



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108807906 B

(45) 授权公告日 2020.12.15

(21) 申请号 201810602319.X

(22) 申请日 2018.06.12

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 108807906 A

(43) 申请公布日 2018.11.13

(73) 专利权人 河南师范大学  
地址 453007 河南省新乡市牧野区建设东  
路46号

(72) 发明人 武大鹏 陈俊良 任好雨 刘宁  
曹锟 徐芳 高志永 蒋凯

(74) 专利代理机构 新乡市平原智汇知识产权代  
理事务所(普通合伙) 41139  
代理人 路宽

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 107369825 A, 2017.11.21

CN 105990560 A, 2016.10.05

CN 107715182 A, 2018.02.23

CN 108039500 A, 2018.05.15

Cheng Lei等. Dopamine as the coating agent and carbon precursor for the fabrication of N-doped carbon coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites as superior lithium ion anodes.《Nanoscale》.2012,第5卷第1168-1175页.

Dawei Su等. Synthesis of tuneable porous hematites (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) for gas sensing and lithium storage in lithium ion batteries.《Microporous and Mesoporous Materials》.2011,第149卷第36-45页.

Peng Sun等. Facile synthesis and gas-sensing properties of monodisperse α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> discoid crystals.《RSC Advances》.2012,第2卷第9824-9829页.

审查员 陈盛

权利要求书1页 说明书3页 附图6页

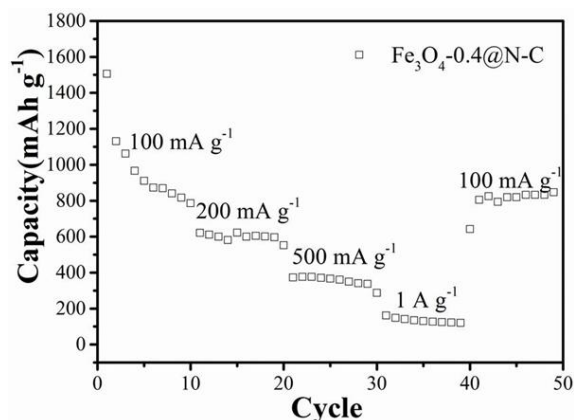
(54) 发明名称

一种氮掺杂碳包覆分级通孔结构四氧化三铁复合负极材料的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种氮掺杂碳包覆分级通孔结构四氧化三铁复合负极材料的制备方法,属于无机功能材料的合成技术领域。本发明的技术方案要点为:利用水热刻蚀法对立方体的α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>进行了刻蚀,经过沿体心方向刻蚀后得到了具有分级通孔结构的α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>立方体,通孔结构的存在缓解材料的体积膨胀,同时提升了电解液的扩散动力学过程,然后通过碳包覆和热处理得到了氮掺杂碳包覆的分级通孔四氧化三铁复合负极材料Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@N-C,增加了材料的导电性和稳定性。同时,通过对刻蚀过程中酸浓度的调控得到了结构稳定性良好的复合材料,进一步改善了电极材

料的循环稳定性能。



1. 一种氮掺杂碳包覆分级通孔结构四氧化三铁复合负极材料的制备方法,其特征在于具体步骤为:

(1) 将0.1 g  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 加入到30 mL摩尔浓度为0.2~0.6 mol  $\text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液中,搅拌5 min,将混合溶液转移至聚四氟反应釜中并于160°C水热反应12 h,冷却至常温后离心,将所得到的红色沉淀用去离子水和乙醇分别润洗3次,再于60°C干燥2 h得到刻蚀处理的立方体结构 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;

(2) 将0.3 g刻蚀处理的立方体结构 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 加入到150mL摩尔浓度为10 mM的Tris溶液中,搅拌10 min,加入0.15 g盐酸多巴胺,常温下搅拌6 h,将溶液离心后分别用去离子水和乙醇洗涤3次,再于60°C干燥2 h得到包覆多巴胺的样品,然后干燥过夜,在氮气环境下将得到的产物于500~600°C煅烧2~4 h得到氮掺杂碳包覆分级通孔结构四氧化三铁复合负极材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@N-C$ 。

2. 根据权利要求1所述的氮掺杂碳包覆分级通孔结构四氧化三铁复合负极材料的制备方法,其特征在于:步骤(1)中所述盐酸溶液的摩尔浓度为0.4 mol  $\text{L}^{-1}$ 。

## 一种氮掺杂碳包覆分级通孔结构四氧化三铁复合负极材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于无机功能材料的合成技术领域,具体涉及一种氮掺杂碳包覆分级通孔结构四氧化三铁复合负极材料的制备方法。

### 背景技术

[0002] 在全球能源危机和环境危机的挑战下,新能源的开发与环境治理显得尤为重要,合成廉价、环保、高效材料并在实际中应用,是解决能源和环境问题的有效途径。和商业石墨相比,过渡金属氧化物通常具有较高的理论容量,因此过渡金属氧化物是一种比较有前景的替代品。

