



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106976847 A

(43)申请公布日 2017. 07. 25

(21)申请号 201710240568.4

(22)申请日 2017.04.13

(71)申请人 中国石油大学(华东)

地址 266580 山东省青岛市经济技术开发区
区长江西路66号

(72)发明人 王兆杰 陈亚兰 刘明 王淑涛
刘海君 张景彤 周炎

(74)专利代理机构 石家庄开言知识产权代理事
务所(普通合伙) 13127

代理人 徐忠丽

(51)Int.Cl.

C01B 19/00(2006.01)

H01M 4/58(2010.01)

H01M 10/054(2010.01)

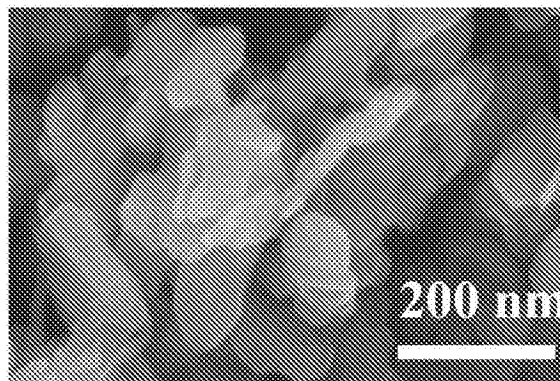
权利要求书1页 说明书4页 附图5页

(54)发明名称

一种二硒化铁纳米材料及其合成方法和应用

(57)摘要

本发明提供了一种二硒化铁纳米材料及其合成方法和应用,该纳米材料为纳米片状结构,还提供了水热合成 FeSe_2 纳米片的合成方法,采用硼氢化钠还原硒粉,之后再与六水氯化铁反应,通过控制六水氯化铁的用量从而制备出二硒化铁材料。该方法在高压下控制合成纳米尺寸的二硒化铁材料,与现有方法相比,本发明具有制备过程简单快速、成本低、对环境友好的优点,所合成的纳米材料具有良好的导电性,适用于电化学领域。



1. 一种二硒化铁纳米材料,其特征在于:该纳米材料为纳米片状结构。
2. 一种水热合成二硒化铁纳米片的合成方法,其特征在于,包括以下步骤:
 - 1) 量取一定量的去离子水加入烧杯中,通入氮气除去水中的氧气;
 - 2) 将硼氢化钠和硒粉加入到步骤1)的烧杯中,磁力搅拌使之反应;
 - 3) 将一定质量的六水氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)加入到步骤1)的烧杯中,继续搅拌;
 - 4) 反应一定时间,停止搅拌,将步骤1)烧杯中液体转入高压釜,放入烘箱中于一定温度下反应;
 - 5) 反应完成后,取出反应釜冷却,将产物洗涤、干燥。
3. 根据权利要求2所述的合成方法,其特征在于:步骤1)中通入氮气除去离子水中的氧气,所需时间为20~50分钟。
4. 根据权利要求2所述的合成方法,其特征在于:步骤2)中硼氢化钠作为还原剂,其加入量与硒粉的加入量摩尔比范围在1~2:1之间。
5. 根据权利要求2所述的合成方法,其特征在于:步骤3)中六水氯化铁的加入量与硒粉的加入量摩尔比范围在0.5~1:1之间。
6. 根据权利要求2所述的合成方法,其特征在于:步骤4)中液体转入高压釜后可以再通氮气除氧。
7. 根据权利要求2所述的合成方法,其特征在于:步骤4)中反应温度为150~220℃,反应时间为12~30h。
8. 上述权利要求1-7中任一项所述二硒化铁纳米材料在钠离子电池阳极材料方面的应用。

一种二硒化铁纳米材料及其合成方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于纳米材料合成和电化学领域,具体地说,涉及二硒化铁纳米材料及其合成方法,其合成的二硒化铁(FeSe_2)具有良好的导电性,可作为钠离子电池的阳极材料。

