



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107946552 B

(45)授权公告日 2019.11.22

(21)申请号 201711008263.7

H01M 4/62(2006.01)

(22)申请日 2017.10.25

H01M 10/052(2010.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

审查员 武绪丽

申请公布号 CN 107946552 A

(43)申请公布日 2018.04.20

(73)专利权人 内蒙古恒科新材料科技有限公司

地址 013450 内蒙古自治区乌兰察布市商

都县七台镇长盛工业园区

(72)发明人 汪涛

(74)专利代理机构 北京华识知识产权代理有限

公司 11530

代理人 刘艳玲

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/38(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种用于锂电池的负极活性材料及其制备方法

(57)摘要

本发明属于新能源锂电池负极材料技术领域,确切的说,涉及一种用于锂电池的负极活性材料及其制备方法,所述的制备方法包括:(1)将金属粉末、硅粉和石墨烯粉末分散到去离子水中,冷冻干燥,热压烧结得负极模板;(2)酸洗,洗涤至中性;(3)在处理液中浸泡,干燥;(4)在负极模板表面沉积金刚石涂层,得锂电池负极材料;本发明提供的用于锂电池的负极活性材料,通过掺杂硅粉的石墨烯骨架作为抑制负极材料在充放电过程中的体积变化,在石墨烯骨架的外侧沉积有金刚石涂层,通过外部刚性的金刚石涂层与内部柔韧的石墨烯骨架的配合,减小了硅基材料的体积效应,防止硅颗粒的体积膨胀或收缩导致负极材料粉化、剥落。

1. 一种用于锂电池的负极活性材料的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

(1) 将金属粉末、硅粉和石墨烯粉末分散到去离子水中,冷冻干燥得到混合粉末,然后转入负极模具中热压烧结,得负极模板;

(2) 将步骤(1)中的负极模板浸没到酸液中浸泡1-12h,每隔30-60min更换浸泡液,洗涤至中性;

(3) 将负极模板浸没到处理液中浸泡处理1-3h,干燥;

(4) 用热丝CVD沉积法在步骤(3)中的负极模板表面沉积一层金刚石涂层,得锂电池负极材料;

所述的金属粉末为铁粉、铜粉、铝粉中的至少一种;

所述的金属粉末、硅粉、石墨烯粉末的质量比为1:(1-2):(4-7);

步骤(2)中,所述的酸液为盐酸、硫酸或硝酸中的一种;

步骤(3)中,所述的处理液为高铁酸钠、氢氧化钠、水按照重量比1:2:10的比例配制而成。

2. 根据权利要求1所述的用于锂电池的负极活性材料的制备方法,其特征在于:步骤(1)中,金属粉末、硅粉和石墨烯粉末的分散工艺为:将上述原料依次投入到去离子水中,在频率为20-150KHz下超声处理20-60min,使其形成均匀的混合溶液。

3. 根据权利要求1所述的用于锂电池的负极活性材料的制备方法,其特征在于:所述的冷冻干燥工艺为:将混合物放入冻干机中,在-80~-100℃的条件下干燥10-24h,得到混合粉末。

4. 根据权利要求1所述的用于锂电池的负极活性材料的制备方法,其特征在于:热压烧结的工艺为:在真空环境下,温度1000℃下加压30-50Mpa,保温20-100min,然后继续升温至1400℃,保温30-200min。

5. 根据权利要求1所述的用于锂电池的负极活性材料的制备方法,其特征在于:所述的热丝CVD沉积的工艺为:压力5-10Kpa,气体总流量100-1000mL/min,丙酮/氢气体积比为2-2.5%,热灯丝温度2000-2300℃,直流偏流4-10A,经3-5小时沉积后得到金刚石涂层。

6. 一种用于锂电池的负极活性材料,其特征在于:所述的负极活性材料由权利要求1-5任意一项所述的制备方法制备得到。

7. 根据权利要求6所述的用于锂电池的负极活性材料,其特征在于:所述的负极活性材料表面沉积的金刚石涂层厚度为10-25μm。

一种用于锂电池的负极活性材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于新能源锂电池负极材料技术领域,确切的说,涉及一种用于锂电池的负极活性材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 锂电池由于很高的能量和功率密度而在移动电子产品市场占有举足轻重的地位,经过近年来研究技术以及应用领域的拓展,锂离子电池开始朝着多元化方向推进,在电动汽车及储能电站等领域也存在巨大需求。

