



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108023079 B

(45)授权公告日 2020.05.22

(21)申请号 201711244638.X

(22)申请日 2017.11.30

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108023079 A

(43)申请公布日 2018.05.11

(73)专利权人 华南理工大学
地址 511458 广东省广州市南沙区环市大
道南路25号华工大广州产研院

(72)发明人 邝泉 董茂林 赵彦明

(74)专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限
公司 44102

代理人 何淑珍

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/58(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

(56)对比文件

CN 103904327 A,2014.07.02,

CN 104466126 A,2015.03.25,

CN 103066285 A,2013.04.24,

CN 106159237 A,2016.11.23,

CN 104821392 A,2015.08.05,

CN 103262324 A,2013.08.21,

CN 107086300 A,2017.08.22,

CN 104269529 A,2015.01.07,

CN 1572034 A,2005.01.26,

CN 105702956 A,2016.06.22,

JP 2013187032 A,2013.09.19,

KR 20020036284 A,2002.05.16,

Shou-Hang Bo.Defect-Tolerant
Diffusion Channels for Mg²⁺ Ions in
Ribbon-Type Borates: Structural Insights
into Potential Battery Cathodes MgVBO₄
and Mg_xFe_{2-x}B₂O₅.《Chem. Mater》.2015,
N.V. Kazak.Mossbauer magnetization
and resistivity studies of
Fe_{1.91}V_{0.09}B₀₄.《physical B》.2015,

审查员 李改

权利要求书2页 说明书5页 附图2页

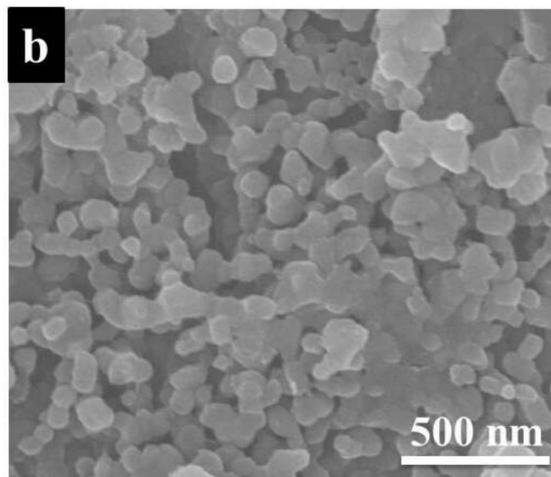
(54)发明名称

一种混合过渡金属硼酸盐负极材料及其制
备方法

(57)摘要

本发明公开了一种混合过渡金属硼酸盐负
极材料及其制备方法。该混合过渡金属硼酸盐包
含铁和钒两种过渡金属元素,具有FeVBO₄或
FeVBO₄/C的化学分子式,其中FeVBO₄属于单斜晶
系,晶胞参数 $a=9.4\sim 9.9\text{\AA}$, $b=3.0\sim 3.5\text{\AA}$, $c=9.1\sim$
 9.6\AA , $\beta=90^\circ\sim 93^\circ$, $Z=4$ 。制备方法包括以下步骤:
以钒盐或钒的氧化物、铁盐或铁的氧化物、硼酸
或氧化硼或硼酸盐,柠檬酸或葡萄糖或其它有机
碳材料为原料,利用溶胶-凝胶法混合,经过预烧
固化,最后烧结得到。该混合过渡金属硼酸盐作
为锂离子电池负极材料,放电对锂电压平台约为
0.6V(vs. Li),可以有效地避免锂枝晶生成,提
高锂离子电池的安全性能。

CN 108023079 B



1. 一种混合过渡金属硼酸盐负极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 液相混合:将铁盐或铁的氧化物作为铁源、钒盐或钒的氧化物作为钒源,加入到水中,再加热溶解,然后加入硼酸或氧化硼或硼酸盐作为硼源,搅拌溶解,最后加入有机碳材料作为螯合剂,加热搅拌以蒸发多余水分,最终形成溶胶;所述铁源、钒源和硼源中Fe:V:B的摩尔比为1:1:(0.8~2);所述有机碳材料为葡萄糖、蔗糖、柠檬酸、纤维素和淀粉中的一种以上;

(2) 陈化过程:将步骤(1)得到的溶胶在80~100℃烘箱内加热陈化12~36 h,胶粒缓慢聚合,获得干燥的凝胶状前驱体混合物;

