



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 117374262 B

(45) 授权公告日 2024. 02. 02

(21) 申请号 202311675717.1

(22) 申请日 2023.12.08

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 117374262 A

(43) 申请公布日 2024.01.09

(73) 专利权人 内蒙古工业大学
地址 010000 内蒙古自治区呼和浩特市新
城区爱民路(北)49号

(72) 发明人 王晓欢 陈洋 原志鹏

(74) 专利代理机构 北京超凡宏宇知识产权代理
有限公司 11463
专利代理师 覃蛟

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/583 (2010.01)

H01M 4/48 (2010.01)

H01M 4/52 (2010.01)

H01M 4/131 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

C01G 49/00 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(56) 对比文件

CN 109174014 A, 2019.01.11

CN 102468515 A, 2012.05.23

CN 104269520 A, 2015.01.07

CN 115692659 A, 2023.02.03

CN 104051729 A, 2014.09.17

审查员 李爽

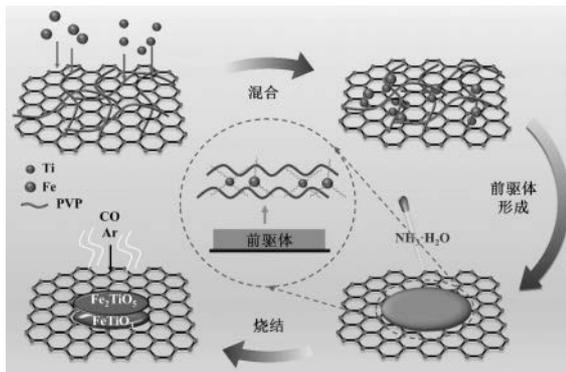
权利要求书2页 说明书8页 附图6页

(54) 发明名称

内源异质结阳极材料及其制备方法、负极和
锂离子电池

(57) 摘要

本发明公开了一种内源异质结阳极材料及其制备方法、负极和锂离子电池,该内源异质结阳极材料包括石墨烯基底以及粘附在石墨烯基底上的具有由 $FeTiO_3$ 和 Fe_2TiO_5 构成的内源异质结的多层纳米片状结构。其制备方法为:在含有交联剂、氧化石墨烯和三维网络结构的 $FeTiO_3$ 前驱体的溶液中滴加碱性溶液,静止陈化后干燥,然后将干燥产物还原烧结。创新的利用GO中的含氧官能团和还原气氛,通过氧化还原协同作用诱发相变,巧妙地构建了 $FeTiO_3@Fe_2TiO_5$ 内源异质结,由于异质结界面的电荷分布差异,产生的内建电池促进了电子载流子的迁移,提高了材料电导,加速了储锂反应动力学,使其具有优良的电化学性能。



1. 一种内源异质结阳极材料,其特征在于,其包括石墨烯基底以及粘附在所述石墨烯基底上的多层纳米片状结构,所述多层纳米片状结构包括由 FeTiO_3 和 Fe_2TiO_5 构成的内源异质结。

2. 根据权利要求1所述的内源异质结阳极材料,其特征在于,所述内源异质结阳极材料在 100mA/g 的电流密度下,初始电化学容量高于 1150mAh/g ,100次循环后容量高于 850mAh/g 。

3. 一种如权利要求1或2所述的内源异质结阳极材料的制备方法,其特征在于,其包括:在含有交联剂、氧化石墨烯和三维网络结构的 FeTiO_3 前驱体的前驱体溶液中滴加碱性溶液,以形成凝胶,静止陈化后干燥,然后将干燥产物还原烧结形成 FeTiO_3 和 Fe_2TiO_5 构成的内源异质结。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述交联剂、所述氧化石墨烯和所述 FeTiO_3 前驱体的质量比为 $0.4\sim 0.8:0.02\sim 0.06:10\sim 18$;

和/或,所述前驱体溶液的溶剂为无水乙醇,所述无水乙醇与所述交联剂的用量比为 $100\text{mL}:0.02\text{g}\sim 0.06\text{g}$;

和/或,所述交联剂为聚乙烯吡咯烷酮,平均分子量为 $5000\sim 15000$;

和/或,所述碱性溶液为氨水;

和/或,所述氧化石墨烯由石墨通过改进的Hummer法制备得到。

5. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述静止陈化的时间为 $12\text{h}\sim 36\text{h}$;

和/或,干燥温度为 $40^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$,干燥时间为 $24\text{h}\sim 72\text{h}$;

和/或,所述还原烧结于还原性气体和惰性气体的混合气氛下进行,所述还原性气体和惰性气体的流量比为 $100\text{ml/min}:300\sim 500\text{ml/min}$;

和/或,还原烧结的温度为 $400^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$,烧结时间为 $1\text{h}\sim 3\text{h}$;

和/或,还原烧结的升温速率为 $4\sim 6^\circ\text{C/min}$ 。

6. 根据权利要求3~5任一项所述的制备方法,其特征在于,三维网络结构的 FeTiO_3 前驱体主要由以下步骤制备得到:

在含有钛源和铁源的溶液中滴加碱性溶液,以形成凝胶,静止陈化后干燥,将干燥产物在还原气氛下进行烧结,以获得所述 FeTiO_3 前驱体。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述钛源和所述铁源的铁钛摩尔比为 $1:0.8\sim 1.2$;

和/或,所述钛源包括钛酸四丁酯、钛酸异丁酯、钛酸正丁酯中的至少一种;

和/或,所述铁源包括 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 FeCl_3 中的至少一种;

和/或,用于溶解所述钛源和所述铁源的溶剂为无水乙醇。

8. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,将干燥产物在还原气氛下进行烧结以获得所述 FeTiO_3 前驱体是于还原性气体和惰性气体的混合气氛下进行,所述还原性气体和惰性气体的流量比为 $100\text{ml/min}:300\sim 500\text{ml/min}$;和/或,还原烧结的温度为 $400^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$,烧结时间为 $1\text{h}\sim 3\text{h}$;和/或,升温速率为 $4\sim 6^\circ\text{C/min}$ 。

9. 一种负极,其特征在于,其包括集流体以及涂覆于所述集流体上的负极涂层材料,所述负极涂层材料包括导电材料、粘接剂以及如权利要求1或2所述的内源异质结阳极材料。

10. 一种锂离子电池,其特征在于,其包括正极、隔膜、电解质以及如权利要求9所述的

负极。

内源异质结阳极材料及其制备方法、负极和锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂电池技术领域,具体而言,涉及一种内源异质结阳极材料及其制备方法、负极和锂离子电池。

背景技术

[0002] 锂离子电池(lithium-ion batteries, LIBs)的问世打破了传统的储能方式,在便携式电子设备和电动汽车储能设备等方面得到了广泛应用。阳极材料作为锂离子电池的关键组成部分,直接影响锂电池的性能,阳极材料的研究在锂离子电池的应用和发展上具有重要意义。目前常见的商业石墨阳极理论容量低(372mAh/g),严重影响了锂离子电池发展。而其他高容量阳极材料(如 Fe_2O_3 、 Co_3O_4 、 ZnMn_2O_4 等)存在不可逆的体积膨胀问题,导致其循环性能差,这些都限制了它们在锂离子电池中的应用。

