



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106935836 B

(45)授权公告日 2019.10.08

(21)申请号 201710281381.9

H01M 4/583(2010.01)

(22)申请日 2017.04.26

H01M 4/48(2010.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

H01M 4/62(2006.01)

申请公布号 CN 106935836 A

H01M 10/0525(2010.01)

B82Y 30/00(2011.01)

(43)申请公布日 2017.07.07

(56)对比文件

(73)专利权人 宁夏博尔特科技有限公司

CN 104393262 A, 2015.03.04,

地址 750011 宁夏回族自治区银川市金凤区通达南街银川TMT育成中心科技大厦303室

CN 103022446 A, 2013.04.03,

CN 104022257 A, 2014.09.03,

US 2014030597 A1, 2014.01.30,

(72)发明人 王兴蔚 马少宁 侯春平 侯佼

审查员 何小丽

(74)专利代理机构 深圳市中知专利商标代理有

限公司 44101

代理人 孙皓 林虹

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

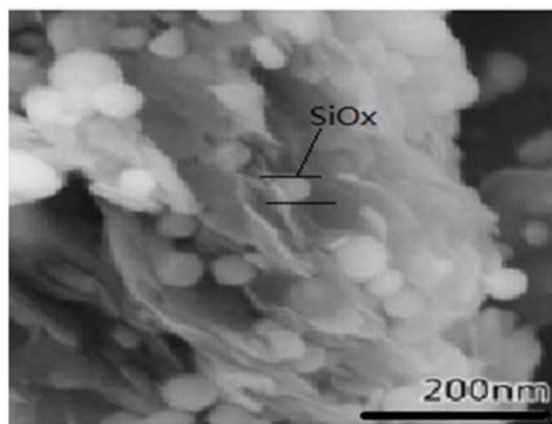
权利要求书3页 说明书12页 附图1页

(54)发明名称

锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料及其制备方法,要解决的技术问题是提高首次库伦效应、容量和循环性能,降低成本。本发明的锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料,以石墨基硅氧化物复合材料为基体,基体外包覆有有机碳源的热解碳包覆层,石墨基硅氧化物复合材料中无定型碳以范德华力连接具有纳米孔结构的硅氧化物和石墨。本发明的制备方法包括:制备纳米硅溶胶,超声分散,一次焙烧,包覆,二次焙烧。本发明与现有技术相比,有效降低了硅氧化物在高度嵌脱锂时体积变化产生的应力,材料间的界面势能,使材料在具有较高的比容量同时,且适宜于大倍率充放电,制备方法简单,容易控制,成本低,适合大规模产业化生产。



1. 一种锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料,其特征在于;所述锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料以石墨基硅氧化物复合材料为基体,基体外包覆有有机碳源的热解碳包覆层,热解碳包覆层质量为基体质量的1.5~10%,石墨基硅氧化物复合材料中无定型碳以范德华力连接具有纳米孔结构的硅氧化物和石墨,硅氧化物质量为石墨基硅氧化物复合材料质量的20~35%;

所述锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料采用以下制备方法得到,包括以下步骤:

一、制备纳米硅溶胶

在质量浓度为5.0~20%的碱性水溶液中,加入质量为碱性水溶液1.5~4.0%的非离子表面活性剂,转速150~800r/min,混合25~55min后,在搅拌下加入四氯化硅,至混合溶液的pH值6.5~7.5,继续搅拌40~100min后,静置2~8h,得到稳定状态的纳米硅溶胶;所述四氯化硅采用质量含量99.5%以上的多晶硅生产的副产物;

二、超声分散

将平均粒径 D_{50} 为50nm~25 μ m、质量含量大于99.5%的锌粉,平均粒径 D_{50} 为5~25 μ m、质量含碳量99%以上的石墨粉,混合均匀得到混合粉体,锌粉质量为混合粉体质量的10~35%,将混合粉体分散在溶剂中,在反应釜温度25~50℃,转速150~800r/min,频率15~20KHz,功率密度0.30~0.45w/cm²条件下,超声分散30~100min,配制成质量浓度35~75%的溶液,按锌与四氯化硅的摩尔比为0.5~1.4:1,在溶液中加入纳米硅溶胶,继续超声分散40~120min得到混合物,将混合物在搅拌状态下脱液烘干,得到固体物质,其溶剂含量低于0.2%;

三、一次焙烧

将固体物质在流量为0.4~1.2m³/h的保护性气体气氛下,以60~120℃/h的升温速率,从室温升温至600~1200℃,烧结8~13h,炉内自然冷却至室温,粉碎至粒度的平均粒径 D_{50} 为不大于25 μ m,得到石墨基硅氧化物复合材料前驱体;

四、酸洗

将石墨基硅氧化物复合材料前驱体在0.5~5 mol/L酸液中浸泡1~9 h,再用去离子水洗涤至中性,抽滤、离心脱水、干燥,含水量低于0.2%,得到石墨基硅氧化物复合材料;所述酸液为盐酸、硝酸、硫酸、磷酸、碳酸、醋酸和草酸的一种以上;

五、包覆

将石墨基硅氧化物复合材料置于溶剂中,配制成质量浓度为10~50%的溶液,加入质量份数为石墨基硅氧化物复合材料前驱体3~15%的有机碳源,进行液相混合,转速300~1000 r/min,搅拌30~60min,雾化造粒,得到锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料前驱体;所述有机碳源为蔗糖、葡萄糖、酚醛树脂、环氧树脂、聚偏氟乙烯和沥青的一种以上;

六、二次焙烧

将锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料前驱体放入压片机,压力为5~20MPa,压坯时间为0.5~4.0h,制成直径300mm,高度200mm的坯料,将坯料在流量为0.4~1.2m³/h的保护性气体气氛下,以60~120℃/h的升温速率,从室温升温至600~800℃,烧结4~8h,炉内自然冷却至室温,粉碎后分级为200目,得到锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料。

2. 根据权利要求1所述的锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料,其特征在于;所述硅氧化物为SiO_x,0<x<2,所述有机碳源为蔗糖、葡萄糖、酚醛树脂、环氧树脂、聚偏氟乙烯和沥

青的一种以上。

3. 一种锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料的制备方法,包括以下步骤:

一、制备纳米硅溶胶

在质量浓度为5.0~20%的碱性水溶液中,加入质量为碱性水溶液1.5~4.0%的非离子表面活性剂,转速150~800r/min,混合25~55min后,在搅拌下加入四氯化硅,至混合溶液的pH值6.5~7.5,继续搅拌40~100min后,静置2~8h,得到稳定状态的纳米硅溶胶;所述四氯化硅采用质量含量99.5%以上的多晶硅生产的副产物;

