



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110808366 A

(43)申请公布日 2020.02.18

(21)申请号 201911123126.7

(22)申请日 2019.11.16

(71)申请人 咎武

地址 266000 山东省青岛市李沧区唐山路

(72)发明人 咎武 潘成伟 潘真如

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/38(2006.01)

H01M 4/48(2010.01)

H01M 4/583(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

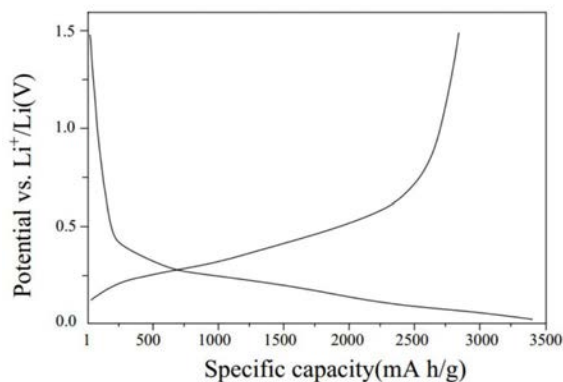
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种锂离子电池用负极活性材料

(57)摘要

本发明公开了一种锂离子电池用负极活性材料,该负极活性材料由硅粉、氧化亚硅和碳构成;所述负极活性材料的制备方法如下:步骤一:硅粉的预处理;步骤二:硅/氧化亚硅材料的热处理;步骤三:硅/氧化亚硅/碳复合材料的制备。本发明锂离子电池活性负极材料采用硅、氧化亚硅和碳材料复合而成,硅材料经过球磨预处理后形成了硅/氧化亚硅材料,缓解了硅材料的体积膨胀,增加了锂离子的迁移通道;经过处理的硅材料具有较高的非晶态结构、氧化亚硅缓冲相的引入以及适当的碳含量和碳导电网络,使材料具有较高容量和良好的循环性能;本发明采用的原材料来源丰富,成本低廉,适合工业化生产。



1. 一种锂离子电池用负极活性材料,其特征在于:该负极活性材料由硅粉、氧化亚硅和碳构成,所述负极活性材料的制备方法如下:

步骤一:硅粉的预处理,首先,称取2~5g硅粉放入80mL的球磨罐中,按照球料比为35:1称取直径为10mm和5mm磨球若干,将球磨罐在氩气氛保护的手套箱中密封,控制球磨速度为450~550rpm,每球磨10~15min后,暂停5~8min,累积球磨时间为20~100h;得到硅/氧化亚硅材料;

步骤二:硅/氧化亚硅材料的热处理,取0.5~1.5g预处理的硅粉,均匀放置在石英舟内,然后将石英舟放入管式炉中,随后对管式炉抽真空,并用高纯氩气进行置换2~3次,随后以流量为100mL/min的速度通入保护性气体氩气,控制管式炉以10℃/min的升温速率进行升温,升温到950℃,保温4h,待保温时间结束后,样品随炉自然冷却至室温;

步骤三:硅/氧化亚硅/碳复合材料的制备,取步骤二制备的热处理后的硅/氧化亚硅材料3~5g,放到500mL去离子水中超声分散5~8h,然后加入柠檬酸,继续超声分散15~30min,最后将得到的混合物放入烘箱中干燥,干燥温度为100~120℃,干燥时间为12~20h;得到前驱体混合物;

将上述前驱体混合物放置在石英舟内,将石英舟放入管式炉中,随后对管式炉抽真空处理,采用高纯氩气进行置换2~3次,随后以流量为100mL/min的速度通入保护性气体氩气,控制管式炉以10℃/min的升温速率进行升温,升温到450~800℃,保温4h,待保温时间结束后,样品随炉自然冷却至室温;得到硅/氧化亚硅/碳复合材料。

2. 根据权利要求1所述的一种锂离子电池用负极活性材料,其特征在于,所述硅粉的粒径为1~2微米。

3. 根据权利要求1所述的一种锂离子电池用负极活性材料,其特征在于,所述步骤三中硅/氧化亚硅与柠檬酸的质量比为1:2~10。

一种锂离子电池用负极活性材料

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池负极材料技术领域,尤其是一种锂离子电池用负极活性材料。

