



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114156458 A

(43) 申请公布日 2022. 03. 08

(21) 申请号 202111436985.9

(22) 申请日 2021.11.29

(71) 申请人 中国长江三峡集团有限公司

地址 100038 北京市海淀区玉渊潭南路1号

申请人 北京化工大学

(72) 发明人 韩宇 尹立坤 王峰 牛津

张栩山 孙军徽

(74) 专利代理机构 宜昌市三峡专利事务所

42103

代理人 成钢

(51) Int. Cl.

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/583 (2010.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(54) 发明名称

一种石墨/硅梯度电极材料及其制备方法和快充应用

(57) 摘要

本发明涉及一种石墨/硅梯度电极材料及其制备方法和快充应用,该电极材料由石墨和硅按不同配比混合成多种浆料,使多种浆料按浓度梯度依次涂覆在集流体上得到。石墨和硅按不同的质量百分含量进行混合,硅含量在质量分数为2%~98%内实现梯度变化。多层涂覆层中实现2-20层硅含量、在2%~98%内实现梯度变化的涂覆层的电极材料,每层厚度控制为1 μ m~50 μ m。在2-20层涂覆层中,从内层到外层的硅含量在质量分数为2%~98%内实现逐渐降低或逐渐升高的梯度变化。通过利用硅的亲锂性和梯度设计,使得制备的梯度电极表现出高储锂容量,同时抑制了快充条件下的锂枝晶形成,表现出优异的快充性能。

1. 一种石墨/硅梯度电极材料,其特征在于,该电极材料由石墨和硅按不同配比混合成多种浆料,使多种浆料按浓度梯度依次涂覆在集流体上得到。

2. 根据权利要求1所述的石墨/硅梯度电极材料,其特征在于,石墨和硅按不同的质量百分含量进行混合,硅含量在质量分数为2%~98%内实现梯度变化。

3. 根据权利要求2所述的石墨/硅梯度电极材料,其特征在于,多层涂覆层中实现2-20层硅含量、在2%~98%内实现梯度变化的涂覆层的电极材料,每层厚度控制为1 μm ~50 μm 。

4. 根据权利要求3所述的石墨/硅梯度电极材料,其特征在于,在2-20层涂覆层中,从内层到外层的硅含量在质量分数为2%~98%内实现逐渐降低或逐渐升高的梯度变化。

5. 根据权利要求4所述的石墨/硅梯度电极材料,其特征在于,在2-20层涂覆层中,从内层到外层的硅含量在质量分数为2%~98%内实现先升高再降低或先降低再升高的梯度变化。

6. 根据权利要求4或5所述的石墨/硅梯度电极材料,其特征在于,梯度变化中硅含量以质量分数为2-20%等梯度变化。

7. 根据权利要求6所述的石墨/硅梯度电极材料,其特征在于,所用的硅的尺寸为10 nm-800 μm ;所用石墨的尺寸为10 nm-800 μm 。

8. 根据权利要求7所述的石墨/硅梯度电极材料,其特征在于,所述的浆料中还包括粘接剂及乙炔黑,所用的粘结剂为水溶型粘结剂、热熔型粘结剂、溶剂型粘结剂或乳液型粘结剂中的一种或多种;电极材料、粘结剂及乙炔黑按质量比为(1-10):1:1进行混合得到浆料。

9. 一种石墨/硅梯度电极材料的制备方法,其特征在于,采用权利要求1-8任一项所述得到的浆料在0 $^{\circ}\text{C}$ ~100 $^{\circ}\text{C}$ 下刮涂或喷涂到集流体上并干燥。

10. 权利要求1-8任一项所述的石墨/硅梯度电极材料作为锂离子电池、或金属锂电池的二次电池快充上的应用。

一种石墨/硅梯度电极材料及其制备方法和快充应用

技术领域

[0001] 本发明属于二次电池领域,具体涉及到一种石墨/硅梯度电极材料的制备方法及其在锂离子电池、金属锂电池等二次电池快充领域的应用。

背景技术

[0002] 锂离子电池作为一种能进行可逆充放电的电池,其故障率低、循环寿命长。此外,锂离子电池还具有重量轻、体积小的优势,这一特点降低了电池的运输成本。能量密度高、工作电压高(一般在2.5 V~3.6 V之间,有的产品达到4.2 V),使得锂离子电池可以做到长期供电。

[0003] 传统锂离子电池以石墨作为负极,其具有成本低、导电性好、工作电势低等优点。然而,因为石墨的工作电势(约0.1 V vs. Li^+/Li)与金属锂(0 V vs. Li^+/Li)非常接近,所以在快速充电时很容易发生锂沉积。沉积的金属锂易形成枝晶状,会导致活性锂损失和电池内部短路,进而造成锂离子电池容量迅速衰减和潜在的安全问题。

