



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114976024 A

(43) 申请公布日 2022.08.30

(21) 申请号 202210902278.2

H01M 10/0525 (2010.01)

(22) 申请日 2022.07.29

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(71) 申请人 溧阳天目先导电池材料科技有限公司

地址 213300 江苏省常州市溧阳市昆仑街
道上上路87号15栋办公楼3层

(72) 发明人 潘明军 罗飞

(74) 专利代理机构 北京慧诚智道知识产权代理
事务所(特殊普通合伙)
11539

专利代理师 戴燕

(51) Int. Cl.

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/134 (2010.01)

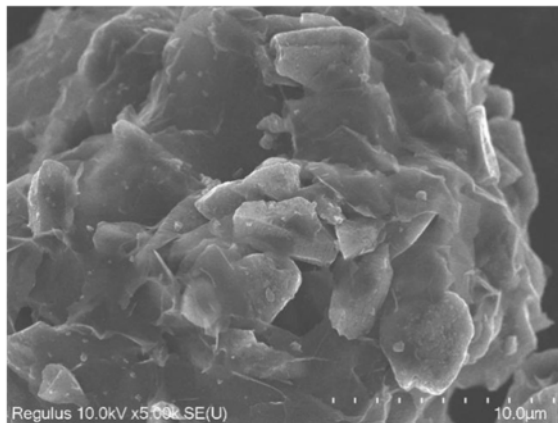
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

一种硅基材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及一种硅基材料及其制备方法和应用,制备方法包括:将设定镁:硅摩尔比的硅氧烷材料和金属镁粉分散于矿物油中,得到分散液A;将分散剂分散于矿物油中,得到分散液B;将膨胀石墨分散于矿物油中,得到分散液C;将分散液A、分散液B和分散液C按照1:1:1的质量比例混合,经过砂磨、乳化处理,在乳化过程中的剪切力作用下,由膨胀石墨剥离出石墨烯,得到石墨烯浆料;将石墨烯浆料进行喷雾干燥后,在氮气氛围下对喷雾干燥产物进行烧结,使得硅氧烷材料裂解生成氧化硅,同时在金属镁粉的作用下还原得到纳米硅,并形成硅酸镁,由此得到石墨烯原位复合纳米硅的硅基材料。采用本发明制备方法获得的硅基材料,能够使锂电池具有更高的能量密度。



1. 一种硅基材料的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括:
将设定镁:硅摩尔比的硅氧烷材料和金属镁粉分散于矿物油中,得到分散液A;
将分散剂分散于矿物油中,得到分散液B;
将膨胀石墨分散于矿物油中,得到分散液C;
将分散液A、分散液B和分散液C按照1:1:1的质量比例混合,经过砂磨、乳化处理,在乳化过程中的剪切力作用下,由膨胀石墨剥离出石墨烯,得到石墨烯浆料;
将石墨烯浆料进行喷雾干燥后,在氮气氛围下对喷雾干燥产物进行烧结,使得硅氧烷材料裂解生成氧化硅,同时在金属镁粉的作用下还原得到纳米硅,并形成硅酸镁,由此得到石墨烯原位复合纳米硅的硅基材料。
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述硅氧烷材料具体包括硅氧烷及其衍生物;
所述分散剂包括羧甲基纤维素钠、明胶、海藻胶、甲基纤维素、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮中的一种或几种;
所述硅基材料的结构组成中,石墨烯包覆纳米硅和硅酸镁构成的内核颗粒,且石墨烯和所述内核颗粒之间具有作为缓冲结构的分散剂碳化层。
3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,
所述分散液A中,硅氧烷材料和矿物油的质量比为1:19-1:4;
所述分散液B中,分散剂和矿物油的质量比为1:99-1:9;
所述分散液C中,膨胀石墨和矿物油的质量比为1:99-1:9。
4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述砂磨的过程中,砂磨的转速为500-5000rpm;所述砂磨的时间为4-24小时;所述乳化的时间为12-36小时。
5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述烧结的温度为600-1000℃,烧结时间为2-12小时。
6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述设定镁:硅摩尔比为1:1-1:2。
7. 一种上述权利要求1-6任一所述的硅基材料的制备方法制备得到的硅基材料。
8. 一种锂电池负极材料,其特征在于,所述锂电池负极材料包括上述权利要求7所述的硅基材料。
9. 一种锂电池极片,其特征在于,所述锂电池极片包括上述权利要求8所述的锂电池负极材料。
10. 一种锂电池,其特征在于,所述锂电池包括上述权利要求9所述的锂电池极片。