背景技术

[0002] 与传统铅酸、镍铬、镍氢等二次电池相比,锂离子电池具有高能量密度、长循环寿命、绿色无污染、低自放电率且环保无记忆效应等优点。随着石油天然气等不可再生资源日益枯竭,环境的日益恶化,新能源战略的实施已是大势所趋。研制并开发出安全、高性能的锂离子电池已经成为二次能源研究开发领域的热点之一。

[0003] 目前,锂离子电池已经在手机、笔记本电脑、数码产品等便携式电子设备领域获得了巨大的成功。近些年,锂离子电池在纯电动汽车、混合动力电动汽车和储能领域亦开始展现出诱人的潜力。众多厂商纷纷推出了基于锂离子电池技术的绿色能源汽车,并获得了社会的广泛关注,锂离子电池技术的飞速发展,除了具备优良的性能外,还顺应了现代科技对电池小型化、高能化的要求,同时还顺应了时代对于绿色和环保的要求。

[0004] 锂是金属中原子量最小、密度最轻、电化学储锂容量最高和电极电位最负。最早产业化的锂电池有 Li/SO_2 , Li/SOCl_2 , $\text{Li}/\text{SO}_2\text{Cl}_2$, 以及 Li/MnO_2 等多种类型,均以金属锂及其合金为负极的锂一次电池体系。被应用于医疗器械电源、通信设备、计算机和液晶显示器等领域。锂二次电池因为安全性较差没有成功推广,人们通过研究发现:在充电过程中,因为电极材料表面的不平整导致电位分布不均匀,造成金属锂在电极表面不均匀沉积,从而形成了大量的锂枝晶。部分锂枝晶易发生折断,使电池着火甚至于发生爆炸。

[0005] 锂离子电池负极材料常用的有碳负极材料、合金负极材料、过渡族金属氧化物、过度磷化物等。其中,碳负极材料的理论比容量是 372mAh/g ,是锂离子电池主要采用的负极材料,具有循环寿命长、安全性能好的优点;由于石墨化程度的不同,碳材料大致分为石墨、无定形碳。石墨具有良好的层状晶体结构,层与层之间通过范德华力结合,锂在石墨汇总的脱嵌反应主要繁盛在 $0\sim 0.25\text{V}$ 之间,嵌锂后 Li 进入层状结构形成 LiC_6 ,造成层间距变化约为 9% ,石墨的充放电电压平台较低,与正极材料匹配组成的电池平均输出电压较高。合金负极材料,当对锂电位在 $0.1\sim 1\text{V}$ 之间时,许多金属能够 and Li 发生电化学反应并形成可逆的合金相,硅基和锡基负极材料因其体积比容量和质量比能量远高于石墨负极材料而受到人们的追捧。然而,它们面临的最大挑战就是在充放电过程中活性物质存在巨大的体积变化、粉化脱落现象而导致容量衰退。过渡磷化物:过渡族金属磷化物在嵌锂后通过转化反应形成金属锂和相 Li_3P 。这一系列反应相当于以磷分子为中心发生氧化还原反应,过渡族磷化物因其比容量高和电化学性质较好而受到人们的关注。

发明内容

[0006] 为了克服现有技术中所存在的缺陷,本发明提供一种锂离子电池用负极活性材料。

[0007] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是：一种锂离子电池用负极活性材料，该负极活性材料由硅粉、氧化亚硅和碳构成，所述负极活性材料的制备方法如下：

[0008] 步骤一：硅粉的预处理，首先，称取2~5g硅粉放入80mL的球磨罐中，按照球料比为35:1称取直径为10mm和5mm磨球若干，将球磨罐在氩气氛保护的手套箱中密封，控制球磨速度为450~550rpm，每球磨10~15min后，暂停5~8min，累积球磨时间为20~100h；得到硅/氧化亚硅材料；