[0004] 进入21世纪,人们把研究方向投向了一种新的负极材料——硅。硅在地球中的质量含量高且具有极高的理论容量(3587 mAh g^{-1})。但是,硅作为半导体材料具有电子导电率低的缺点。此外,硅负极在脱嵌 Li^+ 的过程中会发生巨大的体积膨胀,使得电极颗粒粉碎、固相电解质层不断形成,进而影响电池的寿命和安全性。近期研究表明硅负极具有比石墨更好的亲锂性,可以促进金属锂的均匀沉积、抑制锂枝晶的产生。

[0005] 基于以上问题,本发明设计了一种具有浓度呈梯度变化的石墨/硅复合型电极,利用石墨负极的优异导电性弥补硅负极的低电导率问题,利用硅负极的高容量、优异的亲锂性和浓度梯度设计弥补石墨负极容量低、易产生锂枝晶的问题。该电极制备方法过程简单、绿色环保。通过利用硅的亲锂性和梯度设计,使得制备的梯度电极表现出高储锂容量,同时抑制了快充条件下的锂枝晶形成,使得锂离子电池表现出优异的快充性能。

[0006]

发明内容

[0007] 为了解决现阶段锂离子电池在快充过充中存在可逆容量低、循环寿命短、锂枝晶形成等问题,本发明提供了一种石墨/硅梯度电极材料的制备方法及其在锂离子电池领域中的应用。将石墨和硅按不同配比混合均匀,按浓度梯度依次涂覆在集流体上,得到一系列具有浓度梯度变化的石墨/硅复合型电极。利用石墨负极的优异导电性弥补硅负极的低电导率问题,利用硅负极的高容量、优异的亲锂性和浓度梯度设计弥补石墨负极容量低、易产生锂枝晶的问题。该方法无需对电极材料以及粘结剂进行加热炭化,简单易行,绿色环保,可实现规模化生产。

[0008] 本发明采用如下技术方案:一种石墨/硅梯度电极材料,该电极材料为石墨和硅按不同配比混合,制得硅含量具有梯度变化的多种浆料,将该梯度变化的多种浆料依次涂覆在集流体上,实现多层涂覆层的电极材料。

[0009] 所述的石墨和硅按不同的质量百分含量进行混合,硅含量在质量分数为2%~98%内实现梯度变化。

[0010] 多层涂覆层中实现2-20层硅含量在2%~98%内实现梯度变化的涂覆层的电极材料,每层厚度控制为1 μm ~50 μm 。

[0011] 在2-20层涂覆层中,从内层到外层的硅含量在质量分数为2%~98%内实现逐渐降低的梯度变化。

[0012] 或者在2-20层涂覆层中,从内层到外层的硅含量在质量分数为2%~98%内实现逐渐升高的梯度变化。

[0013] 逐渐降低或逐渐升高的梯度变化中,硅含量以质量分数为2%-98%等梯度变化。

[0014] 对于涂覆在集流体上且具有一定厚度的电极,电极材料的电导率在垂直于集流体的方向上呈线性变化,即距离集流体越近电导率越高,距离集流体越远电导率越低。将硅含量高的浆料涂覆在集流体内侧,可以一定程度弥补硅导电性差的缺点,并利用硅的亲锂性和浓度梯度设计,使金属锂优先沉积在内部,抑制了快充条件下的锂枝晶形成。从而获得更高的可逆容量和更好的快充性能。相反,将硅含量低的浆料涂覆在集流体内侧,远离集流体的硅则由于导电率差表现出较低的可逆容量和较差的快充性能。

[0015] 本发明的技术方案中,硅含量是等梯度变化,且在2-20%等梯度变化,梯度过小(小于2%梯度)的情况下,如果层数过少则体现不出硅浓度变化,层数过多会使电极变厚,锂离子和电子传输途径变长,影响快充性能;梯度过大(大于20%梯度)的情况下,硅浓度差异较大,电极层与层之间不存在过渡区,难以实现浓度呈线性变化。

[0016] 在负极活性物质中,电解液中的 Li^+ 的浓度及电极材料的电导率在垂直于集流体的方向上呈线性变化,而等梯度电极的设计则是为了调控锂离子的浓度和电导率分布,以实现高可逆容量和优异的快充性能。

[0017] 作为优选方案,在10层涂覆层中,从内层到外层的硅含量在质量分数为50%、45%、40%、35%、30%、25%、20%、15%、10%、5%内实现逐渐降低的梯度变化。

[0018] 作为优选方案,在10层涂覆层中,从内层到外层的硅含量在质量分数为5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%内实现逐渐增高的梯度变化。