[0003] 过渡金属钛酸盐同时兼具了嵌入式和转化式储锂的模式,既具有较高的能量密度、放电电位合适和循环稳定好的特点,又能减小体积膨胀,在锂离子电池阳极材料方面得到广泛关注。钛酸亚铁(FeTiO_3)作为过渡金属钛酸盐(TMTs)结合了 TiO_2 和过渡金属氧化物的优点,并且由于资源丰富、环境友好、成本低引起了研究人员的关注。目前,人们认为 FeTiO_3 电极主要有两种嵌锂机制。其一单纯的嵌入锂离子,第二种是在嵌锂过程中伴随有氧化还原转化反应的电极,生成或者分解为 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{FeTiO}_3$ 兼具了嵌入式和转化式储锂的模式,因此 Li^+ 离子嵌入后体积膨胀造成的颗粒破碎是无法避免的问题;而且作为典型的半导体材料,本身的电子导电性并不是太理想,这也限制了其作为锂离子电池电极材料的应用。

[0004] 近年来,针对钛酸亚铁阳极材料导电性低的问题,研究者通过复合或掺杂的方法来提电导,例如,水热法合成Nb掺杂 FeTiO_3 纳米片,通过掺杂引入杂质能级提供了更多的电荷载流子参与导电过程,提高了电极片的电化学性能。在N掺杂碳纳米纤维基底上制备钛铁矿 FeTiO_3 薄膜,促进导电网络形成。利用复合铁和碳制备了 $\text{FeTiO}_3/\text{Fe}/\text{C}$ 复合材料来增强 FeTiO_3 的电子导电性,使得循环过程中容量得到了改善。通过改性, FeTiO_3 的储锂性能得到了改善,但是,引入杂质原子后会引入主体晶格的晶格失配,同时杂质原子的漂移或者扩散破坏原本的晶体结构形成缺陷,而复合并没有实质性的改变材料自身的导电性。

[0005] 鉴于此,特提出本发明。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种内源异质结阳极材料及其制备方法、负极和锂离子电池,以改善上述技术问题。

[0007] 本发明是这样实现的:

[0008] 第一方面,本发明提供了一种内源异质结阳极材料,其包括石墨烯基底以及粘附在所述石墨烯基底上的多层纳米片状结构,所述多层纳米片状结构包括由 FeTiO_3 和 Fe_2TiO_5 构成的内源异质结。

[0009] 第二方面,本发明还提供了一种上述内源异质结阳极材料的制备方法,其包括:在

含有交联剂、氧化石墨烯和三维网络结构的 FeTiO_3 前驱体的前驱体溶液中滴加碱性溶液,以形成凝胶,静止陈化后干燥,然后将干燥产物还原烧结形成 FeTiO_3 和 Fe_2TiO_5 构成的内源异质结。

[0010] 第三方面,本发明还提供了一种负极,其包括集流体以及涂覆于所述集流体上的负极涂层材料,所述负极涂层材料包括导电材料、粘接剂以及上述内源异质结阳极材料。

[0011] 第四方面,本发明还提供了一种锂离子电池,其包括正极、隔膜、电解质以及上述负极。

[0012] 本发明具有以下有益效果:以石墨烯为模板粘附 FeTiO_3 和 Fe_2TiO_5 构成的内源异质结的阳极材料,由于异质结界面的电荷分布差异,产生的内建电池促进了电子载流子的迁移,提高了材料电导,加速了储锂反应动力学,使其具有优良的电化学性能。进一步地,该阳极材料以氧化石墨烯作为基底利用交联剂的交联性能在还原气氛下烧结形成 FeTiO_3 和 Fe_2TiO_5 构成的内源异质结而制备,其制备方法操作简单,操作过程便于控制,合成组分稳定,且该方法创新的利用氧化石墨烯中的含氧官能团和还原气氛,通过氧化还原协同作用诱发相变,巧妙地构建了 $\text{FeTiO}_3@Fe_2TiO_5$ 内源异质结。这样既不会造成主体晶体结构破坏,还能改善电极材料本身的导电性,获得优异的阳极材料。

附图说明

[0013] 为了更清楚地说明本发明实施例的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,应当理解,以下附图仅示出了本发明的某些实施例,因此不应被看作是对范围的限定,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他相关的附图。

[0014] 图1为本发明实施例1的hetero-FTO的制备流程图;

[0015] 图2为本发明实施例1中的FTO和hetero-FTO的SEM表征结果图;其中,a为FTO的SEM表征结果图,b为hetero-FTO的SEM表征结果图;

[0016] 图3为本发明实施例1中的FTO和对比例1中的GO-FTO的XRD表征结果图;

[0017] 图4为本发明实施例1的FTO和hetero-FTO的XRD表征结果图;

[0018] 图5为本发明实施例1的hetero-FTO的TEM表征结果图;

[0019] 图6为本发明实施例1的hetero-FTO的HRTEM表征结果图;

[0020] 图7为本发明实施例1和对比例1中的FTO、GO-FTO和hetero-FTO循环容量图(电流大小为 0.1A/g);

[0021] 图8为本发明实施例1的hetero-FTO横流充放电曲线图(电流大小为 0.1A/g);

[0022] 图9为本发明实施例1的FTO和hetero-FTO循环容量图(电流大小为 1A/g);

[0023] 图10为本发明实施例1的hetero-FTO倍率充放电曲线图(电流大小为 $0.1\text{A/g}\sim 2\text{A/g}$);

[0024] 图11为本发明实施例1的FTO和hetero-FTO的电化学阻抗图。

具体实施方式

[0025] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建

议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0026] 下面对本发明提供的一种内源异质结阳极材料及其制备方法、负极和锂离子电池进行具体说明。

[0027] 发明人通过对现有技术进行大量的研究和实践,创造性地提出了通过构建异质结构来提高阳极材料的电化学性能,异质结界面处电势差异促使诱导电荷再分配,从而产生内建电场(BIEF)降低界面势垒,提高载流子迁移率。独特的异质结结构提供电子传导路径、促进离子传输、增加表面反应活性、增强结构稳定性。因此,特提出以下方案。

[0028] 本发明的一些实施方式提供了一种内源异质结阳极材料,其包括石墨烯基底以及粘附在石墨烯基底上的多层纳米片状结构,多层纳米片状结构包括由 FeTiO_3 和 Fe_2TiO_5 构成的内源异质结。

[0029] 一些实施方式中,该内源异质结阳极材料在100mA/g的电流密度下,初始电化学容量高于1150mAh/g,100次循环后容量达到850mAh/g以上。例如,在100mA/g的电流密度下,初始电化学容量达到1207mAh/g,100次循环后容量达到865mAh/g。

[0030] 进一步地,本发明的一些实施方式还提供了以上内源异质结阳极材料的制备方法,其包括:在含有交联剂、氧化石墨烯和三维网络结构的 FeTiO_3 前驱体的前驱体溶液中滴加碱性溶液,以形成凝胶,静止陈化后干燥,然后将干燥产物还原烧结形成 FeTiO_3 和 Fe_2TiO_5 构成的内源异质结。

[0031] 具体地,一些实施方式中,内源异质结阳极材料的制备方法包括以下步骤:

[0032] S1、制备氧化石墨烯(GO)。

[0033] 具体地,以石墨为原料,采用改进的Hummer法制备进行制备氧化石墨烯。

[0034] 示例性地,一些实施方式中,将1.5~1.8g石墨浸入到浓硫酸和浓磷酸和混合溶液中(浓度高于90%浓硫酸溶液和浓度高于40%浓磷酸的体积比为3:0.8~1.2)。在冰浴条件下加入12~16g的 KMnO_4 ,然后将其转入水浴(60~80℃)中反应8~12h。后续向溶液体系中逐步滴加 H_2O_2 进行中和,并通过去离子水洗涤去除酸性,最终将处理好的样品放入冻干机中冷冻干燥得到氧化石墨烯。

[0035] S2、制备 FeTiO_3 前驱体。

[0036] 具体地,在含有钛源和铁源的溶液中滴加碱性溶液,以形成凝胶,静止陈化后干燥,将干燥产物在还原气氛下进行烧结,以获得 FeTiO_3 前驱体。

[0037] 一些实施方式中,钛源和铁源的铁钛摩尔比为1:0.8~1.2,例如为1:0.8、1:0.9、1:1、1:1.1或1:1.2等。

[0038] 一些实施方中,钛源包括钛酸四丁酯、钛酸异丁酯、钛酸正丁酯中的至少一种。铁源包括 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 FeCl_3 中的至少一种。用于溶解钛源和铁源的溶剂为无水乙醇。碱性溶液为氨水。

[0039] 进一步地,一些实施方式中,还原焙烧形成 FeTiO_3 前驱体于还原性气体和惰性气体的混合气氛下进行,还原性气体和惰性气体的流量比为100ml/min:300~500ml/min。一些实施方式中,还原烧结的温度为400℃~600℃,例如400℃、450℃、500℃、550℃或600℃等,烧结时间为1h~3h,例如1h、2h、或3h等,升温速率为4~6℃/min,例如为5℃/min。在以上还原烧结的条件下能够反应形成三维结构较佳的 FeTiO_3 前驱体。

[0040] 示例性地,制备 FeTiO_3 前驱体的过程为:将10 ml钛酸四丁酯(TBT,阿拉丁试剂)缓慢滴加到10ml无水乙醇中,搅拌后形成A溶液。按照铁钛摩尔比1:0.8~1.2,将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (阿拉丁试剂)溶解于30ml无水乙醇中,充分溶解形成B溶液,然后将A溶液和B溶液混合搅拌30~80min得到前驱体溶液。在前驱体中滴加氨水使其形成凝胶,静止陈化12~36h,然后放入烘箱中,40~100℃下烘干24~72h,转入坩埚中,在CO和Ar还原混合烧结气氛下(CO和Ar的流量依次为100ml/min和400ml/min),以5℃/min的升温速率到400~600℃并保温1~3h,随炉冷却最终得到 FeTiO_3 前驱体,记作FT0。

[0041] S3、合成 $\text{FeTiO}_3@Fe_2TiO_5$ 异质结。

[0042] 具体地,将交联剂、氧化石墨烯和上述具有三维网络结构的 FeTiO_3 前驱体混合得到前驱体溶液,然后滴加碱性溶液,以形成凝胶,静止陈化后干燥,将干燥产物还原烧结。

[0043] 以氧化石墨烯作为基底利用交联剂交联形成前驱体,之后在还原气氛下烧结制备 $\text{FeTiO}_3@Fe_2TiO_5/\text{GO}$ 阳极材料。氧化石墨烯作为石墨烯的衍生物,具有出色的导电性和高比表面积,少量的氧化石墨烯在PVP交联作用下可作为负载阳极材料的模板。同时在氧化石墨烯中的含氧官能团和还原气氛影响下,通过氧化还原协同作用诱发相变,巧妙地构建了 $\text{FeTiO}_3@Fe_2TiO_5$ 内源异质结。 $\text{FeTiO}_3@Fe_2TiO_5$ 内源异质结界面载流子的梯度差异促进了内建电场(BIEF)的形成,为电子传导和离子扩散提供动力,获得优异的电化学性能。

[0044] 一些实施方式中,为了得到较佳电化学性能的阳极材料,交联剂、氧化石墨烯和 FeTiO_3 前驱体的质量比为0.4~0.8:0.02~0.06:10~18。

[0045] 一些实施方式中,前驱体溶液的溶剂为无水乙醇,无水乙醇与交联剂的用量比为100mL:0.02g~0.06g。例如,每100mL无水乙醇中,交联剂的含量为0.02g、0.03g、0.04g、0.05g或0.06g。具体地,交联剂为聚乙烯吡咯烷酮,平均分子量为5000~15000。通过选择特定的交联剂能够使得其起到较佳的交联效果,以便于异质结结构在还原反应中形成。一些实施方式中,碱性溶液为氨水。

[0046] 进一步地,凝胶化的静止陈化的时间为12h~36h,例如为12h、14h、15h、16h、18h、20h、22h、25h、28h、30h、32h、35h或36h等。静止陈化后的干燥温度为40℃~100℃,例如40℃、50℃、60℃、70℃、80℃、90℃或100℃等,干燥时间为24h~72h。

[0047] 一些实施方式中,还原烧结于还原性气体和惰性气体的混合气氛下进行,还原性气体和惰性气体的流量比为100ml/min:300~500ml/min。一些实施方式中,还原烧结的温度为400℃~600℃,例如400℃、450℃、500℃、550℃或600℃等,烧结时间为1h~3h,例如1h、2h、或3h等,升温速率为4~6℃/min,例如为5℃/min。

[0048] 示例性地,一些实施方式中,合成 $\text{FeTiO}_3@Fe_2TiO_5$ 异质结的具体操作为:将分散均匀的氧化石墨烯和聚乙烯吡咯烷酮的混合溶液与 FeTiO_3 前驱体混合,搅拌1~4h后形成前驱体溶液。在前驱体溶液中滴加氨水使其形成凝胶,静止陈化12~36h,然后放入烘箱中,在40~100℃烘干24~72h,转入坩埚中,在CO和Ar还原混合烧结气氛下(CO和Ar的流量依次为100ml/min和400ml/min),以5℃/min的升温速率到400~600℃并保温1~3h,随炉冷却最终得到具有 $\text{FeTiO}_3@Fe_2TiO_5$ 异质结的阳极材料,记作hetero-FT0。

[0049] 需要说明的是,分散均匀的氧化石墨烯和聚乙烯吡咯烷酮的混合溶液的制备过程为:将0.02~0.06g制备好的GO和0.4~0.8g聚乙烯吡咯烷酮(PVP,平均分子量10000,阿拉丁试剂)混合在100ml无水乙醇中,超声震荡2~4 h使其分散均匀。

[0050] 本发明的一些实施方式还提供了一种负极,其包括集流体以及涂覆于集流体上的负极涂层材料,负极涂层材料包括导电材料、粘接剂以及上述实施方式中的内源异质结阳极材料。

[0051] 本发明的一些实施方式还提供了一种锂离子电池,其包括正极、隔膜、电解质以及上述负极。

[0052] 以下结合实施例对本发明的特征和性能作进一步的详细描述。

[0053] 实施例1

[0054] 本实施例提供了一种内源异质结阳极材料及其制备方法,该内源异质结阳极材料的制备步骤具备包括:

[0055] (1) 氧化石墨烯(GO)的制备:以纯度为99%的石墨为原料通过改进的Hummer法制备氧化石墨烯(GO)。将1.5g石墨浸入到浓硫酸和浓磷酸的混合溶液中(浓度为95%的浓硫酸溶液和浓度为50%的浓磷酸,二者体积比为3:1)。在冰浴条件下加入15g的 KMnO_4 ,然后将其转入水浴(60℃)中反应10h。后续逐步滴加 H_2O_2 进行中和,并通过离子洗涤去除酸性,最终将处理好的样品放入冻干机中冷冻干燥得到氧化石墨烯。

[0056] (2) 配置聚乙烯吡咯烷酮和石墨烯的混合分散液:将0.03g制备好的GO和0.5g聚乙烯吡咯烷酮(PVP,平均分子量10000,阿拉丁试剂)混合在100ml无水乙醇中,超声震荡2h使其分散均匀。

[0057] (3) 合成 FeTiO_3 前驱体:将10 ml钛酸四丁酯(TBT,阿拉丁试剂)缓慢滴加到10ml无水乙醇中,搅拌后形成A溶液。按照铁钛摩尔比1:1,将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (阿拉丁试剂)溶解于30ml无水乙醇中,充分溶解形成B溶液,然后将A溶液和B溶液混合搅拌30min得到前驱体溶液。在前驱体中滴加氨水使其形成凝胶,静止陈化12h,然后放入烘箱中,100℃下烘干24h,转入坩埚中,在CO和Ar还原混合烧结气氛下(CO和Ar的流量依次为100ml/min和400ml/min),以5℃/min的升温速率到500℃并保温2h,随炉冷却最终得到 FeTiO_3 前驱体,记作FTO。

[0058] (4) 合成 $\text{FeTiO}_3@Fe_2TiO_5$ 异质结:将步骤(2)配置的分散均匀的氧化石墨烯和聚乙烯吡咯烷酮的混合溶液与 FeTiO_3 前驱体混合,搅拌1h后形成前驱体溶液。在前驱体溶液中滴加氨水使其形成凝胶,静止陈化12h,然后放入烘箱中,在100℃烘干24h,转入坩埚中,在CO和Ar还原混合烧结气氛下(CO和Ar的流量依次为100ml/min和400ml/min),以5℃/min的升温速率到500℃并保温2h,随炉冷却最终得到具有 $\text{FeTiO}_3@Fe_2TiO_5$ 异质结的阳极材料,记作hetero-FTO。

[0059] 其中,制备 $\text{FeTiO}_3@Fe_2TiO_5$ 异质结的流程如图1所示。通过图1显示,hetero-FTO的制备形成过程,利用PVP作为牺牲模板,在氨水作用下使前驱体和GO模板形成稳定的交联网络。样品通过还原气烧结,前驱体表面被还原 FeTiO_3 向内部生长,而氧化石墨烯官能团为内部 Fe_2TiO_5 相变提供氧化动力,诱导共促非均相形核。在烧结过程中GO去官能团化,PVP高温分解,最终形成了 $\text{FeTiO}_3@Fe_2TiO_5$ /GO阳极材料。

[0060] 实施例2

[0061] 本实施例提供了一种内源异质结阳极材料及其制备方法,该内源异质结阳极材料的制备步骤具备包括:

[0062] (1) 氧化石墨烯(GO)的制备:以纯度为99%的石墨为原料通过改进的Hummer法制备氧化石墨烯(GO)。将1.6g石墨浸入到浓硫酸和浓磷酸的混合溶液中(浓度为95%的浓硫酸溶

液和浓度为50%的浓磷酸,二者体积比为3:0.8)。在冰浴条件下加入12g的 KMnO_4 ,然后将其转入水浴(70℃)中反应8h。后续逐步滴加 H_2O_2 进行中和,并通过离子洗涤去除酸性,最终将处理好的样品放入冻干机中冷冻干燥得到氧化石墨烯。

[0063] (2)配置聚乙烯吡咯烷酮和石墨烯的混合分散液:将0.05g制备好的GO和0.4g聚乙烯吡咯烷酮(PVP,平均分子量10000,阿拉丁试剂)混合在100ml无水乙醇中,超声震荡1h使其分散均匀。

[0064] (3)合成 FeTiO_3 前驱体:将10 ml钛酸四丁酯(TBT,阿拉丁试剂)缓慢滴加到10ml无水乙醇中,搅拌后形成A溶液。按照铁钛摩尔比1:0.8,将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (阿拉丁试剂)溶解于30ml无水乙醇中,充分溶解形成B溶液,然后将A溶液和B溶液混合搅50min得到前驱体溶液。在前驱体中滴加氨水使其形成凝胶,静置陈化24h,然后放入烘箱中,80℃下烘干42h,转入坩埚中,在CO和Ar还原混合烧结气氛下(CO和Ar的流量依次为100ml/min和400ml/min),以4℃/min的升温速率到450℃并保温3h,随炉冷却最终得到 FeTiO_3 前驱体,记作FT0。

[0065] (4)合成 $\text{FeTiO}_3@Fe_2TiO_5$ 异质结:将步骤(2)配置的分散均匀的氧化石墨烯和聚乙烯吡咯烷酮的混合溶液与 FeTiO_3 前驱体混合,搅拌1h后形成前驱体溶液。在前驱体溶液中滴加氨水使其形成凝胶,静置陈化24h,然后放入烘箱中,在80℃烘干24h,转入坩埚中,在CO和Ar还原混合烧结气氛下(CO和Ar的流量依次为100ml/min和400ml/min),以4℃/min的升温速率到450℃并保温3h,随炉冷却最终得到具有 $\text{FeTiO}_3@Fe_2TiO_5$ 异质结的阳极材料,记作hetero-FT0。

[0066] 实施例3

[0067] 本实施例提供了一种内源异质结阳极材料及其制备方法,该内源异质结阳极材料的制备步骤具备包括:

[0068] (1)氧化石墨烯(GO)的制备:以纯度为99%的石墨为原料通过改进的Hummer法制备氧化石墨烯(GO)。将1.8g石墨浸入到浓硫酸和浓磷酸的混合溶液中(浓度为95%的浓硫酸溶液和浓度为50%的浓磷酸,二者体积比为3:1.2)。在冰浴条件下加入16g的 KMnO_4 ,然后将其转入水浴(80℃)中反应8h。后续逐步滴加 H_2O_2 进行中和,并通过离子洗涤去除酸性,最终将处理好的样品放入冻干机中冷冻干燥得到氧化石墨烯。

[0069] (2)配置聚乙烯吡咯烷酮和石墨烯的混合分散液:将0.06g制备好的GO和0.8g聚乙烯吡咯烷酮(PVP,平均分子量10000,阿拉丁试剂)混合在100ml无水乙醇中,超声震荡1h使其分散均匀。