二、超声分散

将平均粒径 D_{50} 为50nm~25 μ m、质量含量大于99.5%的锌粉,平均粒径 D_{50} 为5~25 μ m、质量含碳量99%以上的石墨粉,混合均匀得到混合粉体,锌粉质量为混合粉体质量的10~35%,将混合粉体分散在溶剂中,在反应釜温度25~50℃,转速150~800r/min,频率15~20KHz,功率密度0.30~0.45w/cm²条件下,超声分散30~100min,配制成质量浓度35~75%的溶液,按锌与四氯化硅的摩尔比为0.5~1.4:1,在溶液中加入纳米硅溶胶,继续超声分散40~120min得到混合物,将混合物在搅拌状态下脱液烘干,得到固体物质,其溶剂含量低于0.2%;

三、一次焙烧

将固体物质在流量为0.4~1.2m³/h的保护性气体气氛下,以60~120℃/h的升温速率,从室温升温至600~1200℃,烧结8~13h,炉内自然冷却至室温,粉碎至粒度的平均粒径 D_{50} 为不大于25 μ m,得到石墨基硅氧化物复合材料前驱体;

四、酸洗

将石墨基硅氧化物复合材料前驱体在0.5~5 mol/L酸液中浸泡1~9 h,再用去离子水洗涤至中性,抽滤、离心脱水、干燥,含水量低于0.2%,得到石墨基硅氧化物复合材料;所述酸液为盐酸、硝酸、硫酸、磷酸、碳酸、醋酸和草酸的一种以上;

五、包覆

将石墨基硅氧化物复合材料置于溶剂中,配制成质量浓度为10~50%的溶液,加入质量份数为石墨基硅氧化物复合材料前驱体3~15%的有机碳源,进行液相混合,转速300~1000 r/min,搅拌30~60min,雾化造粒,得到锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料前驱体;所述有机碳源为蔗糖、葡萄糖、酚醛树脂、环氧树脂、聚偏氟乙烯和沥青的一种以上;

六、二次焙烧

将锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料前驱体放入压片机,压力为5~20MPa,压坯时间为0.5~4.0h,制成直径300mm,高度200mm的坯料,将坯料在流量为0.4~1.2m³/h的保护性气体气氛下,以60~120℃/h的升温速率,从室温升温至600~800℃,烧结4~8h,炉内自然冷却至室温,粉碎后分级为200目,得到锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料。

4. 根据权利要求3所述的锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤一中,碱性水溶液为氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠、氢氧化钾、碳酸钾和碳酸氢钾水溶液的一种以上;所述非离子表面活性剂为聚乙二醇、脂肪醇聚氧乙烯醚、烷基酚聚氧乙烯醚、聚氧乙烯烷基酰胺、脂肪酸聚氧乙烯酯和聚氧乙烯烷基铵的一种以上。

5. 根据权利要求3所述的锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤二和步骤四中,溶剂为去离子水、无水乙醇、甲醇、异丙醇或四氢呋喃。

6. 根据权利要求3所述的锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料的制备方法, 其特征在于: 所述步骤二中, 所述石墨粉为球形天然石墨、人造石墨和中间相碳微球中的一种以上。

7. 根据权利要求3所述的锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料的制备方法, 其特征在于: 所述步骤二中, 脱液烘干直接将混合物在温度不高于80℃热干燥, 搅拌转速150~300r/min。

8. 根据权利要求3所述的锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料的制备方法, 其特征在于: 所述步骤三和步骤六中, 保护性气体为氮气、氦气、氖气、氩气、氪气和氙气的一种以上。

9. 根据权利要求3所述的锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料的制备方法, 其特征在于: 所述步骤四浸泡过程中, 以转速100~500r/min进行搅拌。

锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种新型能源材料及其制备方法,特别是一种锂离子电池复合负极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 现有技术商品化的锂离子电池主要采用石墨类碳材料作为负极活性物质,但碳材料比容量较低,理论容量为372mAh/g,其与磷酸铁锂、锰酸锂和镍钴锰酸锂正极材料组成的电池体系的能量密度普遍处于150Wh/Kg以下;同时石墨的嵌锂电位与锂沉积电位接近,低温充电或大倍率充放电易析锂导致安全性问题。因此,现有技术的石墨类负极材料已难以满足电子设备小型化和动力用锂离子电池大功率、高容量发展要求,需要进一步研究开发具有高能量密度、高安全性能、长循环寿命性能的新型锂离子电池负极材料。

[0003] 硅的理论储锂容量高达4200mAh/g,是一种最具发展潜力的高比容量负极材料,已成为锂离子电池材料领域的研究热点。但是硅单一作为负极材料,充放电过程中存在较大的体积膨胀变化,易产生电极开裂和活性物质颗粒粉化,造成电极容量迅速衰减;同时硅的电子导电能力较差,不利于电极活性成份容量和倍率性能的发挥。针对硅材料的上述缺点,改性方法包括纳米化和复合化。其中,纳米化是通过制备如硅纳米颗粒、硅纳米线、硅纳米管和硅基纳米薄膜的特殊形貌与结构的纳米尺度硅基材料,促使活性物质的体积变化更加均匀,使电极材料能够获得足够空间来缓解硅体积变化。但是纳米材料易发生团聚,循环过程中会产生新的体积效应,单一的纳米化处理不能从根本上解决硅材料循环稳定性问题,且特殊结构和形貌的纳米硅材料制备成本高,工艺复杂,不利于产业化推广。复合化通过纳米化在降低硅活性相体积效应基础上,引入导电性好、体积效应小的活性或非活性缓冲基体,通过体积补偿、增加导电性的方式提高硅基材料的循环稳定性,主要有硅碳复合材料和氧化硅基复合材料。

[0004] 硅氧化物 SiO_x , $0 < x \leq 2$,由于在初次电化学充、放电过程中可以形成纳米 Si颗粒和非活性相氧化锂 Li_2O 和硅酸锂 Li_4SiO_4 ,非活性相 Li_2O 和 Li_4SiO_4 以骨架网络析出,充当了一种良好的原位缓冲基质,可有效地抑制活性物质硅颗粒充放电过程中的体积效应;同时非活性相也起到了支撑和分散纳米硅颗粒的作用,避免了后期充、放电循环过程中的团聚现象,对循环稳定性有利,鉴于此,氧化硅基复合是硅基材料最有望实现大批量产业化的改性方式。

[0005] 现有技术对氧化硅基复合材料的研究,主要通过对硅氧化物、硅、石墨或有机碳源进行物理混合和包覆得到,由于在分散过程中容易出现团聚和不均匀现象,使制得的氧化硅基复合材料粒径分布不均匀,影响了该负极活性物质的首次效率和循环稳定性能。同时直接采用商业化的硅和硅氧化物为原料,原材料价格昂贵,制备成本较高。如CN103441250A公开了一种锂离子二次电池,用于该二次电池的负极材料、制备方法,该负电极材料为包含能分散在氧化硅中的硅纳米颗粒和导电金属颗粒的复合颗粒,可逆容量虽可达600mAh/g左右,首次效率却不足70%。CN103022446A公开了一种锂离子电池硅氧化物/碳负极材料及其

