



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114784227 B

(45) 授权公告日 2024. 03. 29

(21) 申请号 202210377798.6

H01M 4/48 (2010.01)

(22) 申请日 2022.04.12

H01M 4/587 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B82Y 30/00 (2011.01)

申请公布号 CN 114784227 A

B82Y 40/00 (2011.01)

(43) 申请公布日 2022.07.22

(56) 对比文件

(73) 专利权人 中国科学院电工研究所

CN 113871209 A, 2021.12.31

地址 100190 北京市海淀区中关村北二条6号中科院电工所

CN 103400967 A, 2013.11.20

CN 104004496 A, 2014.08.27

(72) 发明人 张熊 刘文杰 马衍伟 李晨

CN 104183848 A, 2014.12.03

CN 108615905 A, 2018.10.02

(74) 专利代理机构 北京高沃律师事务所 11569

WO 2017027395 A1, 2017.02.16

WO 2021202614 A1, 2021.10.07

专利代理师 王苗苗

审查员 高慧慧

(51) Int. Cl.

H01M 4/131 (2010.01)

H01M 4/1391 (2010.01)

H01M 4/36 (2006.01)

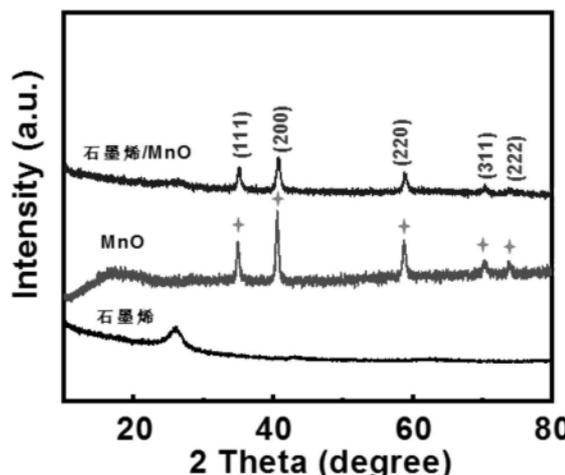
权利要求书1页 说明书8页 附图4页

(54) 发明名称

一种石墨烯/金属氧化物复合纳米材料及其制备方法和应用、电极极片及其应用

(57) 摘要

本发明提供了一种石墨烯/金属氧化物复合纳米材料及其制备方法和应用、电极极片及其应用,涉及纳米材料技术领域。本发明提供的石墨烯/金属氧化物复合纳米材料的制备方法,包括以下步骤:将氧化石墨烯分散液和过渡金属乙酸盐溶液混合,冷冻干燥后,得到氧化石墨烯/过渡金属乙酸盐前驱体粉末;在保护气氛下,将所述氧化石墨烯/过渡金属乙酸盐前驱体粉末进行热处理,得到石墨烯/金属氧化物复合纳米材料。本发明提供的制备方法简单,易于规模化生产,得到的石墨烯/金属氧化物复合纳米材料具有良好的结构稳定性,储锂性能优异。



1. 一种石墨烯/金属氧化物复合纳米材料在锂离子电容器或锂离子电池中的应用,所述石墨烯/金属氧化物复合纳米材料的制备方法,包括以下步骤:

将氧化石墨烯分散液和过渡金属乙酸盐溶液混合,冷冻干燥后,得到氧化石墨烯/过渡金属乙酸盐前驱体粉末;

在保护气氛下,将所述氧化石墨烯/过渡金属乙酸盐前驱体粉末进行热处理,得到石墨烯/金属氧化物复合纳米材料。

2. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于,所述氧化石墨烯分散液中氧化石墨烯的浓度为2~8g/L。

3. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于,所述过渡金属乙酸盐溶液中的过渡金属乙酸盐包括乙酸锰、乙酸钴、乙酸镍、乙酸亚铁、乙酸铜和乙酸锌中的一种或多种。

4. 根据权利要求1或3所述的应用,其特征在于,所述过渡金属乙酸盐溶液中过渡金属离子的浓度为0.01~0.1mol/L。

5. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于,所述氧化石墨烯分散液和过渡金属乙酸盐溶液混合在室温搅拌条件下进行;所述室温搅拌的时间为2~4h。

6. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于,所述热处理的温度为300~600℃,保温时间为1~4h。

7. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于,所述石墨烯/金属氧化物复合纳米材料包括石墨烯以及分散在所述石墨烯表面的金属氧化物纳米颗粒;所述金属氧化物纳米颗粒与石墨烯通过金属-O-C化学键连接。

8. 一种电极极片,其特征在于,包括导电基体和涂覆于所述导电基体表面的导电层;所述导电层包括石墨烯/金属氧化物复合纳米材料、导电炭黑和聚偏氟乙烯;

所述石墨烯/金属氧化物复合纳米材料的制备方法,包括以下步骤:

将氧化石墨烯分散液和过渡金属乙酸盐溶液混合,冷冻干燥后,得到氧化石墨烯/过渡金属乙酸盐前驱体粉末;