[0003] 目前广泛应用的石墨类负极材料,储锂容量较低,实际比容量已经接近372mAh/g的理论值,很难再有提升的空间。而且嵌锂电位接近金属锂电位,在高倍率充电时有安全隐患,开发新型负极材料已成为提高锂电池性能的关键。目前高容量负极材料的研究主要集中在Si、Sn等能与Li合金化的金属,该类合金负极的可逆脱嵌锂的量远远大于石墨,其中硅的理论嵌锂容量高达4200mAh/g(形成 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 时)。但是由于其脱嵌锂反应伴随大的体积变化(约300%),造成材料结构破坏和机械粉化,导致电极材料间及电极材料与集流体的分离,进而失去电接触,致使容量迅速衰减,循环性能恶化。在获得高容量的同时,如何提高硅基负极材料的循环性能,是硅基材料的研究重点。

发明内容

[0004] 针对现有技术中的问题,本发明的目的之一在于提供一种用于锂电池的负极活性材料的制备方法,减小硅基材料的体积效应,提高硅基负极材料的循环性能。

[0005] 为了实现上述目的,本发明采用以下技术方案予以实现:一种用于锂电池的负极活性材料的制备方法,包括以下步骤:

[0006] (1)将金属粉末、硅粉和石墨烯粉末分散到去离子水中,冷冻干燥得到混合粉末,然后转入负极模具中热压烧结,得负极模板;

[0007] (2)将步骤(1)中的负极模板浸没到酸液中浸泡1-12h,每隔30-60min更换浸泡液,洗涤至中性;

[0008] (3)将负极模板浸没到处理液中浸泡处理1-3h,干燥;

[0009] (4)用热丝CVD沉积法在步骤(3)中的负极模板表面沉积一层金刚石涂层,得锂电池负极材料。

[0010] 本发明中,通过掺杂硅粉的石墨烯骨架作为抑制负极材料在充放电过程中的体积变化,金属粉末在经由酸液洗脱后溶解,在石墨烯骨架中形成渗透型孔隙结构,使得硅颗粒的体积膨胀和收缩均在有限的空间内;同时,在柔软的石墨烯骨架外沉积一层刚性的金刚石涂层,进一步减小了硅基材料的体积效应;另外,洗脱金属粉末后产生的多孔结构增加了负极材料同电解液的接触面积,加快了锂离子在电池充放电过程中的脱嵌和入嵌,增加了离子导电率,从而优化了电机材料的电化学性能。

[0011] 根据本发明,金属粉末在后续工序中需要被洗去,优选的,本发明中所述的金属粉

末为铁粉、铜粉、铝粉中的至少一种。

[0012] 根据本发明,本发明中构成的掺杂有硅粉的石墨烯骨架结构,所述的金属粉末、硅粉、石墨烯粉末的质量比为1:(1-2):(4-7)。

[0013] 根据本发明,所述的金属粉末、硅粉及石墨烯粉末需要分散到去离子水中,将上述原料依次投入到去离子水中,在频率为20-150KHz下超声处理20-60min,使其形成均匀的混合溶液。

[0014] 为了防止金属粉末出现沉淀,将混合溶液导入较大面积的金属容器中,在金属容器的底部或上部加载液氮,将分散液中的水速冻成冰,形成金属、硅、石墨烯和冰的混合物,将混合物放入冻干机中,在-80~-100℃的条件下干燥10-24h,得到混合粉末。

[0015] 将上述混合粉末进行热压烧结即可得到以石墨烯为骨架的掺杂有金属粉末和硅粉的负极模板,本发明中,所述的热压烧结的工艺为:在真空环境下,温度1000℃下加压30-50Mpa,保温20-100min,然后继续升温至1400℃,保温30-200min。

[0016] 根据本发明,为了洗出负极模板中的金属粉末,将步骤(1)中的负极模板浸没到酸液中浸泡1-12h,每隔30-60min更换浸泡液,洗涤至中性;本发明对所述的酸液没有特殊要求,可以快速的将负极模板中的金属粉末溶解形成渗透型的孔隙结构即可。所述的酸液可以为所述领域技术人员所熟知的,如盐酸、硫酸或硝酸中的一种。为了提高金属粉末的析出效率,对浸泡液进行更换,待析出完毕后,将负极模板洗涤至中性即可。

