



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114709389 B

(45) 授权公告日 2023.04.18

(21) 申请号 202210325534.6

H01M 4/62 (2006.01)

(22) 申请日 2022.03.30

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 112751029 A, 2021.05.04

申请公布号 CN 114709389 A

US 2022040761 A1, 2022.02.10

(43) 申请公布日 2022.07.05

审查员 段雅静

(73) 专利权人 浙江锂宸新材料科技有限公司

地址 313000 浙江省湖州市长兴县经济技术开发
区高铁路669号国家大学科技园12号楼236室

(72) 发明人 杜宁 闫允涛 刘聪 王振 程康

(74) 专利代理机构 浙江千克知识产权代理有限公司 33246

专利代理师 冷红梅

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

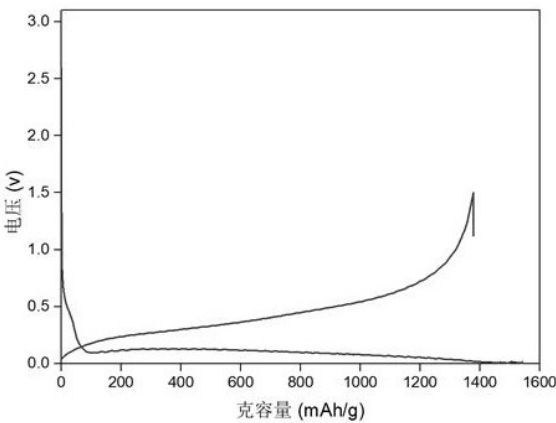
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种预锂化负极材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种预锂化负极材料及其制备方法和应用,在制备上将含锂粉料、硅氧化物粉、粘结剂混合后进行球磨,之后在保护气氛或真空条件下进行焙烧,自然冷却后经破碎、筛分获得中间产物,再之后将中间产物浸渍有机溶剂B中,经固液分离、真空干燥,得到高性能预锂化负极材料。本发明采用同步预锂和碳包覆的方式,有效降低了预锂化硅氧复合材料的pH值,解决了传统预锂产品中碱性材料与粘结剂不匹配导致循环性能差的问题,同时在材料表层形成导电物质和SEI物质层,缓解材料使用过程中的体积膨胀,避免电池材料在使用过程中SEI膜的不断生成和分解。作为锂电池负极应用是具有首次循环效率高、循环性能好、电池容量高等优点。



1. 一种预锂化负极材料的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

(1) 获得含锂粉料、硅氧化物粉、粘结剂;

(2) 将步骤(1)中含锂粉料、硅氧化物粉、粘结剂混合后进行球磨,得到中间产物A;所述含锂粉料、硅氧化物粉、粘结剂质量比为(5-78%):(20-80%):(2-15%);

(3) 将中间产物A在保护气氛或真空条件下进行焙烧,自然冷却后经破碎、筛分获得中间产物B;所述焙烧温度为500~1000℃,时间为2~15h;

(4) 将中间产物B浸渍有机溶剂B中,之后进行固液分离、真空干燥,得到高性能预锂化负极材料;

所述含锂粉料的制备过程为将金属锂与锂盐在有机溶液中混合,之后对混合后的产物进行干燥脱水得到含锂粉料;具体包括如下步骤:

1.1) 将金属锂放入有机溶剂A中,通过磁力搅拌使固体物质完全分散至有机溶剂A中,

1.2) 向步骤1.1获得的产物中加入锂盐溶液,磁力搅拌,使溶液成分混合均匀,得到中间溶液A,所述中间溶液A中锂盐溶液体积占比0.5%-10%,金属锂的质量占比为10%-70%;

1.3) 对步骤1.2获得的产物进行喷雾干燥,得到含锂粉料。

2. 根据权利要求1所述的预锂化负极材料的制备方法,其特征在于:所述锂盐溶液中的锂盐为六氟硼酸锂、四氟硼酸锂、高氯酸锂、三氟甲磺酸锂、六氟磷酸锂的一种或多种;

