



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101937985 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 06

(21) 申请号 201010256906. 1

19-29 段.

(22) 申请日 2010. 08. 19

CN 101658786 A, 2010. 03. 03, 全文.

(73) 专利权人 北京科技大学

审查员 朱科

地址 100083 北京市海淀区学院路 30 号

专利权人 河北善鑫泰瑞电池科技有限公司

(72) 发明人 范丽珍 陶华超 冯玉川 陈立功

(74) 专利代理机构 北京东方汇众知识产权代理
事务所(普通合伙) 11296

代理人 刘淑芬

(51) Int. Cl.

H01M 4/13(2010. 01)

H01M 4/139(2010. 01)

(56) 对比文件

WO 2010/014215 A2, 2010. 02. 04, 说明书第

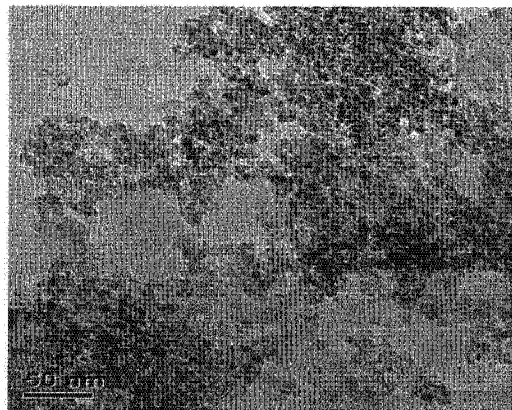
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 4 页

(54) 发明名称

一种石墨烯 / 二氧化钛锂离子电池负极材料及制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种石墨烯 / 二氧化钛锂离子电池负极材料及制备方法,属于电化学和新能源材料领域。本发明以浓硫酸、高锰酸钾为氧化剂,将石墨粉氧化成氧化石墨,采用超声剥离的方法将氧化石墨剥离成氧化石墨烯,把氧化石墨烯与钛源混合,通过液相反应制备出氧化石墨烯 / 二氧化钛复合材料,然后采用液相还原将氧化石墨烯 / 二氧化钛复合材料还原为石墨烯 / 二氧化钛复合材料。电化学测试表明,此方法制备的石墨烯 / 二氧化钛复合材料具有较高的比容量和循环稳定性,是一种理想的锂离子电池负极材料。本发明材料具有相对较高的比容量和循环稳定性,能够发挥石墨烯和二氧化钛二者各自的优势。制备工艺相对简单,成本低,适宜于工业化生产。



1. 一种石墨烯 / 二氧化钛锂离子电池负极材料, 其特征在于: 它是由石墨烯和二氧化钛两种组分构成, 石墨烯与二氧化钛的质量比为 1 : 15-10 : 1, 钛源为 $TiCl_4$ 、 TiF_4 , 石墨烯与二氧化钛两种组分是通过原位复合的方法制备的。

2. 一种如权利要求 1 所述的石墨烯 / 二氧化钛锂离子电池负极材料的制备方法, 其特征在于: 工艺步骤为: 用浓硫酸和高锰酸钾将石墨氧化成氧化石墨, 然后将氧化石墨超声剥离成氧化石墨烯材料; 将制备的氧化石墨烯与钛源按不同比例混合, 搅拌至均匀, 通过液相法合成氧化石墨烯 / 二氧化钛复合材料; 最后将氧化石墨烯 / 二氧化钛复合材料经还原剂还原, 制备出石墨烯 / 二氧化钛复合材料。

3. 根据权利要求 2 所述的石墨烯 / 二氧化钛锂离子电池负极材料的制备方法, 其特征在于: 氧化石墨超声剥离为氧化石墨烯材料的时间为 0.5-10 小时。

4. 根据权利要求 2 所述的石墨烯 / 二氧化钛锂离子电池负极材料的制备方法, 其特征在于: 液相法合成的反应时间为 0.5-48 小时, 液相反应的温度为 40-200℃。

5. 根据权利要求 2 所述的石墨烯 / 二氧化钛锂离子电池负极材料的制备方法, 其特征在于: 所用还原剂为联氨或者硼氢化钠, 还原反应温度为 50-100℃, 还原反应时间为 0.5-24 小时。

