



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103050661 B

(45) 授权公告日 2015.06.03

(21) 申请号 201210533334.6

0033、0108 段附图 10.

(22) 申请日 2012.12.12

CN 102683657 A, 2012.09.19, 说明书第
0022-0026 段.

(73) 专利权人 清华大学深圳研究生院

CN 101510601 A, 2009.08.19, 说明书第 4 页
第 25-35 行, 第 5 页第 1-3 行.

地址 518055 广东省深圳市南山区西丽大学
城清华校区 A306

CN 102576877 A, 2012.07.11, 说明书第
0017-0018、0032、0041-0047 段, 附图 1D, 附图 2D,
附图 7C.

(72) 发明人 杨全红 郑晓雨 游从辉 李宝华
张辰 苏方远 吕伟 魏伟 陶莹
康飞宇

WO 2006/071076 A1, 2006.07.06, 全文.

(74) 专利代理机构 深圳市瑞方达知识产权事务
所(普通合伙) 44314

审查员 雷杰

代理人 张秋红 张约宗

(51) Int. Cl.

H01M 4/13(2010.01)

H01M 4/139(2010.01)

B82Y 30/00(2011.01)

(56) 对比文件

CN 102282704 A, 2011.12.14, 说明书 0012、

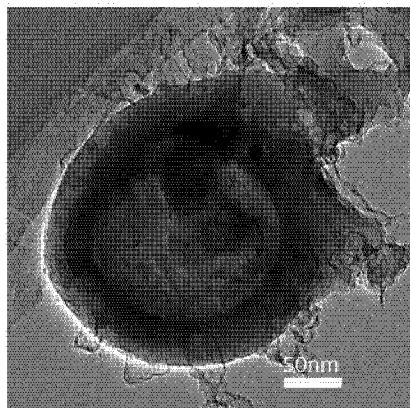
权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 1 页

(54) 发明名称

石墨烯复合锂离子电池负极材料及其制备方
法

(57) 摘要

本发明公开了一种石墨烯复合锂离子电池负
极材料及其制备方法, 负极材料包括多层石墨烯
片层, 相邻的石墨烯片层之间设有空心纳米负极
颗粒层, 石墨烯片层将空心纳米负极颗粒逐个半
包围间隔开, 相邻的石墨烯片层之间留有间隙;
空心纳米负极颗粒由碳外层、中空的金属负极材
料内层组成。制备方法包括: 将二氧化硅的有机
前躯体、阳离子表面活性剂、锡盐溶液、有机碳源
混合反应; 加入氧化石墨烯或石墨烯的分散液反
应、干燥得中间产物; 再经处理液处理得初产物;
初产物热处理得产品。本发明的负极材料导电性
好、电化学储锂容量大、能量密度高、循环性能好。
制备容易实现工业化、低成本。



1. 一种复合锂离子电池负极材料，其特征在于，该材料包括多层石墨烯片层，在相邻的石墨烯片层之间设有空心纳米负极颗粒层，所述石墨烯片层将所述空心纳米负极颗粒层中的空心纳米负极颗粒逐个半包围间隔开，所述相邻的石墨烯片层之间留有间隙；所述的空心纳米负极颗粒由碳外层、中空的金属负极材料内层组成的两层空心结构。

2. 根据权利要求 1 所述的复合锂离子电池负极材料，其特征在于，所述石墨烯片层是由石墨烯或氧化石墨烯中的至少一种组成的片层结构，所述石墨烯或氧化石墨烯的含量不低于负极材料总重量的 1%。

3. 根据权利要求 1 所述的复合锂离子电池负极材料，其特征在于，所述碳外层是由有机碳源热分解得到的中空壳状结构。

4. 根据权利要求 1 所述的复合锂离子电池负极材料，其特征在于，所述中空的金属负极材料内层由充满电后体积膨胀比例大于 5% 的金属、合金、金属氧化物中的至少一种制成。

5. 一种复合锂离子电池负极材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

(1)、将原料二氧化硅的有机前躯体、阳离子表面活性剂、锡盐溶液、有机碳源混合后反应；之后加入氧化石墨烯或石墨烯的分散液继续反应；最后干燥得到中间产物；其中原料重量份数分别为：二氧化硅的有机前躯体 1-20、阳离子表面活性剂 2-10、锡盐 5-50、有机碳源 5-50、氧化石墨烯或石墨烯 1-10；

(2)、采用处理液处理中间产物，然后洗涤干燥得到初产物；在氧化性气体含量低于 0.01% 的环境中对初产物进行热处理，即得到复合锂离子电池负极材料。

6. 根据权利要求 5 所述的复合锂离子电池负极材料的制备方法，其特征在于，所述步骤(1)包括以下子步骤：

A、先调节溶剂的 pH 值至碱性，再依次加入原料二氧化硅的有机前躯体、阳离子表面活性剂、锡盐溶液，搅拌反应 2-25 小时；再加入有机碳源搅拌下继续反应 2-25 小时；所述溶剂为乙醇和水的混合溶液；