(3) 预烧固化:将步骤(2)所得的前驱体混合物置于空气气氛或氧气气氛下400~600℃烧制2~10 h,使前驱体混合物中的结晶水蒸发、化合物分解和碳完全氧化成一氧化碳或二氧化碳,形成完全固化的不含碳中间反应产物;

(4) 烧结反应:将步骤(3)的不含碳中间反应产物研磨,并在还原性气氛下700~1000℃烧结10~40 h,最终得到混合过渡金属硼酸盐负极材料,标记为FeVBO₄。

2. 一种混合过渡金属硼酸盐负极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 液相混合:将铁盐或铁的氧化物作为铁源、钒盐或钒的氧化物作为钒源,加入到水中,再加热溶解,然后加入硼酸或氧化硼或硼酸盐作为硼源,搅拌溶解,最后加入有机碳材料作为碳源和螯合剂,加热搅拌以蒸发多余水分,最终形成溶胶;所述铁源、钒源和硼源中Fe:V:B的摩尔比为1:1:(0.8~2);所述有机碳材料为葡萄糖、蔗糖、柠檬酸、纤维素和淀粉中的一种以上;

(2) 陈化过程:将步骤(1)得到的溶胶置于80~100℃烘箱内加热陈化12~36 h,胶粒缓慢聚合,获得干燥的凝胶状前驱体混合物;

(3) 预烧固化:将步骤(2)所得的前驱体混合物置于还原性气氛或惰性气氛下200~400℃烧制2~10 h,使前驱体混合物中的结晶水蒸发、化合物分解,形成完全固化的含碳中间反应产物;

(4) 烧结反应:将步骤(3)的含碳中间反应产物研磨,并在还原性气氛或惰性气氛下700~1000℃烧结10~40 h,最终得到混合过渡金属硼酸盐负极材料,标记为FeVBO₄/C;

所述的惰性气氛是指Ar或He气氛。

3. 根据权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述的铁盐选自硫酸亚铁、硫酸亚铁的水合物、柠檬酸铁、柠檬酸铁的水合物、草酸亚铁、草酸亚铁的水合物、硝酸铁、硝酸铁的水合物、乙酸亚铁、乙酸亚铁的水合物、氢氧化铁或氢氧化铁的水合物;所述铁的氧化物选自氧化亚铁、三氧化二铁或四氧化三铁。

4. 根据权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述的钒盐选自偏钒酸铵、硫酸氧钒、草酸氧钒、乙酰丙酮氧钒或乙酰丙酮钒;所述钒的氧化物选自五氧化二钒、二氧化钒或三氧化二钒。

5. 根据权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述的硼酸盐选自五硼酸铵、五硼酸铵的水合物、四硼酸铵或四硼酸铵的水合物。

6. 根据权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述有机碳材料的加入量为铁源、钒源、硼源与有机碳材料质量之和的0.01~50%。

7. 根据权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述的加热溶解是加热至

40~60℃搅拌20~120 min使铁源、钒源溶解;所述搅拌溶解的时间为10~30 min;所述加热搅拌的温度为70~90℃。

8.根据权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于,所述的还原性气氛是指Ar-H₂混合气气氛、N₂-H₂混合气气氛、氢气气氛或氨气气氛。

9.根据权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于,步骤(4)所述研磨的时间为20~60 min。

10.由权利要求1或2所述的制备方法制得的一种混合过渡金属硼酸盐负极材料。

一种混合过渡金属硼酸盐负极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池电极材料领域,具体涉及一种混合过渡金属硼酸盐负极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着智能移动设备、电动汽车、清洁能源的发展,比能量高、安全性好、循环寿命长的先进储能电池需求日益迫切。虽然锂-空气电池、锂-硫电池、铝离子电池和镁离子电池等新型电池体系在实验阶段取得了长足发展,但是要实现商品化仍面临许多目前难以克服的问题。时至今日,锂离子电池仍然是储能电池市场上主流产品和最佳选择,而且已被成功且广泛地应用到各种便携式的电子产品(例如智能手机、平板电脑、笔记本电脑等)、无人机、平衡车、电动汽车和智能电网储能等最新领域。尽管目前的锂离子电池的性能已大大优于20多年前第一代的商品化锂离子电池,但其电化学组成仍然是以含锂的金属氧化物作为正极,人造石墨作为负极,以及锂盐有机溶液作为电解液。锂离子电池经过数十年的发展,电池结构根据应用场景不断优化,快速充电、安全性能、能量密度等指标有了巨大提升。随着电池结构设计的日益成熟,籍此来提高电池性能的空间越来越小,目前进一步提升电池性能的关键在于电池材料。其中,正极材料针对不同应用需求已有了不同选择:智能手机、平板电脑用钴酸锂,纯电动大巴用磷酸铁锂或锰酸锂,小型客车及乘用车用三元材料是趋势。相对而言,负极材料的选择比较单一,仍然是以石墨类碳材料为主。虽然硅基负极材料目前已应用到电池当中,但由于其在充放电过程中巨大的体积膨胀,所以使用时以硅-石墨复合材料的形式使用,而且硅的含量往往不超过10%。

