



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109599534 B

(45) 授权公告日 2021.04.27

(21) 申请号 201811442530.6

H01M 4/38 (2006.01)

(22) 申请日 2018.11.29

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109599534 A

(56) 对比文件

(43) 申请公布日 2019.04.09

CN 108807888 A, 2018.11.13

CN 103730658 A, 2014.04.16

(73) 专利权人 西交利物浦大学

CN 107315045 A, 2017.11.03

CN 103579589 A, 2014.02.12

地址 215123 江苏省苏州市工业园区独墅

湖科教创新区仁爱路111号

WO 2016201101 A1, 2016.12.15

US 2017294647 A1, 2017.10.12

(72) 发明人 刘晨光 赵胤超 易若玮 杨莉

赵策洲

审查员 孙蕊

(74) 专利代理机构 苏州创元专利商标事务所有

限公司 32103

代理人 范晴

(51) Int. Cl.

H01M 4/1395 (2010.01)

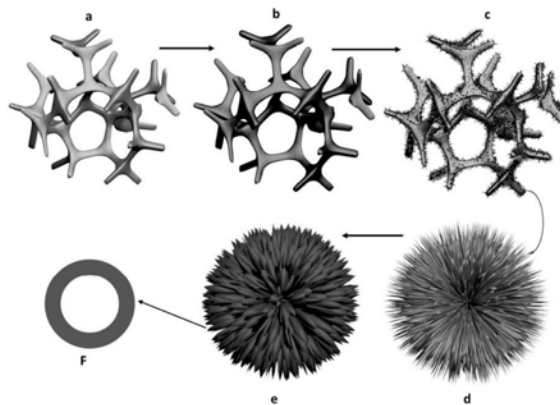
权利要求书2页 说明书4页 附图4页

(54) 发明名称

基于石墨烯的纳米花形硅铜合金电极材料及其制备方法与应用

(57) 摘要

一种电化学能源技术领域基于石墨烯的纳米花形硅铜合金电极材料及其制备方法与应用,利用电化学沉积刻蚀技术,先在柔性石墨烯基底上制备纳米花形氧化铜,为下一步引入硅提供了良好的模板;再先后通过等离子增强化学气相沉积技术沉积硅以及对氧化铜进行还原处理,使得铜能够通过还原扩散的方式与外部的硅相结合,形成硅铜合金,大大提高了硅的导电性,从而为锂电池充放电过程中嵌锂脱锂提供良好快速的通道,提升电池的循环性能。



1. 一种基于石墨烯的纳米花形硅铜合金电极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S_1 ,将泡沫镍置于化学气相沉积设备中,通入氢气作为还原气体,通入氩气作为保护气体,以 $8\sim 12^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率逐步升温至 $950\sim 1050^\circ\text{C}$,再通入碳源气体,在泡沫镍表面沉积形成石墨烯,沉积反应结束后停止通入氢气、氩气和碳源气体,并快速冷却至 $20\sim 50^\circ\text{C}$;

S_2 ,将表面沉积有石墨烯的泡沫镍放入硫酸溶液中,在 $70\sim 85^\circ\text{C}$ 下反应 $3\sim 4\text{h}$,蚀刻去除泡沫镍,得到柔性泡沫石墨烯集流体;

S_3 ,将柔性泡沫石墨烯集流体作为工作电极放入硫酸铜电解液中,在 $0.3\sim 0.5\text{V}$ 电位下电镀 $30\sim 60\text{s}$,得到表面沉积有纳米氧化铜颗粒的工作电极;电解采用的对电极和参比电极分别为铂片电极、饱和甘汞电极;

S_4 ,将表面沉积有纳米氧化铜颗粒的工作电极放入氢氧化钠和过硫酸钾混合溶液中,在 $70\sim 80^\circ\text{C}$ 下刻蚀 $1.5\sim 2.5\text{min}$,得到基于石墨烯的纳米花形氧化铜电极材料;