B、将步骤 A 得到的溶液滴加到氧化石墨烯或石墨烯的分散液中，继续搅拌反应；

C、将步骤 B 最后的反应溶液干燥后得到固体为中间产物。

7. 根据权利要求 5 所述的复合锂离子电池负极材料的制备方法，其特征在于，所述步骤(1)中，所述二氧化硅的有机前躯体为硅酸酯、硅烷中的至少一种；所述锡盐溶液为氯化亚锡、四氯化锡、草酸亚锡的水溶液中的至少一种。

8. 根据权利要求 5 所述的复合锂离子电池负极材料的制备方法，其特征在于，所述步骤(1)中，所述有机碳源为葡萄糖、蔗糖、果糖、麦芽糖、壳聚糖、半乳糖、乳糖、糊精、纤维素、淀粉、乙二酸、水杨酸、柠檬酸、聚乙烯、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚苯乙烯、聚氯乙烯、酚醛树脂、聚氯乙烯树脂、环氧树脂、聚四氟乙烯烷氧基树脂、尿素中的至少一种。

9. 根据权利要求 5 所述的复合锂离子电池负极材料的制备方法，其特征在于，所述步骤(2)中，所述采用处理液处理是将中间产物放置于处理液中浸泡，浸泡时间为 1-24 h，所述的处理液为强酸溶液、强碱溶液或者 HF 溶液。

10. 根据权利要求 5 所述的复合锂离子电池负极材料的制备方法，其特征在于，所述热处理是以 1-50 °C /min 的升温速率升温至 200-500 °C 恒温对初产物热处理 1-10h，然后以 5 °C /min 的升温速率升温至 600-1000 °C 再次恒温 1-10 小时。

石墨烯复合锂离子电池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负极材料技术领域,涉及一种纳米结构的石墨烯复合锂离子电池负极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池由于其能量密度高、循环性能好,得到了广泛的应用,在很多领域逐渐取代了传统的铅酸电池等化学电源。特别是随着能源与环境问题的日益凸显,新能源产业得到了越来越多的重视。混合动力汽车和电动汽车行业发展迅速,锂离子电池作为其中重要的储能装置被广泛应用。

[0003] 锂离子电池负极材料是电池的重要组成部分,它的结构与性能直接影响锂离子电池的容量和循环性能。目前商用的锂离子电池负极材料以石墨为主,由于石墨成本低来源广泛,适于商品化,但是其容量较低,理论容量仅为 372mAh/g,在需要高能量输出的领域的应用受到限制。

[0004] 金属氧化物如 TiO_2 , SnO_2 等,由于具有很高的比容量,其中 SnO_2 比容量高达 782mAh/g,也可作为锂离子电池负极材料,但 SnO_2 作为电极材料在充放电过程中体积变化高达 200 ~ 300%,这会引起电极的粉化,导致活性物质与集流体的断路。因此,大多数 SnO_2 电极都存在容量衰减迅速的问题,这也限制了金属氧化物作为锂离子电池负极材料的发展和实际应用。

发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题在于,针对现有技术中采用石墨的锂电池负极材料具有容量低的缺陷,金属氧化物作为负极材料时,充放电过程中体积变化大造成电极粉化的缺陷,提供一种导电性好、电化学储锂容量大、能量密度高、循环性能好的石墨烯复合锂离子电池负极材料。

[0006] 本发明进一步要解决的技术问题在于,还提供一种容易实现工业化、低成本的石墨烯复合锂离子电池负极材料的制备方法。

[0007] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:一种复合锂离子电池负极材料,该材料包括多层石墨烯片层,在相邻的石墨烯片层之间设有空心纳米负极颗粒层,所述石墨烯片层将所述空心纳米负极颗粒层中的空心纳米负极颗粒逐个半包围间隔开,所述相邻的石墨烯片层之间留有间隙;所述的空心纳米负极颗粒由碳外层、中空的金属负极材料内层组成的两层空心结构。

[0008] 所述复合锂离子电池负极材料中,所述石墨烯片层是由石墨烯或氧化石墨烯中的至少一种组成的片层结构,所述石墨烯或氧化石墨烯的含量不低于负极材料总重量的 1%。石墨烯片层厚度为 3.5nm~35nm,优选石墨烯或氧化石墨烯的重量百分含量是负极材料总重量的 1~10%。

[0009] 所述复合锂离子电池负极材料中,所述碳外层是由有机碳源热分解得到的中空球

状结构。碳外层厚度为 3.5nm-10 μm。

[0010] 所述复合锂离子电池负极材料中,所述中空的金属负极材料内层由充满电后体积膨胀比例大于 5% 的金属、合金、金属氧化物中的至少一种制成。金属负极材料内层厚度为 10nm-10 μm。

[0011] 一种复合锂离子电池负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0012] (1)、将原料二氧化硅的有机前躯体、阳离子表面活性剂、锡盐溶液、有机碳源混合反应;之后加入氧化石墨烯或石墨烯的分散液继续反应;最后干燥得到中间产物;其中原料重量份数分别为:二氧化硅的有机前躯体 1-20、阳离子表面活性剂 2-10、锡盐 5-50、有机碳源 5-50、氧化石墨烯或石墨烯 1-10;