一种石墨烯 / 二氧化钛锂离子电池负极材料及制备方法

技术领域

[0001] 本发明公开了一种锂离子电池负极用石墨烯 / 二氧化钛复合材料的制备方法,属于电化学和新能源材料领域。

背景技术

[0002] 锂离子电池是一种新型的化学电源,因具有高的能量密度、高的工作电压、自放电率低、无记忆效应、循环寿命长、无污染等优点而被广泛研究与应用。锂离子电池自从商品化以来,已被广泛应用于手机、笔记本电脑等各类便携式电子设备,也是电动汽车的理想能源之一。目前,锂离子电池以惊人的速度向规模化生产发展。

[0003] 负极材料是锂离子电池电极材料的重要组成部分,目前锂离子电池负极的研究主要集中在:碳基材料、硅基材料、锡基材料、新型合金、氧化物等。碳负极材料可分为天然碳材料和人工碳材料,天然碳材料如天然石墨材料的石墨化程度高、结晶完整、嵌入位置多、具有明显的放电平台,且平台电位很低,一般不超过 0.3V。石墨层与层之间是范德华分子间作用力,有利于锂离子嵌入和脱嵌,不过高度结晶的石墨具有高度取向的层状结构,锂离子插入的方向性强,使其大电流充放电性能受到影响,同时锂与有机溶剂共同插入石墨层间及有机溶剂的进一步分解,还会使石墨层逐渐剥落、粉化,从而影响到电池的循环性能。石墨烯作为一种二维碳质材料,是由单层 sp^2 碳原子组成的具有蜂窝结构的二维晶体,石墨烯具有优异的电子传输特性,具有大的比表面积,具有优异的力学特性,石墨烯通过与其他材料的复合可以制备出具有各种优良性能的材料。石墨烯作为锂电池负极材料,首次放电容量达 650mAh/g,100 次循环之后,容量仍然保持到 460mAh/g[Wang G X, et al. Carbon, 2009, 47 :2049]。

[0004] 二氧化钛由于价格低廉、环境友好、制备工艺简单而受到大家的关注,相比于碳质材料,二氧化钛的脱嵌锂电压较高 ($\sim 1.5V$) [Armstrong A R, et al, Advance Materials, 2005, 17 :862],可解决锂在负极产生枝晶的问题,在有机电解液中的溶解度较小,脱嵌锂过程中的结构变化较小,避免脱嵌锂过程的材料体积变化引起的结构破坏,提高材料的循环性能和使用寿命。理论容量为 335mAh/g,且在大电流下的循环稳定性较好,具有较高的比功率,二氧化钛之所以在锂电负极材料中没有得到广泛应用,是由于其较低电子电导率 ($\sim 10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) 所限制。当 Li^+ 嵌入 TiO_2 内层晶格后,在 TiO_2 表面难以形成有效的电场,故 Li^+ 无法有效的脱出。

[0005] 为了提高二氧化钛的电子电导率,常采取优化二氧化钛粉体的晶粒尺寸和碳包覆二氧化钛颗粒的方法。晶粒尺寸 3nm 的金红石二氧化钛经过热处理后,30 次循环之后的容量还可达到 190mAh/g [Chen J S, et al, Journal of Power Sources, 2010, 195 :2905],二氧化钛纳米管经过热处理后,80 次循环之后容量还可达到 200mAh/g [Zhang H, J. Phys. Chem. C 2007, 111 :6143],

[0006] 本发明采用石墨烯与二氧化钛复合既可以提高二氧化钛的电子电导率,也可以提高石墨烯的循环稳定性,发挥二者各自的优势。采用原位复合的方法制备的石墨烯 / 二氧

化钛复合材料,是一种性能良好的锂离子电池负极材料,此种制备方法尚未见文献和专利报道。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种锂离子电池负极用石墨烯 / 二氧化钛复合材料的制备方法。

[0008] 一种石墨烯 / 二氧化钛锂离子电池负极材料,其特征在于:它是由石墨烯和二氧化钛两种组分构成,石墨烯与二氧化钛的质量比为 1 : 15-10 : 1,钛源为 $TiCl_4$ 、 TiF_4 ,石墨烯与二氧化钛两种组分是通过原位复合的方法制备的。

[0009] 制备如上所述的石墨烯 / 二氧化钛锂离子电池负极材料的方法的工艺步骤为:用浓硫酸和高锰酸钾将石墨氧化成氧化石墨,然后将氧化石墨超声剥离成氧化石墨烯材料;将制备的氧化石墨烯与钛源按不同比例混合,搅拌至均匀,通过液相法合成氧化石墨烯 / 二氧化钛复合材料;最后将氧化石墨烯 / 二氧化钛复合材料经还原剂还原,制备出石墨烯 / 二氧化钛复合材料。

