



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112928266 A

(43) 申请公布日 2021.06.08

(21) 申请号 202110229463.5

B82Y 30/00 (2011.01)

(22) 申请日 2021.03.02

(71) 申请人 西安建筑科技大学

地址 710055 陕西省西安市碑林区雁塔路
13号

(72) 发明人 张聪惠 梁丹莹 赵旭 宋国栋
章勋亮 何晓梅

(74) 专利代理机构 西安通大专利代理有限责任
公司 61200

代理人 高博

(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1页 说明书8页 附图2页

(54) 发明名称

一种石墨烯包覆纳米多孔锡复合材料制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种石墨烯包覆纳米多孔锡复合材料制备方法,首先利用镁锡合金对氧化石墨烯的原位还原作用,在氧化石墨烯水溶液里同时实现氧化石墨烯的还原和镁锡合金的石墨烯包覆;然后在通过去合金化法对合成的石墨烯包覆镁锡合金复合材料进行选择性的腐蚀,得到石墨烯包覆纳米多孔锡复合材料。本发明制备出来的复合材料,不仅提高的锡电极的导电性能,还有有效的缓解了锡负极材料的体积膨胀问题,从而提高电池的电化学性能。

1. 一种石墨烯包覆纳米多孔锡复合材料制备方法,其特征在于,制备锡基合金粉末,然后将锡基合金粉末浸入氧化石墨烯水溶液中进行充分反应,利用锡基合金对氧化石墨烯进行原位还原,同时对锡基合金实现石墨烯包裹得到石墨烯包覆镁锡合金复合材料,最后在腐蚀性溶液中对合成的石墨烯包覆镁锡合金复合材料进行去合金化,得到石墨烯包覆纳米多孔锡复合材料。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,制备锡基合金粉末具体为:

通过电弧熔炼的方式,将金属镁和金属锡以共晶合金成分比例加入进坩埚进行熔炼并保温,待合金成分均匀后浇铸成型得合金铸锭,将合金铸锭捣碎制成粉末,对粉末进行筛选,得到粒径1~100 μm 的锡基合金粉末。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,熔炼处理的温度为700~800 $^{\circ}\text{C}$,保温时间为30min~1h。

4. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,使用61 μm 和98 μm 两种筛子进行不同粒度的锡基合金粉末筛选。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,氧化石墨烯水溶液的浓度为0.05~2mg/mL。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,将锡基合金粉末浸入氧化石墨烯水溶液中经磁力搅拌进行充分反应,搅拌时间为1~12h。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,腐蚀性溶液的浓度为0.01~1mol/L,反应时间为1~12h。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,腐蚀性溶液为盐酸,磷酸,醋酸或氯化钠溶液。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的方法,其特征在于,石墨烯包覆纳米多孔锡复合材料的孔径为50~100nm。

一种石墨烯包覆纳米多孔锡复合材料制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于储能器件电极材料制备技术领域,具体涉及一种石墨烯包覆纳米多孔锡复合材料制备方法。

背景技术

[0002] 随着社会不断地进步、科技的发展,能源问题也接踵而至。人类对石油、煤炭和天然气等不可再生能源的消耗是不可估量的,而且这些能源消耗也给环境带来了一系列的问题,如温室效应,酸雨,雾霾等。所以保护以及合理利用不可再生资源 and 开发绿色无污染,高效的新能源体系迫在眉睫。在此背景下具有高比能量、小体积、重量轻、温度范围较宽、无记忆及无污染等优点的锂电池应运而生。随着新能源汽车,风能太阳能储能等领域的不断开发,对环境友好,无论生产、使用和报废都不存在镉、铅、汞等对环境有污染的元素绿色电池(锂离子电池)受到很大的关注,被广泛用于便携式电子设备、电子监控设备以及电动汽车等各个领域,进而对锂离子电池的容量和能量储存提出了更高的要求。因此,开发具有高容量和高稳定性的锂离子电池具有重要的研究意义和应用前景。其中,作为锂离子电池容量和能量密度的决定电极,具有高容量及高稳定性的负极材料的设计与开发是实现这一目标的重要研究内容。

[0003] 目前商品化的锂离子电池负极材料多以碳类材料为主,但是碳材料的理论容量和安全问题限制了锂离子电池的进一步发展。而锡可以与锂形成合金,有可能取代石墨成为下一代锂离子电池负极材料由于金属锡和锂可以发生合金化反应,而且锡的理论质量比容量为990mAh/g,体积比容量为7200mAh/cm³,接近石墨的三倍,是一种很有应用前景的负极材料。