[0009] 步骤二：硅/氧化亚硅材料的热处理，取0.5~1.5g预处理的硅粉，均匀放置在石英舟内，然后将石英舟放入管式炉中，随后对管式炉抽真空，并用高纯氩气进行置换2~3次，随后以流量为100mL/min的速度通入保护性气体氩气，控制管式炉以10℃/min的升温速率进行升温，升温到950℃，保温4h，待保温时间结束后，样品随炉自然冷却至室温；

[0010] 步骤三：硅/氧化亚硅/碳复合材料的制备，取步骤二制备的热处理后的硅/氧化亚硅材料3~5g，放到500mL去离子水中超声分散5~8h，然后加入柠檬酸，继续超声分散15~30min，最后将得到的混合物放入烘箱中干燥，干燥温度为100~120℃，干燥时间为12~20h；得到前驱体混合物；

[0011] 将上述前驱体混合物放置在石英舟内，将石英舟放入管式炉中，随后对管式炉抽真空处理，采用高纯氩气进行置换2~3次，随后以流量为100mL/min的速度通入保护性气体氩气，控制管式炉以10℃/min的升温速率进行升温，升温到450~800℃，保温4h，待保温时间结束后，样品随炉自然冷却至室温；得到硅/氧化亚硅/碳复合材料。

[0012] 上述的一种锂离子电池用负极活性材料，所述硅粉的粒径为1~2微米。

[0013] 上述的一种锂离子电池用负极活性材料，所述步骤三中硅/氧化亚硅与柠檬酸的质量比为1:2~10。

[0014] 与现有技术相比本发明具有以下优点和突出性效果：

[0015] 本发明的有益效果是，本发明锂离子电池活性负极材料采用硅、氧化亚硅和碳材料复合而成，硅材料经过球磨预处理后形成了硅/氧化亚硅材料，缓解了硅材料的体积膨胀，增加了锂离子的迁移通道；经过处理的硅材料具有较高的非晶态结构、氧化亚硅缓冲相的引入以及适当的碳含量和碳导电网络，使材料具有较高容量和良好的循环性能；本发明采用的原材料来源丰富，成本低廉，适合工业化生产。

附图说明

[0016] 下面结合附图和实施例对本发明进一步说明。

[0017] 图1为本发明硅粉及其不同球磨时间制备的材料的XRD图谱(a)，拉曼光谱(b)；

[0018] 图2为实施例1球磨后的Si/SiO₂材料的TEM图和选区衍射图；

[0019] 图3为实施例1硅/氧化亚硅材料的热处理前后的XRD图谱和Raman光谱；

[0020] 图4为实施例1硅/氧化亚硅/碳复合材料首次容量-电压曲线；

[0021] 图5为实施例1制备的硅/氧化亚硅/碳复合材料的循环性能图。

具体实施方式

[0022] 为使本领域技术人员更好的理解本发明的技术方案，下面结合附图和具体实施方式对本发明作详细说明。

[0023] 【实施例1】

[0024] 一种锂离子电池用负极活性材料,该负极活性材料由硅粉、氧化亚硅和碳构成,所述负极活性材料的制备方法如下:

[0025] 步骤一:硅粉的预处理,首先,称取2.5g硅粉放入80mL的球磨罐中,按照球料比为35:1称取直径为10mm和5mm磨球若干,将球磨罐在氩气氛保护的手套箱中密封,控制球磨速度为500rpm,每球磨10min后,暂停5min,累积球磨时间为100h;得到硅/氧化亚硅材料;

[0026] 步骤二:硅/氧化亚硅材料的热处理,取0.5g预处理的硅粉,均匀放置在石英舟内,然后将石英舟放入管式炉中,随后对管式炉抽真空,并用高纯氩气进行置换3次,随后以流量为100mL/min的速度通入保护性气体氩气,控制管式炉以10℃/min的升温速率进行升温,升温到950℃,保温4h,待保温时间结束后,样品随炉自然冷却至室温;

[0027] 步骤三:硅/氧化亚硅/碳复合材料的制备,取步骤二制备的热处理后的硅/氧化亚硅材料3.5g,放到500mL去离子水中超声分散5h,然后加入柠檬酸,继续超声分散15min,最后将得到的混合物放入烘箱中干燥,干燥温度为120℃,干燥时间为12h;得到前驱体混合物;

