



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107293710 A

(43)申请公布日 2017.10.24

(21)申请号 201710422383.5

H01M 4/131(2010.01)

(22)申请日 2017.06.07

H01M 10/0525(2010.01)

(71)申请人 安徽师范大学

地址 241000 安徽省芜湖市弋江区花津南路安徽师范大学

(72)发明人 谷翠萍 崔艳威 黄家锐

(74)专利代理机构 芜湖安汇知识产权代理有限公司 34107

代理人 马荣

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/50(2010.01)

H01M 4/52(2010.01)

H01M 4/48(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

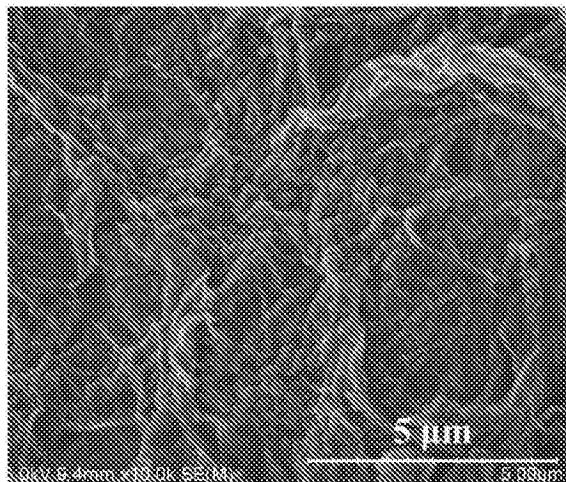
权利要求书1页 说明书7页 附图7页

(54)发明名称

过渡金属氧化物/石墨烯复合材料的制备方法、锂离子电池负极、锂离子电池

(57)摘要

本发明涉及一种过渡金属氧化物/石墨烯复合材料的制备方法、锂离子电池负极、锂离子电池，制备方法步骤包括将三维还原氧化石墨烯在含过渡金属盐的浸泡液中浸泡，冷冻干燥后预分解、焙烧。本发明制备的过渡金属氧化物/石墨烯复合材料应用于锂离子电池，具有高容量、循环寿命长、低成本以及易大规模生产等优异性能。



1. 过渡金属氧化物/石墨烯复合材料的制备方法,步骤包括:

A、将过渡金属盐溶解在去离子水中,搅拌均匀,得到浸泡液,然后将三维还原氧化石墨烯分散在浸泡液中制得混合液放置;

B、将放置后的混合液真空冷冻干燥至水分完全升华制得固体混合物;

C、将固体混合物在120~200℃空气中预分解1~6小时得到反应前驱体,优选160~200℃预分解1~4小时;然后将反应前驱体在280~350℃空气中焙烧5~36小时得到产物,优选将反应前驱体在300~350℃焙烧10~30小时得到过渡金属氧化物/石墨烯复合材料。

2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述骤A中过渡金属盐选自铁盐、镍盐、钴盐、锰盐、锡盐或钼盐中的一种或几种。

3. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于:

所述铁盐选自三氯化铁、醋酸亚铁、二氯化铁、硝酸铁中的一种或几种;

镍盐选自氯化镍、硝酸镍的一种或几种;

钴盐选自氯化钴、硝酸钴、乙酸钴中的一种或几种;

锰盐选自氯化锰、乙酸锰中的一种或几种;

锡盐选自四氯化锡、二氯化锡的一种或几种,优选四氯化锡;

钼盐选自钼酸铵;。

4. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述骤A中过渡金属盐在混合液中的浓度为0.05~0.80mol/L,优选0.15~0.40mol/L。

5. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述步骤A中三维还原氧化石墨烯在混合液中的浓度为0.1~6.0g/L,优选0.6~3.0g/L。

6. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述骤A中放置时间为1天以上,优选1~3天;所述骤A中放置时混合液的温度为3~80℃,优选10~30℃。

7. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述步骤B中冷冻干燥温度为-50~0℃,优选冷冻干燥温度为-50~-20℃;冷冻干燥时间为2天以上,优选冷冻干燥时间为2~4天;真空冷冻干燥的真空度<10Pa。

8. 一种过渡金属氧化物/石墨烯复合材料,由过渡金属氧化物/石墨烯复合材料的制备方法制得。

9. 一种锂离子电池负极,由过渡金属氧化物/石墨烯复合材料制成。

10. 一种锂离子电池,由包括过渡金属氧化物/石墨烯复合材料制成的锂离子电池负极制成。

过渡金属氧化物/石墨烯复合材料的制备方法、锂离子电池负极、锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及纳米材料技术领域,具体涉及几种过渡金属氧化物/石墨烯复合材料的制备方法、锂离子电池负极、锂离子电池。

背景技术

[0002] 21世纪以来,不可再生的能源(如石油,天然气等)的储量不断下降以及耗能成本也在不断上升,能源危机和环境污染引起人们的广泛关注。因而,发展绿色能源、提高能源的利用率成为社会可持续发展的重要课题。随着人们日益增加的能源需求,电能已成为现代社会中使用最广泛、最方便、污染最小的二次能源。在这众多储能器件中,电化学储能器件扮演了重要的角色。铅酸电池、镍氢电池、锂离子电池、燃料电池、超级电容器等根据其特点被地应用在不同领域。作为新型绿色的储能器件,锂离子二次电池具有比能量高、循环性能好、寿命长、工作电压高以及安全、无记忆效应等优点。在日常的生活中,所处可见,所处在用,电子手表,手机,笔记本,大到我们的交通工具,电动汽车,因此锂离子电池成为了当今的研究热点之一。

[0003] 从锂离子电池的结构体系来看,其主要组成部分是正极、负极、电解液和隔膜组成。负极材料是锂离子电池的四大组成部分之一,对其的改善研究工作成为锂离子电池发展的重要部分。理想的负极材料应该具有高的质量比容量和体积容量,低的电压平台(相对于正极),长的循环寿命,锂离子扩散快,环境友好,易制备,低毒和成本低等特点。目前,商业化的石墨,由于其理论电容只有 372mAhg^{-1} 及其安全问题,使得作为锂离子负极材料遇到了瓶颈的发展。过渡金属氧化物由于具有比较高的理论单位电容和能源密度,使得其作为锂离子负极材料得到广泛地研究。但前期并没有得到很好的发展,主要因为体积膨胀厉害,导电性差,容量衰减比较快等因素。因此,研发新型的高比容量的负极材料成为当前锂离子电池领域的热点。