[0004] 锡基材料是属于合金/去合金型储锂材料,锡基材料作为典型的合金型储锂材料,与有机电解质具有很好的相容性,导电性良好,金属基负极可以形成含锂量很高的锂合金,储锂容量较高,但是,锡负极在充放电过程中经历着巨大的体积膨胀效应(>300%),从而易导致电极材料的粉化,大大降低了电池的循环性能。为了解决以上问题,研究者从制备具有纳米结构(纳米颗粒、纳米管、纳米线、纳米薄膜和多孔结构等)的锡材料和制备锡的复合材料各个方面对其进行锡负极的改性,解决的方法之一是制备多孔的活性/非活性(低活性)复合合金材料。多孔材料起到分散缓冲介质的作用,经实验证明具有良好的循环性能。虽然多孔材料可以改善电极材料的体积膨胀问题,但是降低了材料的导电性能,从而影响材料的充放电效率和倍率性能;制成多孔材料之后增加了材料与电解液的接触面积,消耗更多的电解液形成SEI膜,严重影响电池的性能。因此,需要对多孔材料进行进一步的改性,即对多孔材料进行复合化。成为锡负极电极材料的研究重点。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题在于针对上述现有技术中的不足,提供一种石墨烯包覆纳米多孔锡复合材料制备方法,该方法方便简便易操作,且成本低,制备的锡基复合材料作为

锂离子电池负极材料拥有较高的比容量和较好的稳定性能。

[0006] 本发明采用以下技术方案：

[0007] 一种石墨烯包覆纳米多孔锡复合材料制备方法，制备锡基合金粉末，然后将锡基合金粉末浸入氧化石墨烯水溶液中进行充分反应，利用锡基合金对氧化石墨烯进行原位还原，同时对锡基合金实现石墨烯包裹得到石墨烯包覆镁锡合金复合材料，最后在腐蚀性溶液中对合成的石墨烯包覆镁锡合金复合材料进行去合金化，得到石墨烯包覆纳米多孔锡复合材料。

[0008] 具体的，制备锡基合金粉末具体为：

[0009] 通过电弧熔炼的方式，将金属镁和金属锡以共晶合金成分比例加入进坩埚进行熔炼并保温，待合金成分均匀后浇铸成型得合金铸锭，将合金铸锭捣碎制成粉末，对粉末进行筛选，得到粒径1~100 μm 的锡基合金粉末。

[0010] 进一步的，熔炼处理的温度为700~800 $^{\circ}\text{C}$ ，保温时间为30min~1h。

[0011] 进一步的，使用61 μm 和98 μm 两种筛子进行不同粒度的锡基合金粉末筛选。

[0012] 具体的，氧化石墨烯水溶液的浓度为0.05~2mg/mL。

[0013] 具体的，将锡基合金粉末浸入氧化石墨烯水溶液中经磁力搅拌进行充分反应，搅拌时间为1~12h。

[0014] 具体的，腐蚀性溶液的浓度为0.01~1mol/L，反应时间为1~12h。

[0015] 具体的，腐蚀性溶液为盐酸，磷酸，醋酸或氯化钠溶液。

[0016] 具体的，石墨烯包覆纳米多孔锡复合材料的孔径为在50~100nm。

[0017] 与现有技术相比，本发明至少具有以下有益效果：

[0018] 本发明一种石墨烯包覆纳米多孔锡复合材料制备方法，采用原位还原法，利用活泼金属对氧化石墨烯的原位还原作用，将合金粉末浸入到氧化石墨烯溶液中完成氧化石墨烯原为还原的同时完成石墨烯对合金的包覆，被包覆的合金为镁锡合金，得到石墨烯包覆镁锡合金复合材料；通过去合金化工艺对石墨烯包覆镁锡合金复合材料进行选择性的腐蚀，得到纳米多孔材料。腐蚀液通过石墨烯层浸入到镁锡合金里，对镁锡合金进行选择性的腐蚀。通过调整去合金化工艺，即腐蚀液的种类，浓度，腐蚀时间等参数最终得到理想的石墨烯包覆纳米多孔锡复合材料；工艺简单可行，所需设备简单，而且成本低；制备得到的石墨烯包覆纳米多孔锡复合材料为一种新型结构材料，可以用于锂离子电池负极材料。

