



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106941164 A

(43)申请公布日 2017. 07. 11

(21)申请号 201710232281.7

(22)申请日 2017.04.11

(71)申请人 东南大学

地址 211189 江苏省南京市江宁区东南大学路2号

(72)发明人 陈坚 沈园方 王丹 徐晖

(74)专利代理机构 南京苏高专利商标事务所
(普通合伙) 32204

代理人 柏尚春

(51) Int. Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/38(2006.01)

H01M 4/583(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

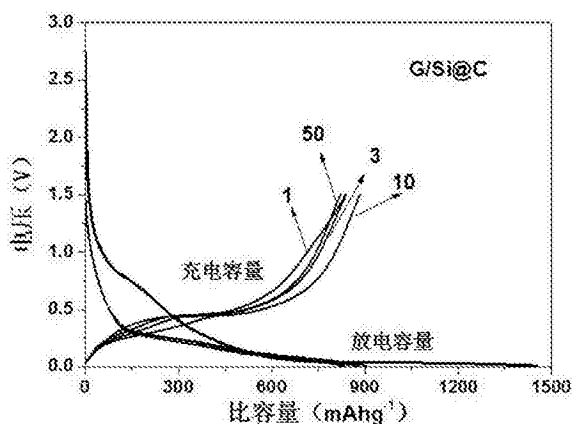
权利要求书2页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种锂离子电池负极核壳包覆结构材料的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种锂离子电池负极核壳包覆结构材料的制备方法,该制备方法工艺简单,制备过程易控制。本发明先制备出氧化石墨烯材料,再将纳米硅制备成核壳结构的碳包覆硅材料,将氧化石墨烯与碳包覆硅粉按一定比例溶液共混,混合均匀后抽滤成二维薄膜,然后采用热还原,获得核壳结构硅@碳/石墨烯复合材料。采用本发明方法制备的电极材料在电流密度为 $200\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,首次充放电容量分别为 $835.8\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1452.3\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,100次循环以后充放电容量为 $705.1\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $710.9\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,容量保持率达到84.4%,循环稳定性较好。



1. 一种锂离子电池负极核壳包覆结构材料的制备方法,其特征在于,该制备方法包括如下步骤:

步骤一、二氧化硅层包覆,将纳米硅粉加入到乙醇与水体积比为4:1~4溶液中超声分散,再滴入浓氨水和正硅酸乙酯,常温下磁力搅拌,加入乙醇/水混合溶液离心三到五次,分离干燥,得到的二氧化硅包覆硅;

步骤二、碳包覆,将步骤一中得到的二氧化硅包覆硅溶于水中,加入三羟甲基氨基甲烷缓冲剂超声混合均匀,加入盐酸多巴胺,常温下磁力搅拌20h~24h,使盐酸多巴胺水解附在二氧化硅表面,用去离子水离心三到五次,分离干燥,对干燥后的样品进行煅烧处理,在氩气气氛保护下,600℃~800℃保温2h~4h,待自然冷却;

步骤三、将步骤二得到的产物用氢氟酸刻蚀,去除二氧化硅层,得到碳包覆硅Si@C核壳结构的材料;

步骤四、将步骤三得到的产物Si@C与氧化石墨烯GO分别溶于水中,超声分散1h~2h后溶液共混,GO与Si@C的比例为2:1~2:4,磁力搅拌后取混合液在真空水泵上进行抽滤,得到氧化石墨烯/碳包覆硅GO/Si@C二维复合材料;

步骤五、将步骤四得到的产物进行热处理还原,恢复石墨烯的导电性,得到石墨烯/碳包覆硅G/Si@C复合材料,作为锂离子电池负极核壳包覆结构材料。

2. 根据权利要求1所述的锂离子电池负极核壳包覆结构材料的制备方法,其特征在于,步骤一所述二氧化硅层包覆,首先纳米硅粉一定要在乙醇/水混合溶液中分散均匀,取出,滴入浓氨水使正硅酸乙酯在碱性环境中水解,切勿超声,才能使水解产物二氧化硅包覆在纳米硅表面,室温下搅拌8h~10h,使二氧化硅包覆更加均匀,之后加入乙醇/水混合溶液,通过离心快速分离,离心转速为5000r/min~10000r/min,在真空条件下80℃,干燥8h~12h。

