



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107749461 A
(43)申请公布日 2018.03.02

(21)申请号 201610703261.9

(22)申请日 2016.08.22

(71)申请人 万向一二三股份公司

地址 311215 浙江省杭州市萧山区经济技术
开发区建设二路855号

申请人 万向集团公司

(72)发明人 石先兴 王慧敏 严红

(74)专利代理机构 杭州杭诚专利事务有限公
司 33109

代理人 尉伟敏

(51)Int.Cl.

H01M 4/1395(2010.01)

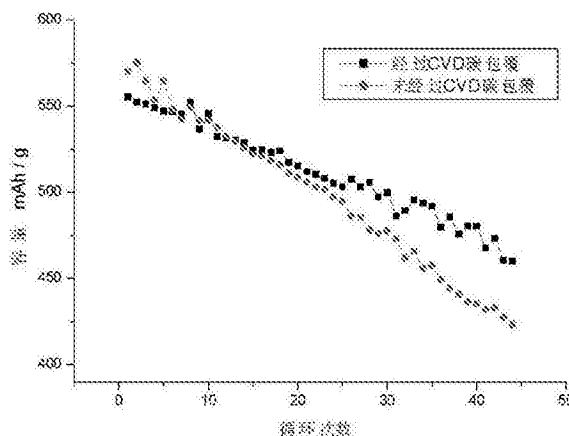
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种碳包覆硅-锡复合负极片的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种碳包覆硅-锡复合负极片的制备方法。包括以下几个步骤:(1)将硅粉、锡粉与人造石墨粉A进行机械高能球磨,制得硅-锡复合粉;(2)将硅-锡复合粉与人造石墨粉B进行混合,制得硅-锡复合粉基体;(3)利用化学气相沉积方法对硅-锡复合粉基体进行碳包覆,制得碳包覆硅-锡复合材料;(4)将碳包覆硅-锡复合材料、粘结剂与导电剂进行混合,制得碳包覆硅-锡复合浆料;(5)将碳包覆硅-锡复合浆料在铜箔上进行单面涂布,制得碳包覆硅-锡复合负极片。本发明具有体积稳定、能量密度大、导电性好、循环稳定以及使用寿命长的特点。



1. 一种碳包覆硅-锡复合负极片的制备方法,其特征是,包括以下步骤:

(1)将硅粉、锡粉以及人造石墨粉A在惰性气氛中进行机械高能球磨,制得硅-锡复合粉;

(2)将步骤(1)所制得的硅-锡复合粉和人造石墨粉B在混合机中进行混合,制得硅-锡复合基体;

(3)利用化学气相沉积方法在步骤(2)所制得的硅-锡复合基体表面覆盖碳粉形成碳包覆硅-锡复合材料;

(4)对步骤(3)所制得的碳包覆硅-锡复合材料与粘结剂、导电剂按比例进行匀浆,制得碳包覆硅-锡复合浆,取所述碳包覆硅-锡复合浆在铜箔上进行单面涂布,制得碳硅锡负极片。

2. 根据权利要求1所述的一种碳包覆硅-锡复合负极片的制备方法,其特征是,步骤(1)所述硅-锡复合粉的粒径 D_{50} 为0.5~5微米。

3. 根据权利要求1所述的一种碳包覆硅-锡复合负极片的制备方法,其特征是,步骤(1)所述硅-锡复合粉中,人造石墨粉A含量为5wt%~15wt%,硅粉含量为5wt%~70wt%,锡粉含量为15wt%~85wt%。

4. 根据权利要求1所述的一种碳包覆硅-锡复合负极片的制备方法,其特征是,步骤(2)所述人造石墨粉B含量为硅-锡复合基体的15wt%~75wt%,粒径 D_{50} 为3~30微米。