[0003] 硬碳石墨等碳材料是一类常见的锂离子电池负极材料,但它们的理论和实际比容量偏低(~ 300 mAh/g)、压实密度较小,从而导致负极整体的能量密度偏低。此外,石墨类负极材料的嵌锂电压很低($< 0.1V$),容易发生析锂形成枝晶,可能会刺穿隔膜造成内短路;同时,其固体-电解液界面膜(SEI)热稳定性差,电池过热情况下会进一步分解放热。过渡金属氧化物型负极材料虽然比容量较高,但对锂金属的氧化还原电势偏高($> 1V$),从而使全电池的输出电压大幅减低。除了上述两类负极材料之外,近年来金属硼酸盐用作锂离子负极材料也慢慢进入人们的视野。由于硼原子具有高度的亲氧性,金属硼酸盐材料具有一系列不同氧化态、不同配位关系的硼氧基团,例如 BO_3^{3-} 、 BO_4^{5-} 和 BO_6^{9-} 等。这些硼氧基团可以与金属离子进一步结合形成岛状、环状、链状、层状、骨架状的金属硼酸盐结构,多种多样的晶体结构给金属硼酸盐带来丰富的物理化学性能。事实上,文献报道了 $FeBO_3$ 、 Fe_3BO_6 、 Cr_3BO_6 、 VBO_3 、 $Co_2B_2O_5$ 、 $Co_3B_2O_6$ 等硼酸盐化合物的电化学性能,其中以 VBO_3 的放电对锂电位最低($\sim 0.4V$), $Co_2B_2O_5$ 的首次放电比容量最高($1048mAh/g$),其次是 VBO_3 (910 mAh/g)。

[0004] 本发明在金属硼酸盐体系内,提出一种从未被国内外文献和专利报道的全新的混合过渡金属硼酸盐—— $FeVBO_4$ 。这种硼酸盐的晶体结构属于单斜晶系,包含了两种不同种类、不同价态的过渡金属元素—— $Fe(+2$ 价)和 $V(+3$ 价),更重要的是 Fe^{2+} 离子和 V^{3+} 离子混合占据晶体结构中两个阳离子位置,而且都表现出具有良好的电化学活性。由于这种硼酸盐

中过渡金属元素的种类、价态和占位都是混合的,因此我们称之为“混合过渡金属硼酸盐”。其中,Fe元素在地壳中的含量丰富,有利于降低负极材料的制造成本;V元素可以进行多电子反应,有利于提高负极材料的充放电比容量,本发明结合这两种元素优点,首次提出一种低成本、高容量的锂离子电池的负极材料。结合硼酸根较低的分子量和适宜的诱导作用,混合金属硼酸盐 FeVB_4 可以在一个较低但安全的对锂电位下输出较高的容量,是一种具有应用前景的负极材料。基于这一技术背景,本发明首次给出了 FeVB_4 化合物的制备方法及其作为锂离子电池负极材料的电化学性能。

发明内容

[0005] 为了解决现有锂离子电池技术的缺点和不足,进一步提高锂离子电池负极材料的性能,本发明的首要目的在于提供一种混合过渡金属硼酸盐负极材料,具有 FeVB_4 的化学式,属于单斜晶系,晶胞参数 $a=9.4\sim 9.9 \text{ \AA}$, $b=3.0\sim 3.5 \text{ \AA}$, $c=9.1\sim 9.6 \text{ \AA}$, $\beta=90^\circ\sim 93^\circ$, $Z=4$ 。结合该材料的Fe元素的低成本和V元素的多电子反应,非常适合作为一款新型的锂离子电池负极材料。