3. 根据权利要求1所述的锂离子电池负极核壳包覆结构材料的制备方法,其特征在于,步骤二所述碳包覆过程中,加入去离子水离心前应充分搅拌,溶液颜色为黑色,高温煅烧阶段升温速率小于3℃/min。

4. 根据权利要求1所述的锂离子电池负极核壳包覆结构材料的制备方法,其特征在于,步骤三所述刻蚀二氧化硅,将步骤二的样品溶于去离子水中超声分散开,滴入HF超声20~40分钟,超声时间不能太长,因为多余的氢氟酸会与纳米硅发生副反应,最后都刻蚀没了,只剩碳壳,时间也不能太短,二氧化硅不能完全刻蚀掉,这样的材料制备成负极材料时也不能获得优异的电化学性能,步骤三目的是刻蚀掉二氧化硅又不会产生副反应,最后获得Si@C核壳结构的材料。

5. 根据权利要求1所述的锂离子电池负极核壳包覆结构材料的制备方法,其特征在于,步骤四所述Si@C与GO复合,利用溶液共混法,常温下磁力搅拌4~6h,使Si@C材料均匀分散在氧化石墨烯的片层中,取混合溶液抽滤1h~3h,然后放入冷冻干燥箱中,进行抽干,通过抽干是为了使复合材料与滤膜更容易分开,避免材料黏在滤膜上,时间为8h~10h,控制溶液的量使复合材料的厚度为20μm~30μm,下一步还原氧化石墨烯更加充分。

6. 根据权利要求1所述的锂离子电池负极核壳包覆结构材料的制备方法,其特征在于,步骤五所述所述热处理还原的温度设在600℃~1000℃升温速率为3℃/min~5℃/min,保温2h~4h,降温随炉冷却到常温,压力在50Pa至常压之间,气氛是氩气保护,保证热处理炉

的气密性,热还原之前通保护气体,排除干净炉内的氧气。

一种锂离子电池负极核壳包覆结构材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂离子电池负极核壳包覆结构材料的制备方法,属于纳米材料和新能源材料领域。

背景技术

[0002] 锂离子电池因具有工作电压高、能量密度大、循环寿命长、自放电小、无记忆效应等突出优点,已经成为目前应用最广泛的二次电池。负极材料是锂离子电池中的重要组成部分。硅负极材料具有最高的理论比容量($\sim 4200\text{mAh/g}$)和较低的充放电电位以及丰富的储量等优势被认为最有望取代传统石墨负极材料,成为下一代新型大容量锂离子电池负极材料。然而在充放电过程中,硅材料存在巨大的体积变化($\sim 300\%$),导致电极材料破碎粉化,从而使得容量快速衰减、循环稳定性下降,因而限制其商业化的应用。

[0003] 在之前的研究中,许多研究者采用诸如硅颗粒纳米化,设计纳米结构;复合化,即在硅表面进行碳、金属、金属化合物修饰的方法来改善硅负极的电化学性能。其中,碳包覆的纳米硅,可以提高其电导率,并抑制其体积变化,然而,由于硅的体积变化产生机械应力,进而导致开裂,最后导致结构被破坏,电导率下降,活性物质脱落;氧化石墨烯与纳米硅粉复合再经过热还原后,得到的石墨烯与硅仅靠机械结合,且石墨烯的缺陷较多,在多次循环之后,硅容易从石墨烯基体中脱离,体积膨胀得不到抑制,导致其容量衰减。为了解决上述问题,设计出核壳结构的碳包覆与石墨烯共同作用,可能是一个更好的选择。核壳结构的碳包覆,能够为硅的体积膨胀提供足够的空间,不会对碳层产生机械应力,而破坏碳层;石墨烯作为一种新型材料,具有高电导率,良好的机械强度和大的比表面积等优点,将核壳结构的碳包覆硅颗粒嵌入到石墨烯片层之中,在充放电循环中,电解液无法与纳米硅颗粒直接接触,因而SEI膜在壳外形成,不会因为硅的体积变化破坏SEI膜,从而提高循环稳定性,因此,利用碳包覆层与石墨烯共筑的复合导电结构,可以显著提高硅负极的电化学性能。

