



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104934603 A

(43) 申请公布日 2015. 09. 23

(21) 申请号 201510266358. 3

(22) 申请日 2015. 05. 22

(71) 申请人 田东

地址 518000 广东省深圳市南山区红花路 2
号公用事业综合楼 4 楼

(72) 发明人 田东

(51) Int. Cl.

H01M 4/587(2010. 01)

H01M 4/62(2006. 01)

H01M 10/0525(2010. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种石墨烯掺杂与碳包覆改性石墨负极材料的
制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种石墨烯掺杂与碳包覆改性石墨负极材料的制备方法,石墨烯对石墨的掺杂改性能解决石墨的高倍率性能较差的问题。由于石墨烯在石墨复合材料中起到了电子传输缓冲层的作用,因此提高了石墨复合材料的循环性能,另外石墨烯的引入可有效的抑制热处理过程中石墨颗粒的聚集,同时石墨烯掺杂石墨复合材料中锂离子扩散系数增大。本发明制备的石墨烯具有更高的比表面积,因此石墨的高倍率性能将进一步提高。

1. 一种石墨烯掺杂与碳包覆改性石墨负极材料的制备方法,其特征在于采用以下步骤:

(1) 将石墨烯溶于溶剂中,配成浓度为 $1 \sim 12 \text{ mg/mL}$ 的石墨烯溶液;

(2) 在搅拌条件下,将石墨在石墨烯溶液中混合均匀,同时按石墨重量的 $5 \sim 20\%$ 的比例加入一定量的碳前驱体,得到石墨烯和石墨以及碳前驱体的溶胶凝胶,混合均匀后,在 $60 \sim 80^\circ\text{C}$ 条件下干燥除去溶剂,得到粉末;

(3) 在惰性气体保护下,将步骤(2)所得粉末加热至 $700 \sim 950^\circ\text{C}$,持续 $1 \sim 5$ 小时,即得到石墨烯掺杂与碳包覆改性石墨负极材料,石墨烯掺杂与包覆石墨复合材料中石墨烯的质量百分比为 $1 \sim 5 \text{ wt. \%}$ 。

2. 根据权利要求1所述的一种石墨烯掺杂与碳包覆改性石墨负极材料的制备方法,其特征在于所述的石墨烯的制备过程如下:配制 $0.5\text{--}6\text{mg/mL}$ 的氧化石墨烯水溶液,将氧化石墨烯水溶液倒入不锈钢反应釜中,将不锈钢反应釜密封置于鼓风干燥箱中,在 $100\text{--}200^\circ\text{C}$ 条件下反应 $10\text{--}24$ 小时,然后将不锈钢反应釜自然冷却至室温,用过滤纸吸取溶液中的水份至干,得到的粉末置于真空干燥箱中充分干燥,即得到石墨烯,石墨烯的比表面在 $1800\text{--}2400 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

3. 根据权利要求1所述的一种石墨烯掺杂与碳包覆改性石墨负极材料的制备方法,其特征在于步骤(2)中所述的石墨为人造石墨或天然石墨,粒径 D_{50} 介于 $5 \sim 25 \mu\text{m}$,比表面积 $\leq 6\text{m}^2/\text{g}$,振实密度 $\geq 0.7\text{g}/\text{cm}^3$ 。

4. 根据权利要求1所述的一种石墨烯掺杂与碳包覆改性石墨负极材料的制备方法,其特征在于步骤(2)中所述的石墨烯:石墨的质量比为 $(0.02 \sim 0.1):1$

根据权利要求1所述的一种石墨烯掺杂与碳包覆改性石墨负极材料的制备方法,其特征在于步骤(1)所述的溶剂为水、甲醇或乙醇。

5. 根据权利要求1所述的一种石墨烯掺杂与碳包覆改性石墨负极材料的制备方法,其特征在于步骤(2)所述的碳前驱体为羟甲基纤维素钠、聚乙烯醇、酚醛树脂、环氧树脂、葡萄糖、淀粉、沥青中的一种或两种以上的混合物。

6. 根据权利要求1所述的一种石墨烯掺杂与碳包覆改性石墨负极材料的制备方法,其特征在于步骤(3)所述的惰性气体为氮气或氩气。

一种石墨烯掺杂与碳包覆改性石墨负极材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池负极材料,具体涉及一种石墨烯掺杂与碳包覆改性石墨负极材料的制备方法。