制备方法,具有核-壳结构的三层复合材料,采用石墨材料为内核,多孔硅氧化物为中间层,有机热解碳为最外包覆层,具有较好的循环性能和比容量,首次库伦效率亦可达88%,但是,制备工艺复杂,成本高,复合结构控制较难,实现大规模工业化生产困难。CN102208634A公开了一种多孔硅/碳复合材料及其制备法,以正硅酸乙酯、四氯化硅、甲基硅油、硅化钠为原料,制备出多孔二氧化硅,然后将多孔二氧化硅还原为多孔硅,然后采用有机碳源进行包覆,随后在惰性气氛下进行热处理,制备出多孔硅/碳复合材料,复合材料首次可逆容量可达1245mAh/g左右,但所制备的复合材料中硅颗粒较大,导致复合材料体积膨胀效应明显,容量循环衰减很快,且该方法制备工艺复杂。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料及其制备方法,要解决的技术问题是提高首次库伦效应、容量和循环性能,降低成本。

[0007] 本发明采用以下技术方案:一种锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料,以石墨基硅氧化物复合材料为基体,基体外包覆有有机碳源的热解碳包覆层,热解碳包覆层质量为基体质量的1.5~10%,石墨基硅氧化物复合材料中无定型碳以范德华力连接具有纳米孔结构的硅氧化物和石墨,硅氧化物质量为石墨基硅氧化物复合材料质量的20~35%。

[0008] 本发明的硅氧化物为 SiO_x , $0 < x < 2$,所述有机碳源为蔗糖、葡萄糖、酚醛树脂、环氧树脂、聚偏氟乙烯和沥青的一种以上。

[0009] 一种锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0010] 一、制备纳米硅溶胶

[0011] 在质量浓度为5.0~20%的碱性水溶液中,加入质量为碱性水溶液1.5~4.0%的非离子表面活性剂,转速150~800r/min,混合25~55min后,在搅拌下加入四氯化硅,至混合溶液的pH值6.5~7.5,继续搅拌40~100min后,静置2~8h,得到稳定状态的纳米硅溶胶;所述四氯化硅采用质量含量99.5%以上的多晶硅生产的副产物;

[0012] 二、超声分散

[0013] 将平均粒径 D_{50} 为50nm~25 μm 、质量含量大于99.5%的锌粉,平均粒径 D_{50} 为5~25 μm 、质量含碳量99%以上的石墨粉,混合均匀得到混合粉体,锌粉质量为混合粉体质量的10~35%,将混合粉体分散在溶剂中,在反应釜温度25~50 $^{\circ}\text{C}$,转速150~800r/min,频率15~20KHz,功率密度0.30~0.45w/ cm^2 条件下,超声分散30~100min,配制成质量浓度35~75%的溶液,按锌与四氯化硅的摩尔比为0.5~1.4:1,在溶液中加入纳米硅溶胶,继续超声分散40~120min 得到混合物,将混合物在搅拌状态下脱液烘干,得到固体物质,其溶剂含量低于0.2%。

[0014] 三、一次焙烧

[0015] 将固体物质在流量为0.4~1.2 m^3/h 的保护性气体气氛下,以60~120 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的升温速率,从室温升温至600~1200 $^{\circ}\text{C}$,烧结8~13h,炉内自然冷却至室温,粉碎至粒度的平均粒径 D_{50} 为不大于25 μm ,得到石墨基硅氧化物复合材料前驱体;

[0016] 四、包覆

[0017] 将石墨基硅氧化物复合材料前驱体置于溶剂中,配制成质量浓度为10~50%的溶液,加入质量份数为石墨基硅氧化物复合材料前驱体3~15%的有机碳源,进行液相混合,

转速300~1000r/min,搅拌30~60min,雾化造粒,得到锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料前驱体;所述有机碳源为蔗糖、葡萄糖、酚醛树脂、环氧树脂、聚偏氟乙烯和沥青的一种以上;

[0018] 五、二次焙烧

[0019] 将锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料前驱体放入压片机,压力为5~20MPa,压坯时间为0.5~4.0h,制成直径300mm,高度200mm的坯料,将坯料在流量为0.4~1.2m³/h.的保护性气体气氛下,以60~120℃/h的升温速率,从室温升温至600~800℃,烧结4~8h,炉内自然冷却至室温,粉碎后分级为200目,得到锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料。

[0020] 本发明的方法步骤一中,碱性水溶液溶质为氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠、氢氧化钾、碳酸钾和碳酸氢钾水溶液的一种以上;所述非离子表面活性剂为聚乙二醇、脂肪醇聚氧乙烯醚、烷基酚聚氧乙烯醚、聚氧乙烷基酰胺、脂肪酸聚氧乙烯酯和聚氧乙烷基铵的一种以上。

[0021] 本发明的方法步骤二和步骤四中,溶剂为去离子水、无水乙醇、甲醇、异丙醇或四氢呋喃。

[0022] 本发明的方法步骤二中,所述石墨粉为球形天然石墨、人造石墨和中间相碳微球中的一种以上。

[0023] 本发明的方法步骤二中,脱液烘干直接将混合物在温度不高于80℃热干燥,搅拌转速150~300r/min。

[0024] 本发明的方法步骤三和步骤六中,保护性气体为氮气、氦气、氖气、氩气、氪气和氙气的一种以上。

[0025] 本发明的方法步骤三后,将石墨基硅氧化物复合材料前驱体在0.5~5mol/L酸液中浸泡1~9h,再用去离子水洗涤至中性,抽滤、离心脱水、干燥,含水量低于0.2%;所述酸液为盐酸、硝酸、硫酸、磷酸、碳酸、醋酸和草酸的一种以上。

[0026] 本发明的方法浸泡过程中,以转速100~500r/min进行搅拌。

[0027] 本发明与现有技术相比,具有纳米孔结构的硅氧化物以纳米级别在石墨中的均匀分散,有效降低了硅氧化物在高度嵌脱锂时体积变化产生的应力,非离子表面活性剂在纳米硅溶胶制备过程中作为稳定剂,可使硅氧化物以纳米级别、均匀、稳定地分散在溶胶体系中,在高温焙烧过程中又分解成为无定型碳,在硅氧化物与石墨间形成“碳桥”,有效降低了材料间的界面势能,使材料在具有较高的比容量同时,且适宜于大倍率充放电,制备方法简单,容易控制,成本低,适合大规模产业化生产。

附图说明

[0028] 图1是实施例4的石墨基硅氧化物复合材料前驱体SEM照片。

[0029] 图2是实施例4制备的锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料的X射线衍射谱图。

具体实施方式

[0030] 下面结合附图和实施例对本发明作进一步详细说明。本发明的锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料,以石墨基硅氧化物复合材料为基体,基体外包覆有有机碳源的热解碳包覆层,热解碳包覆层质量为基体质量的1.5~10%,石墨基硅氧化物复合材料中无定型