一种硅基材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及材料技术领域,尤其涉及一种硅基材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 锂离子电池自上世纪90年代商业化以来,已逐步占据了便携式消费类电子市场,在电动汽车,储能领域也有广阔的发展前景。自锂离子电池面世以来,碳材料就一直是负极材料的首选,碳基负极材料具有热稳定性好,平衡电位较高以及首周库伦效率高等优点。但是,因受限于碳基负极材料的理论容量只有372 mAh/g,其理论比容量难以进一步提升。硅基负极材料室温理论比容量为3589mAh/g,远高于石墨材料。此外,硅基材料还具有储量丰富、成本低廉、环境友好等优势。但是,硅基材料脱嵌锂产生的体积膨胀限制了其应用。

[0003] 石墨烯是有效改善硅基材料体积膨胀的材料之一。但是石墨烯的大规模制备存在着很大的工业限制,包括微机械剥离法、外延生长法、化学气相沉淀(CVD)法和氧化石墨还原法在内的众多制备方法目前还不能满足石墨烯制备的产业化要求。这也极大地限制了石墨烯材料在锂电池负极材料的产业应用。

发明内容

[0004] 本发明实施例提供了一种硅基材料及其制备方法和应用,通过硅氧烷材料的分散液混合膨胀石墨,利用液体高速剪切力剥离出石墨烯;同时,石墨烯表面负载着硅氧烷材料,经过高温作用,硅氧烷材料裂解生产氧化硅并被还原成纳米硅,与石墨烯原位复合得到本发明的硅基材料。

[0005] 第一方面,本发明实施例提供了一种硅基材料的制备方法,包括:

将设定镁:硅摩尔比的硅氧烷材料和金属镁粉分散于矿物油中,得到分散液A;

将分散剂分散于矿物油中,得到分散液B;

将膨胀石墨分散于矿物油中,得到分散液C;

将分散液A、分散液B和分散液C按照1:1:1的质量比例混合,经过砂磨、乳化处理,在乳化过程中的剪切力作用下,由膨胀石墨剥离出石墨烯,得到石墨烯浆料;

将石墨烯浆料进行喷雾干燥后,在氮气氛围下对喷雾干燥产物进行烧结,使得硅氧烷材料裂解生成氧化硅,同时在金属镁粉的作用下还原得到纳米硅,并形成硅酸镁,由此得到石墨烯原位复合纳米硅的硅基材料。

[0006] 优选的,所述硅氧烷材料具体包括硅氧烷及其衍生物;

所述分散剂包括羧甲基纤维素钠、明胶、海藻胶、甲基纤维素、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮中的一种或几种;

所述硅基材料的结构组成中,石墨烯包覆纳米硅和硅酸镁构成的内核颗粒,且石墨烯和所述内核颗粒之间具有作为缓冲结构的分散剂碳化层。

[0007] 优选的,所述分散液A中,硅氧烷材料和矿物油的质量比为1:19-1:4;

所述分散液B中,分散剂和矿物油的质量比为1:99-1:9;

所述分散液C中,膨胀石墨和矿物油的质量比为1:99-1:9。

[0008] 优选的,所述砂磨的过程中,砂磨的转速为500-5000rpm;所述砂磨的时间为4-24小时;所述乳化的时间为12-36小时。

[0009] 优选的,所述烧结的温度为600-1000℃,烧结时间为2-12小时。

[0010] 优选的,所述设定镁:硅摩尔比为1:1-1:2。

[0011] 第二方面,本发明实施例提供了一种第一方面所述的制备方法制备得到的硅基材料。

[0012] 第三方面,本发明实施例提出了一种锂电池负极材料,包括上述第二方面所述的硅基材料。

[0013] 第四方面,本发明实施例提出了一种锂电池极片,包括上述第三方面所述的锂电池负极材料。

[0014] 第五方面,本发明实施例提出了一种锂电池,包括上述第四方面所述的锂电池极片。

[0015] 本发明实施例提出的硅基材料的制备方法,通过硅氧烷材料的分散液混合膨胀石墨,利用液体高速剪切力剥离出石墨烯;同时,石墨烯表面负载着硅氧烷材料,经过高温作用,硅氧烷材料裂解生产氧化硅并被镁还原成纳米硅,在高温作用下薄层的石墨烯受热发生卷曲,将生成的纳米硅包覆在石墨烯内部,使得材料具有更好的包覆性能,纳米硅与石墨烯原位复合得到本发明的硅基材料;同时金属镁还原氧化硅形成的氧化镁再继续与硅氧化物结合转化为稳定的硅酸镁,有助于消除不可逆容量,缓解体积变化,此外,硅酸镁的强键合网络还有利于提高机械模量,抑制内部裂纹,防止颗粒粉碎。