S_5 ,在 $80\sim 120^\circ\text{C}$ 、 $10\sim 15\text{W}$ 射频功率条件下,通入硅源气体及还原气体进行等离子增强化学气相沉积,在基于石墨烯的纳米花形氧化铜电极材料表面沉积纳米硅颗粒 $90\sim 120\text{min}$,得到反应产物;将反应产物置于低压化学沉积设备中,通入还原气体至低压化学沉积设备中气体压力为 $1.2\sim 1.6$ 托尔,在 $350\sim 450^\circ\text{C}$ 下还原反应 $4\sim 6\text{h}$,得到基于石墨烯的纳米花形硅铜合金电极材料。

2. 根据权利要求1所述基于石墨烯的纳米花形硅铜合金电极材料的制备方法,其特征是,在步骤 S_1 中,所述碳源气体、氢气和氩气的流量分别为 $45\sim 55\text{sccm}$ 、 $400\sim 600\text{sccm}$ 和 $800\sim 1000\text{sccm}$ 。

3. 根据权利要求1所述基于石墨烯的纳米花形硅铜合金电极材料的制备方法,其特征是,所述碳源气体包括甲烷、乙炔中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述基于石墨烯的纳米花形硅铜合金电极材料的制备方法,其特征是,在步骤 S_2 中,所述硫酸溶液浓度为 $2\sim 3\text{mol/L}$ 。

5. 根据权利要求1所述基于石墨烯的纳米花形硅铜合金电极材料的制备方法,其特征是,在步骤 S_3 中,所述硫酸铜电解液为硫酸铜和硫酸的混合水溶液,其中,硫酸铜和硫酸浓度分别为 $0.05\sim 0.1\text{mol/L}$ 、 $0.1\sim 0.3\text{mol/L}$ 。

6. 根据权利要求1所述基于石墨烯的纳米花形硅铜合金电极材料的制备方法,其特征是,在步骤 S_4 中,所述氢氧化钠和过硫酸钾混合溶液中氢氧化钠和过硫酸钾的浓度分别为 $1\sim 2\text{mol/L}$ 、 $0.05\sim 0.1\text{mol/L}$ 。

7. 根据权利要求1所述基于石墨烯的纳米花形硅铜合金电极材料的制备方法,其特征是,在步骤 S_5 中,所述等离子增强化学气相沉积过程中通入的硅源气体与还原气体的流量分别为 $30\sim 35.5\text{sccm}$ 、 $0.3\sim 0.5\text{sccm}$;

所述硅源气体包括硅烷、四氯硅烷中的至少一种;

所述还原气体为氢气、一氧化碳中的至少一种。

8. 根据权利要求1所述基于石墨烯的纳米花形硅铜合金电极材料的制备方法,其特征是,在步骤 S_5 中,所述通入低压化学沉积设备中的还原气体的流量为 $40\sim 60\text{sccm}$;

所述还原气体为氢气、一氧化碳中的至少一种。

9. 一种基于石墨烯的纳米花形硅铜合金电极材料,其特征在于,采用权利要求1~8任一

项所述方法制备,直径为4~5.5 μm ,具有中空管状结构。

10.一种锂电池,其特征在于,包括权利要求9所述基于石墨烯的纳米花形硅铜合金电极材料制成的负极电极片。

基于石墨烯的纳米花形硅铜合金电极材料及其制备方法与 应用

技术领域

[0001] 本发明涉及的是一种电化学能源领域的技术,具体是一种基于石墨烯的纳米花形硅铜合金电极材料及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 锂离子电池又叫摇椅式电池,这种电池就像一把摇椅,摇椅的两端为电池的两极,而锂离子就像运动员一样在摇椅中来回奔跑,这种锂离子在正负极材料之间进行可逆的嵌入脱出的过程就是锂离子电池充放电的过程。

[0003] 自从锂离子电池在1973年被索尼公司研发上市以来,其商用负极材料一直采用的是传统石墨电极,但石墨电极理论比容量只有372mAh/g,不足以满足现有高性能电子设备的需求,因此需要开发一种新型高比容量电极材料予以替代, $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ 结构的硅负极材料具有超高的理论比容量(4200mAh/g)和较低的脱锂电位(约为0.5V),理论比容量是传统石墨电极的十倍。因此,硅成为锂离子电池中新型材料最富有潜力的材料之一。