碳以范德华力连接具有纳米孔结构的硅氧化物 ($\text{SiO}_x, 0 < x < 2$) 和石墨, 在具有纳米孔结构的硅氧化物与石墨间形成“碳桥”, 其中硅氧化物质量为石墨基硅氧化合物复合材料质量的 20~35%。

[0031] 有机碳源为蔗糖、葡萄糖、酚醛树脂、环氧树脂、聚偏氟乙烯PVDF和沥青的一种以上。

[0032] 本发明的锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料的制备方法, 包括以下步骤:

[0033] 一、制备纳米硅溶胶

[0034] 室温 ($20 \pm 5^\circ\text{C}$) 下, 按现有技术配制质量浓度为 5.0~20% 的碱性水溶液, 在碱性水溶液中, 加入质量为碱性水溶液 1.5~4.0% 的非离子表面活性剂, 控制转速 150~800r/min, 机械搅拌混合溶液 25~55min 后, 在搅拌下缓慢加入四氯化硅, 以不产生飞溅, 混合溶液不溅射到其所在器皿壁上为准, 至混合溶液的 pH 值 6.5~7.5, 继续搅拌 40~100min 后, 静置 2~8h, 得到稳定状态的纳米硅溶胶。

[0035] 碱性水溶液溶质为氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠、氢氧化钾、碳酸钾和碳酸氢钾水溶液的一种以上。

[0036] 非离子表面活性剂为聚乙二醇、脂肪醇聚氧乙烯醚、烷基酚聚氧乙烯醚、聚氧乙烯烷基酰胺、脂肪酸聚氧乙烯酯和聚氧乙烯烷基铵的一种以上。

[0037] 四氯化硅采用质量含量 99.5% 以上的多晶硅生产的副产物。

[0038] 本步骤是在碱性条件和非离子表面活性剂作用下, 以四氯化硅为硅源制备得到稳定状态的纳米硅溶胶, 纳米硅溶胶体系有利于通过液相混合和超声分散实现纳米级别硅氧化物在石墨中的均匀分散。

[0039] 二、超声分散

[0040] 将质量含量大于 99.5% 的金属锌粉和纯度 99% 以上的石墨粉, 按现有技术物理混合均匀得到混合粉体, 金属锌粉质量为混合粉体质量的 10~35%, 将混合粉体分散在溶剂中, 于超声波反应釜中, 在反应釜温度 25~50 $^\circ\text{C}$, 转速 150~800r/min, 频率 15~20KHz, 功率密度 0.30~0.45w/cm² 条件下, 超声分散 30~100min, 配制成质量浓度 35~75% 的溶液, 按锌与四氯化硅的摩尔比为 0.5~1.4: 1, 在溶液中加入纳米硅溶胶, 继续超声分散 40~120min 得到混合物, 将混合物在搅拌状态下脱液烘干, 得到固体物质, 其溶剂含量低于 0.2%。

[0041] 溶剂为去离子水、无水乙醇、甲醇、异丙醇或四氢呋喃。

[0042] 金属锌粉平均粒径 D_{50} 为 50nm~25 μm 。

[0043] 石墨粉平均粒径 D_{50} 为 5~25 μm 的球形天然石墨、人造石墨和中间相碳微球中的一种以上。

[0044] 物理混合为固相混合, 优选机械球磨混合。

[0045] 脱液烘干对混合物无需洗涤, 直接将其在温度不高于 80 $^\circ\text{C}$ 热干燥, 搅拌转速 150~300r/min, 除去残留溶剂。

[0046] 将金属锌粉和纳米级别的硅氧化物均匀分散在石墨中, 有利于纳米级别的硅氧化物在一次焙烧过程中金属锌还原, 在石墨中形成均匀分布的具有纳米孔结构的纳米硅氧化物。

[0047] 三、一次焙烧

[0048] 将固体物质置于高温气氛炉内,在流量为 $0.4\sim 1.2\text{m}^3/\text{h}$ 的保护性气体气氛下,以 $60\sim 120^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率,从室温升温至 $600\sim 1200^\circ\text{C}$,烧结 $8\sim 13\text{h}$,炉内自然冷却至室温,粉碎至粒度的平均粒径 D_{50} 不大于 $25\mu\text{m}$,得到石墨基硅氧化物复合材料前驱体。

[0049] 保护性气体为氮气、氦气、氩气、氙气、氪气和氙气的一种以上。

[0050] 以金属锌粉作为还原剂,通过高温热反应生成具有纳米孔结构的硅氧化物($\text{SiO}_x, 0<x<2$);非离子表面活性剂在高温焙烧过程中分解成为无定型碳,通过范德华力在硅氧化物与石墨间连接形成“碳桥”;同时,在纳米硅溶胶制备过程中生成的强电解质盐作为添加剂,在金属高温还原反应过程中通过熔融吸热,避免了硅氧化物的二次颗粒生长。

[0051] 四、酸洗

[0052] 将石墨基硅氧化物复合材料前驱体在 $0.5\sim 5\text{mol/L}$ 酸液中浸泡 $1\sim 9\text{h}$,浸泡过程中,可以转速 $100\sim 500\text{r/min}$ 进行搅拌,再用去离子水洗涤至中性,按现有技术抽滤、离心脱水、干燥,含水量低于 0.2% ,得到石墨基硅氧化物复合材料。

[0053] 酸液为盐酸、硝酸、硫酸、磷酸、碳酸、醋酸和草酸的一种以上。

[0054] 酸洗的作用是除去石墨基硅氧化物复合材料前驱体中的过量锌粉和金属化合物。

[0055] 五、包覆

[0056] 将石墨基硅氧化物复合材料置于溶剂中,配制成质量浓度为 $10\sim 50\%$ 的溶液,加入质量份数为石墨基硅氧化物复合材料 $3\sim 15\%$ 的有机碳源,进行液相混合,转速 $300\sim 1000\text{r/min}$,机械搅拌 $30\sim 60\text{min}$,采用现有技术的喷雾干燥机雾化造粒,使得有机碳源包覆的石墨基硅氧化物复合材料,得到锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料前驱体。

[0057] 溶剂为去离子水、无水乙醇、甲醇、异丙醇或四氢呋喃。

[0058] 有机碳源为蔗糖、葡萄糖、酚醛树脂、环氧树脂、聚偏氟乙烯PVDF和沥青的一种以上。

[0059] 将有机碳源与石墨基硅氧化物复合材料物理均匀混合,有利于二次焙烧过程中在石墨基硅氧化物复合材料表面形成均匀致密的无定型碳包覆层。

[0060] 六、二次焙烧

[0061] 将锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料前驱体放入压片机,压力为 $5\sim 20\text{MPa}$,压坯时间为 $0.5\sim 4.0\text{h}$,制成直径 300mm ,高度 200mm 的坯料,将坯料置于高温气氛炉内,在流量为 $0.4\sim 1.2\text{m}^3/\text{h}$ 的保护性气体气氛下,以 $60\sim 120^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率,从室温升温至 $600\sim 800^\circ\text{C}$,烧结 $4\sim 8\text{h}$,炉内自然冷却至室温,粉碎后分级为200目,得到锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料(材料)。