5. 根据权利要求1所述的一种碳包覆硅-锡复合负极片的制备方法,其特征是,步骤(3)所述硅-锡复合基体表面覆盖的碳粉含量为硅-锡复合材料的1wt%~12wt%。

6. 根据权利要求1所述的一种碳包覆硅-锡复合负极片的制备方法,其特征是,步骤(3)所述化学气相沉积操作步骤如下:a)将硅-锡复合基体平铺于铜片上,将该铜片平放入石英管中;b)将石英管置于管式炉的加热区;c)将氩气通入石英管,气流量为200ml/min,时间为30min,继续保持氩气通入的同时对管式炉进行升温,升温速率为5°C/min,升温至900°C;d)开启石英管的溶液管路,通入甲苯开始沉积,甲苯气流量为120ml/min,沉积时间为1~5小时;e)沉积完毕,关闭溶液管路并开始降温,降温的同时仍保持氩气持续通入石英管,待该石英管的温度降至室温时,关闭氩气并取出石英管中的粉体即为碳包覆硅-锡复合材料。

7. 根据权利要求1所述的一种碳包覆硅-锡复合负极片的制备方法,其特征是,步骤(4)所述碳包覆硅-锡复合浆在铜箔上进行单面涂布的密度为1~3mg/cm²。

8. 根据权利要求1所述的一种碳包覆硅-锡复合负极片的制备方法,其特征是,步骤(4)所述碳包覆硅-锡复合浆中,碳包覆硅-锡复合材料的含量为92wt%~96wt%,粘结剂的含量为2wt%~4wt%,导电剂的含量为2wt%~4wt%。

9. 根据权利要求1或7所述的一种碳包覆硅-锡复合负极片的制备方法,其特征是,所述导电剂为乙炔黑、导电碳黑、导电石墨、科琴黑和碳纳米管中的一种或几种,所述粘结剂为聚乙烯醇、聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、羧甲基纤维素钠和聚氨酯中的一种或几种。

10. 根据权利要求1或6所述的一种碳包覆硅-锡复合负极片的制备方法,其特征是,所述铜箔的厚度为10~30微米。

一种碳包覆硅-锡复合负极片的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于电化学电源领域,尤其是涉及一种碳包覆硅-锡复合负极片的制备方法。

背景技术

[0002] 硅是目前所发现的具有最高理论储锂容量的负极材料($\text{Li}_{22}\text{Si}_5$, 4200mAh/g),其比容量远远高于目前商品化的石墨负极材料。硅的嵌锂电位在0-0.4V之间,首次放电时硅的电压平台非常平稳,这是由于硅首次放电发生从晶态的硅转变成非晶硅的两相转变。在随后的循环中,硅一直保持非晶态的结构,所以电压平台也与首次不同。

[0003] 硅的电压平台略高于石墨,在充放电时不会引起表面沉积锂的现象,安全性能优于石墨负极材料;另外,硅是自然界最丰富的元素之一,来源丰富,价格便宜。所以,硅的电化学性能一经发现,就倍受瞩目。但是,硅负极材料在高度嵌/脱锂的条件下,存在严重的体积效应,会导致材料的结构崩塌和电极材料从集流体剥落,从而造成电极的循环性能不稳定。

[0004] 为了使硅材料具有高容量的同时,还具有较好的循环性能,人们主要采用以下三种方法来提高循环性能:(1)制备硅基合金。使硅与其它元素形成硅化物,减小材料的体积变化;(2)制备硅基复合材料。使硅与其它材料复合,通过基体来缓冲和限制硅的体积效应;(3)制备硅-金属-碳复合材料。在硅/碳复合材料中掺杂金属元素Sn、Fe、Cu、Ni等,形成硅/金属/碳或硅/合金/碳复合材料,从而提高硅基材料的导电性和结构稳定性。专利CN101304088 A公开了球形锂离子电池硅/锡二元储锂母体复合负极材料的制备方法,提出了将硅氧化物、金属锂、石墨和锡氧化物混合后进行机械球磨,制得硅/锡二元储锂母体复合负极材料。与其它碳硅负极材料相比,该硅/锡二元储锂母体复合负极材料具有比容量高的优点。然而,在实际充放电的过程中,硅/锡二元储锂母体复合负极材料导电性仍不够优良,导电性的不足以及硅-锡复合材料与锂的合金形成所导致的锂电池体积膨胀,严重影响锂动力电池的使用寿命。