[0004] 过渡金属氧化物以较高的理论比容量和新的储锂机制被认为是很有前途的锂离子电池负极材料。过渡金属氧化物(如 SnO_2 , Fe_2O_3 , MoO_3 , Co_3O_4 和 NiO)因具有电极电位较低,储锂容量高的优点,被作为锂离子电池负极材料广泛研究。过渡金属氧化物的导电性能差,作为锂离子负极材料时,在充放电循环过程中,具有比较大的体积膨胀粉末化,而且容易造成结构坍塌,与集流体失去接触,从而影响了其锂电性能。而研究表明,石墨烯具有优异的导电性、超高的比表面积和很好的机械强度等优点,将过渡金属氧化物和石墨烯进行复合处理,可以提高其导电性,缓解在充放电时锂离子嵌入与脱出导致的体积膨胀与结构坍塌,从而改善其锂电性能。因此构建过渡金属氧化物/石墨烯三维结构复合材料,利用石墨烯柔韧的网状导电结构改善电极材料的导电性能,可以提高材料的电化学性能。中国发明专利(公开号CN105514363A)“用作锂离子电池负极的 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ 纳米复合材料的制备方法”公布了一种 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ 纳米复合材料的合成方法,需要需要经过多步操作和水热反应,且 Mn_3O_4 在石墨烯上分布均一性差,难以批量合成。例如,在Zhang Mengmeng等(Journal of Power

Sources, 2015, 290, 25–34) 采用水热法制备的Co₃O₄/氮掺杂石墨烯复合材料, Co₃O₄在氮掺杂石墨烯上分布不均匀, 从而影响其锂离子电池的性能。综上所述, 目前大多石墨烯复合材料是石墨烯和过渡金属氧化物的混合状态, 过渡金属氧化物在石墨烯上分布不均匀, 在嵌锂/脱锂过程中, 过渡金属氧化物容易在石墨烯上脱落, 使得导电能力下降, 最终影响锂离子电池的性能。

发明内容

[0005] 鉴于现有技术存在的不足, 本发明所要解决的技术问题是提供过渡金属氧化物/石墨烯复合材料的制备方法、锂离子电池负极、锂离子电池。本发明利用价格低廉原料制备得到三维还原氧化石墨烯, 通过水热、复合、煅烧, 得到过渡金属氧化物/石墨烯复合材料。本发明针对提高过渡金属氧化物作为锂离子电池负极材料和石墨烯复合材料的广泛应用, 提供了一种工艺简单、产率高、易扩大生产的制备方法。

[0006] 过渡金属氧化物/石墨烯复合材料的制备方法, 步骤包括:

[0007] A、将过渡金属盐溶解在去离子水中, 搅拌均匀, 得到浸泡液, 然后将三维还原氧化石墨烯分散在浸泡液中制得混合液放置;

[0008] 所述步骤A中过渡金属盐选自铁盐、镍盐、钴盐、锰盐、锡盐或钼盐中的一种或几种;

[0009] 所述铁盐选自三氯化铁、醋酸亚铁、二氯化铁、硝酸铁中的一种或几种;

[0010] 镍盐选自氯化镍、硝酸镍的一种或几种;

[0011] 钴盐选自氯化钴、硝酸钴、乙酸钴中的一种或几种;

[0012] 锰盐选自氯化锰、乙酸锰中的一种或几种;

[0013] 锡盐选自四氯化锡、二氯化锡的一种或几种, 优选四氯化锡;

[0014] 钼盐选自钼酸铵;

[0015] 所述步骤A中过渡金属盐在混合液中的浓度为0.05~0.80mol/L, 优选0.15~0.40mol/L;

[0016] 所述步骤A中三维还原氧化石墨烯在混合液中的浓度为0.1~6.0g/L, 优选0.6~3.0g/L。

[0017] 所述步骤A中放置时间为1天以上, 优选1~3天;

[0018] 所述步骤A中放置时混合液的温度为3~80℃, 优选10~30℃;

[0019] B、将放置后的混合液真空冷冻干燥至水分完全升华制得固体混合物;

[0020] 所述步骤B中冷冻干燥温度为-50~0℃, 优选冷冻干燥温度为-50~-20℃; 冷冻干燥时间为2天以上, 优选冷冻干燥时间为2~4天; 真空冷冻干燥的真空度<10Pa;

[0021] C、将固体混合物在120~200℃空气中预分解1~6小时得到反应前驱体, 优选160~200℃预分解1~4小时; 然后将反应前驱体在280~350℃空气中焙烧5~36小时得到产物, 优选将反应前驱体在300~350℃焙烧10~30小时得到过渡金属氧化物/石墨烯复合材料。

[0022] 所述步骤A中三维还原氧化石墨烯的制备方法是:

[0023] 将氧化石墨分散在水中制得氧化石墨悬混液, 向悬混液中加入浓硫酸, 并超声分散均匀制得混合液, 然后将混合液放入反应釜中在160~260℃下反应18~24小时, 优选190~220℃下反应20~24小时, 洗涤得到三维还原氧化石墨烯;

- [0024] 所述步氧化石墨烯通过改进Hummers法合成，具体步骤为：
- [0025] 分别称取5.0g石墨和3.75g NaNO₃放入1L的烧杯中，机械强力搅拌，缓慢加入150mL的浓硫酸，搅拌0.5小时，再缓慢加入20g的KMnO₄，0.5小时加完，继续搅拌20小时后，由于反应物粘度增大，停止搅拌，得到浆糊状紫红色物质。放置5天后，分别缓慢加入500mL去离子水和30mL H₂O₂，此时溶液颜色变为较明显的亮黄色，待溶液充分反应后，离心、洗涤，得到氧化石墨；
- [0026] 所述步混合液里氧化石墨烯的浓度为0.75~1.5g/L，优选1.0~1.25g/L；
- [0027] 所述步混合液里硫酸的浓度为1.2~2.5mol/L，优选1.7~1.9mol/L。
- [0028] 一种过渡金属氧化物/石墨烯复合材料由上述过渡金属氧化物/石墨烯复合材料的制备方法制得；
- [0029] 一种锂离子电池负极，由过渡金属氧化物/石墨烯复合材料制成。
- [0030] 一种锂离子电池，由包括过渡金属氧化物/石墨烯复合材料制成的锂离子电池负极制成。
- [0031] 本发明是针对过渡金属氧化物的导电性较差和充放电过程中大的体积变化等不足进行研究，设计合成几种过渡金属氧化物/石墨烯复合材料。一方面，三维石墨烯具有良好的导电性能；另一方面，三维石墨烯具有导热性能，有效地改善材料表面的电子导电性，有利于电子在复合材料中的传输，因此过渡金属氧化物与石墨烯复合可以增加其的电化学性能。本文利用水热法合成三维还原氧化石墨烯，将其浸泡在铁盐（镍盐、钴盐、锰盐、锡盐或钼盐等）溶解的浸泡液中，经过低温冷冻干燥和后续煅烧得到过渡金属氧化物与石墨烯复合材料，该材料应用于锂离子电池，具有高容量、循环寿命长、低成本以及易大规模生产等优异性能。
- [0032] 本发明主要创新点在于三维还原氧化石墨烯作为基底，通过低温冷冻干燥和后续煅烧，使得过渡金属氧化物均匀负载在三维还原氧化石墨烯表面和孔道结构中。
- [0033] 本发明与现有技术相比具有以下优点：
- [0034] (1) 所制得过渡金属氧化物与石墨烯复合材料，过渡金属氧化物负载在三维石墨烯表面和孔道结构中，三维孔状结构促进复合材料与锂离子电解液充分接触，三维石墨烯阻碍过渡金属氧化物纳米粒子的聚集，进一步优化过渡金属氧化物的电化学性能；
- [0035] (2) 所制得过渡金属氧化物与石墨烯复合材料性能稳定，耐高温，石墨烯提高材料的导电性和导热性，三维孔状结构构建丰富的空隙为锂离子的快速传输提供通道，有利于锂离子在表面的传递和抵达反应活性位点，从而提高过渡金属氧化物的导电和导热性能；
- [0036] (3) 所制得过渡金属氧化物与石墨烯复合材料的比表面积大，三维石墨烯表面的多重褶皱具有高的比表面积，提供了过渡金属氧化物的大量的负载位点，同时也减小过渡金属氧化物纳米粒子在锂离子插入和脱嵌过程中的体积变化，以此来提高锂离子电池的循环性能；
- [0037] (4) 所制得过渡金属氧化物与石墨烯复合材料用于锂离子电池，容量高、热稳定性好、绿色环保、循环稳定等优势高容量和循环寿命长；
- [0038] (5) 实验步骤简单，对实验所用的仪器设备要求低，原料来源广泛，成本低，可进行批量生产。