在保护气氛下,将所述氧化石墨烯/过渡金属乙酸盐前驱体粉末进行热处理,得到石墨烯/金属氧化物复合纳米材料。

9. 权利要求8所述电极极片在锂离子电容器或锂离子电池中的应用。

一种石墨烯/金属氧化物复合纳米材料及其制备方法和应用、 电极极片及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及纳米材料技术领域,具体涉及一种石墨烯/金属氧化物复合纳米材料及其制备方法和应用、电极极片及其应用。

背景技术

[0002] 金属氧化物(如MnO、CoO、NiO和ZnO等)作为典型的转换型负极材料,理论比容量高达500~1200mAh/g,电压平台适中,成本低廉,作为锂离子电池以及锂离子电容器的高性能负极显示出广阔应用前景。然而绝大多数金属氧化物的电子电导率低,在充放电过程中内部结构容易发生重排,导致其容量和循环性能容易衰减,阻碍了其进一步的商业应用。针对这些问题,目前传统的解决方案包括低维结构的合理设计(纳米颗粒、纳米线或纳米阵列),复合高导电性碳材料(如石墨烯或多孔碳材料)以及在金属氧化物中引入缺陷或杂原子。大多数研究的重点是通过复杂的合成路线获得金属氧化物/碳复合材料,从而在一定程度上减轻金属氧化物材料的粉化或团聚,加速电极的反应动力学。

[0003] 然而,这些方法大大增加了规模化制备的成本和难度。此外,传统的导电碳层/框架复合金属氧化物的方法是通过物理接触而不是化学界面相互作用,导致活性材料在长期循环过程中容易发生剥离,电极材料的稳定性较差。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种石墨烯/金属氧化物复合纳米材料及其制备方法和应用、电极极片及其应用,本发明提供的制备方法简单,易于规模化生产,得到的石墨烯/金属氧化物复合纳米材料具有良好的结构稳定性,储锂性能优异。

[0005] 为了实现上述发明目的,本发明提供以下技术方案:

[0006] 本发明提供了一种石墨烯/金属氧化物复合纳米材料的制备方法,包括以下步骤:

[0007] 将氧化石墨烯分散液和过渡金属乙酸盐溶液混合,冷冻干燥后,得到氧化石墨烯/过渡金属乙酸盐前驱体粉末;

[0008] 在保护气氛下,将所述氧化石墨烯/过渡金属乙酸盐前驱体粉末进行热处理,得到石墨烯/金属氧化物复合纳米材料。

[0009] 优选地,所述氧化石墨烯分散液中氧化石墨烯的浓度为2~8g/L。

[0010] 优选地,所述过渡金属乙酸盐溶液中的过渡金属乙酸盐包括乙酸锰、乙酸钴、乙酸镍、乙酸亚铁、乙酸铜和乙酸锌中的一种或多种。

[0011] 优选地,所述过渡金属乙酸盐溶液中过渡金属离子的浓度为0.01~0.1 mol/L。

[0012] 优选地,所述氧化石墨烯分散液和过渡金属乙酸盐溶液混合在室温搅拌条件下进行;所述室温搅拌的时间为2~4h。

[0013] 优选地,所述热处理的温度为300~600℃,保温时间为1~4h。

[0014] 本发明提供了上述技术方案所述制备方法制备得到的石墨烯/金属氧化物复合纳

米材料,包括石墨烯以及分散在所述石墨烯表面的金属氧化物纳米颗粒;所述金属氧化物纳米颗粒与石墨烯通过金属-O-C化学键连接。

[0015] 本发明提供了上述技术方案所述石墨烯/金属氧化物复合纳米材料在锂离子电容器或锂离子电池中的应用。

[0016] 本发明提供了一种电极极片,包括导电基体和涂覆于所述导电基体表面的导电层;所述导电层包括上述技术方案所述石墨烯/金属氧化物复合纳米材料、导电炭黑和聚偏氟乙烯。

[0017] 本发明提供了上述技术方案所述电极极片在锂离子电容器或锂离子电池中的应用。

[0018] 本发明提供了一种石墨烯/金属氧化物复合纳米材料的制备方法,包括以下步骤:将氧化石墨烯分散液和过渡金属乙酸盐溶液混合,冷冻干燥后,得到氧化石墨烯/过渡金属乙酸盐前驱体粉末;在保护气氛下,将所述氧化石墨烯/过渡金属乙酸盐前驱体粉末进行热处理,得到石墨烯/金属氧化物复合纳米材料。在本发明中,氧化石墨烯表面具有丰富的含氧官能团,因此呈现电负性,可以静电吸附金属离子,冷冻干燥后进行热处理,在三维石墨烯表面原位形成金属氧化物。石墨烯既可以作为金属氧化物的成核位点,同时也可以防止金属氧化物间的团聚,获得分散均匀的金属氧化物纳米颗粒。本发明采用金属乙酸盐具有合适的分解温度(200~400℃之间),分解过程安全,又能保证氧化石墨烯在热处理过程中还原成石墨烯。

[0019] 本发明制备的石墨烯/金属氧化物复合纳米材料通过强金属-O-C化学键合,利用高导电性的石墨烯可以弥补金属氧化物本征电子导电性差的缺点,缓解金属氧化物在循环过程中体积膨胀的问题,同时结合金属氧化物高比容量的特性,二者的协同效应可以有效提升复合材料的储锂性能和循环寿命。