[0017] 根据本发明,为了提高金刚石薄膜沉积的成核密度,将负极模板浸没到处理液中浸泡处理1-3h,干燥;所述的处理液为高铁酸钠、氢氧化钠、水按照重量比1:2:10的比例配制而成。

[0018] 根据本发明,本发明中所述的热丝CVD沉积的工艺为:压力5-10Kpa,气体总流量100-1000mL/min,丙酮/氢气体积比为2-2.5%,热灯丝温度2000-2300℃,直流偏流4-10A,经3-5小时沉积后得到金刚石涂层。

[0019] 本发明还提供了一种用于锂电池的负极活性材料,所述的负极活性材料由上述制备方法制备得到。

[0020] 根据本发明,所述的负极活性材料表面沉积的金刚石涂层厚度为10-25μm。在该范围内的金刚石涂层,配合内层柔韧的石墨烯骨架,有效减少硅基负极材料的体积效应。

[0021] 本发明具有以下技术效果:

[0022] 1、本发明提供的用于锂电池的负极活性材料,通过掺杂硅粉的石墨烯骨架作为抑制负极材料在充放电过程中的体积变化,在石墨烯骨架的外侧沉积有金刚石涂层,通过外部刚性的金刚石涂层与内部柔韧的石墨烯骨架的配合,减小了硅基材料的体积效应,防止硅颗粒的体积膨胀或收缩导致负极材料粉化、剥落;

[0023] 2、本发明提供的用于锂电池的负极活性材料,洗脱金属粉末后产生的多孔结构增加了负极材料同电解液的接触面积,加快了锂离子在电池充放电过程中的脱嵌和入嵌,增加了离子导电率,从而提升了锂电池的充放电性能。

具体实施方式

[0024] 为了使本发明实现的技术手段、创作特征、达成目的与功效易于明白了解,下面结合具体实施例,进一步阐明本发明。

[0025] 实施例1

[0026] 一种用于锂电池的负极活性材料的制备方法:

[0027] (1) 将100g铁粉、200g硅粉和500g石墨烯粉末分散到2kg去离子水中,在频率为100KHz下超声处理40min,使其形成均匀的混合溶液;将混合溶液导入金属容器中,在金属容器的底部加载液氮,将分散液中的水速冻成冰,形成铁、硅、石墨烯和冰的混合物,将混合物放入冻干机中,在-100℃的条件下干燥15h,得到混合粉末;

[0028] 然后转入负极模具中,在真空环境下,温度1000℃下加压40Mpa,保温60min,然后继续升温至1400℃,保温180min,得负极模板;

[0029] (2) 将步骤(1)中的负极模板浸没到盐酸溶液中浸泡5h,每隔30min更换浸泡液,洗涤至中性;

[0030] (3) 将负极模板浸没到处理液中浸泡处理2h,所述的处理液为高铁酸钠、氢氧化钠、水按照重量比1:2:10的比例配制而成,然后干燥;

[0031] (4) 用热丝CVD沉积法在步骤(3)中的负极模板表面沉积一层金刚石涂层,所述的热丝CVD沉积的工艺为:压力8Kpa,气体总流量500mL/min,丙酮/氢气体积比为2.3%,热灯丝温度2100℃,直流偏流5A,经4小时沉积;即得锂电池负极材料。

[0032] 上述锂电池负极材料表面沉积的金刚石涂层厚度为15μm。

[0033] 实施例2

[0034] 一种用于锂电池的负极活性材料的制备方法:

[0035] (1) 将100g铜粉、200g硅粉和600g石墨烯粉末分散到2kg去离子水中,在频率为40KHz下超声处理30min,使其形成均匀的混合溶液;将混合溶液导入金属容器中,在金属容器的底部加载液氮,将分散液中的水速冻成冰,形成铜、硅、石墨烯和冰的混合物,将混合物放入冻干机中,在-90℃的条件下干燥12h,得到混合粉末;

[0036] 然后转入负极模具中,在真空环境下,温度1000℃下加压35Mpa,保温25min,然后继续升温至1400℃,保温40min,得负极模板;

