



## (12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119208564 A

(43) 申请公布日 2024. 12. 27

(21) 申请号 202411334285.2

H01M 4/587 (2010.01)

(22) 申请日 2024.09.24

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(71) 申请人 贵州晖阳科技创新研究有限公司

地址 552400 贵州省黔西南布依族苗族自  
治州安龙县新桥镇黔西南高新区新桥  
工业园(72) 发明人 胡文良 覃彩霞 李昌鲲 胡海军  
孙勇 童晖(74) 专利代理机构 贵阳东圣专利商标事务有限  
公司 52002

专利代理师 袁庆云

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

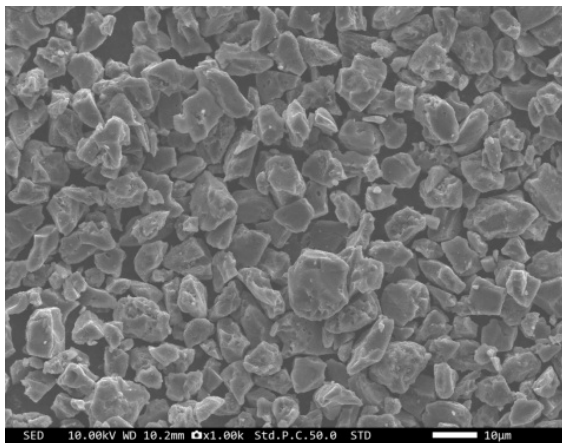
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

## (54) 发明名称

一种双锂化合物包覆硅碳复合材料及其制  
备方法

## (57) 摘要

本发明公开了一种双锂化合物包覆硅碳复合材料及其制备方法,该复合材料呈现核壳结构,内核为钝化硅碳,外壳是由第一外壳层和第二外壳层组成,第一外壳层为无机锂化合物,第二外壳层为有机锂包覆层。其制备方法为:将液态硅烷,多孔碳添加到有机溶剂中,在负压下气化分解,得到硅碳前驱体材料;之后,通过液相法在其表面包覆无机锂化合物,干燥,将所得材料添加与有机锂化合物混合均匀,喷雾干燥,即得。所得材料应用于锂离子电池,能提升循环性能、安全性高、成本低。



1. 一种双锂化合物包覆硅碳复合材料,其中复合材料呈现核壳结构,内核为钝化硅碳,外壳是由第一外壳层和第二外壳层组成,第一外壳层为无机锂化合物,第二外壳层为有机锂包覆层。

2. 一种双锂化合物包覆硅碳复合材料的制备方法,包括如下步骤:

步骤S1:按照质量比液态硅烷:多孔碳:有机溶剂=30-70:50:500,将液态硅烷,多孔碳添加到有机溶剂中,抽真空到0.01-0.1Mpa,加热到300-500℃保温1-6h,之后降温到室温,得到硅碳前驱体材料;

步骤S2:按照质量比无机锂化合物:分散剂:硅碳前驱体材料=5-10:1-5:100,将无机锂化合物添加有机溶剂中配置成质量浓度为1-10%的均匀溶液,之后添加分散剂、硅碳前驱体材料混合均匀,喷雾干燥(进口温度200℃,出口温度80℃,流量0.5kg/h,2h),900-1200℃碳化1-6h,得到无机锂化合物包覆硅碳前驱体材料;

步骤S3:按照质量比无机锂化合物包覆硅碳前驱体材料:有机锂化合物=100:5-15,将有机锂化合物溶解于有机溶剂中配置成10wt%的溶液,之后添加无机锂化合物包覆硅碳前驱体材料分散均匀,喷雾干燥(进口温度200℃,出口温度80℃,流量0.5kg/h,2h),得到双锂化合物包覆硅碳复合材料。

3. 如权利要求2所述的一种双锂化合物包覆硅碳复合材料的制备方法,其中:步骤S1中所述的液态硅烷为二甲基氯硅烷、丙基三氯硅烷、三异丙基氯硅烷、丙基三氯硅烷、苯基二氯硅烷、二乙基二氯硅烷或苯基氯硅烷中的一种。