[0019] 通过石墨烯包覆纳米多孔锡，不仅缓解了材料内部应力产生的体积膨胀问题，还提升了材料的导电性能，进而提升电池的充放电性能。石墨烯的包裹也缓解了合金粉末在进行去合金化过程中的团聚现象，也能减少纳米多孔材料与电解液的接触，从而减少表面固体电解质(SEI)的生成，进而达到提升电池性能的作用

[0020] 进一步的，通过选择共晶合金比例进行镁锡合金熔炼，得到粒径1~100 μm 的锡基合金粉末，为后期得到更加容易得到纳米多孔锡做好前期准备。

[0021] 进一步的，选择熔炼温度为700~800 $^{\circ}\text{C}$ 和保温时间为30min~1h，得到性能均匀的镁锡合金。

[0022] 进一步的，将镁锡合金粉末化，并使用61 μm 和98 μm 两种筛子进行粉末粒径梯度化，便于选择使去合金化反应更加完全的的粒径粉末。

[0023] 进一步的，浓度为0.05mg/mL~2mg/mL的氧化石墨烯溶液，能够得到更加均匀的石

墨烯包裹纳米多孔锡的复合材料。

[0024] 进一步的,选择反应时长为1~12h,是为了使氧化石墨烯得到完全还原。

[0025] 进一步的,选择腐蚀性溶液浓度为0.01mol/L~1mol/L和反应时长为1~12h,进而控制去合金化程度,确保得到理想的纳米多孔结构。

[0026] 进一步的,选择腐蚀性溶液为盐酸、醋酸、磷酸和氯化钠溶液,进而控制纳米多孔形貌,分析不能形貌多孔锡的性能。

[0027] 综上所述,本发明具有简单可行,成本低,所需设备简单,且成功制备了均匀的石墨烯包覆纳米多孔锡复合材料。不仅有效的缓解了材料内应力产生的体积膨胀,加入石墨烯后提升了锡负极材料的电化学性能。

[0028] 下面通过附图和实施例,对本发明的技术方案做进一步的详细描述。

附图说明

[0029] 图1为本发明石墨烯包覆纳米多孔锡复合材料的扫描图;

[0030] 图2为本发明石墨烯包覆纳米多孔锡复合材料的能谱图;

[0031] 图3为本发明石墨烯包覆纳米多孔锡复合材料的XRD图谱;

[0032] 图4为本发明石墨烯包覆纳米多孔锡复合材料的电化学性能图。

具体实施方式

[0033] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0034] 应当理解,当在本说明书和所附权利要求书中使用时,术语“包括”和“包含”指示所描述特征、整体、步骤、操作、元素和/或组件的存在,但并不排除一个或多个其它特征、整体、步骤、操作、元素、组件和/或其集合的存在或添加。

[0035] 还应当理解,在本发明说明书中所使用的术语仅仅是出于描述特定实施例的目的而并不意在限制本发明。如在本发明说明书和所附权利要求书中使用的那样,除非上下文清楚地指明其它情况,否则单数形式的“一”、“一个”及“该”意在包括复数形式。

[0036] 还应当进一步理解,在本发明说明书和所附权利要求书中使用的术语“和/或”是指相关联列出的项中的一个或多个的任何组合以及所有可能组合,并且包括这些组合。

[0037] 本发明提供了一种石墨烯包覆纳米多孔锡复合材料制备方法,首先利用镁锡合金对氧化石墨烯的原位还原作用,在氧化石墨烯水溶液里同时实现氧化石墨烯的还原和镁锡合金的石墨烯包覆;然后在通过去合金化法对合成的石墨烯包覆镁锡合金复合材料进行选择性的腐蚀,得到石墨烯包覆纳米多孔锡复合材料。本发明制备出来的复合材料,不仅提高的锡电极的导电性能,还有有效的缓解了锡负极材料的体积膨胀问题,从而提高电池的电化学性能。

[0038] 本发明一种石墨烯包覆纳米多孔锡复合材料制备方法,包括以下步骤:

[0039] S1、制备锡基合金,锡基合金里的金属为比金属锡活泼的金属,活泼金属为金属镁;