[0013] (2)、采用处理液处理中间产物,然后洗涤干燥得到初产物;在氧化性气体含量低于 0.01% 的环境中对初产物进行热处理,即得到复合锂离子电池负极材料。

[0014] 所述复合锂离子电池负极材料的制备方法中,优选所述步骤(1)包括以下子步骤:

[0015] (A) 先调节溶剂的 pH 值至碱性,再依次加入原料二氧化硅的有机前躯体、阳离子表面活性剂、锡盐溶液,搅拌反应 2-25 小时;再加入有机碳源搅拌下继续反应 2-25 小时;所述溶剂为乙醇和水的混合溶液;

[0016] (B) 将步骤 A 得到的反应溶液滴加到氧化石墨烯或石墨烯的分散液中,继续搅拌反应;

[0017] (C) 将步骤 B 最后的反应溶液干燥后得到固体为中间产物;

[0018] 所述复合锂离子电池负极材料的制备方法中,优选所述步骤(1)中,所述二氧化硅的有机前躯体为硅酸酯、硅烷中的至少一种。

[0019] 所述复合锂离子电池负极材料的制备方法中,优选所述步骤(1)中,所述锡盐溶液为氯化亚锡、四氯化锡、草酸亚锡的水溶液的至少一种。

[0020] 所述复合锂离子电池负极材料的制备方法中,优选所述步骤(1)中,所述有机碳源为葡萄糖、蔗糖、果糖、麦芽糖、壳聚糖、半乳糖、乳糖、糊精、纤维素、淀粉、乙二酸、水杨酸、柠檬酸、聚乙烯、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚苯乙烯、聚氯乙烯、酚醛树脂、聚氯乙烯树脂、环氧树脂、聚四氟乙烯烷氧基树脂、尿素中的至少一种。

[0021] 所述复合锂离子电池负极材料的制备方法中,优选所述步骤(2)中,所述采用处理液处理是将中间产物放置于处理液中浸泡,浸泡时间为 1-24h,所述的处理液为强酸溶液、强碱溶液或者 HF 溶液。

[0022] 所述复合锂离子电池负极材料的制备方法中,优选所述步骤(2)中,所述热处理是以 1-50°C /min 的升温速率升温至 200-500°C 恒温对初产物热处理 1-10h,然后以 5°C /min 的升温速率升温至 600-1000°C 再次恒温 1-10 小时。

[0023] 本发明的复合锂离子电池负极材料是一个多层夹心结构,主要包括两种结构,一个是由多层石墨烯片层,是一种空心纳米负极颗粒层,空心纳米负极颗粒层夹装在相邻的两层石墨烯片层之间,石墨烯片层将所述空心纳米负极颗粒层中的空心纳米负极颗粒逐个半包围间隔开,上述结构中,相邻的两个石墨烯片层分别通过笼状半包围的形式,将空心纳米负极颗粒未完全地包覆起来。由于空心纳米负极颗粒由碳外层、中空的金属负极材料内层组成的两层空心结构、且通过石墨烯片层包覆,纳米负极颗粒的空心结构一方面可以抑制

金属负极材料内层在充放电过程中的体积膨胀造成的电极材料粉化现象,另一方面利用石墨烯片层的柔性结构和碳外层作为金属负极材料内层膨胀的缓冲结构,进一步避免了电极材料粉化现象,且石墨烯为自由态二维晶体,具有良好的电学、力学、光学性质,石墨烯片层形成的柔性导电网络增加了电极材料与电解液的浸润性,其面对点的导电网络的构筑使得所述材料负极在制备中可以不用添加任何导电剂;因此石墨烯的超高导电性可以增加整个负极材料的导电性能。由于负极材料中石墨烯片层将所述空心纳米负极颗粒层中的空心纳米负极颗粒逐个半包围间隔开,则避免了空心纳米负极颗粒的因团聚现象造成的循环性能下降问题。另外,空心纳米负极颗粒位于两层的石墨烯片层之间,由于空心纳米负极颗粒在石墨烯片层的整个导电网络中的均匀分布避免了石墨烯片层的重新搭接,从而增加锂离子传输通道和嵌锂位。

[0024] 综上,本发明中石墨烯片层、碳外层和金属负极材料内层的空心结构都可以有效地解决金属负极材料团聚和体积膨胀造成的材料失活和容量下降等问题,提高了整个负极材料的能量密度以及循环性能。

[0025] 本发明的制备方法,采用两步骤制得,首先第一步是采用模板法并利用静电力制备出有机碳层包覆的核为硅源和壳为负极活性物质的核壳结构,并且这些核壳结构的纳米实心颗粒由石墨烯片层半包围包覆,第二步通过处理液处理掉硅源形成的核结构,形成一个负极活性物质的壳结构—即金属负极材料内层,在热处理后将有机碳源处理得到碳外层。整个制备工艺简单、易操作,能工业化实施、制成的产品质量可靠。本发明的制备方法可依托于现有锂离子电池电极材料成熟的制备工艺,无需对现有工艺做大改进,工业化实施成本低。