4. 如权利要求2所述的一种双锂化合物包覆硅碳复合材料的制备方法,其中:所述的有机溶剂为乙醇、乙醚、二甲苯、甲苯或氯仿中的一种。

5. 如权利要求2所述的一种双锂化合物包覆硅碳复合材料的制备方法,其中:步骤S2中所述的无机锂化合物为四氟硼酸锂、六氟砷酸锂、六氟磷酸锂、氟化铈锂或二氟磷酸锂中的一种。

6. 如权利要求2所述的一种双锂化合物包覆硅碳复合材料的制备方法,其中:步骤S2中所述的分散剂为十二烷基硫酸钠、三聚磷酸钠、六偏磷酸钠或焦磷酸钠中的一种。

7. 如权利要求2所述的一种双锂化合物包覆硅碳复合材料的制备方法,其中:步骤S2中所述的有机锂化合物为三氟甲磺酸锂、全氟己烷磺酸锂、九氟-1-丁烷磺酸锂或全氟丁基磺酸锂中的一种。

## 一种双锂化合物包覆硅碳复合材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池材料制备领域,具体的说是一种双锂化合物包覆硅碳复合材料,同时还涉及该双锂化合物包覆硅碳复合材料的制备方法。

### 背景技术

[0002] 硅碳材料是由多孔碳及其沉积在孔隙中的纳米硅组成,由于多孔碳自身的多孔结构降低纳米硅的膨胀,但是仍然具有高达80-100wt%的满电膨胀,远高于人造石墨的25%的满电膨胀,虽然有研究者通过增大孔容或降低硅晶粒的尺寸降低硅碳材料的满电膨胀,但是改善幅度不大,高的膨胀会造成充放电过程中SEI膜的反复修复,导致其循环性能及存储性能下降。为解决此问题,中国专利申请号202410250702.9公开了一种基于硅烷裂解法制备硅碳复合材料的方法及其应用,其制备方法为:首先制备出得到石油焦多孔碳,之后通入硅烷气体和杂原子气体,进行气相沉积,得到杂原子掺杂硅碳前驱体材料;之后进行钝化处理,氟化处理,得到硅碳复合材料。虽然其依靠石油焦多孔碳材料自身高的孔容来降低膨胀、提升循环性能,但是由于多孔碳自身的缺陷较多造成其副反应较多,且电子和离子导电率差会在其充放电过程形成SEI膜消耗锂离子,导致对材料的循环性能改善不明显。

[0003] 中国专利申请号202310116926.6公开了一种金属掺杂无定形碳包覆硅碳复合材料、制备方法及其应用,中国专利申请号202311025471.3公开了一种树脂多孔硅碳负极材料及其制备方法与锂离子电池,两个专利申请中使用的硅烷为气体硅烷,气态硅烷安全隐患大,成本高。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服上述缺点而提供的一种所得材料应用于锂离子电池,能提升循环性能、安全性高、成本低的锂化合物包覆硅碳复合材料。

[0005] 本发明的另一目的在于还提供该双锂化合物包覆硅碳复合材料的制备方法。

[0006] 本发明的一种双锂化合物包覆硅碳复合材料,其中复合材料呈现核壳结构,内核为钝化硅碳,外壳是由第一外壳层和第二外壳层组成,第一外壳层为无机锂化合物,第二外壳层为有机锂包覆层。

[0007] 本发明的一种双锂化合物包覆硅碳复合材料的制备方法,包括如下步骤:

步骤S1:按照质量比液态硅烷:多孔碳:有机溶剂=30-70:50:500,将液态硅烷,多孔碳添加到有机溶剂中,抽真空到0.01-0.1Mpa,加热到300-500℃保温1-6h,之后降温到室温,得到硅碳前驱体材料;

步骤S2:按照质量比无机锂化合物:分散剂:硅碳前驱体材料=5-10:1-5:100,将无机锂化合物添加有机溶剂中配置成质量浓度为1-10%的均匀溶液,之后添加分散剂、硅碳前驱体材料混合均匀,喷雾干燥(进口温度200℃,出口温度80℃,流量0.5kg/h,2h),900-1200℃碳化1-6h,得到无机锂化合物包覆硅碳前驱体材料;

