



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105977458 B

(45)授权公告日 2019.01.18

(21)申请号 201610298151.9

H01M 4/62(2006.01)

(22)申请日 2016.05.09

H01M 10/0525(2010.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

H01M 4/1393(2010.01)

申请公布号 CN 105977458 A

B82Y 30/00(2011.01)

(43)申请公布日 2016.09.28

(56)对比文件

(73)专利权人 吉林大学

CN 101310047 A,2008.11.19,

地址 130012 吉林省长春市前进大街2699号

K. Honda等.Electrochemical

(72)发明人 李红东 宋艳鹏

Characterization of Carbon Nanotube Nanohoneycomb Diamond Composite

(74)专利代理机构 长春吉大专利代理有限责任公司 22201

Electrodes for a Hybrid Anode of Li-Ion Battery and Super Capacitor.《Journal of The Electrochemical Society》.2004,第151卷(第4期),第532-541页.

代理人 王恩远

张玲.锂离子电池负极材料表面固体电解质中间相的拉曼光谱学研究.《万方数据》.2007,

(51)Int.Cl.

审查员 李根

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/587(2010.01)

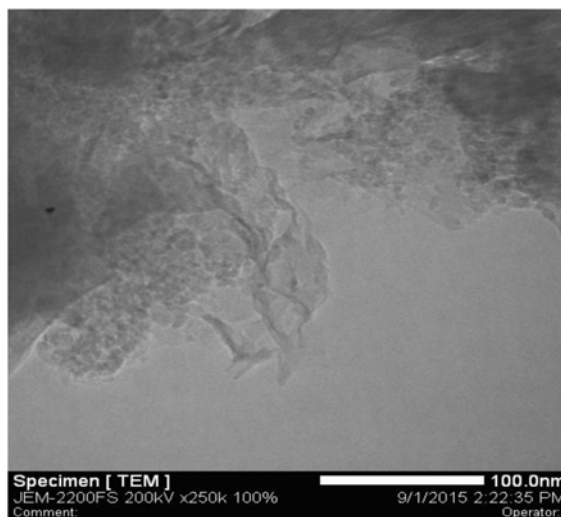
权利要求书1页 说明书6页 附图6页

(54)发明名称

纳米金刚石粉和石墨烯的复合电极材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开一种用于锂电池负极的纳米金刚石粉/石墨烯复合电极材料及其制备方法。本方法具体是以柠檬酸、尿素、纳米金刚石粉作为碳源,经微波加热处理,得到块状固体粉末,之后在惰性气体保护下进行高温碳化处理,获得复合电极材料;也可以将纳米金刚石粉与石墨烯直接进行混合,在无水乙醇中高频超声处理、再干燥获得复合电极材料。纳米金刚石粉/石墨烯复合电极材料研磨成粉末,与其他碳材料在粘结剂的作用下充分研磨混合,制得锂离子电池的负电极。本方法的纳米金刚石粉/石墨烯复合电极材料作为阴极制成的锂离子电池具有比容量高、循环性能好、充放电库伦效率大等优良的性能。而且制备方法简单、成本低、绿色环保,具有良好的应用前景。



CN 105977458 B

1. 一种纳米金刚石粉和石墨烯复合电极材料,其特征是,呈多层的片状结构,表面存在波纹状褶皱,纳米金刚石粒吸附在石墨烯片表面;纳米金刚石粉与石墨烯的质量比为0.066~0.334:1。

2. 根据权利要求1所述的纳米金刚石粉和石墨烯复合电极材料,其特征是,所述的纳米金刚石粒,粒径尺寸为5~10nm。

3. 一种权利要求1的纳米金刚石粉和石墨烯复合电极材料的制备方法,将柠檬酸和尿素溶解在适量去离子水中形成无色透明溶液,然后添加纳米金刚石粉,经高频超声处理30~60min,将所得溶液置于微波炉中于850W功率下加热10~15min,溶液由无色变成黄褐色最后变成深棕色的固体复合物;将得到的固体复合物经干燥再在惰性气体保护下900℃碳化处理2小时,得到的纳米金刚石粉和石墨烯复合电极材料。

4. 根据权利要求3所述的纳米金刚石粉和石墨烯复合电极材料的制备方法,其特征是,柠檬酸与尿素的质量比是1:3~4;纳米金刚石粉的质量与柠檬酸与尿素质量之和的比为0.005~0.025:1。

5. 一种权利要求1的纳米金刚石粉和石墨烯复合电极材料的制备方法,将纳米金刚石粉与石墨烯按质量比1:3~4进行混合,在无水乙醇中经高频超声处理6~8h;然后将石墨烯与纳米金刚石粉的悬浊液在60℃条件下干燥至无水乙醇完全蒸发,得到纳米金刚石粉/石墨烯复合电极材料。

6. 一种权利要求1的纳米金刚石粉和石墨烯复合电极材料的用途,用于制作锂离子电池的负电极;具体过程是:将纳米金刚石粉和石墨烯复合电极材料碾碎并研磨直到粉体颗粒尺寸达到纳米级,与碳黑混合,在聚偏二氟乙烯的作用下研磨,并添加1-甲基-2-吡咯烷酮以至用磁力搅拌器搅拌成粘稠流体;将粘稠流体涂于集流体,在120℃下干燥;最后切成电极形状压实,制得纳米金刚石粉和石墨烯复合的锂离子电池的负电极。

7. 根据权利要求6所述的纳米金刚石粉和石墨烯复合电极材料的用途,其特征是,按质量比纳米金刚石粉/石墨烯复合电极材料:聚偏氟乙烯:炭黑是8:1:1;所述的集流体,是铜箔;所述的120℃下干燥,是在120℃真空干燥箱内干燥12h。

纳米金刚石粉和石墨烯的复合电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的技术领域,涉及一种纳米金刚石粉和石墨烯的复合电极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 二次电池是现代电子电器如移动电话、手提电脑、电动工具、电动车、国防及航空电子电器的核心部件,锂离子电池以其高能量密度、长循环寿命、无记忆效应、环境友好等优点,成为二次电池中的首选,开发高性能锂离子电池将极大缓解能源短缺,改善环境,对发展国民经济和保障国家安全具有重大意义。是否能够提升锂离子电池的能量密度和循环性能和寿命的关键因素之一是锂离子电池的负极材料。目前,商业化的锂离子电池负极材料主要以石墨碳材料为主,然而其理论嵌锂容量 372mAhg^{-1} 太低,不能满足产品需求,人们一直研发具有优异的性能的负极材料代替石墨碳材料。硅具有由于其理论比容量最高,可达到 4200mAhg^{-1} ,室温下,实际比容量可达 3579mAhg^{-1} ,受到人们的关注,但硅导电性较差,特别是脱嵌锂时容易发生巨大的体积膨胀,将严重影响电极材料的循环性能。近年来,研究发现 SnO 、 SnO_2 等锡基复合氧化物, FeO 、 CoO 、 MoO 和 Cu_2O 等过渡金属氧化物,质量比容量大于 600mAhg^{-1} ,但是在电池充放电反应的过程中,体积发生变化也非常大,引起电极材料的失效甚至粉化,导致其实际容量较低且循环稳定性不高,随着充放电循环的进行,其容量衰减很快。因此提供一种和成熟工艺兼容的,并且工艺简单,低成本,且具有比容量高、循环稳定性好、倍率性能好等优异的电化学性能的负极材料很有必要。