[0004] 但是,硅材料也存在很多缺点,需要予以克服。首先,硅作为半导体材料,导电率相比其他金属、碳基材料较低,需要合适的方法提高其自身导电率,为锂离子嵌入脱出提高更为快速的通道;其次,硅材料在充放电过程中,随着锂离子的嵌入脱出,会产生非常大的体积变化,最大体积超过原本的300%,将给负极结构带来巨大的应力,导致负极结构稳定性降低,电极内部发生碎裂,逐渐粉化,结构崩塌,接触电阻增大,最终导致循环性能降低;同时这种碎裂还会导致更多不导电SEI(Solid electrolyte interphase,固体电解质界面膜)的生成,加剧硅材料的腐蚀和能量衰减,最终导致电池性能降低。

发明内容

[0005] 本发明针对现有技术存在的上述不足,提出了一种基于石墨烯的纳米花形硅铜合金电极材料及其制备方法与应用,能够缓解硅嵌锂脱锂引起的体积膨胀所带来的材料内部应力,从而保持结构稳定性,提高循环性能。

[0006] 本发明是通过以下技术方案实现的:

[0007] 本发明涉及一种基于石墨烯的纳米花形硅铜合金电极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0008] S_1 ,将泡沫镍置于化学气相沉积设备中,通入氢气作为还原气体,通入氩气作为保护气体,以8~12°C/min的速率逐步升温至950~1050°C,再通入碳源气体,在泡沫镍表面沉积形成石墨烯,沉积反应结束后停止通入氢气、氩气和碳源气体,并快速冷却至20~50°C。

[0009] S_2 ,将表面沉积有石墨烯的泡沫镍放入硫酸溶液中,在70~85°C下反应3~4h,蚀刻去除泡沫镍,得到柔性泡沫石墨烯集流体;

[0010] S_3 ,将柔性泡沫石墨烯集流体作为工作电极放入硫酸铜电解液中,在0.3~0.5V电位下电镀30~60s,得到表面沉积有纳米氧化铜颗粒的工作电极;电解采用的对电极和参比

电极分别为铂片电极和饱和甘汞电极；

[0011] S₄,将表面沉积有纳米氧化铜颗粒的工作电极放入氢氧化钠和过硫酸钾混合溶液中,在70~80℃下刻蚀1.5~2.5min,得到基于石墨烯的纳米花形氧化铜电极材料；

[0012] S₅,在80~120℃、10~15W射频功率条件下,通入硅源气体及还原气体进行等离子增强化学气相沉积,在基于石墨烯的纳米花形氧化铜电极材料表面沉积纳米硅颗粒90~120min,得到反应产物;将反应产物置于低压化学沉积设备中,通入还原气体至低压化学沉积设备中气体压力为1.2~1.6托尔,在350~450℃下还原反应4~6h,得到基于石墨烯的纳米花形硅铜合金电极材料。

[0013] 在步骤S₁中,所述碳源气体、氢气和氩气的流量分别为45~55sccm(standard cubic centimeter per minute,标准毫升/分钟)、400~600sccm和800~1000sccm;

[0014] 所述碳源气体包括甲烷、乙炔中的至少一种;优选地,所述碳源气体采用甲烷。

[0015] 在步骤S₂中,所述硫酸溶液浓度为2~3mol/L。

[0016] 在步骤S₃中,所述硫酸铜电解液为硫酸铜和硫酸的混合水溶液,其中,硫酸铜和硫酸浓度分别为0.05~0.1mol/L、0.1~0.3mol/L。

[0017] 在步骤S₄中,所述氢氧化钠和过硫酸钾混合溶液中氢氧化钠和过硫酸钾的浓度分别为1~2mol/L、0.05~0.1mol/L。

[0018] 在步骤S₅中,所述等离子增强化学气相沉积技术中硅源气体与还原气体的流量分别为30~35.5sccm、0.3~0.5sccm;

[0019] 所述硅源气体包括硅烷、四氯硅烷中的至少一种;优选地,所述硅源气体采用硅烷;

[0020] 所述还原气体为氢气、一氧化碳中的至少一种;优选地,所述还原气体采用氢气。

[0021] 在步骤S₅中,所述通入低压化学沉积设备中的还原气体的流量为40~60sccm;所述还原气体为氢气、一氧化碳中的至少一种;优选地,所述还原气体采用氢气。

