



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107123794 A

(43)申请公布日 2017.09.01

(21)申请号 201710318940.9

(22)申请日 2017.05.08

(71)申请人 陕西科技大学

地址 710021 陕西省西安市未央区大学园
区陕西科技大学

(72)发明人 曹丽云 王瑞谊 许占位 李嘉胤
黄剑锋 李瑞梓 李康

(74)专利代理机构 西安智大知识产权代理事务
所 61215

代理人 张震国

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/50(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种碳包覆二氧化锰/氮掺杂还原氧化石墨烯
锂离子电池负极材料的制备方法

(57)摘要

一种碳包覆二氧化锰/氮掺杂还原氧化石墨烯锂离子电池负极材料的制备方法。本发明以乙酸锰、石墨烯和蔗糖为主要原料,首先采用微波水热法制备出碳酸锰和还原氧化石墨烯的复合物,然后通过传统水热制得碳包覆碳酸锰和还原氧化石墨烯的复合物,最后通过后将其在气氛炉中进行热处理,制备出了碳包覆二氧化锰颗粒负载在还原氧化石墨烯片上,同时对石墨烯实现了氮掺杂,可用作高性能锂离子电池负极材料。本合成方法中第一次水热引入石墨烯对MnO₂的差的导电性进行了改善,并使得MnO₂颗粒在石墨烯表面分散均匀,第二次水热在MnO₂颗粒表面包覆均匀地碳层,碳壳作为一个弹性限制体,可以阻止充放电过程中MnO₂颗粒的聚集和粉化,提供一个体积膨胀的缓冲区域,很大程度上改善了其作为锂离子电池的循环稳定性。

1. 一种碳包覆一氧化锰/氮掺杂还原氧化石墨烯锂离子电池负极材料的制备方法, 其特征在于具体步骤如下:

- 1) 将乙酸锰加入水中室温下搅拌均匀配制成质量分数为2.5%–8.5%的乙酸锰溶液;
- 2) 取30–100mg的氧化石墨烯加入到40–70ml的乙酸锰溶液中, 搅拌、超声分散均匀得混合物;
- 3) 将步骤2) 所得的混合物转移至反应釜中, 进行微波水热反应;
- 4) 将步骤3) 所得的微波水热反应的产物与1.2–3.5g蔗糖混合均匀, 转移至聚四氟乙烯反应釜中水热反应;
- 5) 将步骤4) 所得水热反应产物进行过滤、洗涤、干燥;
- 6) 将步骤5) 所得的产物在气氛炉中热处理后得到固体的形貌为颗粒状, 大小为100nm的MnO负载在了石墨烯片上, 并且颗粒状MnO表面包覆了均匀地碳层。

2. 根据权利要求1所述的碳包覆一氧化锰/氮掺杂还原氧化石墨烯锂离子电池负极材料的制备方法, 其特征在于: 所述步骤2) 的搅拌和超声交替进行。

3. 根据权利要求1所述的碳包覆一氧化锰/氮掺杂还原氧化石墨烯锂离子电池负极材料的制备方法, 其特征在于: 所述步骤2) 超声功率为60–100W, 超声次数为3–7次, 超声时间为每次1h。

4. 根据权利要求1所述的碳包覆一氧化锰/氮掺杂还原氧化石墨烯锂离子电池负极材料的制备方法, 其特征在于: 所述步骤3) 微波水热反应温度为120℃–200℃, 反应时间为1–3h。

5. 根据权利要求1所述的碳包覆一氧化锰/氮掺杂还原氧化石墨烯锂离子电池负极材料的制备方法, 其特征在于: 所述步骤4) 中的水热反应的温度为150–180℃, 反应时间为12–24h。

6. 根据权利要求1所述的碳包覆一氧化锰/氮掺杂还原氧化石墨烯锂离子电池负极材料的制备方法, 其特征在于: 所述步骤5) 中的洗涤采用去离子水、无水乙醇和丙酮交替洗涤。

7. 根据权利要求1所述的碳包覆一氧化锰/氮掺杂还原氧化石墨烯锂离子电池负极材料的制备方法, 其特征在于: 所述步骤6) 中的气氛为氩气和氨气按95:5的体积比混合的混合气氛。

8. 根据权利要求1所述的碳包覆一氧化锰/氮掺杂还原氧化石墨烯锂离子电池负极材料的制备方法, 其特征在于: 所述步骤6) 热处理温度为500–800℃, 时间为1–5h。

一种碳包覆一氧化锰/氮掺杂还原氧化石墨烯锂离子电池负极材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池领域,具体涉及一种碳包覆一氧化锰/氮掺杂还原氧化石墨烯(MnO/NRGO)负极材料的制备方法。

