



(21) 申请号 202210390254.3

H01M 10/0525 (2010.01)

(22) 申请日 2022.04.14

(71) 申请人 内蒙古欣源石墨烯科技股份有限公司

地址 012000 内蒙古自治区乌兰察布市察
哈尔右翼后旗白镇建材化工园区原华
诚公司厂区

(72) 发明人 薛永 谢志懋

(74) 专利代理机构 北京冠和权律师事务所
11399

专利代理师 万晶晶

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种石墨烯负载碳包覆锡铋的锂电池负极
材料的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种石墨烯负载碳包覆锡铋的锂电池负极材料的制备方法,包括以下步骤:
(1) 将石墨烯和富勒烯投入到溶剂中形成混合溶液;(2) 采用锡源、铋源为辅料;(3) 将锡源、铋源辅料溶解于N-甲基吡咯烷酮中并倒入混合溶液中,得到混合料浆;(4) 将混合浆料放入冻干机中,形成混合粉末;(5) 将混合粉末投入雾化器中,然后载入氩气,形成前驱体;(6) 将步骤(5)中的前驱体放入压力机、烘干机中,得到所述锂电池负极材料。本发明得到的材料首次充放电效率高、比容量高,解决了现有技术中碳在实际制备锂电池负极的应用时存在的不可逆容量损失大、比容量较低的问题。

1. 一种石墨烯负载碳包覆锡铟的锂电池负极材料的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

(1) 将石墨烯和富勒烯投入到溶剂中,超声分散使其形成均匀的混合溶液;

(2) 采用锡源、铟源为辅料,将该辅料粉碎;

(3) 将步骤(2)中得到的锡源、铟源辅料溶解于N-甲基吡咯烷酮中得到锡源、铟源的N-甲基吡咯烷酮溶液,并将制备的锡源、铟源的N-甲基吡咯烷酮溶液倒入混合溶液中,搅拌得到混合料浆;

(4) 将步骤(3)中的混合浆料放入冻干机中,形成混合粉末;

(5) 将步骤(4)中的混合粉末投入雾化器中,然后载入氩气,使所述氩气在混合粉末的表面形成均匀的包覆层,形成前驱体;

(6) 将步骤(5)中的前驱体放入压力机的模具中,模压成型,获得生坯;

(7) 将步骤(6)中的生坯放入烘干机中烘干,得到所述锂电池负极材料。

2. 根据权利要求1所述的石墨烯负载碳包覆锡铟的锂电池负极材料的制备方法,其特征在于:所述溶剂为乙二醇;所述石墨烯为多层石墨烯。

3. 根据权利要求1所述的石墨烯负载碳包覆锡铟的锂电池负极材料的制备方法,其特征在于:所述的步骤(1)中石墨烯和富勒烯质量比(1-2):1。

4. 根据权利要求1所述的石墨烯负载碳包覆锡铟的锂电池负极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中石墨烯、富勒烯的重量份数之和与溶剂的重量份数之比为1:(1-5)。

5. 根据权利要求1所述的石墨烯负载碳包覆锡铟的锂电池负极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中超声分散的条件为:在频率为20-150KHz下超声处理20-60min。

6. 根据权利要求1所述的石墨烯负载碳包覆锡铟的锂电池负极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中锡源、铟源的质量添加比例为1:(1-1.3);辅料粉碎至粒径为20-40 μ m。

7. 根据权利要求1所述的石墨烯负载碳包覆锡铟的锂电池负极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中粉碎的条件为:在球磨机中,以铜球为研磨体,充入氮气作为保护气,球磨时间10-15h。

8. 根据权利要求1所述的石墨烯负载碳包覆锡铟的锂电池负极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)中搅拌时间为30-60min;所述步骤(4)中冻干干燥的条件为:在-80--100℃的条件下干燥10-24h。

9. 根据权利要求1所述的石墨烯负载碳包覆锡铟的锂电池负极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(5)中氩气的载入量为24-26%,气体流速为200-500ml/min。

10. 根据权利要求1所述的石墨烯负载碳包覆锡铟的锂电池负极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(7)中烘干条件为:加热至200-240℃,烘干8-10小时。

一种石墨烯负载碳包覆锡铈的锂电池负极材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂电池材料技术领域,特别是涉及一种石墨烯负载碳包覆锡铈的锂电池负极材料的制备方法。

背景技术

[0002] 在原电池中,负极是指起氧化作用的电极。对于负极材料,则是指在电池中构成负极的材料,目前常见的负极材料有锡基负极材料、合金类负极材料、碳负极材料和纳米级负极材料。

[0003] 锂离子电池通常以石墨作为负极材料,但是石墨负极的比容量低,难以满足高能量密度锂离子电池设计的要求。市面上锂离子电池的负极材料主要有硅基复合材料、钒氧化物等,然而使用这些负极材料的电池一般充放电几十次后容量就急剧下降,循环性能不佳。

发明内容

[0004] 本发明主要解决的技术问题是提供一种石墨烯负载碳包覆锡铈的锂电池负极材料的制备方法,得到的材料首次充放电效率高、比容量高,解决了现有技术中碳在实际制备锂电池负极的应用时存在的不可逆容量损失大、比容量较低的问题。