[0040] 制备锡基合金为:通过电弧熔炼的方式,将金属镁和金属锡以共晶合金成分比例加入进坩埚进行熔炼,在700~800℃下进行融化并保温30min~1h,待合金成分均匀后,浇铸成型得合金铸锭。

[0041] S2、将锡基合金制成粉末合金;

[0042] 合金粉末尺寸保持在1~100 μm 。

[0043] 制备镁锡合金粉末为:将步骤S1得到的合金铸锭使用金属研钵捣碎,制成粉末,选用61 μm 和98 μm 两种筛子对粉末进行筛选。

[0044] S3、将粉末合金浸入氧化石墨烯水溶液中进行充分的反应,利用合金对氧化石墨烯进行原位还原,同时对合金实现石墨烯包裹,最后在腐蚀性溶液中进行去合金化,直至活泼金属全都被选择性腐蚀掉,得到石墨烯包覆纳米多孔锡复合材料。

[0045] 将步骤S2得到的合金粉末浸入浓度为0.05~2mg/mL的氧化石墨烯水溶液中,在磁力搅拌器上搅拌1~12h使其充分反应,将试样进行过滤取出,用去离子水和无水乙醇反复冲洗,最后在真空干燥箱里干燥,得到石墨烯包覆镁锡合金复合材料;将石墨烯包覆镁锡合金复合材料浸入浓度0.01~1mol/L的腐蚀性溶液中进行选择性腐蚀,反应1~12h后过滤取出,用去离子水和无水乙醇反复冲洗,最后在真空干燥箱里干燥,得到石墨烯包覆纳米多孔锡复合材料。

[0046] 腐蚀性溶液为盐酸,磷酸,醋酸或氯化钠溶液,优选盐酸溶液。

[0047] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。通常在此处附图中的描述和所示的本发明实施例的组件可以通过各种不同的配置来布置和设计。因此,以下对在附图中提供的本发明的实施例的详细描述并非旨在限制要求保护的本发明的范围,而是仅仅表示本发明的选定实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0048] 实施例1

[0049] (1) 制备镁锡合金

[0050] 通过电弧熔炼的方式,将镁和锡金属以共晶合金比例加入进坩埚,待完全溶解之后升温至700℃,保温静置30min后浇铸成型。

[0051] (2) 制备合金粉末

[0052] 将步骤(1)得到的合金铸锭使用金属研钵捣碎,制成粉末,用61 μm 和98 μm 两种筛子进行不同粒度粉末的筛选。

[0053] (3) 制备石墨烯包覆镁锡合金复合材料

[0054] 将步骤(2)中得到的合金粉末浸入浓度为2mg/mL的氧化石墨烯水溶液中,在磁力搅拌器上搅拌1个小时,将试样进行过滤取出,用去离子水和无水乙醇反复冲洗,最后在真空干燥箱里干燥5个小时,得到石墨烯包覆镁锡合金复合材料。

[0055] (4) 制备石墨烯包覆纳米多孔锡复合材料

[0056] 将步骤(3)中得到的复合材料放入0.01mol/L的HCL溶液中进行去合金化,充分反应后过滤取出,用去离子水和无水乙醇反复冲洗后进行真空烘干得到石墨烯包覆纳米多孔锡复合材料。

[0057] 图1、图2、图3和图4分别为本实施例合成的石墨烯包覆纳米多孔锡复合材料的扫描照片,能谱图,XRD图和电化学性能图。图1为本实施例合成的石墨烯包覆纳米多孔锡复合材料放大倍数为30000的扫描照片,由图可见,形成明显的石墨烯包裹状,从侧面可以看到纳米多孔锡,孔径保持在50~100nm,说明了本实施例的合成产物是石墨烯包覆纳米多孔锡复合材料。图2为本实施例合成的石墨烯包覆纳米多孔锡复合材料的能谱图,从谱图元素分布图可以看到石墨烯均匀包裹在纳米多孔锡上。图3为本实施例合成的石墨烯包覆纳米多孔锡复合材料的XRD谱图,由图可知,图中只出现了还原氧化石墨烯和锡的特征峰,这说明本实施例合成的复合材料为石墨烯和纳米多孔锡的复合材料。图4为本实施例合成的石墨烯包覆纳米多孔锡复合材料的电化学性能图,可以看出循环200周次之后,复合材料的放电比容量仍然高达580毫安时/克,这说明本实施例合成的复合材料有较高的比容量和优异的循环性能,有望实现锂离子电池负极材料的商业化应用。

