



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103531754 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 16

(21) 申请号 201310511234. 8

(22) 申请日 2013. 10. 17

(73) 专利权人 宁波卡尔新材料科技有限公司

地址 315000 浙江省宁波市卡尔新材料科技  
有限公司

(72) 发明人 舒杰 刘望才 连通 陈效宁  
唐旭

(51) Int. Cl.

H01M 4/36(2006. 01)

审查员 户爱敏

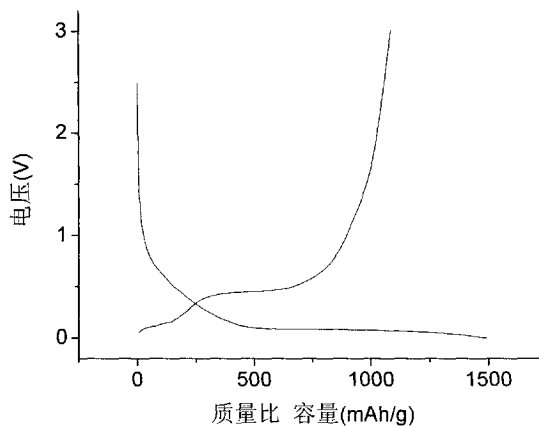
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

石墨烯 / 二氧化硅 / 铜 / 硅 / 软碳叠层复合  
负极材料的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种石墨烯 / 二氧化硅 / 铜 / 硅 / 软碳叠层复合负极材料的制备方法, 包括以下步骤: 制备石墨烯 / 二氧化硅复合材料的步骤; 对制得的石墨烯 / 二氧化硅复合材料进行处理, 获得石墨烯 / 二氧化硅 / 铜 / 硅复合材料的步骤; 再对得到的石墨烯 / 二氧化硅 / 铜 / 硅复合材料进行处理, 获得最终的石墨烯 / 二氧化硅 / 铜 / 硅 / 软碳叠层复合负极材料的步骤。本方法的优点在于所获得的复合负极材料的结构稳定、电子电导率高, 这种复合结构的负极材料有效的提高了硅基材料的电化学性能。



1. 一种石墨烯 / 二氧化硅 / 铜 / 硅 / 软碳叠层复合负极材料的制备方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

(1) 将 1g 石墨烯分散到 100ml 正硅酸乙酯和乙醇的混合溶液中, 然后利用喷雾干燥机在 200℃ 下获得石墨烯 / 二氧化硅复合材料;

(2) 取 1g 步骤 (1) 所得的材料浸泡在 100ml 的 1mol/L 乙酸铜溶液中, 5 分钟后, 过滤、干燥;

(3) 将步骤 (2) 所得的样品在氢气和氩气的混合气体中, 流进四氯化硅溶液, 同时以每分钟 1℃ 的速率升温到 900℃, 在 900℃ 烧结 1 小时, 自然冷却到室温后, 得石墨烯 / 二氧化硅 / 铜 / 硅复合材料;

(4) 取 1g 步骤 (3) 得到的样品, 分散到 20ml, 浓度为 20mg/mL 的聚偏氟乙烯的甲基吡咯烷酮溶液中, 搅拌 1 小时, 直接转移到瓷舟中, 再在氩气中, 以每分钟 2℃ 的速率升温到 750℃, 在 750℃ 烧结 3 小时, 自然冷却到室温, 获得石墨烯 / 二氧化硅 / 铜 / 硅 / 软碳叠层复合负极材料。

2. 根据权利要求 1 所述的一种石墨烯 / 二氧化硅 / 铜 / 硅 / 软碳叠层复合负极材料的制备方法, 其特征在于, 步骤 (1) 中所述的正硅酸乙酯和乙醇的混合溶液, 其中正硅酸乙酯与乙醇的体积比为 1 : 5。

3. 根据权利要求 1 所述的一种石墨烯 / 二氧化硅 / 铜 / 硅 / 软碳叠层复合负极材料的制备方法, 其特征在于, 步骤 (3) 中所述的氢气和氩气以体积比为 1 : 5 混合。

4. 根据权利要求 1 所述的一种石墨烯 / 二氧化硅 / 铜 / 硅 / 软碳叠层复合负极材料的制备方法, 其特征在于, 步骤 (3) 中所述的四氯化硅溶液以 50mL/min 的速度流进。