附图说明

- [0039] 图1为实施例1制备的三氧化二铁/石墨烯复合材料的SEM图；
- [0040] 图2为实施例2制备的氧化镍/石墨烯复合材料的SEM图；
- [0041] 图3为实施例3制备的四氧化三钴/石墨烯复合材料的SEM图；
- [0042] 图4为实施例3制备的四氧化三钴/石墨烯复合材料的XRD图；
- [0043] 图5为实施例4制备的四氧化三锰/石墨烯复合材料的SEM图；
- [0044] 图6为实施例5制备的二氧化锡/石墨烯复合材料的SEM图；
- [0045] 图7为实施例6制备的三氧化钼/石墨烯复合材料的SEM图；
- [0046] 图8为实施例1制备的三氧化二铁/石墨烯复合材料作为锂离子电池负极材料在 $100\text{mA}\text{g}^{-1}$ 电流密度下的循环稳定性测试图；
- [0047] 图9为实施例2制备的氧化镍/石墨烯复合材料作为锂离子电池负极材料在 $100\text{mA}\text{g}^{-1}$ 电流密度下的循环稳定性测试图；
- [0048] 图10为实施例3制备的四氧化三钴/石墨烯复合材料作为锂离子电池负极材料在 $100\text{mA}\text{g}^{-1}$ 电流密度下的循环稳定性测试图；
- [0049] 图11为实施例4制备的四氧化三锰/石墨烯复合材料作为锂离子电池负极材料在 $100\text{mA}\text{g}^{-1}$ 电流密度下的循环稳定性测试图；
- [0050] 图12为实施例5制备的二氧化锡/石墨烯复合材料作为锂离子电池负极材料在 $100\text{mA}\text{g}^{-1}$ 电流密度下的循环稳定性测试图；
- [0051] 图13为实施例6制备的三氧化钼/石墨烯复合材料作为锂离子电池负极材料在 $100\text{mA}\text{g}^{-1}$ 电流密度下的循环稳定性测试图。

具体实施方式

- [0052] 实施例1
 - [0053] 三氧化二铁与石墨烯复合材料的制备方法，包括以下步骤：
 - [0054] 水热工序：分别称取5.0g石墨和3.75g NaNO_3 放入1L的烧杯中，机械强力搅拌，缓慢加入150mL的浓硫酸，搅拌0.5小时，再缓慢加入20g的 KMnO_4 ，0.5小时加完，继续搅拌20小时后，由于反应物粘度增大，停止搅拌，得到浆糊状紫红色物质。放置5天后，分别缓慢加入500mL去离子水和30mL H_2O_2 ，此时溶液颜色变为较明显的亮黄色，待溶液充分反应后，离心、洗涤，得到氧化石墨。将70mg氧化石墨溶于80mL去离子水中，加入6mL浓硫酸($\rho=1.84\text{g}/\text{cm}^3$)，超声分散3小时，将溶液移入小玻璃瓶中，然后将其平均转移到5个水热反应釜中，在200℃烘箱中反应20小时，洗涤，收集得到14mg三维还原氧化石墨烯。
 - [0055] 复合工序：将0.34g硝酸铁溶解在12mL去离子水中，完全溶解后，将14mg三维还原氧化石墨烯放入上述溶液中，在20℃水浴中浸泡2天，随后将溶液和三维还原氧化石墨烯转移至塑料烧杯中，在-50℃冷冻干燥4天，将得到固体混合物在马弗炉160℃预分解2小时得到反应前驱体，然后再将上述反应前驱体在马弗炉350℃焙烧10小时，得到三氧化二铁/石墨烯复合材料。
 - [0056] 实施例2
 - [0057] 氧化镍与石墨烯复合材料的制备方法，包括以下步骤：

[0058] 水热工序：分别称取5.0g石墨和3.75g NaNO₃放入1L的烧杯中，机械强力搅拌，缓慢加入150mL的浓硫酸，搅拌0.5小时，再缓慢加入20g的KMnO₄，0.5小时加完，继续搅拌20小时后，由于反应物粘度增大，停止搅拌，得到浆糊状紫红色物质。放置5天后，分别缓慢加入500mL去离子水和30mL H₂O₂，此时溶液颜色变为较明显的亮黄色，待溶液充分反应后，离心、洗涤，得到氧化石墨。将100mg氧化石墨溶于80mL去离子水中，加入8mL浓硫酸，超声分散3小时，将溶液移入小玻璃瓶中，然后将其平均转移到5个水热反应釜中，在180℃烘箱中反应24小时，洗涤，收集得到20mg三维还原氧化石墨烯。

[0059] 复合工序：将0.70g硝酸镍溶解在12mL去离子水中，完全溶解后，将20mg三维还原氧化石墨烯放入上述溶液中，在10℃水浴中浸泡3天，随后将溶液和三维还原氧化石墨烯转移至塑料烧杯中，在-40℃冷冻干燥3天，将得到固体混合物在马弗炉170℃预分解1小时得到反应前驱体，然后再将上述反应前驱体在马弗炉300℃焙烧10小时，得到氧化镍/石墨烯复合材料。