发明内容

[0005] 为了克服硅-锡复合材料导电性的不足以及硅-锡与锂金属合金的生成会引起体积膨胀而影响使用寿命的问题,本发明提供了一种碳包覆硅-锡复合负极片的制备方法可以改善硅-锡复合材料导电性的不足以及缓解合金形成所导致的体积膨胀,提高锂动力电池负极循环稳定性,实现高重量能量密度的同时,也实现高体积能量密度。

[0006] 本发明是通过以下技术实现的:

一种碳包覆硅-锡复合负极片的制备方法,包括以下步骤:

(1)将硅粉、锡粉以及人造石墨粉A在惰性气氛中进行机械高能球磨,制得硅-锡复合粉;

(2)将步骤(1)所制得的硅-锡复合粉和人造石墨粉B在混合机中进行混合,制得硅-锡

复合基体；

(3)利用化学气相沉积方法在步骤(2)所制得的硅-锡复合基体表面覆盖碳粉形成碳包覆硅-锡复合材料；

(4)对步骤(3)所制得的碳包覆硅-锡复合材料与粘结剂、导电剂按比例进行匀浆,制得碳包覆硅-锡复合浆,取所述碳包覆硅-锡复合浆在铜箔上进行单面涂布,制得碳硅锡负极片。

[0007] 优选地,步骤(1)所述硅-锡复合粉的粒径 D_{50} 为0.5~5微米。所述硅-锡复合粉的粒径影响到重量能量密度,更优选地,粒径 D_{50} 为0.8~1.2微米,特别优选粒径 D_{50} 为1微米。

[0008] 优选地,步骤(1)所述硅-锡复合粉中,人造石墨粉A含量为5wt%~15wt%,硅粉含量为5wt%~70wt%,锡粉含量为15wt%~85wt%。

[0009] 优选地,步骤(2)所述人造石墨粉B含量为硅-锡复合基体的15wt%~75wt%,粒径 D_{50} 为3~30微米,更优选地,粒径 D_{50} 为5~15微米,特别优选粒径 D_{50} 为10微米。

[0010] 常规制备硅-锡复合材料的方法是将硅氧化物、锡氧化物和石墨在惰性气氛下进行机械球磨直接获得,利用该方法可以获得较小粒径(约1微米)的复合材料,从而实现高重量能量密度。然而,各组份由于堆砌过于紧密,在硅、锡材料与锂金属形成合金而导致体积变大时,过于紧密的材料结构不能缓冲体积膨胀所带来的变形,最终影响锂动力电池的使用寿命。本发明采用硅、锡材料两次与不同粒径的人造石墨粉进行混合而制得硅-锡复合基体:首先将硅、锡材料与人造石墨粉进行混合,进行机械高能球磨,制得粒径较小的硅-锡复合粉,再将粒径较小(D_{50} 为0.8~1.2微米)的硅-锡复合粉与粒径较大(D_{50} 为3~30微米)的人造石墨粉(作为连续相)进行混合。大粒径的人造石墨粉的堆砌会产生孔隙,而小粒径硅-锡复合粉通过机械搅拌逐渐填充至该孔隙中。硅-锡复合粉含量与粒径、人造石墨粉含量与粒径将共同决定了硅-锡复合粉在该孔隙中的充实程度。经过发明人的不懈努力,本发明提供了较理想的充实程度下的硅-锡复合粉含量与粒径、人造石墨粉含量与粒径,在该充实程度下,硅-锡复合材料既实现高重量能量密度,也实现高体积能量密度,更为重要的是因硅、锡与锂金属形成合金时所带来的体积膨胀得到了较大的缓冲,使体积更为稳定。

[0011] 优选地,步骤(3)所述硅-锡复合基体表面覆盖的碳粉含量为硅-锡复合材料的1wt%~12wt%。碳包覆对于提高在硅-锡复合材料的导电性起作用的作用,更优选含量为2%~6%,特别优选含量为4%。

[0012] 优选地,步骤(3)所述化学气相沉积操作步骤如下:a)将硅-锡复合基体平铺于铜片上,将该铜片平放入石英管中;b)将石英管置于管式炉的加热区;c)将氩气通入石英管,气流量为200ml/min,时间为30min,继续保持氩气通入的同时对管式炉进行升温,升温速率为5°C/min,升温至900°C;d)开启石英管的溶液管路,通入甲苯开始沉积,甲苯气流量为120ml/min,沉积时间为1~5小时;e)沉积完毕,关闭溶液管路并开始降温,降温的同时仍保持氩气持续通入石英管,待该石英管的温度降至室温时,关闭氩气并取出石英管中的粉体即为碳包覆硅-锡复合材料。通过调整所述沉积时间来调节碳包覆质量百分比。