[0010] 氧化石墨超声剥离为氧化石墨烯材料的时间为 0.5-10 小时。

[0011] 液相法合成的反应时间为 0.5-48 小时,液相反应的温度为 40-200℃。

[0012] 所用还原剂为联氨或者硼氢化钠,还原反应温度为 50-100℃,还原反应时间为 0.5-24 小时。

[0013] 本发明以浓硫酸、高锰酸钾为氧化剂,将石墨粉氧化成氧化石墨,采用超声剥离的方法将氧化石墨剥离成氧化石墨烯,把氧化石墨烯与钛源混合,通过液相反应制备出氧化石墨烯 / 二氧化钛复合材料,然后采用液相还原将氧化石墨烯 / 二氧化钛复合材料还原为石墨烯 / 二氧化钛复合材料。电化学测试表明,此方法制备的石墨烯 / 二氧化钛复合材料具有较高的比容量和循环稳定性,是一种理想的锂离子电池负极材料。

[0014] 优点或积极效果

[0015] 本发明采用石墨烯与二氧化钛复合既可以提高二氧化钛的电子电导率,也可以提高石墨烯的循环稳定性,发挥二者各自的优势。采用原位复合的方法制备的石墨烯 / 二氧化钛复合材料,是一种性能良好的锂离子电池负极材料,此种制备方法尚未见文献和专利报道。

[0016] 采用这种方法制备的石墨烯 / 硅复合材料用作锂离子电池负极材料具有以下优点:

[0017] (1) 所选原料经济环保。

[0018] (2) 该材料具有相对较高的比容量和循环稳定性。

[0019] (3) 该复合材料能够发挥石墨烯和二氧化钛二者各自的优势。

[0020] (4) 制备工艺相对简单,成本低,适宜于工业化生产。

附图说明

[0021] 图 1 石墨烯的扫描电镜照片

[0022] 图 2 石墨烯的透射电镜照片

[0023] 图 3 石墨烯 / 二氧化钛复合材料 I 的扫描电镜照片

[0024] 图 4 石墨烯 / 二氧化钛复合材料 I 的充放电曲线

[0025] 图 5 石墨烯 / 二氧化钛复合材料 I 的循环稳定性图

[0026] 图 6 石墨烯 / 二氧化钛复合材料 I 在扫描速度 1mV/s 时的前 3 次循环伏安曲线

[0027] 图 7 石墨烯 / 二氧化钛复合材料 III 的透射电镜照片

[0028] 下面结合实施例对本发明做进一步说明,但并不限定本发明的保护范围:

[0029] 实施例 1:锂离子电池负极材料石墨烯 / 二氧化钛复合材料 I

[0030] 将浓硫酸冷却至 0℃,然后加入石墨和硝酸钠,搅拌至均匀,逐渐连续的加入高锰酸钾,搅拌 3h,将温度升至 35℃,继续搅拌 0.5h,然后逐渐连续的加入去离子水,温度升至 98℃,在此温度下反应 15min,移至常温,加入 5%的双氧水,搅拌 1 小时,然后加入 1M 盐酸混合搅拌,所得产物用去离子水清洗至中性,得到氧化石墨烯。将氧化石墨烯以 0.5mg/mL 的浓度分散在去离子水中,超声剥离,得到氧化石墨烯。将氧化石墨烯在 100℃下经联氨还原 24h,所得产物用去离子水洗至中性,得到石墨烯材料。图 1 为石墨烯的扫描电镜照片,可以看出石墨烯卷曲在一起,褶皱不平。图 2 为石墨烯的透射电镜照片,可以看出单独的石墨烯片层,部分地方褶皱不平,是由于石墨烯片层的叠加。将氧化石墨烯与四氯化钛按照质量比 1 : 5 的比例混合均匀,然后在 60℃下水解 3 小时,产物被清洗过滤,得到氧化石墨烯与二氧化钛复合材料。将制备得到的复合材料分散在联氨溶液中,在 100℃的温度下保温 24 小时,产物被清洗至中性,最终得到石墨烯 / 二氧化钛复合材料 I。石墨烯 / 二氧化钛复合材料 I 的扫描电镜照片如图 3 所示,可以看出石墨烯和二氧化钛复合材料自组合卷曲成管状,石墨烯把二氧化钛包覆在其中。将该电极材料作为工作电极,锂片为辅助和参比电极,电解液为通用的锂离子电池电解液,如 1M LiPF₆/DMC : EC : DEC = 1 : 1 : 1,制备 2032 型纽扣电池,以 50mA/g 的电流密度充放电。该电极材料前 2 次及第 50 次的充放电曲线如图 4 所示,可以看出该复合材料首次放电容量可达 390mAh/g,50 次循环后的放电容量为 315mAh/g,该电极材料的循环稳定性见图 5 所示。该电极材料的扫描速度为 1mV/s 时的前 3 次循环伏安曲线如图 5 所示,扫描电压范围为 0.8-3V,可以看出,该复合材料有一对氧化还原峰,氧化还原电位在 1.5V 和 2.2V 左右。