所述有机溶剂A为芳烃类、醇类、醚类溶剂中任一种或多种的组合;所述芳烃类溶剂为三苯甲烷、二苯乙烯、联苯、联多苯、多苯代脂肪烃中任一种或多种的组合;所述醇类溶剂为甲醇、乙醇、乙二醇中任一种或多种的组合;所述醚类溶剂为甲醚、乙醚中任一种或多种的组合。

3. 根据权利要求1所述的预锂化负极材料的制备方法,其特征在于:所述硅氧化物的化学式为 SiO_x 中,其中 $0 < x < 1.5$;所述粘结剂为沥青、树脂类、烷烃类、糖类中任一种或多种的组合。

4. 根据权利要求1所述的预锂化负极材料的制备方法,其特征在于:

所述保护气氛选自氢气、氮气、氦气、氖气、氩气中的一种或多种。

5. 根据权利要求1所述的预锂化负极材料的制备方法,其特征在于:

所述步骤3中筛分后获得的中间产物B粒度小于 $50\mu\text{m}$ 。

6. 根据权利要求1所述的预锂化负极材料的制备方法,其特征在于:

所述步骤4中有机溶剂B包括醇类、醚类溶剂中任一种或多种的组合;所述醇类溶剂为甲醇、乙醇、乙二醇中任一种或多种的组合;所述醚类溶剂为甲醚、乙醚中任一种或多种的组合;

所述固液分离方式包括抽滤、压滤、离心、喷雾干燥中的一种或多种。

7. 一种预锂化负极材料,其特征在于:所述预锂化负极材料通过权利要求1-6任一项所述的制备方法制备得到。

8. 一种根据权利要求7所述的预锂化负极材料在制备锂离子电池中的应用。

一种预锂化负极材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池负极材料的技术领域,尤其涉及一种预锂化负极材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 锂离子电池在储能、通讯、新能源等行业有着广泛应用前景,然而随着市场需求的不断扩大,对电池的性能要求也随之提高,硅基负极材料,包括单质硅、硅氧材料等,具有能量密度高,放电平台合适等优点,是较具潜力的下一代负极材料之一,吸引了众多企业广泛关注。但在应用过程中发现,硅基负极材料存在体积膨胀率较大,材料颗粒容易破碎、脱落等问题,严重影响电池的使用寿命。另外硅氧材料在首次充放电过程中,消耗正极中的锂,形成不可逆硅酸锂及在材料的表面不断形成的SEI膜,造成材料首次效率降低、容量衰减较快。单质硅、硅氧材料的上述问题限制其广泛应用。

[0003] 基于首该问题,众多材料研发人员经不断尝试,提出预补锂的思路,通过预锂化方式可以显著提升硅氧材料的首次库伦效率。但预锂化的硅氧材料通常pH值较高,导致材料的加工性能较差,出现浆料产气严重,黏度较低,极片易出现气孔等现象。

发明内容

[0004] 针对现有技术存在的上述问题,本发明公开了一种预锂化负极材料的制备方法,解决了传统预锂化硅氧材料高碱性的问题。同时在材料表面形成一层SEI和导电物质复合层,材料的结构稳定性提到较大提升。同时具有首次效率高、循环稳定性好、容量高等优点。且本方法制备材料均匀性好,设备要求低,易操作等特点。具体技术方案如下:

[0005] 一种预锂化负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0006] (1) 获得含锂粉料、硅氧化物粉、粘结剂;

[0007] (2) 将步骤(1)中含锂粉料、硅氧化物粉、粘结剂混合后进行球磨,得到中间产物A;

[0008] (3) 将中间产物A在保护气氛或真空条件下进行焙烧,自然冷却后经破碎、筛分获得中间产物B;

[0009] (4) 将中间产物B浸渍有机溶剂B中,之后进行固液分离、真空干燥,得到高性能预锂化负极材料。

[0010] 优选地,所述含锂粉料的制备过程为将金属锂或含锂化合物与锂盐在有机溶液中混合,之后对混合后的产物进行干燥脱水得到含锂粉料;具体包括如下步骤:

[0011] 1.1) 将金属锂或含锂化合物放入有机溶剂A中,通过磁力搅拌使固体物质完全分散至有机溶剂A中,

[0012] 1.2) 向步骤1.1获得的产物中加入锂盐溶液,磁力搅拌,使溶液成分混合均匀,得到中间溶液A,所述中间溶液A中锂盐溶液体积占比0.5%-10%,锂或含锂化合物的质量占比为10%-70%;

[0013] 1.3) 对步骤1.3获得的产物进行喷雾干燥,得到含锂粉料。

[0014] 优选地,所述含锂化合物为非氧化性锂化合物,为氢化锂、硼氢化锂、金属锂、氢化铝锂、含锂合金、氨基锂、烷基锂中的一种或多种;所述锂盐溶液为六氟砷酸锂、四氟硼酸锂、高氯酸锂、三氟甲磺酸锂、六氟磷酸锂的一种或多种;所述有机溶剂A为芳烃类、醇类、醚类溶剂中任一种或多种的组合;所述芳烃类溶剂为三苯甲烷、二苯乙烯、联苯、联多苯、多苯代脂肪烃中任一种或多种的组合;所述醇类溶剂为甲醇、乙醇、乙二醇中任一种或多种的组合;所述醚类溶剂为甲醚、乙醚中任一种或多种的组合。

[0015] 优选地,所述硅氧化物的化学式为 SiO_x 中,其中 $0 < x < 1.5$;所述粘结剂为沥青、树脂类、烷烃类、糖类中任一种或多种的组合。

[0016] 优选地,所述步骤2中含锂粉料、硅氧化物粉、粘结剂质量比为(5-78%):(20-80%):(2-15%)。

[0017] 优选地,所述保护气氛选自氢气、氮气、氦气、氖气、氩气中的一种或多种;所述焙烧温度为 $500 \sim 1000^\circ\text{C}$,时间为 $2 \sim 15\text{h}$ 。

[0018] 优选地,所述步骤3中筛分后获得的中间产物B粒度小于 $50\mu\text{m}$ 。

[0019] 优选地,所述步骤4中有机溶剂B包括醇类、醚类溶剂中任一种或多种的组合;所述醇类溶剂为甲醇、乙醇、乙二醇中任一种或多种的组合;所述醚类溶剂为甲醚、乙醚中任一种或多种的组合;所述固液分离方式包括抽滤、压滤、离心、喷雾干燥中的一种或多种。

[0020] 一种预锂化负极材料,通过上述制备方法制备得到;所述高性能电池负极材料的pH值为 $7 \sim 10$;所述高性能电池负极材料中硅酸锂的质量分数为 $30\% \sim 70\%$,硅的质量分数为 $20\% \sim 60\%$,导电复合层的质量分数为 $2\% \sim 20\%$,锂含量 $5\% \sim 35\%$ 。

[0021] 一种预锂化负极材料在制备锂离子电池中的应用。

[0022] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:本发明公开了一种预锂化负极材料,采用同步预锂和碳包覆的方式,避免传统分两步进行预锂和包碳,在提高处理效率、降低能耗的同时,可以使得硅氧负极材料中锂和碳包覆层分布更为均匀,另外通过有机溶剂对中间产物B的清洗,可以有效的去残余的碱性物质,解决了传统预锂产品中碱性材料与粘结剂不匹配导致循环性能差的问题,同时有效降低了预锂化硅氧复合材料pH值,提高其加工性能。

[0023] 另外在预锂和包碳过程中,本发明还在材料表层形成SEI物质层,避免电池材料在使用过程中SEI膜的不断生成和分解;减少电解液的消耗。具体的本发明采用预锂化和形成SEI膜分步完成,在其制备过程中金属锂或含锂化合物与锂盐在有机溶液中混合,提前在锂表面形成一层SEI膜,不占用或很少占用锂源,对后续预锂影响较小,同时形成的膜比较均匀。