步骤S3:按照质量比无机锂化合物包覆硅碳前驱体材料:有机锂化合物=100:5-

15,将有机锂化合物溶解于有机溶剂中配置成10wt%的溶液,之后添加无机锂化合物包覆硅碳前驱体材料分散均匀,喷雾干燥(进口温度200℃,出口温度80℃,流量0.5kg/h,2h),得到双锂化合物包覆硅碳复合材料。

[0008] 上述的一种双锂化合物包覆硅碳复合材料的制备方法,其中:步骤S1中所述的液态硅烷为二甲基氯硅烷、丙烯基三氯硅烷、三异丙基氯硅烷、丙基三氯硅烷、苯基二氯硅烷、二乙基二氯硅烷或苯基氯硅烷中的一种。

[0009] 上述的一种双锂化合物包覆硅碳复合材料的制备方法,其中:所述的有机溶剂为乙醇、乙醚、二甲苯、甲苯或氯仿中的一种。

[0010] 上述的一种双锂化合物包覆硅碳复合材料的制备方法,其中:步骤S2中所述的无机锂化合物为四氟硼酸锂、六氟砷酸锂、六氟磷酸锂、氟化铯锂或二氟磷酸锂中的一种。

[0011] 上述的一种双锂化合物包覆硅碳复合材料的制备方法,其中:步骤S2中所述的分散剂为十二烷基硫酸钠、三聚磷酸钠、六偏磷酸钠或焦磷酸钠中的一种。

[0012] 上述的一种双锂化合物包覆硅碳复合材料的制备方法,其中:步骤S2中所述的有机锂化合物为三氟甲磺酸锂、全氟己烷磺酸锂、九氟-1-丁烷磺酸锂或全氟丁基磺酸锂中的一种。

[0013] 本发明与现有技术相比,具有明显的有益效果,从以上技术方案可知:本发明外壳为双层包覆内核硅碳材料,内层为无机锂化合物,外层为有机锂化合物,在硅碳前驱体表面依次包覆无机锂化合物和有机锂化合物,利用其内核无机锂化合物包覆在多孔硅碳材料表面降低缺陷,提升锂离子的传输速率,而有机锂化合物包覆在外层,与有机电解液具有较好的相容性,降低副反应,提升首次效率及其存储性能。且有机锂化合物为氟化磺酸锂具有较强的溶剂化能力,提升离子传输和扩散速率,改善倍率性能。本发明通过液相法在多孔碳中混合液态硅烷裂解生成纳米硅,采用液态硅烷,具有均匀性好,负压下沸点低,安全性高,避免硅晶粒的长大,降低膨胀,且成本低。

## 附图说明

[0014] 图1为实施例1制备出的双锂化合物包覆硅碳复合材料的SEM图。

## 具体实施方式

[0015] 实施例1

一种双锂化合物包覆硅碳复合材料的制备方法,包括如下步骤:

步骤S1:将50g二甲基氯硅烷,50g多孔碳添加到500g乙醇中分散均匀添加到反应釜中,抽真空到0.05Mpa,加热到400℃保温3h,过滤,之后降温到室温,得到硅碳前驱体材料;

步骤S2:将8g四氟硼酸锂添加到160g碳酸二甲酯有机溶剂中配置成质量浓度为5wt%的均匀溶液,之后添加3g十二烷基硫酸钠、100g硅碳前驱体材料混合均匀,喷雾干燥(进口温度200℃,出口温度80℃,流量0.5kg/h,2h),1100℃碳化3h,得到无机锂化合物包覆硅碳前驱体材料;

步骤S3:将10g三氟甲磺酸锂溶解于100g碳酸二甲酯有机溶剂中配置成10wt%的溶液,之后添加100g无机锂化合物包覆硅碳前驱体材料分散均匀,喷雾干燥(进口温度200℃,

出口温度80℃,流量0.5kg/h,2h),得到双锂化合物包覆硅碳复合材料。

[0016] 实施例2:

一种双锂化合物包覆硅碳复合材料的制备方法,包括如下步骤:

步骤S1:将30g丙烯基三氯硅烷,50g多孔碳添加到500g乙醚有机溶剂中,抽真空到0.01Mpa,加热到300℃保温6h,之后降温到室温,得到硅碳前驱体材料;