[0058] 实施例2

[0059] (1) 制备镁锡合金

[0060] 通过电弧熔炼的方式,将镁和锡金属以共晶合金比例加入进坩埚,待完全溶解之后升温至750℃,保温静置50min后浇铸成型。

[0061] (2) 制备合金粉末

[0062] 将步骤(1)得到的合金铸锭使用金属研钵捣碎,制成粉末,用61 μm 和98 μm 两种筛子进行不同粒度粉末的筛选。

[0063] (3) 制备石墨烯包覆镁锡合金复合材料

[0064] 将步骤(2)中得到的合金粉末浸入浓度为1mg/mL的氧化石墨烯水溶液中,在磁力搅拌器上搅拌3个小时,将试样进行过滤取出,用去离子水和无水乙醇反复冲洗,最后在真空干燥箱里干燥5个小时,得到石墨烯包覆镁锡合金复合材料。

[0065] (4) 制备石墨烯包覆纳米多孔锡复合材料

[0066] 将步骤(3)中得到的复合材料放入0.5mol/L的HCL溶液中进行去合金化,充分反应后过滤取出,用去离子水和无水乙醇反复冲洗后进行真空烘干得到石墨烯包覆纳米多孔锡复合材料。

[0067] 相较于实例1,降低氧化石墨烯的浓度和增加腐蚀液的浓度,即为减少石墨烯的包覆量和加快腐蚀速度,加快腐蚀速度会引起材料的团聚成絮状,从而影响材料的电化学性能,本实施例的最终产物性能较差。

[0068] 实施例3

[0069] (1) 制备镁锡合金

[0070] 通过电弧熔炼的方式,将镁和锡金属以共晶合金比例加入进坩埚,待完全溶解之后升温至800℃,保温静置1h后浇铸成型。

[0071] (2) 制备合金粉末

[0072] 将步骤(1)得到的合金铸锭使用金属研钵捣碎,制成粉末,用61 μm 和98 μm 两种筛子进行不同粒度粉末的筛选。

[0073] (3) 制备石墨烯包覆镁锡合金复合材料

[0074] 将步骤(2)中得到的合金粉末浸入浓度为0.05mg/mL的氧化石墨烯水溶液中,在磁力搅拌器上搅拌6个小时,将试样进行过滤取出,用去离子水和无水乙醇反复冲洗,最后在

真空干燥箱里干燥5个小时,得到石墨烯包覆镁锡合金复合材料。

[0075] (4) 制备石墨烯包覆纳米多孔锡复合材料

[0076] 将步骤(3)中得到的复合材料放入1mol/L的HCL溶液中进行去合金化,充分反应后过滤取出,用去离子水和无水乙醇反复冲洗后进行真空烘干得到石墨烯包覆纳米多孔锡复合材料。

[0077] 相较于实施例2,相同的降低石墨烯包覆量和增加腐蚀液浓度,使得本实施例得到最终产物性能更差。

[0078] 实施例4

[0079] (1) 制备含锡合金

[0080] 通过电弧熔炼的方式,将镁和锡金属以共晶合金比例加入进坩埚,待完全溶解之后升温至700℃,保温静置30min后浇铸成型。

[0081] (2) 制备合金粉末

[0082] 将步骤(1)得到的合金铸锭使用金属研钵捣碎,制成粉末合金。

[0083] (3) 制备石墨烯/镁锡合金复合材料

[0084] 将步骤(2)中得到的合金粉末浸入浓度为0.05mg/mL的氧化石墨烯水溶液中,在磁力搅拌器上搅拌完成反应,将试样进行过滤取出,用去离子水和无水乙醇反复冲洗后进行真空干燥,得到石墨烯包覆镁锡合金复合材料。

[0085] (4) 制备石墨烯/纳米多孔锡复合材料

[0086] 将步骤(3)中得到的复合材料放入5%NaCl溶液中进行去合金化,充分反应后过滤取出,用去离子水和无水乙醇反复冲洗后进行真空烘干得到石墨烯包覆纳米多孔锡复合材料。