[0006] 本发明的另一目的在于提供上述混合金属硼酸盐 FeVB_4 化合物及其制备方法。由于该化合物从未被国内外文献和专利报道,是一种全新的化合物,因此该化合物合成方法的提出意义重大。

[0007] 本发明的又一目的在于提供一种包含上述混合过渡金属硼酸盐化合物的导电碳复合材料及其制备方法,为上述混合金属硼酸盐 FeVB_4 的颗粒表面以及颗粒与颗粒之间包覆导电碳,其化学构成可表示为 FeVB_4/C 。导电碳的加入可以弥补金属硼酸盐电导率的不足,减小 FeVB_4 的颗粒尺寸,有助于 FeVB_4 电化学性能的充分发挥。

[0008] 本发明的目的通过以下技术方案实现。

[0009] 一种混合过渡金属硼酸盐负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0010] (1)液相混合:将铁盐或铁的氧化物作为铁源、钒盐或钒的氧化物作为钒源,加入到水中,再加热溶解,然后加入硼酸或氧化硼或硼酸盐作为硼源,搅拌溶解,最后加入有机碳材料作为螯合剂,加热搅拌以蒸发多余水分,最终形成高粘度的胶状物(溶胶);所述铁源、钒源和硼源中Fe:V:B的摩尔比为1:1:(0.8~2);

[0011] (2)陈化过程:将步骤(1)得到的溶胶在80~100℃烘箱内加热陈化12~36 h,胶粒缓慢聚合,获得干燥的凝胶状前驱体混合物;

[0012] (3)预烧固化:将步骤(2)所得的前驱体混合物置于空气气氛或氧气气氛下400~600℃烧制2~10 h,使前驱体混合物中的结晶水蒸发、化合物分解和碳完全氧化成一氧化碳或二氧化碳,形成完全固化的不含碳中间反应产物;

[0013] (4)烧结反应:将步骤(3)的不含碳中间反应产物研磨,并在还原性气氛下700~1000℃烧结10~40 h,最终得到混合过渡金属硼酸盐负极材料,标记为 FeVB_4 。

[0014] 另一种混合过渡金属硼酸盐负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0015] (1)液相混合:将铁盐或铁的氧化物作为铁源、钒盐或钒的氧化物作为钒源,加入到水中,再加热溶解,然后加入硼酸或氧化硼或硼酸盐作为硼源,搅拌溶解,最后加入有机碳材料作为碳源和螯合剂,加热搅拌以蒸发多余水分,最终形成高粘度的胶状物(溶胶);所述铁源、钒源和硼源中Fe:V:B的摩尔比为1:1:(0.8~2);

[0016] (2)陈化过程:将步骤(1)得到的溶胶置于80~100℃烘箱内加热陈化12~36 h,胶粒缓慢聚合,获得干燥的凝胶状前驱体混合物;

[0017] (3)预烧固化:将步骤(2)所得的前驱体混合物置于还原性气氛或惰性气氛下200~400℃烧制2~10 h,使前驱体混合物中的结晶水蒸发、化合物分解,形成完全固化的含碳中间反应产物;

[0018] (4)烧结反应:将步骤(3)的含碳中间反应产物研磨,并在还原性气氛或惰性气氛下700~1000℃烧结10~40 h,最终得到混合过渡金属硼酸盐负极材料,标记为 FeVBO_4/C 。

[0019] 优选的,步骤(1)所述的铁盐选自硫酸亚铁、硫酸亚铁的水合物、柠檬酸铁、柠檬酸铁的水合物、草酸亚铁、草酸亚铁的水合物、硝酸铁、硝酸铁的水合物、乙酸亚铁、乙酸亚铁的水合物、氢氧化铁或氢氧化铁的水合物;所述铁的氧化物选自氧化亚铁、三氧化二铁或四氧化三铁。

[0020] 优选的,步骤(1)所述的钒盐选自偏钒酸铵、硫酸氧钒、草酸氧钒、乙酰丙酮氧钒或乙酰丙酮钒;所述钒的氧化物选自五氧化二钒、二氧化钒或三氧化二钒。

[0021] 优选的,步骤(1)所述的硼酸盐选自五硼酸铵、五硼酸铵的水合物、四硼酸铵或四硼酸铵的水合物。

[0022] 优选的,步骤(1)所述有机碳材料为葡萄糖、蔗糖、柠檬酸、纤维素和淀粉中的一种以上;所述有机碳材料的加入量为铁源、钒源、硼源与有机碳材料质量之和的0.01~50%。