[0013] 本发明的另一个发明点是对硅-锡复合基体进行碳包覆。传统硅-锡复合材料通过提高锡的含量来提高材料的电容量,但是导电性不够理想,本发明利用化学气相沉积方法对硅-锡复合基体进行包覆,在硅-锡复合基体的表面包覆一层纳米级的碳粉,经发明人研究表明,包覆碳粉使硅-锡复合材料的导电性及电循环稳定性得到了较大程序的提高。

[0014] 优选地,步骤(4)所述碳包覆硅-锡复合浆在铜箔上进行单面涂布的密度为 $1\sim 3\text{mg}/\text{cm}^2$ 。更优选所述碳包覆硅-锡复合浆在铜箔上进行单面涂布的密度含量为 $2\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0015] 优选地,步骤(4)所述碳包覆硅-锡复合浆中,碳包覆硅-锡复合材料的含量为 $92\text{wt}\%\sim 96\text{wt}\%$,粘结剂的含量为 $2\text{wt}\%\sim 4\text{wt}\%$,导电剂的含量为 $2\text{wt}\%\sim 4\text{wt}\%$ 。

[0016] 优选地,所述导电剂为乙炔黑、导电碳黑、导电石墨、科琴黑和碳纳米管中的一种或几种,所述粘结剂为聚乙烯醇、聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、羧甲基纤维素钠和聚氨酯中的一种或几种。更优选所述导电剂为科琴黑和碳纳米管中的一种或两种,更优选所述粘结剂为聚偏二氟乙烯、羧甲基纤维素钠和聚氨酯中的一种或几种,特别优选所述导电剂为科琴黑,特别优选所述粘结剂为聚偏二氟乙烯。

[0017] 优选地,所述铜箔的厚度为 $10\sim 30$ 微米。更优选所述铜箔的厚度为 20 微米。

[0018] 本发明所提供的一种碳包覆硅-锡复合负极片的制备方法,原理就是利用粒径小的硅-锡复合粉与粒径相对较大的人造石墨粉进行混合,从而制得内部具有微小孔隙的硅-锡复合材料,在充放电过程中,硅-锡在与锂金属元素形成合金时的体积膨胀将在硅-锡复合材料的微小孔隙中完成,从而大大缓解形成合金时的体积膨胀;另一方面,在硅-锡复合材料表面的碳层将显著提高了颗粒之间的导电性及电循环稳定性。

[0019] 本发明的有效效果是:体积稳定、能量密度大、导电性好、循环稳定以及使用寿命长。

附图说明

[0020] 图1碳包覆对锂电池(30%锡掺入量)循环性能的影响。

具体实施方式

[0021] 下面结合附图和具体的实施例,对本发明申请所述的一种碳包覆硅-锡复合负极片的制备方法进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0022] 实施例1

将 5g 硅粉、 70g 锡粉以及 7.5g 人造石墨粉A在氩气的气氛中进行机械高能球磨,制得锡-硅复合粉,其粒径 D_{50} 为 1.0 微米。将制得的硅-锡复合粉和 7.74g 粒径为 10 微米的人工石墨粉B在混合机中进行混合,制得硅-锡复合基体。利用化学气相沉积方法对硅-锡复合基体表面覆盖碳层制得碳包覆锡-硅复合材料,包覆碳粉的质量为 3.76g ,化学气相沉积操作步骤如下:a)将硅-锡复合基体平铺于铜片上,将该铜片平放入石英管中;b)将石英管置于管式炉的加热区;c)将氩气通入石英管中,气流量为 $200\text{ml}/\text{min}$,时间为 30min ,排尽石英管中的空气仍继续保持氩气通入,与此同时对管式炉进行升温,升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,升温至 900°C ;d)开启石英管的溶液管路,通入甲苯开始沉积,甲苯气流量为 $120\text{ml}/\text{min}$,沉积时间为 5 小时;e)沉积完毕,关闭溶液管路并开始降温,降温的同时仍保持氩气的持续通入,待石英管的温度降至室温时,关闭氩气并取出石英管中的粉体即为碳包覆硅-锡复合材料。将所制得的碳包覆锡-硅复合材料中加入 3g 科琴黑、 3g 聚偏二氟乙烯在搅拌机中进行混合,制得碳包覆锡-硅复合浆,取该浆在 20 微米铜箔上进行单面涂布,涂布的密度为 $2\text{mg}/\text{cm}^2$,制得碳包覆锡-硅复合负极片。