[0087] 相较于实施例3,改变了腐蚀液类别,氯化钠溶液相较于盐酸溶液,腐蚀环境更加温和,材料得团聚现象减弱,得到最终产物得性能相较于实施例3的产物优异。

[0088] 实施例5

[0089] (1) 制备含锡合金

[0090] 通过电弧熔炼的方式,将镁和锡金属以共晶合金比例加入进坩埚,待完全溶解之后升温至750℃,保温静置45min后浇铸成型。

[0091] (2) 制备合金粉末

[0092] 将步骤(1)得到的合金铸锭使用金属研钵捣碎,制成粉末合金。

[0093] (3) 制备石墨烯/镁锡合金复合材料

[0094] 将步骤(2)中得到的合金粉末浸入浓度为1mg/mL的氧化石墨烯水溶液中,在磁力搅拌器上搅拌完成反应,将试样进行过滤取出,用去离子水和无水乙醇反复冲洗后进行真空干燥,得到石墨烯包覆镁锡合金复合材料。

[0095] (4) 制备石墨烯/纳米多孔锡复合材料

[0096] 将步骤(3)中得到的复合材料放入5%NaCl溶液中进行去合金化,充分反应后过滤取出,用去离子水和无水乙醇反复冲洗后进行真空烘干得到石墨烯包覆纳米多孔锡复合材料。

[0097] 相较于实施例4,提高了氧化石墨烯的浓度,即为增加了石墨烯包覆量,故提升了材料的电化学性能,较实施例4产物性能有部分提高。

[0098] 实施例6

[0099] (1) 制备含锡合金

[0100] 通过电弧熔炼的方式,将镁和锡金属以共晶合金比例加入进坩埚,待完全溶解之后升温至800℃,保温静置1h后浇铸成型。

[0101] (2) 制备合金粉末

[0102] 将步骤(1)得到的合金铸锭使用金属研钵捣碎,制成粉末合金。

[0103] (3) 制备石墨烯/镁锡合金复合材料

[0104] 将步骤(2)中得到的合金粉末浸入浓度为2mg/mL的氧化石墨烯水溶液中,在磁力搅拌器上搅拌完成反应,将试样进行过滤取出,用去离子水和无水乙醇反复冲洗后进行真空干燥,得到石墨烯包覆镁锡合金复合材料。

[0105] (4) 制备石墨烯/纳米多孔锡复合材料

[0106] 将步骤(3)中得到的复合材料放入5%NaCl溶液中进行去合金化,充分反应后过滤取出,用去离子水和无水乙醇反复冲洗后进行真空烘干得到石墨烯包覆纳米多孔锡复合材料。

[0107] 相较于实施例5,进一步增加石墨烯的包覆量,相应的最终产物电化学性能也会有所提升。

[0108] 实施例7

[0109] (1) 制备含锡合金

[0110] 通过电弧熔炼的方式,将镁和锡金属以共晶合金比例加入进坩埚,待完全溶解之后升温至700℃,保温静置30min后浇铸成型。

[0111] (2) 制备合金粉末

[0112] 将步骤(1)得到的合金铸锭使用金属研钵捣碎,制成粉末合金。

[0113] (3) 制备石墨烯/镁锡合金复合材料

[0114] 将步骤(2)中得到的合金粉末浸入浓度为2mg/mL的氧化石墨烯水溶液中,在磁力搅拌器上搅拌完成反应,将试样进行过滤取出,用去离子水和无水乙醇反复冲洗后进行真空干燥,得到石墨烯包覆镁锡合金复合材料。

[0115] (4) 制备石墨烯/纳米多孔锡复合材料

[0116] 将步骤(3)中得到的复合材料放入5%磷酸溶液中进行去合金化,充分反应后过滤取出,用去离子水和无水乙醇反复冲洗后进行真空烘干得到石墨烯包覆纳米多孔锡复合材料。

[0117] 相较于实施例1和6,仅改变了腐蚀液的类别,磷酸的腐蚀性弱于盐酸,强于氯化钠,导致多孔结构的改变或材料的团聚程度,所以最终产物的性能优于实施例3而不及实施例4的性能。

[0118] 实施例8

[0119] (1) 制备含锡合金

[0120] 通过电弧熔炼的方式,将镁和锡金属以共晶合金比例加入进坩埚,待完全溶解之后升温至750℃,保温静置45min后浇铸成型。

[0121] (2) 制备合金粉末

[0122] 将步骤(1)得到的合金铸锭使用金属研钵捣碎,制成粉末合金。

[0123] (3) 制备石墨烯/镁锡合金复合材料

[0124] 将步骤(2)中得到的合金粉末浸入浓度为2mg/mL的氧化石墨烯水溶液中,在磁力搅拌器上搅拌完成反应,将试样进行过滤取出,用去离子水和无水乙醇反复冲洗后进行真空干燥,得到石墨烯包覆镁锡合金复合材料。

