



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103258988 B

(45) 授权公告日 2016. 04. 06

(21) 申请号 201310143447. X

审查员 焦延峰

(22) 申请日 2013. 06. 14

(73) 专利权人 三峡大学

地址 443002 湖北省宜昌市大学路 8 号

专利权人 中科恒达石墨股份有限公司

(72) 发明人 杨学林 石长川 王风军 周永涛

(74) 专利代理机构 宜昌市三峡专利事务所

42103

代理人 成钢

(51) Int. Cl.

H01M 4/131(2010. 01)

H01M 4/133(2010. 01)

H01M 4/1391(2010. 01)

H01M 4/1393(2010. 01)

(56) 对比文件

CN 101752547 A, 2010. 06. 23,

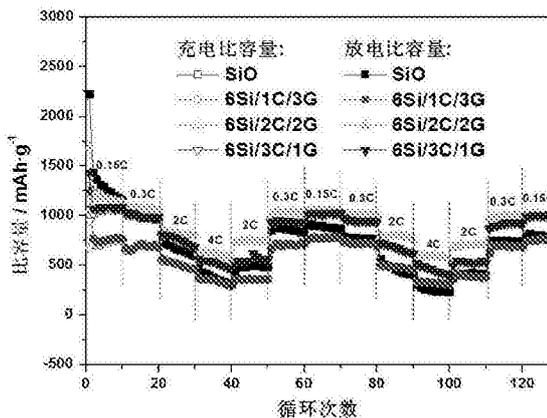
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种高性能一氧化硅 / 无定形碳 / 石墨复合负极材料及其制备方法

(57) 摘要

一种高性能一氧化硅 / 无定形碳 / 石墨复合负极材料, 是由以重量份计的以下组分制成: 一氧化硅 5-7 份, 碳水化合物 1-2 份, 天然鳞片石墨 1-4 份。制备该复合负极材料时, 将物料混合后进行高能球磨和高温热解, 最后研磨过筛得复合材料。该复合负极材料, 具有优异循环性能以及容量性能, 为 SiO 负极材料的实用化提供一定的可行性选择; 且其制备方法操作简单, 环保无污染, 易于推广。



1. 一种一氧化硅/无定形碳/石墨复合负极材料的制备方法,其特征在于,具体步骤为:

按Si/C/G 质量比为6:2:2,准确称取一定量的SiO₂ 粉末、蔗糖和天然鳞片石墨,机械球磨5h后在氩气气氛下,将球磨后的物料分别在200-250℃和900-1100℃下烧结2h 和3h,后随炉冷却;冷却后的物料在玛瑙研钵中研磨、过300目筛,即得一氧化硅/ 无定形碳/ 石墨复合负极材料。

一种高性能一氧化硅/无定形碳/石墨复合负极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于电化学电源领域,具体涉及一种锂离子电池一氧化硅/无定形碳/石墨复合负极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池自20世纪90年代初研发和成功以来,以其优越的性能(如工作电压高、比能量高、循环性能好、使用寿命长、工作温度范围宽、无记忆效应、自放电小、无污染等优点)已成为目前综合性能最好的电池体系。但是,随着便携式电子产品小型化发展及锂离子电池在航空、军事及汽车产业中的需求日益旺盛,电池的容量及能量密度亟待大幅度提高。目前,商品化锂离子电池主要采用具有优异循环性能的改性天然石墨和人造石墨作为其负极材料,但因其理论比容量(LiC_6 vs. 372mAh/g)较低,因此人们对于新型高比容量、长循环寿命负极材料寄予厚望。