[0070] (3)合成 FeTiO_3 前驱体:将10 ml钛酸四丁酯(TBT,阿拉丁试剂)缓慢滴加到10ml无水乙醇中,搅拌后形成A溶液。按照铁钛摩尔比1:1.2,将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (阿拉丁试剂)溶解于30ml无水乙醇中,充分溶解形成B溶液,然后将A溶液和B溶液混合搅80min得到前驱体溶液。在前驱体中滴加氨水使其形成凝胶,静置陈化36h,然后放入烘箱中,50℃下烘干72h,转入坩埚中,在CO和Ar还原混合烧结气氛下(CO和Ar的流量依次为100ml/min和400ml/min),以6℃/min的升温速率到600℃并保温1h,随炉冷却最终得到 FeTiO_3 前驱体,记作FT0。

[0071] (4)合成 $\text{FeTiO}_3@Fe_2TiO_5$ 异质结:将步骤(2)配置的分散均匀的氧化石墨烯和聚乙烯吡咯烷酮的混合溶液与 FeTiO_3 前驱体混合,搅拌1h后形成前驱体溶液。在前驱体溶液中滴加氨水使其形成凝胶,静置陈化24h,然后放入烘箱中,在50℃烘干72h,转入坩埚中,在CO和Ar还原混合烧结气氛下(CO和Ar的流量依次为100ml/min和400ml/min),以6℃/min的升

温速率到600℃并保温1h,随炉冷却最终得到具有 $\text{FeTiO}_3@Fe_2TiO_5$ 异质结的阳极材料,记作hetero-FTO。

[0072] 对比例1

[0073] 本实施例提供了一种内源异质结阳极材料及其制备方法,该内源异质结阳极材料的制备步骤具备包括:

[0074] (1) 氧化石墨烯(GO)的制备:以纯度为99%的石墨为原料通过改进的Hummer法制备氧化石墨烯(GO)。将1.5g石墨浸入到浓硫酸和浓磷酸的混合溶液中(浓度高于90%浓硫酸溶液和浓度高于40%浓磷酸的体积比为3:1)。在冰浴条件下加入15g的 KMnO_4 ,然后将其转入水浴(60℃)中反应10h。后续逐步滴加 H_2O_2 进行中和,并通过离子洗涤去除酸性,最终将处理好的样品放入冻干机中冷冻干燥得到氧化石墨烯。

[0075] (2) 配置石墨烯混合分散液:将0.03g制备好的GO混合在100ml无水乙醇中,超声震荡2h使其分散均匀。

[0076] (3) 合成 FeTiO_3 前驱体:将10 ml钛酸四丁酯(TBT,阿拉丁试剂)缓慢滴加到10ml无水乙醇中,搅拌后形成A溶液。按照铁钛摩尔比1:1,将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (阿拉丁试剂)溶解于30ml无水乙醇中,充分溶解形成B溶液,然后将A溶液和B溶液混合搅拌30min得到前驱体溶液。在前驱体中滴加氨水使其形成凝胶,静止陈化12h,然后放入烘箱中,100℃下烘干24h,转入坩埚中,在CO和Ar还原混合烧结气氛下(CO和Ar的流量依次为100ml/min和400ml/min),以5℃/min的升温速率到500℃并保温2h,随炉冷却最终得到 FeTiO_3 前驱体,记作FTO。

[0077] (4) 合成 $\text{FeTiO}_3@Fe_2TiO_5$ 异质结:将步骤(2)配置的石墨烯混合分散液与 FeTiO_3 前驱体混合,搅拌1h后形成前驱体溶液。在前驱体溶液中滴加氨水使其形成凝胶,静止陈化12h,然后放入烘箱中,在100℃烘干24h,转入坩埚中,在CO和Ar还原混合烧结气氛下(CO和Ar的流量依次为100ml/min和400ml/min),以5℃/min的升温速率到500℃并保温2h,随炉冷却最终得到阳极材料 FeTiO_3/GO ,记作GO-FTO。

[0078] 试验例1

[0079] 对实施例1中获得的FTO和hetero-FTO进行SEM扫描电镜表征,其结果如图2所示。由图2可知,FTO和hetero-FTO样品的形貌结构有明显的差异,FTO为典型的纳米球颗粒,而hetero-FTO呈现出片状的多层结构。

[0080] 进一步对实施例1中获得的FTO和hetero-FTO以及对比文件1中的GO-FTO进行XRD表征,并将FTO的表征结果分别GO-FTO和hetero-FTO进行比较,比较结果如图3和图4所示。由图3可知,FTO于GO-FTO衍射峰位置大致相同,GO-FTO样品衍射峰略微尖锐些,但并没有出现新相的出现。由图4可知,FTO的衍射峰与PDF卡片PDF#75-0519对应,属于R-3(148)点阵三斜晶体结构。hetero-FTO样品的衍射峰 2θ 在25.49°,32.56°和35.27°分别对应 Fe_2TiO_5 的PDF#76-1158 (110)晶面和 FeTiO_3 的PDF#75-0519 (112)、(-110)晶面。确定了两种电极材料的物相组成。

[0081] 进一步对实施例1得到的hetero-FTO进行TEM透射电镜表征,其结果如图5所示。图5显示,TEM图中hetero-FTO粘附在石墨烯薄片上,纳米片状结构更明显。

[0082] 进一步对实施例1得到的hetero-FTO进行HRTEM表征,结果如图6所示。图6显示,HRTEM图观测到中 FeTiO_3 的(120)晶面与 Fe_2TiO_5 的(113)晶面形成了 FeTiO_3 和 $\text{FeTiO}_3@Fe_2TiO_5$ 异质结,进一步证实XRD结果。

[0083] 试验例2

[0084] 将实施例1中获得的FTO和hetero-FTO以及对比例1中的GO-FTO作为阳极材料和乙炔黑在研钵中充分研磨混合,再加入海藻酸钠(SA)进一步研磨混合,三者的质量比依次为8:1:1。滴加去离子水制备成浆液,然后将浆液涂敷到阳极专用铜箔上,在真空干燥箱中80℃干燥12h,取出进行裁剪。电解质由1mol/L的LiPF₆和EC:DMC:DEC(体积比1:1:1)组成。采用聚丙烯(PP)微孔膜作为隔膜,锂金属片作为电极。最终,2032型纽扣电池在氩气保护手套箱中组装。将组装好的电极片接入蓝电测试系统中,设置电压窗口0.01~3V,电流密度选择0.1A/g,测试横流充放电循环。继续设置电流密度0.1A/g~2A/g,测试倍率充放电循环。

[0085] 其中,图7为FTO、GO-FTO和hetero-FTO循环容量图(电流大小为0.1A/g);图8为hetero-FTO横流充放电曲线图(电流大小为0.1A/g);图9为FTO和hetero-FTO循环容量图(电流大小为1A/g);图10为hetero-FTO倍率充放电曲线图(电流大小为0.1A/g~2A/g);图11为FTO和hetero-FTO的电化学阻抗图。

[0086] 图7显示,hetero-FTO的初始容量达到了1207mAh/g是FTO(600mAh/g)的2倍,此外GO-FTO的初始容量为794mAh/g也远不及hetero-FTO。在循环测试100次后,hetero-FTO仍表现出865.9mAh/g的高容量性能,而GO-FTO容量衰减到了573mAh/g,FTO容量衰减到了377mAh/g。