[0062] 保护性气体为氮气、氦气、氩气、氙气、氪气和氙气的一种以上。

[0063] 对锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料前驱体进行压坯后焙烧,有利于在二次焙烧过程中有机碳源进行扩散反应,促进均匀致密无定形碳包覆层的形成。

[0064] 本发明的方法制备得到的材料,用日本电子株式会社JEOL的JSM-7200F型扫描电子显微镜观测石墨基硅氧化物复合材料前驱体形貌,用日本岛津公司的XRD-7000X射线衍射仪分析表征锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料的XRD图谱,用美国迈可诺技术有限公司的CARVER4350型压实密度仪测试粉体压实密度,用美国康塔仪器公司的NOVA 4000E比表面积测试仪测得比表面积。

[0065] 将实施例的材料制作负极,进行半电池测试,将材料、导电剂炭黑SP、粘结剂PVDF

按照质量比92:3:5,以N-甲基吡咯烷酮NMP作溶剂混合均匀后涂于铜箔上,110℃干燥10小时后,辗压并冲片,用金属锂片为对电极,用 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF₆/DMC+DEC+EC(体积比为1:1:1)做电解液,在高纯氩气保护的德国布劳恩MBRAUN手套箱中,制成CR2032扣式实验电池。用武汉市蓝电电子股份有限公司的CT2001A型蓝电电池测试系统,测得0.1C首次放电容量mAh/g,首次效率%,利用材料第100周0.1C放电容量与第1周0.1C放电容量之比计算得到100周循环容量保持率%。

[0066] 实施例1

[0067] 一、在500g质量浓度为5.0%的氢氧化钠水溶液中,加入7.5g质量纯度99%以上的聚乙二醇,控制转速150r/min,机械搅拌反应25min后,在搅拌下缓慢加入四氯化硅至混合溶液pH值为6.5,继续搅拌反应40min后,静置陈化2h,得到稳定状态的纳米硅溶胶。

[0068] 二、按金属锌与四氯化硅摩尔比0.5:1称取还原剂锌粉,与球形天然石墨粉质量比1:9混合,于超声波反应釜,控制反应釜在温度25℃,转速800r/min,功率密度 $0.45\text{W}/\text{cm}^2$,频率20KHz下超声分散30min,将混合粉体分散于无水乙醇中,配置成质量浓度35%的溶液,加入纳米硅溶胶,继续超声分散40min,将混合物在搅拌状态下直接脱液烘干,得到固体物质。

[0069] 三、将固体物质置于高温气氛炉内,在流量为 $0.4\text{m}^3/\text{h}$ 的氮气气氛保护下,以 $60^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率升温至 600°C 烧结13h,自然冷却至室温,粉碎,得到石墨基硅氧化物复合材料前躯体。

[0070] 四、将石墨基硅氧化物复合材料前躯体在 $0.5\text{mol}/\text{L}$ 硝酸溶液中浸泡9h,使用去离子水洗涤至中性,抽滤、离心脱水、干燥,得到石墨基硅氧化物复合材料。

[0071] 五、将石墨基硅氧化物复合材料置于无水乙醇中,配制成质量浓度10%的溶液,加入质量份数为石墨基硅氧化物复合材料3%的蔗糖,进行液相混合,转速300r/min,机械搅拌30min后,喷雾干燥雾化造粒,得到锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料前驱体。

[0072] 六、将锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料前驱体放入压片机,压力5MPa,压坯时间为4.0h,制成直径 $300\text{mm} \times$ 高度 200mm 的坯料,置于高温气氛炉内,在流量为 $0.4\text{m}^3/\text{h}$ 的氩气气氛保护下,以 $60^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率,升温至 600°C ,烧结8h,自然冷却至室温,粉碎分级,得到锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料。

[0073] 实施例1制得的材料,经测试比表面积为 $4.78\text{m}^2/\text{g}$,粉体压实密度为 $1.46\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0074] 用实施例1制得的材料作模拟电池的负极活性材料,进行电化学性能测试,0.1C首次放电容量为 $856.4\text{mAh}/\text{g}$,首次效率为86.5%,100周循环容量保持率 $\geq 94.2\%$ 。测试结果见表1。

[0075] 实施例2

[0076] 一、在500g质量浓度为8.0%的碳酸钠水溶液,加入10g纯度99%以上的脂肪醇聚氧乙烯醚,控制转速280r/min,机械搅拌反应31min后,在搅拌下缓慢加入四氯化硅至混合溶液pH值为6.5,继续搅拌反应52min后,静置陈化4h,得到稳定状态的纳米硅溶胶。

[0077] 二、按金属锌与四氯化硅摩尔比0.65:1称取还原剂锌粉,与中间相炭微球质量比3:17混合,于超声波反应釜,控制反应釜在温度 30°C ,转速570r/min,功率密度 $0.42\text{W}/\text{cm}^2$,频率19KHz下超声分散44min,将混合粉体分散于甲醇中,配置成质量浓度43%的溶液,加入纳米硅溶胶,继续超声分散56min,将混合物在搅拌状态下直接脱液烘干,得到固体物质。

[0078] 三、将固体物质置于高温气氛炉内,在流量为 $0.6\text{m}^3/\text{h}$ 的氮气气氛保护下,以 $72^\circ\text{C}/$

h的升温速率升温至720℃烧结12h,自然冷却至室温,粉碎,得到石墨基硅氧化物复合材料前躯体。

[0079] 四、将石墨基硅氧化物复合材料前躯体在1.4mol/L硫酸溶液中浸泡7h,使用去离子水洗涤至中性,抽滤、离心脱水、干燥,得到石墨基硅氧化物复合材料。

[0080] 五、将石墨基硅氧化物复合材料置于甲醇中,配制成质量浓度18%的溶液,加入质量分数为石墨基硅氧化物复合材料6%的葡萄糖,进行液相混合,转速 420r/min,机械搅拌36min后,喷雾干燥雾化造粒,得到锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料前驱体。

[0081] 六、将锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料前驱体放入压片机,压力 8MPa,压坯时间为3h,制成直径300mm×高度200mm的坯料,置于高温气氛炉内,在流量为0.6m³/h的氩气气氛保护下,以72℃/h的升温速率,升温至640℃,烧结7h,自然冷却至室温,粉碎分级,得到锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料。

[0082] 实施例2制得的材料,经测试比表面积为4.95m²/g,粉体压实密度为1.43 g/cm³。

[0083] 用实施例2制得的材料作模拟电池的负极活性材料,进行电化学性能测试,0.1C首次放电容量为892.3mAh/g,首次效率为88.5%,100周循环容量保持率≥93.7%。测试结果见表1。