[0019] 本发明的技术方案,层数为2-20层,当层数只有1层时,无法体现硅浓度变化;当层数较多(大于20层)时,会使电极过厚,锂离子和电子传输途径变长,影响快充性能。

[0020] 所用硅和石墨的尺寸为10 nm-800 μm 。

[0021] 本发明的石墨/硅梯度电极材料中,所述的浆料中还包括粘接剂及乙炔黑,所用的粘结剂为水溶型粘结剂、热熔型粘结剂、溶剂型粘结剂或乳液型粘结剂中的一种或多种;电极材料、粘结剂及乙炔黑按质量比为(1~10):1:1进行混合得到浆料。

[0022] 所述的粘结剂为海藻酸钠、壳聚糖、羧甲基纤维素钠、聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、明胶中的一种或多种。

[0023] 将得到的浆料在0℃~100℃下涂覆到集流体上,然后在温度为20℃~100℃下真空干燥6 h~24 h。

[0024] 本发明的又一技术方案是将所述的石墨/硅梯度电极材料作为锂离子电池、锂金属电池等二次电池上的快充应用。

[0025] 本发明具有如下优点:本专利选取的原料为石墨和硅,成本低廉,选取的制备工艺

方法简单高效、绿色友好,容易实现产业化生产和规模化应用;本专利充分利用了石墨负极的优异导电性来弥补硅负极的低电导率问题,利用硅负极的高容量、优异的亲锂性和浓度梯度设计弥补石墨负极容量低、易产生锂枝晶的问题,进而实现了石墨/硅梯度电极优异的快充性能。

附图说明

[0026] 以下结合附图和具体实施方式对本发明作进一步说明:

图1是本发明实施例1所制备的石墨/硅梯度电极材料的低倍扫描电镜图。

[0027] 图2是本发明实施例1所制备的石墨/硅梯度电极材料的高倍扫描电镜图。

[0028] 图3是本发明实施例1所制备的石墨/硅梯度电极材料的截面扫描电镜图。

[0029] 图4是本发明实施例1所制备的石墨/硅梯度电极材料的截面元素分布图。

[0030] 图5是本发明实施例1所制备的石墨/硅梯度电极材料作为锂离子电池电极材料在半电池1.5 mA cm⁻²电流密度下的库伦效率图。

[0031] 图6是本发明实施例1所制备的石墨/硅梯度电极材料作为锂离子电池电极材料在半电池4 C电流密度下的首次沉积后电极的扫描电镜图。

[0032] 图7是本发明实施例1所制备的石墨/硅梯度电极材料作为锂离子电池电极材料在半电池4 C电流密度下的首次剥离后电极的扫描电镜图。

[0033] 图8是本发明实施例1所制备的石墨/硅梯度电极材料作为锂离子电池电极材料在全电池4 C电流密度下的循环性能图。

具体实施方式

[0034] 为了使本发明的目的、技术方案及有益效果更加清楚,本发明用以下具体实施例进行说明,但本发明绝非限于这些例子。

[0035] 实施例1

将400 mg海藻酸钠溶于50 ml去离子水配成透明的海藻酸钠溶液,称取600 mg纳米石墨(粒径为200 nm)、600 mg纳米硅(粒径为50 nm)和400 mg乙炔黑混合后并研磨至均匀,之后将其加入到海藻酸钠溶液中混合均匀,制成浆料。之后按同样的方法配置660 mg纳米石墨、540 mg纳米硅和400 mg乙炔黑混合浆料,720 mg纳米石墨、480 mg纳米硅和400 mg乙炔黑混合浆料,780 mg纳米石墨、420 mg纳米硅和400 mg乙炔黑混合浆料,840 mg纳米石墨、360 mg纳米硅和400 mg乙炔黑混合浆料,900 mg纳米石墨、300 mg纳米硅和400 mg乙炔黑混合浆料,960 mg纳米石墨、240 mg纳米硅和400 mg乙炔黑混合浆料,1020 mg纳米石墨、180 mg纳米硅和400 mg乙炔黑混合浆料,1080 mg纳米石墨、120 mg纳米硅和400 mg乙炔黑混合浆料,1140 mg纳米石墨、60 mg纳米硅和400 mg乙炔黑混合浆料,共十种不同硅含量的浆料,硅的质量百分含量分别为:50%、45%、40%、35%、30%、25%、20%、15%、10%、5%。将配置好的电极浆料按照硅含量从高到底的顺序依次均匀喷涂于铜箔上,并控制每次喷涂的厚度为5 μm,在室温下干燥24 h。用压片机冲制成直径为14 mm的电极片,即得到石墨/硅梯度电极材料。其中活性物质的量为60%,面积涂覆量为1 mg cm⁻²。所制备的石墨/硅梯度电极的表面和截面形貌如图1-3所示,图4清晰地表明了电极中硅的浓度在垂直于集流体方向上呈梯度变化。