[0087] 图8显示,随着循环进行恒流充放电曲线的充放电平台发生了明显的变化。

[0088] 图9显示,在1A/g电流密度下,hetero-FTO在400次循环后容量为261.3mAh/g仍远优于FTO(97.3mAh/g)。

[0089] 图10显示,随着电流密度从100、200、400、1000到2000mAh/g,hetero-FTO的放电容量分别为1109、750、570、394和251mAh/g。当多次循环后电流密度恢复到100mAh/g,仍提供了889mAh/g的可逆容量,这表明GO-FTO展现出优异的倍率性能。

[0090] 图11显示,hetero-FTO的奈奎斯特圆环比FTO小,因此具有更小的内阻。

[0091] 综上所述,利用PVP交联的GO作为模板构建FeTiO₃@Fe₂TiO₅内源异质结阳极材料(hetero-FTO)。由于异质结界面的电荷分布差异,产生的内建电场促进了电子载流子的迁移,提高了材料电导,加速了储锂反应动力学,使其具有优良的电化学性能。相比于以往报道的Fe-Ti-O基电极材料,含异质结阳极材料(hetero-FTO)获得显著优异的锂电性能,电流密度100mA/g下初始电化学容量高达1207mA/g,是FeTiO₃(600mA/g)的2倍。在100次循环后容量仍达到865mA/g。