[0003] 申请号为201510104614.9名称为“一种大尺寸石墨烯/石墨复合负极材料的制备方法”的专利申请,公开的石墨烯/石墨复合负极材料的制备方法是利用鳞片石墨加入到硫酸和硝酸的混合酸过程制备氧化石墨,加入高锰酸钾和 H_2O_2 进一步制备大尺寸氧化石墨烯,然后经超声处理得到大尺寸氧化石墨烯和石墨的混合物溶液,再经退火,得到大尺寸石墨烯石墨复合负极材料。这种方法制备的大尺寸石墨烯/石墨复合负极材料的储锂容量为 $372\text{mAhg}^{-1}\sim 401\text{mAhg}^{-1}$,库伦效率为 $85\%\sim 90\%$,在5C倍率下容量衰减为 162mAhg^{-1} ,循环性能较差,且制备工艺较复杂,并产生较大的环境污染。

[0004] 和本发明接近的现有技术是申请号为201510545536.6的专利申请,“一种掺杂石墨烯的多孔碳/四氧化三铁纳米纤维锂电池负极材料及其制备方法”,它是利用静电纺丝技术制备掺杂铁盐和石墨烯的聚丙烯腈/聚甲基丙烯酸甲酯纳米纤维,通过预氧化和高温碳化得到掺杂石墨烯的多孔碳/四氧化三铁纳米纤维锂电池负极材料。这种方法制备的掺杂石墨烯的多孔碳/四氧化三铁纳米纤维锂电池负极材料的储锂容量为 $720\text{mAhg}^{-1}\sim 754\text{mAhg}^{-1}$,在5C倍率下容量衰减为 480mAhg^{-1} ,循环性能较差,且 Fe_3O_4 在嵌脱锂过程中会发生巨大的体积变化和严重的粒子团聚,导致电荷和传输及扩散性能较差,作为负极材料会使电池的循环稳定性差、倍率性能不高。

[0005] 纳米金刚石是重要的一种碳材料,不仅硬度高、强度大、化学稳定性好、导热性优良,而且比表面积大、表面活性高,在复合镀层、精密抛光、机械润滑、药物负载、磁性记录、

电子成像等诸多领域内有着广泛应用。纳米金刚石可采用爆炸法纳米金刚石,通常采用石墨微粉与炸药混合物在负氧条件下爆轰制备的。使用纳米金刚石可以增加锂的吸附、提高可逆容量及锂离子传输速率。金刚石纳米颗粒具有稳定、体积变化小的优点。将纳米金刚石与其他碳纳米材料做成复合结构引入锂电池阴极中,将会提高阴极及电池的性能。

发明内容

[0006] 本发明要解决的技术问题是,通过功能材料的选择和特殊结构的设计,将传统的碳材料石墨烯和金刚石纳米材料相结合,获得一种电化学性能好,成本低,绿色环保的一种新结构的电极材料。

[0007] 本发明采用微波辅助法制备碳材料,通过在碳的反应前驱物中添加不同质量比的纳米金刚石粉,得到一种纳米金刚石粉和石墨烯纳米片的复合电极材料,以期进一步改善碳材料的贮锂性能。

[0008] 本发明的电极材料的具体技术方案如下。

[0009] 一种纳米金刚石粉和石墨烯复合电极材料,其特征是,呈多层的片状结构,表面存在波纹状褶皱,纳米金刚石粒吸附在石墨烯片表面;纳米金刚石粉与石墨烯的质量比为0.066~0.334:1。

[0010] 所述的纳米金刚石粒,粒径尺寸为5~10nm。

[0011] 上述的纳米金刚石粉和石墨烯复合电极材料的制备有两种方法——微波辅助法和直接混合法。电极材料的制备方法具体技术方案分别如下所述。

[0012] 微波辅助法制备纳米金刚石粉和石墨烯复合电极材料的技术方案是:一种纳米金刚石粉和石墨烯复合电极材料的制备方法,将柠檬酸和尿素溶解在适量去离子水中形成无色透明溶液,然后添加纳米金刚石粉,经高频超声处理30~60min,将所得溶液置于微波炉中于850W功率下加热10~15min,溶液由无色变成黄褐色最后变成深棕色的固体复合物;将得到的固体复合物经干燥再在惰性气体保护下900℃碳化处理2小时,得到的纳米金刚石粉和石墨烯复合电极材料。

[0013] 其中,柠檬酸与尿素的质量比可以是1:3~4;纳米金刚石粉的质量与柠檬酸和尿素质量之和的比为0.005~0.025:1。

[0014] 所述的固体复合物经干燥,可以在60~80℃条件下干燥1~2h,以去除残留的水分。

[0015] 直接混合法制备纳米金刚石粉和石墨烯复合电极材料的技术方案是:一种纳米金刚石粉和石墨烯复合电极材料的制备方法,将纳米金刚石粉与石墨烯按质量比1:3~4进行混合,在无水乙醇中经高频超声处理6~8h;然后将石墨烯与纳米金刚石粉的悬浊液在60℃条件下干燥至无水乙醇完全蒸发,得到纳米金刚石粉/石墨烯复合电极材料。

[0016] 使用纳米金刚石粉和石墨烯复合电极材料制作锂离子电池的负电极,具体过程是:将纳米金刚石粉和石墨烯复合电极材料碾碎并研磨直到粉体颗粒尺寸达到纳米级,与锂电池阴极使用的碳黑(助导电剂)混合,在聚偏二氟乙烯(PVDF,粘结剂)的作用下研磨,并添加一定量的1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP,溶剂)以至用磁力搅拌器搅拌成粘稠流体;将粘稠流体涂于集流体,在120℃下干燥;最后切成电极形状压实,制得纳米金刚石粉和石墨烯复合的锂离子电池的负电极。