[0036] 将所得电极片作为锂离子电池电极,其中对电极为锂片,隔膜为聚丙烯,电解液为 LiPF_6 ,组装锂离子电池。对所制备电极材料进行半电池快充性能测试,测试条件为:电流密度为4 C,放电沉积容量为0.65 mAh,充电截止电压为1 V,循环次数为100次。测试结果如图5所示,梯度电极在4 C条件下100次循环后的库伦效率仍为97.2%。而制备的纳米石墨电极材料(纳米石墨:乙炔黑:海藻酸钠=6:2:2,面积涂覆量为 1 mg cm^{-2}) 在4 C条件下100次循环后库伦效率为66.0%。对锂沉积前后的电极进行扫描电子显微表征(图6和图7),可以观察到首次沉积后表面只有少量金属锂,而进行剥离后,表面沉积的少量金属锂被剥离,表面没有观察到金属锂。以负载量为 3 mg cm^{-2} 的磷酸铁锂为正极,以所制备的电极材料为负极,进行全电池快充性能测试,测试条件为:电流密度为4 C,电压2.5-4 V,循环次数为100次。测试结果如图8所示,梯度电极在4 C条件下100次循环后的容量为 $0.203 \text{ mAh cm}^{-2}$,容量保持率为98.5%。纳米石墨电极材料在4 C条件下100次循环后的容量为 $0.031 \text{ mAh cm}^{-2}$,容量保持率仅仅为60.4%。

[0037] 可见,与纳米石墨负极的电极材料相比,梯度电极能够减少死锂的产生,具有跟高的容量和更好的循环稳定性,具有更加优异的电化学性能。

[0038] 实施例2

操作条件如同实施例1,不同之处在于涂覆层数从10层变为4层,硅的质量含量分别为95%、85%、75%、60%。采用与实施例1中的方法进行电化学测试,在半电池4 C条件下100次循环后库伦效率为94.2%,在全电池4 C条件下100次循环后的容量为 $0.175 \text{ mAh cm}^{-2}$,容量保持率为90.7%。

[0039] 实施例3

操作条件如同实施例1,不同之处在于涂覆层数从10层变为2层,硅的质量含量分别为15%、10%。采用与实施例1中的方法进行电化学测试,在半电池4 C条件下100次循环后库伦效率为90.2%,在全电池4 C条件下100次循环后的容量为 $0.157 \text{ mAh cm}^{-2}$,容量保持率为76.1%。

[0040] 实施例4

操作条件如同实施例1,不同之处在于涂覆层数从10层变为19层,硅的质量含量分别为95%、90%、85%、80%、75%、70%、65%、60%、55%、50%、45%、40%、35%、30%、25%、20%、15%、10%、5%。采用与实施例1中的方法进行电化学测试,在半电池4 C条件下100次循环后库伦效率为94.7%,在全电池4 C条件下100次循环后的容量为 $0.186 \text{ mAh cm}^{-2}$,容量保持率为92.4%。

[0041] 实施例5

操作条件如同实施例1,不同之处在于涂覆层数从10层变为21层,硅的质量含量分别为95%、91%、87%、83%、79%、75%、71%、67%、63%、59%、55%、51%、47%、43%、39%、35%、31%、27%、23%、19%、15%。采用与实施例1中的方法进行电化学测试,在半电池4 C条件下100次循环后库伦效率为94.7%,在全电池4 C条件下100次循环后的容量为 $0.172 \text{ mAh cm}^{-2}$,容量保持率为80.4%。

[0042] 实施例6

操作条件如同实施例1,不同之处在于每层的硅的质量百分含量变为95%、85%、75%、65%、55%、45%、35%、25%、15%、5%(梯度过大)。采用与实施例1中的方法进行电化学测试,在半电池4 C条件下100次循环后库伦效率为93.5%,在全电池4 C条件下100次循环后的容

量为 $0.169 \text{ mAh cm}^{-2}$,容量保持率为81.9%。

[0043] 实施例7

操作条件如同实施例1,不同之处在于每层的硅的质量百分含量变为50%、48%、46%、44%、42%、40%、38%、36%、34%、42%(梯度过小)。采用与实施例1中的方法进行电化学测试,在半电池4 C条件下100次循环后库伦效率为94.8%,在全电池4 C条件下100次循环后的容量为 $0.183 \text{ mAh cm}^{-2}$,容量保持率为88.8%。