[0020] 本发明采用的混合、冷冻干燥以及后续的热处理过程中不需要添加沉淀剂、还原剂等,不会引用其他杂质,不需要洗涤或者提纯工艺,可以直接获得高纯度的石墨烯/金属氧化物复合纳米材料,工艺流程简便快捷,环境友好,有利于规模化制备。

附图说明

[0021] 图1为实施例1、对比例1和对比例2制备的石墨烯/MnO复合纳米材料、MnO以及石墨烯的X射线衍射图;

[0022] 图2为实施例1制备的石墨烯/MnO复合纳米材料的X射线光电子能谱(C 1s);

[0023] 图3为实施例1制备的石墨烯/MnO复合纳米材料的X射线光电子能谱(O 1s);

[0024] 图4为实施例1制备的石墨烯/MnO复合纳米材料的扫描电子显微镜图;

[0025] 图5为实施例1制备的石墨烯/MnO复合纳米材料的透射电子显微镜图;

[0026] 图6为采用实施例1、对比例1和对比例2制备的石墨烯/MnO电极极片、MnO电极极片以及石墨烯电极极片的倍率性能图;

[0027] 图7为采用实施例1、对比例1和对比例2制备的石墨烯/MnO电极极片、MnO电极极片以及石墨烯电极极片的循环性能图。

具体实施方式

[0028] 本发明提供了一种石墨烯/金属氧化物复合纳米材料的制备方法,包括以下步骤:

[0029] 将氧化石墨烯分散液和过渡金属乙酸盐溶液混合,冷冻干燥后,得到氧化石墨烯/过渡金属乙酸盐前驱体粉末;

[0030] 在保护气氛下,将所述氧化石墨烯/过渡金属乙酸盐前驱体粉末进行热处理,得到石墨烯/金属氧化物复合纳米材料。

[0031] 在本发明中,若无特殊说明,所有的原料均为本领域技术人员熟知的市售商品。

[0032] 本发明将氧化石墨烯分散液和过渡金属乙酸盐溶液混合,冷冻干燥后,得到氧化石墨烯/过渡金属乙酸盐前驱体粉末。在本发明中,所述氧化石墨烯分散液中氧化石墨烯的浓度优选为2~8g/L,更优选为4~6g/L。本发明对所述氧化石墨烯的制备方法没有特殊说明,采用本领域技术人员常规的制备方法即可。在本发明的具体实施例中,采用改性Hummer's法以石墨为原料制备氧化石墨。在本发明中,所述氧化石墨烯分散液的制备方法优选包括:将氧化石墨和水混合,进行超声处理,得到氧化石墨烯分散液。在本发明中,所述超声处理的时间优选为90~120min,更优选为100~110min;所述超声处理将氧化石墨分散开成少层或单层;所述氧化石墨烯的层数优选为1~10层。

[0033] 在本发明中,所述过渡金属乙酸盐溶液中的过渡金属乙酸盐优选包括乙酸锰、乙酸钴、乙酸镍、乙酸亚铁、乙酸铜和乙酸锌中的一种或多种。在本发明中,所述过渡金属乙酸盐溶液中过渡金属离子的浓度优选为0.01~0.1 mol/L,更优选为0.02~0.5mol/L。在本发明中,所述过渡金属乙酸盐溶液的制备方法优选包括:将过渡金属乙酸盐和水混合,搅拌至完全溶解。

[0034] 在本发明中,所述水优选为去离子水。

[0035] 在本发明中,所述氧化石墨烯分散液中氧化石墨烯的质量和过渡金属乙酸盐溶液中过渡金属离子的摩尔比优选为1g:0.5~10mmol,更优选为1g:2~6mmol。

[0036] 在本发明中,所述氧化石墨烯分散液和过渡金属乙酸盐溶液混合优选在室温搅拌条件下进行;所述室温搅拌的时间优选为2~4h,更优选为3h。本发明在所述混合过程中,带正电荷的金属离子吸附在带负电的氧化石墨烯上,作为后续热处理过程中金属氧化物纳米颗粒的成核位点,同时原位形成金属-O-C键。石墨烯基底的存在,有效的防止了纳米金属氧化物颗粒的团聚,结合高导电性的石墨烯,为锂离子的嵌入提供更多的活性位点,也确保了异质结构的稳定性。

[0037] 在本发明中,所述冷冻干燥的温度优选为-30~-55℃,更优选为-35~-45℃;所述冷冻干燥的时间优选为20~30h,更优选为24h。本发明采用冷冻干燥,能够得到三维结构的氧化石墨烯/过渡金属乙酸盐前驱体粉末。

[0038] 得到氧化石墨烯/过渡金属乙酸盐前驱体粉末后,本发明在保护气氛下,将所述氧化石墨烯/过渡金属乙酸盐前驱体粉末进行热处理,得到石墨烯/金属氧化物复合纳米材料。本发明在进行所述热处理前,优选还包括:将所述氧化石墨烯/过渡金属乙酸盐前驱体粉末进行研磨。在本发明中,所述研磨优选在研钵中进行,本发明对于所述研磨的时间没有特殊限定,能够将氧化石墨烯/过渡金属乙酸盐前驱体粉末研磨至均匀无大块团聚即可。