附图说明

[0016] 下面通过附图和实施例,对本发明实施例的技术方案做进一步详细描述。

[0017] 图 1 是本发明实施例的硅基材料的制备方法的流程图;

图 2 是本发明实施例的硅基材料的扫描电子显微镜SEM图。

具体实施方式

[0018] 下面通过附图和具体的实施例,对本发明进行进一步的说明,但应当理解为这些实施例仅仅是用于更详细说明之用,而不应当理解为用以任何形式限制本发明,即并不意于限制本发明的保护范围。

[0019] 本发明提出了一种硅基材料的制备方法,主要步骤流程如图1所示,包括:

步骤110,将设定镁:硅摩尔比的硅氧烷材料和金属镁粉分散于矿物油中,得到分散液A;

其中,硅氧烷材料具体包括硅氧烷及其衍生物,其结构特征中包含Si—O—Si键,可以为链状结构或者为环状结构。

[0020] 分散液A中,硅氧烷材料和矿物油的质量比为1:19-1:4,例如可以为1:4、1:5、1:6、1:7、1:8、1:9、1:10、1:11、1:12、1:13、1:14、1:15、1:16、1:17、1:18、1:19或为范围内的任意比例。

[0021] 步骤120,将分散剂分散于矿物油中,得到分散液B;

分散剂包括羧甲基纤维素钠、明胶、海藻胶、甲基纤维素、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮中的一种或几种。分散剂和矿物油的质量比为1:99-1:9,例如,分散剂和矿物油的质量比可以为1:9、1:10、1:11、1:12、1:13、1:14、1:15、1:20、1:30、1:40、1:50、1:60、1:70、1:80、1:90、1:99或为范围内的任意比例。

[0022] 步骤130,将膨胀石墨分散于矿物油中,得到分散液C;

膨胀石墨(Expanded Graphite, EG)是由天然石墨鳞片经插层、水洗、干燥、高温膨化得到的一种疏松多孔的蠕虫状物质,属于一种新型功能性碳素材料。膨胀石墨和矿物油的质量比为1:99-1:9,例如,可以为1:9、1:10、1:11、1:12、1:13、1:14、1:15、1:20、1:30、1:40、1:50、1:60、1:70、1:80、1:90、1:99或为范围内的任意比例。

[0023] 步骤140,将分散液A、分散液B和分散液C按照1:1:1的质量比例混合,经过砂磨、乳化处理,在乳化过程中的剪切力作用下,由膨胀石墨剥离出石墨烯,得到石墨烯浆料;

在砂磨、乳化处理过程中,砂磨的转速为500-5000rpm;砂磨的时间为4-24小时,例如4小时、8小时、12小时、16小时、20小时、24小时或为范围内的任意数值;乳化的时间为12-36小时,例如12小时、16小时、20小时、24小时、30小时、36小时或为范围内的任意数值。

[0024] 步骤150,将石墨烯浆料进行喷雾干燥后,在氮气氛围下对喷雾干燥产物进行烧结,使得硅氧烷材料裂解生成氧化硅,同时在金属镁粉的作用下还原得到纳米硅,并形成硅酸镁,由此得到石墨烯原位复合纳米硅的硅基材料。

[0025] 其中,烧结的温度为600-1000℃,烧结时间为2-12小时。

[0026] 在此步骤过程中,金属镁还原硅氧烷材料裂解生成的氧化硅,生成氧化镁和硅,氧化镁再继续与剩余的氧化硅结合转化为稳定的硅酸镁。因为添加比例按照设定镁:硅摩尔比添加硅氧烷材料和金属镁粉,设定镁:硅摩尔比为1:1-1:2。因此在反应中,氧化硅应当是正好反应完或者是过量的。所以产物中,同时存在石墨烯、硅酸镁。

[0027] 本发明制备得到的硅基材料,在其结构组成中,石墨烯包覆纳米硅和硅酸镁构成的内核颗粒,且石墨烯和所述内核颗粒之间具有作为缓冲结构的分散剂碳化层,该缓冲结构可以进一步缓解体积膨胀。