[0023] 优选的,步骤(1)所述的加热溶解是加热至40~60℃搅拌20~120 min使铁源、钒源溶解;所述搅拌溶解的时间为10~30 min;所述加热搅拌的温度为70~90℃。

[0024] 优选的,所述的还原性气氛是指 Ar-H_2 混合气气氛、 $\text{N}_2\text{-H}_2$ 混合气气氛、氢气气氛或氨气气氛;所述的惰性气氛是指 Ar 、 N_2 、 CO_2 或 He 气氛。

[0025] 优选的,步骤(4)所述研磨的时间为20~60 min。

[0026] 由以上所述的制备方法制得的一种混合过渡金属硼酸盐负极材料。

[0027] 与现有技术相比,本发明具有如下优点及有益效果:

[0028] (1)本发明的混合过渡金属硼酸盐负极材料 FeVBO_4 的聚阴离子基团 $(\text{BO}_4)^{5-}$ 与磷酸根基团相比分子量较小,结合两种过渡金属(Fe 和 V)提供的多电子反应,从而使 FeVBO_4 负极材料的充放电质量比容量比石墨等传统的锂离子电池负极材料要高;

[0029] (2)本发明的混合过渡金属硼酸盐负极材料 FeVBO_4 比目前常用的石墨负极材料略高的嵌锂电位,能够有效避免全电池在充电时由于电压极化所引起的负极析锂,此外与氧化物负极材料相比结构更稳定,不容易分解出氧气,从而能够从活性材料层面有效地提高电池的安全性;

[0030] (3)本发明对混合过渡金属硼酸盐负极材料 FeVBO_4 与导电碳进行复合,得到了混合过渡金属硼酸盐负极材料 FeVBO_4/C ,提高了材料的电导率和电化学活性,使材料的电化学性能得到充分发挥;

[0031] (4)本发明提出了利用碳源还原 Fe 和 V ,可在惰性气氛下合成混合过渡金属硼酸盐负极材料 FeVBO_4/C ,该方法可以避免或减少使用昂贵的氢气作为还原性气体,同时由于碳还原反应发生在原料内部,可以避免由于氢气扩散速率慢而造成的产物反应速度慢、大量生产困难的缺点,并且碳的存在抑制了颗粒的过度生长,该方法降低了生产成本并适合产业化;(5)本发明利用液相混合,然后固相烧结的方法合成混合过渡金属硼酸盐负极材料

FeVB₀₄,具有制备方法简单,原料混合均匀,操作方便,生产成本低,产物粒径、形貌容易控制的优点,具有较好的产业化前景。

附图说明

[0032] 图1是实施例1(a)和实施例2(b)合成得到的混合过渡金属硼酸盐FeVB₀₄的粉末X射线衍射图谱,及其同构物Fe₂B₀₄的标准X射线衍射图谱(ICSD #417971);

[0033] 图2a是实施例1的混合过渡金属硼酸盐FeVB₀₄ 粉末的扫描电子显微镜(SEM)图像;

[0034] 图2b是实施例3的混合过渡金属硼酸盐FeVB₀₄/C粉末的扫描电子显微镜(SEM)图像;

[0035] 图3是实施例2混合过渡金属硼酸盐FeVB₀₄ (a)和实施例3的混合过渡金属硼酸盐FeVB₀₄/C(b)作为锂离子电池负极材料的充放电曲线图。

具体实施方式

[0036] 下面结合实施例及附图对本发明作进一步详细的描述,但本发明的实施方式不限于此。

[0037] 实施例1

[0038] 本实施例的一种混合过渡金属硼酸盐FeVB₀₄ 负极材料的制备方法,具体制备步骤如下:

[0039] (1)液相混合:将4.986g硫酸铁(FeSO₄)和2.985g五氧化二钒(V₂O₅)加入到200mL去离子水中,加热至40℃搅拌20 min使其溶解,再加入2.029g硼酸(H₃BO₃)搅拌30 min使其溶解,最后加入3.153g柠檬酸(C₆H₈O₇)作为螯合剂,加热至70℃持续搅拌,蒸发多余水分形成溶胶;

[0040] (2)陈化过程:将步骤(1)得到的溶胶在80℃烘箱内加热陈化24 h,获得干燥的凝胶状前躯体混合物;

