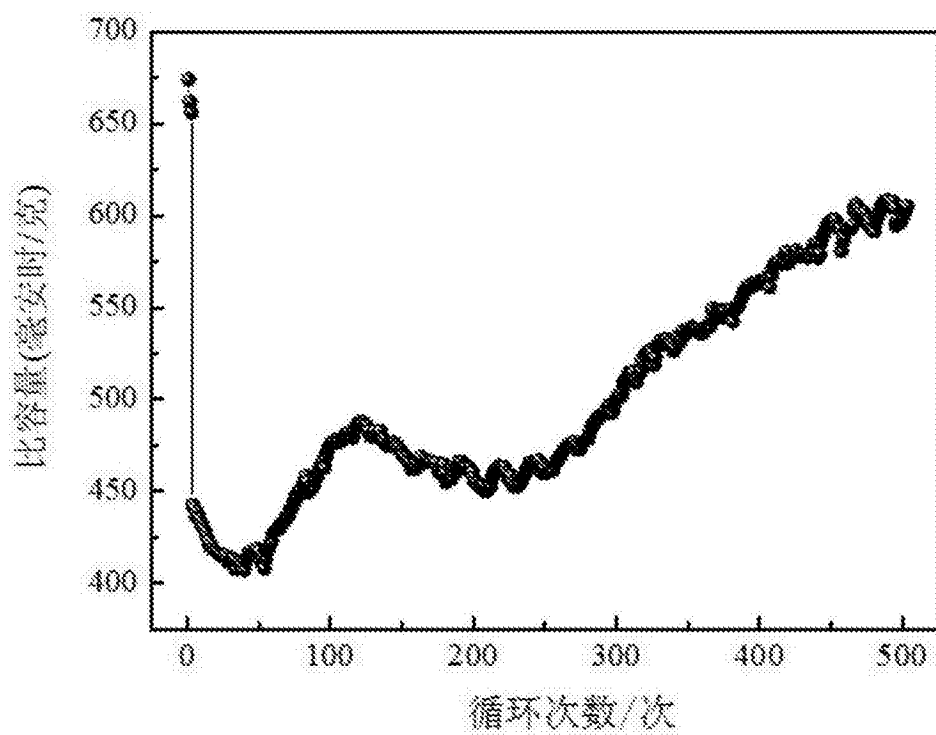


图2

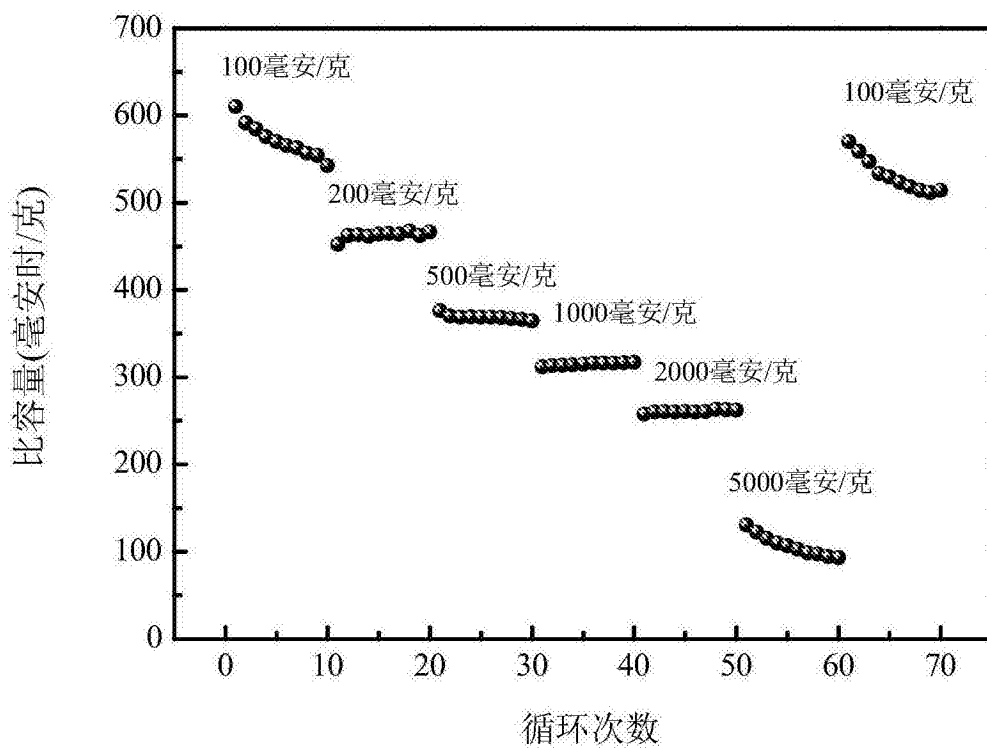