背景技术

[0002] 能源短缺和环境污染已经成为当今社会普遍关注的十分严峻的问题,由于化石燃料燃烧导致的温室效应最为突出,这严重影响了人们的生活与健康,所以寻找高效储能且环境友好装置成为全球热点。由于高能量密度和环保的优点,锂离子电池、钠离子电池等成为储能装置中很有前途的候选人,已经被广泛应用到智能手机、笔记本电脑和电动汽车等领域。与锂离子电池比较,钠资源丰富、消费低,进而钠离子电池引起了人们更多的兴趣。由于钠离子比锂离子半径和摩尔质量高,在充放电过程中钠离子电池容量低、寿命短、体积变化大,所以合适的电极材料尤其是阳极材料对钠离子电池的性能起到了关键作用。因此对钠离子电池阳极材料的研究成为一个富有挑战性的课题。

[0003] 过渡金属有很好的导电性,过渡金属氧化物和硫化物作为钠离子电池的阳极材料已被报道,过渡金属硒化物与过渡金属氧化物、硫化物有着相似的化学性质,但对此研究较少。二硒化铁资源丰富、价格低、化学性质稳定、环境友好、无毒,是钠离子电池合适的阳极材料。Zhang课题组(DOI:10.1021/acsami.5b12148)报道了一种二硒化铁微球的合成方法,并研究了其作为钠离子电池阳极材料的电化学性能,但是该微球直径较大(2-5 μm),不利于电解液向材料内部扩散反应。

[0004] 因此,探索具有应用价值的钠离子电池阳极材料一直是研究者们目标。

发明内容

[0005] 本发明提供一种二硒化铁纳米材料及其合成方法和应用,通过水热法合成二硒化铁纳米片,该合成方法工艺简单、容易操作,制得的二硒化铁材料作为钠离子电池的阳极材料表现出良好的电化学性能。

[0006] 本发明采用以下技术方案予以实现:

[0007] 一种二硒化铁纳米材料,该纳米材料为纳米片状结构。

[0008] 本发明还提供一种水热合成二硒化铁(FeSe_2)纳米片的合成方法,具体包括以下步骤:

[0009] 1) 量取一定量的去离子水加入烧杯中,通入氮气除去水中的氧气;

[0010] 2) 将硼氢化钠和硒粉加入到步骤1)的烧杯中,磁力搅拌使之反应;

[0011] 3) 将一定质量的六水氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)加入到步骤1)的烧杯中,继续搅拌;

[0012] 4) 反应一定时间,停止搅拌,将步骤1)烧杯中液体转入高压釜,放入烘箱中于一定温度下反应。

[0013] 5) 反应完成后,取出反应釜冷却,将产物洗涤、干燥。

[0014] 步骤1)中通入氮气除去离子水中的氧气,所需时间为20~50分钟。

[0015] 步骤2) 硼氢化钠作为还原剂,其加入量与硒粉的加入量摩尔比范围在1~2:1之间。

[0016] 步骤3) 六水氯化铁的加入量与硒粉的加入量摩尔比范围在0.5~1:1之间。

[0017] 步骤4) 中液体转入高压釜后可以再通氮气除氧,反应温度为150~220℃,反应时间为12~30h。

[0018] 所述二硒化铁纳米材料在钠离子电池阳极材料方面的应用。

[0019] 本发明利用硼氢化钠作为还原剂,通过简单的水热合成技术,在高压下快速合成片状二硒化铁纳米粒子。由于充放电过程的电化学反应只发生在材料表面,二维的片层结构暴露比表面积更大,与电解液接触面积更大,活性位点多,反应更容易发生,容量也会有所提高。与现有技术相比,本发明具有制备过程简单快速、成本低、对环境友好等优点。

[0020] 二硒化铁制备钠离子电池:

[0021] 将制得的二硒化铁材料与乙炔黑、羧甲基纤维素钠按8:1:1的比例研磨,研磨到感受不到有颗粒存在时,逐滴滴加去离子水并继续研磨,研磨到一定程度,将其均匀地涂到铜箔上,先将其室温下晾干,再真空干燥6h。干燥完的铜箔用压片机切成每个为直径为12mm片,然后在手套箱中组装钠离子电池,电池型号为CR2032 (3V)。组装完的电池放置12h以上,可用蓝电测试仪对其进行恒电流充放电测试,电压范围为0.5V~2.9V,用电化学工作站测试循环伏安曲线。