[0003] 一氧化硅(SiO)负极材料因具有高的比容量(2400mAh/g)及优异的循环性能而受到人们的广泛关注,有望作为锂离子电池石墨化碳材料的替代产品。然而将 SiO 作为锂离子电池负极材料,其可逆性能并不理想,主要原因如下: SiO 在首次嵌锂过程中会生成电化学惰性相 Li_2O 和 Li_4SiO_4 ($5\text{SiO}+6\text{Li}\rightarrow\text{Li}_2\text{O}+\text{Li}_4\text{SiO}_4+4\text{Si}$);后续嵌/脱锂过程中,非晶硅为储锂母体($\text{Si}+x\text{Li}\rightarrow\text{Li}_x\text{Si}$),但其本征电导率低($6.7\times 10^{-4}\text{S/cm}$)且在锂离子嵌/脱过程中体积变化大($80\sim 400\%$)。电导率低会使活性物质颗粒间电荷传递受阻,而体积变化产生的应力会引起硅颗粒破裂、粉化,最终会因为硅颗粒间以及颗粒与集流体间的电接触丧失而失效。针对上述问题,近年来研究人员对 SiO_x ($0\leq x\leq 2$)基负极材料进行了深入的研究。一方面,通过高能球磨法将 SiO 晶粒尺寸降到亚微米或纳米级以减小颗粒的绝对体积变化,但当颗粒尺寸减小到 30nm 以下时,纳米颗粒易团聚,在反复充放电过程中易发生“电化学烧结”现象,循环性能反而降低;另一方面,将纳米 SiO 颗粒分散于电化学惰性相或电化学活性相基体中,借助于基体相吸收硅颗粒体积变化进而阻止颗粒粉化失效。其中,最为广泛采用的是利用水热炭化、高温热解有机物前驱体(聚乙烯醇、聚糠醇等)、化学气相沉积以及溶胶凝胶法等将 SiO 颗粒分散于无定形碳基体中制备 SiO_x/C 复合负极材料,利用无定形碳质轻、体积效应小及导电性好等优点可有效改善 SiO 负极材料的循环性能,但其长期的循环稳定性以及容量性能仍有待提高。另外,利用 SiO 的高温歧化反应、金属(Mg 、 Li 等)热还原、化学刻蚀等方法可制备具有核壳、巢形以及多孔结构 Si/SiO_x 复合负极材料,所制备的复合材料具有优异的循环性能和较高的可逆容量,但制备工艺的复杂化、高的制备成本,甚至需使用具有强腐蚀性、毒性的 HF 作为刻蚀液,从而阻碍了其实用化进程。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种高性能一氧化硅/无定形碳/石墨复合负极材料及其制备方法,该复合负极材料具有优异循环性能以及容量性能,且制备方法简单环保,为 SiO 负

极材料的实用化提供一定的可行性选择。

[0005] 为解决上述技术问题,本发明所采用的技术方案是:一种高性能一氧化硅/无定形碳/石墨复合负极材料,其特征在于:是由以重量份计的以下原料制成:一氧化硅5-7份,碳水化合物1-3份,天然鳞片石墨1-4份;其中,无定形碳由所使用的碳水化合物经过高温热解后获得。

[0006] 优化的复合负极材料,是由以重量份计的以下组分制成:一氧化硅6份,碳水化合物2份,天然鳞片石墨2份。

[0007] 所述的天然鳞片石墨的固定碳含量 $\geq 99\%$ 。

[0008] 碳水化合物分子式符合 $C_nH_{2n}O_m$,且 $m \leq n$,常采用葡萄糖、蔗糖、果糖等。

[0009] 一种高性能一氧化硅/无定形碳/石墨复合负极材料的制备方法,具体步骤为:

[0010] 1)按照比例称取一氧化硅、碳水化合物及天然鳞片石墨置于球磨罐中,高能球磨5h,球磨转速为475rpm;

[0011] 2)在氩气氛下,将球磨后的物料分别在200-250°C和900-1100°C下烧结2h和3h,后随炉冷却;

[0012] 3)冷却后的物料在玛瑙研钵中研磨、过300目筛,即得一氧化硅/无定形碳/石墨复合负极材料。

[0013] 所述的球磨罐为不锈钢球磨罐,球磨罐内放置与物料质量比为20:1的不锈钢钢球。

[0014] 所述球磨罐密封时在氩气环境中进行。

[0015] 无定形碳质轻、体积效应小及导电性好等优点可有效改善SiO₂负极材料的循环性能。

[0016] 本发明提供的复合负极材料,与其它纯SiO₂负极材料的相比,具有以下几个显著的特点:

[0017] 1)经过机械球磨和高温烧结处理后,纳米SiO₂颗粒被无定形碳粘结并均匀地分散于天然石墨鳞片上,使材料兼具石墨循环稳定性好和一氧化硅容量高的双重特点。

[0018] 2)碳水化合物经过高温裂解后,所生成的无定形碳不仅能缓冲SiO₂的体积变化,还能有效充当了纳米SiO₂颗粒及鳞片石墨的“连接介质”,有效改善了石墨层与SiO₂颗粒间的接触效果,可使得SiO₂颗粒在电化学嵌/脱锂过程中积累的电荷能够借助于石墨层进行快速传递,因此,材料具有优异的容量性能和倍率循环性能。

[0019] 3)合成过程不使用有机溶剂,工艺简单、易于操作。

[0020] 4)材料制备成本低,制备方法操作简单,环保无污染。

附图说明

[0021] 以下将一氧化硅/无定形碳/石墨复合负极材料称为SiO₂/C/G复合负极材料,且不同配比的SiO₂/C/G复合材料记为xSi/yC/zG。

[0022] 图1为SiO₂原料以及所制备SiO₂/C/G(6Si/yC/zG)复合材料的X-射线衍射图谱。

[0023] 图2为6Si/2C/2G复合负极材料在20000的放大倍率下的扫描电镜照片。

[0024] 图3为6Si/2C/2G复合负极材料在150000的放大倍率下的扫描电镜照片。

[0025] 图4为6Si/2C/2G复合材料在图2的A处所对应区域的能谱图(EDX mapping)。

[0026] 图5是SiO₂及不同比例SiO₂/C/G复合材料的循环性能的对比图。

[0027] 图6不同比例SiO₂/C/G复合材料在不同充放电倍率下的电化学性能。

具体实施方式

[0028] 下面结合附图、比较例、实施例来进一步说明本发明,但实施例仅在于说明本发明,而不是对其进行限制。

[0029] 为描述方便,首先对比较例加以叙述,然后再将各实施例与之比较,显示出本发明的效果。

[0030] 比较例:

[0031] 将SiO₂粉末与乙炔黑(DENKA,日本)混合后,加入含有羧甲基纤维素钠(CMC,分析纯、国药)的去离子水溶液中混成浆料;该溶液质量分数为2.0%,SiO₂原料、乙炔黑和CMC的质量比为3:1:1。将得到的浆料涂布于铜箔上,经过干燥、冲膜和压膜制成工作电极。以金属锂箔为对电极,Celgard[®]2400聚丙烯膜为隔膜,1M LiPF₆/(EC+DMC)溶液(LB-301,张家港国泰华荣)为电解液,在0.15mA的恒定电流下,0.02~1.5V的电压范围内进行充放电实验。首次嵌锂容量为1550.1mAh·g⁻¹,脱锂容量为920.2mAh·g⁻¹,100次循环的嵌锂容量为534.5mAh·g⁻¹,脱锂容量为532.5mAh·g⁻¹,其容量保持率为57.9%,容量衰减较大。在循环过程中,硅的导电性较差,且体积变化较大,从而导致其电化学性能不佳。

[0032] 实施例1:

[0033] 按Si/C/G质量比为5:1:4,准确称取一定量的SiO₂粉末、葡萄糖和天然鳞片石墨,在氩气保护下机械球磨5h后进行热处理,球磨工艺以及热处理条件均参照上述具体的实施方案。将所得的5Si₂/1C/4G复合材料制备电极进行电化学测试。电极制备方法电池组装及测试条件均同对比例1。

[0034] 通过测试得到材料首次嵌锂容量为889.7mAh·g⁻¹,脱锂容量为420.8mAh·g⁻¹;100次循环的嵌锂容量为637.1mAh·g⁻¹,脱锂容量为635.7mAh·g⁻¹,其容量保持率为151.1%,容量有逐渐上升趋势,其容量性能和循环稳定性较SiO₂原料已有明显的改善。

