



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114709382 A

(43) 申请公布日 2022. 07. 05

(21) 申请号 202210255422.8

(22) 申请日 2022.03.15

(71) 申请人 惠州市贝特瑞新材料科技有限公司

地址 516000 广东省惠州市惠阳区镇隆镇
黄洞村湖洋坑地段(本公司厂区内)高温煅烧车间

申请人 惠州市鼎元新能源科技有限公司

(72) 发明人 王培初 邓明华 任建国 田立斌
黄浩

(74) 专利代理机构 惠州知依专利代理事务所

(普通合伙) 44694

专利代理师 罗佳龙

(51) Int.Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/583 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

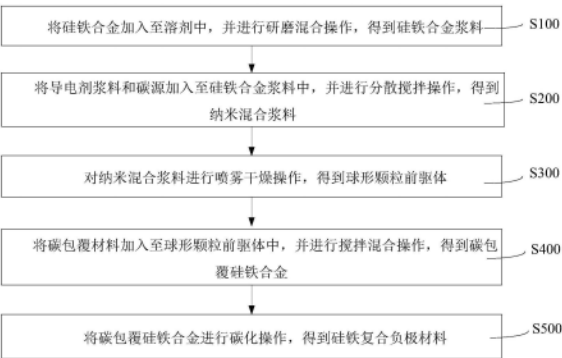
权利要求书1页 说明书12页 附图4页

(54) 发明名称

硅铁复合负极材料及其制备方法

(57) 摘要

本申请提供一种硅铁复合负极材料及其制备方法。上述的硅铁复合负极材料的制备方法包括以下步骤:将硅铁合金加入至溶剂中,并进行研磨混合操作,得到硅铁合金浆料;将导电剂浆料和碳源加入至硅铁合金浆料中,并进行分散搅拌操作,得到纳米混合浆料;对纳米混合浆料进行喷雾干燥操作,得到球形颗粒前驱体;将碳包覆材料加入至球形颗粒前驱体中,并进行搅拌混合操作,得到碳包覆硅铁合金;将碳包覆硅铁合金进行碳化操作,得到硅铁复合负极材料。上述的硅铁复合负极材料的制备方法能够有效提高硅铁复合负极材料的比容量和首次充放电效率。



1. 一种硅铁复合负极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
将硅铁合金加入至溶剂中,并进行研磨混合操作,得到硅铁合金浆料;
将导电剂浆料和碳源加入至所述硅铁合金浆料中,并进行分散搅拌操作,得到纳米混合浆料;
对所述纳米混合浆料进行喷雾干燥操作,得到球形颗粒前驱体;
将碳包覆材料加入至所述球形颗粒前驱体中,并进行搅拌混合操作,得到碳包覆硅铁合金;
将所述碳包覆硅铁合金进行碳化操作,得到所述硅铁复合负极材料。
2. 根据权利要求1所述的硅铁复合负极材料的制备方法,其特征在于,所述硅铁合金的平均粒径小于 $100\mu\text{m}$ 。
3. 根据权利要求1所述的硅铁复合负极材料的制备方法,其特征在于,所述溶剂为无水乙醇或异丙醇。
4. 根据权利要求1所述的硅铁复合负极材料的制备方法,其特征在于,所述研磨混合操作中的研磨时间为0.5小时~2小时。
5. 根据权利要求1所述的硅铁复合负极材料的制备方法,其特征在于,所述导电剂浆料为导电石墨、碳纤维、石墨烯、科琴黑、气相生长碳纤维和碳纳米管中的至少一种。
6. 根据权利要求1所述的硅铁复合负极材料的制备方法,其特征在于,所述碳源为SBR、PVP中的至少一种。
7. 根据权利要求1所述的硅铁复合负极材料的制备方法,其特征在于,所述碳源的添加量为所述硅铁合金的5%~15%。
8. 根据权利要求1所述的硅铁复合负极材料的制备方法,其特征在于,所述喷雾干燥操作中的进口温度为 220°C ~ 250°C ,出口温度为 80°C ~ 100°C 。
9. 根据权利要求1所述的硅铁复合负极材料的制备方法,其特征在于,所述碳化操作中的温度为 800°C ~ 1000°C 。
10. 一种硅铁复合负极材料,其特征在于,所述硅铁复合负极材料由权利要求1~9中任一所述的硅铁复合负极材料的制备方法制备得到。