[0017] 其中,按质量比纳米金刚石粉/石墨烯复合电极材料:聚偏氟乙烯:炭黑是8:1:1;所述的集流体,是铜箔;所述的120℃下干燥,是在120℃真空干燥箱内干燥12h。

[0018] 本发明进一步提供一种锂离子半电池:在无水无氧的环境中正极以金属锂片为对电极,负极含有根据上述方法制备得到的纳米金刚石粉/石墨烯复合材料。实验测量结果表明,所得的碳复合材料用作锂离子电池负极材料在首次充放电循环后的放电比容量达到 1085mAhg^{-1} ,首次充放电效率为60%,远高于石墨的理论循环容量 372mAhg^{-1} 。随着循环次数的增加,放电容量有小幅下降,经过50次循环后的充放电容量达到了 650mAhg^{-1} ,容量保持率为59.9%,充放电库伦效率接近100%。

[0019] 本发明利用纳米金刚石粉/石墨烯复合获得新型复合电极材料,二者形成协同效应,制备高性能的新型纯碳锂离子电池负极材料,解决商业石墨负极的比容量低以及新型石墨烯负极的高放电平台、低首次库伦效率等问题;纳米金刚石粉不仅硬度高、导热性优良,而且比表面积大、结构稳定,在作为锂电池负极材料时,可避免充放电过程中体积的急剧变化而造成的容量衰减问题,且纳米金刚石粉大的比表面积有益于锂离子的存储,对于提高负极材料的比容量,保持好的循环稳定性至关重要。本发明的纳米金刚石粉和石墨烯复合电极材料的制备方法具有过程简单,成本低廉,易于实现,容易放大等优点,有望未来大规模生产。

附图说明

[0020] 图1为样品1#的透射电镜图。

[0021] 图2为样品4#的透射电镜图。

[0022] 图3为样品1#和4#的X射线衍射(XRD)物相分析的对比图。

[0023] 图4为样品1#和4#的拉曼光谱对比图。

[0024] 图5为样品1#和4#用于锂离子电池负极充放电容量恒倍率循环性能对比图。

[0025] 图6为样品1#和4#用于锂离子电池负极充放电容量变倍率循环性能对比图。

[0026] 图7为样品1#充放电循环伏安测试图。

[0027] 图8为样品1#恒倍率充放电曲线测试图。

[0028] 图9为样品4#充放电循环伏安测试图。

[0029] 图10为样品4#恒倍率充放电曲线测试图。

[0030] 图11为样品1#和4#的吸附-脱附曲线。

[0031] 图12为样品6#的透射电镜图。

具体实施方式

[0032] 以下结合附图与实施例对本申请作进一步详细描述,需要指出的是,以下所述实施例旨在便于对本申请的理解,而对其不起任何限定作用。

[0033] 实施例1:纳米金刚石粉/石墨烯纳米片复合电极材料的微波辅助法制备

[0034] 将2g柠檬酸和6g尿素溶解在30ml去离子水(20~40ml均可)中形成无色透明溶液,然后添加0.16g粒径尺寸为5~10nm纳米的金刚石粉(纳米金刚石粉的添加量占柠檬酸、尿素、纳米金刚石粉混合物质量的1.9%~2.0%),经高频超声处理30~60min,将所得溶液置于微波炉中于850W功率下加热10min,溶液由无色变成黄褐色最后变成深棕色的固体反应

结束。然后将得到的固体复合物移至真空干燥箱,60℃条件下干燥1h,以去除分子中残留的水分。将干燥后的固体复合物碾碎并研磨至粉末状,粉体颗粒小于10 μm ,以增大材料的比表面积。放入管式炉,在惰性气体氩气保护下进行碳化处理,900℃煅烧2小时。此时得到的碳复合物由原来的深棕色变为黑色块状固体,继续碾碎并研磨3~4h,直到粉体颗粒尺寸达到纳米级。将制得的纳米金刚石粉/石墨烯复合电极材料样品标记为样品4#。

[0035] 本实施例中作为原料的纳米金刚石粉0.16g,在制备成纳米金刚石粉/石墨烯复合电极材料后基本保持不变,或略有减少。经碳化最终得到的碳复合物为纳米金刚石粉和石墨烯的混合物经称量为0.76g,计算得石墨烯的质量约为0.6g,即纳米金刚石粉与石墨烯的质量比为0.26:1。

[0036] 样品4#的透射电镜图见图2、X射线衍射(XRD)谱见图3、拉曼光谱见图4。用样品4#制作的锂离子电池负极用于锂离子电池,其性能测试见实施例4。

[0037] 本实施例样品4#的X射线衍射(XRD)物相分析在XRD-6000的多晶XRD仪上进行,Cu靶,K α 辐射源($\lambda=0.15418\text{nm}$)。图3的XRD图谱可以看到2个较为明显的峰,分别位于 $2\theta=26^\circ$ 和 44° 附近,对应了六方石墨的(002)面和(101)面。表明样品4#具有石墨结构。样品4#的衍射峰峰形尖锐,信号也较好,表明样品4#的结晶性好。本实施例样品4#的拉曼光谱(Raman)分析在Renishaw inVia型共聚焦显微拉曼光谱仪上进行,光源为Ar⁺激光,波长为514.5nm。Raman结果如图4所示,样品4#在(800-2000) cm^{-1} 之间存在两个明显的特征峰,分别是1350 cm^{-1} 附近的D峰和1580 cm^{-1} 附近的G峰。在2650-3000 cm^{-1} 区间上有二阶拉曼峰(即2D峰)。对本实施例样品4#的形貌分析使用JEM-2200FS场发射透射电子显微镜。图2给出的样品4#的透射电镜图片。图2显示纳米金刚石粒致密的吸附在褶皱的石墨烯片表面,大量的纳米金刚石粒会提高样品的比表面积(由图11氮吸附BET比表面积测试曲线所示),且纳米金刚石颗粒有利于提高锂离子的存储密度与传输速率,可做为一种理想的锂离子电池材料。

[0038] 实施例2纯石墨烯材料(没有加入纳米金刚石粉)微波辅助法的制备

[0039] 作为比较例采用实施例1的原料配比(不加纳米金刚石粉)和工艺过程制备纯石墨烯材料。具体的是:

[0040] 将柠檬酸2g和尿素6g溶解在30ml去离子水中形成无色透明溶液,经高频超声处理30~60min,将所得溶液置于微波炉中于850W功率下加热10min,溶液由无色变成黄褐色最后变成深棕色的固体反应结束。然后将得到的固体产物移至真空干燥箱,60℃条件下干燥1h。将干燥后的固体产物碾碎并研磨至粉末状,粉体颗粒小于10 μm 。放入管式炉,在氩气保护下进行碳化处理,900℃煅烧2小时。得到的碳化固体产物继续碾碎并研磨3~4h,直到粉体颗粒尺寸达到纳米级。将制得的纯石墨烯材料样品标记为样品1#。

[0041] 样品1#作为对比样品与样品4#作比较,结果如下。

[0042] 样品1#的XRD结果如图3所示,XRD图谱也可以看到2个较为明显的峰,分别位于 $2\theta=26^\circ$ 和 44° 附近,对应了六方石墨的(002)面和(101)面。表明样品1#、4#均具有石墨结构。图谱中,样品4#比样品1#的衍射峰峰形更加尖锐,信号也略好,表明样品4#的结晶性相比样品1#更高一些,样品4#的材料具有良好的层状结构,更适合锂离子的嵌入和脱出。样品1#的拉曼光谱(Raman)分析结果如图4所示,样品1#也是在(800-2000) cm^{-1} 之间均存在两个明显的特征峰,分别是1350 cm^{-1} 附近的D峰和1580 cm^{-1} 附近的G峰。在2650-3000 cm^{-1} 区间上有二阶拉曼峰(即2D峰)。样品1#的形貌如图1的透射电镜图片所示,由图1可以看出,样品为多层的

片状结构,表面存在一定程度的褶皱,如波纹状。用样品1#制作的锂离子电池负极用于锂离子电池,其性能测试见实施例5。在实施例5中可以看出,样品4#制作的锂离子电池负极用于锂离子电池的性能要比样品1#优秀很多。

[0043] 实施例3纳米金刚石粉/石墨烯纳米片复合电极材料的微波辅助法制备

[0044] 分别在2g柠檬酸和6g尿素溶解在30ml去离子水中添加0.04g、0.08g、0.20g粒径尺寸为5~10nm纳米的金刚石粉,(纳米金刚石粉的添加量占柠檬酸、尿素、纳米金刚石粉混合物质量的0.5%、1.0%、2.5%),经与实施例1同样的高频超声处理、微波炉加热、真空干燥箱干燥、碾碎研磨、在惰性气体氩气保护下进行碳化处理、继续碾碎并研磨,制得的纳米金刚石粉/石墨烯复合电极材料样品标记为样品2#、样品3#、样品5#。

[0045] 对样品2#、样品3#、样品5#经称量计算得石墨烯的质量约为0.6g,反应前后纳米金刚石粉的质量不变,得知样品2#、样品3#、样品5#中纳米金刚石粉与石墨烯的质量比分别为0.066:1、0.13:1、0.33:1。

[0046] 样品2#、样品3#、样品5#均可作为锂离子电池的负极材料。

[0047] 实施例4纳米金刚石粉与石墨烯直接混合的电极材料制备

[0048] 本实施例提供了对本发明又一种制备纳米金刚石/石墨烯电极的方法。直接将纳米金刚石粉与石墨烯按质量比1:3~4进行混合,在无水乙醇中经高频超声处理6~8h,使二者混合的更加充分。然后将石墨烯与纳米金刚石粉的悬浊液移至真空干燥箱,60℃条件下干燥直至无水乙醇完全蒸发。最后将干燥后的固体混合物碾碎并充分研磨至粉末状。得到的纳米金刚石粉/石墨烯复合电极材料记为样品6#。

[0049] 图12为商品化的石墨烯与纳米金刚石粉的混料制得的样品6#透射电镜图片,从图中可以看出纳米金刚石晶粒分散在石墨烯片表面,形成纳米金刚石粉/石墨烯复合电极材料,得到与实施例1和2相近的结果。

[0050] 实施例5用纳米金刚石粉/石墨烯纳米片复合材料制作锂离子电池的负极

[0051] 锂离子电池负极采用80wt%纳米金刚石/石墨烯复合材料(活性物质)、10wt%的粘结剂(聚偏氟乙烯,PVDF)和10wt%的助导电剂炭黑混合构成。三者混合研磨0.5h后装入容器中,容器内添加一定量的1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP,溶剂)再放置于磁力搅拌器上匀速搅拌6h,以至混合物为粘稠流体。以铜箔作为集流体,将上述混合粘稠物涂于铜箔上,涂层密度需均匀。将真空干燥箱的温度设置在120℃,并取上述铜箔涂片置于干燥箱内,计时12h后,取出待用。将制备好的铜箔涂片用专用切刀模具,切成若干个电极圆片,后用压片机压实极片上的活性材料,使其与集流体充分接触,防止脱料。

[0052] 实施例6:锂离子电池的制作及性能测试

[0053] 以样品1#、4#为典型代表,测试其用于锂离子电池的性能。以纯石墨烯纳米片的样品1#为对比样品。该测试制备的锂离子电池为CR-2025型纽扣电池。负极材料采用80wt%活性物质、10wt%的粘结剂(聚偏氟乙烯,PVDF)和10wt%的助导电剂炭黑混合构成,以铜箔作为集流体。将制备好的铜箔涂片用专用切刀模具,切成若干个电极圆片,后用压片机压实电极片上的活性材料,使其与集流体充分接触。然后称量电极片质量,以备计算后续的比容量参数等。取配套的电池正负极外壳,垫片,弹片以及聚丙烯隔膜,电解液,电极片等按照锂电池的制作规定操作,在手套箱内安全有序操作,封装电池。以样品1#、4#为锂电池负极活性材料所制得的电池分别标记为S1、S2。

[0054] 1) 充放电倍率测试

[0055] 在蓝电测试系统中测试实施例3中制备的电池S1、S2。在25℃下,按照一定的放电电流放电至0.02V;放电结束后,电池静置3分钟;然后以一定的电流密度恒流充电至3V,充电结束后,电池静置3分钟后以相同的电流密度恒流放电至0.02V;电池满充后静置3分钟,再以相同的条件充电。电化学性能测试结果如图5所示,从图中可以看出样品4#的首次放电和充电比容量分别达到了1085mAhg⁻¹和749mAhg⁻¹,首次放电效率为61%,随着循环次数的增加,放电容量有小幅的下降,第50次循环的充放电容量为646mAhg⁻¹,接近石墨理论容量的2倍,充放电库伦效率接近100%。样品1#的首次循环容量分别为874.7mAhg⁻¹和444.2mAhg⁻¹,首次放电效率为51%,循环稳定后容量保持在300mAhg⁻¹附近,库伦效率也接近100%。这一容量比样品4#的容量低。

