



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109860526 B

(45) 授权公告日 2021.08.27

(21) 申请号 201811377283.6

CN 103811730 A, 2014.05.21

(22) 申请日 2018.11.19

CN 104710302 A, 2015.06.17

(65) 同一申请的已公布的文献号

JP 特开2009-87946 A, 2009.04.23

申请公布号 CN 109860526 A

Hyo-Jin Oh等. Nickel oxalate dihydrate nanorods attached to reduced graphene oxide sheets as a high-capacity anode for rechargeable lithium batteries.《NPG Asia Materials》.2016,第8卷第1-8页.

(43) 申请公布日 2019.06.07

(73) 专利权人 昆明理工大学

地址 650093 云南省昆明市五华区学府路253号

Fan Feng等. High-rate lithium storage capability of cupric-cobaltous oxalate induced by unavoidable crystal water and functionalized graphene oxide.《Journal of Power Sources》.2015,第282卷第109-117页.

(72) 发明人 姚耀春 张克宇 杨斌 戴永年

马文会 杨桂玲 梁凤

Tingting Liu等. Composites of olive-like manganese oxalate on graphene sheets for supercapacitor electrodes.《Ionics》.2013,第20卷(第1期),第145-149页.

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/60 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

审查员 赵瑾

(56) 对比文件

CN 108461727 A, 2018.08.28

权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

石墨类材料掺杂金属草酸盐锂电池复合负极材料的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种石墨类材料掺杂金属草酸盐锂电池复合负极材料的制备方法,属于锂离子电池负极材料技术领域。本发明采用静电自组装的方法将金属草酸盐络合物—— $M(C_2O_4)^{-2(n-1)}$ 通过静电吸附到石墨类导电材料与聚电解质上。经过强阳离子聚电解质处理后的石墨类导电材料表面带有正电荷,与合成得到的带有负电荷的金属草酸盐络合物静电吸引自组装,待完成后用去离子水彻底清洗,并用惰性气体吹干。然后在惰性气氛条件下通过真空管式炉将复合材料烧结得到失结晶水的石墨/金属草酸盐类复合材料。本发明克服了现有技术中金属草酸盐负极材料因其本身原因导致的电导率低、首次不可逆容量高、循环性能差等问题。

CN 109860526 B

1. 一种石墨类材料掺杂金属草酸盐锂电池复合负极材料的制备方法,其特征在于,具体步骤如下:

(1) 将金属可溶性盐、草酸钠依次加入到乙二醇与去离子水的混合液中,常温下搅拌3h~48h,得到金属草酸盐络合物溶液,其中金属可溶性盐与草酸钠的摩尔比为1:3~1:10;

(2) 将石墨类导电碳材料加入乙醇与去离子水的混合液中,常温下超声1~2h,加入到浓度为0.2~10mg/mL的聚二烯丙基二甲基氯化铵水溶液中,其中石墨类导电碳材料和聚二烯丙基二甲基氯化铵的质量比为1:5~1:20,充分搅拌混合1~2h后,经离心分离,用去离子水洗涤去除物理吸附的聚二烯丙基二甲基氯化铵,然后置于惰性气体氛围中,40℃~60℃干燥,得到表面带有正电荷的石墨类导电碳材料;

(3) 将步骤(2)表面带有正电荷的石墨类导电碳材料加入步骤(1)金属草酸盐络合物溶液中,其中表面带有正电荷的石墨类导电碳材料与金属草酸盐络合物的质量比为1:30~1:10,常温下搅拌30min后,移入高温高压反应釜中,在60℃~200℃下反应6h~24h,待反应完成且自然冷却后,过滤、洗涤和干燥,得到含结晶水的复合材料;

(4) 在氩气或氮气气氛下,将步骤(3)含结晶水的复合材料置于150℃~300℃下烧结1h~6h,得到石墨类材料掺杂金属草酸盐的锂电池复合负极材料;