[0028] 本发明实施例提出的硅基材料的制备方法,通过硅氧烷材料的分散液混合膨胀石墨,利用液体高速剪切力剥离出石墨烯;同时,石墨烯表面负载着硅氧烷材料,经过高温作用,硅氧烷材料裂解生产氧化硅并被还原成纳米硅,在高温作用下薄层的石墨烯受热发生卷曲,将生成的纳米硅包覆在石墨烯内部,使得材料具有更好的包覆性能,纳米硅与石墨烯原位复合得到本发明的硅基材料;同时镁还原硅氧烷材料裂解生成的氧化硅,生成氧化镁,氧化镁再继续与剩余的氧化硅结合,转化为稳定的硅酸镁,硅酸镁有助于消除不可逆容量,缓解体积变化,此外,通过硅酸镁的强键合网络还有利于提高机械模量,抑制内部裂纹,防止颗粒粉碎。

[0029] 在本发明的实现过程中发现,当不使用分散剂时,膨胀石墨在矿物油中的分散性并不好。通过选用上述分散剂,膨胀石墨能够分散均匀,从而利于石墨烯片层的剥离。另外,这些分散剂属于有机物,在后期的高温碳化中还能贡献一部分碳含量,有利于维持石墨烯和纳米硅的电接触。

[0030] 本申请提出,在分散液A中硅氧烷材料和矿物油的质量比为1:19-1:4。硅氧烷材料和矿物油的质量比不低于1:19是因为,如果硅氧烷材料的比例太低,影响到纳米硅的组分,

从而造成电池的能量密度偏低。如果硅氧烷材料的比例高于1:4,裂解生成的纳米硅占比会太高,硅基材料的循环性能会偏差。

[0031] 本申请提出,在分散液B中分散剂和矿物油的质量比为1:99-1:9。因为申请人发现,如果分散剂和矿物油的质量比低于1:99,此时分散剂含量较少,无法有效地起到分散作用,不利于后期石墨烯的剥离。如果分散剂和矿物油的质量比高于1:9,大量分散剂的引入会造成分散液粘度过大,分散困难,分散液流动性差影响石墨烯剥离。

[0032] 本申请提出,在分散液C中膨胀石墨和矿物油的质量比为1:99-1:9。因为本申请人发现,如果膨胀石墨和矿物油的质量比低于1:99,此时膨胀石墨含量较少,剥离效果不佳。如果膨胀石墨和矿物油的质量比高于1:9,石墨占比太多会影响能量密度的提升。

[0033] 本申请提出,砂磨的转速为500rpm-5000rpm,例如可以是500rpm、1000rpm、1500rpm、2000rpm、2500rpm、3000rpm、3500rpm、4000rpm、4500rpm、5000rpm或为范围内的任意转速。本申请人发现,如果转速太低低于500rpm,粒径分布不均匀,后续乳化过程中不易剥离出石墨烯;如果转速高于5000rpm,虽然后续乳化过程中石墨烯剥离效果很好,但是易使设备过热,造成工艺不稳定,且影响设备的使用寿命。

[0034] 本申请提出,砂磨的时间为4小时-24小时,乳化的时间为12-36小时。因为申请人发现,如果砂磨时间低于4小时或乳化的时间低于12小时,石墨烯剥离效果比较差。砂磨时间高于24小时或乳化的时间高于36小时,设备能耗较高,不利于大规模生产,而且,过长时间砂磨、乳化容易造成石墨烯二次团聚,影响性能。

[0035] 本申请提出烧结温度为600-1000℃,例如600℃、700℃、800℃、900℃、1000℃或为范围内的任意温度。如果温度低于600℃,石墨烯未碳化完全且硅氧烷材料未得到充分裂解。如果温度高于1000℃,硅氧烷材料裂解还原生成的纳米硅晶化严重,硅晶粒尺寸较大,影响材料的循环性能。

[0036] 本申请提出烧结时间为2小时-12小时,例如2小时、4小时、8小时、12小时或为范围内的任意时间。如果烧结时间低于2小时,石墨烯未碳化完全且硅氧烷材料未得到充分裂解。如果时间高于12小时,硅晶粒逐渐长大,循环过程中容易破碎,影响材料的使用寿命。

[0037] 本发明以上制备的硅基材料,可以用作负极材料活性物质用于锂电池负极材料,并用于制备锂电池负极极片。本申请的负极极片还包括负极集流体,本申请对负极集流体没有特别限制,只要能够实现本申请目的即可,例如,可以包括但不限于铜箔、铜合金箔、镍箔、不锈钢箔、泡沫镍、泡沫铜或复合集流体等。