附图说明

[0026] 下面将结合附图及实施例对本发明作进一步说明,附图中:

[0027] 图1是本发明实施例1的电镜照片。

[0028] 图2是本发明实施例1的结构示意图。

具体实施方式

[0029] 为了对本发明的技术特征、目的和效果有更加清楚的理解,现对照附图详细说明本发明的具体实施方式。

[0030] 实施例1,

[0031] 如图2所示,一种复合锂离子电池负极材料,该材料包括多层石墨烯片层1,在相邻的石墨烯片层1之间设有空心纳米负极颗粒层2,整个的复合锂离子电池负极材料是一种夹心的片层结构。所述石墨烯片层1将所述空心纳米负极颗粒层2中的空心纳米负极颗粒20逐个半包围间隔开,所述相邻的石墨烯片层1之间留有间隙;所述的空心纳米负极颗粒20由碳外层21、中空的金属负极材料内层22组成的两层空心结构。

[0032] 在本发明的负极材料中,空心纳米负极颗粒层2由大量的空心纳米负极颗粒20组成,这些空心纳米负极颗粒20平铺一层形成空心纳米负极颗粒层2,而石墨烯片层1的主要结构为片层,但该石墨烯片层1结构的形状配合在对空心纳米负极颗粒20形成半包围的包裹,形成像蛋托的形状,蛋托的空腔中放置空心纳米负极颗粒20。这种结构避免了空心纳米

负极颗粒 20 的团聚,同时由于两层石墨烯片层 1 之间存在空心纳米负极颗粒 20,且空心纳米负极颗粒 20 的大小满足,使得两层石墨烯片层 1 存在间隙,避免了两层石墨烯片层 1 的重新搭接。优选空心纳米负极颗粒 20 均匀分布,避免团聚。空心纳米负极颗粒 20 逐个独立存在,避免了空心纳米负极颗粒 20 的因团聚现象造成的循环性能下降问题。另外,空心纳米负极颗粒 20 位于两层的石墨烯片层 1 之间,由于空心纳米负极颗粒 20 在石墨烯片层 1 的整个导电网络中的均匀分布避免了石墨烯片层 1 的重新搭接,从而增加锂离子传输通道和嵌锂位。

[0033] 所述石墨烯片层 1 由石墨烯或氧化石墨烯制成的片层结构。石墨烯为自由态二维晶体,具有良好的电学、力学、光学性质,石墨烯片层 1 形成的柔性导电网络增加了电极材料与电解液的浸润性,其面对点的导电网络的构筑使得所述材料负极在制备中可以不用添加任何导电剂;因此石墨烯的超高导电性可以增加整个负极材料的导电性能。

[0034] 由于所述的空心纳米负极颗粒 20 由碳外层 21、中空的金属负极材料内层 22 组成的两层空心结构。碳外层 21 与金属负极材料内层 22 都是壳状结构,其中碳外层 21 将金属负极材料内层 22 完全包裹,抑制了金属负极材料内层 22 在充放电过程中的体积膨胀造成的电极材料粉化现象。碳外层 21 与金属负极材料内层 22 之间是包裹关系,二者可以紧密贴合,也可以留有间隙,或局部留有间隙。

[0035] 所述碳外层 21 是由有机碳源热分解得到的中空球状结构。

[0036] 所述中空的金属负极材料内层 22 为充满电后体积膨胀比例大于 5% 的金属、合金或金属氧化物形成的中空壳体结构。

[0037] 如图 1 所示,电镜照片可以看出本发明所述结构由石墨烯片层 1 与碳外层 21、中空的金属负极材料内层 22 组成的两层空心结构组成。

[0038] 实施例 2,

[0039] 一种复合锂离子电池负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0040] (1)、将原料二氧化硅的有机前躯体、阳离子表面活性剂、锡盐溶液、有机碳源混合反应;之后加入氧化石墨烯或石墨烯的分散液继续反应;最后干燥得到中间产物;其中原料重量份数分别为:二氧化硅的有机前躯体 1-20、阳离子表面活性剂 2-10、锡盐 5-50、有机碳源 5-50、氧化石墨烯或石墨烯 1-10;

[0041] (2)、采用处理液处理中间产物,然后洗涤干燥得到初产物;在氧化性气体含量低于 0.01% 的环境中对初产物进行热处理,即得到复合锂离子电池负极材料。

[0042] 所述复合锂离子电池负极材料的制备方法中,所述步骤(1)包括以下子步骤:

[0043] (A)先调节溶剂的 pH 值至碱性,再依次加入原料二氧化硅的有机前躯体、阳离子表面活性剂、锡盐溶液,调节溶液的 pH 值至碱性,搅拌反应 2-25 小时;再加入有机碳源搅拌下继续反应 2-25 小时;溶剂选用乙醇和水的混合溶液;