[0037] (2) 将步骤(1)中的负极模板浸没到盐酸溶液中浸泡3h,每隔40min更换浸泡液,洗涤至中性;

[0038] (3) 将负极模板浸没到处理液中浸泡处理1.5h,所述的处理液为高铁酸钠、氢氧化钠、水按照重量比1:2:10的比例配制而成,然后干燥;

[0039] (4) 用热丝CVD沉积法在步骤(3)中的负极模板表面沉积一层金刚石涂层,所述的热丝CVD沉积的工艺为:压力6Kpa,气体总流量200mL/min,丙酮/氢气体积比为2.1%,热灯丝温度2100℃,直流偏流5A,经3.5小时沉积;即得锂电池负极材料。

[0040] 上述锂电池负极材料表面沉积的金刚石涂层厚度为12μm。

[0041] 实施例3

[0042] 一种用于锂电池的负极活性材料的制备方法:

[0043] (1) 将100g铝粉、150g硅粉和500g石墨烯粉末分散到2kg去离子水中,在频率为120KHz下超声处理50min,使其形成均匀的混合溶液;将混合溶液导入金属容器中,在金属容器的底部加载液氮,将分散液中的水速冻成冰,形成铝、硅、石墨烯和冰的混合物,将混合物放入冻干机中,在-85℃的条件下干燥20h,得到混合粉末;

[0044] 然后转入负极模具中,在真空环境下,温度1000℃下加压45Mpa,保温80min,然后

继续升温至1400℃,保温150min,得负极模板;

[0045] (2) 将步骤(1)中的负极模板浸没到盐酸溶液中浸泡10h,每隔40min更换浸泡液,洗涤至中性;

[0046] (3) 将负极模板浸没到处理液中浸泡处理2h,所述的处理液为高铁酸钠、氢氧化钠、水按照重量比1:2:10的比例配制而成,然后干燥;

[0047] (4) 用热丝CVD沉积法在步骤(3)中的负极模板表面沉积一层金刚石涂层,所述的热丝CVD沉积的工艺为:压力8Kpa,气体总流量900mL/min,丙酮/氢气体积比为2.4%,热灯丝温度2200℃,直流偏流8A,经4.5小时沉积;即得锂电池负极材料。

[0048] 上述锂电池负极材料表面沉积的金刚石涂层厚度为20μm。

[0049] 实施例4

[0050] 一种用于锂电池的负极活性材料的制备方法:

[0051] (1) 将100g铁粉、100g硅粉和700g石墨烯粉末分散到2kg去离子水中,在频率为20KHz下超声处理60min,使其形成均匀的混合溶液;将混合溶液导入金属容器中,在金属容器的底部加载液氮,将分散液中的水速冻成冰,形成铁、硅、石墨烯和冰的混合物,将混合物放入冻干机中,在-80℃的条件下干燥24h,得到混合粉末;

[0052] 然后转入负极模具中,在真空环境下,温度1000℃下加压30Mpa,保温20min,然后继续升温至1400℃,保温30min,得负极模板;

[0053] (2) 将步骤(1)中的负极模板浸没到盐酸溶液中浸泡1h,每隔30min更换浸泡液,洗涤至中性;

[0054] (3) 将负极模板浸没到处理液中浸泡处理1h,所述的处理液为高铁酸钠、氢氧化钠、水按照重量比1:2:10的比例配制而成,然后干燥;

[0055] (4) 用热丝CVD沉积法在步骤(3)中的负极模板表面沉积一层金刚石涂层,所述的热丝CVD沉积的工艺为:压力5Kpa,气体总流量1000mL/min,丙酮/氢气体积比为2.5%,热灯丝温度2300℃,直流偏流10A,经5小时沉积;即得锂电池负极材料。

[0056] 上述锂电池负极材料表面沉积的金刚石涂层厚度为25μm。

[0057] 实施例5

[0058] 一种用于锂电池的负极活性材料的制备方法:

[0059] (1) 将100g铁粉、200g硅粉和400g石墨烯粉末分散到2kg去离子水中,在频率为150KHz下超声处理20min,使其形成均匀的混合溶液;将混合溶液导入金属容器中,在金属容器的底部加载液氮,将分散液中的水速冻成冰,形成铁、硅、石墨烯和冰的混合物,将混合物放入冻干机中,在-100℃的条件下干燥10h,得到混合粉末;