所述金属可溶性盐为亚铁盐、钴盐、镍盐、锰盐、锌盐、铜盐、锡盐中的一种或任意比几种;石墨类导电碳材料为导电炭黑、天然石墨、石墨烯、碳纳米管、碳纳米角中的一种或任意比几种。

2. 根据权利要求1所述的石墨类材料掺杂金属草酸盐锂电池复合负极材料的制备方法,其特征在于:亚铁盐是氯化亚铁、硫酸亚铁、硝酸亚铁或醋酸亚铁;钴盐是硫酸钴、硝酸钴或氯化钴;镍盐是硫酸镍、硝酸镍或氯化镍;锰盐是硫酸锰、硝酸锰或氯化锰;锌盐是硫酸锌或硝酸锌;铜盐是硫酸铜、硝酸铜、氯化铜或醋酸铜;锡盐是硫酸亚锡、硝酸亚锡或氯化亚锡。

3. 根据权利要求1所述的石墨类材料掺杂金属草酸盐锂电池复合负极材料的制备方法,其特征在于:乙二醇与去离子的混合液是乙二醇和去离子水按体积比3:2的比例混合制得。

4. 根据权利要求1所述的石墨类材料掺杂金属草酸盐锂电池复合负极材料的制备方法,其特征在于:石墨烯是片状石墨烯、氧化石墨烯、氧化还原石墨烯、功能化石墨烯的一种;碳纳米管是单壁碳纳米管、多壁碳纳米管、石墨化碳纳米管、羟基化碳纳米管、羧基化碳纳米管的一种。

5. 根据权利要求1所述的石墨类材料掺杂金属草酸盐锂电池复合负极材料的制备方法,其特征在于:乙醇与去离子的混合液是乙醇和水按体积比2:3的比例混合制得。

石墨类材料掺杂金属草酸盐锂电池复合负极材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种石墨类材料掺杂金属草酸盐锂电池复合负极材料的制备方法,属于锂离子电池负极材料技术领域。

背景技术

[0002] 近年来,高能量密度和功率密度的锂离子电池广泛应用于便携式电子产品,如笔记本电脑和移动电话,而在汽车应用方面,考虑到电动车对行驶里程和能量密度的需求,锂离子电池在性能、成本和安全方面仍面临很大的挑战。到目前为止,石墨类材料仍然占锂离子电池负极材料的主导地位。然而,其较低的充放电比容量严重限制了它的进一步发展。因此,开发一种能量密度高、成本低、使用安全的新型负极材料成为近年来电池材料研究的热点。

[0003] 基于转化反应的金属草酸盐相较于众多其它备选材料,具有可逆容量高、循环性能优良、资源丰富、环境友好、安全性高等优点。然而,金属草酸盐本身电子电导率低、锂离子扩散速率慢导致了较高的首次不可逆容量。如对其掺杂石墨类导电材料不仅可以显著提高材料电子电导率,还可以提高锂离子在通道中的流动性。

[0004] 石墨类材料掺杂金属草酸盐的制备方法中应用较多的有两种,分别为溶剂热法和自组装法。其中溶剂热法是将功能化的石墨类材料与制备草酸盐所需的原料混合,在水热反应釜中加热合成得到其复合材料。此种方法容易造成草酸盐材料无法均匀的分布在石墨类材料颗粒表面,从而对材料性能造成一定程度影响。而自组装法目前只适用于经过羧基、羟基和氧化处理的石墨类材料,其主要是通过所带官能团的电荷性能与金属草酸盐形成自组装过程来合成得到复合材料。

[0005] 目前未见与本发明相关的报道。

发明内容

[0006] 针对现有技术的不足,本发明提供了一种石墨类材料掺杂金属草酸盐锂电池复合负极材料的制备方法,解决了金属草酸盐负极材料因其本身原因导致的电导率低、首次不可逆容量高、循环性能不好等问题。