[0003]  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 是过渡金属氧化物家族中一个重要的成员,理论容量高达 $926 \text{ mAh g}^{-1}$ 。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 由于自身的很多特点如丰富多产、低成本、无毒、合成工艺简单以及稳定性良好等,成为一种良好的锂离子电池负极材料。但是,金属氧化物在锂电负极材料的应用过程中常常遇到一些难以克服的问题,如较差的导电性、较高的初始容量损失及较大的体积变化。其中, $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 在充放电过程中产生的体积膨胀是限制该材料产业化的主要因素。虽然广大科研工作者对其形貌、尺寸做了大量的研究对比,在一定程度上使得循环稳定性得到了改善,但是仍然难以满足人们的需求。公开号为CN 103227324A的专利公开了一种锂离子电池氧化铁负极材料的制备方法,在 $0.1 \text{ A g}^{-1}$ 的电流密度下,经过20次充放电循环之后可逆容量仅仅保持在 $454.8 \text{ mAh g}^{-1}$ 。公开号为CN 106450189A的专利公开了用氮掺杂的碳包覆氧化铁负极材料,在1C倍率下,初始可逆放电比容量仅仅有 $647 \text{ mAh g}^{-1}$ ,循环100圈后,容量只有 $624 \text{ mAh g}^{-1}$ 。

### 发明内容

[0004] 本发明解决的技术问题是提供了一种工艺简单且成本低廉的氮掺杂碳包覆分级通孔四氧化三铁复合负极材料的制备方法,该方法制得的复合负极材料是通过利用水热刻蚀法对立方体的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 进行刻蚀,经过沿体心方向刻蚀后得到多孔的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 立方体,然后通过碳包覆和热处理得到氮掺杂碳包覆的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{N-C}$ 复合负极材料,有效增加材料的导电性,同时通过对刻蚀过程中酸浓度的调控得到了结构稳定性良好的复合负极材料,进一步改善了电极材料的循环稳定性能。

[0005] 本发明为解决上述技术问题采用如下技术方案,一种氮掺杂碳包覆分级通孔结构四氧化三铁复合负极材料的制备方法,其特征在于具体步骤为:

[0006] (1)将 $0.1 \text{ g } \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 加入到 $30 \text{ mL}$ 摩尔浓度为 $0.2\sim 0.6 \text{ mol L}^{-1}$ 的盐酸溶液中,搅拌 $5 \text{ min}$ ,将混合溶液转移至聚四氟反应釜中并于 $160^\circ\text{C}$ 水热反应 $12 \text{ h}$ ,冷却至常温后离心,将所得到的红色沉淀用去离子水和乙醇分别润洗3次,再于 $60^\circ\text{C}$ 干燥 $2 \text{ h}$ 得到刻蚀处理的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ;

[0007] (2)将 $0.3 \text{ g}$ 刻蚀处理的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 加入到 $150\text{mL}$ 摩尔浓度为 $10 \text{ mM}$ 的Tris溶液中,搅拌

10 min,加入0.15 g盐酸多巴胺,常温下搅拌6 h,将溶液离心后分别用去离子水和乙醇洗涤3次,再于60℃干燥2 h得到包覆多巴胺的样品,然后干燥过夜,在氮气环境下将得到的产物于500~600℃煅烧2~4 h得到氮掺杂碳包覆分级通孔结构三氧化二铁复合负极材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@N-C}$ 。

[0008] 进一步优选,步骤(1)中所述盐酸溶液的摩尔浓度优选为 $0.4 \text{ mol L}^{-1}$ 。

[0009] 本发明与现有技术相比具有以下有益效果:本发明利用水热刻蚀法对立方体的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 进行刻蚀,经过沿体心方向刻蚀后得到多级通孔结构的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,通孔结构的存在提高了材料对体积膨胀的环节,同时提升了电解液的扩散动力学过程。通过碳包覆和热处理得到氮掺杂碳包覆的分级通孔结构三氧化二铁 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@N-C}$ ,增加了材料的导电性。同时,通过对刻蚀过程中酸浓度的调控得到了结构稳定性良好的复合材料,进一步改善了电极的循环稳定性能。

### 附图说明

[0010] 图1为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (a, b) 以及不同酸度对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 进行水热刻蚀后形貌 ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.2$  (c, d)、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.4$  (e, f)、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.6$  (g, h)) 的SEM图;

[0011] 图2为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在 $\text{N}_2$ 环境下煅烧后得到的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-}500$  (a-c)、对未处理的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 以及经过水热刻蚀的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 进行包碳并煅烧后形貌变化的SEM图 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@N-C}$  (d-f)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}0.2\text{@N-C}$  (g-i)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}0.4\text{@N-C}$  (j-l)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}0.6\text{@N-C}$  (m-o));