[0056] 变倍率放电,依次设定为0.2C,0.5C,1C,5C,10C,对电池S1、S2进行充电可逆比容量测试。电化学性能测试结果如图6所示。由图可以看出,纳米金刚石粉/石墨烯纳米片复合材料(样品4#)制得的电池S2变倍率充放电情形下,均有很好的比容量与保持率,显示了优异的电化学性能。

[0057] 2) 充放电循环伏安测试

[0058] 循环伏安测试条件为测试温度控制在25℃,应用电化学工作站,设置扫描速度为0.1mV/s,选用样品1#、4#为电极活性物质。如图7、8中分别给出了前5次循环的循环伏安曲线,可以看出除了第一次循环中有特殊的峰出现外,从第二次循环以后,CV曲线趋于稳定。从图中可以看出样品4#的稳定性较样品1#更好。在第一次循环曲线中,位于0.3V到1.0V处宽的特征峰对应了固体电解质界面膜(SEI)的产生。SEI膜是在锂离子电池首次充放电过程中,电极材料与电解液在固液相界面上发生反应而形成一层覆盖于电极材料表面的钝化层,该钝化层能阻止电解液的进一步反应,从而提高电池的稳定性。有纳米金刚石的电极形成的更稳定的SEI膜,有利于获得优良特性的电池

[0059] 3) 恒倍率充放电曲线测试

[0060] 以样品1#、4#为电极活性物质制备的电池S1、S2的恒倍率充放电曲线分别如图9、10所示,倍率大小为0.2C,电压范围为0.02-3V,图中给出了有代表性的5次曲线。在第一次充放电曲线中,可以看出在0.6V附近有一个比较明显的放电平台,对应了CV曲线的SEI峰。随后的循环中充放电容量趋于稳定。这表明容量的不可逆损失主要发生在第一次充放电过程中。由图9所示样品1#的首次循环容量分别为874.7和444.2mAhg⁻¹,首次放电效率为51%,从图中10可以看出样品4#的首次放电和充电比容量分别达到了1085和749mAhg⁻¹,远高于石墨的理论容量372mAhg⁻¹,不可逆容量为336mAhg⁻¹,首次放电效率为61%,高于样品1#。充放电曲线几乎无变化,表明具有较好的循环稳定性。综上所述,纳米金刚石粉/石墨烯纳米片复合材料(样品4#)制得的电池S2较(样品1#)制得的电池S1均有很好的比容量与保持率,显示了优异的电化学性能。