[0007] 本发明通过一种简单的静电自组装方法来实现,以金属可溶性盐与草酸钠为原料,在室温条件下合成得到带负电的金属草酸盐络合物;然后用强阳离子聚电解质处理石墨类材料,使其带正电;将上述两种所带不同电荷的材料混合进行静电组装,后移入反应釜中低温处理;最后将低温处理的复合材料洗涤、干燥,后经烧结得到石墨类材料掺杂金属草酸盐的锂电池复合负极材料;利用静电自组装法制备的复合材料不仅可以避免两种物质颗粒之间分布不均匀的现象,还可以满足大部分石墨类材料的掺杂改性。

[0008] 本发明石墨类材料掺杂金属草酸盐锂电池复合负极材料的制备方法如下:

[0009] (1) 将金属可溶性盐、草酸钠依次加入到乙二醇与去离子的混合液中,常温下搅拌 3h~48h,得到金属草酸盐络合物溶液,其中金属可溶性盐与草酸钠的摩尔比为1:3~1:10;

[0010] (2)将石墨类导电碳材料加入乙醇与去离子的混合液中,常温下超声1~2h,加入到浓度为0.2~10mg/mL的聚二烯丙基二甲基氯化铵水溶液中,其中石墨类导电碳材料和聚二烯丙基二甲基氯化铵的质量比为1:5~1:20,充分搅拌混合1~2h后,经离心分离,在石墨类导电碳材料上沉积一层聚二烯丙基二甲基氯化铵涂层,用去离子水洗涤去除物理吸附的聚二烯丙基二甲基氯化铵,然后置于惰性气体氛围中,40℃~60℃干燥,得到表面带有正电荷的石墨类导电碳材料;

[0011] (3)将步骤(2)表面带有正电荷的石墨类导电碳材料加入步骤(1)金属草酸盐络合物溶液中,其中表面带有正电荷的石墨类导电碳材料与金属草酸盐络合物的质量比为1:30~1:10,常温下搅拌30min后,移入高温高压反应釜中,在60℃~200℃下反应6h~24h,待反应完成且自然冷却后,过滤、洗涤和干燥,得到含结晶水的复合材料;

[0012] (4)在氩气或氮气气氛下,将步骤(3)含结晶水的复合材料置于150℃~300℃下烧结1h~6h,得到石墨类材料掺杂金属草酸盐的锂电池复合负极材料。

[0013] 所述步骤(1)中金属可溶性盐为亚铁盐、钴盐、镍盐、锰盐、锌盐、铜盐、锡盐中的一种或任意比几种;亚铁盐是氯化亚铁、硫酸亚铁、硝酸亚铁、醋酸亚铁中的一种;钴盐是硫酸钴、硝酸钴、氯化钴;镍盐是硫酸镍、硝酸镍、氯化镍;锰盐是硫酸锰、硝酸锰、氯化锰;锌盐是硫酸锌或硝酸锌;铜盐是硫酸铜、硝酸铜、氯化铜、醋酸铜中的一种;锡盐是硫酸亚锡、硝酸亚锡、氯化亚锡。

[0014] 所述乙二醇与去离子的混合液是乙二醇和去离子水按体积比3:2的比例混合制得。

[0015] 所述步骤(2)中石墨类导电碳材料为导电炭黑、天然石墨、石墨烯、碳纳米管、碳纳米角等一种或任意比几种;石墨烯是片状石墨烯、氧化石墨烯、氧化还原石墨烯、功能化石墨烯的一种;碳纳米管是单壁碳纳米管、多壁碳纳米管、石墨化碳纳米管、羟基化碳纳米管、羧基化碳纳米管的一种。

[0016] 所述乙醇与去离子的混合液是乙醇和水按体积比2:3的比例混合制得。

[0017] 本发明通过静电自组装的方法制备得到了石墨类材料掺杂金属草酸盐锂电池复合负极材料,利用石墨类导电碳材料优良的电子电导率,提升了充放电过程中锂离子的传输和电子迁移,改善了金属草酸盐电导率低的问题,明显提升了材料的首次不可逆容量和容量保持率。此外,石墨类材料稳定的晶体和结构特征,也为活性物质材料提供了更好的结构骨架,从而显著提升了复合材料的循环稳定性。

