



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115458729 B

(45) 授权公告日 2023.03.24

(21) 申请号 202211330588.8

H01M 4/62 (2006.01)

(22) 申请日 2022.10.28

H01M 10/0525 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

G23C 14/06 (2006.01)

申请公布号 CN 115458729 A

G23C 14/32 (2006.01)

(43) 申请公布日 2022.12.09

(56) 对比文件

(73) 专利权人 天津普兰能源科技有限公司

CN 108203090 A, 2018.06.26

地址 300350 天津市津南区北闸口镇高营路8号

RU 2681630 C1, 2019.03.11

审查员 李爽

(72) 发明人 崔维国 费鹏扬 柳俊辰 姜志国

(74) 专利代理机构 北京轻创知识产权代理有限公司 11212

专利代理师 牟森

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

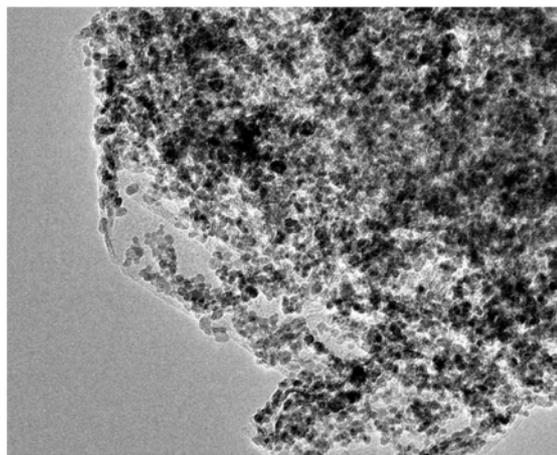
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种石墨烯包覆的硅材料、电弧制备方法及其应用

(57) 摘要

本发明涉及一种石墨烯包覆的硅材料、电弧制备方法及其应用,涉及锂离子负极材料领域,包括如下步骤:步骤S1,制备阴阳极:将石墨粉压成阴极;将石墨粉、硅基材料混合,然后加入粘结剂,混合均匀,压成阳极,所述阳极中石墨粉、硅基材料与粘结剂的重量比例为(1~4):(0.1~2.6):(0.125~0.4);步骤S2,石墨烯原位包覆:在一定气氛和压强下,通过在阴极和阳极间施加一定电压,让阴极和阳极两电极之间产生电弧放电,使得生成的石墨烯原位包覆阳极中的硅材料,得到石墨烯包覆的硅材料。采用电弧法原位生成石墨烯包覆硅材料,生成的石墨烯结晶性好缺陷少,并且具有包覆完全、用量少的优点。



1. 一种石墨烯包覆的硅材料的电弧制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

步骤S1,制备阴阳极:将石墨粉压成阴极;将石墨粉与硅基材料混合,然后加入粘结剂,混合均匀,压成阳极,所述阳极中石墨粉、硅基材料与粘结剂的重量比例为(1~4):(0.1~2.6):(0.125~0.4);

步骤S2,石墨烯原位包覆:向阴极和阳极间施加电压,让阴极和阳极两电极之间产生电弧放电,使得生成的石墨烯原位包覆阳极中的硅基材料,经过强碱洗涤,得到石墨烯包覆的硅负极材料;步骤S1中所述阴极和阳极中的石墨粉为天然石墨、人造石墨中的至少一种,所述阴极和阳极中的石墨粉的粒径D50为0.1~200 μm ;所述阳极中的硅基材料为硅粉、二氧化硅粉末、氧化亚硅粉末中的一种或以上混合,所述硅基材料的粒径D50为0.01~100 μm ;所述阳极中的粘结剂为酚醛树脂、聚乙烯醇、聚丙烯酸、聚丙烯腈、聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯中的一种或以上混合。

2. 根据权利要求1所述一种石墨烯包覆的硅材料的电弧制备方法,其特征在于,步骤S1中所述阴极和所述阳极均压成棒状,所述阳极中石墨粉、硅基材料与粘结剂的重量比例为(1~2):(0.3~1.3):(0.125~0.2)。