图3

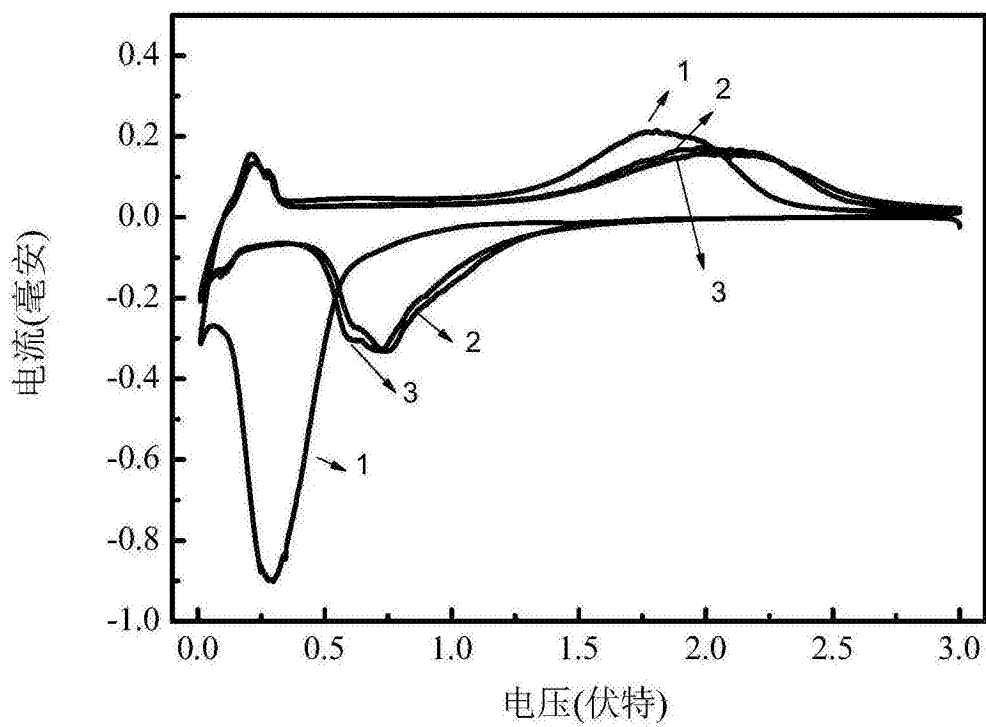


图4