[0028] 将上述前驱体混合物放置在石英舟内,将石英舟放入管式炉中,随后对管式炉抽真空处理,采用高纯氩气进行置换3次,随后以流量为100mL/min的速度通入保护性气体氩气,控制管式炉以10℃/min的升温速率进行升温,升温到800℃,保温4h,待保温时间结束后,样品随炉自然冷却至室温;得到硅/氧化亚硅/碳复合材料。

[0029] 进一步的,所述硅粉的粒径为1.5微米。

[0030] 进一步的,所述步骤三中硅/氧化亚硅与柠檬酸的质量比为1:3。

[0031] 【实施例2】

[0032] 一种锂离子电池用负极活性材料,该负极活性材料由硅粉、氧化亚硅和碳构成,所述负极活性材料的制备方法如下:

[0033] 步骤一:硅粉的预处理,首先,称取4.0g硅粉放入80mL的球磨罐中,按照球料比为35:1称取直径为10mm和5mm磨球若干,将球磨罐在氩气氛保护的手套箱中密封,控制球磨速度为550rpm,每球磨15min后,暂停8min,累积球磨时间为100h;得到硅/氧化亚硅材料;

[0034] 步骤二:硅/氧化亚硅材料的热处理,取1.5g预处理的硅粉,均匀放置在石英舟内,然后将石英舟放入管式炉中,随后对管式炉抽真空,并用高纯氩气进行置换3次,随后以流量为100mL/min的速度通入保护性气体氩气,控制管式炉以10℃/min的升温速率进行升温,升温到950℃,保温4h,待保温时间结束后,样品随炉自然冷却至室温;

[0035] 步骤三:硅/氧化亚硅/碳复合材料的制备,取步骤二制备的热处理后的硅/氧化亚硅材料5g,放到500mL去离子水中超声分散8h,然后加入柠檬酸,继续超声分散15min,最后将得到的混合物放入烘箱中干燥,干燥温度为100℃,干燥时间为20h;得到前驱体混合物;

[0036] 将上述前驱体混合物放置在石英舟内,将石英舟放入管式炉中,随后对管式炉抽真空处理,采用高纯氩气进行置换3次,随后以流量为100mL/min的速度通入保护性气体氩气,控制管式炉以10℃/min的升温速率进行升温,升温到700℃,保温4h,待保温时间结束后,样品随炉自然冷却至室温;得到硅/氧化亚硅/碳复合材料。

[0037] 进一步的,所述硅粉的粒径为2微米。

[0038] 进一步的,所述步骤三中硅/氧化亚硅与柠檬酸的质量比为1:5。

[0039] 以上实施例仅为本发明的示例性实施例,不用于限制本发明,本发明的保护范围由权利要求书限定。本领域技术人员可以在本发明的实质和保护范围内,对本发明做出各种修改或等同替换,这种修改或等同替换也应视为落在本发明的保护范围内。