附图说明

[0018] 图1是本发明实施例1制备的氧化还原石墨烯掺杂草酸亚铁的X-射线衍射图。

[0019] 图2是本发明实例2制备的石墨烯掺杂草酸亚铁的X-射线衍射图。

[0020] 图3是本发明实例4制备的碳纳米管掺杂草酸亚铁的倍率循环图。

[0021] 图4是本发明实例4制备的碳纳米管掺杂草酸亚铁的充放电循环图。

具体实施方式

[0022] 下面结合附图和实施例对本发明作进一步详细说明,但本发明保护范围不局限于所述内容。

[0023] 实施例1:本石墨类材料掺杂金属草酸盐锂电池复合负极材料的制备方法如下:

[0024] (1)将硫酸亚铁、草酸钠依次加入到乙二醇与去离子的混合液中,常温下搅拌24h,得到草酸亚铁络合物溶液,其中硫酸亚铁与草酸钠的摩尔比为1:5,乙二醇与去离子的混合液是乙二醇和去离子水按体积比3:2的比例混合制得;

[0025] (2)将氧化还原石墨烯加入乙醇与去离子水的混合液(乙醇和水按体积比2:3的比例混合制得)中,常温下超声1h后,加入到浓度为0.5mg/mL的聚二烯丙基二甲基氯化铵水溶液中,其中氧化还原石墨烯和聚二烯丙基二甲基氯化铵的质量比为1:5,搅拌1h后,经10000r/min离心分离,在氧化还原石墨烯上沉积一层聚二烯丙基二甲基氯化铵涂层,用去离子水洗涤去除物理吸附的聚二烯丙基二甲基氯化铵,然后置于氮气气氛中,60℃干燥,得到表面带有正电荷的氧化还原石墨烯材料;

[0026] (3)将步骤(2)表面带有正电荷的石墨类导电碳材料加入步骤(1)草酸亚铁络合物溶液中,常温下搅拌30min,后移入高温高压反应釜中,在60℃下反应24h,待反应完成且自然冷却后过滤,洗涤和干燥,得到含结晶水的复合材料,其中表面带有正电荷的石墨类导电碳材料与金属草酸盐络合物的质量比为1:30;

[0027] (4)在氩气气氛下,将步骤(3)含结晶水的复合材料置于200℃下烧结3h,得到氧化还原石墨烯掺杂草酸亚铁的锂电池复合负极材料。

[0028] 本实施例制备得到氧化还原石墨烯掺杂草酸亚铁的锂离子电池负极材料X-射线衍射图如图1所示,可以看出其氧化还原石墨烯衍射峰强度很低,说明草酸亚铁在氧化还原石墨烯表面进行了有效的沉积。

[0029] 实施例2:本石墨类材料掺杂金属草酸盐锂电池复合负极材料的制备方法如下:

[0030] (1)将氯化亚铁、草酸钠依次加入到乙二醇与去离子的混合液中,常温下搅拌10h,得到草酸亚铁络合物溶液,其中氯化亚铁与草酸钠的摩尔比为1:10,乙二醇与去离子的混合液是乙二醇和去离子水按体积比3:2的比例混合制得;

[0031] (2)将片状石墨烯加入乙醇与去离子水的混合液(乙醇和水按体积比2:3的比例混合制得)中,常温下超声1.5h后,加入到浓度为3mg/mL的聚二烯丙基二甲基氯化铵水溶液中,搅拌1h后,经10000r/min离心分离,在片状石墨烯上沉积一层聚二烯丙基二甲基氯化铵涂层,用去离子水洗涤去除物理吸附的聚二烯丙基二甲基氯化铵,然后置于氮气气氛中,40℃干燥,得到表面带有正电荷的片状石墨烯材料,其中片状石墨烯和聚二烯丙基二甲基氯化铵的质量比为1:10;