[0041] (3)预烧固化:将步骤(2)的前躯体混合物在空气气氛下500℃烧制10h,形成完全固化的不含碳中间反应产物;

[0042] (4)烧结反应:将步骤(3)的中间反应产物研磨20 min,并在Ar-H₂混合气气氛(95% Ar + 5% H₂)下700℃烧结40 h,最终得到混合过渡金属硼酸盐FeVB₀₄。

[0043] 本实施例所得最终产物的XRD图谱见图1中的a,由图可知,利用该方法可以获得纯度较高的混合过渡金属硼酸盐FeVB₀₄粉末。本实施例所得最终产物的扫描电镜(SEM)图如图2a所示,从图中可见产物粒径约为200~500nm,颗粒大小并不十分均匀。

[0044] 实施例2 本实施例的一种混合过渡金属硼酸盐FeVB₀₄ 负极材料的制备方法,具体制备步骤如下:

[0045] (1)液相混合:将5.975 g柠檬酸铁和2.854 g偏钒酸铵(NH₄VO₃)加入到300mL去离子水中,加热至50℃搅拌50 min使其溶解,再加入1.171 g五硼酸铵(NH₄B₅O₈)搅拌20 min使其溶解,最后加入4.395 g葡萄糖(C₆H₁₂O₆)作为螯合剂,加热至80℃持续搅拌,蒸发多余水分形成溶胶;

[0046] (2)陈化过程:将步骤(1)得到的溶胶在100℃烘箱内加热陈化12 h,获得干燥的凝

胶状前躯体混合物；

[0047] (3) 预烧固化：将步骤(2)的前躯体混合物在空气气氛下600℃烧制2h,形成完全固化的不含碳中间反应产物；

[0048] (4) 烧结反应：将步骤(3)的中间反应产物研磨40 min,并在Ar-H₂混合气气氛(70% Ar + 30% H₂)下850℃烧结25 h,最终得到混合过渡金属硼酸盐FeVBO₄。

[0049] 本实施例所得最终产物的XRD图谱见图1中的b,由图可知,该产物中无明显杂质,而且纯度比实施例1的产物纯度更高。产物作为锂离子电池负极材料,首次充放电曲线如图3中的曲线a所示,放电电压平台约为对锂0.6V(vs. Li),首次放电比容量约为450mAh/g,首次充电比容量为280mAh/g。

[0050] 实施例3

[0051] 本实施例的一种混合过渡金属硼酸盐的碳复合材料FeVBO₄/C负极材料的制备方法,具体制备步骤如下：

[0052] (1) 液相混合：将2.626g草酸亚铁(FeC₂O₄)和6.357g乙酰丙酮钒(C₁₅H₂₁O₆V),加入到250ml的去离子水中,加热至60℃搅拌120 min使其溶解,再加1.017g氧化硼(B₂O₃),搅拌10 min使其溶解,最后加入6.577g蔗糖作为碳源和螯合剂,加热至90℃持续搅拌,蒸发多余水分最终形成溶胶；

[0053] (2) 陈化过程：将步骤(1)得到的溶胶在90℃烘箱内加热陈化36 h,获得干燥的凝胶状前躯体混合物；

[0054] (3) 预烧固化：将步骤(2)的前躯体混合物在N₂-H₂混合气气氛(95% N₂ + 5% H₂)下400℃烧制6 h,形成完全固化的含碳中间反应产物；

[0055] (4) 烧结反应：将步骤(3)的中间反应产物,研磨60 min,并在N₂-H₂混合气气氛(95% N₂ + 5% H₂)下1000℃烧结10 h,最终得到混合过渡金属硼酸盐的碳复合材料FeVBO₄/C。

[0056] 本实施例所得最终产物的扫描电镜(SEM)图如图2b所示,从图中可见产物粒径分布均匀,约为100~200nm,比实施例1不含碳的产物FeVBO₄粒径更小,颗粒大小更均匀,这是由于碳的存在抑制了FeVBO₄颗粒的过度生长和团聚。产物作为锂离子电池负极材料,首次充放电曲线如图3中的曲线b所示,首次放电比容量约为520mAh/g,首次充电比容量为330mAh/g,比实施例2不含碳的产物FeVBO₄比容量更高,这是由于导电碳的加入可以有效地弥补FeVBO₄电导率的不足,使其电化学性能得到更充分的发挥。

[0057] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其它的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。