## 石墨烯 / 二氧化硅 / 铜 / 硅 / 软碳叠层复合负极材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂离子电池高容量负极材料的制备方法,尤其是涉及一种石墨烯 / 二氧化硅 / 铜 / 硅 / 软碳叠层复合负极材料的制备方法。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池是一种高比能量、使用寿命长、清洁无污染的新型可充电电池,在各种便携式电子设备、电动汽车、大型储能基站等领域有着广泛的应用。在锂离子电池的结构中,正负极材料是决定锂离子电池能量储存、使用寿命、价格等因素的关键物质。然而,自从锂离子电池商业化以来,正极材料在不断地推陈出新,而负极材料一直采用石墨类材料,这阻碍了锂离子电池能量密度的进一步提高,使得当前的锂离子电池不能充分满足用户的需求。

[0003] 目前研究开发的锂离子电池负极材料中,过渡金属负极材料是一个研究开发的热点。虽然过渡金属负极材料具有理论质量容量高的特点,但是这类材料的储锂过程涉及一种结构破坏的转化反应机制,使得它的实际质量比容量比较低,如 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 循环 100 周之后的可逆质量比容量只有 200-400mAh/g,因而过渡金属负极材料不能很好满足社会对高容量负极材料的需求。相比之下,硅基材料是一种理论质量比容量超高的负极材料,其采用合金化反应过程来存储能量,其理论质量比容量可达 4200mAh/g。同时,正是由于这两种优势使得硅基材料具有潜在较高的可逆容量、优异的化学及电化学稳定性,因此,硅基负极材料是一种非常有开发前景的锂离子电池负极材料。

[0004] 现有的硅基负极材料的制备方法,主要是利用碳源(如蔗糖)与硅在球磨下进行复合,再利用碳化烧结来获得硅碳复合材料,然而,这类合成工艺在追求工艺简化的同时导致了所获得的硅碳复合材料由于结构简单、疏松不利于缓冲硅在高嵌锂情况下的体积膨胀,使得所得到的材料其循环稳定性较差,因此,这类材料不适合商业化应用。

### 发明内容

[0005] 本发明为了克服上述的不足,提供了一种利用多重结构技术制备石墨烯 / 二氧化硅 / 铜 / 硅 / 软碳叠层复合电极的方法,该制备方法中合成石墨烯 / 二氧化硅 / 铜 / 硅 / 软碳叠层复合负极材料的技术可控性好、重现性高,所得到的石墨烯 / 二氧化硅 / 铜 / 硅 / 软碳叠层复合负极材料呈片层状、结构稳定、电子电导率高,从而可以显著提高了硅基材料的电化学性能。

[0006] 本发明解决上述技术问题所采用的技术方案为:一种锂离子电池用石墨烯 / 二氧化硅 / 铜 / 硅 / 软碳叠层复合负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0007] (1) 将 1g 石墨烯分散到 100ml 正硅酸乙酯和乙醇的混合溶液中,其中正硅酸乙酯和乙醇的体积比为 1 : 5,然后利用喷雾干燥机在 200℃ 下获得石墨烯 / 二氧化硅复合材料;

[0008] (2) 接着取 1g 步骤 (1) 所得的材料浸泡在 100ml 的 1mol/L 乙酸铜溶液中, 5 分钟后, 过滤、干燥;

[0009] (3) 再将步骤 (2) 所得的样品放入石英管, 利用体积比为 1 : 5 的氢气和氩气的混合气体作为还原介质及载体, 以 50mL/min 的速度流进四氯化硅溶液, 同时以每分钟 1°C 的速率升温到 900°C, 在 900°C 烧结 1 小时, 自然冷却到室温后, 得石墨烯 / 二氧化硅 / 铜 / 硅复合材料;

[0010] (4) 取 1g 步骤 (3) 得到的样品, 分散到 20ml, 浓度为 20mg/mL 的聚偏氟乙烯的甲基吡咯烷酮溶液中搅拌 1 小时, 再直接转移到瓷舟中, 再在氩气的保护下, 以每分钟 2°C 的速率升温到 750°C, 在 750°C 烧结 3 小时, 自然冷却到室温, 获得最终的石墨烯 / 二氧化硅 / 铜 / 硅 / 软碳叠层复合负极材料。

[0011] 与现有技术相比, 本发明的优点在于:

[0012] 该方法技术可控性好、重现性高。应用本方法合成的石墨烯 / 二氧化硅 / 铜 / 硅 / 软碳叠层复合负极材料的呈片层状, 片层厚度为在 10-50nm, 同时这种复合材料具有较高的可逆容量和良好的循环寿命, 能满足高容量锂离子电池实际应用的需要。

#### 附图说明

[0013] 本发明将通过例子并参照附图的方式说明, 其中:

[0014] 图 1 为本发明实施例中所得的石墨烯 / 二氧化硅 / 铜 / 硅 / 软碳叠层复合负极材料的充放电曲线图。

#### 具体实施方式

[0015] 现在结合附图对本发明作进一步详细的说明。这些附图均为简化的示意图, 仅以示意方式说明本发明的基本结构, 因此其仅显示与本发明有关的构成。

[0016] 以下结合附图实施例对本发明作进一步详细描述。

[0017] 实施例:

[0018] 取 1g 石墨烯分散到 100ml 正硅酸乙酯和乙醇的混合溶液中, 其中正硅酸乙酯和乙醇的体积比为 1 : 5, 然后利用喷雾干燥机在 200°C 下获得石墨烯 / 二氧化硅复合材料。接着将 1g 所得的石墨烯 / 二氧化硅复合材料浸泡在 100ml 的 1mol/L 乙酸铜溶液中, 5 分钟后, 过滤、干燥。再将上述所得的样品放入石英管, 利用体积比为 1 : 5 的氢气和氩气的混合气体作为还原介质及载体, 以 50mL/min 的速度流进四氯化硅溶液, 同时每分钟 1°C 的速率升温到 900°C, 在 900°C 烧结 1 小时, 自然冷却到室温后, 得石墨烯 / 二氧化硅 / 铜 / 硅复合材料。随后, 取 1g 得到的石墨烯 / 二氧化硅 / 铜 / 硅复合材料, 分散到 20ml, 浓度为 20mg/mL 的聚偏氟乙烯的甲基吡咯烷酮溶液中, 搅拌 1 小时后直接转移到瓷舟中, 再在氩气的保护下, 以每分钟 2°C 的速率升温到 750°C, 在 750°C 烧结 3 小时, 自然冷却到室温, 获得最终的石墨烯 / 二氧化硅 / 铜 / 硅 / 软碳叠层复合负极材料。如图 1 所示, 将所得的产物作为研究电极, 金属锂片作为对电极, 在充满氩气的手套箱中组装成实验扣式锂离子电池, 以 0.1C 的倍率在 0.0-2.0V 电位区间内进行充放电循环, 可得首次充电容量为 1491mAh/g, 放电容量为 1088mAh/g, 其循环 100 周后的可逆容量为 806mAh/g, 显示了优异的电化学性能。

[0019] 上述依据本发明为启示, 通过上述的说明内容, 相关工作人员完全可以在不偏离

本项发明技术思想的范围内,进行多样的变更以及修改。本项发明的技术性范围并不局限于说明书上的内容,必须要根据权利要求范围来确定其技术性范围。

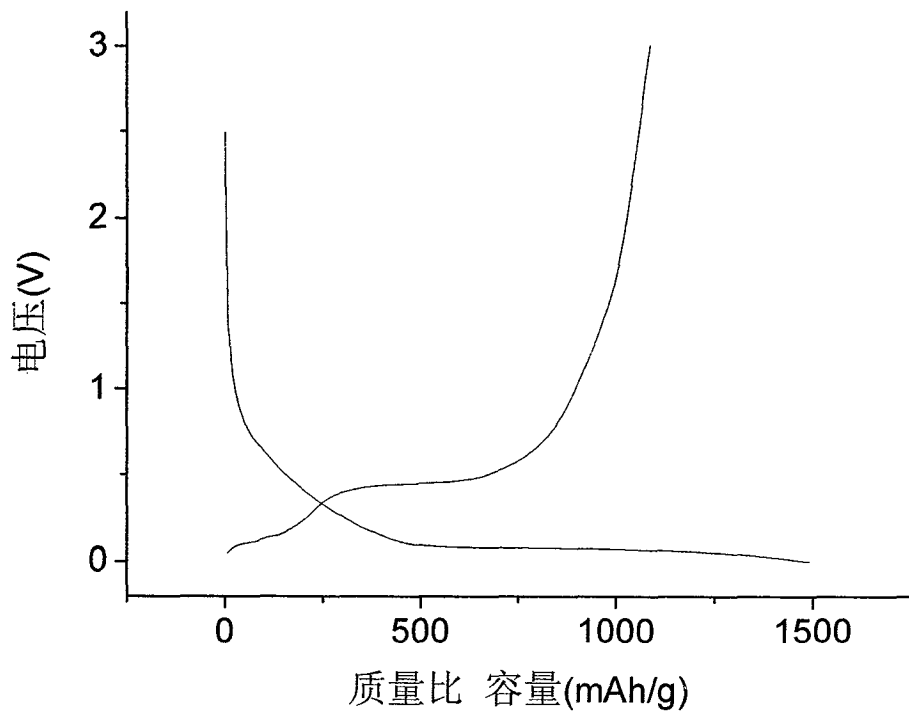


图 1