[0060] 实施例3

[0061] 四氧化三钴与石墨烯复合材料的制备方法，包括以下步骤：

[0062] 水热工序：分别称取5.0g石墨和3.75g NaNO₃放入1L的烧杯中，机械强力搅拌，缓慢加入150mL的浓硫酸，搅拌0.5小时，再缓慢加入20g的KMnO₄，0.5小时加完，继续搅拌20小时后，由于反应物粘度增大，停止搅拌，得到浆糊状紫红色物质。放置5天后，分别缓慢加入500mL去离子水和30mL H₂O₂，此时溶液颜色变为较明显的亮黄色，待溶液充分反应后，离心、洗涤，得到氧化石墨。将120mg氧化石墨溶于80mL去离子水中，加入10mL浓硫酸，超声分散3小时，将溶液移入小玻璃瓶中，然后将其平均转移到5个水热反应釜中，在200℃烘箱中反应18小时，洗涤，收集得到24mg三维还原氧化石墨烯。

[0063] 复合工序：将0.87g硝酸钴溶解在12mL去离子水中，完全溶解后，将20mg三维还原氧化石墨烯放入上述溶液中，在30℃水浴中浸泡2天，随后将溶液和三维还原氧化石墨烯转移至塑料烧杯中，在-30℃冷冻干燥3天，将得到固体混合物在马弗炉140℃预分解3小时得到反应前驱体，然后再将上述反应前驱体在马弗炉320℃焙烧20小时，得到四氧化三钴/石墨烯复合材料。

[0064] 实施例4

[0065] 四氧化三锰与石墨烯复合材料的制备方法，包括以下步骤：

[0066] 水热工序：分别称取5.0g石墨和3.75g NaNO₃放入1L的烧杯中，机械强力搅拌，缓慢加入150mL的浓硫酸，搅拌0.5小时，再缓慢加入20g的KMnO₄，0.5小时加完，继续搅拌20小时后，由于反应物粘度增大，停止搅拌，得到浆糊状紫红色物质。放置5天后，分别缓慢加入500mL去离子水和30mL H₂O₂，此时溶液颜色变为较明显的亮黄色，待溶液充分反应后，离心、洗涤，得到氧化石墨。将60mg氧化石墨溶于80mL去离子水中，加入12mL浓硫酸，超声分散3小时，将溶液移入小玻璃瓶中，然后将其平均转移到5个水热反应釜中，在200℃烘箱中反应24小时，洗涤，收集得到12mg三维还原氧化石墨烯。

[0067] 复合工序：将0.71g氯化锰溶解在12mL去离子水中，完全溶解后，将20mg三维还原氧化石墨烯放入上述溶液中，在25℃水浴中浸泡2天，随后将溶液和三维还原氧化石墨烯转移至塑料烧杯中，在-20℃冷冻干燥2天，将得到固体混合物在马弗炉120℃预分解6小时得到反应前驱体，然后再将上述反应前驱体在马弗炉320℃焙烧20小时，得到四氧化三锰/石

墨烯复合材料。

[0068] 实施例5

[0069] 二氧化锡与石墨烯复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0070] 水热工序:分别称取5.0g石墨和3.75g NaNO₃放入1L的烧杯中,机械强力搅拌,缓慢加入150mL的浓硫酸,搅拌0.5小时,再缓慢加入20g的KMnO₄,0.5小时加完,继续搅拌20小时后,由于反应物粘度增大,停止搅拌,得到浆糊状紫红色物质。放置5天后,分别缓慢加入500mL去离子水和30mL H₂O₂,此时溶液颜色变为较明显的亮黄色,待溶液充分反应后,离心、洗涤,得到氧化石墨。将90mg氧化石墨溶于80mL去离子水中,加入12mL浓硫酸,超声分散3小时,将溶液移入小玻璃瓶中,然后将其平均转移到5个水热反应釜中,在200℃烘箱中反应18小时,洗涤,收集得到18mg三维还原氧化石墨烯。

[0071] 复合工序:将1.68g四氯化锡溶解在12mL去离子水中,完全溶解后,将20mg三维还原氧化石墨烯放入上述溶液中,在10℃水浴中浸泡2天,随后将溶液和三维还原氧化石墨烯转移至塑料烧杯中,在-20℃冷冻干燥2天,将得到固体混合物在马弗炉180℃预分解1小时得到反应前驱体,然后再将上述反应前驱体在马弗炉350℃焙烧10小时,得到二氧化锡/石墨烯复合材料。

[0072] 实施例6

[0073] 三氧化钼与石墨烯复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0074] 水热工序:分别称取5.0g石墨和3.75g NaNO₃放入1L的烧杯中,机械强力搅拌,缓慢加入150mL的浓硫酸,搅拌0.5小时,再缓慢加入20g的KMnO₄,0.5小时加完,继续搅拌20小时后,由于反应物粘度增大,停止搅拌,得到浆糊状紫红色物质。放置5天后,分别缓慢加入500mL去离子水和30mL H₂O₂,此时溶液颜色变为较明显的亮黄色,待溶液充分反应后,离心、洗涤,得到氧化石墨。将90mg氧化石墨溶于80mL去离子水中,加入12mL浓硫酸,超声分散3小时,将溶液移入小玻璃瓶中,然后将其平均转移到5个水热反应釜中,在200℃烘箱中反应18小时,洗涤,收集得到18mg三维还原氧化石墨烯。

[0075] 复合工序:将0.85g钼酸铵溶解在12mL去离子水中,完全溶解后,将20mg三维还原氧化石墨烯放入上述溶液中,在10℃水浴中浸泡2天,随后将溶液和三维还原氧化石墨烯转移至塑料烧杯中,在-20℃冷冻干燥2天,将得到固体混合物在马弗炉140℃预分解3小时得到反应前驱体,然后再将上述反应前驱体在马弗炉300℃焙烧10小时,得到三氧化钼/石墨烯复合材料。

[0076] 分别将实施例1、2、3、4、5和6所得最终产物三氧化二铁与石墨烯复合材料、氧化镍与石墨烯复合材料、四氧化三钴与石墨烯复合材料、四氧化三锰与石墨烯复合材料、二氧化锡与石墨烯复合材料和三氧化钼与石墨烯复合材料作为锂离子电池的负极材料;分别采用实施例1、2、3、4、5和6的最终产物、乙炔黑和PVDF的质量比为80:10:10,以N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂调制成均匀浆状;将浆状物涂于铜箔之上,用刮刀将其均匀涂布成膜片状,均匀地附着于铜箔表面。制成的涂层放于烘箱中,以110℃烘干12小时;烘干完成后移入真空干燥箱中,以120℃真空干燥10小时;再将干燥后的复合材料涂层采用压片机进行压片处理;采用机械裁片机裁剪电极片,以锂片作为对电极,电解液为市售1mol·L⁻¹LiPF₆/EC+DMC溶液,利用电池测试仪进行充放电性能测试,所得产物三氧化二铁与石墨烯复合材料、氧化镍与石墨烯复合材料、四氧化三钴与石墨烯复合材料、四氧化三锰与石墨烯复合材料、二氧化