[0022] 与现有技术相比,本发明的优点和积极效果是:本发明制备纳米材料过程简单、低消费、易操作,所制得的电池恒电流充放电性能良好。

附图说明

[0023] 图1为实施例1制备的二硒化铁纳米片的扫描电子显微镜图片;

[0024] 图2为实施例1制备的二硒化铁纳米片的透射电子显微镜图片;

[0025] 图3为实施例1制备的二硒化铁纳米片的高分辨透射电子显微镜图片;

[0026] 图4为实施例1制备的二硒化铁纳米片的XRD图片;

[0027] 图5为实施例1制备的钠离子电池在电流密度为100mA/g下的循环性能图片;

[0028] 图6为实施例1制备的钠离子电池在不同电流密度下的倍率性能图片;

[0029] 图7为实施例1制备的钠离子电池在不同扫速下的循环伏安曲线图片;

[0030] 图8为实施例1制备的钠离子电池在电流密度100mA/g下充放电前三次的图片;

[0031] 图9为实施例2制备的二硒化铁纳米片的扫描电子显微镜图片;

[0032] 图10为实施例2制备的二硒化铁纳米片的透射电子显微镜图片;

[0033] 图11为实施例3制备的二硒化铁纳米片的扫描电子显微镜图片;

[0034] 图12为实施例3制备的二硒化铁纳米片的透射电子显微镜图片;

[0035] 图13为实施例4制备的二硒化铁纳米片的透射电子显微镜图片。

具体实施方式

[0036] 下面结合实施例和附图对本发明做进一步详细的说明,但是此说明不会构成对本发明的限制。

[0037] 实施例1

[0038] 水热合成二硒化铁纳米材料的制备

[0039] 量取40mL去离子水加入到烧杯中,通入氮气除去水中的氧气。20min后加入2mmol的硼氢化钠与1mmol的硒粉,进行磁搅拌至溶液变澄清。然后加入0.5mmol的六水氯化铁,继续搅拌10min,该过程一直通氮气。搅拌完毕把溶液转入反应釜中,继续通一会儿氮气,然后拧紧盖子,放入烘箱中,在180℃下反应24个小时。反应完毕后取出反应釜,晾凉,反应釜中沉淀的产物用水和乙醇分别离心洗涤几次,最后在60℃下真空干燥12小时。

[0040] 将以上得到的二硒化铁材料与乙炔黑、羧甲基纤维素钠按8:1:1的比例研磨,研磨到感受不到有颗粒存在时,逐滴滴加去离子水并继续研磨,研磨到一定程度,将其均匀地涂到铜箔上,先将其室温下晾干,再真空干燥6h。干燥完的铜箔用压片机切成每个为直径为12mm片,然后在手套箱中组装钠离子电池,电池型号为CR2032 (3V)。组装完的电池放置12h以上,可用蓝电测试仪对其进行恒电流充放电测试,电压范围为0.5V~2.9V,用电化学工作站测试循环伏安曲线。

[0041] 图1为实施例1制备的二硒化铁纳米片的扫描电子显微镜图片,可以看出合成的二硒化铁纳米材料为片状结构。

[0042] 图2为实施例1制备的二硒化铁纳米片的透射电子显微镜图片,可以看出合成的二硒化铁纳米材料为片状结构与扫描电子显微镜图片相符合。

[0043] 图3为实施例1制备的二硒化铁纳米片的高分辨透射电子显微镜图片,可以看出合成的二硒化铁纳米材料(1,1,1)晶面层间距为0.257nm。

[0044] 图4为实施例1制备的二硒化铁纳米片的XRD图片,可以看出合成的二硒化铁纳米材料衍射峰强度很强,所以合成的二硒化铁纳米材料结晶度很好。

[0045] 图5为实施例1制备的钠离子电池在电流密度为100mA/g下的循环性能图片,可以看出在小电流密度下电池放电50圈比容量为438.7mAh g⁻¹,循环性能十分稳定,库伦效率接近100%。