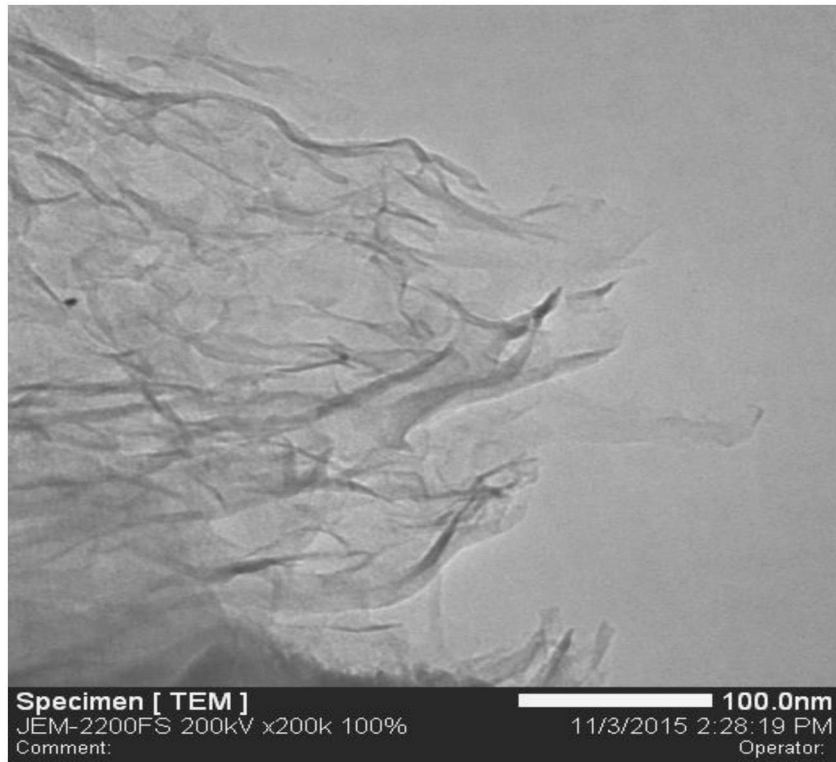


图1

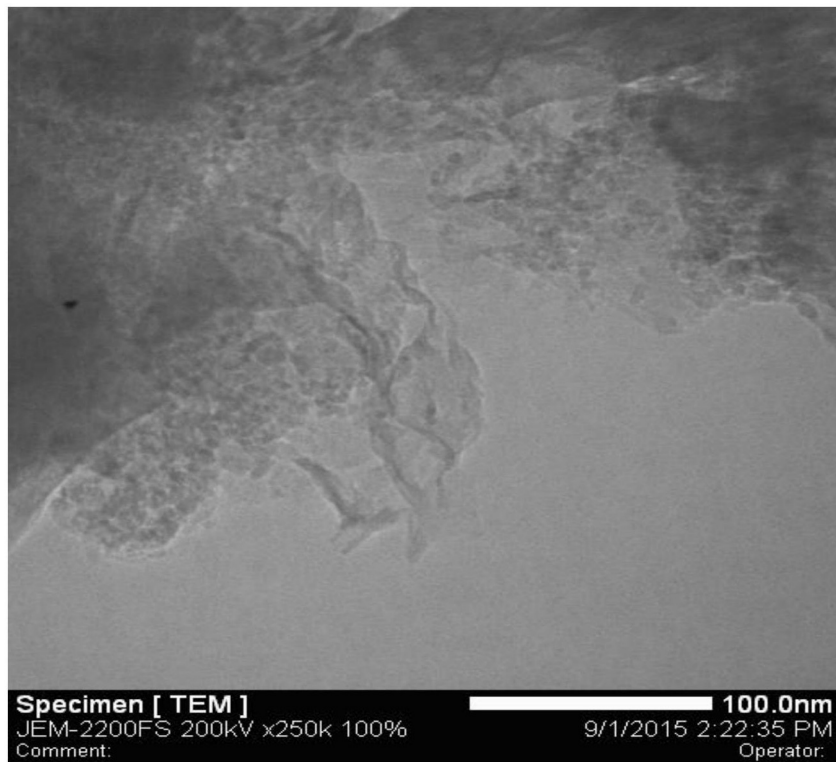


图2

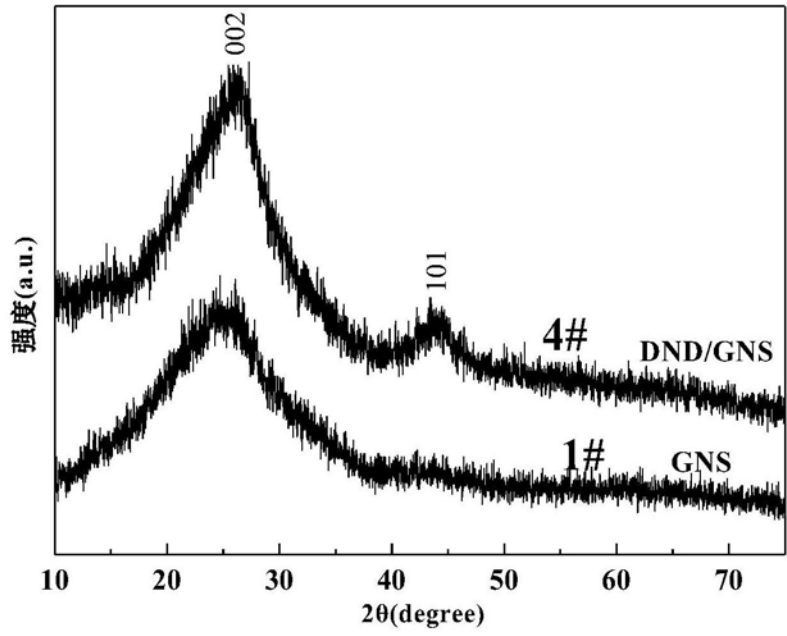


图3

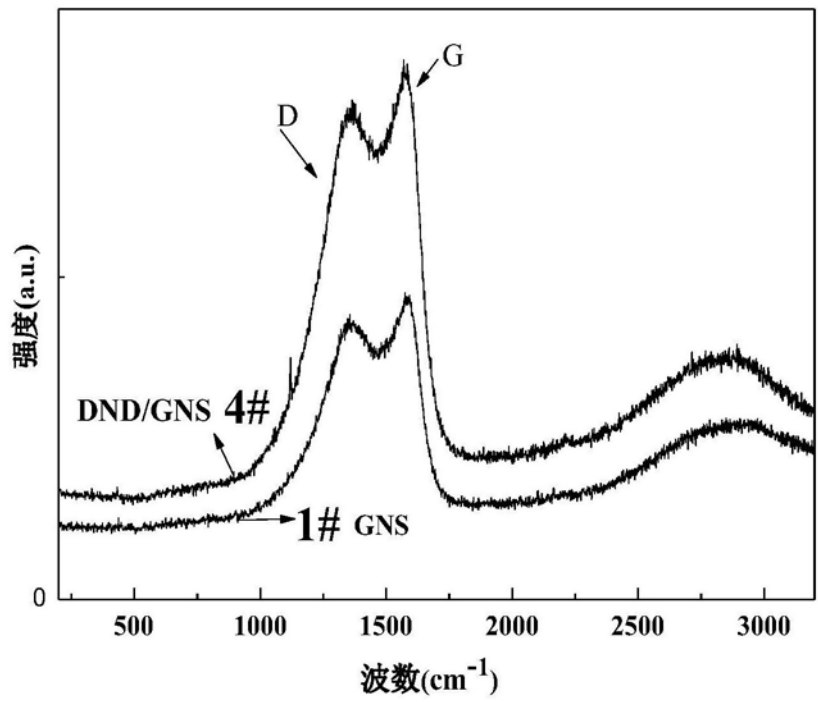


图4