步骤S2:将5g六氟磷酸锂添加到500g碳酸二乙酯有机溶剂中配置成质量浓度为1wt%的均匀溶液,之后添加1g三聚磷酸钠、100g硅碳前驱体材料混合均匀,喷雾干燥(进口温度200℃,出口温度80℃,流量0.5kg/h,2h),900℃碳化6h,得到无机锂化合物包覆硅碳前驱体材料;

步骤S3:将5g全氟己烷磺酸锂溶解于50g碳酸二乙酯有机溶剂中配置成10wt%的溶液,之后添加100g无机锂化合物包覆硅碳前驱体材料分散均匀,喷雾干燥(进口温度200℃,出口温度80℃,流量0.5kg/h,2h),得到双锂化合物包覆硅碳复合材料。

[0017] 实施例3

一种双锂化合物包覆硅碳复合材料的制备方法,包括如下步骤:

步骤S1:将70g三异丙基氯硅烷,50g多孔碳添加到500g二甲苯有机溶剂中,抽真空到0.1Mpa,加热到500℃保温1h,之后降温到室温,得到硅碳前驱体材料;

步骤S2:将10g六氟磷酸锂添加到100g碳酸甲乙酯有机溶剂中配置成质量浓度为10wt%的均匀溶液,之后添加5g六偏磷酸钠、100g硅碳前驱体材料混合均匀,喷雾干燥(进口温度200℃,出口温度80℃,流量0.5kg/h,2h),1200℃碳化1h,得到无机锂化合物包覆硅碳前驱体材料;

步骤S3:将15g有机锂化合物溶解于150g碳酸甲乙酯有机溶剂中配置成10wt%的溶液,之后添加100g无机锂化合物包覆硅碳前驱体材料分散均匀,喷雾干燥(进口温度200℃,出口温度80℃,流量0.5kg/h,2h),得到双锂化合物包覆硅碳复合材料。

[0018] 对比例1:

一种硅碳复合材料的制备方法,包括:与实施例1不同的是,不进行有机锂包覆,即不进行步骤S3。其余同实施例1。

[0019] 对比例2:

一种硅碳复合材料的制备方法,包括:与实施例1不同的是,不进行无机锂包覆,即不进行步骤S2。其余同实施例1

对比例3:

一种硅碳复合材料的制备方法,包括:与实施例1不同的是,步骤S1不采用液态硅碳掺杂多孔碳;即将100g多孔碳添加到流化床中,并通入惰性气体排出管内空气,之后通入甲硅烷气体,按照流量300ml/min通入600min,得到硅碳前驱体材料。步骤S2、S3同实施例1。

[0020] 试验例1:SEM测试

将实施例1中制得的双锂化合物包覆硅碳复合材料进行SEM测试,测试结果如图1所示。由图1中可以看出,实施例1制得的复合材料呈现颗粒状结构,表面有一些微孔结构,粒径介于5-10μm之间。

[0021] 试验例2:物化性能测试

对实施例1-3和对比例1-3制备出的硅碳复合材料进行振实密度、比表面积,按国

家标准GBT-38823-2020《硅碳》的方法测试,同时通过四探针测试仪测试其材料的粉体电阻率;并测试其粉体材料的产气(将m1g粉体材料添加到去离子水中配置成10wt%的浓度,在45℃温度下浸泡48h,并测试其产气量V1,计算出产气量 $V1/m1*100\%$ );测试结果如表1所示。

[0022] 表1

| 编号   | 振实密度<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | 比表面积<br>(m <sup>2</sup> /g) | 粉体电阻率<br>(Ω·m) | 产气量<br>(ml/ng) |
|------|------------------------------|-----------------------------|----------------|----------------|
| 实施例1 | 1.03                         | 3.61                        | 1.21           | 0.051          |
| 实施例2 | 1.00                         | 3.38                        | 1.37           | 0.063          |
| 实施例3 | 1.05                         | 3.95                        | 1.02           | 0.044          |
| 对比例1 | 0.95                         | 3.08                        | 1.98           | 0.087          |
| 对比例2 | 0.93                         | 3.01                        | 2.01           | 0.091          |
| 对比例3 | 0.97                         | 2.11                        | 1.78           | 0.065          |