[0039] 在本发明中,所述保护气氛优选为氮气气氛或氩气气氛。

[0040] 在本发明中,所述热处理的温度优选为300~600℃,更优选为400~500℃;由室

温升温至所述热处理的温度的升温速率优选为 $3\sim 7^{\circ}\text{C}/\text{min}$,更优选为 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$;所述热处理的保温时间优选为 $1\sim 4\text{h}$,更优选为 $2\sim 3\text{h}$ 。在本发明中,所述热处理优选在管式炉中进行;本发明优选将所述氧化石墨烯/过渡金属乙酸盐前驱体粉末置于刚玉坩埚在管式炉中进行热处理。本发明在所述热处理过程中,氧化石墨烯被有效还原为石墨烯,同时吸附的金属离子原位形成金属氧化物纳米颗粒,与石墨烯之间通过金属-O-C化学键连接。

[0041] 本发明还提供了上述技术方案所述制备方法制备得到的石墨烯/金属氧化物复合纳米材料,包括石墨烯以及分散在所述石墨烯表面的金属氧化物纳米颗粒;所述金属氧化物纳米颗粒与石墨烯通过金属-O-C化学键连接。在本发明中,所述石墨烯为皱褶结构。在本发明中,所述金属氧化物纳米颗粒的尺寸优选为 $100\sim 700\text{nm}$,更优选为 $200\sim 500\text{nm}$ 。在本发明中,所述金属氧化物纳米颗粒具有纳米卷心菜型结构。在本发明中,所述金属氧化物纳米颗粒的质量优选为石墨烯/金属氧化物复合纳米材料总质量的 $10\sim 70\text{wt}\%$,更优选为 $20\sim 50\text{wt}\%$ 。

[0042] 本发明制备的石墨烯/金属氧化物复合纳米材料,石墨烯相互交联构建三维导电网络,同时金属氧化物具有纳米尺寸结构,与石墨烯之间通过化学键连接,形成异质结构,具有优异的结构稳定性以及储锂性能。

[0043] 本发明提供了上述技术方案所述石墨烯/金属氧化物复合纳米材料在锂离子电容器或锂离子电池中的应用。本发明提供的石墨烯/金属氧化物复合纳米材料,具有丰富的储锂位点,稳定的结构,快速的锂离子传输能力。

[0044] 本发明提供了一种电极极片,包括导电基体和涂覆于所述导电基体表面的导电层;所述导电层包括上述技术方案所述石墨烯/金属氧化物复合纳米材料、导电炭黑和聚偏氟乙烯。在本发明中,所述导电层的厚度优选为 $10\sim 100\mu\text{m}$ 。

[0045] 在本发明中,所述电极极片的制备方法优选包括以下步骤:将石墨烯/金属氧化物复合纳米材料、导电炭黑、聚偏氟乙烯和溶剂混合,得到浆料;将所述浆料涂覆于导电基体表面,得到电极极片。

[0046] 在本发明中,所述石墨烯/金属氧化物复合纳米材料、导电炭黑和聚偏氟乙烯(PVDF)的质量比优选为 $(7\sim 9):(0.5\sim 1.5):(0.5\sim 1.5)$,更优选为 $(7.5\sim 8.5):(0.8\sim 1.2):(0.8\sim 1.2)$,最优为 $8:1:1$ 。

[0047] 在本发明中,所述溶剂优选为吡咯烷酮类溶剂,所述吡咯烷酮类溶剂优选包括N-甲基吡咯烷酮、2-吡咯烷酮或N-乙基吡咯烷酮。本发明对于所述溶剂的用量没有特殊限定,在本发明的实施例中,所述石墨烯/金属氧化物复合纳米材料的质量和溶剂的体积比优选为 $1\text{g}:20\text{mL}$ 。

[0048] 在本发明中,所述石墨烯/金属氧化物复合纳米材料、导电炭黑、聚偏氟乙烯和溶剂混合优选为搅拌混合,本发明对于所述搅拌混合的速度和时间没有特殊限定,能够将原料混合均匀即可。

[0049] 在本发明中,所述导电基体优选包括铜箔或涂炭铜箔。

[0050] 本发明对于所述涂覆的方式没有特殊限定,采用本领域技术人员熟知的涂覆方式即可。在本发明中,以石墨烯/金属氧化物复合纳米材料的量计,所述浆料的涂覆量优选为 $0.001\sim 0.01\text{g}/\text{cm}^2$,更优选为 $0.004\sim 0.006\text{g}/\text{cm}^2$ 。

[0051] 所述涂覆后,本发明优选还包括将所述涂覆后的湿膜进行干燥,得到电极极片。在

本发明中,所述干燥的方式优选为真空干燥;所述干燥的温度优选为80~130℃,更优选为100~120℃;所述干燥的时间优选为5~15h,更优选为6~12h。

[0052] 本发明提供了上述技术方案所述电极极片在锂离子电容器或锂离子电池中的应用。

[0053] 下面将结合本发明中的实施例,对本发明中的技术方案进行清楚、完整地描述。显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0054] 实施例1

[0055] (1) 将1g氧化石墨粉末置于250mL去离子水中,在室温下超声搅拌 4h,得到均匀分散的4g/L少层氧化石墨烯分散液;