背景技术

[0002] 随着汽车行业的发展,石油、天然气等不可再生石化燃料的耗竭日益受到关注,空气污染和温室效应也成为全球性的问题。为解决能源问题,实现低碳环保,基于目前能源技术的发展水平,电动汽车技术逐渐成为全球经济发展的重点方向,美国、日本、德国、中国等国家相继限制燃油车使用,大力发展电动车。作为电动汽车的核心部件——动力电池也迎来了大好的发展机遇。动力电池是指应用于电动车的电池,包括锂离子电池、铅酸电池、燃料电池等,其中,锂离子电池因具有比能量高、比功率大、自放电少、使用寿命长及安全性好等优点,已成为目前各国发展的重点。

[0003] 而作为锂离子电池负极材料的石墨类材料具有较低的锂嵌入/脱嵌电位、合适的可逆容量且资源丰富、价格低廉等优点,是比较理想的锂离子电池负极材料。但它也存在首次放电效率低、循环性能差、对电解液选择性高等缺点,使石墨材料应用受到限制。为了解决石墨材料的上述缺点,人们通过各种方法对石墨进行改性处理,目前通常采用的方法是碳包覆法。杨瑞枝等在《树脂炭包覆石墨作为锂离子电池负电极的研究》(《无机材料学报》,2000,15(4):712—718)中以液相浸渍法在天然鳞片石墨表面包覆酚醛树脂,运用恒流充、放电,粉末微电极循环伏安法考察了充、放电性能。实验结果表明,经热处理的酚醛树脂炭包覆石墨材料的放电容量较高,循环寿命较长,可作为高性能锂离子电池的负极材料。何明等在《树脂碳包覆微晶石墨的制备及其电化学性能》(《电池》,2003,3(5):281—284)中在天然微晶石墨颗粒表面包覆一层树脂碳,包覆处理可以降低天然微晶石墨的首次不可逆容量,采用先混合然后分散的方法包覆石墨,内部为天然微晶石墨,外部为 $1\sim 2\mu\text{m}$ 的酚醛树脂热解碳层。锂离子实验电池测得天然微晶石墨的不可逆容量为14%,包覆石墨的不可逆容量为7%。包覆处理能够很大程度上降低天然微晶石墨的不可逆容量。陈猛等在《沥青包覆天然石墨的制备及性能研究》(《电池工业》,2007,12(5):298—302)采用液相包覆法,将沥青裂解碳包覆在天然球形石墨上,以改善其循环性能。实验结果表明,天然石墨经沥青包覆后,不可逆容量损失从 125.5mAh/g 减少到了 32.5mAh/g ,比容量从 290.8mAh/g 提高到了 365.3mAh/g ,50次循环后的容量保持率从55.4%提高到了93.66%,有效改善了天然石墨的循环性能。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是提供一种石墨烯掺杂与碳包覆改性石墨负极材料的制备方法,旨在解决石墨高倍率充放电性能差和抗电解液有机溶剂相容性差等问题,提高电池充放电的循环性能。

[0005] 本发明解决上述技术问题所采用的技术方案为:一种石墨烯掺杂与碳包覆改性石

墨负极材料的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

(1) 将石墨烯溶于溶剂中,配成浓度为 $1 \sim 12 \text{ mg/mL}$ 的石墨烯溶液;

(2) 在搅拌条件下,将石墨在石墨烯溶液中混合均匀,同时按石墨重量的 $5 \sim 20\%$ 的比例加入一定量的碳前驱体,得到石墨烯和石墨以及碳前驱体的溶胶凝胶,混合均匀后,在 $60 \sim 80^\circ\text{C}$ 条件下干燥除去溶剂,得到粉末;

(3) 在惰性气体保护下,将步骤(2)所得粉末加热至 $700 \sim 950^\circ\text{C}$,持续 $1 \sim 5$ 小时,即得到石墨烯掺杂与碳包覆改性石墨负极材料,石墨烯掺杂与包覆石墨复合材料中石墨烯的质量百分比为 $1 \sim 5 \text{ wt. \%}$ 。