[0024] 以本发明所涉及的高性能预锂化负极材料组装的锂离子电池兼具优异的首次库伦效率、首次可逆容量与高循环稳定性。同时本发明方法制备工艺简单、设备要求低、成本低廉、可操作化程度高、安全性高等等。

附图说明

[0025] 为了更好说明本发明实施例的技术方案,下面对实施例和对比例的技术描述进行附图说明。

[0026] 图1 是本发明实施例1中材料的充放电曲线。

[0027] 图2 为实施例2制备的预锂化硅氧复合材料的SEM图。

具体实施方式

[0028] 下面结合实施例和对比例对本发明作进一步详细的描述,但本发明的实施方式不限于此。

[0029] 实施例1

[0030] 1) 在干燥环境下,将锂粉添加到浓度为1mol/L的三苯甲烷溶液中通过磁力搅拌器混合均匀,其中将锂粉与混合溶液的质量比为1:5;向上述溶液中添加四氟硼酸锂,充分混合均匀,四氟硼酸锂占混合后溶液质量比为2%。将混合好溶液进行喷雾干燥,得到含锂的粉体作为预锂试剂。

[0031] 2) 将上述粉体与硅氧化物粉体和粘结剂酚醛树脂按照质量比25:70:5比例投入球磨机中球磨1.5小时后取出,得到混合粉体材料。

[0032] 3) 取3kg上述混合粉体材料,置于真空炉中在氩气气氛下焙烧,焙烧温度750℃,保温5小时后自然降温至室温取出物料,对物料进行破碎、筛分,得到预锂化负极材料。

[0033] 4) 将上述预锂化负极材料浸渍到乙醚溶液中2h后,采用压滤方式进行固液分离,将固体颗粒进行真空干燥,得到高性能预锂化负极材料。

[0034] 性能测试:

[0035] 按高性能预锂化负极材料:导电剂sp:分散剂cmc:粘结剂aone=70:15:5:10配料,搅均匀拌后涂布,放烘箱烘干,取极片滚压,冲片并 称其重量,放至真空烘箱烘干,取极片至手套箱内制做扣电。依次放置高性能预锂化负极材料、隔膜、电解液、锂正极片组装成电池。电池在0.05C倍率下从0.01V下放电至0.005V,在0.1C倍率下充电。测量得到其充放电曲线见附图1。