[0046] 图6为实施例1制备的钠离子电池在不同电流密度下的倍率性能图片,在不同电流密度下分别充放电5圈比容量相当稳定,且在电流密度为0.1Ag⁻¹、0.2Ag⁻¹、0.4Ag⁻¹、0.8Ag⁻¹、1.0Ag⁻¹、2.0Ag⁻¹下的放电比容量分别为496mAh g⁻¹、449mAh g⁻¹、415mAh g⁻¹、375mAh g⁻¹、360mAh g⁻¹、307mAh g⁻¹。

[0047] 图7为实施例1制备的钠离子电池不同扫速下的循环伏安曲线图片,扫速分别为0.2mV/s、0.4mV/s、0.6mV/s、0.8mV/s、1.0mV/s,可以看出有一个氧化峰和三个还原峰。

[0048] 图8为实施例1制备的钠离子电池在电流密度100mA/g下充放电前三圈图片。

[0049] 实施例2

[0050] 水热合成二硒化铁纳米材料的制备

[0051] 量取40mL去离子水加入到烧杯中,通入氮气除去水中的氧气。20min后加入2mmol的硼氢化钠与1mmol的硒粉,进行磁搅拌至溶液变澄清。然后加入0.6mmol的六水氯化铁,继续搅拌10min,该过程一直通氮气。搅拌完毕把溶液转入反应釜中,继续通一会儿氮气,然后拧紧盖子,放入烘箱中,在180℃下反应24个小时。反应完毕后取出反应釜,晾凉,反应釜中沉淀的产物用水和乙醇分别离心洗涤几次,最后在60℃下真空干燥12小时。

[0052] 组装电池部分同实施例1。

[0053] 图9为实施例2制备的二硒化铁纳米片的扫描电子显微镜图片。

[0054] 图10为实施例2制备的二硒化铁纳米片的透射电子显微镜图片,可以看出合成的二硒化铁纳米片堆叠在一起。

[0055] 实施例3

[0056] 水热合成二硒化铁纳米材料的制备

[0057] 量取40mL去离子水加入到烧杯中,通入氮气除去水中的氧气。20min后加入2mmol的硼氢化钠与1mmol的硒粉,进行磁搅拌至溶液变澄清。然后加入1.0mmol的六水氯化铁,继续搅拌10min,该过程一直通氮气。搅拌完毕把溶液转入反应釜中,继续通一会儿氮气,然后拧紧盖子,放入烘箱中,在180℃下反应24个小时。反应完毕后取出反应釜,晾凉,反应釜中沉淀的产物用水和乙醇分别离心洗涤几次,最后在60℃下真空干燥12小时。

[0058] 组装电池部分同实施例1。

[0059] 图11为实施例3制备的二硒化铁纳米片的扫描电子显微镜图片。

[0060] 图12为实施例3制备的二硒化铁纳米片的透射电子显微镜图片,可以看出合成的二硒化铁纳米片成聚集状态。

[0061] 实施例4

[0062] 水热合成二硒化铁纳米材料的制备

[0063] 量取40mL去离子水加入到烧杯中,通入氮气除去水中的氧气。20min后加入2mmol的硼氢化钠与1mmol的硒粉,进行磁搅拌至溶液变澄清。然后加入0.5mmol的九水硝酸铁,继续搅拌10min,该过程一直通氮气。搅拌完毕把溶液转入反应釜中,继续通一会儿氮气,然后拧紧盖子,放入烘箱中,在180℃下反应24个小时。反应完毕后取出反应釜,晾凉,反应釜中沉淀的产物用水和乙醇分别离心洗涤几次,最后在60℃下真空干燥12小时。

[0064] 组装电池部分同实施例1。

[0065] 图13为实施例4制备的二硒化铁纳米片的透射电子显微镜图片。

[0066] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例而已,并非是对本发明作其它形式的限制,任何熟悉本专业的技术人员可利用上述揭示的技术内容加以变更或改型为等同变化的等效实施例。但是凡是未脱离本发明技术方案内容,依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与改型,仍属于本发明技术方案的保护范围。