[0038] 在本申请中,锂电池负极材料中还可以包括导电剂,本申请对导电剂没有特别限制,只要能够实现本申请目的即可。

[0039] 采用本发明硅基材料作为锂电池负极材料的锂电池,可以包括但不限于:锂金属二次电池、锂离子二次电池、锂聚合物二次电池或锂离子聚合物二次电池等。

[0040] 采用本发明制备方法获得的硅基材料,负极活性物质的克容量有显著提升,使得锂电池具有更高的能量密度。

[0041] 为更好的理解本发明提供的技术方案,下述以多个具体实例分别说明应用本发明上述实施例提供的方法制备硅基材料的具体过程,以及将其应用于锂电池的方法和特性。

[0042] 实施例1

将100g乙硅氧烷和31g金属镁粉分散于1000g矿物油中,得到分散液A;将20g 聚乙

烯吡咯烷酮分散于1000g矿物油中,得到分散液B;将50g膨胀石墨分散于1000g矿物油中,得到分散液C。将分散液A、分散液B和分散液C按照质量比1:1:1比例混合,以2000 rpm的转速砂磨12小时,再乳化12小时,得到石墨烯浆料。将石墨烯浆料喷雾干燥后,在氮气氛围下900℃烧结8小时,得到石墨烯原位复合纳米硅的硅基材料。图2为本发明实施例制备的硅基材料的扫描电子显微镜图。

[0043] 将以上所得硅基材料作为负极活性材料,与作为导电添加剂的炭黑、作为粘接剂的质量比1:1的羧甲基纤维素钠和丁苯橡胶,按照质量比95%:2%:3%称量好,在室温下,放入打浆机中进行浆料制备。将制备好的浆料均匀涂布于铜箔上。在鼓风干燥箱中50℃下烘干2小时后,裁剪为8×8mm的极片,再在真空干燥箱中100℃下抽真空烘干10个小时。将烘干后的极片随即转移入手套箱中备用用以装配电池。

[0044] 模拟电池的装配是在含有高纯Ar气氛的手套箱内进行,用金属锂作为对电极,1摩尔的LiPF₆在碳酸乙烯酯(EC)/碳酸二甲酯(DMC)(v:v=1:1)中的分散液作为电解液,装配成电池。使用充放电仪进行恒流充放电模式测试,放电截至电压为0.005V,充电截至电压为1.5 V,第一周充放电测试C/10电流密度下进行,第二周放电测试在C/10电流密度下进行。

[0045] 在上述条件下,进行循环测试,100周循环容量保持率为91%。

[0046] 实施例2

将100g丙硅氧烷和38g金属镁粉分散于1000g矿物油中,得到分散液A;将50g羧甲基纤维素钠分散于1000g矿物油中,得到分散液B;将10g膨胀石墨分散于1000g矿物油中,得到分散液C。将分散液A、分散液B和分散液C按照质量比1:1:1比例混合,以800rpm的转速砂磨20小时,再乳化20小时,得到石墨烯浆料。将石墨烯浆料喷雾干燥后,在氮气氛围下800℃烧结12小时,得到石墨烯原位复合纳米硅的硅基材料。

[0047] 按照上述实施例1的参数及测试条件进行电池装配和循环测试,100周循环容量保持率为92%。

[0048] 实施例3

将150g六甲基二硅氧烷和30g金属镁粉分散于1000g矿物油中,得到分散液A;将40g聚乙烯醇分散于1000g矿物油中,得到分散液B;将30g膨胀石墨分散于1000g矿物油中,得到分散液C。将分散液A、分散液B和分散液C按照质量比1:1:1比例混合,以500 rpm的转速砂磨24小时,再乳化24小时,得到石墨烯浆料。将石墨烯浆料喷雾干燥后氮气氛围下750℃烧结12小时,得到石墨烯原位复合纳米硅的硅基材料。

[0049] 按照上述实施例1的参数及测试条件进行电池装配和循环测试,100周循环容量保持率为90%。

[0050] 实施例4

将80g六甲基二硅氧烷和16g金属镁粉分散于1000g矿物油中,得到分散液A;将60g海藻胶分散于1000g矿物油中,得到分散液B;将10g膨胀石墨分散于1000g矿物油中,得到分散液C。将分散液A、分散液B和分散液C按照质量比1:1:1比例混合,以1500rpm的转速砂磨13小时,再乳化13小时,得到石墨烯浆料。将石墨烯浆料喷雾干燥后氮气氛围下960℃烧结6小时,得到石墨烯原位复合纳米硅的硅基材料。