[0035] 实施例2:

[0036] 按Si/C/G质量比为5:2:3,准确称取一定量的SiO₂粉末、葡萄糖和天然鳞片石墨,在氩气保护下机械球磨5h后进行热处理,球磨工艺以及热处理条件均发明内容中所述的具体实施方案。然后将所得的5Si₂/2C/3G复合材料制备电极进行电化学测试,电极制备方法电池组装及测试条件均同对比例1。

[0037] 通过测试得到材料首次嵌锂容量为1176.7mAh·g⁻¹,脱锂容量为684.6mAh·g⁻¹,100次循环的嵌锂容量为724.6mAh·g⁻¹,脱锂容量为722.9mAh·g⁻¹,其容量保持率为105.6%,容量基本无衰减,较SiO₂原料和5Si₂/1C/4G复合材料有显著的提高。SiO₂含量的增加有利于提高复合材料的整体容量水平,而30%的石墨含量也保证了其良好的导电性,使其容量能够得到稳定的释放。

[0038] 实施例3:

[0039] 按Si/C/G质量比为6:1:3,准确称取一定量的SiO₂粉末、蔗糖和天然鳞片石墨,在氩气保护下机械球磨5h后进行热处理,球磨工艺以及热处理条件均参照上述具体的实施方案。将所得的6Si₂/1C/3G复合材料制备电极进行电化学测试。电极制备方法电池组装及测试

条件均同对比例1。

[0040] 通过测试得到材料首次嵌锂容量为 $1156.8\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,脱锂容量为 $628.6\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,100次循环的嵌锂容量为 $822.6\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,脱锂容量为 $817.3\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,其容量保持率为130%,容量有逐渐上升趋势,较SiO原料已有明显的改善。

[0041] 实施例4:

[0042] 按Si/C/G质量比为6:2:2,准确称取一定量的SiO粉末、蔗糖和天然鳞片石墨,在氩气保护下机械球磨5h后进行热处理,球磨工艺以及热处理条件均参照上述具体的实施方案。将所得的6Si/2C/2G复合材料制备电极进行电化学测试。电极制备方法电池组装及测试条件均同对比例1。

[0043] 通过测试得到材料首次嵌锂容量为 $1673.8\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,脱锂容量为 $1068.7\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$;100次循环的嵌锂容量为 $1113.4\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,脱锂容量为 $1108.9\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,其容量保持率为103.8%,容量无明显衰减趋势,较SiO原料以及6Si/1C/3G复合材料均有进一步的提高。其优异的电化学性能主要与纳米SiO因球磨而细化且高度分散、无定形碳基体对Si体积变化的缓冲作用以及石墨对复合材料导电性的改善相关,如图2所示。

[0044] 实施例5:

[0045] 按Si/C/G质量比为6:3:1,准确称取一定量的SiO粉末、蔗糖和天然鳞片石墨,在氩气保护下机械球磨5h后进行热处理,球磨工艺以及热处理条件均参照上述具体的实施方案。将所得的6Si/3C/1G复合材料制备电极进行电化学测试。电极制备方法电池组装及测试条件均同对比例1。

[0046] 通过测试得到材料首次嵌锂容量为 $1638.8\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,脱锂容量为 $964.7\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$;100次循环的嵌锂容量为 $1012.1\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,脱锂容量为 $1008.9\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,其容量保持率为104.6%,容量无明显衰减趋势,但容量性能以及循环性能较6Si/2C/2G复合材料有一定程度的降低,这主要与复合材料中石墨含量的降低有关,但相对于SiO原料仍有很大程度上的改善。

[0047] 实施例6:

[0048] 按Si/C/G质量比为7:1:2,准确称取一定量的SiO粉末、果糖和天然鳞片石墨,在氩气保护下机械球磨5h后进行热处理,球磨工艺以及热处理条件均参照上述具体的实施方案。将所得的7Si/1C/2G复合材料制备电极进行电化学测试。电极制备方法电池组装及测试条件均同对比例1。