[0012] 图3为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.4$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-}500$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@N-C}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}0.2\text{@N-C}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}0.4\text{@N-C}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}0.6\text{@N-C}$ 的XRD图;

[0013] 图4为未经处理的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (a)、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.4$  (b) 以及 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}0.4\text{@N-C}$  (c) 的TEM以及对单个 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}0.4\text{@N-C}$  (d) 的Mapping分析 (e-h) 图;

[0014] 图5为样品 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}0.4\text{@N-C}$ 在 $100 \text{ mA g}^{-1}$ 的循环性能测试图;

[0015] 图6为样品 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}0.4\text{@N-C}$ 的倍率性能测试图。

### 具体实施方式

[0016] 以下通过实施例对本发明的上述内容做进一步详细说明,但不应该将此理解为本发明上述主题的范围仅限于以下的实施例,凡基于本发明上述内容实现的技术均属于本发明的范围。

### 实施例

[0017] 称量0.1 g  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 分别加入到盛有30 mL摩尔浓度分别为 $0.2 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.4 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.6 \text{ mol L}^{-1}$ 盐酸溶液的烧杯中,搅拌5 min,将混合溶液转移至聚四氟反应釜中于160℃水热反应12 h,冷却至常温后离心,将所得到的红色沉淀用去离子水和乙醇分别润洗3次,干燥过夜得到刻蚀处理的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,分别记作 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.2$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.4$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.6$ 。

[0018] 分别将0.3g  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 及0.3 g以上产物 ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.2$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.4$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.6$ ) 加入到150mL摩尔浓度为10 nM的Tris溶液中,搅拌10 min,加入0.15 g盐酸多巴胺,常温下搅拌6 h,将溶液离心后分别用去离子水和乙醇洗涤3次,干燥过夜得到包覆多巴胺的样品,分别记作 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PDA}$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.2\text{@PDA}$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.4\text{@PDA}$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.6\text{@PDA}$ ,干燥过夜,在氮

气环境下所得到的产物于500℃煅烧4 h得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{N-C}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4-0.2@\text{N-C}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4-0.4@\text{N-C}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4-0.6@\text{N-C}$ 。

[0019] 将得到产品与PVDF和导电炭黑按照质量比7:2:1的比例涂覆在铜箔上,厚度大约为60  $\mu\text{m}$ ,用冲片机将铜箔裁为直径为14 mm的极片,组装成2025纽扣电池,进行电性能测试。

[0020] 本发明优化分析了刻蚀过程中不同酸浓度对电极材料倍率性能和循环性能的影响,通过简单的水热方式对立方体的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 沿着体心方向进行了不同程度的刻蚀,得到了多孔结构的立方体。继而通过氮掺杂的碳包覆和热处理,得到了碳涂层的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{N-C}$ ,从而增强了电极材料的结构稳定性和导电性,在一定程度上提高了锂离子电池的循环性能和倍率性能。

[0021] 图1为本实施例制得样品的SEM图。如图1所示,在实验的过程中合成的物质与PDF# 33-0664中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Hemait e, syn)的衍射峰一致,成功的合成了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

[0022] 图2为本实施例制得样品的SEM图。如图2所示,可以看到尺寸均匀的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 被成功合成,在 $\text{N}_2$ 环境下煅烧后有孔产生。根据图2(d-o),我们发现样品在煅烧之后,表面包覆的多巴胺被碳化而了轮廓变得粗糙,以及 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 被刻蚀成为多孔的立方体。同时,从图2(m-o)中可以看到, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的多孔结构发生了坍塌。

[0023] 图3为本实施例制得样品的XRD图。从图3中可以看出, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 经过水热刻蚀处理并进行碳包覆之后,在煅烧的过程中被表面包覆的多巴胺高温还原为 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (PDF#19-0629),经过水热刻蚀处理之后的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3-0.2@\text{PDA}$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3-0.4@\text{PDA}$ 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3-0.6@\text{PDA}$ 分别被还原为 $\text{Fe}_3\text{O}_4-0.2@\text{N-C}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4-0.4@\text{N-C}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4-0.6@\text{N-C}$ 。

[0024] 图4为实施例制得样品的TEM图和Mapping图。根据图4(a),可以看到未经处理的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 成规则的立方体状,在经过水热刻蚀以后,我们可以看到立方体的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 变成了多孔的结构。在经过碳包覆之后,在图4(c)中我们可以看到多巴胺不仅仅在表面进行包覆,也沿着体心方向包覆。对单个 $\text{Fe}_3\text{O}_4-0.4@\text{N-C}$ (图4(d))的Mapping分析图(图4(e-h)),我们可以清楚的看到样品中Fe、C、N元素均匀地分布。