[0084] 实施例3

[0085] 一、在500g质量浓度为11.0%的碳酸氢钠水溶液中,加入12.5g纯度99%以上的烷基酚聚氧乙烯醚,控制转速410r/min,机械搅拌反应37min后,在搅拌下缓慢加入四氯化硅至混合溶液pH值为7,继续搅拌反应64min后,静置陈化5h,得到稳定状态的纳米硅溶胶。

[0086] 二、按金属锌与四氯化硅摩尔比0.80:1称取还原剂锌粉,与人造石墨粉质量比1:4混合,于超声波反应釜,控制反应釜在温度35℃,转速440r/min,功率密度0.39w/cm²,频率18KHz下超声分散58min,将混合粉体分散于异丙醇中,配置成质量浓度51%的溶液,加入纳米硅溶胶,继续超声分散72min,将混合物在搅拌状态下直接脱液烘干,得到固体物质。

[0087] 三、将固体物质置于高温气氛炉内,在流量为0.8m³/h的氩气气氛保护下,以84℃/h的升温速率升温至840℃烧结11h,自然冷却至室温,粉碎,得到石墨基硅氧化物复合材料前躯体。

[0088] 四、将石墨基硅氧化物复合材料前躯体在2.3mol/L磷酸溶液中浸泡5h,使用去离子水洗涤至中性,抽滤、离心脱水、干燥,得到石墨基硅氧化物复合材料。

[0089] 五、将石墨基硅氧化物复合材料置于异丙醇中,配制成质量浓度26%的溶液,加入质量分数为石墨基硅氧化物复合材料8%的酚醛树脂,进行液相混合,转速540r/min,机械搅拌42min后,喷雾干燥雾化造粒,得到锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料前驱体。

[0090] 六、将锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料前驱体放入压片机,压力11MPa,压坯时间为2.5h制成直径300mm×高度200mm的坯料,置于高温气氛炉内,在流量为0.8m³/h的氩气气氛保护下,以84℃/h的升温速率,升温至680℃,烧结6h,自然冷却至室温,粉碎分级,得到锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料。

[0091] 实施例3制得的材料,经测试比表面积为5.12m²/g,粉体压实密度为1.52 g/cm³。

[0092] 用实施例3制得的材料作模拟电池的负极活性材料,进行电化学性能测试,0.1C首次放电容量为900.5mAh/g,首次效率为84.3%,100周循环容量保持率≥94.2%。测试结果见表1。

[0093] 实施例4

[0094] 一、在500g质量浓度为14.0%的氢氧化钾水溶液,加入15g纯度99%以上聚氧乙烯烷基酰胺,控制转速540r/min,机械搅拌反应43min后,在搅拌下缓慢加入四氯化硅至混合溶液pH值为7,继续搅拌反应76min后,静置陈化5h,得到稳定状态的纳米硅溶胶。

[0095] 二、按金属锌与四氯化硅摩尔比0.95:1称取还原剂锌粉,与球形天然石墨粉质量比1:3混合,于超声波反应釜,控制反应釜在温度40℃,转速310r/min,功率密度0.36w/cm²,频率17KHz下超声分散72min,将混合粉体分散于四氢呋喃中,配置成质量浓度59%的溶液,加入纳米硅溶胶,继续超声分散88min,将混合物在搅拌状态下直接脱液烘干,得到固体物质。

[0096] 三、将固体物质置于高温气氛炉内,在流量为0.8m³/h的氩气气氛保护下,以96℃/h的升温速率升温至960℃烧结10h,自然冷却至室温,粉碎,得到石墨基硅氧化物复合材料前驱体。

[0097] 四、将石墨基硅氧化物复合材料前驱体在3.2mol/L碳酸溶液中浸泡5h,使用去离子水洗涤至中性,抽滤、离心脱水、干燥,得到石墨基硅氧化物复合材料。

[0098] 五、将石墨基硅氧化物复合材料置于四氢呋喃中,配制成质量浓度34%的溶液,加入质量分数为石墨基硅氧化物复合材料10%的环氧树脂,进行液相混合,转速680r/min,机械搅拌48min后,喷雾干燥雾化造粒,得到锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料前驱体。

[0099] 六、将锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料前驱体放入压片机,压力14MPa,压坯时间为2h制成直径300mm×高度200mm的坯料,置于高温气氛炉内,在流量为0.8m³/h的氩气气氛保护下,以96℃/h的升温速率,升温至720℃,烧结6h,自然冷却至室温,粉碎分级,得到锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料。

[0100] 实施例4制得的材料,经测试比表面积为5.52m²/g,粉体压实密度为1.39 g/cm³。

[0101] 用实施例4制得的材料作模拟电池的负极活性材料,进行电化学性能测试,0.1C首次放电容量为910.5mAh/g,首次效率为84.0%,100周循环容量保持率≥93.5%,测试结果见表1。

[0102] 如图1所示,石墨基硅氧化物复合材料前驱体中,硅氧化物SiO_x在复合材料中分布均匀,粒径分布为10~30nm。由于金属锌的高温热还原作用,降低了硅氧化物中的氧元素含量,生成非化学计量比的硅氧化物混合物SiO_x,0<x<2,同时硅氧化物脱氧在表面形成有纳米微孔,纳米微孔可对材料充放电过程中体积效应进行自吸收。非离子表面活性剂高温裂解生成的碳连接在石墨与硅氧化物SiO_x之间,可有效降低复合材料间的界面势能,提升材料的大倍率充放电性能。

[0103] 如图2所示,锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料的X射线衍射谱图显示,比较尖锐的衍射峰为石墨和硅氧化物的衍射峰,而20~30°之间的宽峰为单质硅。

[0104] 实施例5

[0105] 一、在500g质量浓度为17.0%的碳酸钾水溶液中,加入17.5g纯度99%以上的脂肪酸聚氧乙烯酯,控制转速670r/min,机械搅拌反应49min后,在搅拌下缓慢加入四氯化硅至混合溶液pH值为7.5,继续搅拌反应88min后,静置陈化6h,得到稳定状态的纳米硅溶胶。

[0106] 二、按金属锌与四氯化硅摩尔比1.1:1称取还原剂锌粉,与中间相炭微球质量比3:7混合,于超声波反应釜,控制反应釜在温度45℃,转速280r/min,功率密度0.33w/cm²,频率

16KHz下超声分散86min,将混合粉体分散于无水乙醇中,配置成质量浓度67%的溶液,加入纳米硅溶胶,继续超声分散104min,将混合物在搅拌状态下直接脱液烘干,得到固体物质。

[0107] 三、将固体物质置于高温气氛炉内,在流量为 $1.0\text{m}^3/\text{h}$ 的氩气气氛保护下,以 $108^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率升温至 1080°C 烧结9h,自然冷却至室温,粉碎,得到石墨基硅氧化物复合材料前躯体。