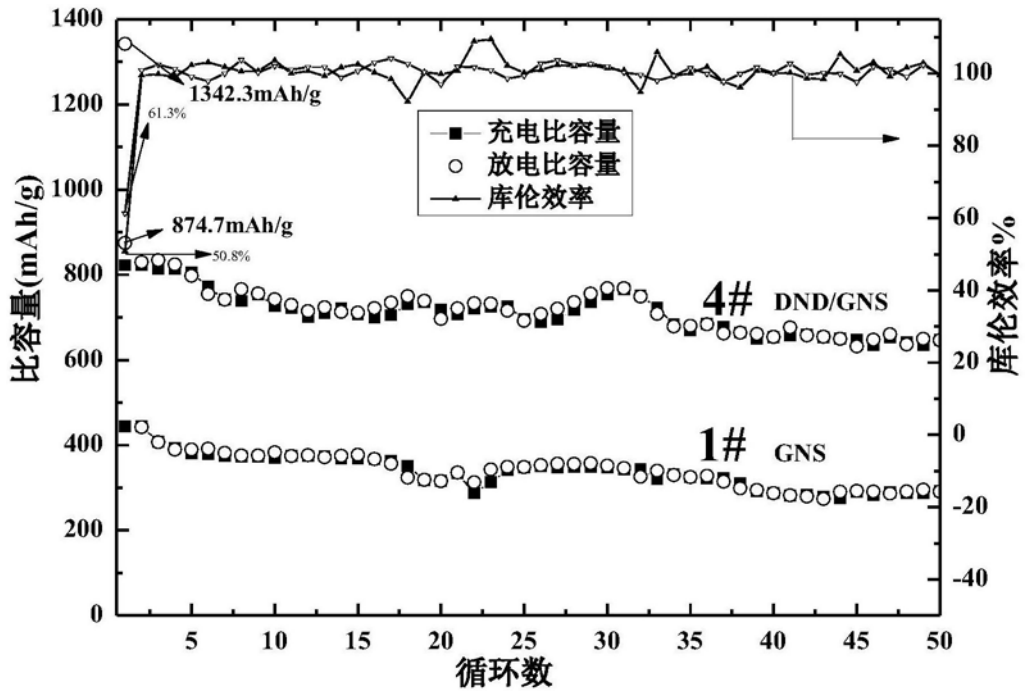


图5

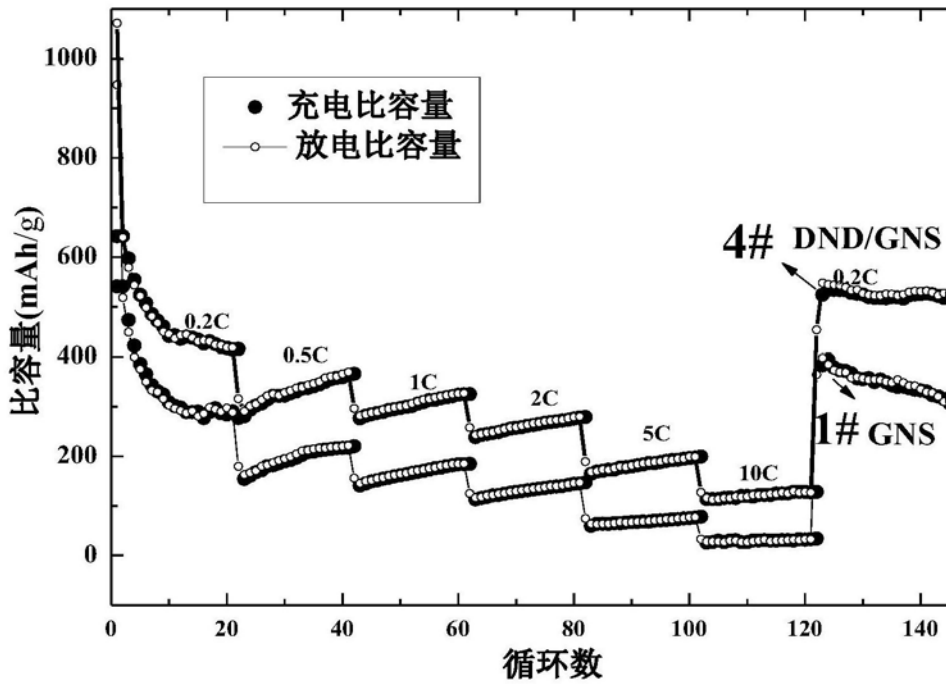


图6

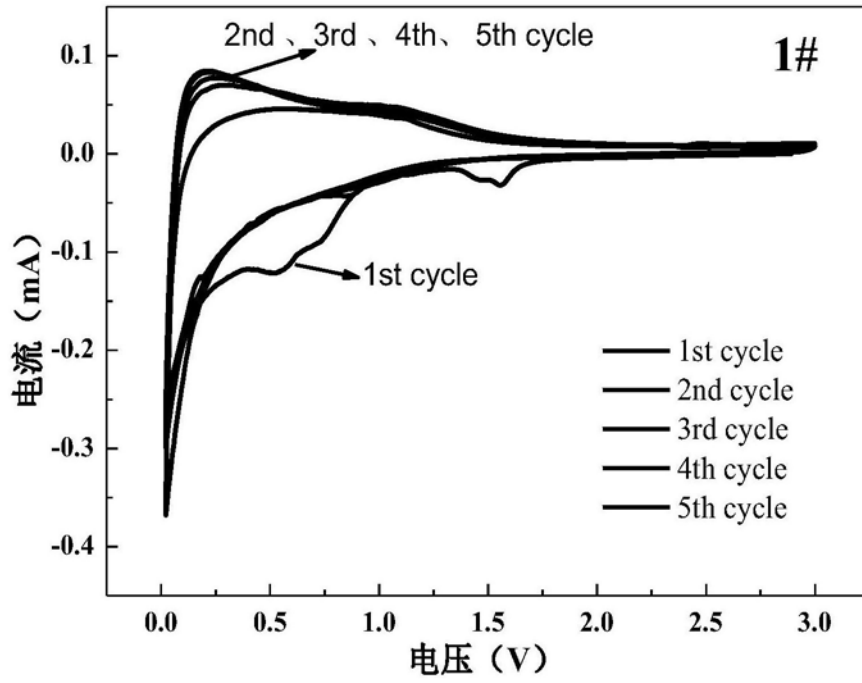


图7

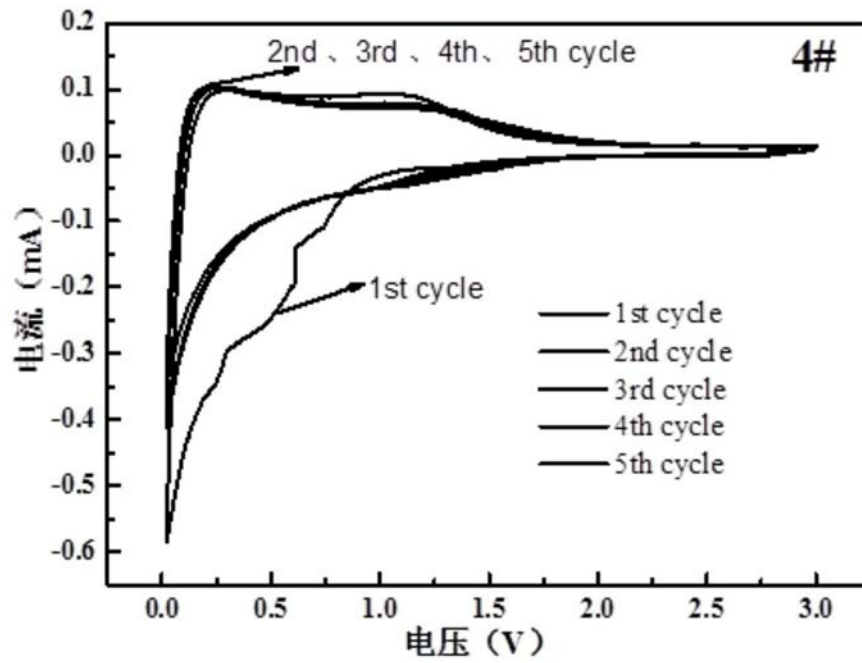


图8