[0031] 实施例 2:锂离子电池负极材料石墨烯 / 二氧化钛复合材料 II

[0032] 按照实施例 1 中所述制备出氧化石墨烯材料,将氧化石墨烯与四氯化钛按照质量比 1 : 10 的比例混合均匀,然后在 60℃下水解 3 小时,产物被清洗过滤,得到氧化石墨烯与二氧化钛复合材料。将制备得到的复合材料分散在联氨溶液中,在 100℃的温度下保温 24 小时,产物被清洗至中性,最终得到石墨烯 / 二氧化钛复合材料 II。该电极材料测试条件如实施例 I 中所述,以 50mA/g 的电流密度充放电,首次放电容量可达 350mAh/g,50 次循环后的容量还有 280mAh/g。

[0033] 实施例 3:锂离子电池负极材料石墨烯 / 二氧化钛复合材料 III

[0034] 按照实施例 1 中所述制备出氧化石墨烯材料,将氧化石墨烯与四氯化钛按照质量比 1 : 20 的比例混合均匀,然后在 60℃下水解 3 小时,产物被清洗过滤,得到氧化石墨烯与二氧化钛复合材料。将制备得到的复合材料分散在联氨溶液中,在 100℃的温度下保温 24 小时,产物被清洗至中性,最终得到石墨烯 / 二氧化钛复合材料 III。该电极材料的透射电镜照片如图 6 所示。该电极材料测试条件如实施例 I 中所述,以 50mA/g 的电流密度充放电,首次放电容量可达 320mAh/g,50 次循环后的容量还有 250mAh/g。