3. 根据权利要求1或2所述一种石墨烯包覆的硅材料的电弧制备方法,其特征在于,步骤S1中所述阴极中的石墨粉为人造石墨,所述阳极中的石墨粉为天然石墨,所述阴极和阳极中的石墨粉的粒径D50为1~100 μm ;所述硅基材料的粒径D50为0.1~10 μm ;所述阳极中的粘结剂为酚醛树脂、聚乙烯醇中的一种或以上。

4. 根据权利要求1所述一种石墨烯包覆的硅材料的电弧制备方法,其特征在于,步骤S2中在气氛中向在阴极和阳极间施加电压,所述气氛为氮气、氩气、氦气、氮氢混合气、氩氢混合气或氦氢混合气,所述气氛压强为350~750Torr。

5. 根据权利要求4所述一种石墨烯包覆的硅材料的电弧制备方法,其特征在于,步骤S2中所述气氛为氦气或氦氢混合气,所述气氛压强为500~600Torr。

6. 根据权利要求1所述一种石墨烯包覆的硅材料的电弧制备方法,其特征在于,步骤S2中所述阴极和阳极间施加的电压为5~50V。

7. 根据权利要求6所述一种石墨烯包覆的硅材料的电弧制备方法,其特征在于,步骤S2中所述阴极和阳极间施加的电压为20~35V。

8. 一种石墨烯包覆的硅材料,其特征在于,由如权利要求1至7任一项所述的一种石墨烯包覆的硅材料的电弧制备方法制得。

9. 一种石墨烯包覆的硅材料的应用,其特征在于,如权利要求8所述的一种石墨烯包覆的硅材料作为锂离子电池材料。

一种石墨烯包覆的硅材料、电弧制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子负极材料领域,具体涉及一种石墨烯包覆的硅材料、电弧制备方法及其应用。

背景技术

[0002] 目前,市场上的锂离子电池因为低能量密度、低功率密度、低温性能差、循环寿命短及安全性能差等缺点严重阻碍着新能源汽车及储能产业的发展。锂离子电池的这些不足常常因为其负极材料石墨,石墨的理论比容量仅375mAh/g、嵌锂电位接近锂析出电位、锂离子的迁移速率低,这就造成了以石墨为负极的锂离子电池不能满足新能源产业对高能量密度、高功率密度、高安全性及长循环寿命的要求。因此,开发新的高比容量负极材料对促进新能源产业的发展有着深远的意义。

[0003] 硅因其地球储量丰富、成本低廉、比容量大而被认为是取代石墨负极的最佳材料。硅与锂可以形成合金化合物 Li_xSi ($0 < x \leq 4.4$),最高理论比容量达4200mAh/g,是商业化石墨负极的11倍多,并且硅的嵌锂电位高于锂的析出电位,提高了在高倍率和低温下充放电的安全性。然而,硅材料在锂离子电池负极方面的研究很多也很长时间了,但是商业化的路途依旧渺茫,主要有两个原因。第一,硅材料在充放电过程中体积变化非常大($> 300\%$),造成固液界面膜的持续破裂与再形成、电解液分解、导致活性物质容易粉化、与集流体之间电接触恶化,这是以硅材料为负极的锂离子电池容量衰减快、循环性能差的根本原因。第二,硅材料是半导体,导电性不如石墨负极,这限制了其倍率性能。石墨烯是一种由碳原子组成的二维单层纳米材料,具有优异的机械性能、电化学稳定性、高导电性等优点,是用来包覆硅材料的最佳选择,因此科学界和工业界常用石墨烯来包覆硅来解决其体积变化大和导电性差的缺点。

[0004] 目前常用的方法是将石墨烯和硅材料机械的混合,存在包覆不完全和用量大的缺点,既不能彻底解决硅材料的实际应用问题,又增加了成本,例如专利CN104916826A公开了一种石墨烯包覆硅负极材料及其制备方法,包括采用如下步骤:A、制备氧化石墨烯悬浮液;B、制备纳米硅颗粒悬浮液;C、制备石墨烯包覆硅负极材料;虽然该石墨烯包覆硅负极材料初始比容量高,但是循环性能和倍率性能优良较差,在0.01-1.2V,200mA/g电流密度下首次放电比容量达到2746mAh/g,经过50次循环后放电比容量保持在803.8mAh/g,只保持了保持原有容量的29.2%。鉴于此,为了解决石墨烯包覆硅材料存在的有毒有害的试剂用量大、分散性差、包覆不完全的问题,本发明提供一种石墨烯包覆的硅材料、电弧制备方法及其应用。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是提供一种石墨烯包覆的硅材料、电弧制备方法及其应用。目的是提供一种可原位完全包覆、并提高硅负极材料导电性和循环性的电弧法制备及石墨烯包覆的硅负极材料。