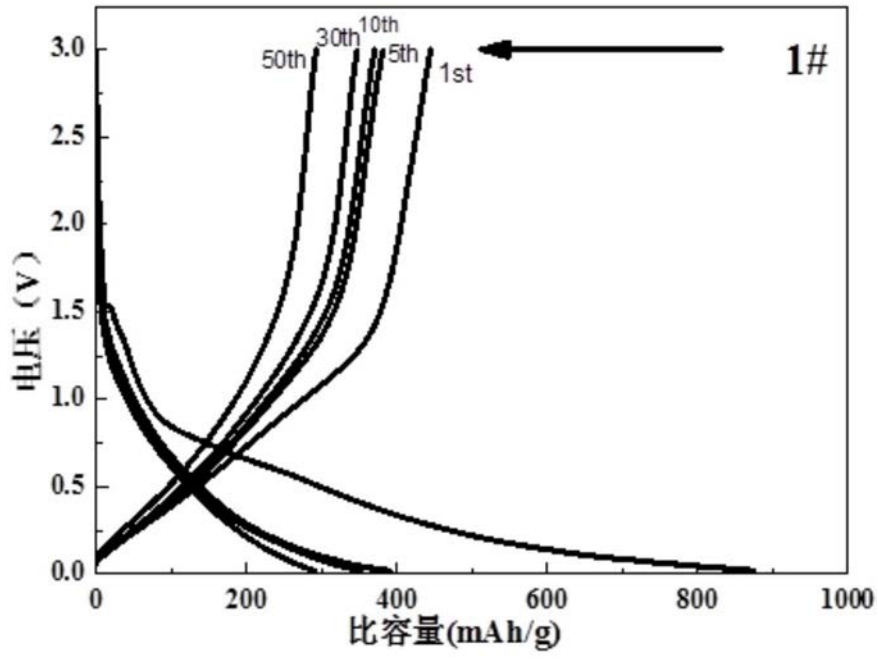


图9

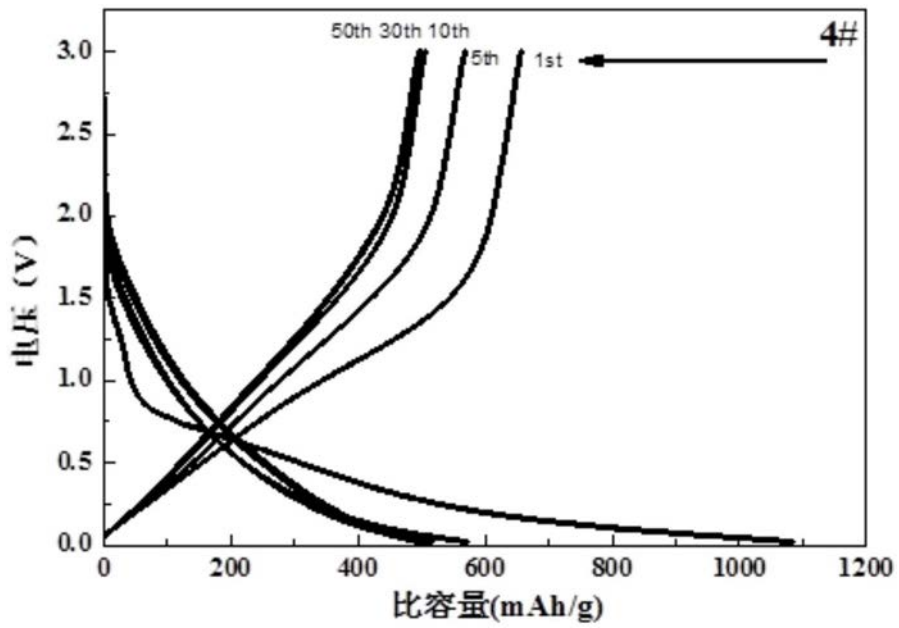


图10

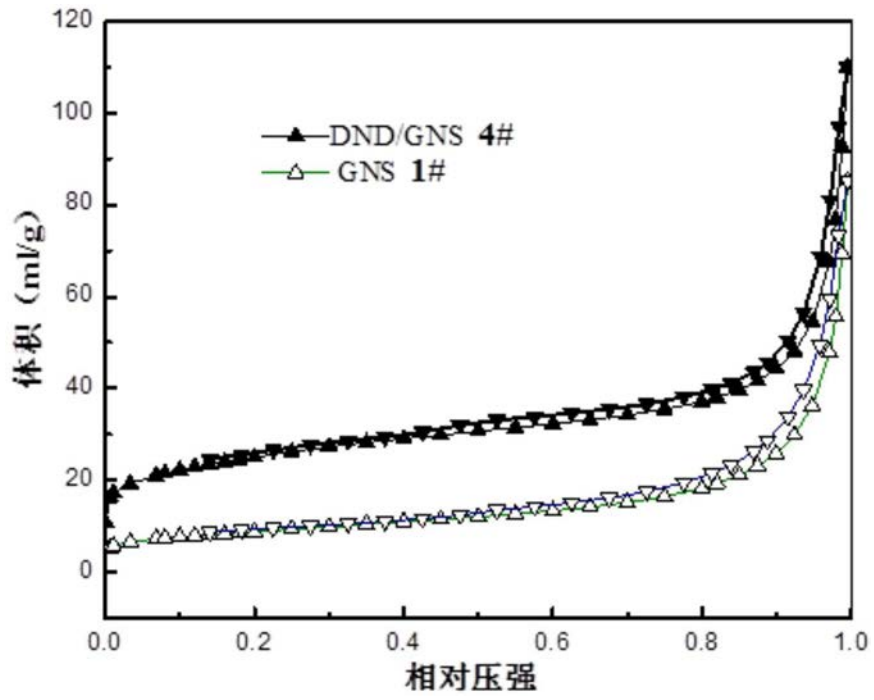


图11

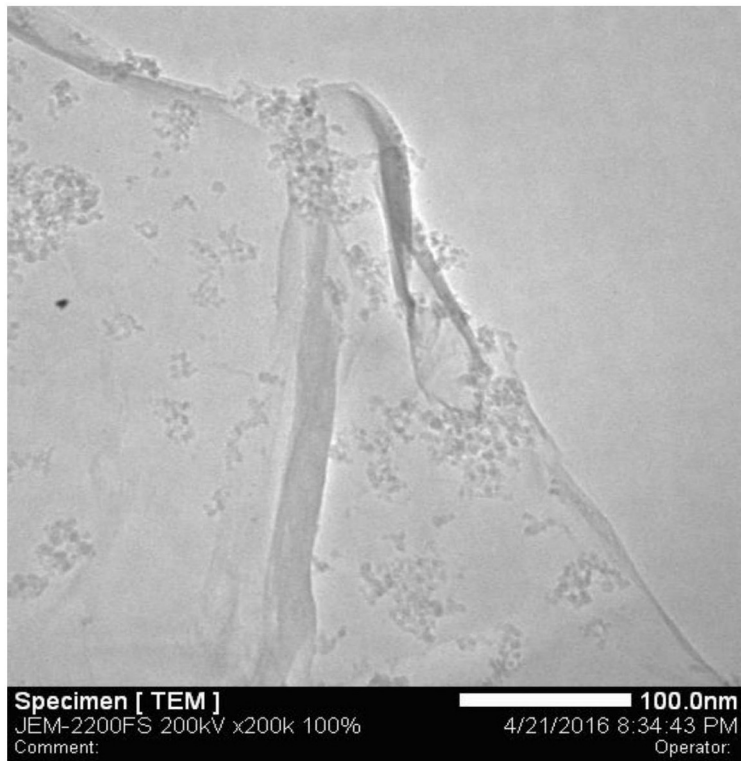


图12