[0022] 本发明涉及一种基于石墨烯的纳米花形硅铜合金电极材料,采用上述方法制备,直径为4~5.5μm,具有中空管状结构。

[0023] 本发明涉及一种锂电池,包括基于石墨烯的纳米花形硅铜合金电极材料制成的负极电极片。

[0024] 技术效果

[0025] 与现有技术相比,本发明利用电化学沉积刻蚀技术,先在柔性石墨烯基底上制备纳米花形氧化铜,直径为3.5~4.5μm,每个花瓣的宽度可达200nm、长度可达1μm,为下一步引入硅提供了良好的模板;基于此花形结构的硅铜合金电极材料能够大大缓解硅嵌锂脱锂引起的体积膨胀所带来的材料内部应力,从而保持结构稳定性,提高循环性能;且先通过等离子增强化学气相沉积技术沉积硅再通过对氧化铜进行还原处理,使得铜能够通过还原扩散的方式与外部的硅相结合,形成硅铜合金,大大提高了硅的导电性,从而为锂电池充放电过程中嵌锂脱锂提供良好快速的通道,提升电池的循环性能。

附图说明

[0026] 图1为实施例1的制备流程图,其中,a为泡沫镍,b为柔性泡沫石墨烯集流体,c为表面沉积有纳米氧化铜颗粒的工作电极,d为基于石墨烯的纳米花形氧化铜电极材料,e为基

于石墨烯的纳米花形硅铜合金电极材料, f为纳米花形花瓣结构截面放大图;

[0027] 图2a为实施例1制得的基于石墨烯的纳米花形硅铜合金电极材料在1mm分辨率下的SEM表征图像;

[0028] 图2b为实施例1制得的基于石墨烯的纳米花形硅铜合金电极材料在50 μm 分辨率下的SEM表征图像;

[0029] 图2c为实施例1制得的基于石墨烯的纳米花形硅铜合金电极材料在20 μm 分辨率下的SEM表征图像;

[0030] 图2d为实施例1制得的基于石墨烯的纳米花形硅铜合金电极材料在2 μm 分辨率下的SEM表征图像;

[0031] 图3为实施例1制得的负极电极片在1.6A/g、3.2A/g电流密度下500个充放电循环的性能曲线图;

[0032] 图4为实施例1制得的负极电极片在1.8A/g、3.5A/g、7A/g、9A/g和18A/g电流密度的倍率性能图;

[0033] 图5为实施例1制得的负极电极片在10A/g大电流下2000次长循环的性能图。

具体实施方式

[0034] 下面结合附图及具体实施方式对本发明进行详细描述。

[0035] 实施例1

[0036] 如图1所示, 本实施例涉及一种基于石墨烯的纳米花形硅铜合金电极材料的制备方法, 包括以下步骤:

[0037] S_1 , 将尺寸大小3.5cm*3.5cm的泡沫镍置于化学气相沉积设备中, 通入氢气作为还原气体, 通入氩气作为保护气体, 以8~12 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率逐步升温至950~1050 $^{\circ}\text{C}$ 再通入甲烷, 在泡沫镍表面沉积形成石墨烯, 沉积反应结束后停止通入氢气、氩气和甲烷, 并快速冷却至25 $^{\circ}\text{C}$;

[0038] S_2 , 将表面沉积有石墨烯的泡沫镍放入硫酸溶液中, 在70~85 $^{\circ}\text{C}$ 下反应3~4h, 蚀刻去除泡沫镍, 得到柔性泡沫石墨烯集流体;

[0039] S_3 , 将柔性泡沫石墨烯集流体作为工作电极放入硫酸铜电解液中, 在0.3~0.5V电位下电镀30~60s, 得到表面沉积有纳米氧化铜颗粒的工作电极; 电解采用的对电极和参比电极分别为铂片电极和饱和甘汞电极;

[0040] S_4 , 将表面沉积有纳米氧化铜颗粒的工作电极放入氢氧化钠和过硫酸钾混合溶液中, 在70~80 $^{\circ}\text{C}$ 下刻蚀1.5~205min, 得到基于石墨烯的纳米花形氧化铜电极材料;