发明内容

[0004] 技术问题:本发明的目的是提供一种锂离子电池负极核壳包覆结构材料的制备方法,该方法是将硅制备成核壳结构的碳包覆材料与氧化石墨烯溶液共混,再抽滤成膜,通过热还原,获得核壳结构碳包覆硅/石墨烯复合材料,制备成锂离子电池负极材料,该方法具有高性能、操作简单和易于调控的特点等,应用于锂离子电池的负极时,可提高电池的电化学性能。

[0005] 技术方案:本发明的一种锂离子电池负极核壳包覆结构材料的制备方法包括如下步骤:

[0006] 步骤一、二氧化硅层包覆,将纳米硅粉加入到乙醇与水体积比为4:1~4溶液中超声分散,再滴入浓氨水和正硅酸乙酯,常温下磁力搅拌,加入乙醇/水混合溶液离心三到五次,分离干燥,得到的二氧化硅包覆硅;

[0007] 步骤二、碳包覆,将步骤一中得到的二氧化硅包覆硅溶于水中,加入三羟甲基氨基

甲烷缓冲剂超声混合均匀,加入盐酸多巴胺,常温下磁力搅拌20h~24h,使盐酸多巴胺水解附在二氧化硅表面,用去离子水离心三到五次,分离干燥,对于干燥后的样品进行煅烧处理,在氩气气氛保护下,600℃~800℃保温2h~4h,待自然冷却;

[0008] 步骤三、将步骤二得到的产物用氢氟酸刻蚀,去除二氧化硅层,得到碳包覆硅Si@C核壳结构的材料;

[0009] 步骤四、将步骤三得到的产物Si@C与氧化石墨烯GO分别溶于水中,超声分散1h~2h后溶液共混,GO与Si@C的比例为2:1~2:4,磁力搅拌后取混合液在真空水泵上进行抽滤,得到氧化石墨烯/碳包覆硅GO/Si@C二维复合材料;

[0010] 步骤五、将步骤四得到的产物进行热处理还原,恢复石墨烯的导电性,得到石墨烯/碳包覆硅G/Si@C复合材料,作为锂离子电池负极核壳包覆结构材料。

[0011] 其中:

[0012] 步骤一所述二氧化硅层包覆,首先纳米硅粉一定要在乙醇/水混合溶液中分散均匀,取出,滴入浓氨水使正硅酸乙酯在碱性环境中水解,切勿超声,才能使水解产物二氧化硅包覆在纳米硅表面,室温下搅拌8h~10h,使二氧化硅包覆更加均匀,之后加入乙醇/水混合溶液,通过离心快速分离,离心转速为5000r/min~10000r/min,在真空条件下80℃,干燥8h~12h。

[0013] 步骤二所述碳包覆过程中,加入去离子水离心前应充分搅拌,溶液颜色为黑色,高温煅烧阶段升温速率小于3℃/min。

[0014] 步骤三所述刻蚀二氧化硅,将步骤二的样品溶于去离子水中超声分散开,滴入HF超声20~40分钟,超声时间不能太长,因为多余的氢氟酸会与纳米硅发生副反应,最后都刻蚀没了,只剩碳壳,时间也不能太短,二氧化硅不能完全刻蚀掉,这样的材料制备成负极材料时也不能获得优异的电化学性能,步骤三目的是刻蚀掉二氧化硅又不会产生副反应,最后获得Si@C核壳结构的材料。

[0015] 步骤四所述Si@C与GO复合,利用溶液共混法,常温下磁力搅拌4~6h,使Si@C材料均匀分散在氧化石墨烯的片层中,取混合溶液抽滤1h~3h,然后放入冷冻干燥箱中,进行抽干,通过抽干是为了使复合材料与滤膜更容易分开,避免材料黏在滤膜上,时间为8h~10h,控制溶液的量使复合材料的厚度为20μm~30μm,下一步还原氧化石墨烯更加充分。