[0044] 实施例8

操作条件如同实施例1,不同之处在于每层的硅的质量百分含量变为5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%(梯度升高)。采用与实施例1中的方法进行电化学测试,在半电池4 C条件下100次循环后库伦效率为93.7%,在全电池4 C条件下100次循环后的容量为 $0.178 \text{ mAh cm}^{-2}$,容量保持率为86.3%。

[0045] 实施例9

操作条件如同实施例1,不同之处在于每层的硅的质量百分含量变为5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%(梯度先升后降)。采用与实施例1中的方法进行电化学测试,在半电池4 C条件下100次循环后库伦效率为94.7%,在全电池4 C条件下100次循环后的容量为 $0.188 \text{ mAh cm}^{-2}$,容量保持率为91.1%。。

[0046] 实施例10

操作条件如同实施例1,不同之处在于每层的硅的质量百分含量变为5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%(梯度先降后升)。采用与实施例1中的方法进行电化学测试,在半电池4 C条件下100次循环后库伦效率为93.9%,在全电池4 C条件下100次循环后的容量为 $0.167 \text{ mAh cm}^{-2}$,容量保持率为81.0%。

[0047] 实施例11

操作条件如同实施例1,不同之处在于每层的硅的质量百分含量变为90%、80%、75%、60%、50%、45%、40%、20%、15%、5%(不等梯度)。

[0048] 采用与实施例1中的方法进行电化学测试,在半电池4 C条件下100次循环后库伦效率为93.5%,在全电池4 C条件下100次循环后的容量为 $0.177 \text{ mAh cm}^{-2}$,容量保持率为86.7%。

[0049] 实施例12

操作条件如同实施例1,不同之处在于石墨原料的粒径变 $20 \mu\text{m}$ 。采用与实施例1中的方法进行电化学测试,在半电池4 C条件下100次循环后库伦效率为91.3%,在全电池4 C条件下100次循环后的容量为 $0.158 \text{ mAh cm}^{-2}$,容量保持率为76.7%。

[0050] 实施例13

操作条件如同实施例1,不同之处在于硅原料的粒径变 $1 \mu\text{m}$ 。采用与实施例1中的方法进行电化学测试,在半电池4 C条件下100次循环后库伦效率为88.5%,在全电池4 C条件下100次循环后的容量为 $0.138 \text{ mAh cm}^{-2}$,容量保持率为67.1%。

[0051] 实施例14

操作条件如同实施例1,不同之处在于所采用粘结剂和溶剂不同,采用聚偏氟乙烯(PVDF)作为炭前驱体,溶剂为N-甲基吡咯烷酮。采用与实施例1中的方法进行电化学测试,在半电池4 C条件下100次循环后库伦效率为94.4%,在全电池4 C条件下100次循环后的容

量为 $0.179 \text{ mAh cm}^{-2}$,容量保持率为86.6%。

[0052] 实施例15

操作条件如同实施例1,不同之处在于所采用涂覆方式不同,采用刮涂方法。采用与实施例1中的方法进行电化学测试,在半电池4 C条件下100次循环后库伦效率为95.9%,在全电池4 C条件下100次循环后的容量为 $0.189 \text{ mAh cm}^{-2}$,容量保持率为91.9%。

[0053] 实施例16

操作条件如同实施例1,不同之处在于每层电极厚度为 $2 \text{ }\mu\text{m}$,在室温下干燥24 h。其中活性物质的量为60 %,面积涂覆量为 1 mg cm^{-2} 。将所得电极片作为锂离子电池电极,其中对电极为锂片,隔膜为聚丙烯,电解液为 LiPF_6 ,组装锂离子电池。

[0054] 采用与实施例1中的方法进行电化学测试,在半电池4 C条件下100次循环后库伦效率为93.5%,在全电池4 C条件下100次循环后的容量为 $0.178 \text{ mAh cm}^{-2}$,容量保持率为86.3%。

[0055] 实施例17

操作条件如同实施例1,不同之处在于活性物质的量为40 %。采用与实施例1中的方法进行电化学测试,在半电池4 C条件下100次循环后库伦效率为84.3%,在全电池4 C条件下100次循环后的容量为 $0.148 \text{ mAh cm}^{-2}$,容量保持率为72.0%。

[0056] 以上已对本发明的较佳实施例进行了具体说明,但本发明并不限于所述实施例,熟悉本领域的技术人员在不违背本发明精神的前提下还可作出种种的等同的变型或替换,这些等同的变型或替换均包含在本申请权利要求所限定的范围内。