[0025] 图5为本实施例制得样品 $\text{Fe}_3\text{O}_4-0.4@\text{N-C}$ 在100  $\text{mA g}^{-1}$ 的电流密度下循环性能测试图。虽然也有较明显的衰减现象,但是在经过短暂的衰减之后容量有明显的上升,在经过200次充放电循环之后放电比容量保持在985.6  $\text{mAh g}^{-1}$ ,并且比容量保持稳定没有衰减。

[0026] 图6为本实施例制得样品 $\text{Fe}_3\text{O}_4-0.4@\text{N-C}$ 在不同电流密度下的倍率性能测试图。 $\text{Fe}_3\text{O}_4-0.4@\text{N-C}$ 在经过较高倍率的地充放电并重新回到100  $\text{mA g}^{-1}$ 的电流密度下时,仍然能保持847.6  $\text{mAh g}^{-1}$ 的可逆容量。

[0027] 以上实施例描述了本发明的基本原理、主要特征及优点,本行业的技术人员应该了解,本发明不受上述实施例的限制,上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理,在不脱离本发明原理的范围下,本发明还会有各种变化和改进,这些变化和改进均落入本发明保护的范围内。

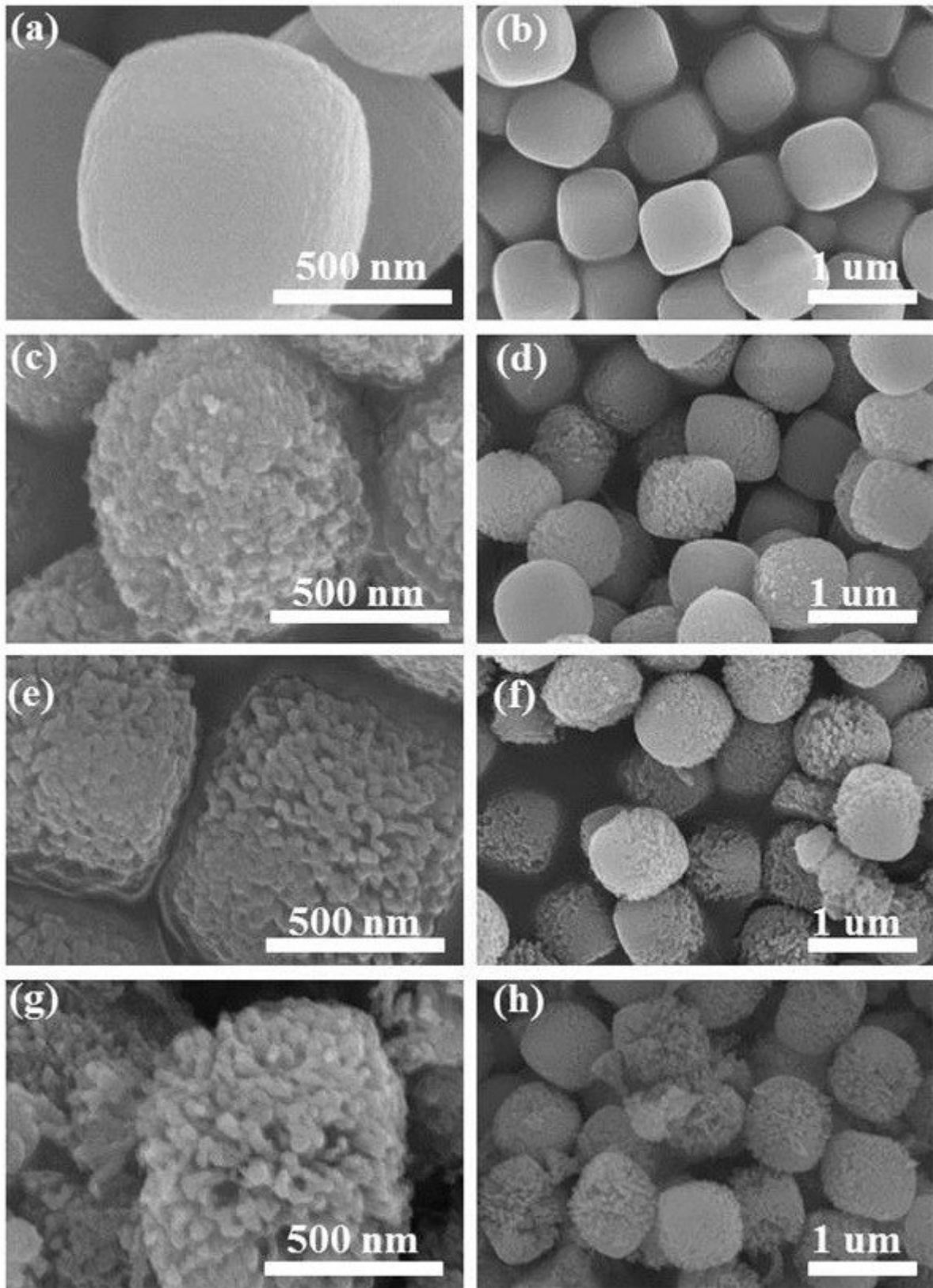


图1

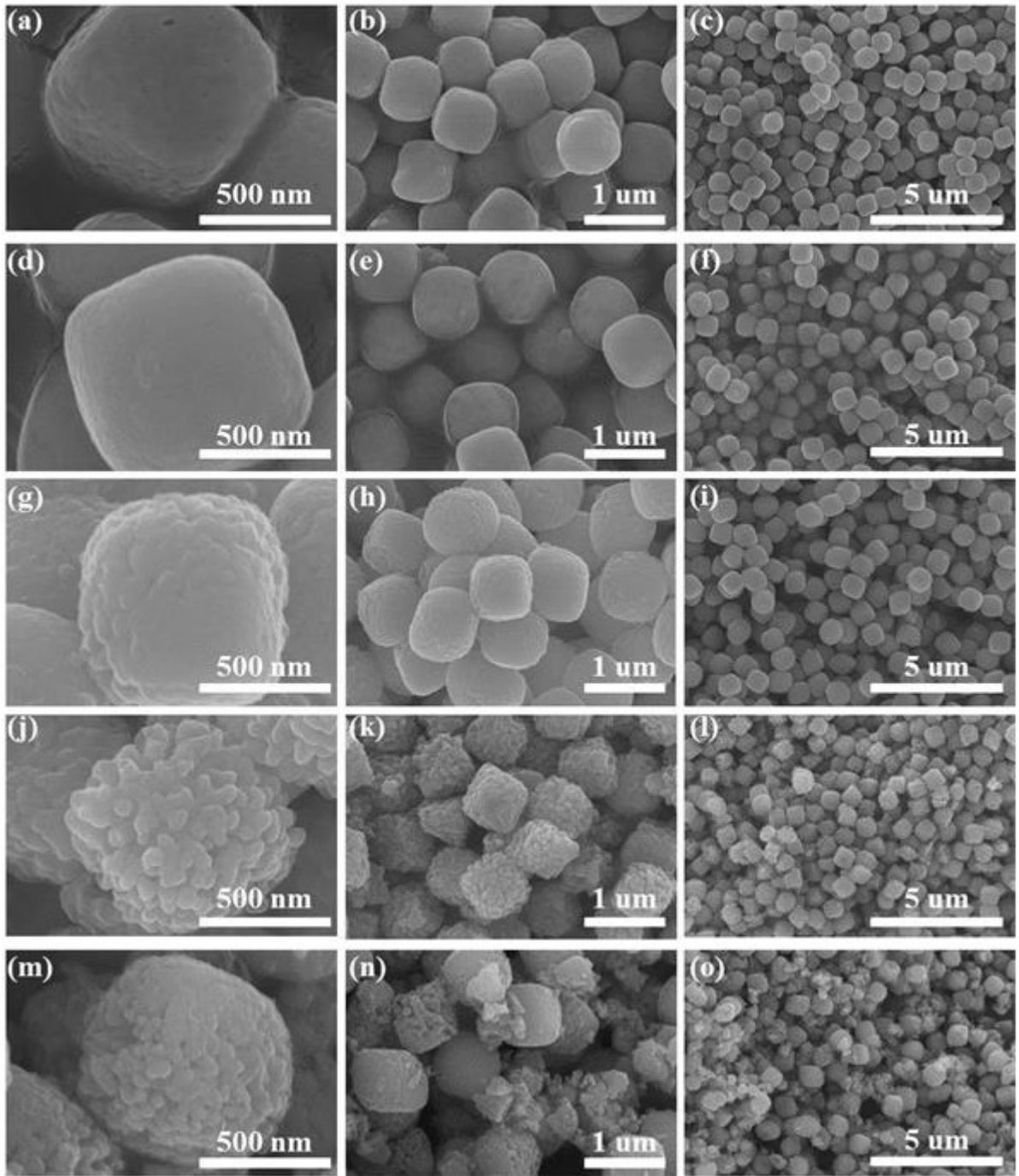


图2