[0049] 通过测试得到材料首次嵌锂容量为 $1324.9\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,脱锂容量为 $734.7\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$;100次循环的嵌锂容量为 $1050.7\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,脱锂容量为 $1046.5\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,其容量保持率为143.4%,容量呈逐渐上升趋势,这主要与复合材料中天然石墨优异的导电性能以及果糖高温热解后所获得的无定形碳对Si体积变化的缓冲作用有关,较SiO原料有明显的改善。

[0050] 实施例7:

[0051] 按Si/C/G质量比为7:2:1,准确称取一定量的SiO粉末、果糖和天然鳞片石墨,在氩气保护下机械球磨5h后进行热处理,球磨工艺以及热处理条件均参照上述具体的实施方案。将所得的7Si/2C/1G复合材料制备电极进行电化学测试。电极制备方法电池组装及测试条件均同对比例1。

[0052] 通过测试得到材料首次嵌锂容量为 $1681.8\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,脱锂容量为 $1038.2\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$;

100次循环的嵌锂容量为 $787.8\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,脱锂容量为 $787.2\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,其容量保持率为75.8%,容量呈逐渐衰减趋势,这主要与复合材料中石墨含量的降低有关,但相对于SiO原料仍有一定程度上的改善。

[0053] 图1为SiO原料以及所制备SiO/C/G(6Si/yC/zG)复合材料的X-射线衍射图谱。从图中可以看出,复合材料中有明显的石墨衍射峰,说明了在球磨后天然石墨依然保持了良好的晶体结构。另外,复合材料的XRD图谱中无单质硅的衍射峰,说明在 900°C 的热解温度下,SiO仍以无定形态存在。

[0054] 图2和图3为6Si/2C/2G复合负极材料不同放大倍率下的扫描电镜照片,图4为6Si/2C/2G复合材料在图2的A处所对应区域的能谱图(EDX mapping)。从图2及图3中可以看出,经过机械球磨和高温热解后,纳米SiO颗粒被无定形碳粘结且均匀分散在鳞片石墨上,与其能谱图中Si、C、O元素的均匀分布相一致。

[0055] 图5对比了SiO及不同比例SiO/C/G复合材料的循环性能。从中可以看出,相较于SiO原料,包覆改性后复合材料的电化学性能得到了明显的提高。当SiO含量一定时,复合材料的循环稳定性随着石墨含量的降低而下降。其中,当复合材料中硅/碳/石墨质量比为6:2:2时,复合材料具有最佳的电化学性能。其首次可逆比容量为 $1068.7\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,100次循环后,其可逆容量仍可维持在 $1108.9\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,容量保持率为103.8%。

[0056] 图6为不同比例SiO/C/G复合材料在不同充放电倍率下的电化学性能。从中可知,SiO原料、6Si/1C/3G、6Si/2C/2G和6Si/3C/1G复合材料首次可逆容量分别为1373.2、676.6、1060.8和 $947.7\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。其中,6Si/2C/2G复合材料在不同倍率下的比容量及循环稳定性比其它材料更好。在0.15C(0.25mA/mg)、0.3C及2C倍率下,其可逆容量分别约为1043.4、1003.9和 $816.6\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,循环稳定性较好,10次循环内基本无容量衰减;在4C倍率下,其容量有所衰减,但仍可维持在 $560\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上,较SiO原料已有明显改善。