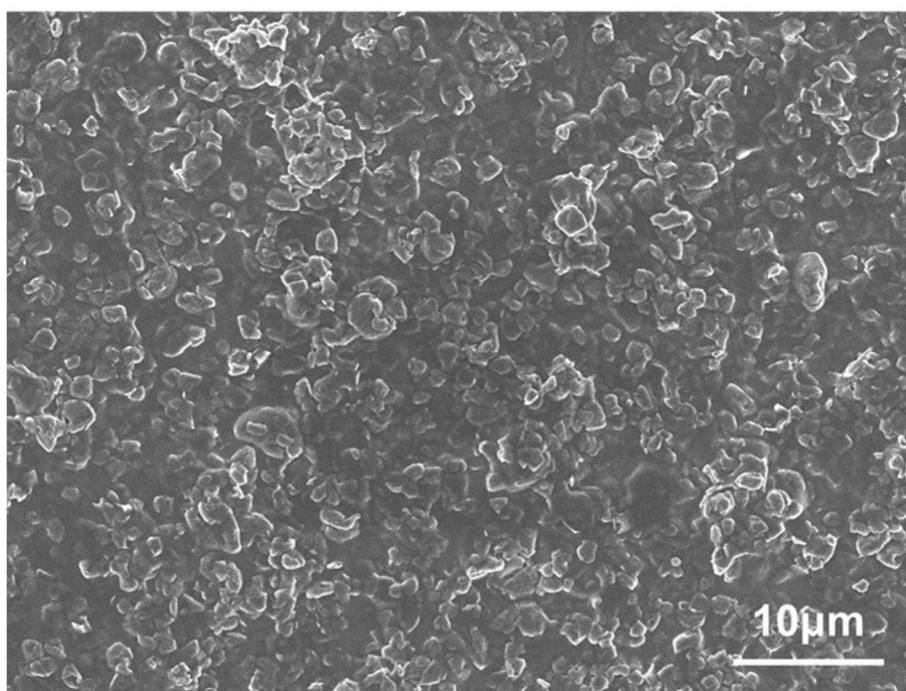


图1

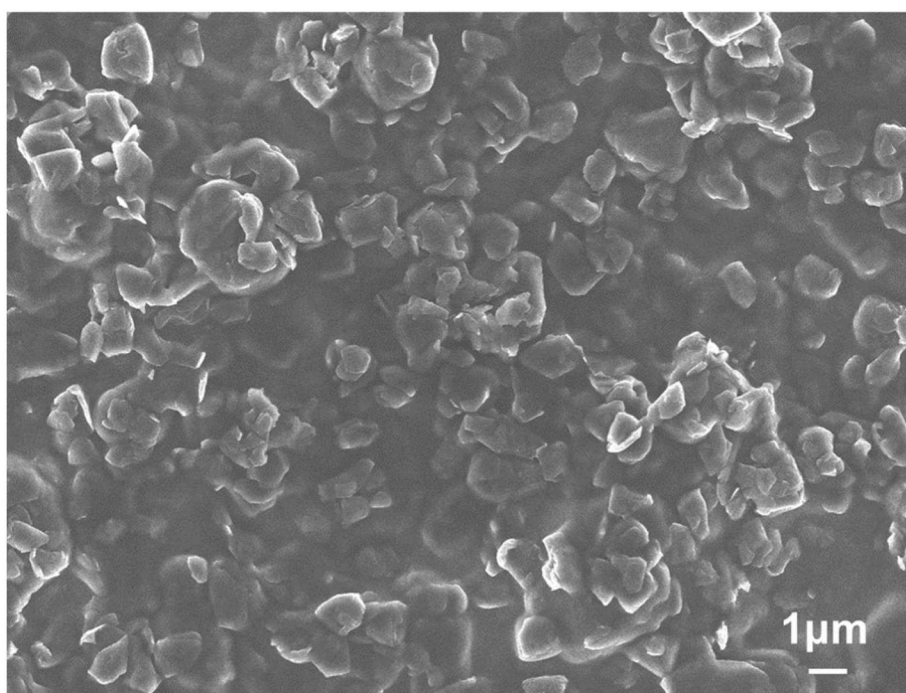


图2

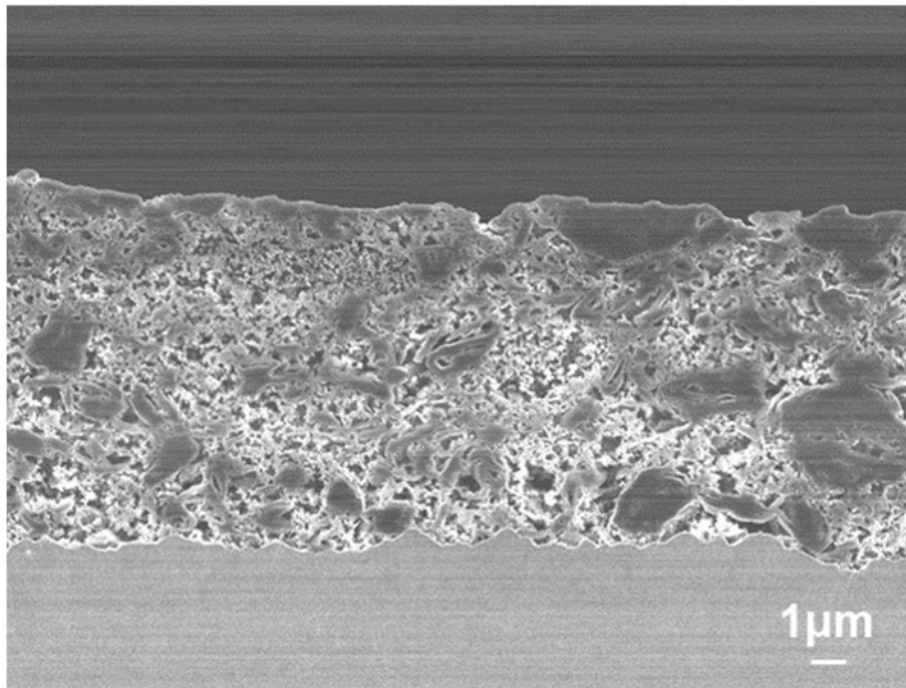