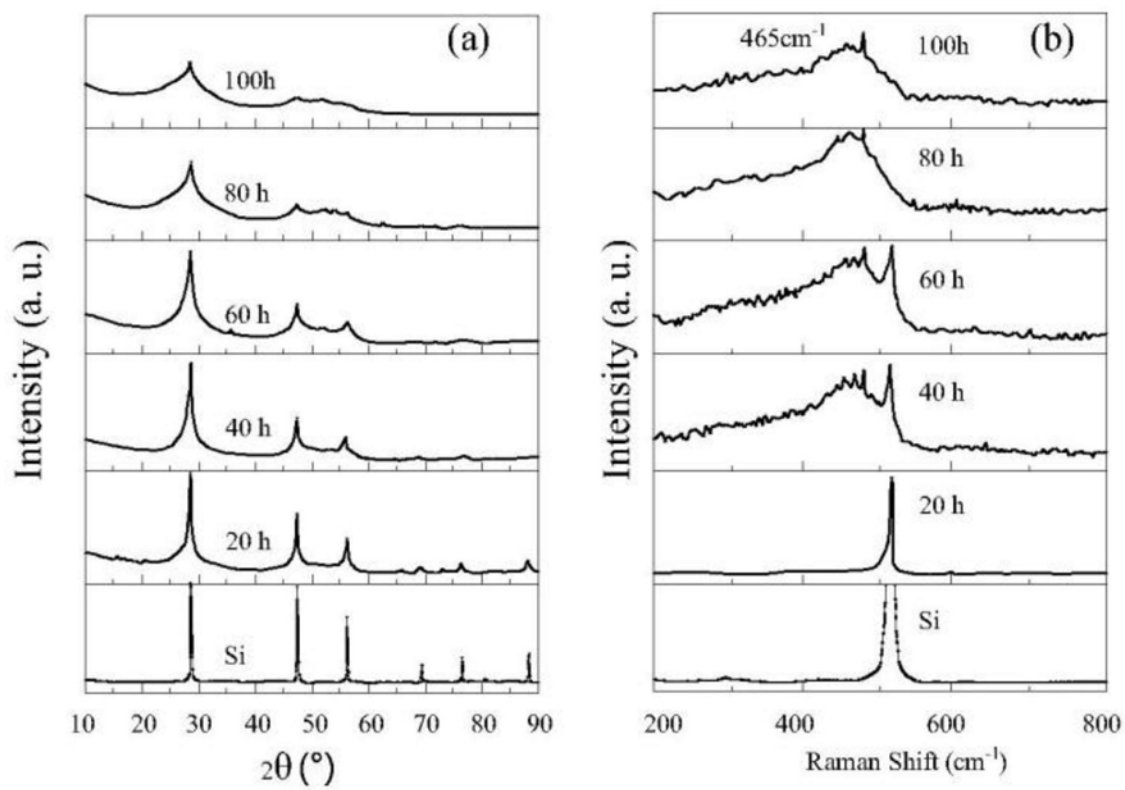


图1

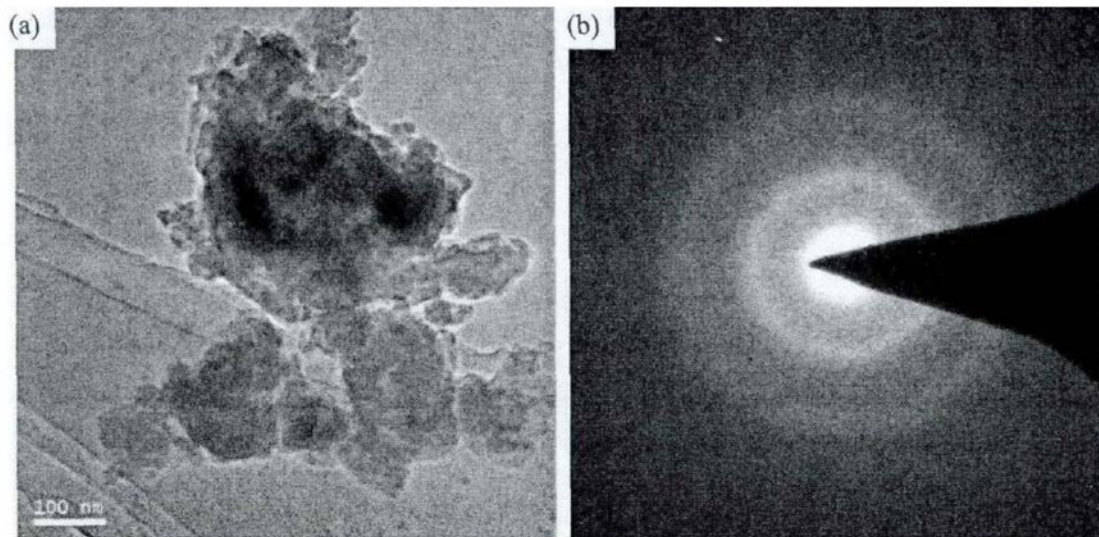


图2

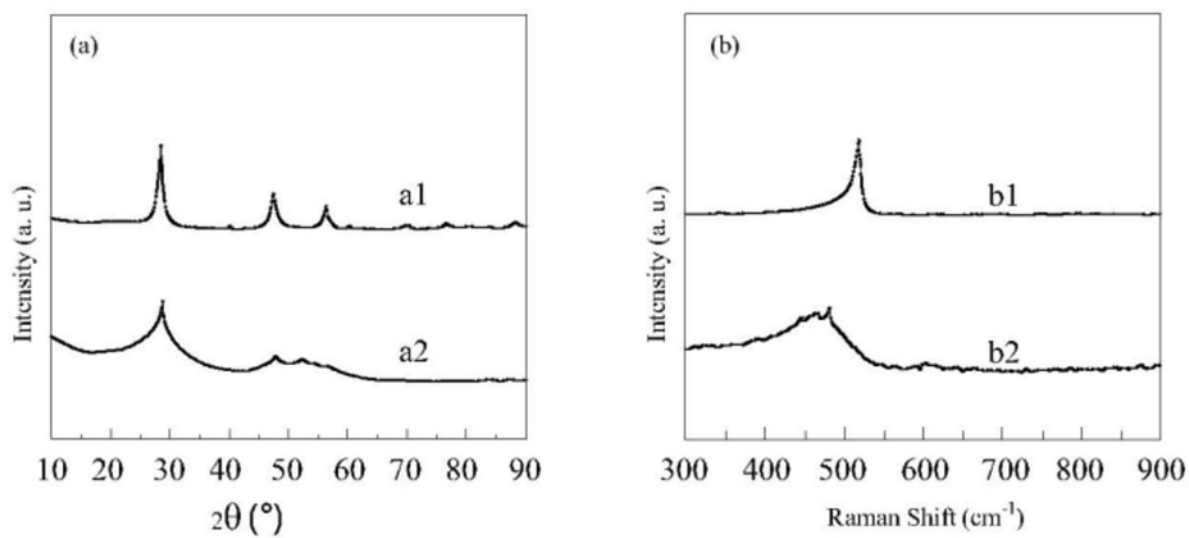