锡与石墨烯复合材料和三氧化钼与石墨烯复合材料分别作为锂离子电池负极材料在 100mA g^{-1} 电流密度下的循环稳定性测试结果如附图8、9、10、11、12和13所示。由附8、9、10、11、12和13可见,所得最终产物作为锂离子电池的负极材料的电池的循环稳定性好,循环50次后电池容量分别稳定在 1252.7mA hg^{-1} 、 1096.6mA hg^{-1} 、 1207.5mA hg^{-1} 、 1152.6mA hg^{-1} 、 1176.1mA hg^{-1} 和 1031.2mA hg^{-1} 。

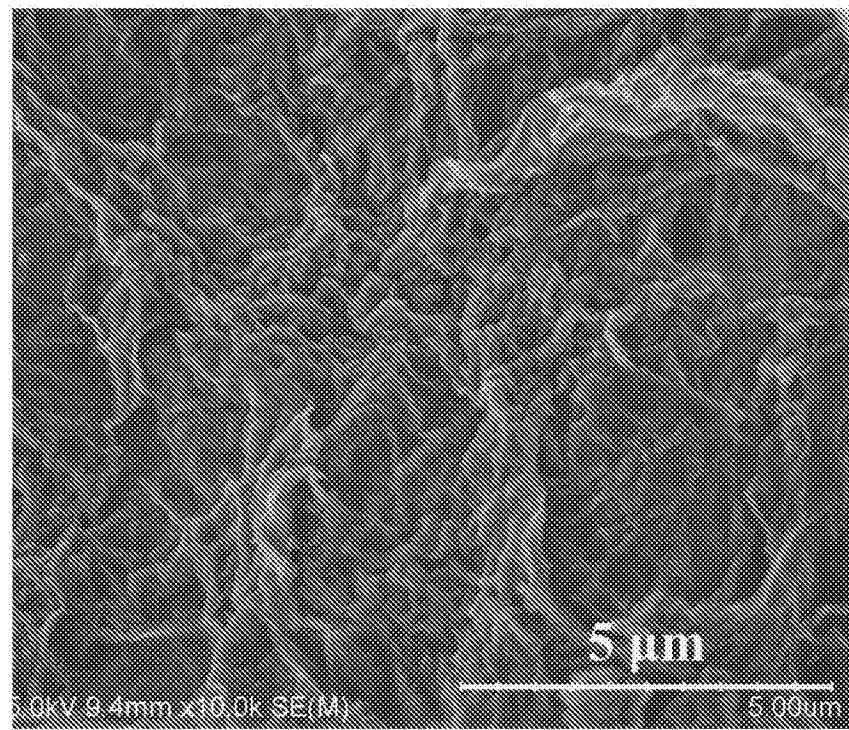


图1

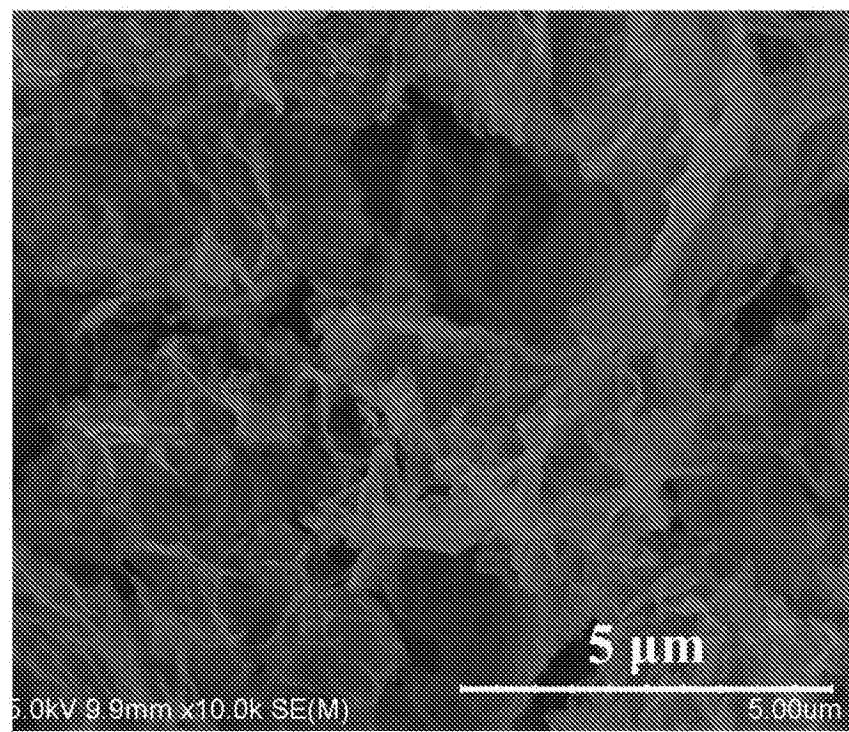


图2

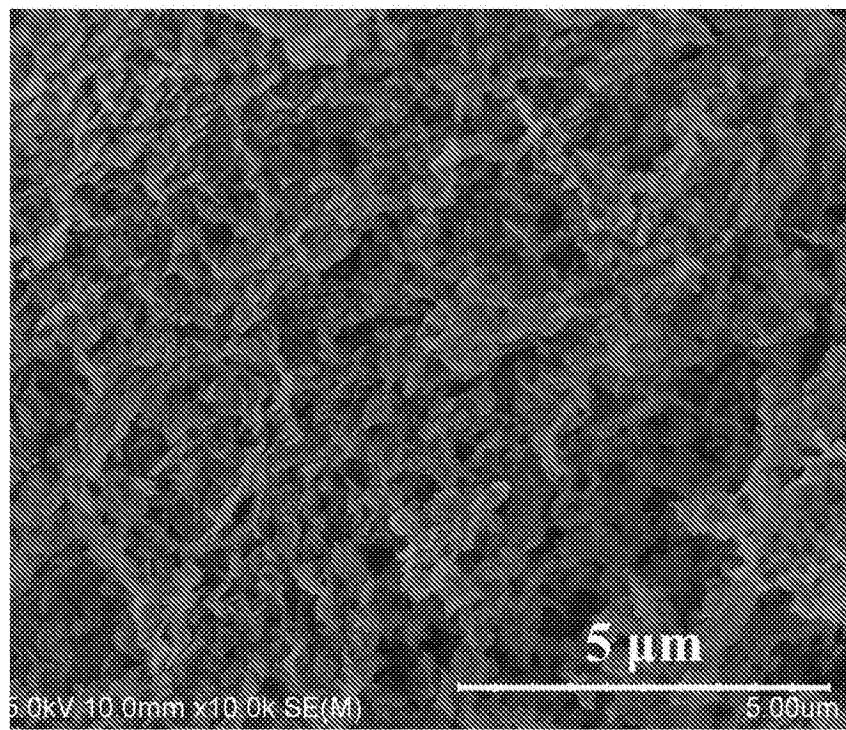


图3

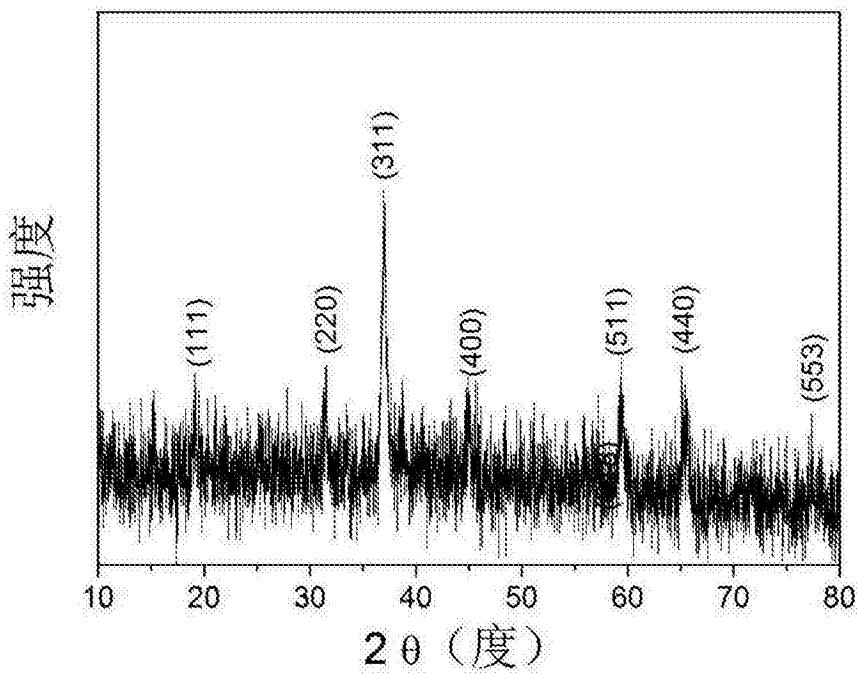