背景技术

[0002] 为了满足日益增长的高能耗和高的功率密度要求,过渡金属氧化物 Fe_3O_4 、 CoO 、 NiO 、 CuO 和 ZnO 等由于高的理论比容量,环境友好等优点被广泛的研究用作锂离子电池的负极材料。其中,一氧化锰具有合适的电动势($<0.8\text{V}$)和高的能量密度,被认为是最具前景的负极材料之一。但是相应地也存在一些缺点,比如导电性差,体积膨胀大,结构不稳定等等。相应地也存在一些措施,比如制备多孔结构的锰氧化物包括:1D的多孔纳米棒,中空纳米管,2D纳米片,3D多孔分层的纳米结构物质等,或者是制备氧化物/C复合物或者掺杂;因为碳基材料的弹性性能可以提供一个缓冲效应来应对体积的变化,而且也可以增加复合材料的导电性。[Qiu T,Wang J,Lu Y,et al.Facile fabrication of Chinese lantern-like $\text{MnO}@\text{N-C}$:a high-performance anode material for lithium-ion batteries[J].Rsc Advances,2014,4(44):23027-23035.]。

[0003] 目前常见的制备掺杂型一氧化锰/碳复合物的方法是两步法。其中第一步包括水热法,水浴/油浴法和低温共沉淀法。第二步则大多为热处理过程。Zhao等人以高锰酸钾和氧化石墨烯为原料,首先使其发生氧化还原反应制备了二氧化锰和氧化石墨烯的复合物,随后在氩气气氛下热处理得到了一氧化锰和氧化石墨烯的复合物。该产物在 100mA g^{-1} 电流密度下,循环90圈放电比容量为 900mA h g^{-1} 。[Zhao G,Huang X,Wang X,et al.Synthesis and lithium-storage properties of MnO /reduced graphene oxide composites derived from graphene oxide plus the transformation of Mn(VI) to Mn(II) by the reducing power of graphene oxide[J].Journal of Materials Chemistry A,2014,3(1):297-303.]。该体系利用氧化石墨烯的还原性来还原 Mn^{4+} ,对氧化石墨烯的量消耗比较大,造成一定程度的浪费。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种制备周期短,安全稳定,并且制备的复合电极材料大大提高了 MnO 的导电性,改善了它的大体积膨胀效应循环性能优异的碳包覆一氧化锰/氮掺杂还原氧化石墨烯锂离子电池负极材料的制备方法。

[0005] 为实现上述发明目的,其具体的技术方案如下:

[0006] 1)将乙酸锰加入水中室温下搅拌均匀配制成质量分数为2.5%-8.5%的乙酸锰溶液;

[0007] 2)取30-100mg的氧化石墨烯加入到40-70ml的乙酸锰溶液中,搅拌、超声分散均匀得混合物;

- [0008] 3) 将步骤2) 所得的混合物转移至反应釜中, 进行微波水热反应;
- [0009] 4) 将步骤3) 所得的微波水热反应的产物与1.2-3.5g蔗糖混合均匀, 转移至聚四氟乙烯反应釜中水热反应;
- [0010] 5) 将步骤4) 所得水热反应产物进行过滤、洗涤、干燥;
- [0011] 6) 将步骤5) 所得的产物在气氛炉中热处理后得到固体的形貌为颗粒状, 大小为100nm的MnO负载在了石墨烯片上, 并且MnO表面包覆了均匀地碳层。
- [0012] 所述步骤2) 的搅拌和超声交替进行。
- [0013] 所述步骤2) 超声功率为60-100W, 超声次数为3-7次, 超声时间为每次1h。
- [0014] 所述步骤3) 微波水热反应温度为120℃-200℃, 反应时间为1-3h。
- [0015] 所述步骤4) 中的水热反应的温度为150-180℃, 反应时间为12-24h。
- [0016] 所述步骤5) 中的洗涤采用去离子水、无水乙醇和丙酮交替洗涤。
- [0017] 所述步骤6) 中的气氛为氩气和氨气按95:5的体积比混合的混合气氛。
- [0018] 所述步骤6) 热处理温度为500-800℃, 时间为1-5h。
- [0019] 本发明以乙酸锰、石墨烯和蔗糖为主要原料, 首先采用微波水热法制备出碳酸锰和还原氧化石墨烯的复合物, 然后通过传统水热制得碳包覆碳酸锰和还原氧化石墨烯的复合物, 最后通过后将其在气氛炉中进行热处理, 制备出了碳包覆一氧化锰颗粒负载在还原氧化石墨烯片上, 同时对石墨烯实现了氮掺杂, 可用作高性能锂离子电池负极材料。本合成方法中第一次水热引入石墨烯对MnO₂的差的导电性进行了改善, 并使得MnO₂颗粒在石墨烯表面分散均匀, 第二次水热在MnO₂颗粒表面包覆均匀地碳层, 碳壳作为一个弹性限制体, 可以阻止充放电过程中MnO₂颗粒的聚集和粉化, 提供一个体积膨胀的缓冲区域, 很大程度上改善了其作为锂离子电池的循环稳定性。