[0108] 四、将石墨基硅氧化物复合材料前躯体在 4.1mol/L 醋酸溶液中浸泡3h,使用去离子水洗涤至中性,抽滤、离心脱水、干燥,得到石墨基硅氧化物复合材料。

[0109] 五、将石墨基硅氧化物复合材料置于去离子水中,配制成质量浓度42%的溶液,加入质量分数为石墨基硅氧化物复合材料12%的聚偏氟乙烯PVDF,进行液相混合,转速 $800\text{r}/\text{min}$,机械搅拌54min后,喷雾干燥雾化造粒,得到锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料前躯体。

[0110] 六、将锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料前躯体放入压片机,压力 17MPa ,压坯时间为1.5h制成直径 $300\text{mm}\times$ 高度 200mm 的坯料,置于高温气氛炉内,在流量为 $1.0\text{m}^3/\text{h}$ 的氩气气氛保护下,以 $108^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率,升温至 760°C ,烧结5h,自然冷却至室温,粉碎分级,得到锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料。

[0111] 实施例1制得的材料,经测试比表面积为 $5.42\text{m}^2/\text{g}$,粉体压实密度为 $1.35\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0112] 用实施例1制得的材料作模拟电池的负极活性材料,进行电化学性能测试, 0.1C 首次放电容量为 $906.5\text{mAh}/\text{g}$,首次效率为86.5%,100周循环容量保持率 $\geq 94.3\%$ 。测试结果见表1。

[0113] 实施例6

[0114] 一、在500g质量浓度为20%的碳酸氢钾水溶液中,加入20g纯度99%以上的聚氧乙烯烷基铵,控制转速 $800\text{r}/\text{min}$,机械搅拌反应55min后,在搅拌下缓慢加入四氯化硅至混合溶液pH值为7.5,继续搅拌反应100min后,静置陈化8h,得到稳定状态的纳米硅溶胶。

[0115] 二、按金属锌与四氯化硅摩尔比1.4:1称取还原剂锌粉,与人造石墨粉质量比7:13混合,于超声波反应釜,控制反应釜在温度 50°C ,转速 $150\text{r}/\text{min}$,功率密度 $0.30\text{W}/\text{cm}^2$,频率15KHz下超声分散100min,将混合粉体分散于去离子水中,配置成浓度75%的溶液,加入纳米硅溶胶,继续超声分散120in,将混合物在搅拌状态下直接脱液烘干,得到固体物质。

[0116] 三、将固体物质置于高温气氛炉内,在流量为 $1.2\text{m}^3/\text{h}$ 的氩气气氛保护下,以 $120^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率升温至 1200°C 烧结8h,自然冷却至室温,粉碎,得到石墨基硅氧化物复合材料前躯体。

[0117] 四、将石墨基硅氧化物复合材料前躯体在 5mol/L 草酸溶液中浸泡1h,使用去离子水洗涤至中性,抽滤、离心脱水、干燥,得到石墨基硅氧化物复合材料。

[0118] 五、将石墨基硅氧化物复合材料置于无水乙醇中,配制成质量浓度50%的溶液,加入质量分数为石墨基硅氧化物复合材料15%的沥青,进行液相混合,转速 $1000\text{r}/\text{min}$,机械搅拌60min后,喷雾干燥雾化造粒,得到锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料前躯体。

[0119] 六、将锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料前躯体放入压片机,压力 20MPa ,压坯时间为0.5h,制成直径 $300\text{mm}\times$ 高度 200mm 的坯料,置于高温气氛炉内,在流量为 $1.2\text{m}^3/\text{h}$ 的氩气气氛保护下,以 $120^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率,升温至 800°C ,烧结4h,自然冷却至室温,粉碎分级,得到锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料。

[0120] 实施例6制得的材料,经测试比表面积为 $5.85\text{m}^2/\text{g}$,粉体压实密度为 $1.29\text{ g}/\text{cm}^3$ 。

[0121] 用实施例6制得的材料作模拟电池的负极活性材料,进行电化学性能测试, 0.1C 首次放电容量为 $915.3\text{mAh}/\text{g}$,首次效率为 88.5% ,100周循环容量保持率 $\geq 95.7\%$ 。测试结果见表1。

[0122] 对比例

[0123] 选用二氧化硅为硅源,硅源、金属还原剂和石墨粉用机械球磨混合。

[0124] 将粒径 D_{50} 为 50nm 的 SiO_2 ,粒径 D_{50} 为 $15\mu\text{m}$ 的金属锌粉和粒径 D_{50} 为 $18\mu\text{nm}$ 球形天然石墨,按质量比 $5:6:15$ 混合,在无水乙醇介质分散作用下机械球磨混合 8h ,然后将充分混合均匀的物料置于高温气氛炉内,在流量为 $0.8\text{m}^3/\text{h}$ 的氮气气氛保护下,以 $96^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率 960°C 下烧结 10h ,将反应所得产物粉碎后,在用 $3\text{mol}/\text{L}$ 的盐酸溶液中浸泡 4h ,洗涤、抽滤、离心脱水、干燥,将干燥后的材料置于无水乙醇中,配制成质量浓度 40% 的溶液,加入干燥后的材料质量分数 8% 的沥青,进行液相混合,转速 $700\text{r}/\text{min}$,机械搅拌 50min 后,喷雾干燥雾化造粒,得到复合材料前驱体。

[0125] 将复合材料前驱体放入压片机,压力 14MPa ,压坯时间为 2h 制成直径 $300\text{mm}\times$ 高度 200mm 的坯料,置于高温气氛炉在流量为 $0.8\text{m}^3/\text{h}$ 的氮气气氛保护下,以 $96^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率升温至 720°C ,烧结 6h ,自然冷却至室温,粉碎分级,得到硅氧化物与碳复合负极材料。

[0126] 对比例制得的材料,经测试比表面积为 $4.24\text{m}^2/\text{g}$,粉体压实密度为 $1.34\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0127] 用对比例制得的材料作模拟电池的负极活性材料,进行电化学性能测试, 0.1C 首次放电容量为 $785.9\text{mAh}/\text{g}$,首次效率为 75.6% ,100周循环容量保持率 $\geq 83.2\%$ 。测试结果见表1。

[0128] 表1实施例和对比例的物理性能和电化学性能测试结果

[0129]

实施例 对比例	粉体压实 密 度 (g/cm ³)	比表面积 (m ² /g)	首次放电容 量 (mAh/ g)	首 次 效 率 (%)	100 周循环 容量保持率 (%)
实施例 1	1.46	4.78	856.4	86.5	94.2
实施例 2	1.43	4.95	892.3	88.5	93.7
实施例 3	1.52	5.12	900.5	84.3	94.2
实施例 4	1.39	5.52	910.5	84.0	93.5
实施例 5	1.35	5.42	906.5	86.5	94.3
实施例 6	1.29	5.85	915.3	88.5	95.7
对比例	1.34	4.24	785.9	75.6	83.2