图4

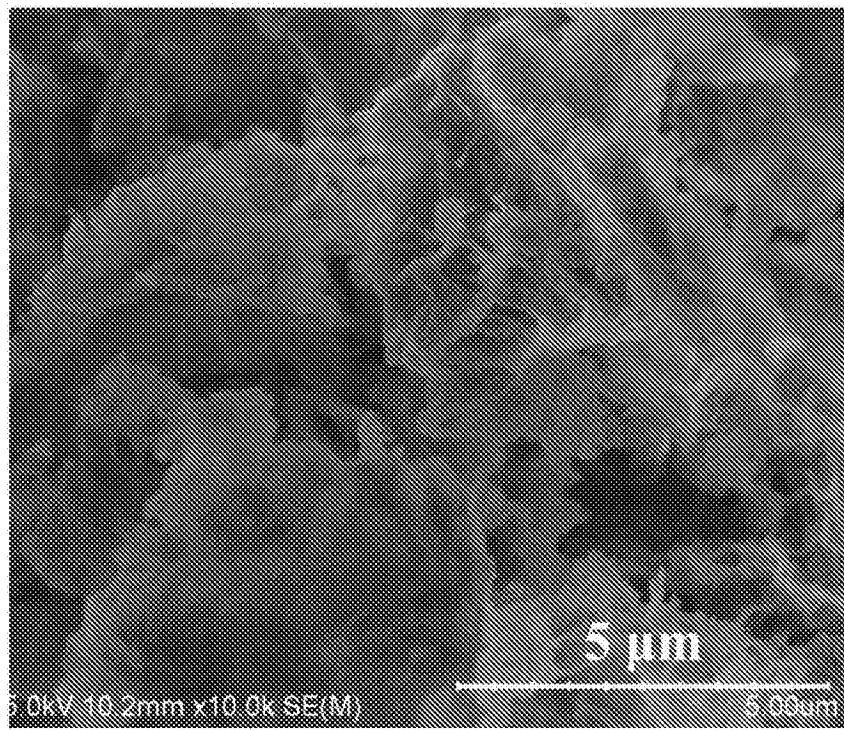


图5

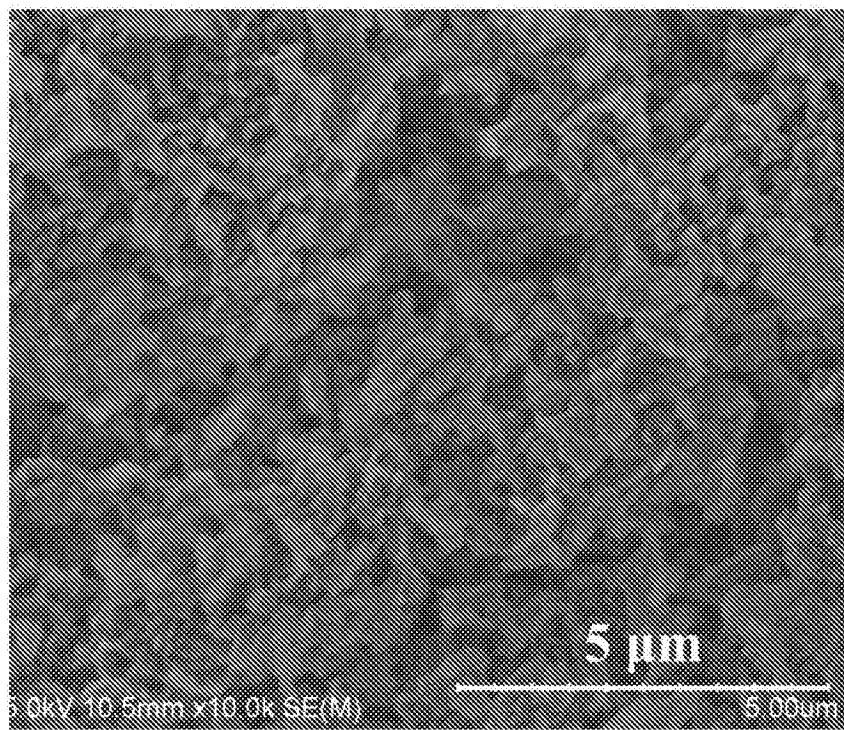


图6

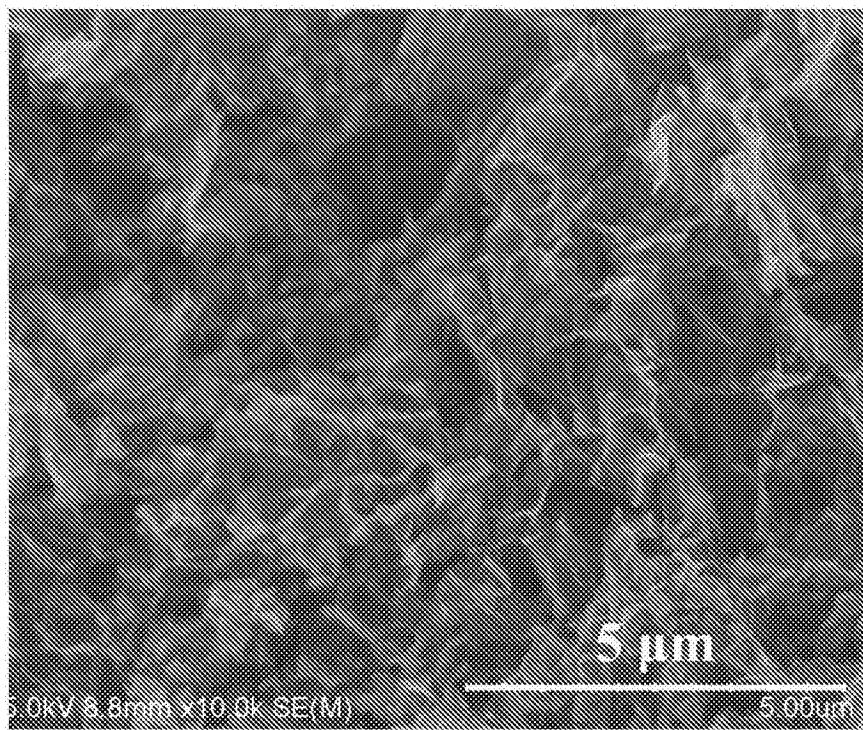


图7

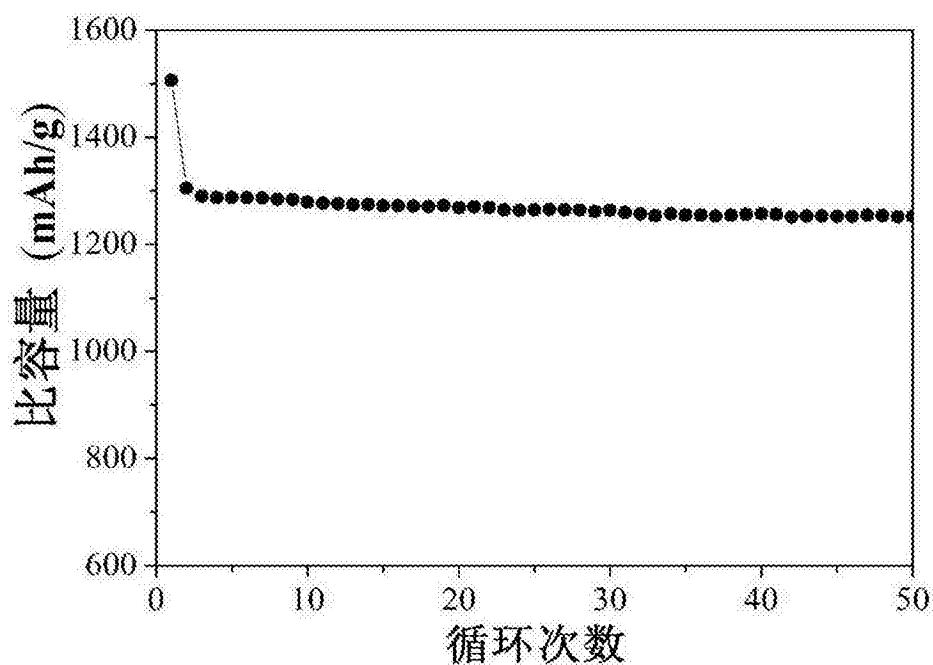


图8