[0056] (2) 在室温搅拌的条件下,将所述4g/L少层氧化石墨烯分散液和0.02 mol/L的乙酸锰溶液(氧化石墨烯的质量和乙酸锰溶液中乙酸锰的摩尔比为1g:5mmol)混合,室温搅拌3h,然后在-40℃冷冻干燥24h,得到氧化石墨烯/乙酸锰前驱体粉末;

[0057] (3) 将所述氧化石墨烯/乙酸锰前驱体粉末在研钵中磨均匀,然后均匀铺在刚玉坩埚中,将刚玉坩埚置于管式炉内,在氩气保护下,以5℃/min的速率升温至500℃后热处理2h,冷却至室温,得到石墨烯/MnO复合纳米材料。

[0058] 本实施例制备的石墨烯/MnO复合纳米材料的X射线衍射谱图如图1所示。由图1可知,本发明制备的石墨烯/MnO复合纳米材料的结晶度好、纯度高。

[0059] 本实施例制备的石墨烯/MnO复合纳米材料的X射线光电子能谱图如图 2~3所示,其中,C 1s即碳原子中1s轨道电子被激发所测光电子能量,O 1s 即氧原子中1s轨道电子被激发所测光电子能量。由图2可知,氧化石墨烯通过热还原后,C-O键大幅度减弱,转变成石墨烯。由图3可知,石墨烯/MnO 复合纳米材料经过高温还原后,出现了Mn-O-C键,证明MnO纳米颗粒与石墨烯之间是通过化学键连接的,因此异质结构材料的稳定性得到提升。

[0060] 本实施例制备的石墨烯/MnO复合纳米材料的扫描电子显微镜图如图4 所示。由图4可知,MnO材料具有类似纳米卷心菜结构,均匀分散在表面具有丰富褶皱结构的石墨烯上。

[0061] 本实施例制备的石墨烯/MnO复合纳米材料的透射电子显微镜图如图5 所示。由图5可知,纳米卷心菜型结构的MnO颗粒尺寸在350nm左右,均匀锚定在石墨烯上。

[0062] 实施例2

[0063] 与实施例1基本相同,不同之处仅在于,步骤(2)中氧化石墨烯的质量和乙酸锰溶液中乙酸锰的摩尔比为1g:0.5mmol。

[0064] 实施例3

[0065] 与实施例1基本相同,不同之处仅在于,步骤(2)中氧化石墨烯的质量和乙酸锰溶液中乙酸锰的摩尔比为1g:1mmol。

[0066] 实施例4

[0067] 与实施例1基本相同,不同之处仅在于,步骤(2)中氧化石墨烯的质量和乙酸锰溶液中乙酸锰的摩尔比为1g:2.5mmol。

[0068] 实施例5

[0069] 与实施例1基本相同,不同之处仅在于,步骤(2)中氧化石墨烯的质量和乙酸锰溶

液中乙酸锰的摩尔比为1g:7.5mmol。

[0070] 实施例6

[0071] 与实施例1基本相同,不同之处仅在于,步骤(2)中氧化石墨烯的质量和乙酸锰溶液中乙酸锰的摩尔比为1g:10mmol。

[0072] 实施例7

[0073] 与实施例1基本相同,不同之处仅在于,步骤(2)中氧化石墨烯的质量和乙酸锰溶液中乙酸锰的摩尔比为1g:5mmol;步骤(3)中热处理为 400℃。

[0074] 实施例8

[0075] 与实施例1基本相同,不同之处仅在于,步骤(2)中氧化石墨烯的质量和乙酸锰溶液中乙酸锰的摩尔比为1g:5mmol;步骤(3)中热处理为 600℃。

[0076] 实施例9

[0077] 与实施例1基本相同,不同之处仅在于,步骤(2)中氧化石墨烯的质量和乙酸锰溶液中乙酸锰的摩尔比为1g:5mmol;步骤(3)中升温至热处理温度的升温速率为3℃/min。

[0078] 实施例10

[0079] 与实施例1基本相同,不同之处仅在于,步骤(2)中氧化石墨烯的质量和乙酸锰溶液中乙酸锰的摩尔比为1g:5mmol;步骤(3)中升温至热处理温度的升温速率为7℃/min。