[0005] 为解决上述技术问题,本发明采用的一个技术方案是:一种石墨烯负载碳包覆锡铈的锂电池负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0006] (1) 将石墨烯和富勒烯投入到溶剂中,超声分散使其形成均匀的混合溶液;

[0007] (2) 采用锡源、铈源为辅料,将该辅料粉碎;

[0008] (3) 将步骤(2)中得到的锡源、铈源辅料溶解于N-甲基吡咯烷酮中得到锡源、铈源的N-甲基吡咯烷酮溶液,并将制备的锡源、铈源的N-甲基吡咯烷酮溶液倒入混合溶液中,搅拌得到混合料浆;

[0009] (4) 将步骤(3)中的混合浆料放入冻干机中,形成混合粉末;

[0010] (5) 将步骤(4)中的混合粉末投入雾化器中,然后载入氩气,使所述氩气在混合粉末的表面形成均匀的包覆层,形成前驱体;

[0011] (6) 将步骤(5)中的前驱体放入压力机的模具中,模压成型,获得生坯;

[0012] (7) 将步骤(6)中的生坯放入烘干机中烘干,得到所述锂电池负极材料。

[0013] 进一步地说,所述溶剂为乙二醇。

[0014] 进一步地说,所述的步骤(1)中所述石墨烯为多层石墨烯。

[0015] 进一步地说,所述步骤(1)中石墨烯和富勒烯质量比(1-2):1,石墨烯、富勒烯的重量份数之和与溶剂的重量份数之比为1:(1-5)。

[0016] 进一步地说,所述步骤(1)中超声分散的条件为:在频率为20-150KHz下超声处理20-60min。

[0017] 进一步地说,所述步骤(2)中锡源、铈源的质量添加比例为1:(1-1.3);辅料粉碎至

粒径为20-40 μm ;所述锡源、锑源的添加形式优选为金属盐,更优选为锡源、锑源的盐酸盐。

[0018] 本发明的优选方案之一为:设石墨烯的质量为a,富勒烯的质量为b,锡源、锑源的质量分别为c、d,则有 $\frac{a}{b} = \beta \frac{c}{d}$,其中 β 为常数,取值为1.2-1.7。

[0019] 进一步地说,所述步骤(2)中粉碎的条件为:在球磨机中,以铜球为研磨体,充入氮气作为保护气,球磨时间10-15h。

[0020] 进一步地说,所述步骤(3)中搅拌时间为30-60min;所述步骤(4)中冻干干燥的条件为:在-80--100 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下干燥10-24h,优选真空度为15Pa。

[0021] 进一步地说,所述步骤(5)中氩气的载入量为24-26%,气体流速为200-500ml/min。

[0022] 进一步地说,所述步骤(7)中烘干条件为:加热至200-240 $^{\circ}\text{C}$,烘干8-10小时。

[0023] 本发明的有益效果:

[0024] 1、本发明将石墨烯和富勒烯进行超声处理,能够排走石墨烯和富勒烯之间的微小气泡,形成稳定的结合层,有利于更好的发挥石墨烯和富勒烯的导电特性;

[0025] 2、本发明使氩气在混合粉末的表面形成均匀的包覆层,能够有利于降低锂离子在负极材料表面脱出和嵌入过程的极化电阻,提高本发明锂电池负极材料的倍率性能。

具体实施方式

[0026] 下面对本发明的较佳实施例进行详细阐述,以使本发明的优点和特征能更易于被本领域技术人员理解,从而对本发明的保护范围做出更为清楚明确的界定。

[0027] 实施例1:

[0028] 一种石墨烯负载碳包覆锡锑的锂电池负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0029] (1)将质量比1:1石墨烯和富勒烯投入到溶剂中,在频率为20-150KHz下超声处理20-60min,使其形成均匀的混合溶液;

[0030] (2)采用锡源、锑源为辅料,在球磨机中,以铜球为研磨体,充入氮气作为保护气,球磨时间10-15h,将该辅料粉碎至粒径为20-40 μm ;

[0031] (3)将步骤(2)中得到的锡源、锑源辅料溶解于N-甲基吡咯烷酮中得到锡源、锑源的N-甲基吡咯烷酮溶液,并将制备的锡源、锑源的N-甲基吡咯烷酮溶液倒入混合溶液中,搅拌30-60min,得到混合料浆;

[0032] (4)将步骤(3)中的混合浆料放入冻干机中,在-80--100 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下干燥10-24h,真空度为15Pa,形成混合粉末;

[0033] (5)将所述步骤(4)中的混合粉末投入雾化器中,然后载入24-26%的氩气,气体流速200-500ml/min,使所述氩气在混合粉末的表面形成均匀的包覆层,形成前驱体;

[0034] (6)将步骤(5)中的前驱体放入压力机的模具中,模压成型,获得生坯;