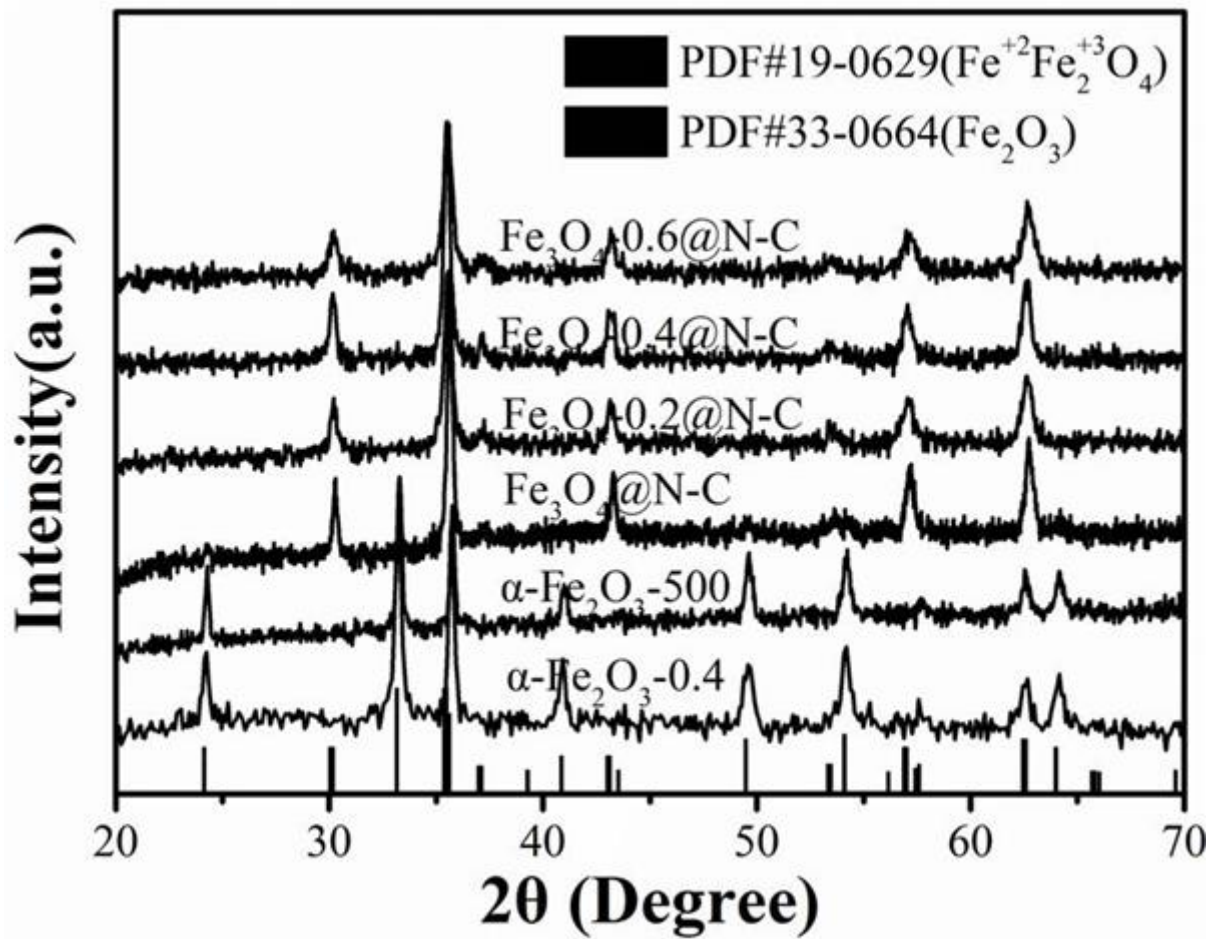


图3



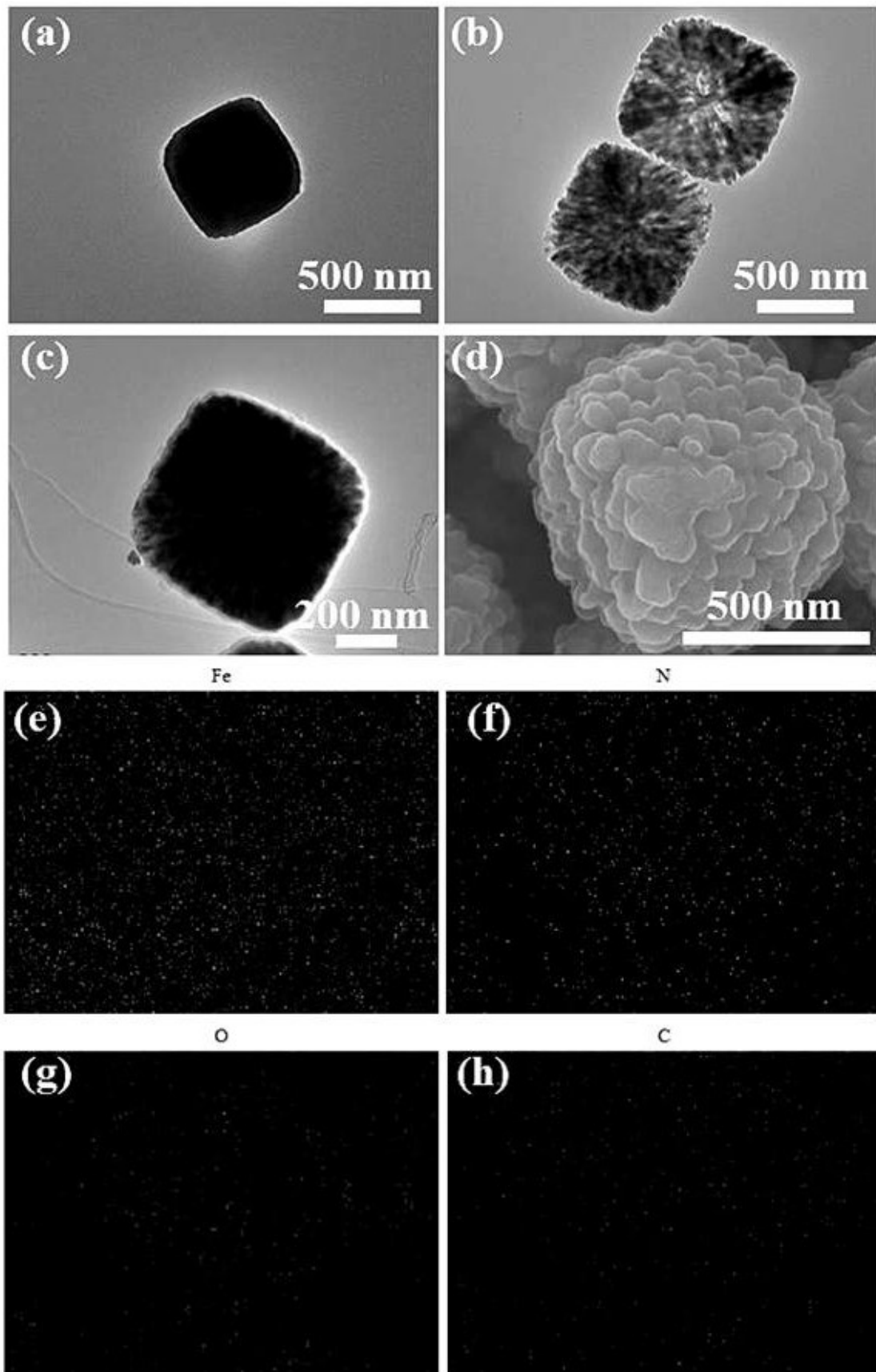


图4

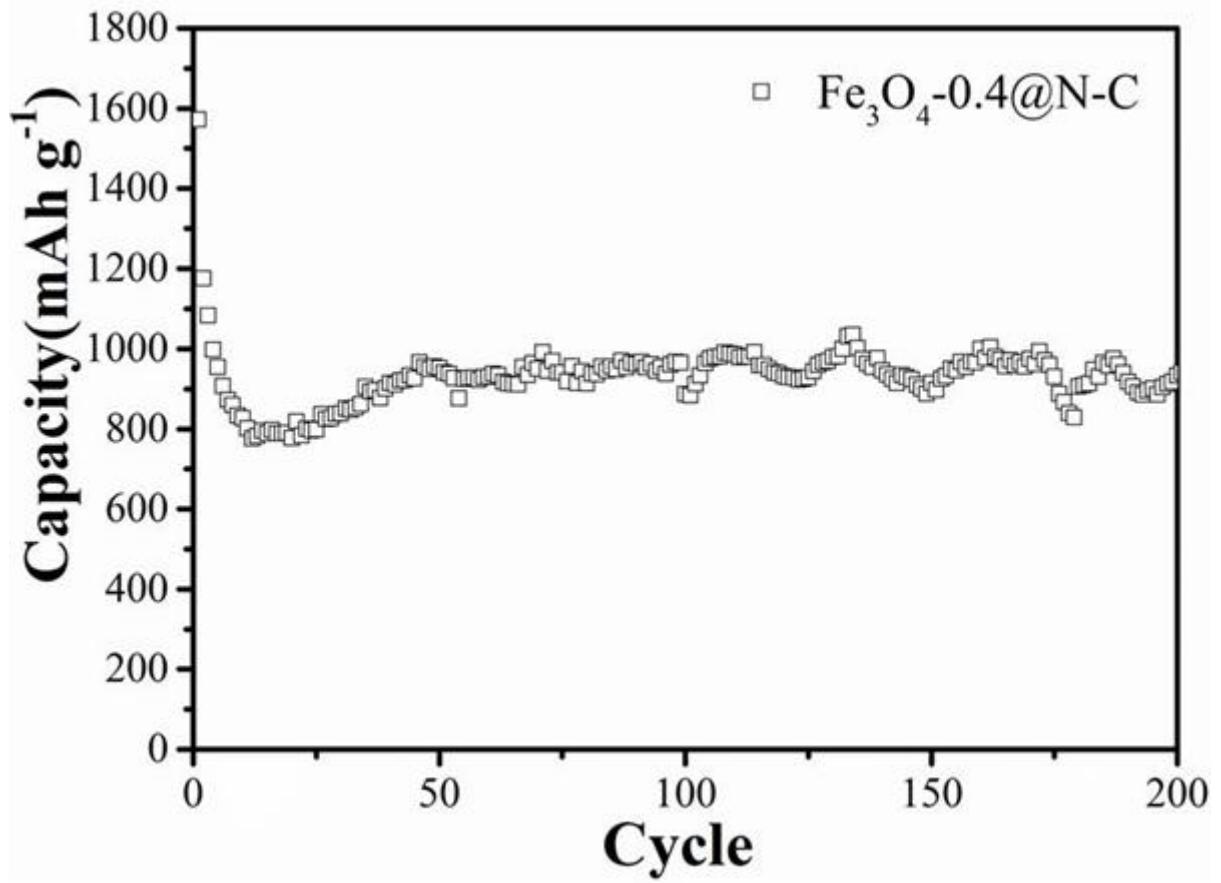


图5

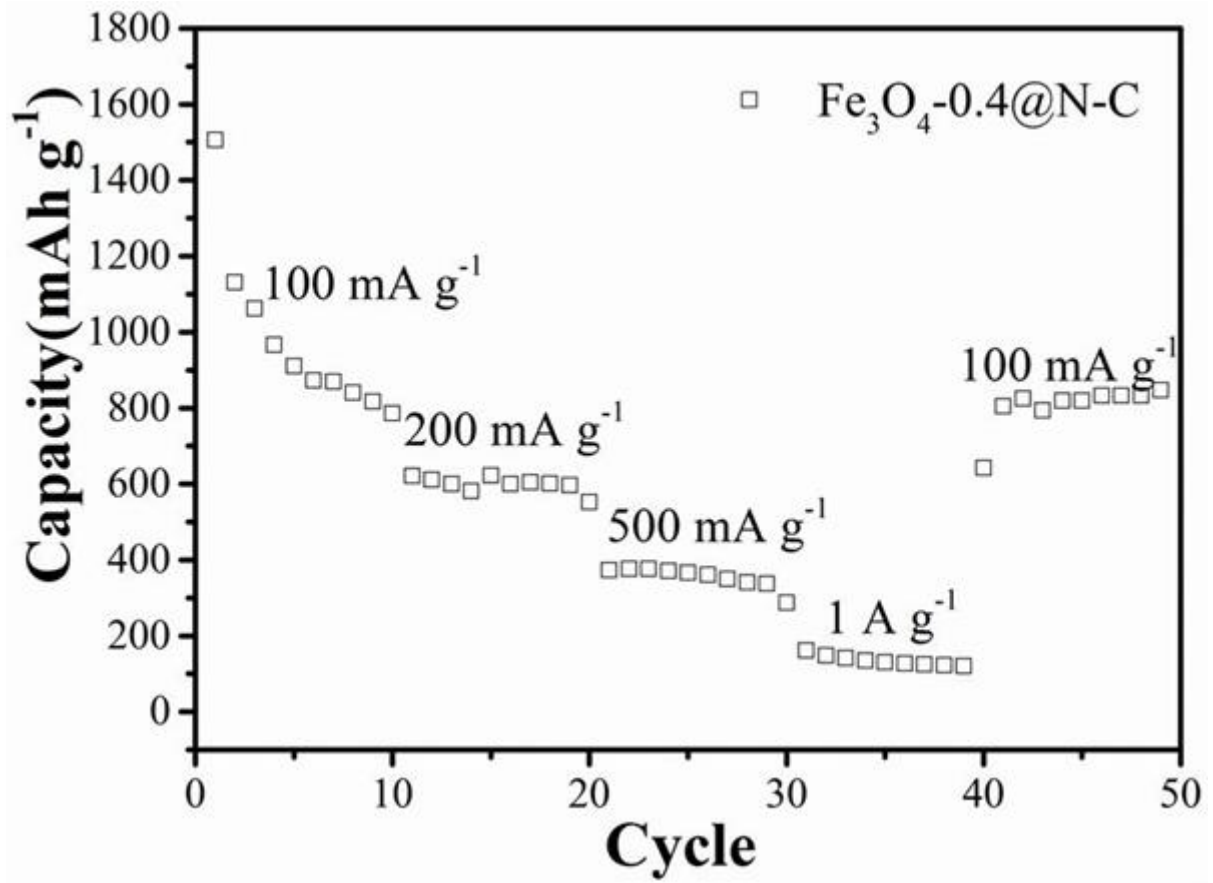


图6