[0023] 由表1可以看出,实施例材料的产气及其粉末电阻率优于对比例,其原因为,实施例掺杂有双层锂化合物,提升材料的包覆完整度,降低产气,且包覆材料降低材料的电子和离子电阻率,从而降低材料的粉体电阻率。

[0024] 试验例3:扣式电池测试

将实施例1-3及对比例1-3中的硅碳复合材料作为锂离子电池负极材料组装成扣式电池,负极材料具体制备方法为:在复合材料中添加粘结剂、导电剂及溶剂,进行搅拌制浆,涂覆在铜箔上,经过烘干、碾压制得。所用粘结剂为LA132粘结剂,导电剂SP,溶剂为二次蒸馏水,按复合材料:SP:LA132:二次蒸馏水=80g:15g:15g:300mL,制备出负极极片;金属锂片作为正极;电解液采用LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC,电解液中LiPF<sub>6</sub>为电解质,体积比为1:1的EC和DEC的混合物为溶剂,电解质浓度为1.3mol/L;隔膜采用聚乙烯PE、聚丙烯PP或聚乙丙烯PEP的复合膜。扣式电池装配在充氩气的手套箱中进行。电化学性能在武汉蓝电CT2001A型电池测试仪上进行,充放电电压范围为0.005V至2.0V,充放电速率为0.1C,测试扣式电池的首次放电容量和首次效率,同时测试充电DCR(50%SOC)和循环性能(0.2C/0.2C,100次),及其扣电满充电(100%SOC)下的负极极片的膨胀,对扣式电池进行解剖测试其负极极片膨胀率。测试结果如表2所示。

[0025] 表2

| 编号   | 首次放电容量(mAh/g) | 首次效率(%) | DCR(Ω) | 循环性能(容量保持率,%) | 满电膨胀(%) |
|------|---------------|---------|--------|---------------|---------|
| 实施例1 | 1882.3        | 93.5    | 34.5   | 92.4          | 80.6    |
| 实施例2 | 1815.3        | 93.1    | 39.6   | 93.5          | 84.5    |
| 实施例3 | 1942.4        | 93.9    | 30.6   | 91.7          | 78.8    |
| 对比例1 | 1722.6        | 91.9    | 45.8   | 89.5          | 101.5   |
| 对比例2 | 1710.4        | 92.1    | 47.1   | 88.6          | 103.4   |
| 对比例3 | 1783.8        | 92.6    | 41.4   | 90.1          | 98.3    |

由表1和表2可以看出,实施例与对比例相比,在比容量、DCR、膨胀及其循环性能优于对比例,其原因为通过材料表面包覆有机锂和无机锂化合物提升材料的离子传输速率,降低其不可逆容量,降低极化,提升首次效率和降低DCR。

## [0026] 试验例4:软包电池测试

将实施例1-3及对比例1-3中的硅碳复合材料掺混90%的人造石墨作为负极,并进行合浆、涂布制备负极极片,以三元材料( $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ )为正极,以 $\text{LiPF}_6$ (溶剂为EC+DEC,体积比1:1,电解质浓度1.3mol/L)为电解液,以Celgard2400膜为隔膜,制备出2Ah软包电池。

## [0027] 4.1 HPPC倍率性能测试:

测试软包电池的倍率性能,充放电电压范围2.5~4.2V,温度 $25 \pm 3.0^\circ\text{C}$ ,以3C进行充电测试其不同SOC(90%,70%,50%,30%,10%)条件下的电阻,以4.0C进行放电。结果见表3。

[0028] 表3

| 实例    | charge DCR (mΩ), SOC (%) |      |      |      |      |
|-------|--------------------------|------|------|------|------|
|       | 90                       | 70   | 50   | 30   | 10   |
| 实施例 1 | 56.7                     | 55.9 | 54.4 | 52.9 | 49.9 |
| 实施例 2 | 57.4                     | 56.4 | 55.1 | 53.8 | 50.2 |
| 实施例 3 | 55.4                     | 54.1 | 53.3 | 50.3 | 48.7 |
| 对比例 1 | 68.8                     | 63.6 | 62.1 | 59.4 | 54.7 |
| 对比例 2 | 64.3                     | 59.7 | 58.2 | 58.6 | 52.3 |
| 对比例 3 | 60.9                     | 58.9 | 57.1 | 56.3 | 51.9 |