附图说明

- [0020] 图1为本发明制备的C@MnO₂/NRGO锂离子电池负极材料的SEM(扫描电镜)图(放大倍数5万倍)。
- [0021] 图2为本发明制备的C@MnO₂/NRGO锂离子电池负极材料的TEM(透射电镜)图(放大倍数500nm)。
- [0022] 图3为本发明制备的C@MnO₂/NRGO锂离子电池负极材料的XRD(X射线衍射)图。
- [0023] 图4为本发明制备的C@MnO₂/NRGO锂离子电池负极料的循环稳定性图。

具体实施方式

- [0024] 实施例1:
- [0025] 1) 将乙酸锰加入水中室温下搅拌均匀配制成质量分数为2.5%的乙酸锰溶液;
- [0026] 2) 取30mg的氧化石墨烯加入到40ml的乙酸锰溶液中, 搅拌和60W功率下超声1h交替进行3次, 分散均匀;
- [0027] 3) 将步骤2) 所得的混合物转移至反应釜中, 120℃进行微波水热反应1h;
- [0028] 4) 将步骤3) 所得的微波水热反应的产物与1.2g蔗糖混合均匀, 转移至聚四氟乙烯反应釜中150℃水热反应12h;
- [0029] 5) 将步骤4) 所得水热反应产物进行过滤, 采用乙醇、去离子水、丙酮交替洗涤、干

燥;

[0030] 6) 将步骤5) 所得的产物在氩气和氮气按95:5的体积比混合的混合气氛炉中500℃热处理2h热处理后得到固体的形貌为颗粒状MnO负载在了石墨烯片上, 大小为100nm的MnO负载在了石墨烯片上, 并且MnO表面包覆了均匀地碳层。

[0031] 从图1可以看出, 制备出所制备的产物呈现石墨烯片状结构。

[0032] 从图2可以看出, MnO颗粒长在了石墨烯片上, 而且MnO颗粒表面包覆了碳层, MnO颗粒的尺寸大约100nm。

[0033] 从图3可以看出, 通过这种两步水热法和后期热处理的过程成功地制备出了纯的六方相的MnO。

[0034] 从图4上可以看出, 所制备C@MnO/NRGO作为锂离子电池负极材料的展示了较好的循环稳定性, 首次放电比容量为1022mAh g⁻¹, 30圈后可逆比容量为899mAh g⁻¹, 衰减缓慢。

[0035] 实施例2:

[0036] 1) 将乙酸锰加入水中室温下搅拌均匀配制成质量分数为3.5%的乙酸锰溶液;

[0037] 2) 取30mg的氧化石墨烯加入到50ml的乙酸锰溶液中, 搅拌和70W功率下超声1h交替进行4次, 分散均匀;

[0038] 3) 将步骤2) 所得的混合物转移至反应釜中, 150℃进行微波水热反应2h;

[0039] 4) 将步骤3) 所得的微波水热反应的产物与2.0g蔗糖混合均匀, 转移至聚四氟乙烯反应釜中180℃水热反应16h;

[0040] 5) 将步骤4) 所得水热反应产物进行过滤, 采用乙醇、去离子水、丙酮交替洗涤、干燥;

[0041] 6) 将步骤5) 所得的产物在氩气和氮气按95:5的体积比混合的混合气氛炉中600℃热处理1h热处理后得到固体的形貌为颗粒状MnO负载在了石墨烯片上, 大小为100nm的MnO负载在了石墨烯片上, 并且MnO表面包覆了均匀地碳层。

[0042] 实施例3:

[0043] 1) 将乙酸锰加入水中室温下搅拌均匀配制成质量分数为4.5%的乙酸锰溶液;

[0044] 2) 取50mg的氧化石墨烯加入到45ml的乙酸锰溶液中, 搅拌和80W功率下超声1h交替进行5次, 分散均匀;

[0045] 3) 将步骤2) 所得的混合物转移至反应釜中, 180℃进行微波水热反应3h;