[0044] (B)将步骤 A 得到的反应溶液滴加到氧化石墨烯或石墨烯的分散液中,继续搅拌反应;

[0045] (C)将步骤 B 最后的反应溶液干燥后得到固体为中间产物;

[0046] 所述步骤(1)中,所述二氧化硅的有机前躯体为硅酸酯、硅烷中的至少一种。

[0047] 所述步骤(1)中,所述锡盐溶液为氯化亚锡溶液、四氯化锡溶液、草酸亚锡溶液中的至少一种。

[0048] 所述步骤(1)中,所述有机碳源为葡萄糖、蔗糖、果糖、麦芽糖、壳聚糖、半乳糖、乳糖、糊精、纤维素、淀粉、乙二酸、水杨酸、柠檬酸、聚乙烯、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚苯乙烯、聚氯乙烯、酚醛树脂、聚氯乙烯树脂、环氧树脂、聚四氟乙烯烷氧基树脂、尿素中的至少一种。这些有机碳源都可以用于下方的实施例 2-1~2-8 中,任意替代,其效果相同。

[0049] 所述步骤(2)中,所述采用处理液处理是将中间产物放置于处理液中浸泡,浸泡时间为 1-24h,所述的处理液为强酸溶液、强碱溶液或者 HF 溶液。

[0050] 所述步骤(2)中,所述热处理是以 1-50°C /min 升温速率升温,在温度 200-1000°C 对初产物热处理 2-20 小时,然后在 1-100°C /min 的冷却速率下冷却至室温。热处理的升温中,首先以 1-50°C /min 的升温速率升温至 200-500°C 恒温对初产物热处理 1-10h,然后以 5°C /min 的升温速率升温至 600-1000°C 再次恒温 1-10 小时。

[0051] 以下通过具体几个制备过程,详细说明本发明。

[0052] 实施例 2-1:

[0053] 一种复合锂离子电池负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0054] (1)、取 30ml 无水乙醇和 120ml 去离子水作为溶剂加入到烧杯中,搅拌均匀,加入 10ml 浓氨水和 2.4g 十六烷基三甲基溴化铵,然后将 1ml 正硅酸乙酯小心滴加到烧杯中后再将 5g 氯化亚锡加入到烧杯中,搅拌均匀使其全部溶解。在室温条件下机械搅拌 12h,再加入 5g 葡萄糖,继续搅拌 12h 后的反应溶液滴加到 200ml 浓度为 2mg/ml 超声分散的氧化石墨烯溶液中,搅拌 12h 后在 80°C 水浴下蒸干得到中间产物。

[0055] (2)、中间产物用质量百分浓度为 10% 的 HF 溶液浸泡处理,浸泡时间为 60min,浸泡后再用去离子水和乙醇多次洗涤,120°C 下烘干 24h 得到初产物,初产物取出后放入式炉中,抽真空后通入氩气,在氩气保护下进行热处理,以 5°C /min 的升温速率升温至 300°C 恒温对初产物热处理 3h,然后以 5°C /min 的升温速率升温至 800°C 再次恒温 3 小时,接着,对初产物以 50°C /min 冷却速率冷却至室温,所得材料即为复合锂离子电池负极材料。

[0056] 复合锂离子电池负极材料检测:

[0057] 1、检测方法:通过将所得复合锂离子电池负极材料与 Super-P 导电剂和 PVDF 粘结剂以质量比为 8:1:1 混合于 NMP 溶剂后,制成电极极片组装成型号为 LIR2032 的纽扣电池。在 50mA/g 电流密度和截止电压为 0.01-2.5V 下充放电测试其循环性能,在 50mA/g、100mA/g、200mA/g 电流密度和截止电压为 0.01-2.5V 下充放电测试其倍率性能。

[0058] 2、检测仪器:在中国武汉市蓝电电子有限公司生产的 LAND 电池测试系统上进行测试,仪器型号为 CT2001A。

[0059] 3、检测结果:本实施例的储锂可逆容量达到 920mAh/g,50mA/g 电流密度下放电循环 20 圈后可逆容量仍为 610mAh/g,库仑效率超过 98%,200mA/g 电流密度下放电可逆容量达到 100mA/g 下放电容量的 90%,达到 50mA/g 下放电容量的 76%。

[0060] 实施例 2-2:

[0061] 一种复合锂离子电池负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0062] (1)、取 60ml 无水乙醇和 60ml 去离子水作为溶剂加入到烧杯中,搅拌均匀,加入 5g 尿素和 4g 二乙醇胺,然后将 2ml 硅酸甲酯小心滴加到烧杯中后再将 10g 四氯化锡加入到烧杯中,搅拌均匀使其全部溶解。在室温条件下机械搅拌 12h,加入 10g 聚乙烯醇,继续搅拌 12h,再加入 200ml 超声分散的 2mg/ml 氧化石墨烯(GO) 溶液,搅拌 12h 后在 80°C 水浴下蒸