[0125] (4) 制备石墨烯/纳米多孔锡复合材料

[0126] 将步骤(3)中得到的复合材料放入5%醋酸溶液中进行去合金化,充分反应后过滤取出,用去离子水和无水乙醇反复冲洗后进行真空烘干得到石墨烯包覆纳米多孔锡复合材料。

[0127] 较于实施例7,仅将腐蚀液改变为醋酸溶液,为弱酸性腐蚀溶液,金属在其环境中的腐蚀扩散导致多孔结构改变,导致性能有所改变,与实施例6性能相当。

[0128] 综上所述,本发明一种石墨烯包覆纳米多孔锡复合材料制备方法,本发明公开了一种石墨烯包覆纳米多孔锡复合材料制备方法,其中通过调整腐蚀液种类、浓度以及氧化石墨烯浓度,可以方便快捷的实现不同程度的石墨烯包覆纳米多孔锡复合材料的制备,有效的改善了纳米多孔锡的导电性以及循环性能。在对纳米多孔结构作为负极材料时,使用本发明所述的制备方法,先利用原位还原法对氧化石墨烯进行原位还原包覆,在对包覆产物进行去合金化得到石墨烯包覆纳米多孔材料的复合材料,解决负极材料体积膨胀及性能衰减严重问题。

[0129] 以上内容仅为说明本发明的技术思想,不能以此限定本发明的保护范围,凡是按照本发明提出的技术思想,在技术方案基础上所做的任何改动,均落入本发明权利要求书的保护范围之内。