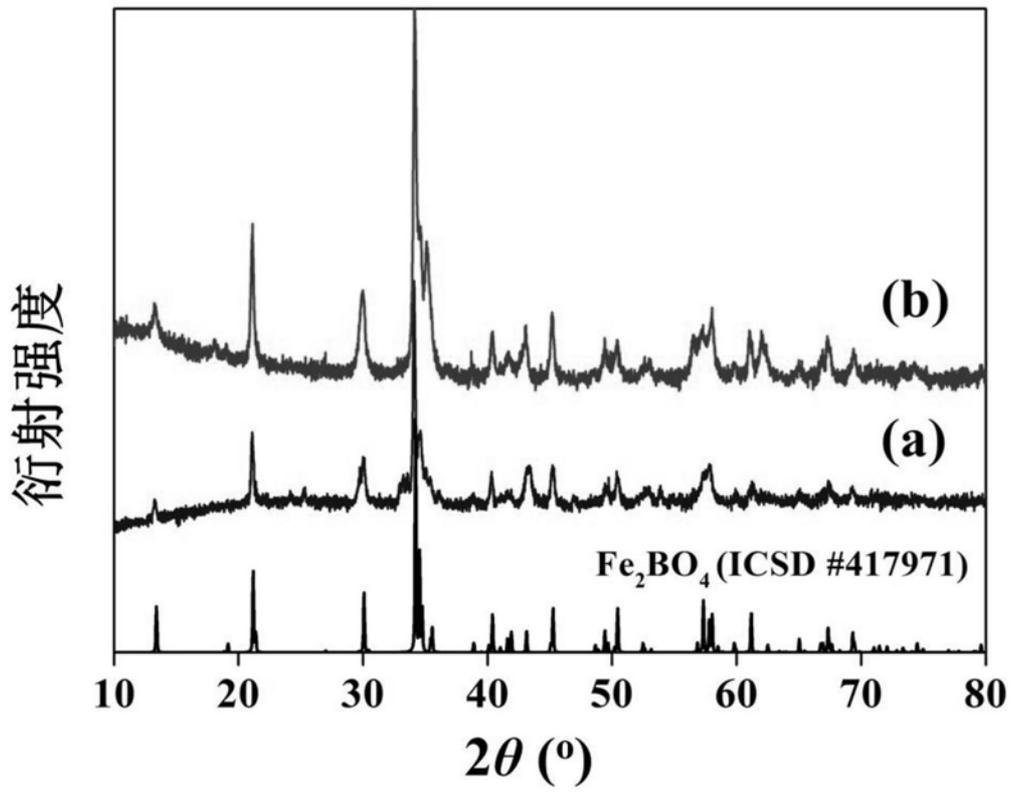


图1

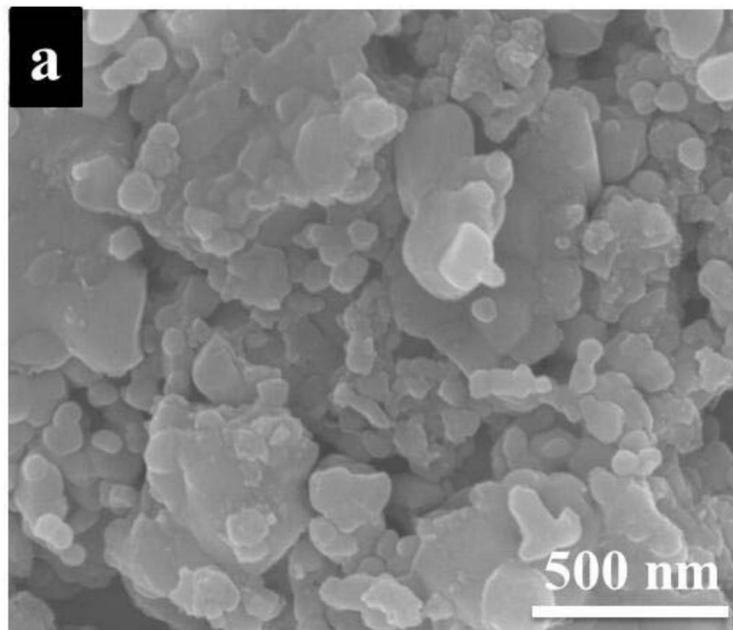


图2a