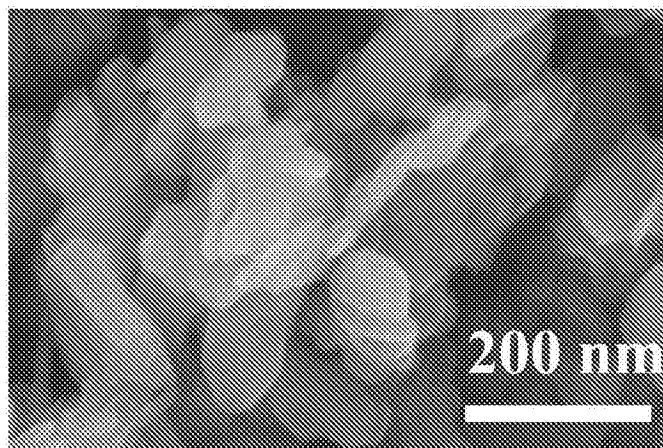


图1

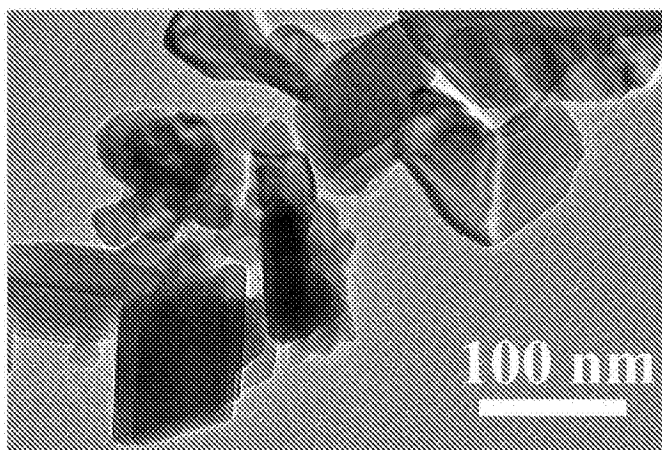


图2

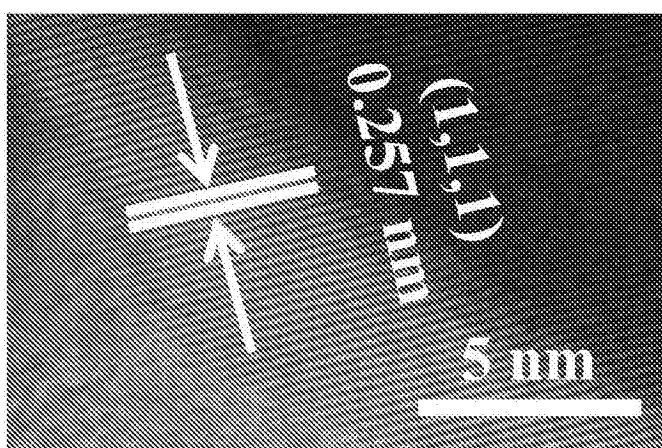


图3

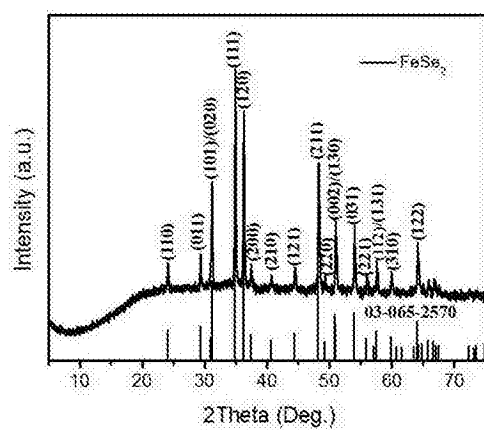


图4