[0051] 按照上述实施例1的参数及测试条件进行电池装配和循环测试,100周循环容量保持率为89%。

[0052] 实施例5

将60g环丁硅氧烷和24g金属镁粉分散于1000g矿物油中,得到分散液A;将20g明胶分散于1000g矿物油中,得到分散液B;将50g膨胀石墨分散于1000g矿物油中,得到分散液C。将分散液A、分散液B和分散液C按照质量比1:1:1比例混合,以3500rpm的转速砂磨8小时,再乳化12小时,得到石墨烯浆料。将石墨烯浆料喷雾干燥后氮气氛围下900℃烧结8小时,得到石墨烯原位复合纳米硅的硅基材料。

[0053] 按照上述实施例1的参数及测试条件,进行电池装配和循环测试,100周循环容量保持率为92%。

[0054] 实施例6

将60g环己硅氧烷和18g金属镁粉分散于1000g矿物油中,得到分散液A;将35g聚乙烯醇分散于1000g矿物油中,得到分散液B;将64g膨胀石墨分散于1000g矿物油中,得到分散液C。将分散液A、分散液B和分散液C按照质量比1:1:1比例混合,以4000rpm的转速砂磨8小时,再乳化12小时,得到石墨烯浆料。将石墨烯浆料喷雾干燥后氮气氛围下880℃烧结10小时,得到石墨烯原位复合纳米硅的硅基材料。

[0055] 按照上述实施例1的参数及测试条件进行电池装配和循环测试,100周循环容量保持率为91%。

[0056] 实施例7

将90g聚二甲基硅氧烷和19g金属镁粉分散于1000g矿物油中,得到分散液A;将30g聚乙烯吡咯烷酮分散于1000g矿物油中,得到分散液B;将25g膨胀石墨分散于1000g矿物油中,得到分散液C。将分散液A、分散液B和分散液C按照质量比1:1:1比例混合,以1000rpm的转速砂磨16小时,再乳化12小时,得到石墨烯浆料。将石墨烯浆料喷雾干燥后氮气氛围下700℃烧结12小时,得到石墨烯原位复合纳米硅的硅基材料。

[0057] 按照上述实施例1的参数及测试条件,进行电池装配和循环测试,100周循环容量保持率为92%。

[0058] 实施例8

将90g八甲基环四硅氧烷和28g金属镁粉分散于1000g矿物油中,得到分散液A;将30g聚乙烯吡咯烷酮分散于1000g矿物油中,得到分散液B;将25g膨胀石墨分散于1000g矿物油中,得到分散液C。将分散液A、分散液B和分散液C按照质量比1:1:1比例混合,以1000rpm的转速砂磨16小时,再乳化16小时,得到石墨烯浆料。将石墨烯浆料喷雾干燥后氮气氛围下650℃烧结12小时,得到石墨烯原位复合纳米硅的硅基材料。

[0059] 按照上述实施例1的参数及测试条件进行电池装配和循环测试,100周循环容量保持率为93%。

[0060] 实施例9

将100g环丁硅氧烷和40g金属镁粉分散于1000g矿物油中,得到分散液A;将20g甲基纤维素分散于1000g矿物油中,得到分散液B;将30g膨胀石墨分散于1000g矿物油中,得到分散液C。将分散液A、分散液B和分散液C按照质量比1:1:1比例混合,以800rpm的转速砂磨18小时,再乳化18小时,得到石墨烯浆料。将石墨烯浆料喷雾干燥后氮气氛围下650℃烧结12小时,得到石墨烯原位复合纳米硅的硅基材料。

[0061] 按照上述实施例1的参数及测试条件进行电池装配和循环测试,100周循环容量保

持率为90%。

[0062] 本发明还提供了一些对比例,用于和上述实施例进行对比。

[0063] 对比例1

将100g乙硅氧烷和31g金属镁粉分散于1000g矿物油中,得到分散液A;将20g 聚乙烯吡咯烷酮分散于1000g矿物油中,得到分散液B;将50g膨胀石墨分散于1000g矿物油中,得到分散液C。将分散液A、分散液B和分散液C按照质量比1:1:1比例混合,以200rpm的转速砂磨12小时,再乳化12小时,得到浆料。将浆料喷雾干燥后,氮气氛围下900℃烧结8小时,得到对比用硅基材料。

[0064] 按照上述实施例1的参数及测试条件进行电池装配和循环测试,100周循环容量保持率为75%。

[0065] 对比例2

将100g乙硅氧烷和31g金属镁粉分散于1000g矿物油中,得到分散液A;将50g膨胀石墨分散于1000g矿物油中,得到分散液C。将分散液A和分散液C按照质量比1:1比例混合,以2000转的转速砂磨12小时,再乳化12小时,得到石墨烯浆料。将石墨烯浆料喷雾干燥后,氮气氛围下900℃烧结8小时,得到负极材料。