图3

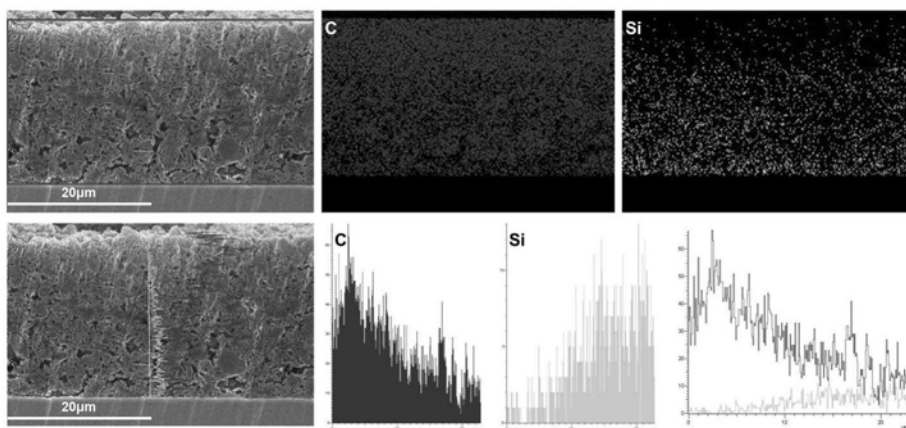


图4

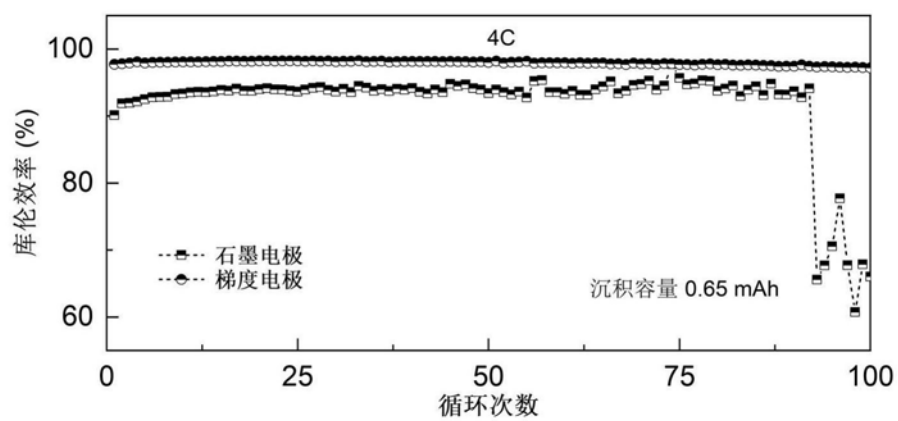


图5