[0035] (7)将步骤(6)中的生坯放入烘干机中,加热至200-240 $^{\circ}\text{C}$,烘干8-10小时,得到所述锂电池负极材料。

[0036] 所述的溶剂为乙二醇。

[0037] 所述步骤(1)中所述石墨烯为多层石墨烯。

[0038] 所述步骤(1)中石墨烯、富勒烯的重量份数之和与溶剂的重量份数之比为1:(1-

5)。

[0039] 所述步骤(2)中锡源、铈源的质量添加比例为1:1;锡源、铈源的添加形式为锡源、铈源的盐酸盐。

[0040] 实施例2:

[0041] 本实施例内容和实施例1内容基本相同,相同之处不再重述,不同之处在于:所述步骤(1)将质量比1.5:1石墨烯和富勒烯投入到溶剂中,在频率为20-150KHz下超声处理20-60min,使其形成均匀的混合溶液。

[0042] 实施例3:

[0043] 本实施例内容和实施例1内容基本相同,相同之处不再重述,不同之处在于:所述步骤(1)将质量比2:1石墨烯和富勒烯投入到溶剂中,在频率为20-150KHz下超声处理20-60min,使其形成均匀的混合溶液。

[0044] 实施例4:

[0045] 本实施例内容和实施例2内容基本相同,相同之处不再重述,不同之处在于:所述步骤(5)将所述步骤(4)中的混合粉末投入雾化器中,然后载入24%的氩气,气体流速200-500ml/min,使所述氩气在混合粉末的表面形成均匀的包覆层,形成前驱体。

[0046] 实施例5:

[0047] 本实施例内容和实施例2内容基本相同,相同之处不再重述,不同之处在于:所述步骤(5)将所述步骤(4)中的混合粉末投入雾化器中,然后载入26%的氩气,气体流速200-500ml/min,使所述氩气在混合粉末的表面形成均匀的包覆层,形成前驱体。

[0048] 实施例6

[0049] 本实施例内容和实施例1内容基本相同,相同之处不再重述,不同之处在于:所述步骤(1)将质量比1.2:1石墨烯和富勒烯投入到溶剂中,设石墨烯的质量为a,富勒烯的质量为b,锡源、铈源的质量分别为c、d,则在本实施例中有 $\frac{a}{b} = \beta \frac{c}{d}$,其中 β 为常数,取值为1.2。

[0050] 实施例7

[0051] 本实施例内容和实施例1内容基本相同,相同之处不再重述,不同之处在于:所述步骤(1)将质量比1.7:1石墨烯和富勒烯投入到溶剂中,设石墨烯的质量为a,富勒烯的质量为b,锡源、铈源的质量分别为c、d,则在本实施例中有 $\frac{a}{b} = \beta \frac{c}{d}$,其中 β 为常数,取值为1.7。

[0052] 对比例1:

[0053] 本对比例和实施例2内容基本相同,相同之处不再重述,不同之处在于,所述步骤(1)将质量比0.5:1石墨烯和富勒烯投入到溶剂中,在频率为20-150KHz下超声处理20-60min,使其形成均匀的混合溶液。

[0054] 对比例2:

[0055] 本对比例和实施例2内容基本相同,相同之处不再重述,不同之处在于,所述步骤(1)将质量比3:1石墨烯和富勒烯投入到溶剂中,在频率为20-150KHz下超声处理20-60min,使其形成均匀的混合溶液。

[0056] 对比例3:

[0057] 本对比例和实施例2内容基本相同,相同之处不再重述,不同之处在于,所述步骤(5)将所述步骤(4)中的混合粉末投入雾化器中,然后载入22%的氩气,气体流速200-

500ml/min,使所述氩气在混合粉末的表面形成均匀的包覆层,形成前驱体。

[0058] 对比例4:

[0059] 本对比例和实施例2内容基本相同,相同之处不再重述,不同之处在于,所述步骤(5)将所述步骤(4)中的混合粉末投入雾化器中,然后载入28%的氩气,气体流速200-500ml/min,使所述氩气在混合粉末的表面形成均匀的包覆层,形成前驱体。

[0060] 将实施例1-5、对比例1-4得到的负极材料与丁苯橡胶、水性粘合剂制成糊状胶合剂,均匀涂敷在铜箔两侧,辊压、裁切,成负极片;用于锂电池组装,测试其10C充放电容量保持率、首次放电容量、首次库伦效率。得到的数据如表1所示。

[0061] 表1

	10C 充放电容量保持率 (%)	首次放电容量 (mAh·g ⁻¹)	首次库伦效率 (%)
实施例 1	90.3	289.6	93.0
实施例 2	91.5	291.3	91.4
实施例 3	89.4	290.5	91.1
[0062] 实施例 4	91.0	288.7	91.5
实施例 5	89.7	290.4	92.6
实施例 6	91.9	292.1	91.7
实施例 7	91.8	291.7	92.5
对比例 1	81.5	265.3	87.1
对比例 2	80.9	260.2	86.5
[0063]	对比例 3	80.3	259.7
	对比例 4	81.0	264.5

[0064] 以上所述仅为本发明的实施例,并非因此限制本发明的专利范围,凡是利用本发明说明书内容所作的等效结构变换,或直接或间接运用在其他相关的技术领域,均同理包括在本发明的专利保护范围内。