[0041] S_5 , 在80~120 $^{\circ}\text{C}$ 、10~15W射频功率条件下, 通入硅烷及氢气进行等离子增强化学气相沉积, 在基于石墨烯的纳米花形氧化铜电极材料表面沉积纳米硅颗粒90~120min, 得到反应产物; 将反应产物置于低压化学沉积设备中, 通入氢气至低压化学沉积设备中气体压力为1.2~1.6托尔, 在350~450 $^{\circ}\text{C}$ 下还原反应4~6h, 得到基于石墨烯的纳米花形硅铜合金电极材料。

[0042] 在步骤 S_1 中, 所述甲烷、氢气和氩气的流量分别为45~55sccm、400~600sccm和800~1000sccm, 优选地, 分别为50sccm、500sccm和1000sccm。

[0043] 优选地, 在步骤 S_1 中, 所述升温速率为10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 升温至1000 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0044] 在步骤S₂中,所述硫酸溶液浓度为2~3mol/L,优选地,为3mol/L。

[0045] 在步骤S₃中,所述硫酸铜电解液为硫酸铜和硫酸的混合水溶液,其中,硫酸铜和硫酸浓度分别为0.05~0.1mol/L、0.1~0.3mol/L;优选地,硫酸铜浓度为0.1mol/L,硫酸浓度为0.3mol/L。

[0046] 在步骤S₄中,所述氢氧化钠和过硫酸钾混合溶液中氢氧化钠和过硫酸钾的浓度分别为1~2mol/L、0.05~0.1mol/L;优选地,氢氧化钠的浓度为1.5mol/L,过硫酸钾的浓度为0.05mol/L。

[0047] 在步骤S₅中,所述等离子增强化学气相沉积技术中硅烷与氢气的流量分别为30~35.5sccm、0.3~0.5sccm;优选地,硅烷流量为35.5sccm,氢气流量为0.48sccm。

[0048] 优选地,所述等离子增强化学气相沉积在350℃、10W射频功率条件下进行。

[0049] 在步骤S₅中所述通入低压化学沉积设备中的氢气的流量为40~60sccm,优选地,为45sccm。

[0050] 优选地,通入氢气至低压化学沉积设备中气体压力为1.4托尔。

[0051] 如图1、图2a、图2b、图2c和图2d所示,本实施例涉及一种基于石墨烯的纳米花形硅铜合金电极材料,采用上述方法制备,直径为4~5.5μm,具有中空管状结构。

[0052] 本实施例涉及一种锂电池,包括基于石墨烯的纳米花形硅铜合金电极材料制成的负极电极片。

[0053] 如图3所示,循环性能方面,本发明制得的负极电极片在1.6A/g、3.2A/g电流密度下比容量可以分别稳定在1730mAh/g和1344mAh/g;在1.6A/g电流密度下,经500个循环,比容量还能维持在1269mAh/g,容量保持率达到了73%,平均每循环损失率只有0.05%,具有优良的电化学稳定性。

[0054] 如图4所示,倍率性能方面,本发明制得的负极电极片在1.8A/g、3.5A/g、7A/g、9A/g和18A/g电流密度下比容量分别达到了1387mAh/g、952mAh/g、610mAh/g、519mAh/g和268mAh/g;在18A/g电流密度下,本发明制得的负极电极片依然可以保持良好的循环性能,并且在该电流密度下,充放电循环时间仅需60s,在大容量柔性电池领域具有优秀的应用前景;

[0055] 如图5所示,大电流密度超长循环方面,本发明制得的负极电极片在10A/g的电流密度下依然可以保持最大621mAh/g的比容量,并且在2000个循环后,其容量损失率仅有62%,平均每循环容量损失率仅有0.018%,电池循环性能优异。

[0056] 需要强调的是:以上仅是本发明的较佳实施例而已,并非对本发明作任何形式上的限制,凡是依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰,均仍属于本发明技术方案的范围。