[0023] 取碳包覆锡复合负极片,以金属锂为正极片,聚丙烯(PP)为隔膜。电解液则由下述方法制备得到:量取3体积份碳酸乙烯酯和3体积份碳酸甲乙酯进行混合,以该混合液作为溶剂,配制1mol/L六氟磷酸锂溶液,最后往六氟磷酸锂溶液中添加溶液重量的1%的氟代碳酸乙烯酯,由此制得的溶液即为电解液。在充满氩气的干燥手套箱($H_2O < 1ppm$, $O_2 < 1ppm$)中,以CR2025型号正极盖和CR2025型号负极盖组装成纽扣电池。采用新威CT2001型号充放电设备进行测试,充放电范围:0.01~1.5V,充放电电流控制:+0.1C/-0.1C。测试结果如表1所示。

[0024] 实施例2

将5g硅粉、30g锡粉以及3.5g人造石墨粉A在氩气的气氛中进行机械高能球磨,制得锡-硅复合粉,其粒径 D_{50} 为1.0微米。将制得的硅-锡复合粉和51.74g粒径为10微米的人工石墨粉B在混合机中进行混合,制得硅-锡复合基体。利用化学气相沉积方法对硅-锡复合基体表面覆盖碳层制得碳包覆锡-硅复合材料,包覆碳粉的质量为3.76g,化学气相沉积操作步骤如实施1所示。将所制得的碳包覆锡-硅复合材料中加入3g科琴黑、3g聚偏二氟乙烯在搅拌机中进行混合,制得碳包覆锡-硅复合浆,取该浆在20微米铜箔上进行单面涂布,涂布的密度为 $2mg/cm^2$,制得碳包覆锡-硅复合负极片。

[0025] 锂电池制备及测试方法同实施例1,测试结果如表1所示。

[0026] 实施例3

将5g硅粉、10g锡粉以及1.5g人造石墨粉A在氩气的气氛中进行机械高能球磨,制得锡-硅复合粉,其粒径 D_{50} 为1.0微米。将制得的硅-锡复合粉和73.74g粒径为10微米的人工石墨粉B在混合机中进行混合,制得硅-锡复合基体。利用化学气相沉积方法对硅-锡复合基体表面覆盖碳层制得碳包覆锡-硅复合材料,包覆碳粉的质量为3.76g,化学气相沉积操作步骤如实施1所示。将所制得的碳包覆锡-硅复合材料中加入3g科琴黑、3g聚偏二氟乙烯在搅拌机中进行混合,制得碳包覆锡-硅复合浆,取该浆在20微米铜箔上进行单面涂布,涂布的密度为 $2mg/cm^2$,制得碳包覆锡-硅复合负极片。

[0027] 锂电池制备及测试方法同实施例1,测试结果如表1所示。

[0028] 对比例1

将94g锡粉在氩气的气氛中进行机械高能球磨,制得锡粉,其粒径 D_{50} 为1.0微米。将制得的锡粉中加入3g科琴黑、3g聚偏二氟乙烯在搅拌机中进行混合,制得锡浆,取该浆在20微米铜箔上进行单面涂布,涂布的密度为 $2mg/cm^2$,制得锡负极片。