[0080] 对比例1

[0081] 与实施例1基本相同,不同之处仅在于,省略步骤(1),步骤(2)中不加入氧化石墨烯溶液,制备的材料标记为MnO。

[0082] 对比例2

[0083] 与实施例1基本相同,不同之处仅在于,步骤(2)中不加入乙酸锰溶液,制备的材料标记为石墨烯。

[0084] 实施例11

[0085] 与实施例1基本相同,不同之处仅在于,步骤(2)中加入的过渡金属乙酸盐是乙酸钴,得到石墨烯/CoO复合纳米材料。

[0086] 实施例12

[0087] 与实施例1基本相同,不同之处仅在于,步骤(2)中加入的过渡金属乙酸盐是乙酸镍,得到石墨烯/NiO复合纳米材料。

[0088] 实施例13

[0089] 与实施例1基本相同,不同之处仅在于,步骤(2)中加入的过渡金属乙酸盐是乙酸亚铁,得到石墨烯/Fe₂O₃复合纳米材料。

[0090] 实施例14

[0091] 与实施例1基本相同,不同之处仅在于,步骤(2)中加入的过渡金属乙酸盐是乙酸铜,得到石墨烯/CuO复合纳米材料。

[0092] 实施例15

[0093] 与实施例1基本相同,不同之处仅在于,步骤(2)中加入的过渡金属乙酸盐是乙酸锌,得到石墨烯/ZnO复合纳米材料。

[0094] 实施例16

[0095] 与实施例1基本相同,不同之处仅在于,步骤(2)中加入的过渡金属乙酸盐是乙酸

镍和乙酸钴,得到石墨烯/NiO/CoO复合纳米材料。

[0096] 实施例17

[0097] 与实施例1基本相同,不同之处仅在于,步骤(2)中加入的过渡金属乙酸盐是乙酸锰和乙酸钴,得到石墨烯/MnO/CoO复合纳米材料。

[0098] 实施例18

[0099] 与实施例1基本相同,不同之处仅在于,步骤(2)中加入的过渡金属乙酸盐是乙酸铜、乙酸锌和乙酸亚铁,得到石墨烯/CuO/ZnO/Fe₂O₃复合纳米材料。

[0100] 应用例

[0101] 分别将实施例1、4、6、对比例1、对比例2以及实施例11~18中制备的活性材料(石墨烯/金属氧化物复合纳米材料、MnO和石墨烯)、导电炭黑、聚偏氟乙烯(PVDF)和N-甲基吡咯烷酮搅拌混合后涂敷在铜箔上,进行真空干燥,得到电极极片,其中活性材料、导电炭黑和PVDF的质量比为8:1:1,电极极片的倍率性能图如表1和图6、图7所示。

[0102] 其中,表1中的石墨烯/MnO-1以及图6~7中的石墨烯/MnO都代表实施例1中氧化石墨烯的质量和乙酸锰溶液中乙酸锰的摩尔比为1g:5mmol;石墨烯/MnO-2代表实施例4中氧化石墨烯的质量和乙酸锰溶液中乙酸锰的摩尔比为1g:2.5mmol;石墨烯/MnO-3代表实施例6中氧化石墨烯的质量和乙酸锰溶液中乙酸锰的摩尔比为1g:10mmol;MnO代表对比例1;石墨烯代表对比例2;石墨烯/CoO代表实施例11中氧化石墨烯的质量和乙酸钴溶液中乙酸钴的摩尔比为1g:5mmol;石墨烯/NiO代表实施例12中氧化石墨烯的质量和乙酸镍溶液中乙酸镍的摩尔比为1g:5mmol;石墨烯/Fe₂O₃代表实施例13中氧化石墨烯的质量和乙酸亚铁溶液中乙酸亚铁的摩尔比为1g:5mmol;石墨烯/CuO代表实施例14中氧化石墨烯的质量和乙酸铜溶液中乙酸铜的摩尔比为1g:5mmol;石墨烯/ZnO代表实施例15中氧化石墨烯的质量和乙酸锌溶液中乙酸锌的摩尔比为1g:5mmol;石墨烯/NiO/CoO代表实施例16中氧化石墨烯的质量和乙酸镍、乙酸钴的摩尔比为1g:3mmol:3mmol;石墨烯/MnO/CoO代表实施例17中氧化石墨烯的质量和乙酸锰、乙酸钴的摩尔比为1g:3mmol:3mmol;石墨烯/CuO/ZnO/Fe₂O₃代表实施例18中氧化石墨烯的质量和乙酸铜、乙酸锌、乙酸亚铁的摩尔比为1g:2mmol:2mmol:2mmol。

[0103] 表1实施例1、4、6、11~18制备的电极极片的倍率性能

[0104]

实施例	储锂容量(0.1A/g)
实施例1石墨烯/MnO-1	861mAh/g
实施例4石墨烯/MnO-2	741mAh/g
实施例6石墨烯/MnO-3	829mAh/g
对比例1MnO	638mAh/g
对比例2石墨烯	552mAh/g
实施例11石墨烯/CoO	835mAh/g
实施例12石墨烯/NiO	891mAh/g
实施例13石墨烯/Fe ₂ O ₃	811mAh/g
实施例14石墨烯/CuO	785mAh/g
实施例15石墨烯/ZnO	621mAh/g
实施例16石墨烯/NiO/CoO	850mAh/g