[0092] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

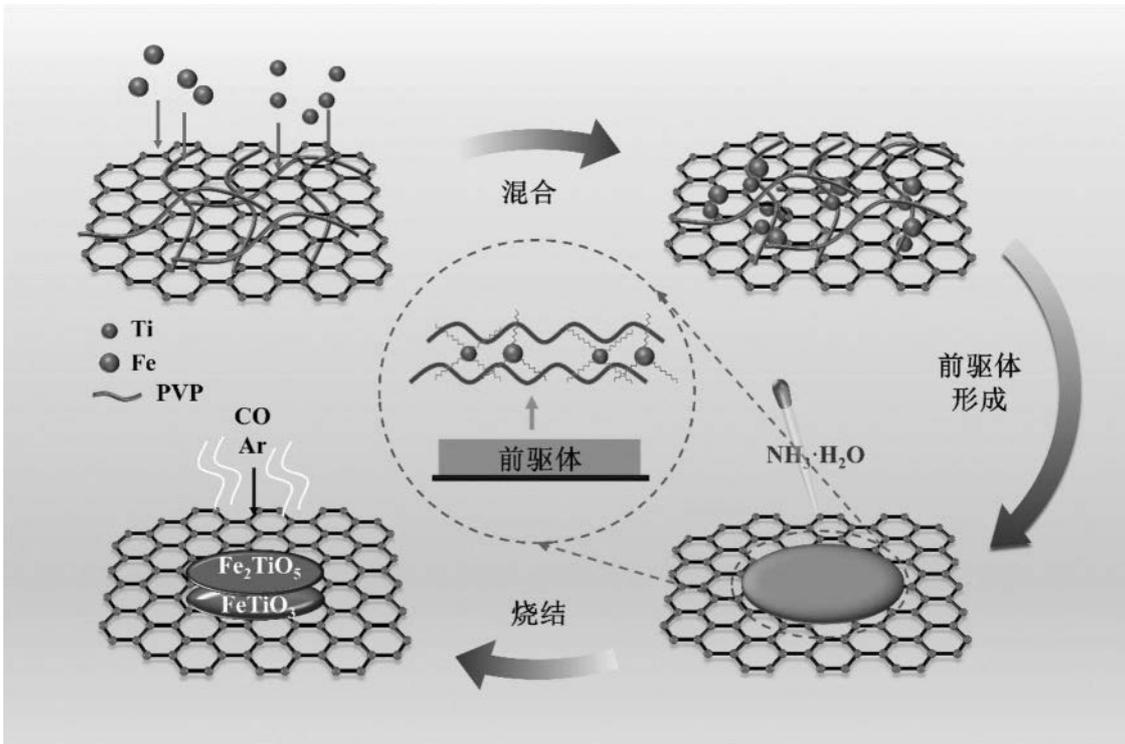


图1

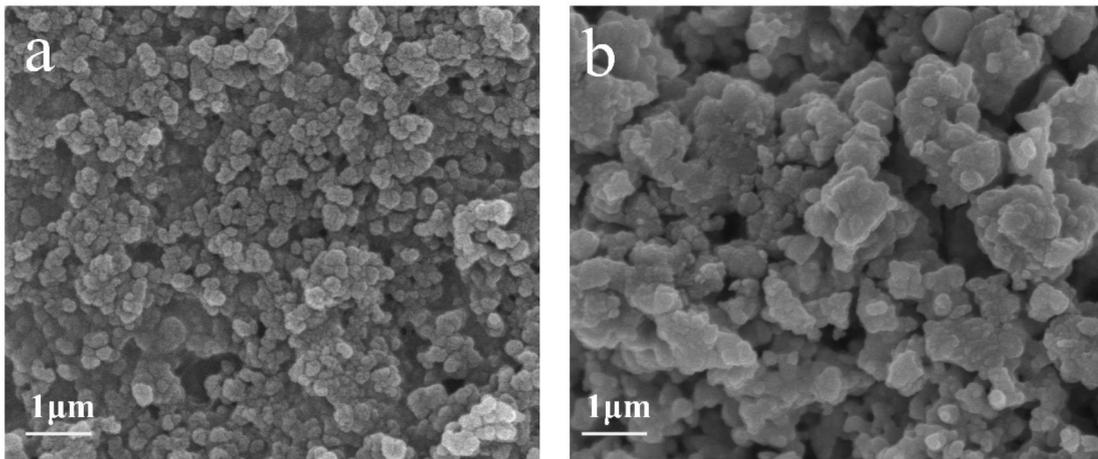


图2

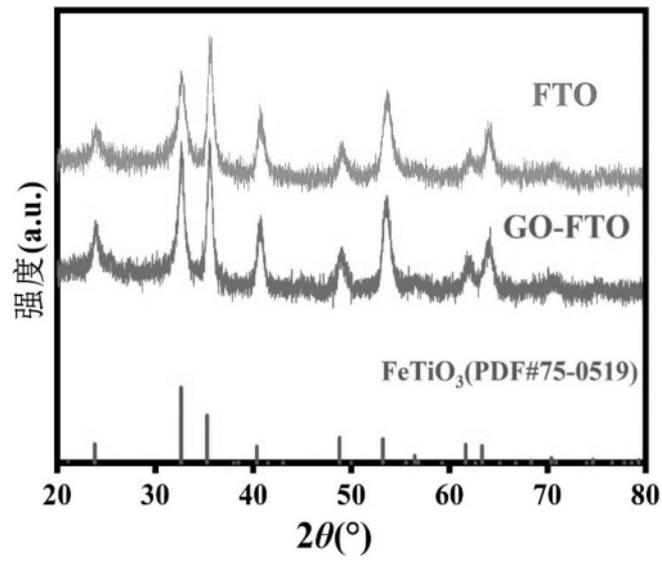


图3

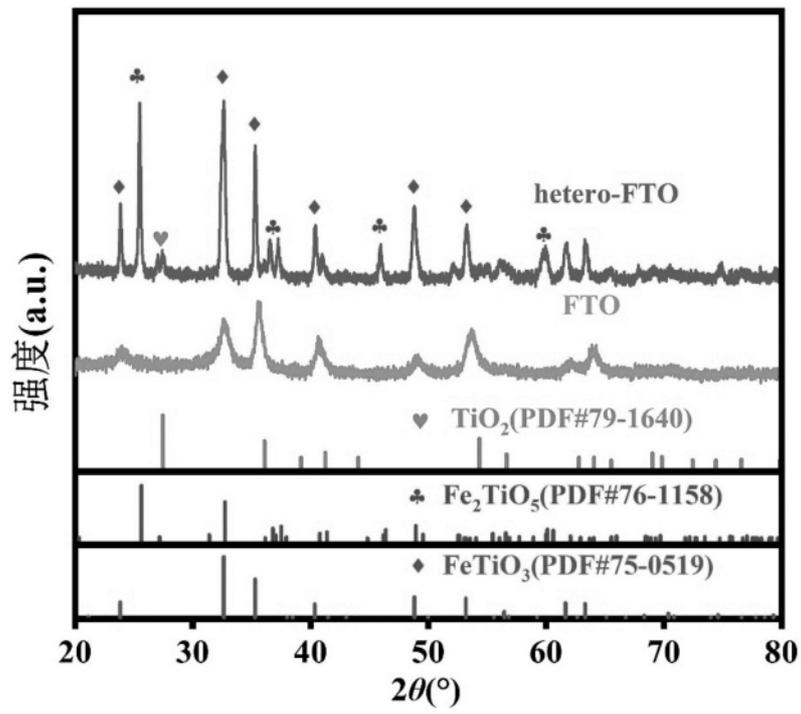


图4

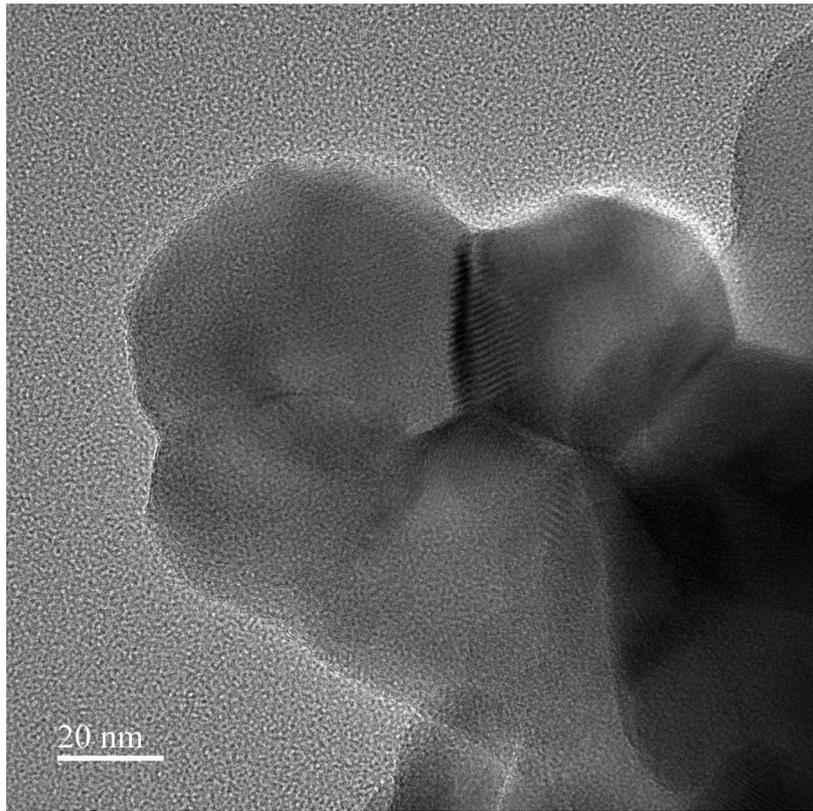