[0032] (3)将步骤(2)表面带有正电荷的片状石墨烯材料加入步骤(1)草酸亚铁络合物溶液中,常温下搅拌30min,后移入高温高压反应釜中,在200℃下反应6h,待反应完成且自然冷却后过滤,洗涤和干燥,得到含结晶水的复合材料,其中表面带有正电荷的石墨类导电碳材料与金属草酸盐络合物的质量比为1:20;

[0033] (4)在氩气气氛下,将步骤(3)含结晶水的复合材料置于300℃下烧结1h,得到氧化还原石墨烯掺杂草酸亚铁的锂电池复合负极材料。

[0034] 本实施例制备得到石墨烯掺杂草酸亚铁的锂离子电池负极材料X-射线衍射图如图2所示,仍可以看出其石墨烯衍射峰强度很低。

[0035] 实施例3:本石墨类材料掺杂金属草酸盐锂电池复合负极材料的制备方法如下:

[0036] (1)将硫酸钴、草酸钠依次加入到乙二醇与去离子的混合液中,常温下搅拌30h,得

到草酸钴的络合物溶液,其中硫酸钴与草酸钠的摩尔比为1:3,乙二醇与去离子的混合液是乙二醇和去离子水按体积比3:2的比例混合制得;

[0037] (2)将氧化还原石墨烯加入乙醇与去离子水的混合液(乙醇和水按体积比2:3的比例混合制得)中,常温下超声2h后,加入到浓度为10mg/mL的聚二烯丙基二甲基氯化铵水溶液中,搅拌1h后,经10000r/min离心分离,在氧化还原石墨烯上沉积一层聚二烯丙基二甲基氯化铵涂层,用去离子水洗涤去除物理吸附的聚二烯丙基二甲基氯化铵,然后置于氮气气氛中,50℃干燥,得到表面带有正电荷的氧化还原石墨烯材料,其中氧化还原石墨烯和聚二烯丙基二甲基氯化铵的质量比为1:15;

[0038] (3)将步骤(2)表面带有正电荷的石墨类导电碳材料加入步骤(1)草酸钴的络合物溶液中,常温下搅拌30min,后移入高温高压反应釜中,在150℃下反应15h,待反应完成且自然冷却后过滤,洗涤和干燥,得到含结晶水的复合材料,其中表面带有正电荷的石墨类导电碳材料与金属草酸盐络合物的质量比为1:10;

[0039] (4)在氩气气氛下,将步骤(3)含结晶水的复合材料置于150℃下烧结6h,得到氧化还原石墨烯掺杂草酸钴的锂电池复合负极材料。

[0040] 实施例4:本石墨类材料掺杂金属草酸盐锂电池复合负极材料的制备方法如下:

[0041] (1)将硫酸亚铁、草酸钠依次加入到乙二醇与去离子的混合液中,常温下搅拌40h,得到草酸亚铁络合物溶液,其中硫酸亚铁与草酸钠的摩尔比为1:7,乙二醇与去离子的混合液是乙二醇和去离子水按体积比3:2的比例混合制得;

[0042] (2)将石墨化羧基化多壁碳纳米管加入乙醇与去离子水的混合液(乙醇和水按体积比2:3的比例混合制得)中,常温下超声1h后,加入到浓度为5mg/mL的聚二烯丙基二甲基氯化铵水溶液中,搅拌1h后,经10000r/min离心分离,在石墨化羧基化多壁碳纳米管上沉积一层聚二烯丙基二甲基氯化铵涂层,用去离子水洗涤去除物理吸附的聚二烯丙基二甲基氯化铵,然后置于氮气气氛中,45℃干燥,得到表面带有正电荷的石墨化羧基化多壁碳纳米管,其中石墨化羧基化多壁碳纳米管和聚二烯丙基二甲基氯化铵的质量比为1:20;