[0046] 4) 将步骤3) 所得的微波水热反应的产物与2.5g蔗糖混合均匀, 转移至聚四氟乙烯反应釜中180℃水热反应18h;

[0047] 5) 将步骤4) 所得水热反应产物进行过滤, 采用乙醇、去离子水、丙酮交替洗涤、干燥;

[0048] 6) 将步骤5) 所得的产物在氩气和氮气按95:5的体积比混合的混合气氛炉中700℃热处理3h热处理后得到固体的形貌为颗粒状MnO负载在了石墨烯片上, 大小为100nm的MnO负载在了石墨烯片上, 并且MnO表面包覆了均匀地碳层。

[0049] 实施例4:

[0050] 1) 将乙酸锰加入水中室温下搅拌均匀配制成质量分数为5.5%的乙酸锰溶液;

[0051] 2) 取80mg的氧化石墨烯加入到65ml的乙酸锰溶液中, 搅拌和90W功率下超声1h交替进行6次, 分散均匀;

[0052] 3) 将步骤2) 所得的混合物转移至反应釜中, 200℃进行微波水热反应2h;

[0053] 4) 将步骤3) 所得的微波水热反应的产物与3g蔗糖混合均匀, 转移至聚四氟乙烯反应釜中190℃水热反应20h;

[0054] 5) 将步骤4) 所得水热反应产物进行过滤, 采用乙醇、去离子水、丙酮交替洗涤、干燥;

[0055] 6) 将步骤5) 所得的产物在氩气和氨气按95:5的体积比混合的混合气氛炉中800℃热处理2h热处理后得到固体的形貌为颗粒状MnO负载在了石墨烯片上, 大小为100nm的MnO负载在了石墨烯片上, 并且MnO表面包覆了均匀地碳层。

[0056] 实施例5:

[0057] 1) 将乙酸锰加入水中室温下搅拌均匀配制成质量分数为7.5%的乙酸锰溶液;

[0058] 2) 取70mg的氧化石墨烯加入到60ml的乙酸锰溶液中, 搅拌和100W功率下超声1h交替进行7次, 分散均匀;

[0059] 3) 将步骤2) 所得的混合物转移至反应釜中, 120℃进行微波水热反应1h;

[0060] 4) 将步骤3) 所得的微波水热反应的产物与3.5g蔗糖混合均匀, 转移至聚四氟乙烯反应釜中150℃水热反应24h;

[0061] 5) 将步骤4) 所得水热反应产物进行过滤, 采用乙醇、去离子水、丙酮交替洗涤、干燥;

[0062] 6) 将步骤5) 所得的产物在氩气和氨气按95:5的体积比混合的混合气氛炉中600℃热处理4h热处理后得到固体的形貌为颗粒状MnO负载在了石墨烯片上, 大小为100nm的MnO负载在了石墨烯片上, 并且MnO表面包覆了均匀地碳层。

[0063] 实施例6:

[0064] 1) 将乙酸锰加入水中室温下搅拌均匀配制成质量分数为8.5%的乙酸锰溶液;

[0065] 2) 取100mg的氧化石墨烯加入到70ml的乙酸锰溶液中, 搅拌和70W功率下超声1h交替进行5次, 分散均匀;

[0066] 3) 将步骤2) 所得的混合物转移至反应釜中, 150℃进行微波水热反应2h;

[0067] 4) 将步骤3) 所得的微波水热反应的产物与2.0g蔗糖混合均匀, 转移至聚四氟乙烯反应釜中180℃水热反应15h;

[0068] 5) 将步骤4) 所得水热反应产物进行过滤, 采用乙醇、去离子水、丙酮交替洗涤、干燥;

[0069] 6) 将步骤5) 所得的产物在氩气和氨气按95:5的体积比混合的混合气氛炉中700℃热处理5h热处理后得到固体的形貌为颗粒状MnO负载在了石墨烯片上, 大小为100nm的MnO负载在了石墨烯片上, 并且MnO表面包覆了均匀地碳层。