[0016] 步骤五所述所述热处理还原的温度设在600℃~1000℃升温速率为3℃/min~5℃/min,保温2h~4h,降温随炉冷却到常温,压力在50Pa至常压之间,气氛是氩气保护,保证热处理炉的气密性,热还原之前通保护气体,排除干净炉内的氧气。

[0017] 有益效果:

[0018] 1、本发明采用水和乙醇做溶剂,水和乙醇互溶保证溶剂的均匀性,绿色环保。还原工艺简单易控制,成本低。

[0019] 2、本发明复合材料薄膜还原后获得多层网络结构,由于石墨烯二维结构优异的力学性能,以及较高的导电性,有利于增大活性材料和电解液的接触,进而缩短了锂离子在电极中的传输路径。

[0020] 3、本发明产物中碳包覆硅的核壳结构,一方面为硅在充放电过程中的体积膨胀提供了足够的空间,另一方阻止电解液与纳米硅颗粒直接接触,使SEI膜在壳外形成,避免了因硅的体积变化导致SEI膜破坏,可以有效提高锂离子电池的充放电的可逆性和循环稳定

性等。

附图说明

[0021] 图1是本发明实例1得经刻蚀后的碳包覆硅核壳结构的透射电镜图片。

[0022] 图2(a)是G/Si@C复合材料制备成锂离子电池负极材料的装配示意图,(b)纽扣电池实物图

[0023] 图3是本发明实施实例1得到的锂离子电池负极核壳结构材料的前三次循环伏安曲线图,首次放电容量为 $1452.3\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,经历三个循环后仍保持在 $876\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

[0024] 图4是本发明实施实例1得到的锂离子电池负极核壳结构材料的恒电流循环性能图;经过100次循环后容量 $710.9\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,库伦效率到达99.19%。

具体实施方式

[0025] 实施例1:

[0026] 取160mL无水乙醇加40mL去离子水,称取200mg纳米硅粉加入水乙醇混合溶液中,密封后超声2h,向溶液中加入2mL浓氨水,1mL正硅酸乙酯,磁力搅拌8~10h,离心三次,清洗溶液为体积比1:1的乙醇与水的混合液,之后80℃恒温干燥8h;取400mg样品溶于160mL去离子水中加入193.8mgTris缓冲剂,超声2h,加入400mg盐酸多巴胺,搅拌反应24h,用去离子水离心三次,80℃恒温干燥8h,对样品进行煅烧处理,在氩气气氛中煅烧,使表面有机物碳化,700℃保温2h,升温速率为3℃/min,待自然冷却;将样品在去离子水中超声分散后滴入HF刻蚀30min,过滤分离,用去离子水清洗三次,之后80℃恒温干燥10h,获得核壳结构的碳包覆硅材料,对产物进行透射电镜观察结果如图1所示;

[0027] 取氧化石墨烯(GO) 100mg加入到50mL去离子水中配置成2mg/mL,碳包覆硅200mg加入到100mL去离子水中配置成2mg/mL,超声分散2h后,两种溶液在恒温25℃的水浴锅中混,搅拌4~6h分散均匀,将混合溶液分置在真空水泵中抽滤,约2h后取出,在冷冻干燥机中抽干,将得到的产物于氩气气氛的热处理炉中,加热升温至700℃,保温120min,气压在50Pa。即得到核壳结构的碳包覆硅/石墨烯复合材料材料,对产物进行透射电镜观察,结果如图2所示;

[0028] 对产物进行涂片作为工作电极,锂片作为参比电极,装配锂离子电池,装配图如图3所示,a图为电池装配示意图,b图为锂电池实物图;

[0029] 对该产物做负极的锂离子电池进行充放电循环性能测试分析,充放电结果如图4所示,第一次放电容量在首次充放电容量分别为 $835.8\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1452.3\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,经历50个循环后仍保持在 $820.9\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $832\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,容量保持率为98.2%,循环性能测试由图5所示,循环稳定性较好,5次循环之后,库伦效率达到97%以上,60次循环之后库伦效率超过99%,接近100%,100次循环以后充放电容量为 $705.1\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $710.9\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,容量保持率达到84.4%,循环稳定性较好。

[0030] 实施例2:

[0031] 取氧化石墨烯(GO) 150mg加入到75mL去离子水中配置成2mg/mL,碳包覆硅150mg加入75mL去离子水中配置成2mg/mL,均超声分散2h,二者溶液共混磁力搅拌4h分散均匀后抽滤,约1.5h后取出,将获得的薄膜放进干燥机中干燥处理12h,得到GO/Si@C复合材料,将得

到的产物于真空热处理炉中,加热升温至700℃,保温120min,气压在50Pa。即得到r-GO/Si@C复合材料材料,制备成锂离子电池负极材料,首次充放电容量分别为630.5mAh·g⁻¹和1162.1mAh·g⁻¹,100次循环之后还有553.8mAh·g⁻¹和560.5mAh·g⁻¹,首次容量较低,但是循环稳定性能较好,容量保持率达到87.8%。

[0032] 实施例3:

[0033] 取氧化石墨烯(GO) 200mg加入到100mL去离子水中配置成2mg/mL,碳包覆硅100mg加入到50mL去离子水中配置成2mg/mL,均超声分散2h,二者溶液搅拌6h分散均匀后在真空水泵中抽滤,约2.5h后取出,将获得的薄膜放进干燥机中干燥处理12h,得到GO/Si@C复合材料,将得到的产物于真空热处理炉中,加热升温至700℃,保温120min,气压在50Pa。即得到r-GO/Si@C复合材料材料,制备成锂离子电池负极材料,首次充放电容量分别为259.5mAh·g⁻¹和734.3mAh·g⁻¹,100次循环之后还有289.5mAh·g⁻¹和291.5mAh·g⁻¹,虽然容量太低,但是循环稳定性非常好,几乎无容量亏损。