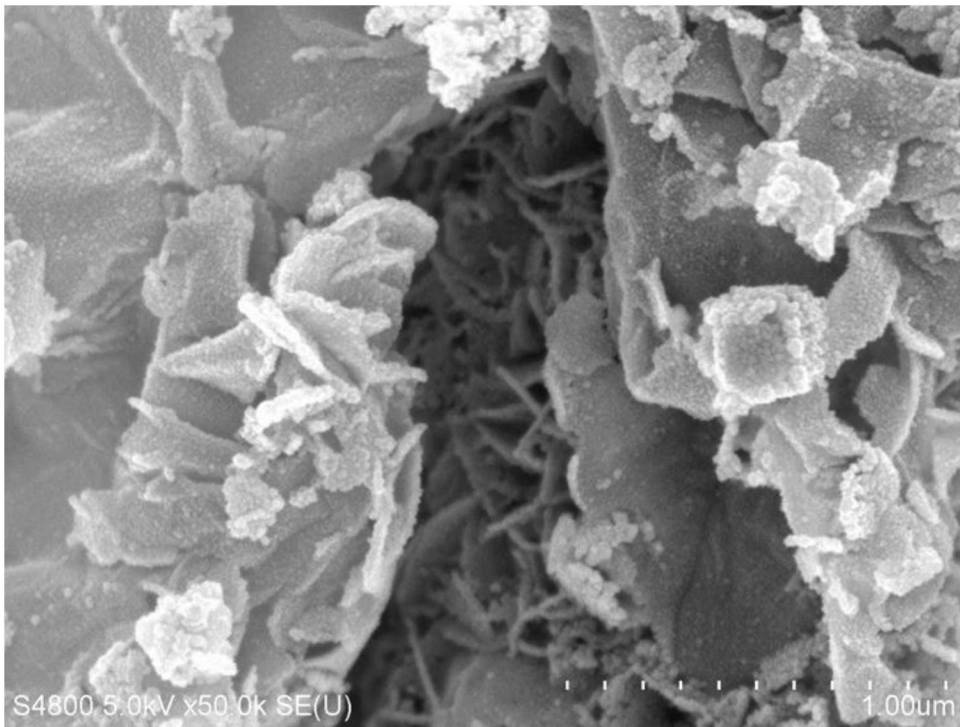


图1



图2

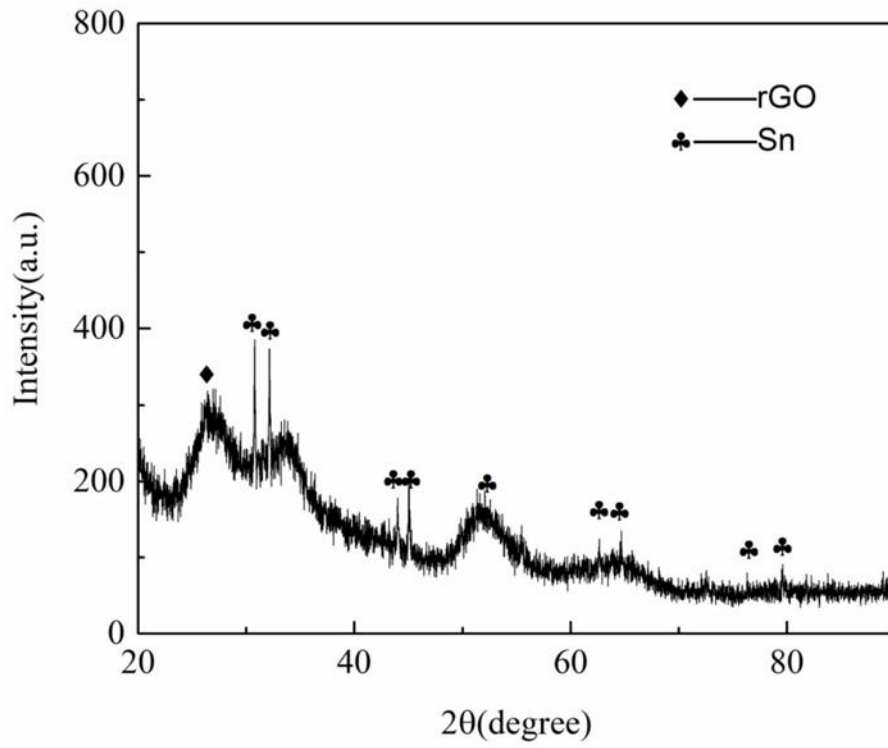


图3

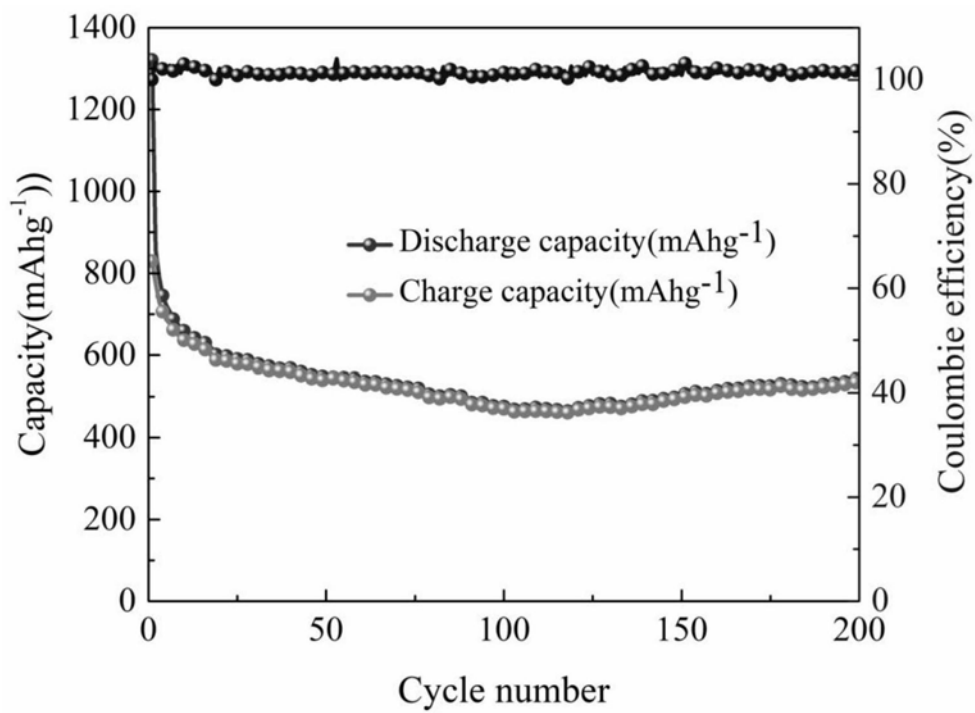


图4