图5

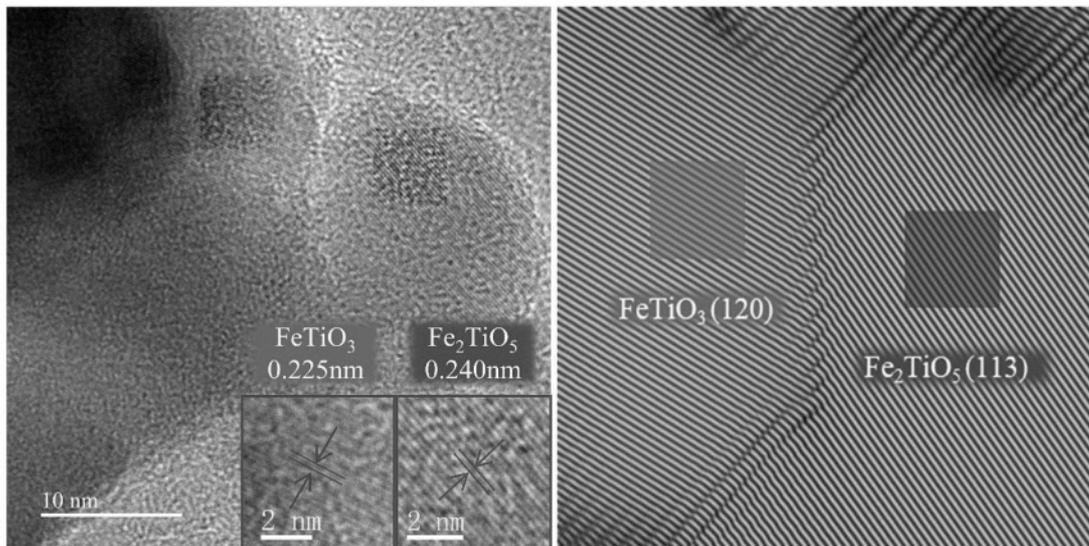


图6

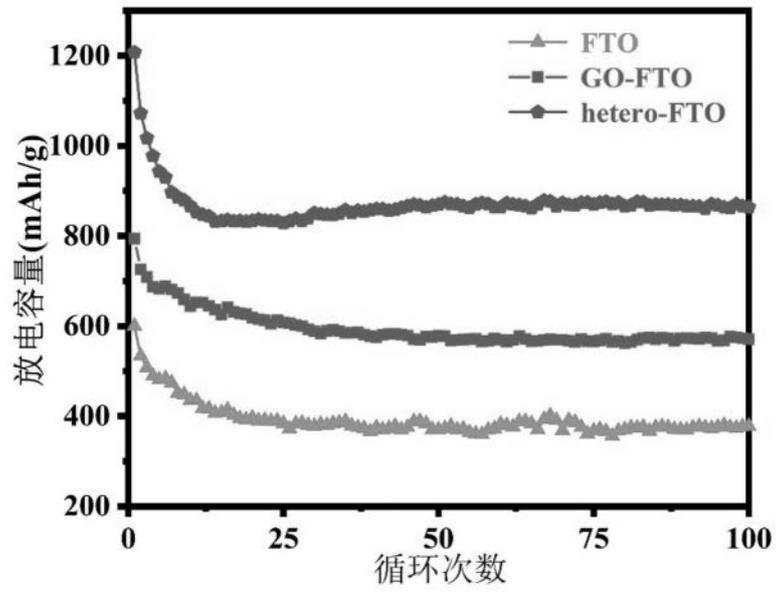


图7

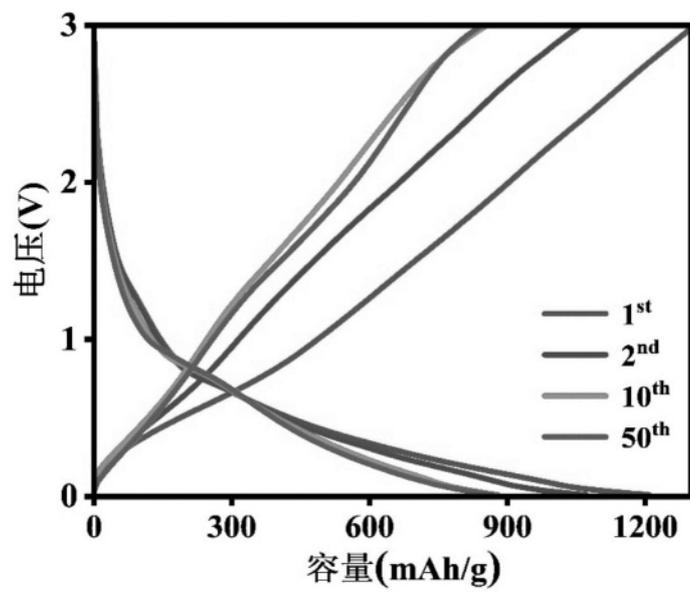


图8

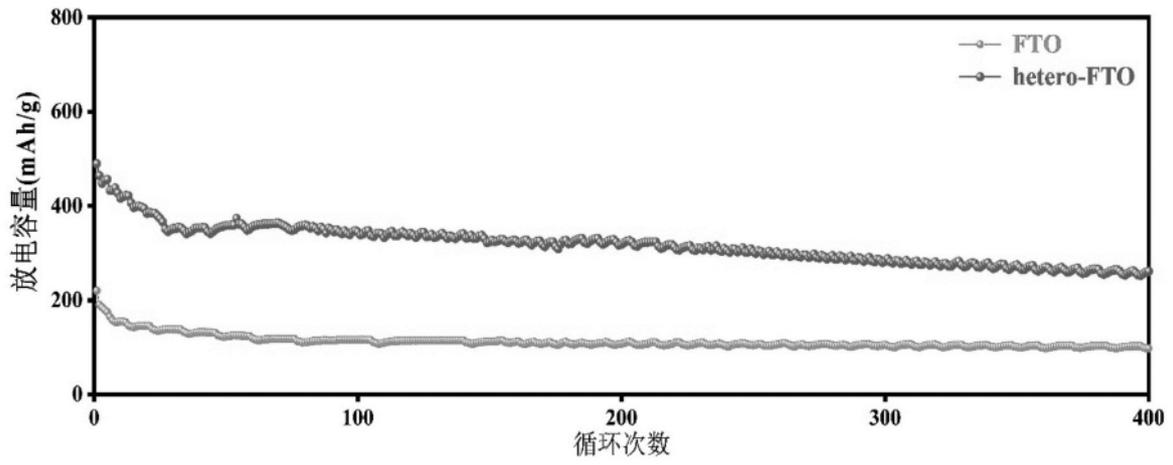


图9

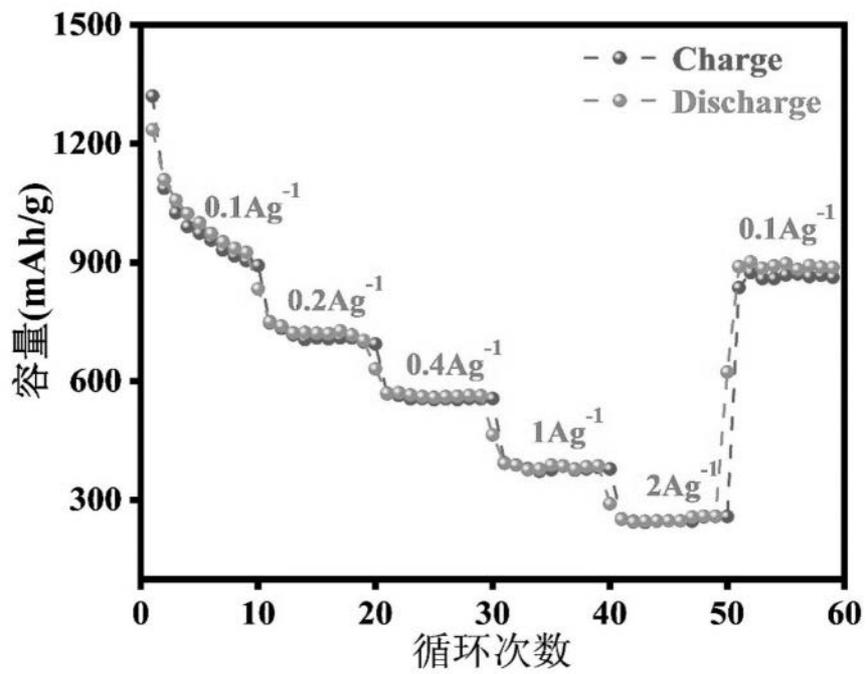


图10

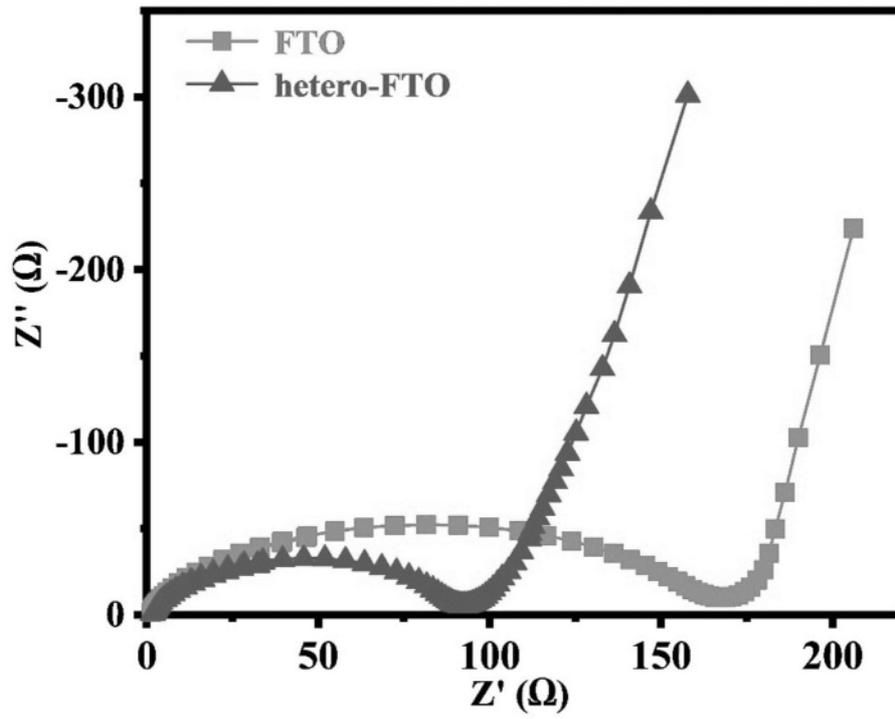


图11