[0006] 所述的石墨烯的制备过程如下:配制 $0.5 \sim 6 \text{ mg/mL}$ 的氧化石墨烯水溶液,将氧化石墨烯水溶液倒入不锈钢反应釜中,将不锈钢反应釜密封置于鼓风干燥箱中,在 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 条件下反应 $10 \sim 24$ 小时,然后将不锈钢反应釜自然冷却至室温,用过滤纸吸取溶液中的水份至干,得到的粉末置于真空干燥箱中充分干燥,即得到石墨烯,石墨烯材料的比表面在 $1800 \sim 2400 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

[0007] 所述的石墨为人造石墨或天然石墨,粒径 D_{50} 介于 $5 \sim 25 \mu\text{m}$,比表面积 $\leq 6 \text{ m}^2/\text{g}$,振实密度 $\geq 0.7 \text{ g/cm}^3$ 。

[0008] 所述的石墨烯:石墨的质量比为 $(0.02 \sim 0.1):1$ 。

[0009] 所述的溶剂为水、甲醇或乙醇。

[0010] 所述的碳前驱体为羟甲基纤维素钠、聚乙烯醇、酚醛树脂、环氧树脂、葡萄糖、淀粉、沥青中的一种或两种以上的混合物。

[0011] 所述的惰性气体为氮气或氩气。

[0012] 与现有技术相比,本发明的优点在于超大表面积的石墨烯的掺杂和包覆提高了石墨的电导率,制得的石墨烯掺杂与包覆石墨复合负极材料比容量高,循环性能好,可广泛应用于各种锂离子电池。同时,本发明的制备方法成本低廉,工艺简单,适合于大规模的工业化生产。

[0013] 石墨烯对石墨的掺杂改性能解决石墨的高倍率性能较差的问题。由于石墨烯在石墨复合材料中起到了电子传输缓冲层的作用,因此提高了石墨复合材料的循环性能,另外石墨烯的引入可有效的抑制热处理过程中石墨颗粒的聚集,同时石墨烯掺杂石墨复合材料中锂离子扩散系数增大。本发明制备的石墨烯具有更高的比表面积,因此石墨的高倍率性能将进一步提高。

具体实施方式

[0014] 以下结合具体实施例对本发明作进一步详细描述。

[0015] 实施例 1

一种石墨烯掺杂与包覆石墨复合负极材料的制备方法,包括以下步骤:

(1) 配制 5 mg/mL 的氧化石墨烯水溶液,将 $40 \text{ mL } 5 \text{ mg/mL}$ 的氧化石墨烯水溶液倒入 50 mL 聚四氟乙烯为内胆的不锈钢反应釜中,将不锈钢反应釜密封置于鼓风干燥箱中,于 180°C 条件下反应 20 小时,然后将不锈钢反应釜自然冷却至室温,用过滤纸吸取溶液中的水份至干,得到的粉末置于真空干燥箱中充分干燥,得到石墨烯材料。石墨烯材料的比表面在 $2000 \text{ m}^2/\text{g}$;

(2) 在搅拌条件下,按石墨烯:天然石墨(D50:10.82 μm ,比表面积:6.1 m^2/g ,振实密度:0.96 g/cm^3)的质量比为0.05:1的比例,将石墨在石墨烯溶液中混合均匀,同时按石墨重量5%的比例加入碳前驱体—聚乙烯醇,得到石墨烯和石墨以及碳前驱体的溶胶凝胶,混合均匀后,在80 $^{\circ}\text{C}$ 条件下干燥除去溶剂,得到粉末;

(3) 在惰性气体保护下,将步骤(2)所得粉末加热至950 $^{\circ}\text{C}$,持续3小时,即得到石墨烯掺杂与碳包覆改性石墨负极材料。

[0016] 将制得的石墨烯掺杂与碳包覆石墨负极材料与乙炔黑和粘结剂(PVDF)按96:1.5:2.5质量比加NMP调匀,制得质量约为7mg的电极片,并在真空中120 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥24h。以上述电极片作负极,以金属锂片为正极,聚丙烯薄膜为隔膜,1mol/L LiPF₆的EC+DEC(1:1,体积比)溶液作电解液,在充满氩气的手套箱中组装成扣式电池,以0.2C作恒电流充放电循环测试,检测结果见表1。