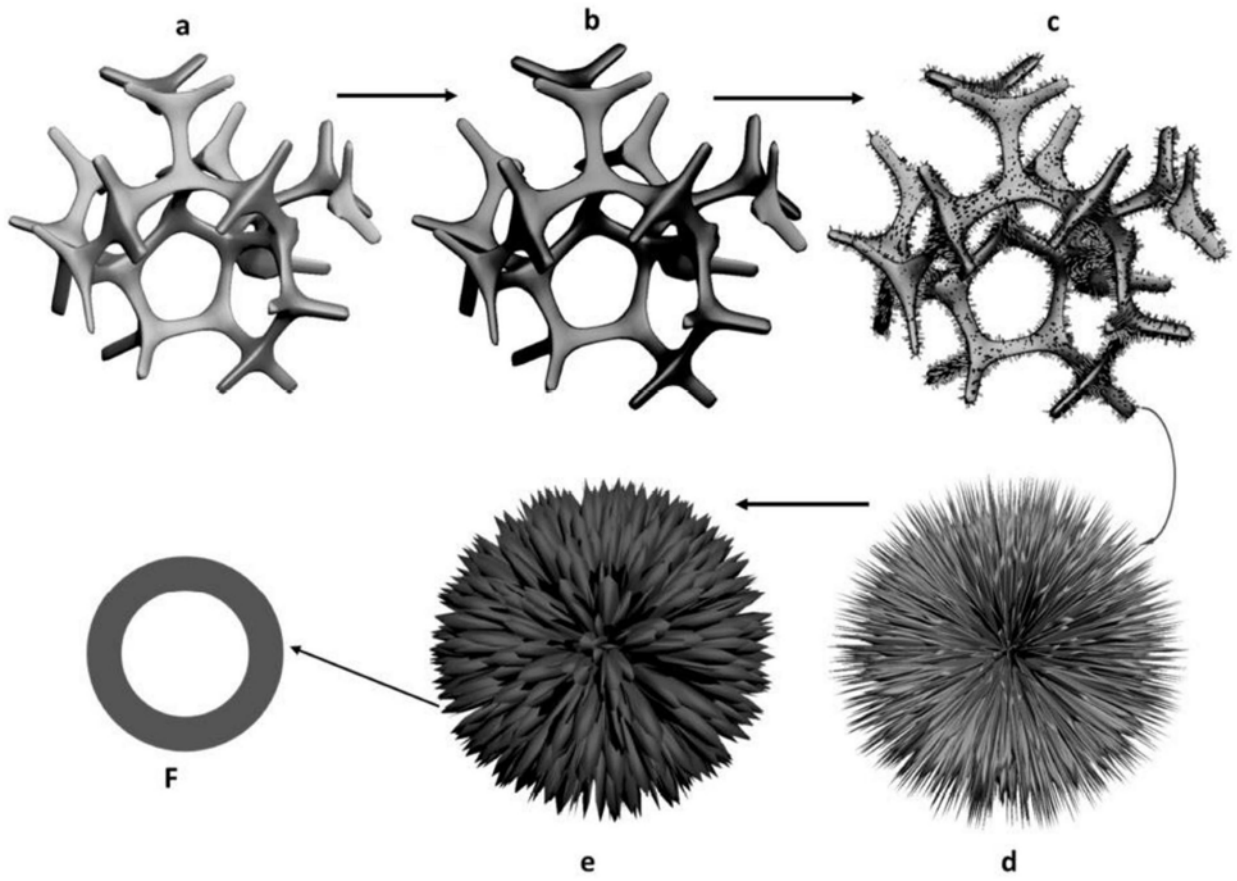


图1

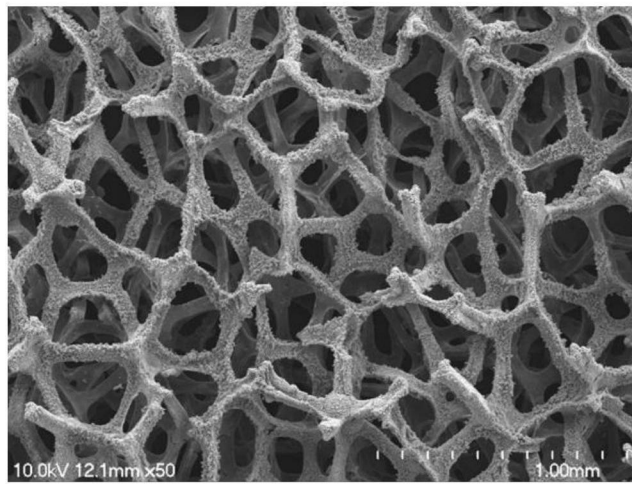


图2a