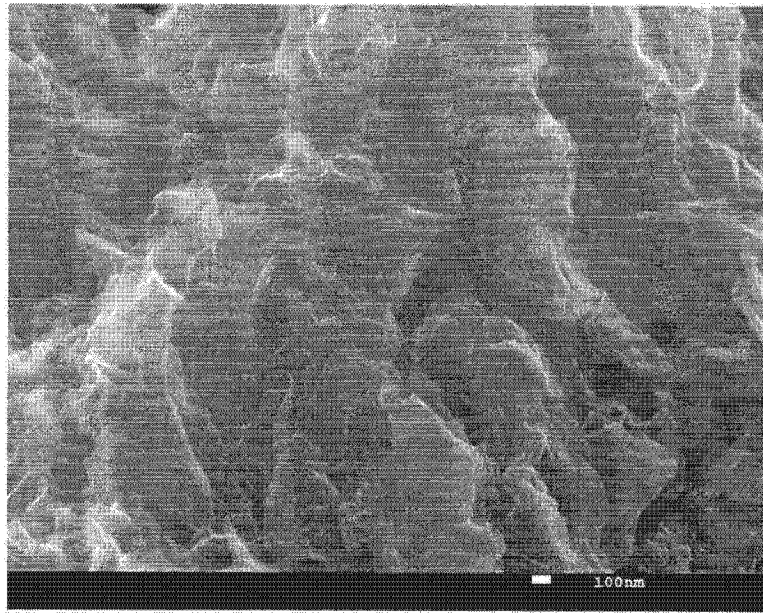


图 1

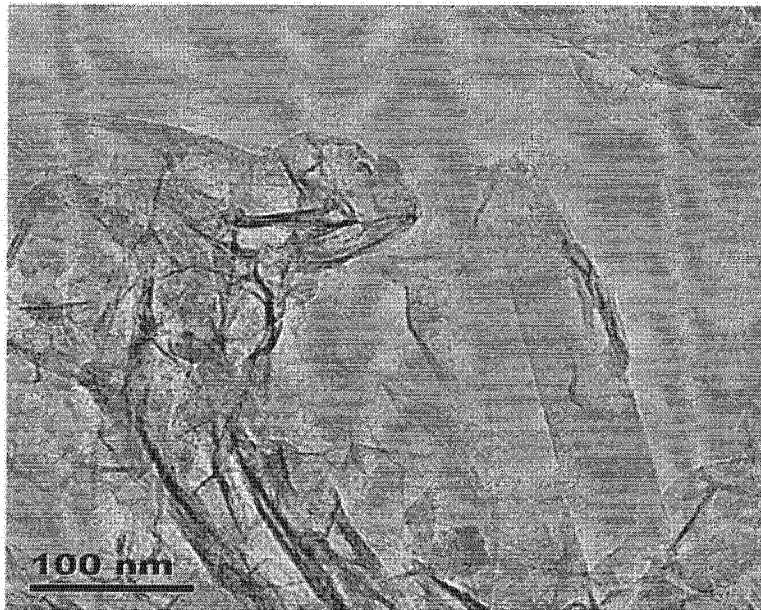


图 2

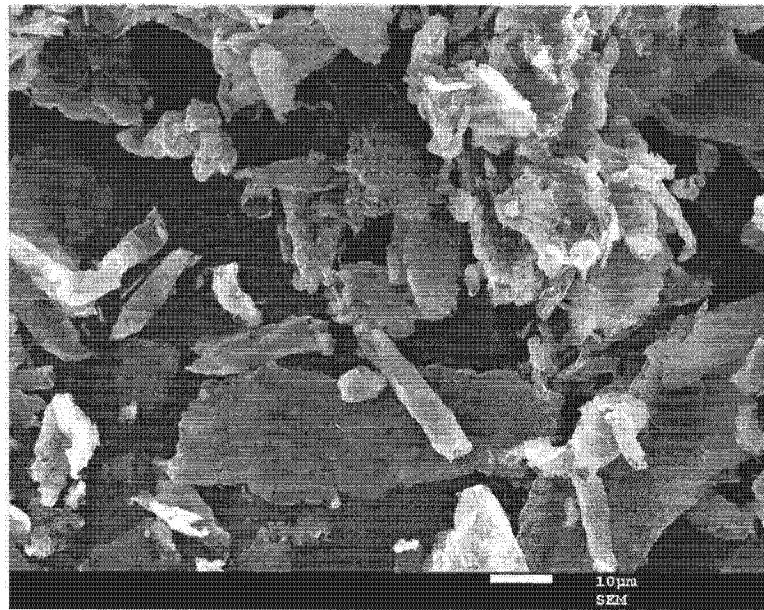


图 3

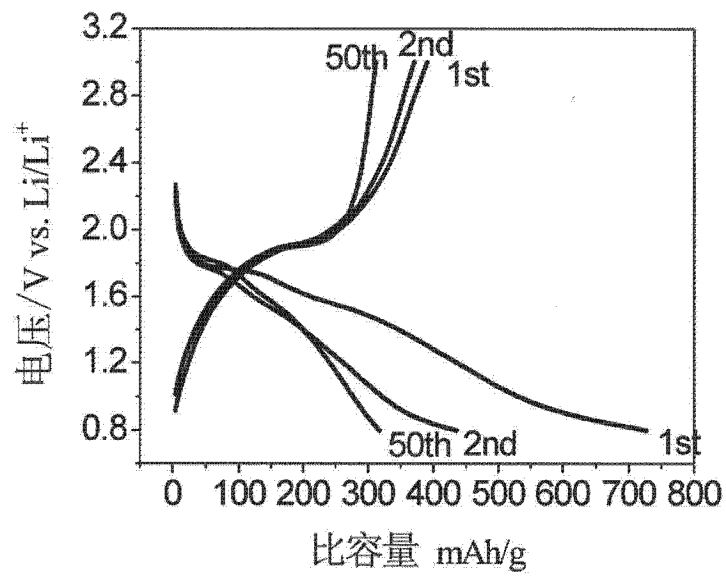