[0043] (3)将步骤(2)表面带有正电荷的石墨化羧基化多壁碳纳米管加入步骤(1)草酸亚铁络合物溶液中,常温下搅拌30min,后移入高温高压反应釜中,在100℃下反应20h,待反应完成且自然冷却后过滤,洗涤和干燥,得到含结晶水的复合材料,其中表面带有正电荷的石墨类导电碳材料与金属草酸盐络合物的质量比为1:15;

[0044] (4)在氮气气氛下,将步骤(3)得到的含结晶水复合材料在250℃下烧结2h,得到碳纳米管掺杂草酸亚铁的锂电池复合负极材料。

[0045] 称取0.3g本实施例制备得到的复合材料、0.15g乙炔黑、0.05g聚偏氟乙烯(PVDF),放入研钵中,研磨30min,然后加入1mL N-甲基-2-吡咯烷酮溶液,继续研磨20min,将粘稠状混合物均匀涂布与铜箔上,然后在80℃条件下初步干燥15min,而后在80℃的真空烘箱中干燥12h,之后对铜箔进行碾压,再切成直径为14mm的圆片,制得极片。

[0046] 在充满氩气的手套箱中(O_2 含量 $<1ppm$,水含量 $<1ppm$),以常规方法将极片、隔膜、锂片和泡沫镍网组装成扣式电池,以 $1C=1000mA/g$ 的速率在恒定电流充放电系统上进行电池电化学性能测试,倍率循环结果图如图3所示,充放电循环图如图4所示。

[0047] 以上结合附图对本发明的具体实施方式作了详细说明,但是本发明并不限于上述实施方式,在本领域普通技术人员所具备的知识范围内,还可以在不脱离本发明宗旨的前