[0006] 本发明解决上述技术问题的技术方案如下：一种石墨烯包覆的硅材料的电弧制备方法，包括如下步骤：

[0007] 步骤S1，制备阴阳极：将石墨粉压成阴极；将石墨粉、硅基材料混合，然后加入粘结剂，混合均匀，压成阳极，所述阳极中石墨粉、硅基材料与粘结剂的重量比例为(1~4)：(0.1~2.6)：(0.125~0.4)；

[0008] 步骤S2，石墨烯原位包覆：向阴极和阳极间施加电压，让阴极和阳极两电极之间产生电弧放电，使得生成的石墨烯原位包覆阳极中的硅基材料，经过强碱洗涤，得到石墨烯包覆的硅负极材料。将获得的阳极产物用氢氧化钠或氢氧化钾溶液洗涤，除去硅基材料表面的氧化物，进而获得具有一定空腔结构的石墨烯包覆的硅材料负极，从而缓解硅材料在充放电过程中的体积膨胀。

[0009] 本发明的有益效果是：本发明以石墨粉为阴极，以石墨粉、硅基材料与粘结剂为阳极，在一定电压下，通过阴极阳极之间的电弧放电，原位生成石墨烯包覆阳极中的硅基化合物，采用电弧法原位生成石墨烯包覆硅材料，生成的石墨烯结晶性好缺陷少，并且具有包覆完全、用量少的优点。采用重量比例为(1~4)：(0.1~2.6)：(0.125~0.4)石墨粉、硅基材料和粘结剂压成阳极具有优异的效果。

[0010] 在上述技术方案的基础上，本发明还可以做如下改进。

[0011] 进一步，步骤S1中所述阴极和阳极均压成棒状，所述阳极中石墨粉、硅基材料与粘结剂的重量比例为(1~2)：(0.3~1.3)：(0.125~0.2)。

[0012] 采用上述进一步方案的有益效果是：所述阳极中石墨粉、硅基材料与粘结剂的重量比例采用(1~2)：(0.3~1.3)：(0.125~0.2)，使石墨烯包覆的硅负极材料性能更加的优异。

[0013] 进一步，步骤S1中所述阴极和阳极中的石墨粉为天然石墨、人造石墨中的至少一种，所述石墨粉的粒径D50为0.1~200 μm ；所述阳极中硅基材料为硅粉、二氧化硅粉末、氧化亚硅粉末中的一种或以上混合，所述硅基材料的粒径D50为0.01~100 μm ；所述阳极中的粘结剂为酚醛树脂、聚乙烯醇、聚丙烯酸、聚丙烯腈、聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯中的一种或以上混合。

[0014] 采用上述进一步方案的有益效果是：本发明所用石墨烯的原料为商品化的天然石墨或/和人造石墨，所用硅材料都是规模化生产的硅粉、氧化亚硅和二氧化硅，所有原材料都便宜易得并且成本低；通过采用粒径D50为0.1~200 μm 的石墨粉，粒径D50为0.01~100 μm 的硅基材料的，上述的粒径的石墨、硅材料在电弧放电时易于气化，从而更容易凝结成纳米结构的石墨烯和纳米硅，过小的颗粒不易分散，过大的颗粒不易发生反应。

[0015] 进一步，步骤S1中所述阴极中的石墨粉为人造石墨，所述阳极中的石墨粉为天然石墨，所述石墨粉的粒径1~100 μm ；所述硅基材料的粒径D50为0.1~10 μm ；所述阳极中的粘结剂为酚醛树脂、聚乙烯醇中的一种或以上混合物。