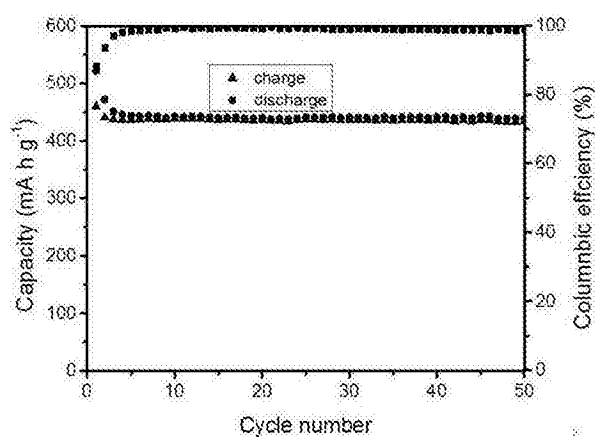


图5

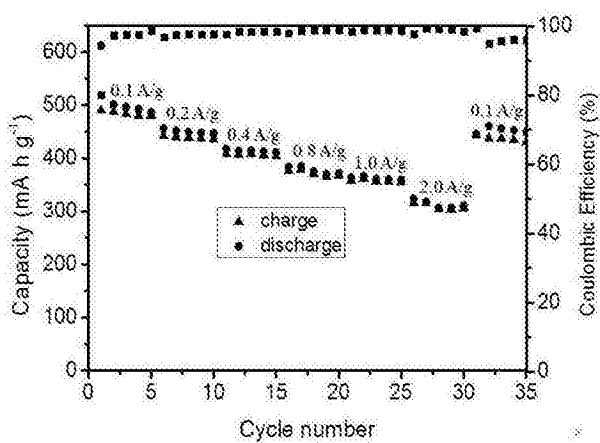


图6

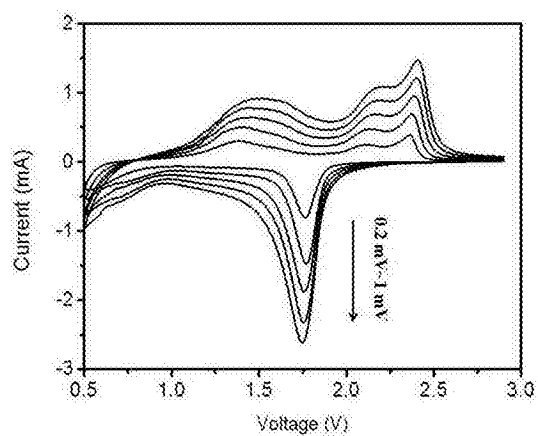


图7

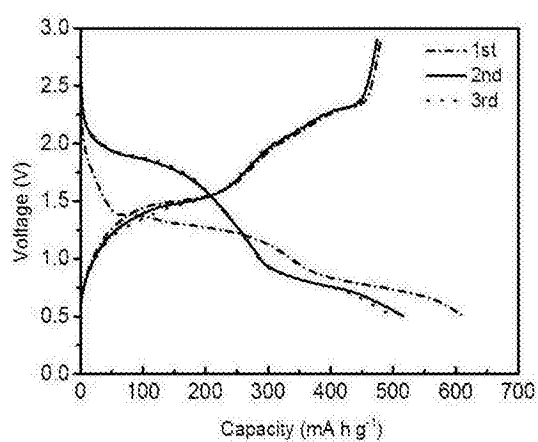


图8

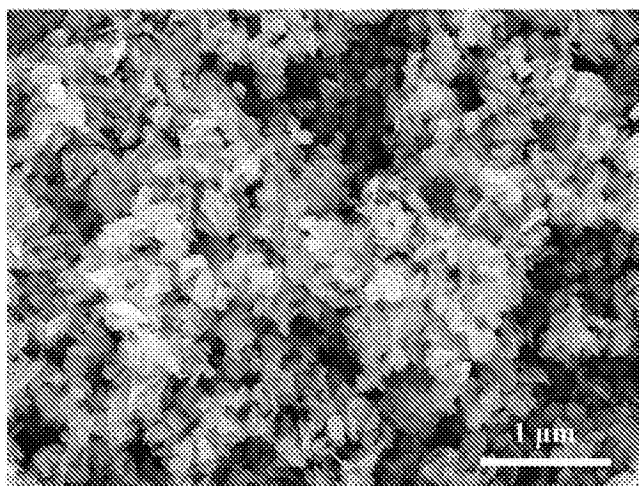