提下作出各种变化。

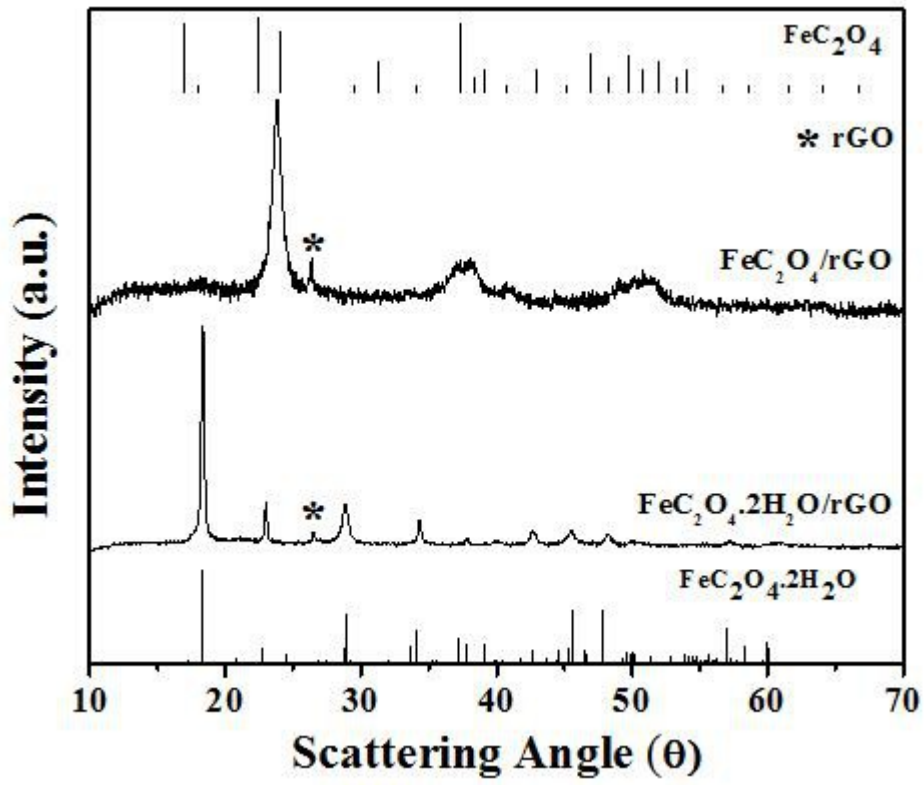


图 1

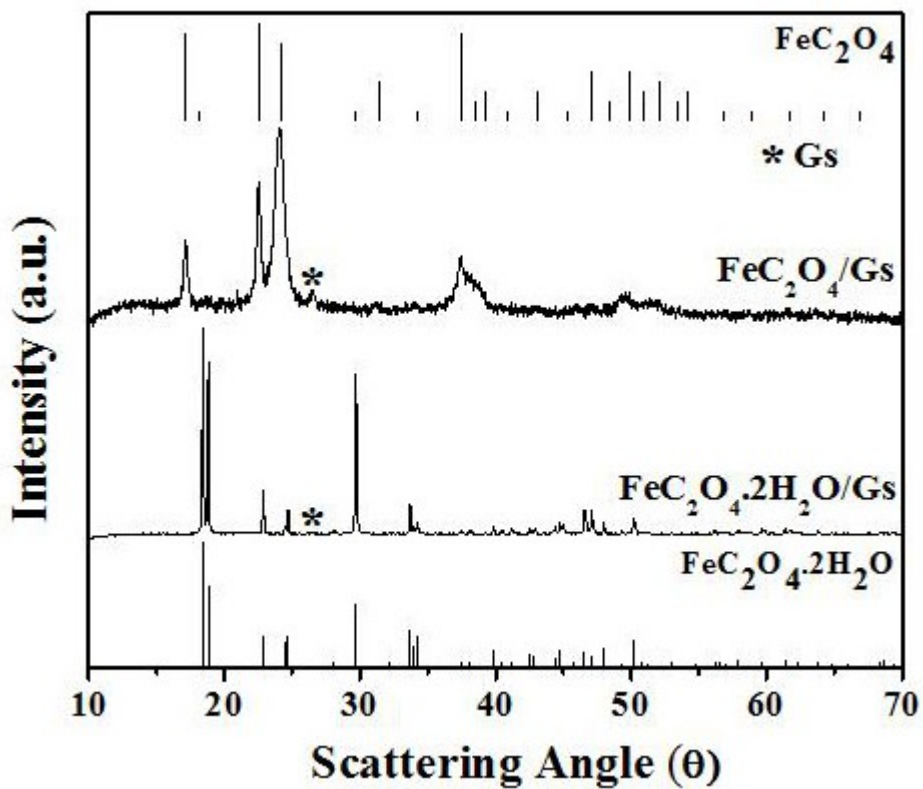