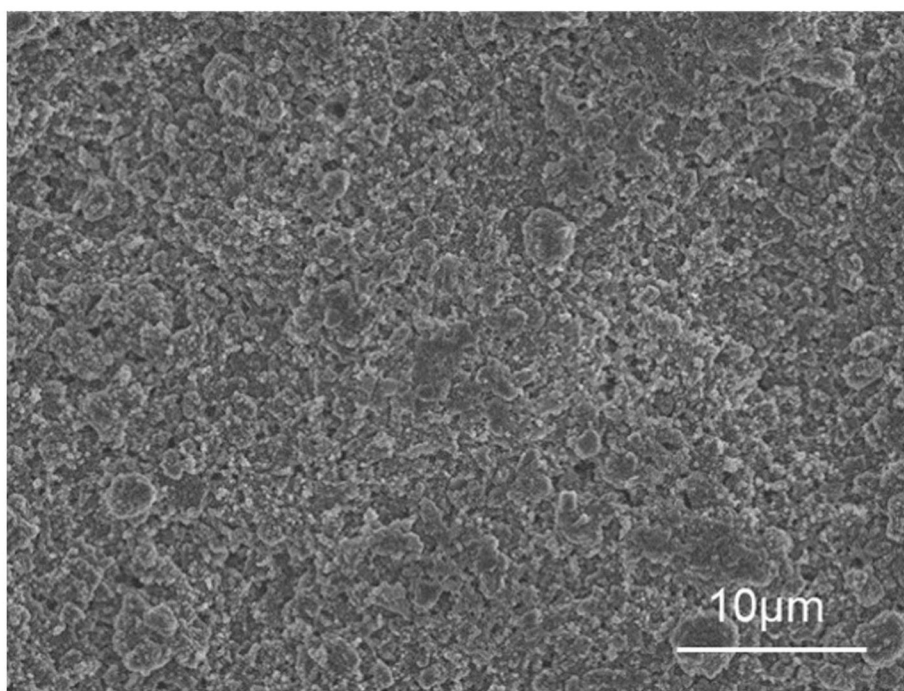


图6

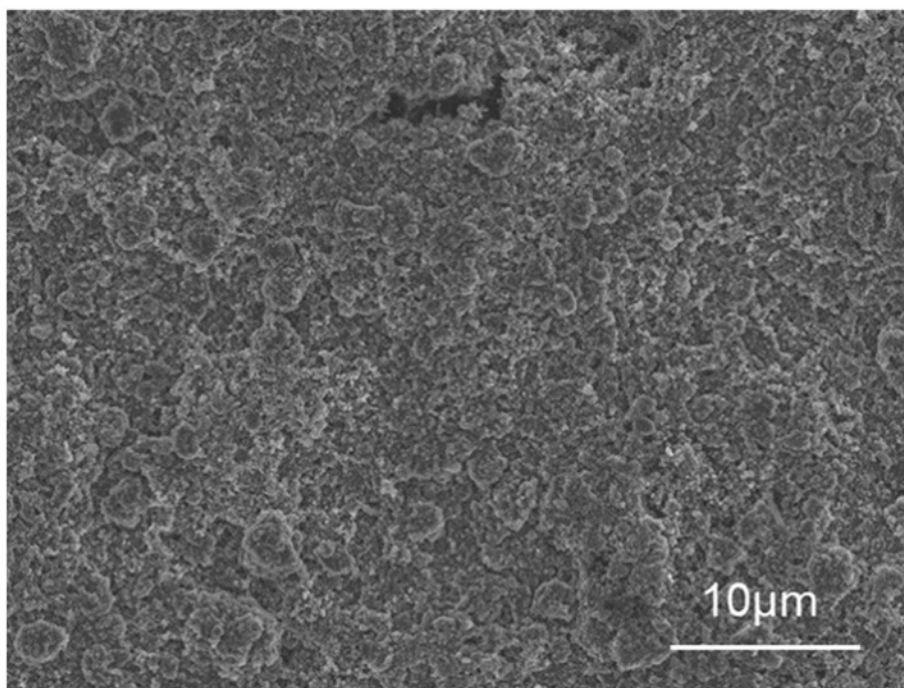


图7

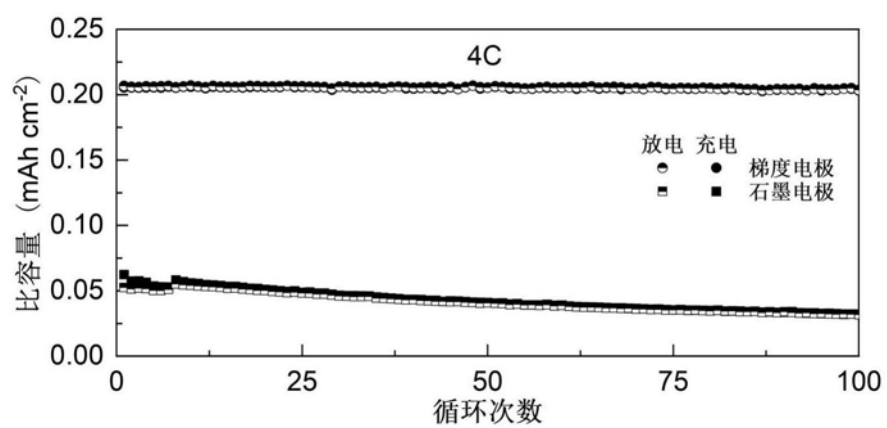


图8