图 4

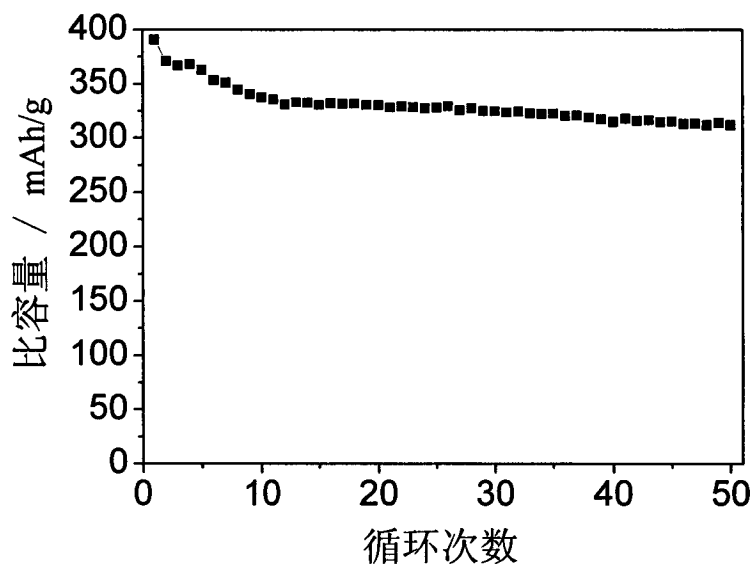


图 5

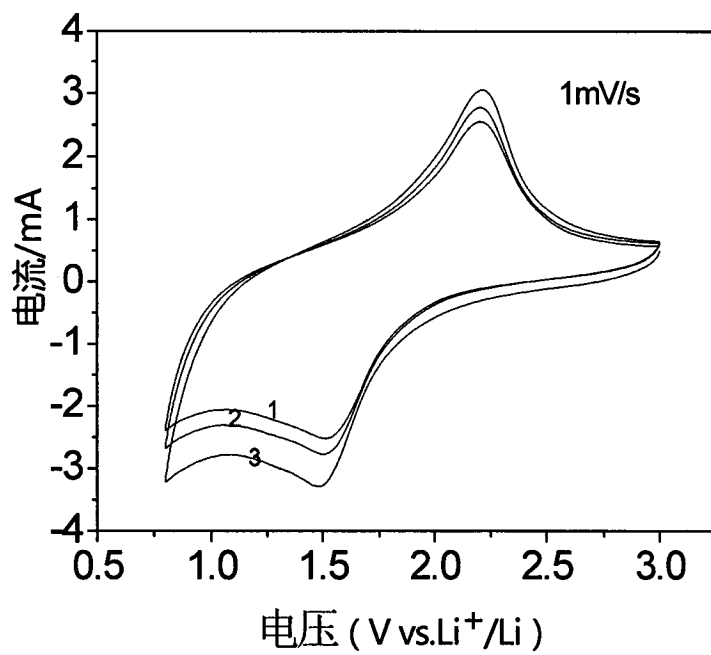


图 6

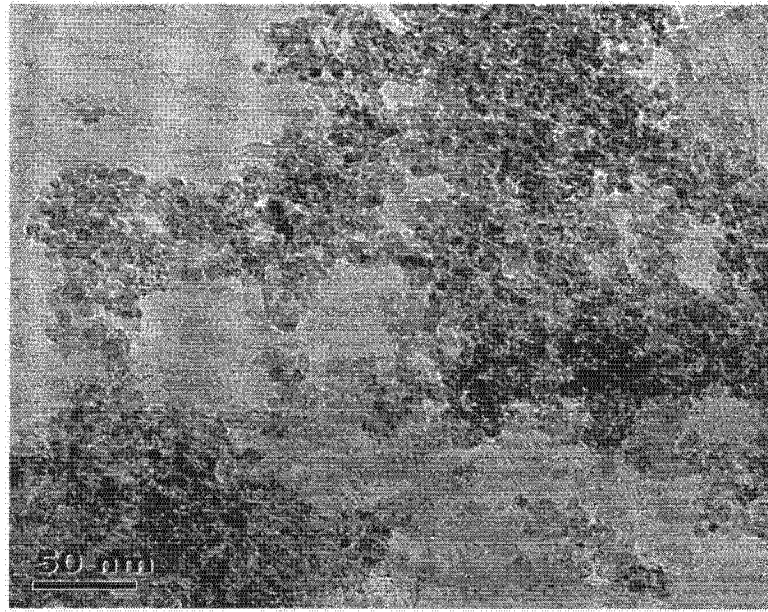


图 7