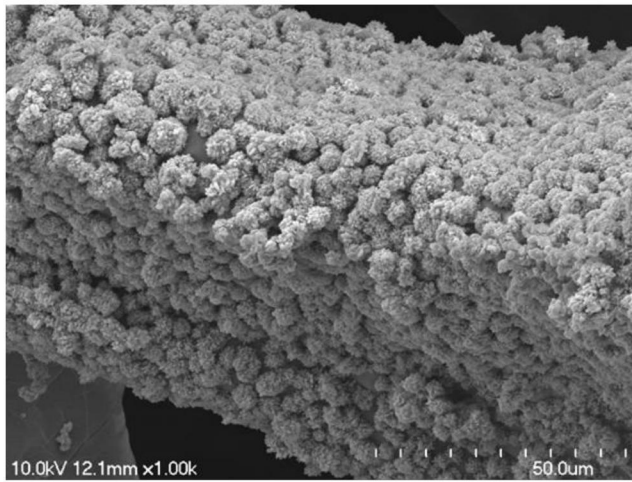


图2b

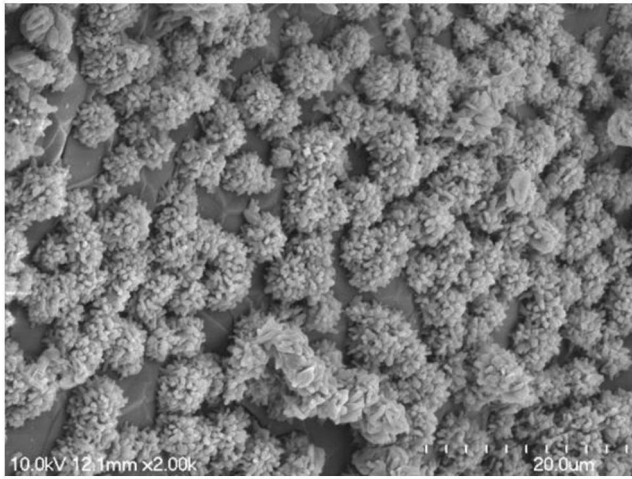


图2c



图2d

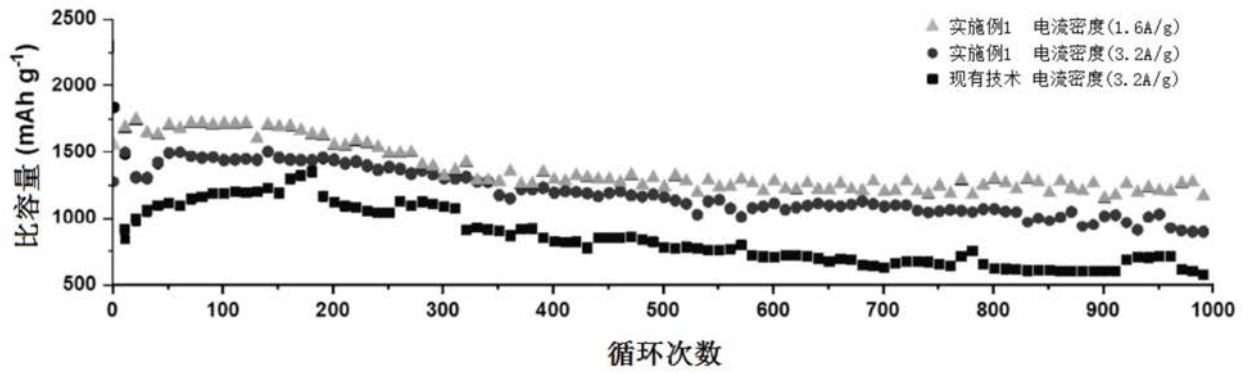