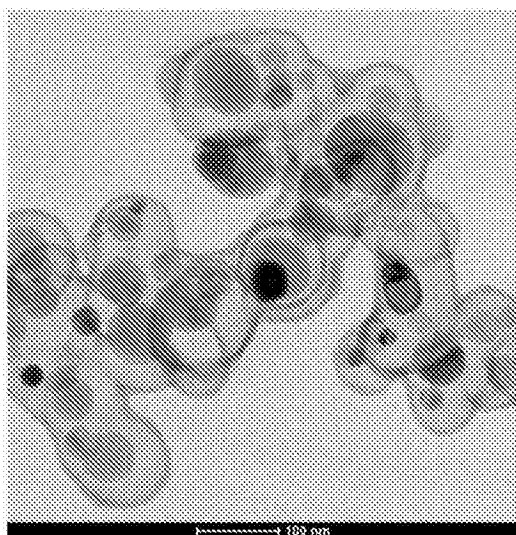


图1

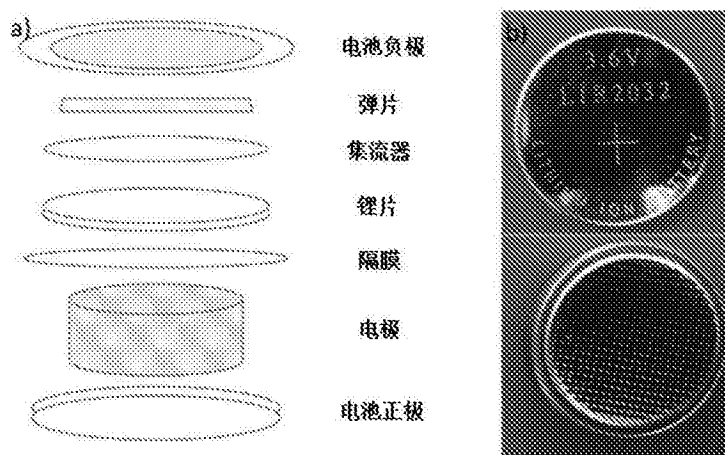


图2

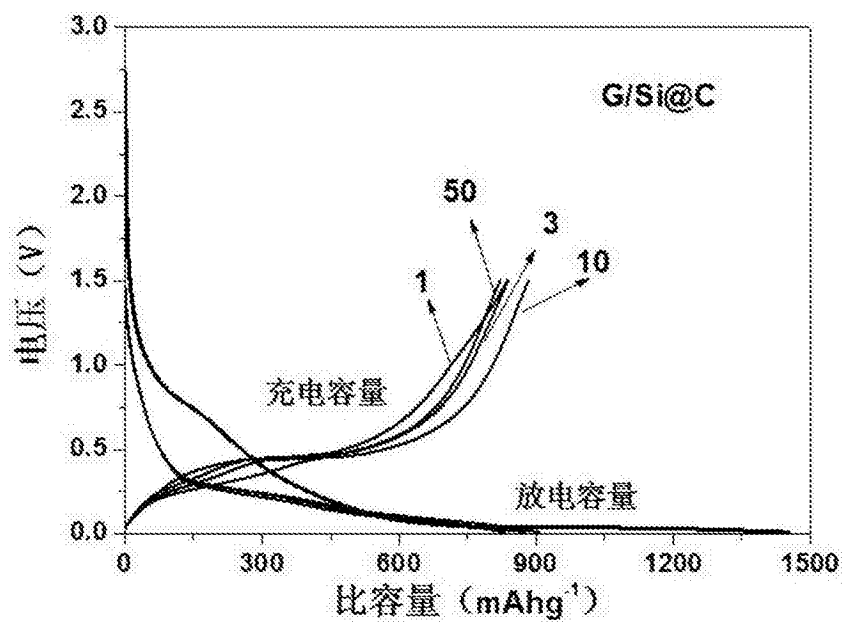


图3

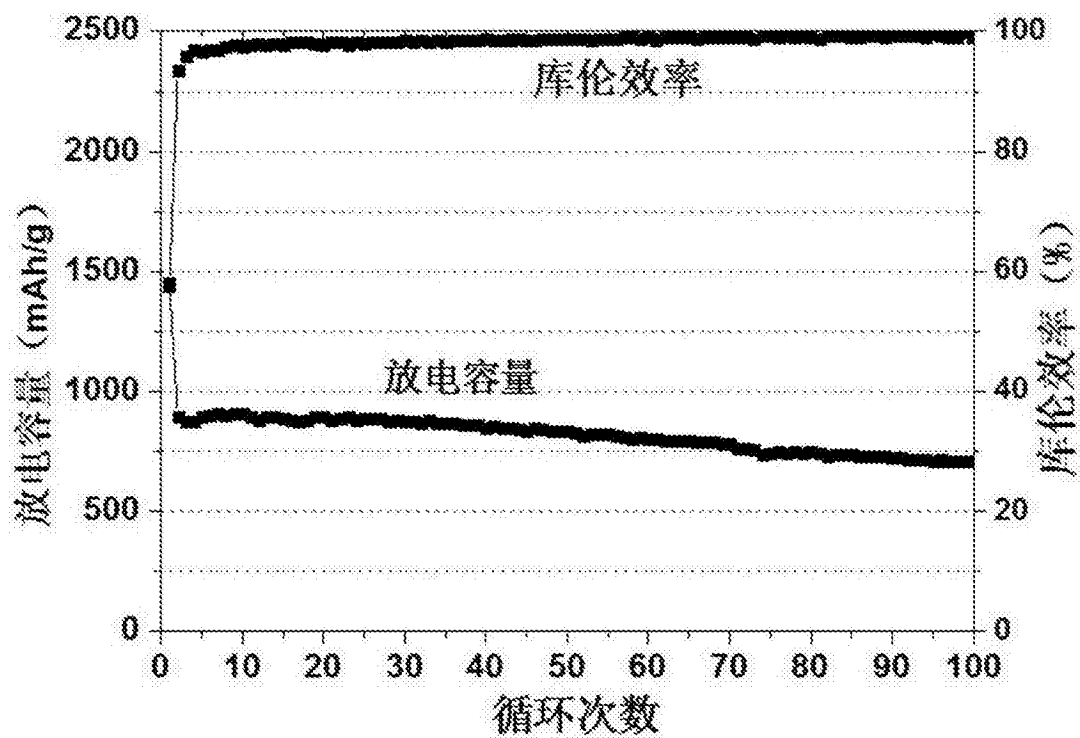


图4