干得到中间产物。

[0063] (2)、中间产物用质量百分浓度为 5% 的 HF 溶液浸泡处理, 浸泡时间为 20h, 浸泡后再用去离子水和乙醇多次洗涤, 120℃下烘干 24h 得到初产物, 初产物取出后放入式炉中, 抽真空后通入氩气, 在氩气保护下进行热处理, 以 5℃ /min 的升温速率升温至 300℃恒温对初产物热处理 3h, 然后以 5℃ /min 的升温速率升温至 800℃再次恒温 3 小时, 对初产物以 50℃ /min 冷却速率冷却至室温, 所得材料即为复合锂离子电池负极材料。

[0064] 复合锂离子电池负极材料检测 :

[0065] 检测方法、检测仪器同实施例 1。

[0066] 检测结果 : 本实施例的储锂可逆容量达到 950mAh/g, 50mA/g 电流密度下放电循环 20 圈后可逆容量仍为 650mAh/g, 库仑效率超过 98%, 200mA/g 电流密度下放电可逆容量达到 100mA/g 下放电容量的 92%, 达到 50mA/g 下放电容量的 78%。

[0067] 实施例 2-3 :

[0068] 一种复合锂离子电池负极材料的制备方法, 包括以下步骤 :

[0069] (1)、取 60ml 无水乙醇和 60ml 去离子水作为溶剂加入到烧杯中, 搅拌均匀, 加入 1g 尿素和 2.4g 咪唑啉, 然后将 2ml 乙烯基三乙氧基硅烷小心滴加到烧杯中后再将 1.2g 草酸亚锡加入到烧杯中, 搅拌均匀使其全部溶解。在室温条件下机械搅拌 12h, 加入 10g 柠檬酸, 继续搅拌 12h, 再加入 400mg 超声分散的氧化石墨烯溶液, 搅拌 12h 后在 80℃水浴下蒸干得到中间产物。

[0070] (2)、中间产物用 3M NaOH 浸泡处理, 浸泡时间为 120min, 浸泡后再用去离子水和乙醇多次洗涤, 在温度 -57℃ 真空下冷冻干燥 24h 得到初产物, 初产物取出后放入式炉中, 抽真空后通入氩气, 在氩气保护下进行热处理, 以 5℃ /min 的升温速率升温至 200℃恒温对初产物热处理 3h, 然后以 5℃ /min 的升温速率升温至 1000℃恒温 3 小时, 对初产物自然冷却至室温, 所得材料即为复合锂离子电池负极材料。

[0071] 复合锂离子电池负极材料检测 :

[0072] 检测方法、检测仪器同实施例 1。

[0073] 检测结果 : 储锂可逆容量达到 900mAh/g, 50mA/g 电流密度下放电循环 20 圈后可逆容量仍为 600mAh/g, 库仑效率超过 95%, 200mA/g 电流密度下放电可逆容量达到 100mA/g 下放电容量的 88%, 达到 50mA/g 下放电容量的 72%。

[0074] 实施例 2-4 :

[0075] 一种复合锂离子电池负极材料的制备方法, 包括以下步骤 :

[0076] (1)、取 60ml 无水乙醇和 60ml 去离子水作为溶剂加入到烧杯中, 搅拌均匀, 加入 5ml 氨水和 1g CTAB, 然后将 0.12ml 乙烯基三乙氧基硅烷小心滴加到烧杯中后再将 0.5g 氯化亚锡加入到烧杯中, 搅拌均匀使其全部溶解。在室温条件下机械搅拌 5h, 加入 5g 蔗糖, 继续搅拌 5h, 再加入 200ml 超声分散的 2mg/ml 石墨烯溶液, 搅拌 12h 后在 80℃水浴下蒸干得到中间产物。

[0077] (2)、中间产物用 1M NaOH 浸泡处理, 浸泡时间为 120min, 浸泡后再用去离子水和乙醇多次洗涤, 在温度 -57℃ 真空下冷冻干燥 24h 得到初产物, 初产物取出后放入式炉中, 抽真空后通入氩气, 在氩气保护下进行热处理, 以 5℃ /min 的升温速率升温至 300℃恒温对初产物热处理 3h, 然后以 5℃ /min 的升温速率升温至 800℃恒温 17 小时, 对初产物自然冷

却至室温,所得材料即为复合锂离子电池负极材料。

[0078] 复合锂离子电池负极材料检测:

[0079] 检测方法、检测仪器同实施例 1。

[0080] 检测结果:储锂可逆容量达到 910mAh/g,50mA/g 电流密度下放电循环 20 圈后可逆容量仍为 620mAh/g,库仑效率超过 94%,200mA/g 电流密度下放电可逆容量达到 100mA/g 下放电容量的 90%,达到 50mA/g 下放电容量的 75%。

[0081] 实施例 2-5:

[0082] 一种复合锂离子电池负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0083] (1)、取 90ml 无水乙醇和 30ml 去离子水作为溶剂加入到烧杯中,搅拌均匀,加入 5ml 氨水和 4g 三乙醇胺,然后将 0.5ml 硅酸乙酯小心滴加到烧杯中后再将 3g 氯化亚锡加入到烧杯中,搅拌均匀使其全部溶解。在室温条件下机械搅拌 2h,加入 3g 聚乙烯吡咯烷酮,继续搅拌 25h,再加入 250m13mg/ml 超声分散的石墨烯溶液,搅拌 12h 后在 80℃水浴下蒸干得到中间产物。