[0016] 进一步，步骤S2中所述气氛为氮气、氩气、氦气、氮氢混合气、氩氢混合气、氦氢混合气，所述气氛压强为350~750Torr。当为氮氢混合气、氩氢混合气、氦氢混合气时，可以是任意体积比例的混合。

[0017] 采用上述进一步方案的有益效果是：通过采用氮气、氩气、氦气、氮氢混合气、氩氢混合气、氦氢混合气的气氛，且压强为350~750Torr时，使本发明原位完全包覆硅基材料。

[0018] 进一步，步骤S2中所述气氛为氦气、氦氢混合气中的一种，所述气氛压强为500~

600 Torr。

[0019] 进一步,步骤S2中所述阴极和阳极间施加的电压为5~50V。

[0020] 进一步,步骤S2中所述阴极和阳极间施加的电压为20~35V。

[0021] 本发明第二个目的是提供一种石墨烯包覆的硅材料,由如上述所述的一种石墨烯包覆的硅材料的电弧制备方法制得。

[0022] 采用上述方案的有益效果是:本发明采用电弧法原位生成石墨烯包覆硅材料,生成的石墨烯结晶性好缺陷少,并且具有包覆完全、用量少的优点。

[0023] 本发明第三个目的是提供一种石墨烯包覆的硅材料的应用,如上述所述的一种石墨烯包覆的硅材料作为锂离子电池材料。

[0024] 采用上述方案的有益效果是:由于本发明采用石墨烯的原位包覆,缓解了体积变化并提高了导电性,本发明制备的石墨烯包覆硅阳极材料循环性能比较稳定。

附图说明

[0025] 图1为本发明实施例1中电弧法制备的石墨烯包覆的负极硅材料的投射电镜照;

[0026] 图2为本发明是实施例1-3中电弧法制备的石墨烯包覆的负极硅材料的x射线衍射图图;

[0027] 图3为是实施例1-3中电弧法制备的石墨烯包覆的负极硅材料的的循环曲线。

具体实施方式

[0028] 以下对本发明的原理和特征进行描述,所举实例只用于解释本发明,并非用于限定本发明的范围。

[0029] 实施例1

[0030] 本实施例提供一种石墨烯包覆的硅材料的电弧制备方法,包括如下步骤:

[0031] 1)取D50为10 μ m的天然石墨,压成棒状阴极;取D50为5 μ m的天然石墨100g、D50为1 μ m的硅粉65g混合,然后加入酚醛树脂10g,充分混合均匀,压成棒状阳极;

[0032] 2)在氩气保护气氛下,调整压强为550Torr,在阳极和阴极施加28V电压,让两电极之间产生电弧放电,电弧放电过程原位生成的石墨烯包覆阳极中的硅材料,得到石墨烯包覆的硅材料。

[0033] 实施例2

[0034] 本实施例提供一种石墨烯包覆的硅材料的电弧制备方法,包括如下步骤:

[0035] 1)取D50为35 μ m的人造石墨,压成棒状阴极;取D50为30 μ m的天然石墨150g、D50为10 μ m的氧化亚硅90g混合,然后加入酚醛树脂30g,充分混合均匀,压成棒状阳极;

[0036] 2)在氩氢混合气保护气氛下,调整压强为600Torr,在阳极和阴极施加30V电压,让两电极之间产生电弧放电,电弧放电过程原位生成的石墨烯包覆阳极中的硅材料,得到石墨烯包覆的硅材料。

[0037] 实施例3

[0038] 本实施例提供一种石墨烯包覆的硅材料的电弧制备方法,包括如下步骤:

[0039] 1)取D50为60 μ m的人造石墨,压成棒状阴极;取D50为25 μ m的天然石墨80g、D50为2 μ m的二氧化硅8g混合,然后加入酚醛树脂10g,充分混合均匀,压成棒状阳极;

[0040] 2) 在氩氢混合气保护气氛下,调整压强为580 Torr,在阳极和阴极施加35V电压,让两电极之间产生电弧放电,电弧放电过程原位生成的石墨烯包覆阳极中的硅材料,得到石墨烯包覆的硅材料。