图9

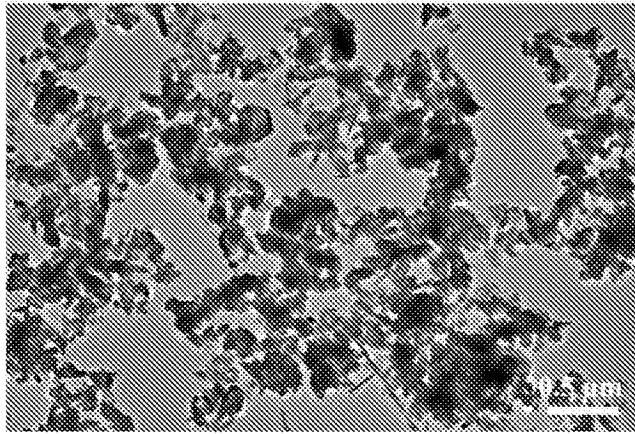


图10

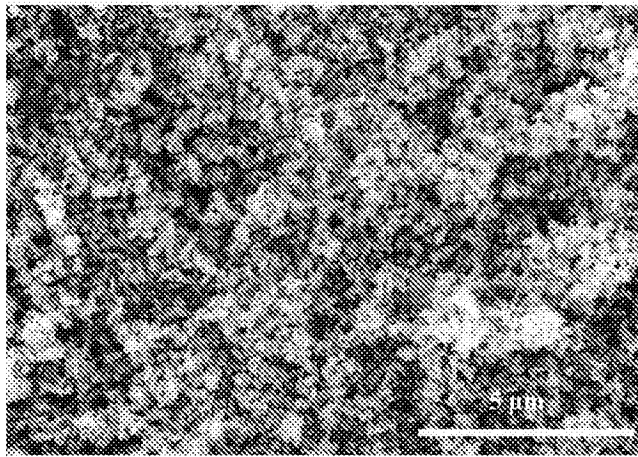


图11

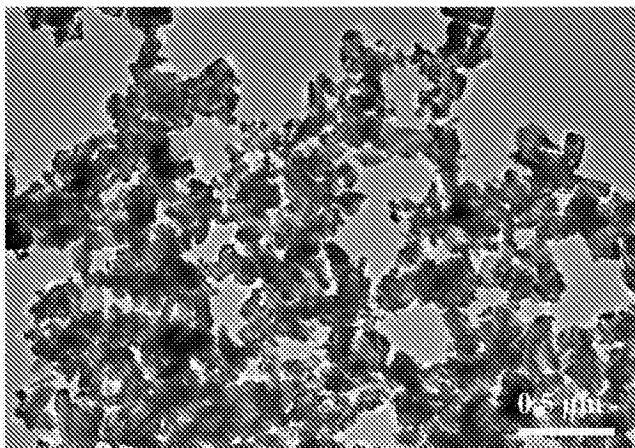


图12

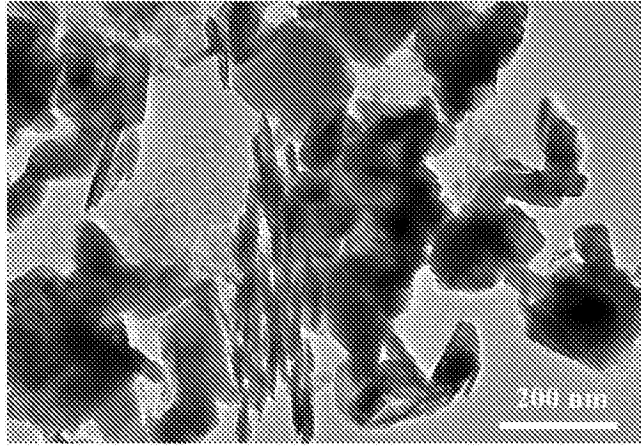


图13