[0036] 实施例2

[0037] 本实施例与实施例1的区别为,本实施例中步骤1) 三苯甲烷替换为联三苯,其余制备方法与参数与实施例1保持一致。

[0038] 电池的组装与电化学性能的测试与实施例1中完全相同。

[0039] 对实施例2制备的预锂化硅氧复合材料进行扫描电镜分析,获得其SEM图见附图2。

[0040] 实施例3

[0041] 本实施例与实施例1的区别为,本实施例中步骤1) 锂粉替换为氨基锂,其余制备方法与参数与实施例1保持一致。

[0042] 电池的组装与电化学性能的测试与实施例1中完全相同。

[0043] 实施例4

[0044] 本实施例与实施例1的区别为,本实施例中步骤1) 锂粉与混合溶液的质量比为1:10,其余制备方法与参数与实施例1保持一致。

[0045] 电池的组装与电化学性能的测试与实施例1中完全相同。

[0046] 实施例5

[0047] 本实施例与实施例1的区别为,本实施例中步骤1) 四氟硼酸锂替换为六氟磷酸锂,其余制备方法与参数与实施例1保持一致。

[0048] 电池的组装与电化学性能的测试与实施例1中完全相同。

[0049] 实施例6

[0050] 本实施例与实施例1的区别为,本实施例中步骤2) 质量比25:70:5替换为50:42:8。其余制备方法与参数与实施例1保持一致。

[0051] 电池的组装与电化学性能的测试与实施例1中完全相同。

[0052] 实施例7

[0053] 本实施例与实施例1的区别为,本实施例中步骤2) 质量比25:70:5替换为20:65:15。其余制备方法与参数与实施例1保持一致。

[0054] 电池的组装与电化学性能的测试与实施例1中完全相同。

[0055] 实施例8

[0056] 本实施例与实施例1的区别为,本实施例中步骤2) 酚醛树脂替换为沥青。其余制备方法与参数与实施例1保持一致。

[0057] 电池的组装与电化学性能的测试与实施例1中完全相同。

[0058] 实施例9

[0059] 本实施例与实施例1的区别为,本实施例中步骤3) 750℃替换为500℃,其余制备方法与参数与实施例1保持一致。

[0060] 电池的组装与电化学性能的测试与实施例1中完全相同。

[0061] 实施例10

[0062] 本实施例与实施例1的区别为,本实施例中步骤4) 乙醚溶液替换为丙醇。其余制备方法与参数与实施例1保持一致。

[0063] 电池的组装与电化学性能的测试与实施例1中完全相同。

[0064] 对比例1

[0065] 本实施例与实施例1的区别为,本实施例中步骤1) 锂粉与混合溶液的质量比为5:1,其余制备方法与参数与实施例1保持一致。

[0066] 电池的组装与电化学性能的测试与实施例1中完全相同。

[0067] 对比例2

[0068] 本实施例与实施例1的区别为,本实施例中步骤3) 中焙烧温度替换成150℃,其余制备方法与参数与实施例1保持一致。

[0069] 电池的组装与电化学性能的测试与实施例1中完全相同。

[0070] 对比例3

[0071] 本实施例与实施例1的区别为,本实施例中不进行步骤4) 操作。

[0072] 电池的组装与电化学性能的测试与实施例1中完全相同。以上各实施例与对比例分别组装得到的锂离子电池的性能测试结果如下表1所示。

[0073] 对比例4

[0074] 本实施例与实施例1的区别为,本实施例中步骤1) 不加入四氟硼酸锂,其余制备方法与参数与实施例1保持一致。

[0075] 电池的组装与电化学性能的测试与实施例1中完全相同。以上各实施例与对比例分别组装得到的锂离子电池的性能测试结果如下表1所示。

[0076] 表1

[0077]

编号 [◊]	首次可逆容量 (mAh/g) [◊]	首次库伦效率 (%) [◊]	50 循环容量保持率 (%) [◊]	pH 值 [◊]
实施例 1 [◊]	1403 [◊]	90.5 [◊]	88 [◊]	7.89 [◊]
实施例 2 [◊]	1410 [◊]	90.7 [◊]	89 [◊]	8.76 [◊]
实施例 3 [◊]	1394 [◊]	90.1 [◊]	90 [◊]	7.46 [◊]
实施例 4 [◊]	1421 [◊]	88.7 [◊]	91 [◊]	8.12 [◊]
实施例 5 [◊]	1418 [◊]	90.2 [◊]	89 [◊]	7.86 [◊]
实施例 6 [◊]	1316 [◊]	98.7 [◊]	90 [◊]	7.43 [◊]
实施例 7 [◊]	1355 [◊]	90.3 [◊]	89 [◊]	8.23 [◊]
实施例 8 [◊]	1413 [◊]	90.4 [◊]	88 [◊]	7.88 [◊]
实施例 9 [◊]	1371 [◊]	88.3 [◊]	90 [◊]	10.13 [◊]
实施例 10 [◊]	1430 [◊]	89.3 [◊]	91 [◊]	8.24 [◊]
对比例 1 [◊]	710 [◊]	103.1 [◊]	89 [◊]	12.67 [◊]
对比例 2 [◊]	1107 [◊]	82 [◊]	43 [◊]	12.31 [◊]
对比例 3 [◊]	1424 [◊]	90.1 [◊]	56 [◊]	11.16 [◊]
对比例 4 [◊]	1389 [◊]	83 [◊]	55 [◊]	11.07 [◊]

[0078] 按照上述实施例,便可很好地实现本发明。值得说明的是,基于上述设计的前提下,为解决同样的技术问题,即使在本发明上做出的一些无实质性的改动或润色,所采用的技术方案的实质仍然与本发明一样,故其也应当在本发明的保护范围内。