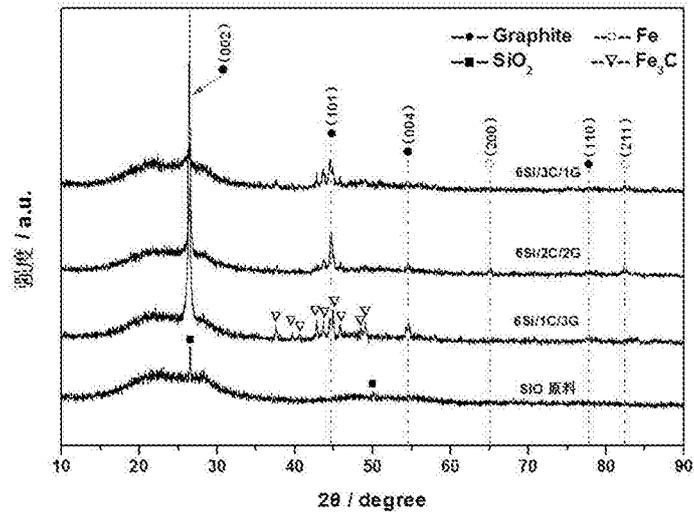


图1

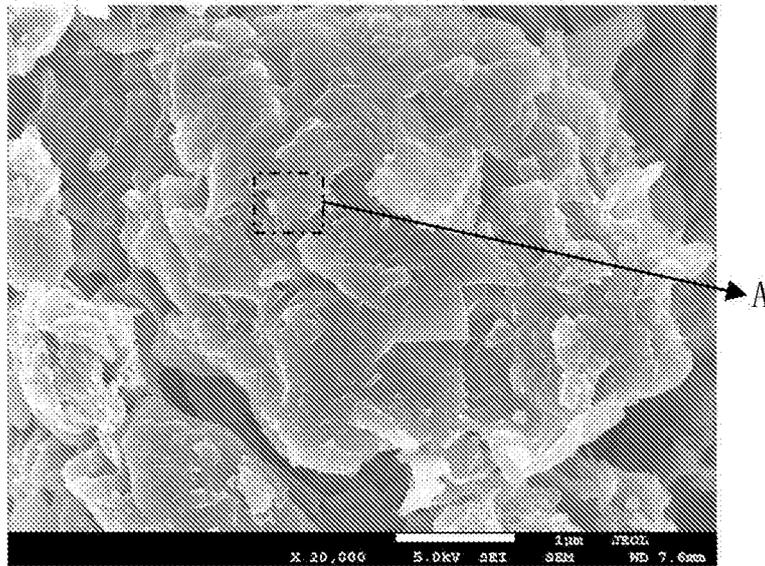


图2

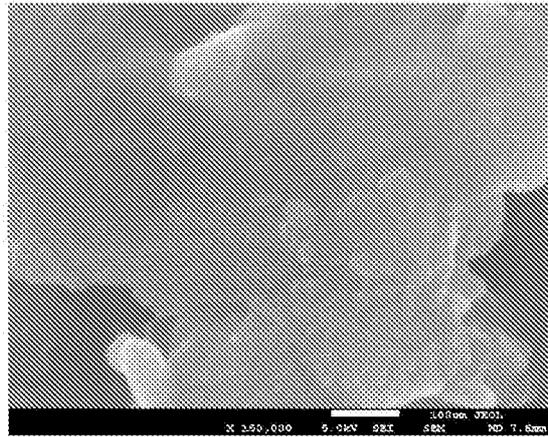


图3