[0029] 锂电池制备及测试方法同实施例1,测试结果如表1所示。

[0030] 对比例2

将5g硅粉和0.5g人造石墨粉A在氩气的气氛中进行机械高能球磨,制得硅复合粉,其粒径 D_{50} 为1.0微米。将制得的硅复合粉和84.74g粒径为10微米的人工石墨粉B在混合机中进行混合,制得硅复合基体。利用化学气相沉积方法对硅复合基体表面覆盖碳层制得碳包覆硅复合材料,包覆碳粉的质量为3.76g,化学气相沉积操作步骤如实施1所示。将所制得的碳包覆硅复合材料中加入3g科琴黑、3g聚偏二氟乙烯在搅拌机中进行混合,制得碳包覆硅复合浆,取该浆在20微米铜箔上进行单面涂布,涂布的密度为 $2mg/cm^2$,制得碳包覆硅复合负极片。

[0031] 锂电池制备及测试方法同实施例1,测试结果如表1所示。

[0032] 表1碳包覆硅-锡与不同比例石墨粉复合效果

测试样	质量比 (%)			科 琴 黑 (%)	聚 偏 二 氟 乙 烯 (%)	压 实 密 度 (g/cm ³)	电 容 量 (mAh/g)	效 率 (%)
	锡粉	硅粉	石墨粉					
实施例 1	70	5	19	3	3	3.00	756	49.3
实施例 2	30	5	59	3	3	2.06	552	82.1
实施例 3	10	5	79	3	3	1.75	485	86.0
对比例 1	94	0	0	3	3	5.10	822	38.2
对比例 2	0	5	89	3	3	1.45	420	88.3

由表1可知,利用本发明所制备的锂电池的压实密度、电容量随碳包覆锡-硅复合材料中的锡粉质量比的提高而提高,然而其效率则相应地有所下降。当用量上,锡粉为30%、硅粉为5%、石墨粉为59%以及乙炔黑的用量为6%时,可以获得压实密度2.06g/cm³,电容量552mAh/g,效率82.1%,比较理想。对该混比下的碳包覆对锂电池循环性能的影响进行测试,其结果如图1所示。由图1可以看出,相对于碳未包覆样品,经过碳包覆后的硅-锡复合材料作为锂负极片经多次循环电容量下降明显较少,说明碳包覆后的硅-锡复合材料所制得的锂电池的稳定性得到了显著的提高。

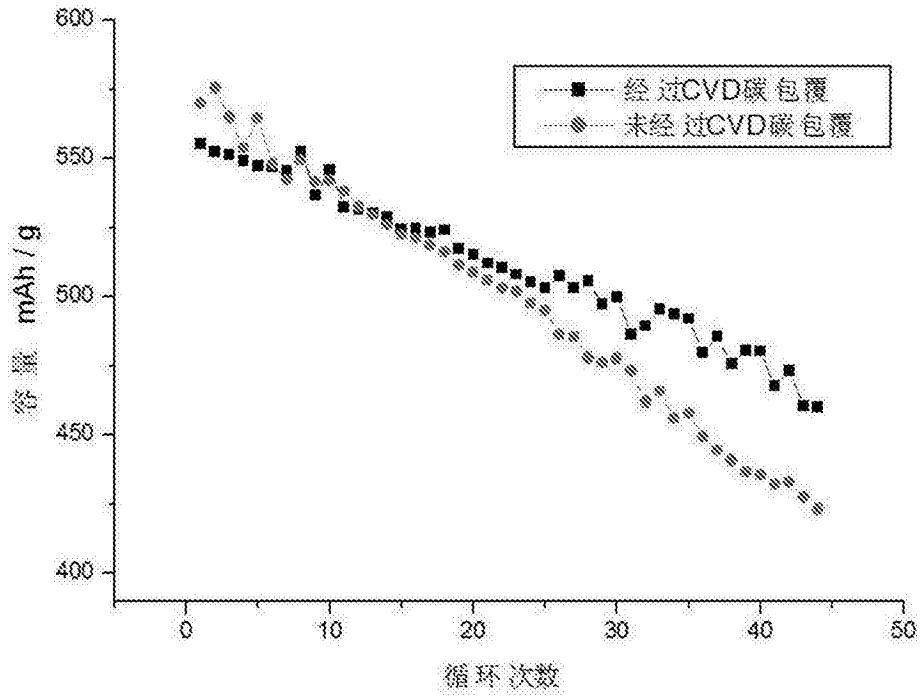


图1