实施例17石墨烯/MnO/CoO	861mAh/g
实施例18石墨烯/CuO/ZnO/Fe ₂ O ₃	825mAh/g

[0105] 由图6和表1可知,当氧化石墨烯的质量和乙酸锰溶液中乙酸锰的摩尔比为1g:5mmol,电流密度100mA/g时储锂比容量为861mAh/g;当氧化石墨烯的质量和乙酸锰溶液中乙酸锰的摩尔比为1g:2.5mmol,电流密度100mA/g时储锂比容量为741mAh/g;当氧化石墨烯的质量和乙酸锰溶液中乙酸锰的摩尔比为1g:10mmol,电流密度100mA/g时储锂比容量为829 mAh/g;纯MnO电极在电流密度100mA/g时储锂比容量为638mAh/g;纯石墨烯电极在电流密度100mA/g时储锂比容量为552mAh/g。当氧化石墨烯的质量和乙酸锰溶液中乙酸锰的摩尔比为1g:5mmol,即使电流密度增加到10A/g时也具有211mAh/g的比容量,远高于其他比例制备的石墨烯/MnO复合纳米材料、MnO和石墨烯电极。同时当电流回归到小电流时,石墨烯/MnO复合纳米材料容量能回到初始水平并且稍微有一点提升,证明材料结构的稳定性。图7是制备的石墨烯/MnO复合纳米材料、MnO和石墨烯电极极片循环稳定性测试,可以看出,通过化学键连接的石墨烯/MnO复合纳米材料展示出优异的循环性能,在经历长循环之后容量并没有出现衰减,远高于石墨烯以及MnO电极。以上结果说明本发明制备的石墨烯/金属氧化物复合纳米材料具有作为储锂电极材料的优秀潜力。