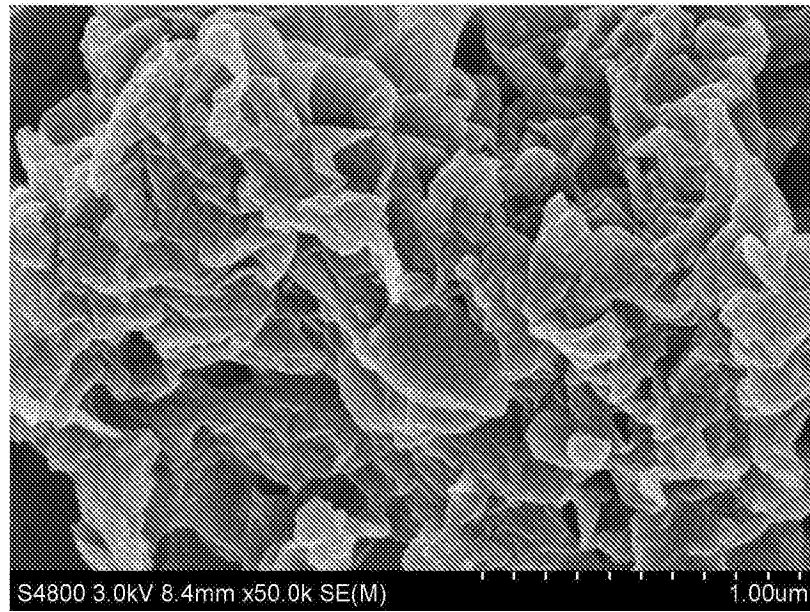


图1

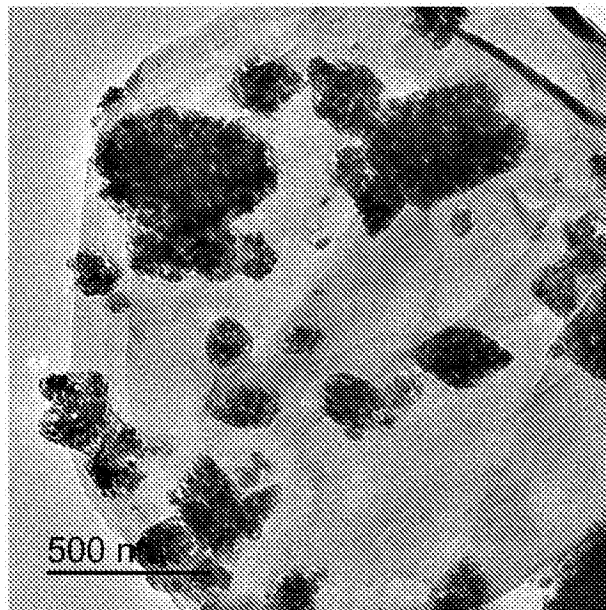


图2

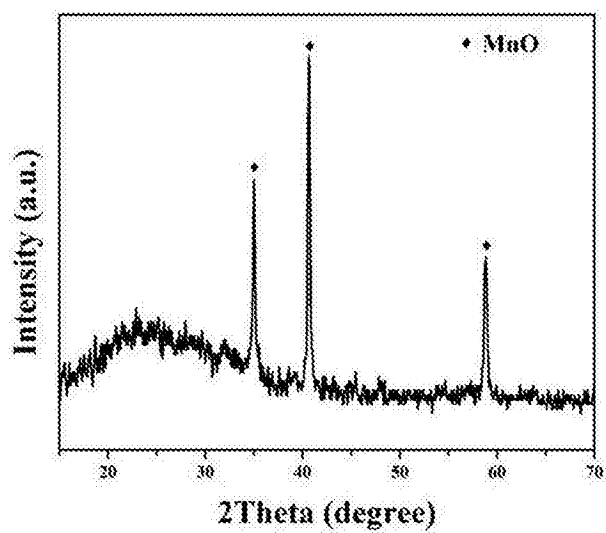


图3

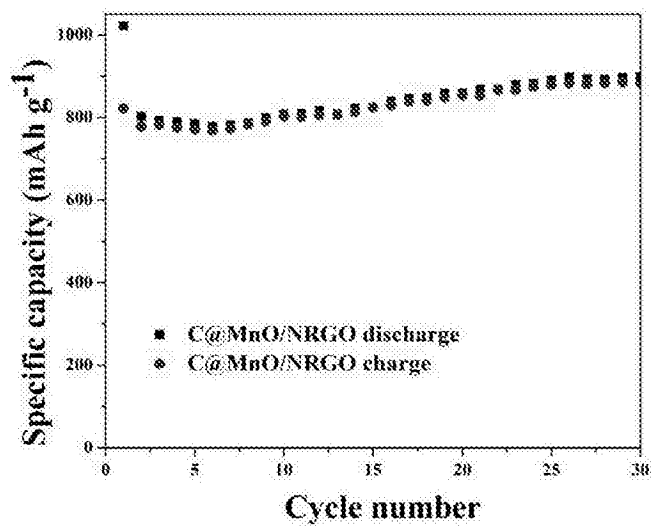


图4