[0084] (2)、中间产物用 2%HF 浸泡处理,浸泡时间为 120min,浸泡后再用去离子水和乙醇多次洗涤,120℃下烘干 24h 得到初产物,初产物取出后放入式炉中,抽真空后通入氩气,在氩气保护下进行热处理,以 3℃ /min 的升温速率升温至 500℃恒温对初产物热处理 1h,然后以 5℃ /min 的升温速率升温至 900℃再次恒温 1 小时,对初产物以 10℃ /min 冷却速率冷却至室温,所得材料即为复合锂离子电池负极材料

[0085] 复合锂离子电池负极材料检测:

[0086] 检测方法、检测仪器同实施例 1。

[0087] 检测结果:储锂可逆容量达到 950mAh/g,50mA/g 电流密度下放电循环 20 圈后可逆容量仍为 550mAh/g,库仑效率超过 97%,200mA/g 电流密度下放电可逆容量达到 100mA/g 下放电容量的 90%,达到 50mA/g 下放电容量的 75%。

[0088] 实施例 2-6:

[0089] (1)、取 120ml 无水乙醇和 30ml 去离子水作为溶剂加入到烧杯中,搅拌均匀,加入 10ml 氨水和 4g 十六烷基三甲基溴化铵,然后将 1ml 硅酸乙酯小心滴加到烧杯中后再将 3g 氯化亚锡加入到烧杯中,搅拌均匀使其全部溶解。在室温条件下机械搅拌 25h,加入 3g 聚乙烯吡咯烷酮,继续搅拌 2h,再加入 250ml 的 3mg/ml 超声分散的石墨烯溶液,搅拌 12h 后在 80℃水浴下蒸干得到中间产物。

[0090] (2)、中间产物用 5%HF 浸泡处理,浸泡时间为 120min,浸泡后再用去离子水和乙醇多次洗涤,在温度 -57℃ 真空下冷冻干燥 24h 得到初产物,初产物取出后放入式炉中,抽真空后通入氩气,在氩气保护下进行热处理,以 1℃ /min 的升温速率升温至 400℃恒温对初产物热处理 3 小时,然后以 5℃ /min 的升温速率升温至 850℃恒温 5 小时,对初产物自然冷却至室温,所得材料即为复合锂离子电池负极材料。

[0091] 复合锂离子电池负极材料检测:

[0092] 检测方法、检测仪器同实施例 1。

[0093] 检测结果:储锂可逆容量达到 880mAh/g,50mA/g 电流密度下放电循环 20 圈后可逆容量仍为 520mAh/g,库仑效率超过 92%,200mA/g 电流密度下放电可逆容量达到 100mA/g 下放电容量的 93%,达到 50mA/g 下放电容量的 76%。

[0094] 实施例 2-7 :

[0095] (1)、取 90ml 无水乙醇和 30ml 去离子水作为溶剂加入到烧杯中, 搅拌均匀, 加入 5ml 氨水和 1g 十六烷基三甲基溴化铵, 然后将 1ml 正辛基三乙氧基硅烷小心滴加到烧杯中后再将 5g 草酸亚锡加入到烧杯中, 搅拌均匀使其全部溶解。在室温条件下机械搅拌 12h, 加入 5g 淀粉, 继续搅拌 12h, 再加入 200ml 超声分散的 2mg/ml 氧化石墨烯 (GO) 溶液, 搅拌 12h 后在 80℃ 水浴下蒸干得到中间产物。

[0096] (2)、中间产物用质量百分浓度为 2% 的 HF 溶液浸泡处理, 浸泡时间为 24h, 浸泡后再用去离子水和乙醇多次洗涤, 120℃ 下烘干 24h 得到初产物, 初产物取出后放入式炉中, 抽真空后通入氩气, 在氩气保护下进行热处理, 以 50℃ /min 的升温速率升温至 300℃ 恒温对初产物热处理 3h, 然后以 5℃ /min 的升温速率升温至 800℃ 再次恒温 3 小时, 对初产物以 100℃ /min 冷却速率冷却至室温, 所得材料即为复合锂离子电池负极材料。复合锂离子电池负极材料检测 :

[0097] 检测方法、检测仪器同实施例 1。

[0098] 检测结果 : 储锂可逆容量达到 920mAh/g, 50mA/g 电流密度下放电循环 20 圈后可逆容量仍为 610mAh/g, 库仑效率超过 92%, 200mA/g 电流密度下放电可逆容量达到 100mAh/g 下放电容量的 89%, 达到 50mA/g 下放电容量的 78%。

[0099] 实施例 2-8 :