[0041] 实验例

[0042] 对上述各实施例所得的石墨烯包覆的硅材料进行电性能检测,主要包括如下步骤:

[0043] 1) 配制5%固含量的聚偏氟乙烯(PVDF)的N-甲基吡咯烷酮溶液;

[0044] 2) 称取一定量的石墨烯包覆的硅材料、导电剂Super-P(炭黑)先研磨混匀,再滴加PVDF的N-甲基吡咯烷酮溶液继续研磨混匀,得到浆料;其中石墨烯包覆的硅材料、导电剂Super-P和PVDF的重量比例为80:10:10;

[0045] 3) 将浆料涂覆在铜箔上,并经真空干燥、辊压、裁片,制备成极片;

[0046] 4) 采用锂片作为对电极,隔膜为聚乙烯、聚丙烯复合隔膜,使用 1.2 mol/L LiPF_6 的三组分混合溶剂EC/DMC/EMC(三溶剂体积比为1:1:1)溶液为电解液,组装成纽扣电池。充放电电压限制在0.05~1.5V。

[0047] 其中,图1为电弧放电后原位生成的石墨烯包覆硅材料的投射电镜图,从图1可以看出硅为纳米级颗粒,分散均匀并被石墨烯包覆,这种结构不仅解决了硅导电性差的缺点,而且通过石墨烯的包覆,还缓解了硅在充放电过程中存在的严重的体积变化。因此,本方法制备的石墨烯包覆硅材料作为阳极,具有极大的实际应用价值。

[0048] 其中,图2为采用本方法制备的石墨烯包覆硅材料的X-射线衍射图谱,由图2可判定在制备过程中,硅的晶型没有变化。

[0049] 其中,图3为采用本发明制备的石墨烯包覆硅材料的循环性能图。采用硅直接作为锂离子电池的阳极材料最大的缺点是循环性能极差,主要因为在充放电过程中硅的体积变化大,造成电极破碎并与集流体剥离,导致活性材料失活。从图3可看出,在0.05~1.5 V, 100 mA/g电流密度下,采用实施例1制得的石墨烯包覆的硅负极材料组装成纽扣电池,中首次放电比容量达到895 mAh/g,经过30次循环后放电比容量保持在720 mAh/g,保持了保持原有容量的80.4%;采用实施例2制得的石墨烯包覆的硅负极材料组装成纽扣电池,中首次放电比容量达到560 mAh/g,经过50次循环后放电比容量保持在500 mAh/g,保持了保持原有容量的89.3%;采用实施例3制得的石墨烯包覆的硅负极材料组装成纽扣电池,中首次放电比容量达到290 mAh/g,经过50次循环后放电比容量保持在380 mAh/g,保持了保持原有容量的100%。

[0050] 综上所述,本发明制备的石墨烯包覆硅阳极材料循环性能比较稳定,这主要得益于石墨烯的原位包覆,缓解了体积变化并提高了导电性。

[0051] 尽管上面已经示出和描述了本发明的实施例,可以理解的是,上述实施例是示例性的,不能理解为对本发明的限制,本领域的普通技术人员在本发明的范围内可以对上述实施例进行变化、修改、替换和变型。