[0066] 按照上述实施例1的参数及测试条件进行电池装配和循环测试,100周循环容量保持率为54%。

[0067] 从实施例1-9可以看出,通过选用合适的硅氧烷以及分散剂,制备得到的石墨烯原位包覆纳米硅的硅基材料用作锂电池负极材料能够获得优异的循环性能。对比例1由于采用低转速,石墨并未被剥离成石墨烯,循环性能不佳。对比例2没有采用分散剂,膨胀石墨并未完全分散,石墨烯剥离效果较差,而且,由于缺少分散剂,石墨烯和纳米硅之间结合变差,循环性能不好。

[0068] 本发明实施例提出的硅基材料的制备方法,通过硅氧烷材料的分散液混合膨胀石墨,利用液体高速剪切力剥离出石墨烯;同时,石墨烯表面负载着硅氧烷材料,经过高温作用,硅氧烷材料裂解生产氧化硅并被镁还原成纳米硅,在高温作用下薄层的石墨烯受热发生卷曲,将生成的纳米硅包覆在石墨烯内部,使得材料具有更好的包覆性能,纳米硅与石墨烯原位复合得到本发明的硅基材料;同时金属镁还原氧化硅形成的氧化镁再继续与硅氧化物结合,转化为稳定的硅酸镁作为副产物,硅酸镁能够起到帮助消除不可逆容量,缓解体积变化的作用,此外还有利于提高机械模量,抑制内部裂纹,防止颗粒粉碎。

[0069] 以上所述的具体实施方式,对本发明的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明,所应理解的是,以上所述仅为本发明的具体实施方式而已,并不用于限定本发明的保护范围,凡在本发明的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