[0029] 由表3可知,实施例1-3的材料制备的硅碳复合材料的软包电池的阻抗明显低于对比例1-3,即充电时间较短,分析原因在于:电池充电过程中需要锂离子的迁移,实施例材料具有低的粉体电阻率及其双锂化合物提升材料的离子导电性,降低阻抗,降低DCR。

## [0030] 4.2 循环性能测试:

对得到的软包电池进行循环性能测试,条件为:充放电电流1C/1C,电压范围2.5-4.2V,循环次数500次,并测试其500次的充电DCR(50%SOC,1.0C),测试结果见表4。

[0031] 表4

| 项目    | 循环 500 次保持率(%) | 充电 DCR (mΩ) |
|-------|----------------|-------------|
| 实施例 1 | 95.34          | 20.34       |
| 实施例 2 | 96.02          | 22.06       |
| 实施例 3 | 94.54          | 19.54       |
| 对比例 1 | 89.36          | 27.66       |
| 对比例 2 | 90.98          | 25.12       |
| 对比例 3 | 87.36          | 24.11       |

[0032] 从表4可以看出,采用实施例1-3所得复合材料制备的锂离子电池的循环性能明显优于对比例1-3。实验结果表明,其原因为实施例材料具有低的膨胀和低的粉体电阻率,降低充放电过程中SEI反复修复消耗的锂离子,提升循环性能。

[0033] 以上所述,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,任

何未脱离本发明技术方案内容,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内。



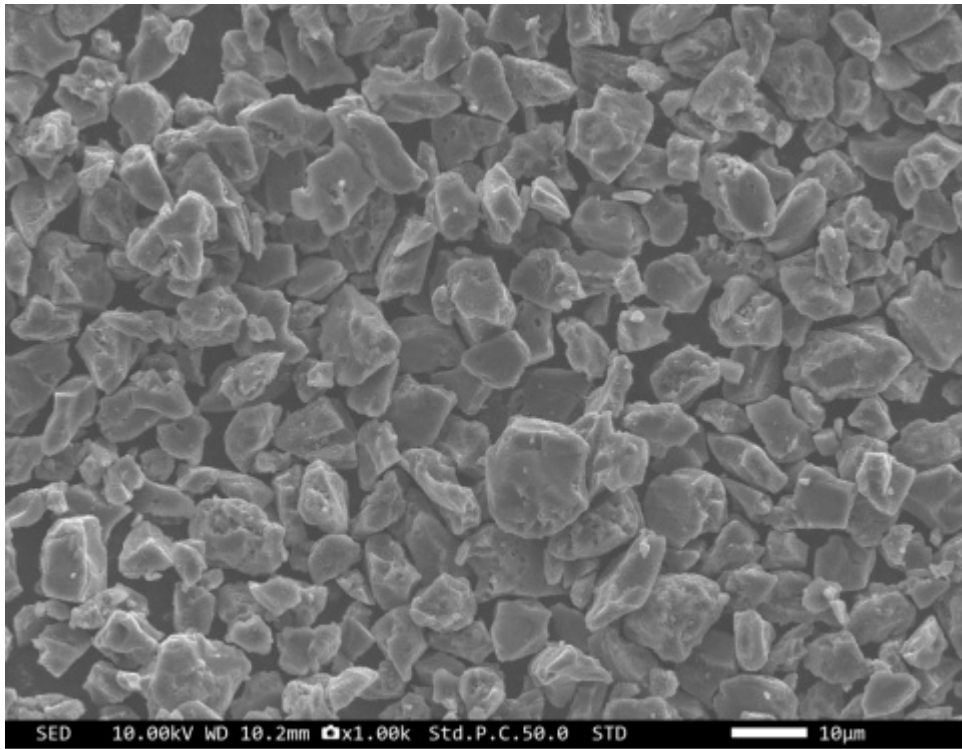


图1