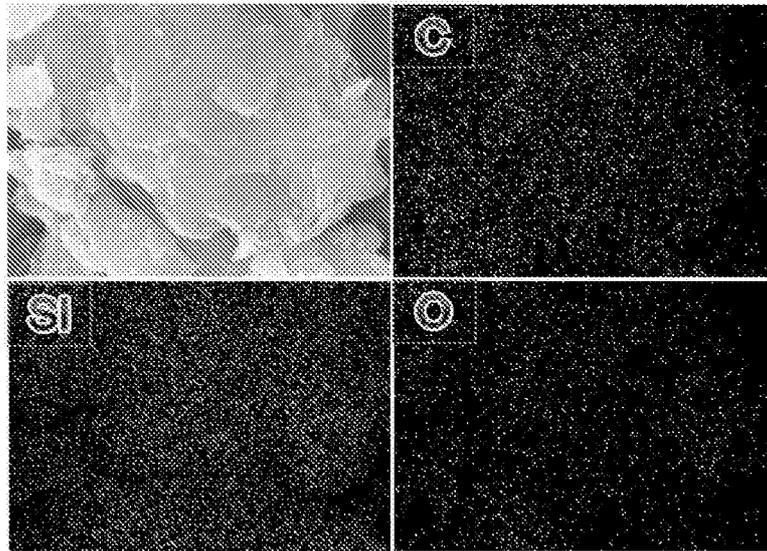


图4

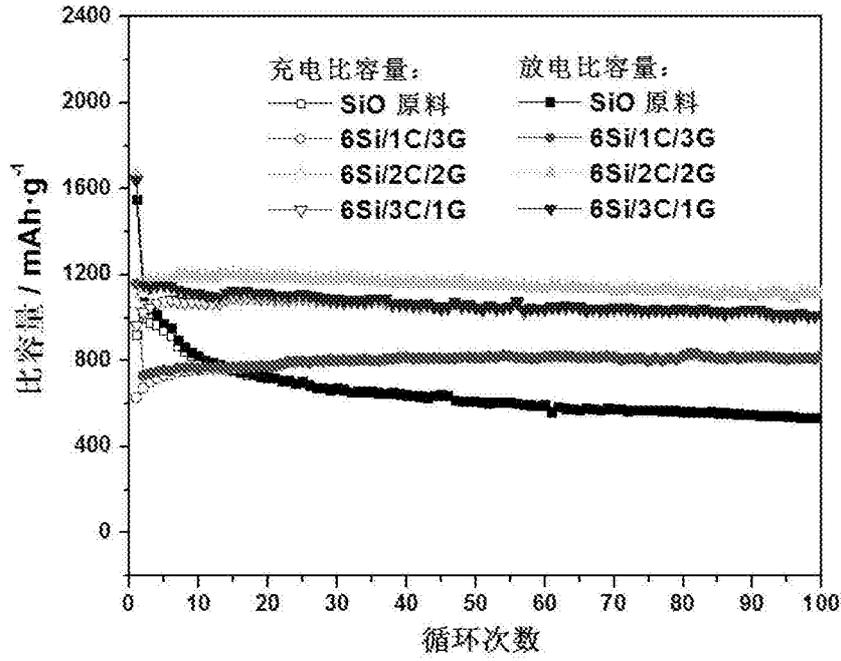


图5

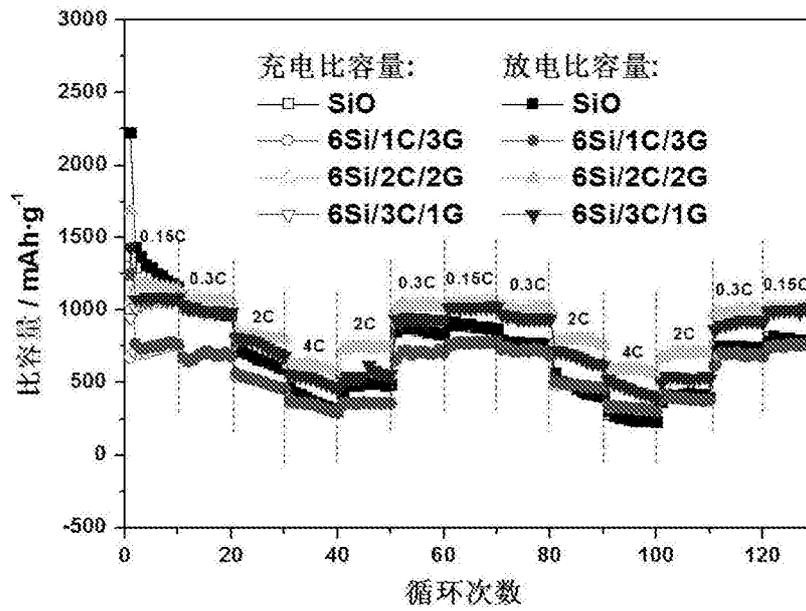


图6