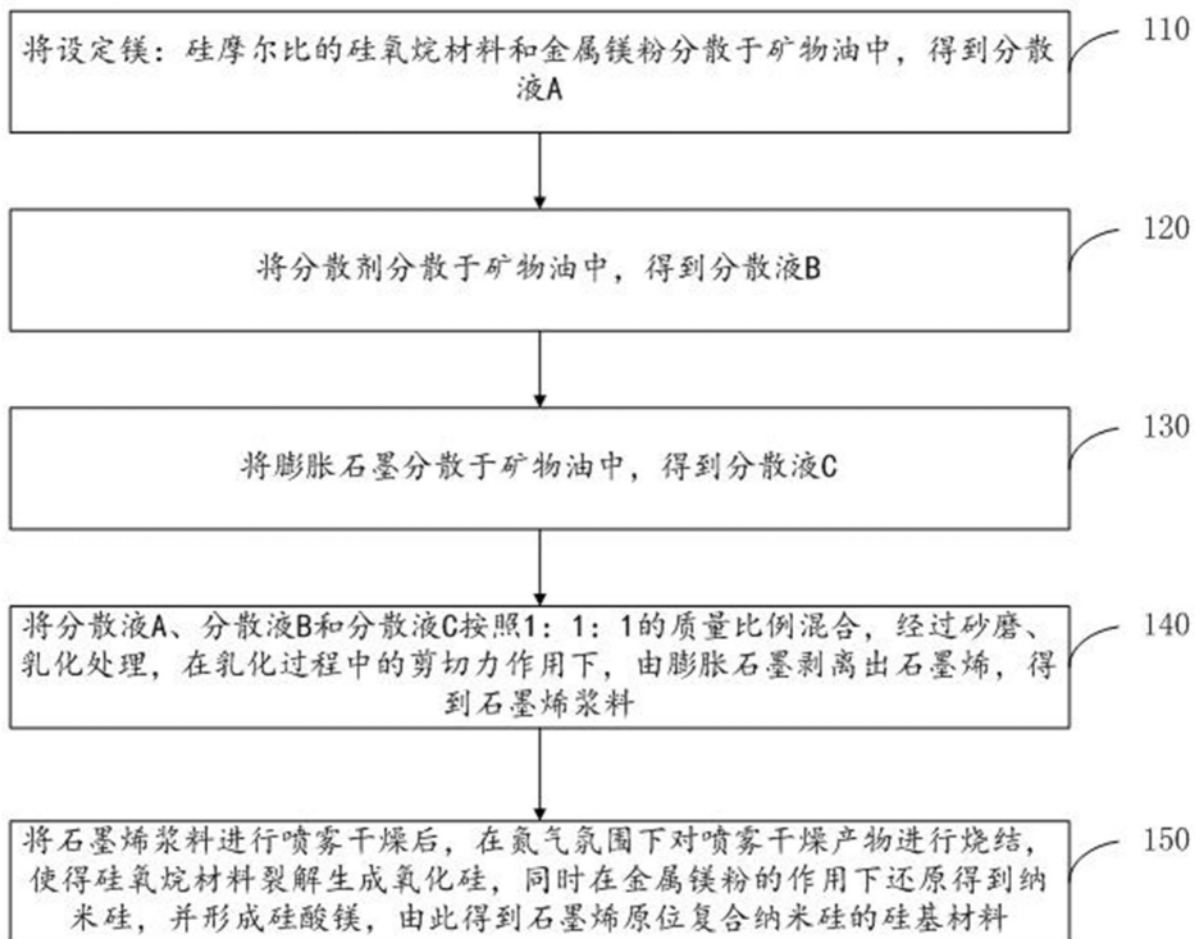


图1

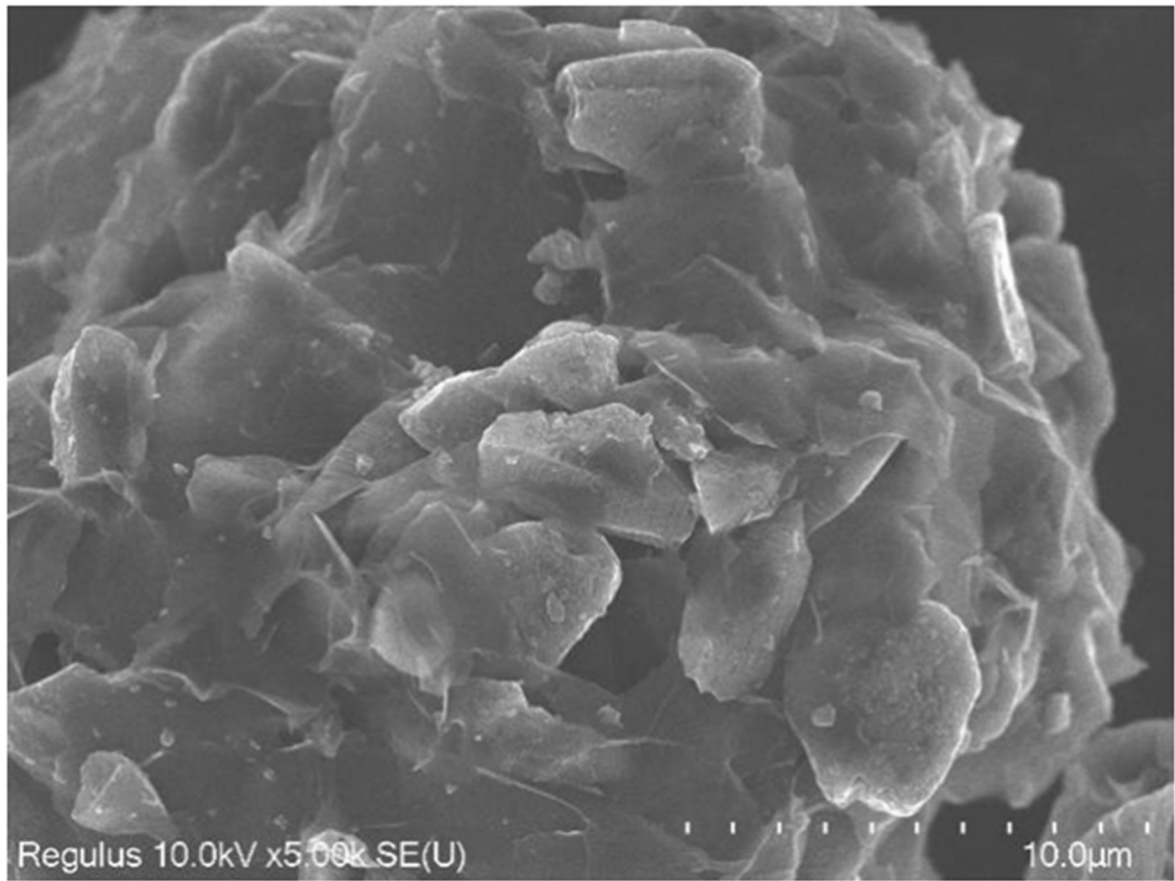


图2