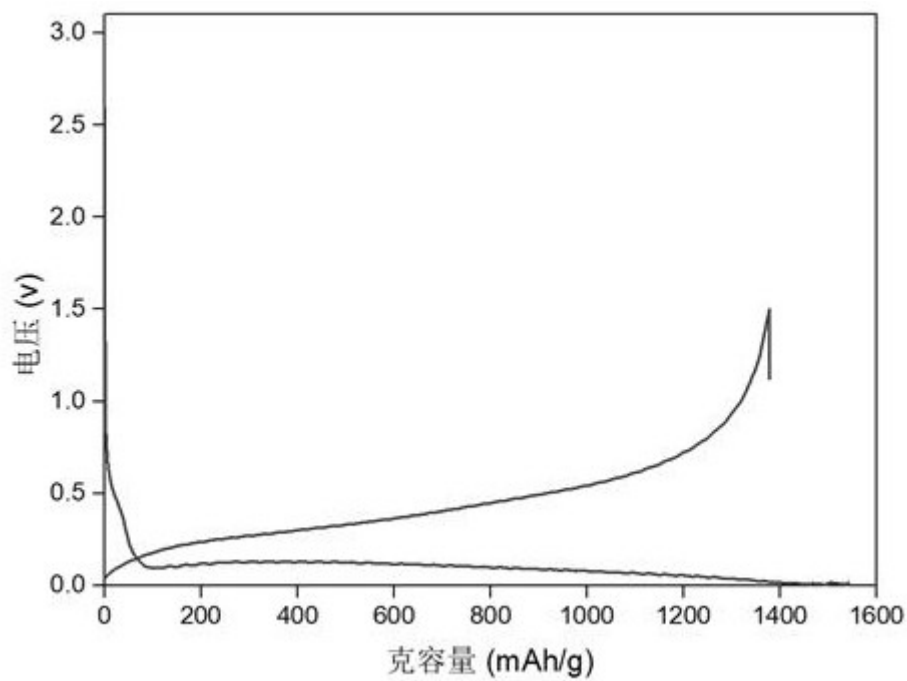


图1

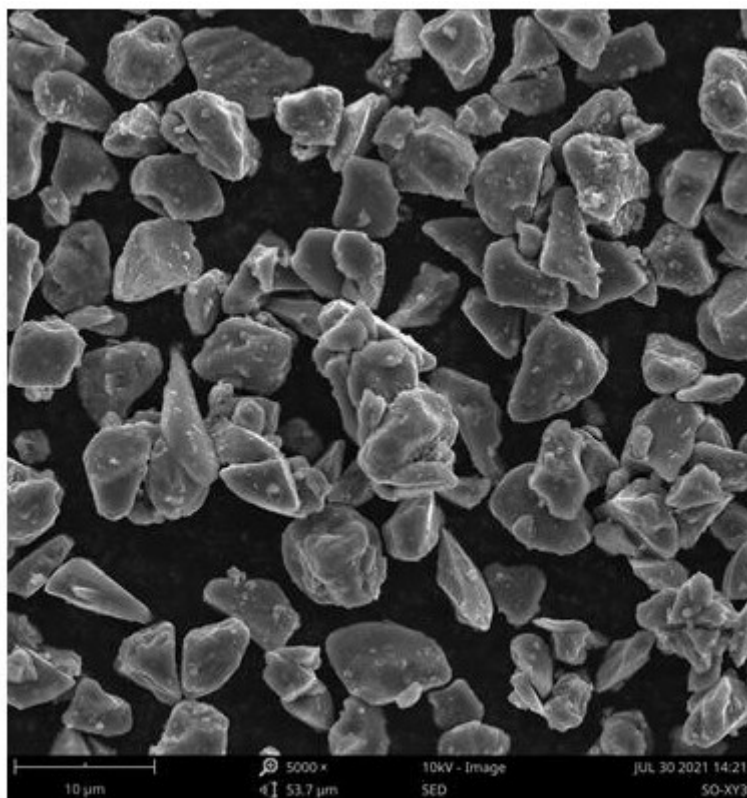


图2