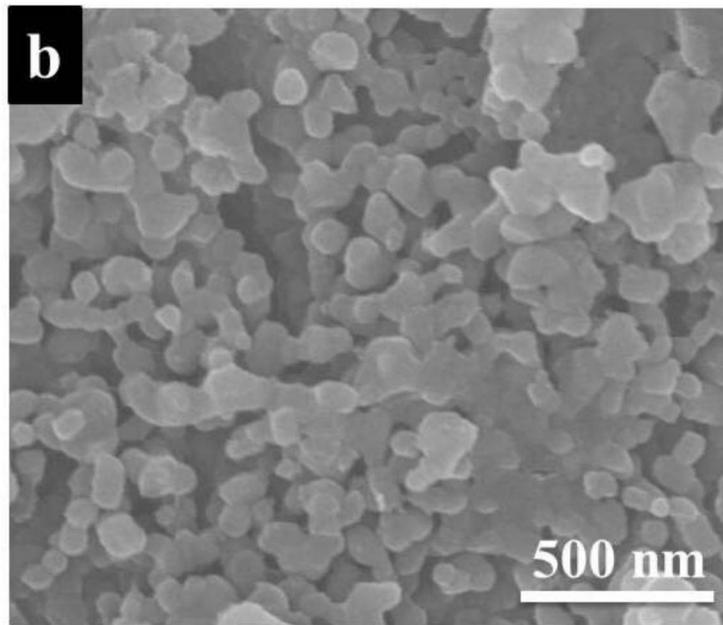


图2b

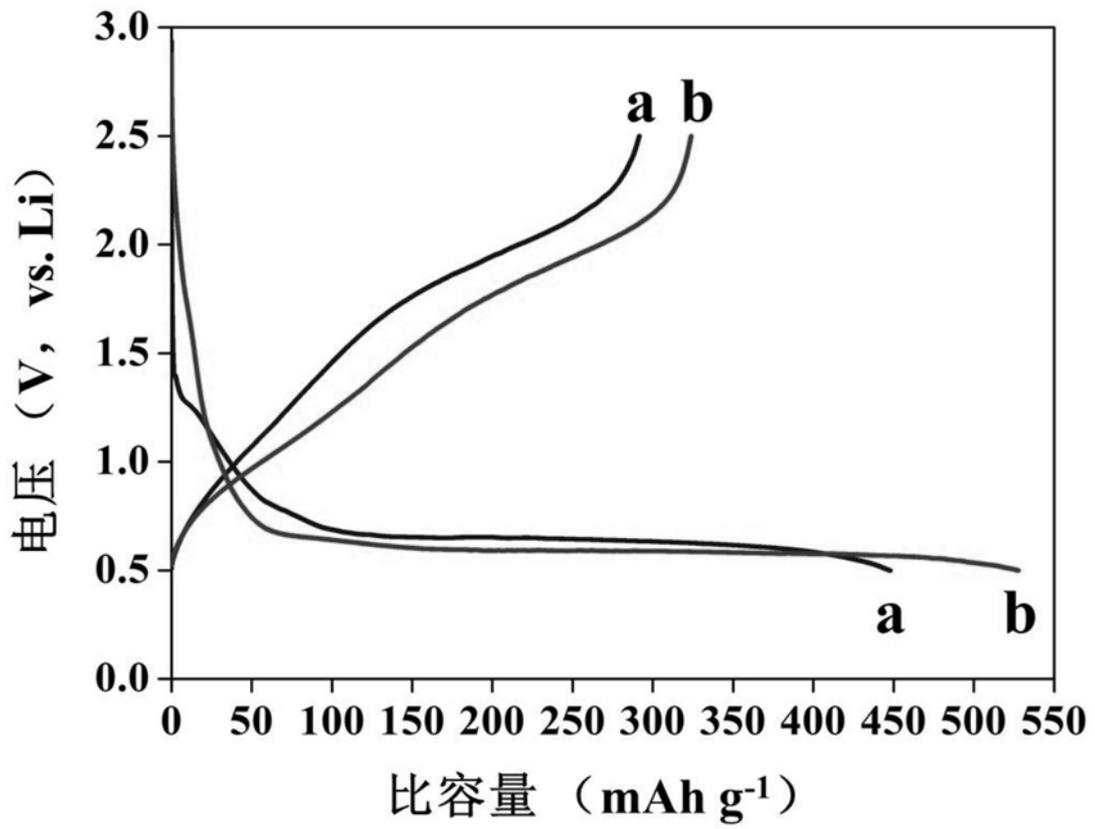


图3