图3

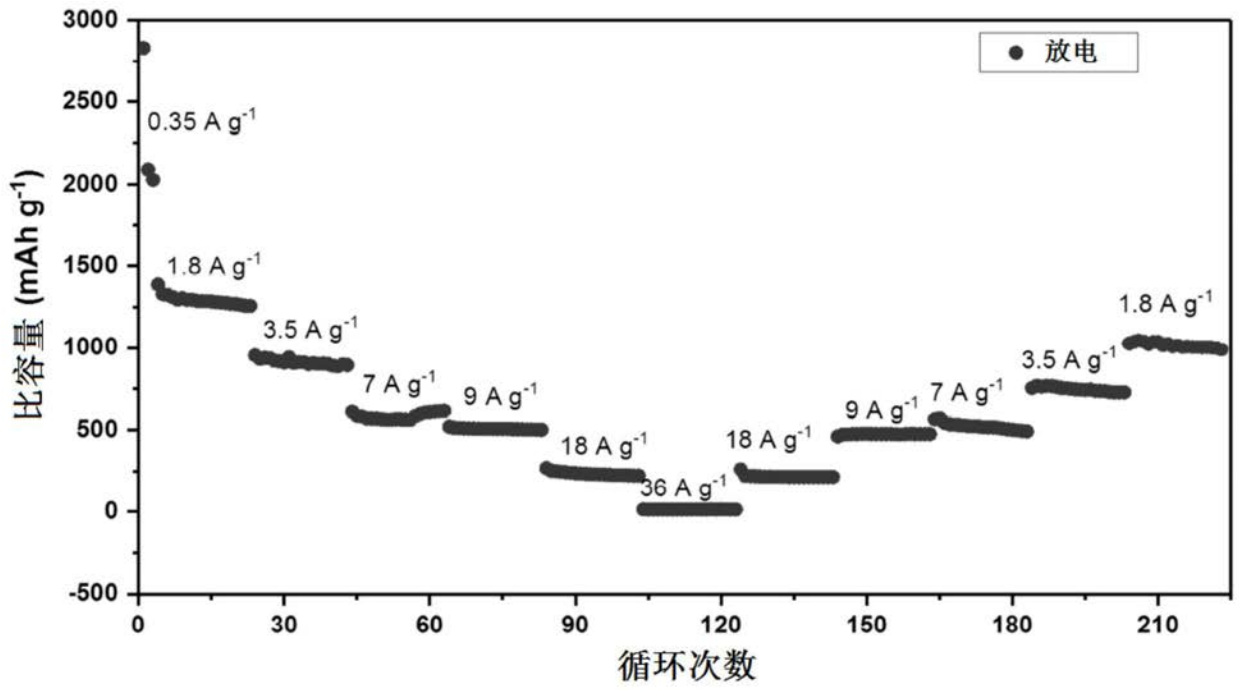


图4

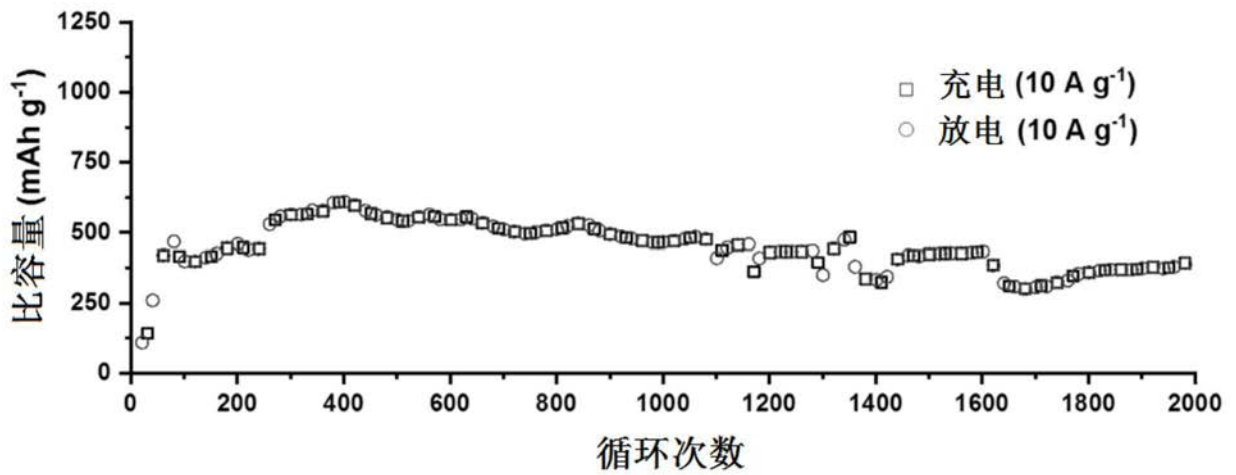


图5