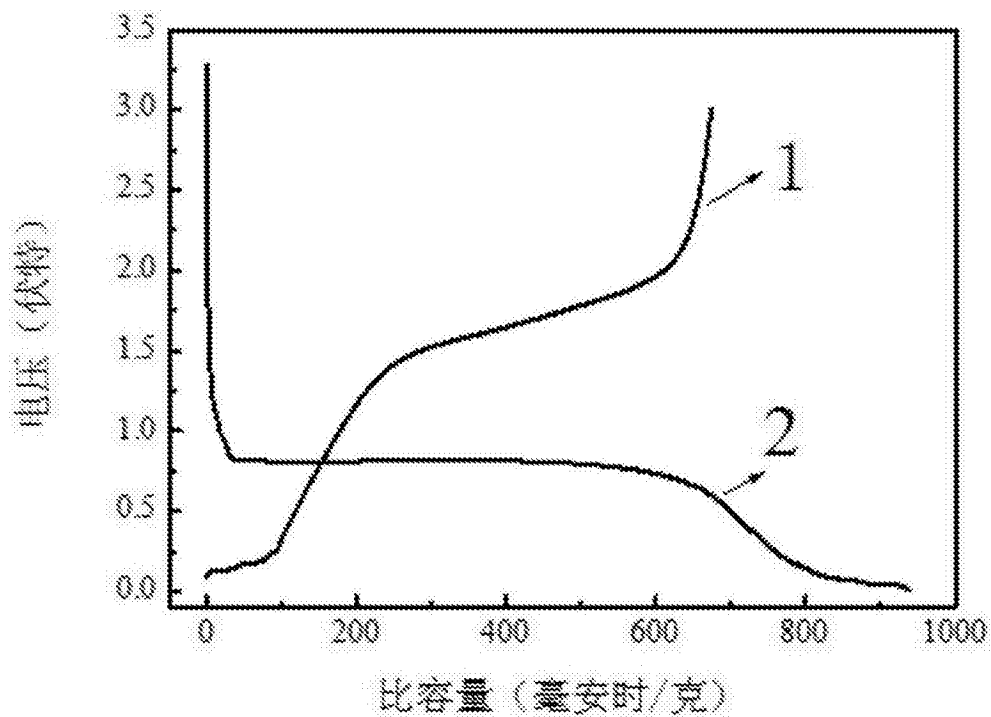


图5

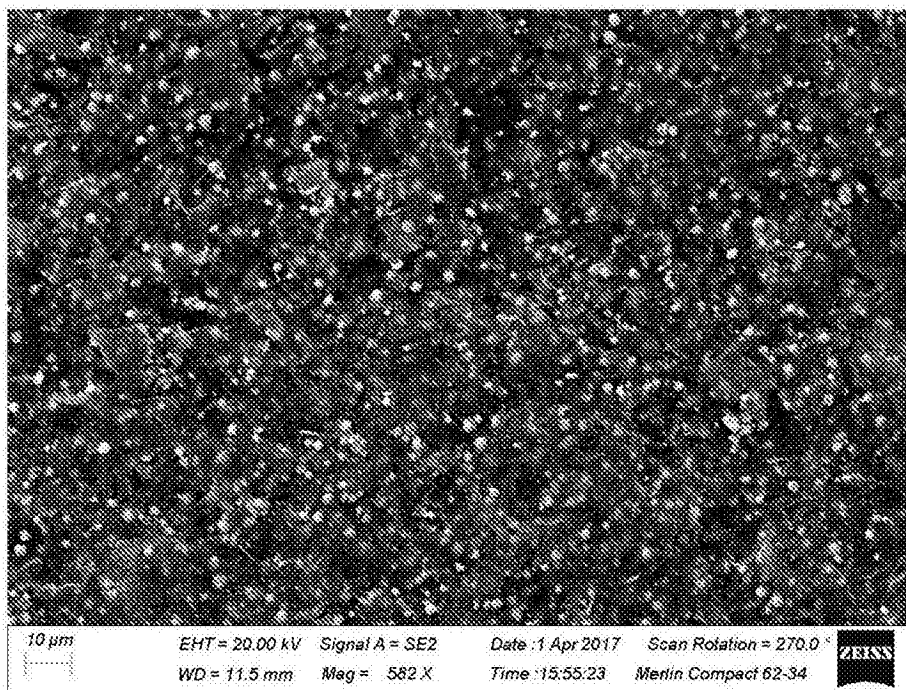


图6