[0060] 然后转入负极模具中,在真空环境下,温度1000℃下加压50Mpa,保温100min,然后继续升温至1400℃,保温200min,得负极模板;

[0061] (2) 将步骤(1)中的负极模板浸没到盐酸溶液中浸泡12h,每隔60min更换浸泡液,洗涤至中性;

[0062] (3) 将负极模板浸没到处理液中浸泡处理3h,所述的处理液为高铁酸钠、氢氧化钠、水按照重量比1:2:10的比例配制而成,然后干燥;

[0063] (4) 用热丝CVD沉积法在步骤(3)中的负极模板表面沉积一层金刚石涂层,所述的热丝CVD沉积的工艺为:压力10Kpa,气体总流量1000mL/min,丙酮/氢气体积比为2%,热灯

丝温度2000℃,直流偏流4A,经3小时沉积;即得锂电池负极材料。

[0064] 上述锂电池负极材料表面沉积的金刚石涂层厚度为10μm。

[0065] 对比例1

[0066] 本实施例与实施例1的制备方法相同,不同的是,所述的铁粉用量为100g、硅粉用量为200g,石墨烯粉末用量为200g,其余不变。

[0067] 具体的制备方法为:

[0068] 一种用于锂电池的负极活性材料的制备方法:

[0069] (1) 将100g铁粉、200g硅粉和200g石墨烯粉末分散到2kg去离子水中,在频率为100KHz下超声处理40min,使其形成均匀的混合溶液;将混合溶液导入金属容器中,在金属容器的底部加载液氮,将分散液中的水速冻成冰,形成铁、硅、石墨烯和冰的混合物,将混合物放入冻干机中,在-100℃的条件下干燥15h,得到混合粉末;

[0070] 然后转入负极模具中,在真空环境下,温度1000℃下加压40Mpa,保温60min,然后继续升温至1400℃,保温180min,得负极模板;

[0071] (2) 将步骤(1)中的负极模板浸没到盐酸溶液中浸泡5h,每隔30min更换浸泡液,洗涤至中性;

[0072] (3) 将负极模板浸没到处理液中浸泡处理2h,所述的处理液为高铁酸钠、氢氧化钠、水按照重量比1:2:10的比例配制而成,然后干燥;

[0073] (4) 用热丝CVD沉积法在步骤(3)中的负极模板表面沉积一层金刚石涂层,所述的热丝CVD沉积的工艺为:压力8Kpa,气体总流量500mL/min,丙酮/氢气体积比为2.3%,热灯丝温度2100℃,直流偏流5A,经4小时沉积;即得锂电池负极材料。

[0074] 上述锂电池负极材料表面沉积的金刚石涂层厚度为15μm。

[0075] 对比例2

[0076] 本实施例与实施例1的制备方法相同,不同的是,所述的负极材料表面沉积的金刚石涂层的厚度为3μm,其余不变。

[0077] 对比例3

[0078] 本实施例与实施例1的制备方法相同,不同的是,所述的负极材料表面沉积的金刚石涂层的厚度为50μm,其余不变。

[0079] 测试实施例1-5及对比例1-3所制备的负极活性材料的首次放电比容量及在1C的倍率下循环50次容量保持率,记录到表1中。

[0080] 表1:

[0081]

	首次放电比容量 / (mAh/g)	1C 的倍率下循环 50 次 容量保持率
实施例 1	185.4	96.48%
实施例 2	183.7	96.24%
实施例 3	183.5	96.18%
实施例 4	182.8	96.20%
实施例 5	182.4	96.08%
对比例 1	156.8	95.48%
对比例 2	185.3	92.36%
对比例 3	185.2	93.24%

[0082] 由上述数据可以看出,本发明提供的负极活性材料具有优异的循环性能。

[0083] 以上显示和描述了本发明的基本原理、主要特征和本发明的特点。本行业的技术人员应该了解,本发明不受上述实施例的限制,上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理,在不脱离本发明精神和范围的前提下,本发明还会有各种变化和改进,这些变化和改进都落入要求保护的本发明的范围内。本发明要求保护的范围由所附的权利要求书及其等效物界定。