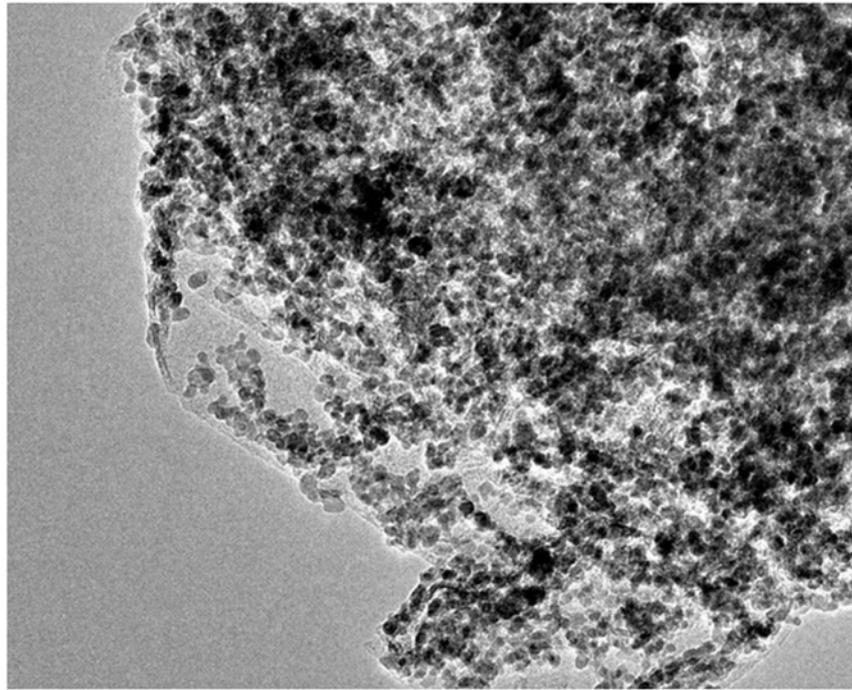


图1

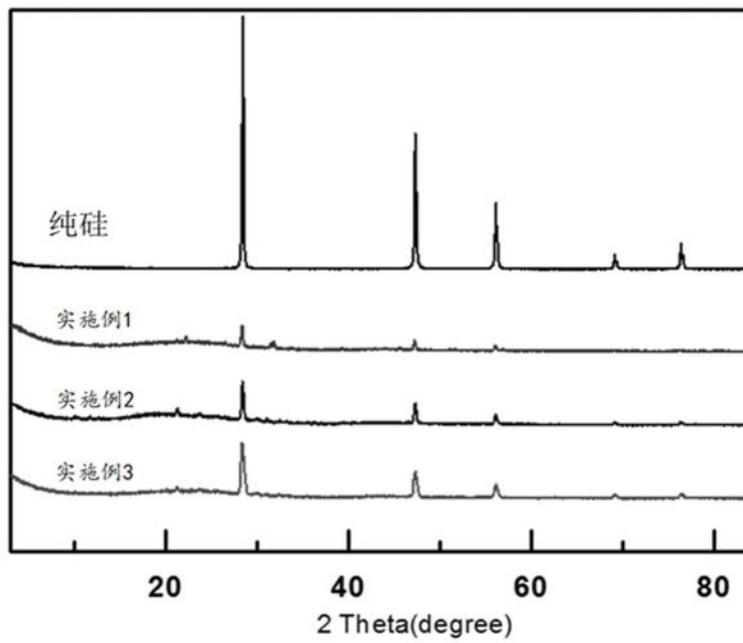


图2

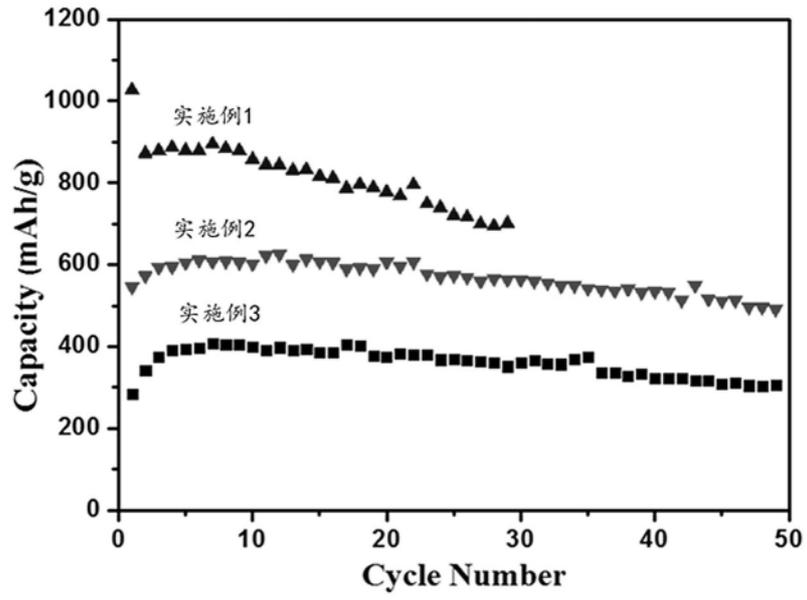


图3