图 2

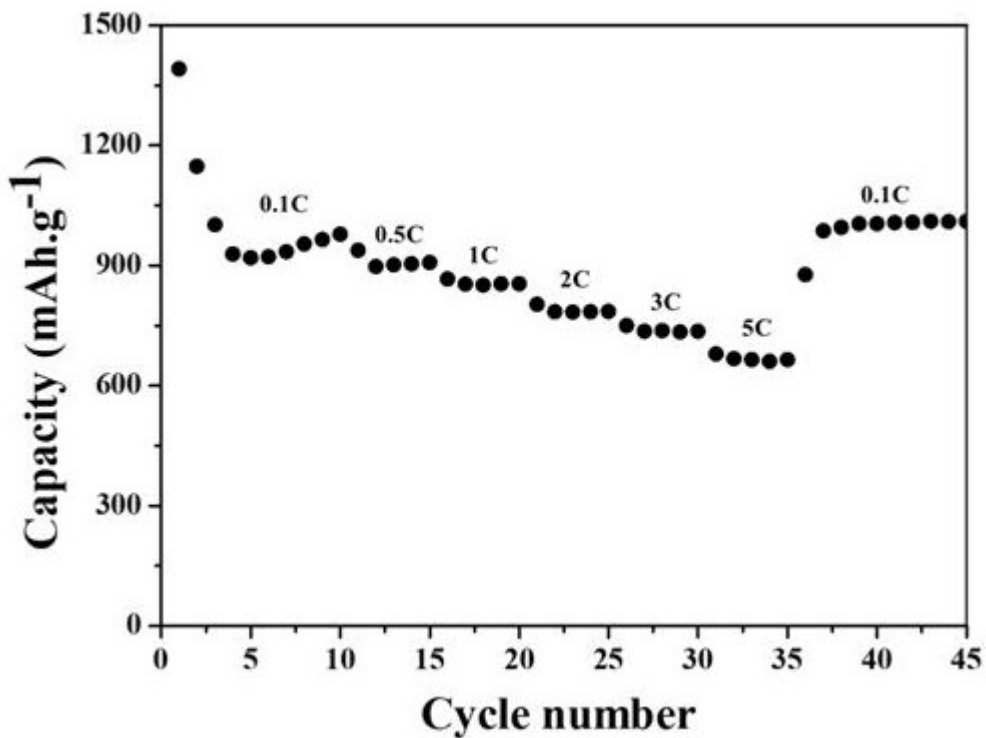


图 3

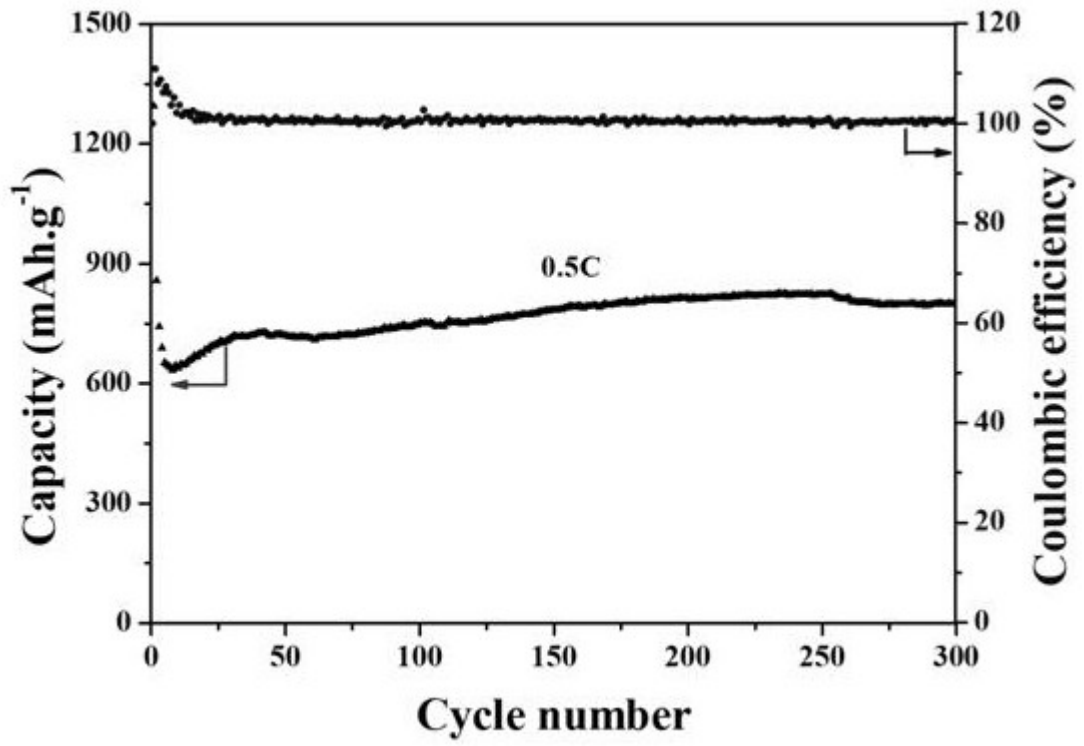


图 4