[0130] 本发明以多晶硅生产的副产物四氯化硅作为硅源,在碱性条件和非离子表面活性剂作用下,采用流变相法制备得到纳米硅溶胶,纳米硅溶胶、金属锌还原剂与石墨粉经液相超声分散、干燥和焙烧得到石墨基硅氧化物复合材料前驱体,前驱体再经粉碎、酸洗、干燥、有机碳源液相包覆、喷雾造粒、压坯和二次焙烧处理,得到锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料。

[0131] 本发明的方法采用的四氯化硅为多晶硅生产副产物,来源广泛,价格便宜,有利于降低材料的生产成本。在纳米硅溶胶制备过程中,选用碱金属钾、钠的氢氧化物、碳酸盐、碳酸氢盐或混合物作为碱性溶质,可使硅溶胶、金属锌粉和石墨液相混合后不需要进行洗涤,其所生成的强电解质盐可作为添加剂,通过熔融吸热,有效避免金属锌高温还原反应生热造成硅氧化物局部聚热生成大颗粒。金属锌具有强还原性,不溶于水,可在常规条件下实现硅氧化物、还原剂及石墨混合在液相混合,有效降低了材料的制备难度及成本。本发明制备方法简单,容易控制,成本低,易于实现工业化生产。

[0132] 本发明以四氯化硅作为硅源,在碱性条件和非离子表面活性剂作用下制备得到稳定性较好的纳米硅溶胶,采用液相超声分散混合方式实现了纳米级别硅氧化物在石墨乳液中的均匀分散,有效降低了硅氧化物在高度嵌脱锂时体积变化产生的应力。非离子表面活性剂在高温焙烧过程中分解成为无定型碳,在硅氧化物与石墨间形成“碳桥”,有效降低了硅氧化物与石墨间复合材料间的界面势能,可使复合材料不仅具有较高的比容量,且适宜于大倍率充放电。同时,本发明采用金属锌作为还原剂,通过高温热反应在复合材料中生成具有纳米孔结构的硅氧化物(SiO_x, 0<x<2),降低氧元素的含量,可有效减小复合材料首次循环不可逆锂离子的消耗,有效提高首次循环效率。而纳米孔结构可对材料充放电过程中体

积效应进行自吸收。另外,为了防止石墨基材充放电过程中与电解液直接接触而造成石墨层剥离,本发明还对石墨基硅氧化物复合材料前躯体进行了有机碳源表面包覆和高温热处理形成热解碳包覆层,以有效提升了材料的循环稳定性。

[0133] 本发明所用硅源为多晶硅生产副产物四氯化硅,来源广泛,价格便宜,可有效降低材料的生产成本。同时四氯化硅作为多晶硅生产的副产物,量大且对环境污染较为严重,本发明采用副产物四氯化硅有利于四氯化硅副产物的高值化利用,节能环保,还极大降低了锂离子电池硅氧化物与碳复合负极材料成本。

[0134] 在纳米硅溶胶制备过程中,选用碱金属钾、钠的氢氧化物、碳酸盐、碳酸氢盐或混合物作为碱性溶质,其与四氯化硅反应过程中所生成的强电解质盐可直接作为添加剂,通过熔融吸热有效避免了金属高温还原反应生热造成硅氧化物局部聚热生成大颗粒,而无需进行洗涤除杂,简化了工艺流程。

[0135] 纳米硅溶胶、金属还原剂与石墨粉实现液相混合及超声分散,实现了硅氧化物以纳米级别在石墨中的均匀分散,有效降低了硅氧化物在高度嵌脱锂时体积变化产生的应力。

[0136] 本发明采用非离子表面活性剂在纳米硅溶胶制备过程中作为稳定剂,可使硅氧化物以纳米级别、均匀、稳定地分散在溶胶体系中,在高温焙烧过程中又分解成为无定型碳,在硅氧化物与石墨间形成“碳桥”,有效降低了复合材料间的界面势能,使材料在具有较高的比容量同时,且适宜于大倍率充放电。

[0137] 本发明制备方法简单,容易控制,成本低,适合大规模工业化生产。

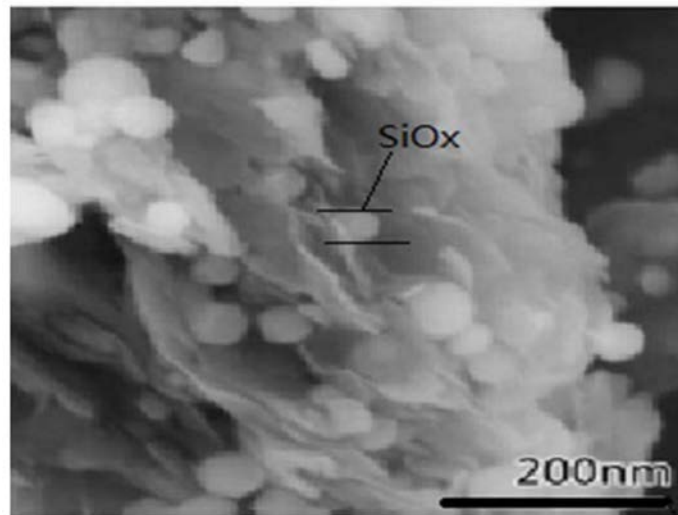


图1

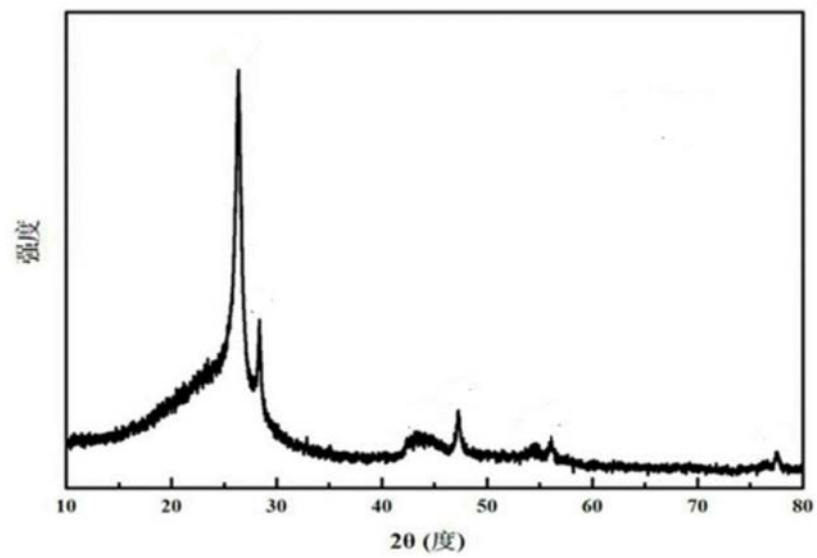


图2