[0017] 实施例2

一种石墨烯掺杂与包覆石墨复合负极材料的制备方法,包括以下步骤:

(1) 配制2mg/mL的氧化石墨烯水溶液,将40mL 2mg/mL的氧化石墨烯水溶液倒入50mL聚四氟乙烯为内胆的不锈钢反应釜中,密封置于鼓风干燥箱中于120 $^{\circ}\text{C}$ 条件下反应12小时,然后将反应釜自然冷却至室温,用过滤纸吸取溶液中的水份至干,得到的粉末置于真空干燥箱中充分干燥,得到石墨烯材料。石墨烯材料的比表面在2300 m^2/g ;

(2) 在搅拌条件下,按石墨烯:人造石墨(D50:17.21 μm ,比表面积:5.8 m^2/g ,振实密度:0.85 g/cm^3)的质量比为0.1:1的比例,将石墨在石墨烯溶液中混合均匀,同时按石墨重量10%的比例加入碳前驱体—酚醛树脂,得到石墨烯和石墨以及碳前驱体的溶胶凝胶,混合均匀后,在70 $^{\circ}\text{C}$ 条件下干燥除去溶剂,得到粉末;

(3) 在惰性气体保护下,将步骤(2)所得粉末加热至900 $^{\circ}\text{C}$,持续3小时,即得到石墨烯掺杂与碳包覆改性石墨负极材料。

[0018] 检测方法同实施例1,检测结果见表1。

[0019] 实施例3

一种石墨烯掺杂与包覆石墨复合负极材料的制备方法,包括以下步骤:

(1) 配制8mg/mL的氧化石墨烯水溶液,将40mL 8mg/mL的氧化石墨烯水溶液倒入50mL聚四氟乙烯为内胆的不锈钢反应釜中,密封置于鼓风干燥箱中于150 $^{\circ}\text{C}$ 条件下反应16小时,然后将反应釜自然冷却至室温,用过滤纸吸取溶液中的水份至干,得到的粉末置于真空干燥箱中充分干燥,得到石墨烯材料。石墨烯材料的比表面在1850 m^2/g ;

(2) 在搅拌条件下,按石墨烯:天然石墨(D50:8.14 μm ,比表面积:6.9 m^2/g ,振实密度:1.04 g/cm^3)的质量比为0.08:1的比例,将石墨在石墨烯溶液中混合均匀,同时按石墨重量7%的比例加入碳前驱体—聚乙烯醇,得到石墨烯和石墨以及碳前驱体的溶胶凝胶,混合均匀后,在75 $^{\circ}\text{C}$ 条件下干燥除去溶剂,得到粉末;

(3) 在惰性气体保护下,将步骤(2)所得粉末加热至850 $^{\circ}\text{C}$,持续5小时,即得到石墨烯掺杂与碳包覆改性石墨负极材料。

[0020] 检测方法同实施例1,检测结果见表1。

[0021] 对比例1

实施例1中未经处理的天然石墨。检测方法同实施例1,检测结果见表1

对比例 2

实施例 2 中未经处理的人造石墨。检测方法同实施例 1, 检测结果见表 1

表 1: 上述具体实施例中的检测结果

实施例	平均粒径 D50 (μm)	比表 面积 (m^2/g)	振实 密度 (g/ml)	0.2C 首次 放点容量 (mAh/g)	0.2C 首次 放电效率 (%)	100 次循环后 容量保持率 (%)
实施例 1	11.43	3.2	1.02	360.19	96.25	97.50
实施例 2	18.64	3.5	0.97	358.64	95.75	98.86
实施例 3	8.14	6.9	1.04	357.85	96.32	97.05
对比例 1	10.82	6.1	0.96	355.87	92.09	60.32
对比例 2	17.21	5.8	0.85	350.23	93.21	93.91

以上显示和描述了本发明的基本原理和主要特征及本发明的优点, 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, 在不脱离本发明精神和范围的前提下, 本发明还会有各种变化和改进, 这些变化和改进都落入要求保护的本发明范围内, 本发明要求保护范围由所附的权利要求书及其等效物界定。