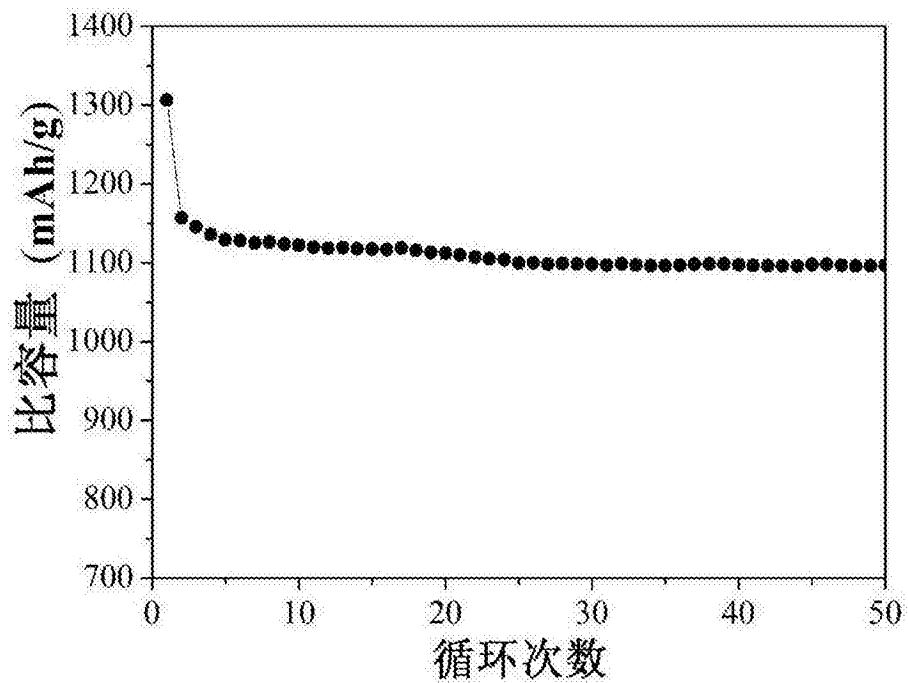


图9

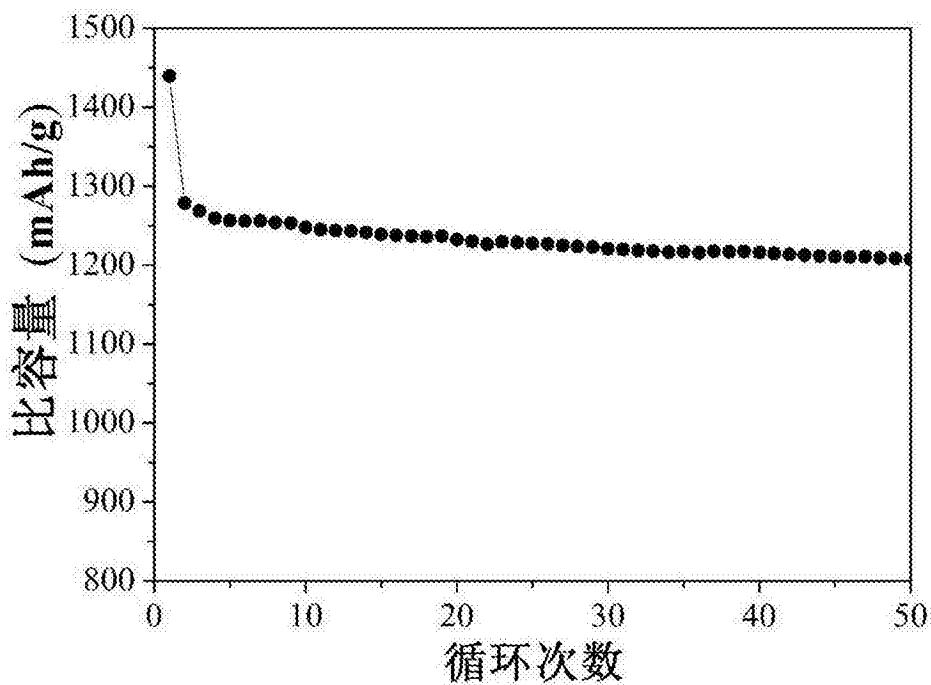


图10

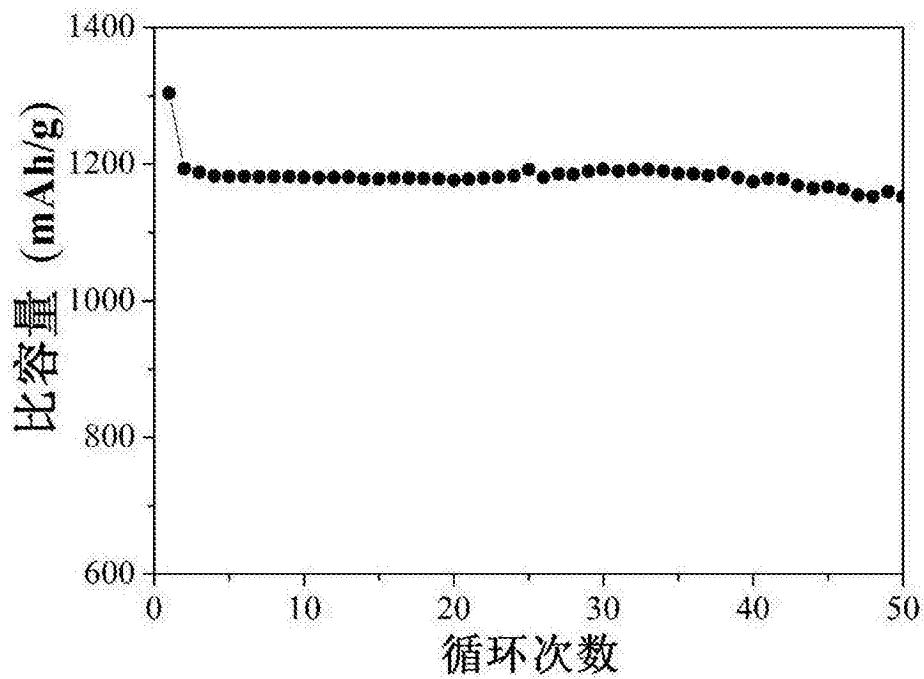


图11

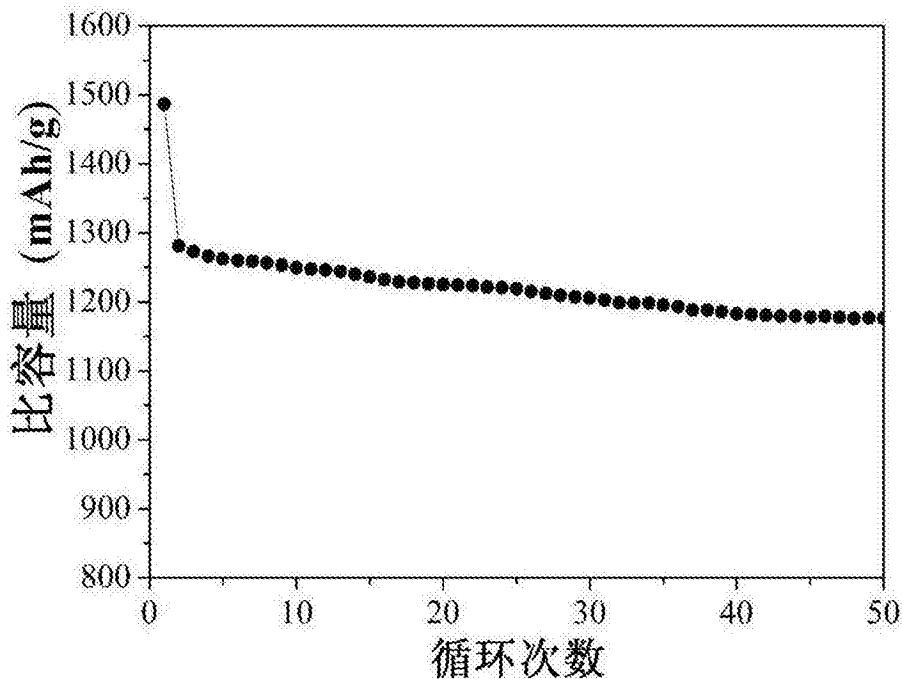


图12

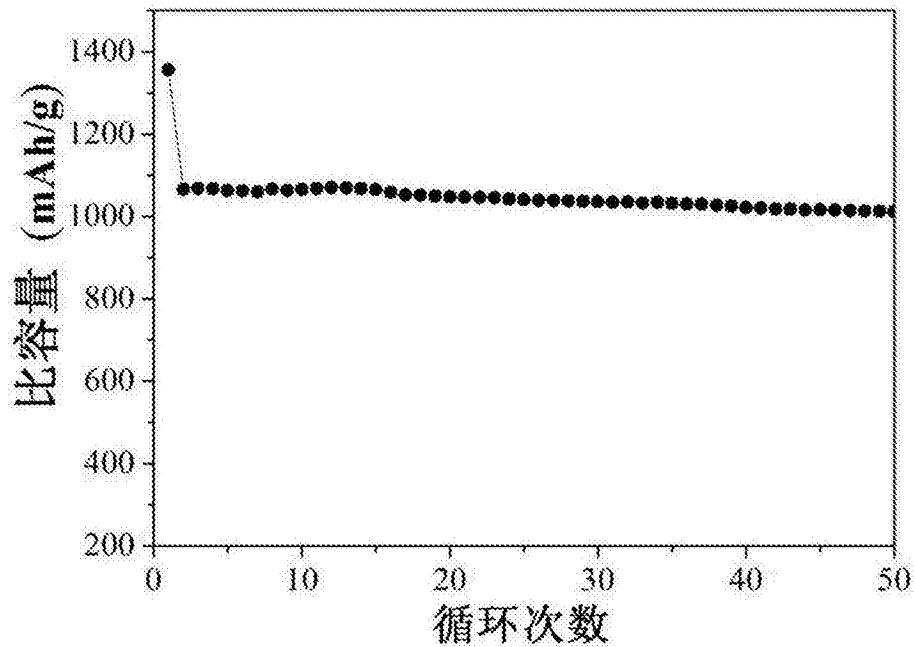


图13