[0106] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

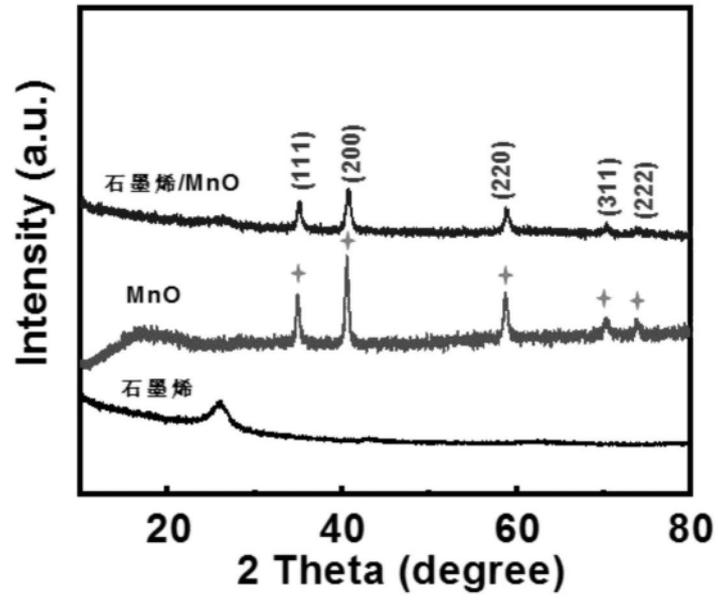


图1

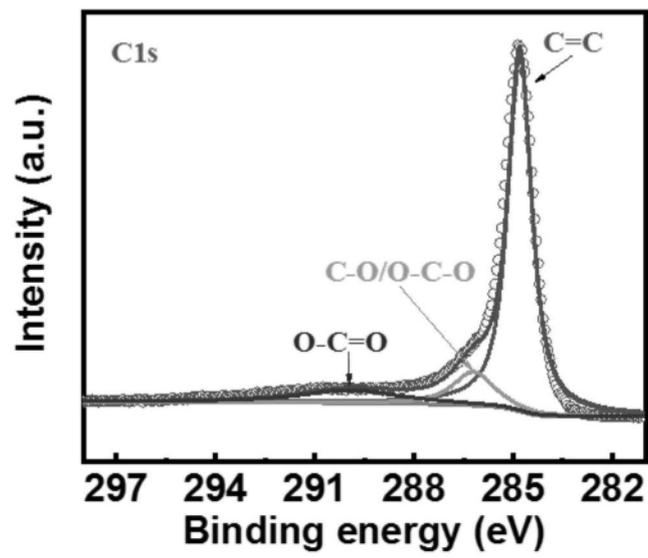


图2

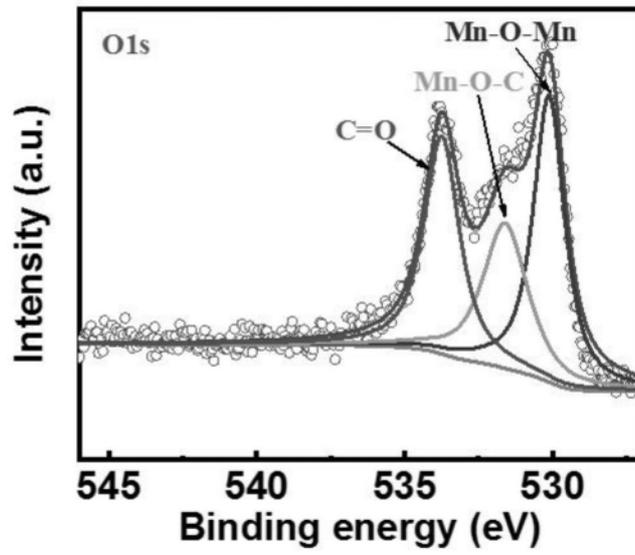


图3

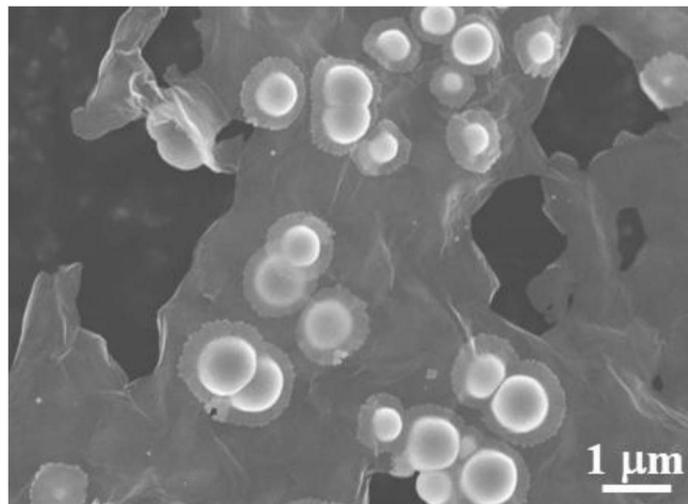


图4

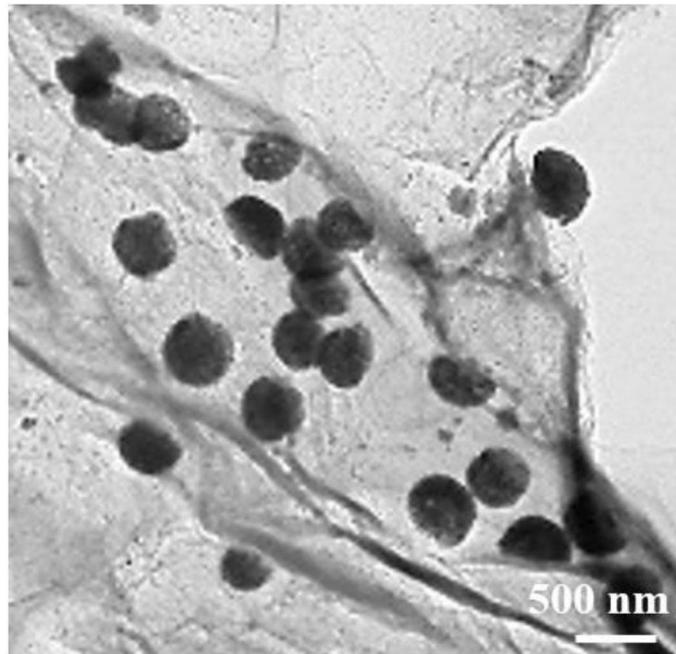


图5

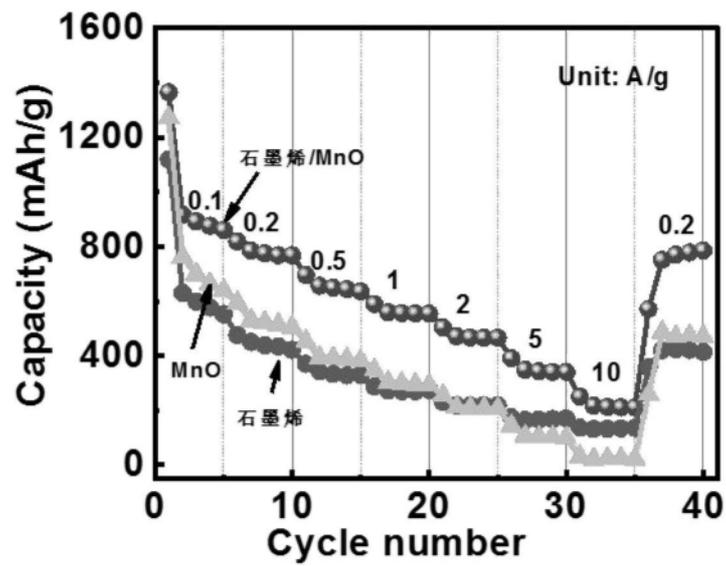


图6

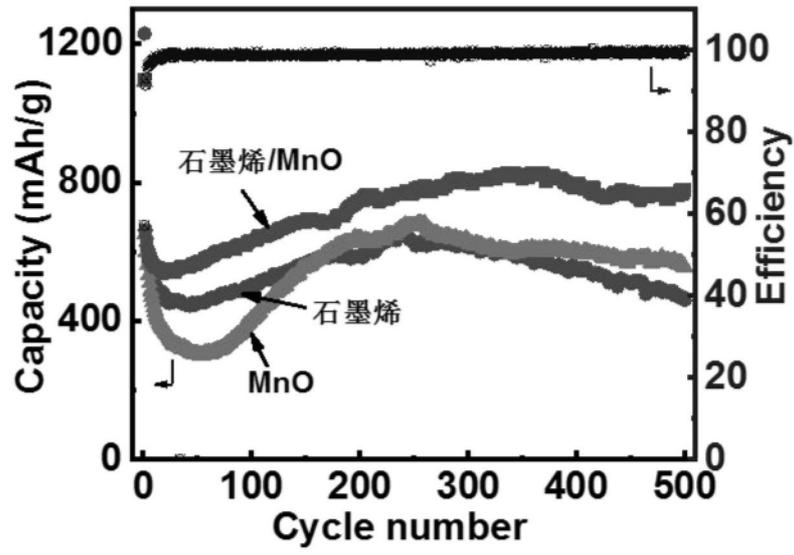


图7