图3

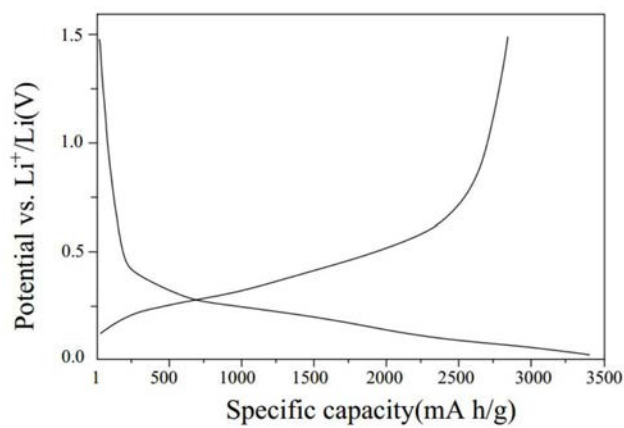


图4

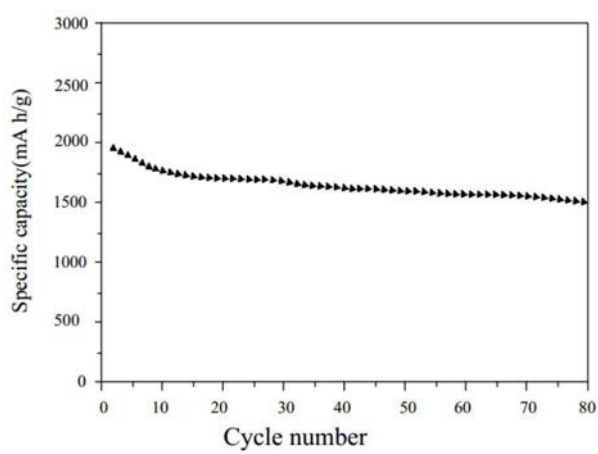


图5