[0100] (1)、取 60ml 无水乙醇和 120ml 去离子水作为溶剂加入到烧杯中, 搅拌均匀, 加入 5ml 尿素和 1g 乙二醇铵, 然后将 2.2ml 硅酸乙酯小心滴加到烧杯中后再将 1g 氯化亚锡加入到烧杯中, 搅拌均匀使其全部溶解。在室温条件下机械搅拌 10h, 加入 2g 乳糖, 继续搅拌 12h, 再加入 510ml 超声分散的 2mg/ml 氧化石墨烯 (GO) 溶液, 搅拌 12h 后在 80℃ 水浴下蒸干得到中间产物。

[0101] (2)、中间产物用质量百分浓度为 3M 的 NaOH 溶液浸泡处理, 浸泡时间为 8h, 浸泡后再用去离子水和乙醇多次洗涤, 120℃ 下烘干 24h 得到初产物, 初产物取出后放入式炉中, 抽真空后通入氩气, 在氩气保护下进行热处理, 以 5℃ /min 的升温速率升温至 300℃ 恒温对初产物热处理 3h, 然后以 5℃ /min 的升温速率升温至 700℃ 再次恒温 3 小时, 对初产物以 25℃ /min 冷却速率冷却至室温, 所得材料即为复合锂离子电池负极材料。复合锂离子电池负极材料检测 :

[0102] 检测方法、检测仪器同实施例 1。

[0103] 检测结果 : 储锂可逆容量达到 900mAh/g, 50mA/g 电流密度下放电循环 20 圈后可逆容量仍为 590mAh/g, 库仑效率超过 88%, 200mA/g 电流密度下放电可逆容量达到 100mAh/g 下放电容量的 92%, 达到 50mA/g 下放电容量的 91%。

[0104] 综上所述, 本发明由金属负极材料内层的纳米空心壳结构相对于实心结构可以有效地缓冲其在充放电过程中的体积膨胀效应; 纳米碳外层结构和石墨烯片层对所述空心的金属负极材料内层的包覆不仅有效地增加了电极材料的导电性, 更为金属负极材料内层的体积膨胀提供了缓冲区域, 而且防止了空心纳米负极颗粒的团聚, 有效提高了空心纳米负极颗粒的功率与能量密度以及循环性能; 石墨烯片层形成的柔性导电网络不仅使电极材料具有丰富的利于锂离子传输的空隙, 增加了电极材料与电解液的浸润性, 而且导电网络的构筑使得电极导电通道从单纯的点对点改变为面对面导电。使得本发明的负极材料在制备

中可以不用添加任何导电剂,降低了锂离子电池负极材料的制造成本;空心纳米负极颗粒层结构在石墨烯导电网络中的均匀分布避免了石墨烯片层的重新搭接;本发明的制备方法可依托于现有锂离子电池电极材料成熟的制备工艺,无需对现有工艺做大改进,工业化实施成本低。

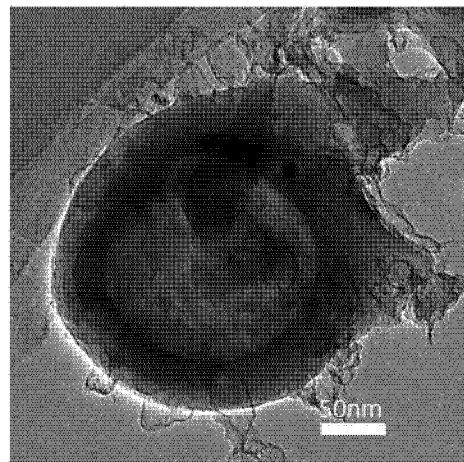


图 1

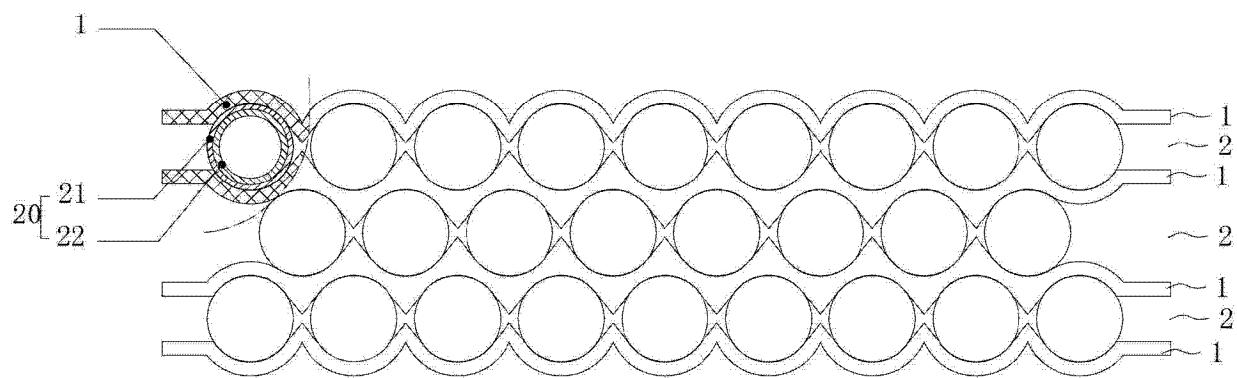


图 2