硅铁复合负极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及新材料技术领域,特别是涉及一种硅铁复合负极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着锂离子电池应用越来越广泛,对比能量和成本的要求越来越高。目前商品化的主要采用石墨负极材料,经过近三十年的发展,其能量密度已接近理论值水平(理论比容量372mAh/g),从而限制了锂离子电池能量密度的进一步提高。近年来,高容量的负极材料受到广泛关注,其中硅负极材料由于高的比容量(理论比容量达到4200mAh/g)具有良好发展前景。

[0003] 但硅负极在充放电过程中由于体积膨胀大导致循环性能差,目前主要通过纳米化和碳包覆并与石墨复合后制备硅碳负极材料,并已得到产业化应用,但硅的纳米化成本高,目前硅的添加量较低。硅铁合金可降低充放电过程体积膨胀,但由于导电性较差,有效比容量较低。

发明内容

[0004] 本发明的目的是克服现有技术中的不足之处,提供一种提高有效比容量和首次充放电效率的硅铁复合负极材料及其制备方法。

[0005] 本发明的目的是通过以下技术方案来实现的:

[0006] 一种硅铁复合负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0007] 将硅铁合金加入至溶剂中,并进行研磨混合操作,得到硅铁合金浆料;

[0008] 将导电剂浆料和碳源加入至所述硅铁合金浆料中,并进行分散搅拌操作,得到纳米混合浆料;

[0009] 对所述纳米混合浆料进行喷雾干燥操作,得到球形颗粒前驱体;

[0010] 将碳包覆材料加入至所述球形颗粒前驱体中,并进行搅拌混合操作,得到碳包覆硅铁合金;

[0011] 将所述碳包覆硅铁合金进行碳化操作,得到所述硅铁复合负极材料。

[0012] 在其中一个实施例中,所述硅铁合金的平均粒径小于100 μm 。

[0013] 在其中一个实施例中,所述溶剂为无水乙醇或异丙醇。

[0014] 在其中一个实施例中,所述研磨混合操作中的研磨时间为0.5小时~2小时。

[0015] 在其中一个实施例中,所述导电剂浆料为导电石墨、碳纤维、石墨烯、科琴黑、气相生长碳纤维和碳纳米管中的至少一种。

[0016] 在其中一个实施例中,所述碳源为SBR、PVP中的至少一种。

[0017] 在其中一个实施例中,所述碳源的添加量为所述硅铁合金的5%~15%。

[0018] 在其中一个实施例中,所述喷雾干燥操作中的进口温度为220 $^{\circ}\text{C}$ ~250 $^{\circ}\text{C}$,出口温度为80 $^{\circ}\text{C}$ ~100 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0019] 在其中一个实施例中,所述碳化操作中的温度为800 $^{\circ}\text{C}$ ~1000 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0020] 一种硅铁复合负极材料,所述硅铁复合负极材料由上述任一实施例所述的硅铁复合负极材料的制备方法制备得到。

[0021] 与现有技术相比,本发明至少具有以下优点:

[0022] 1、本发明的硅铁复合负极材料的制备方法中采用硅铁合金作为负极材料,通过在硅材料中引入第二金属相铁,由于铁对锂具有较好的惰性,硅与铁复合能够使活性物质硅均匀分散于惰性金属基体铁中,利用铁抑制硅在充放电过程中伴随着的体积变化,从而降低负极材料在充放电过程中的膨胀问题。此外,由 FeSi_2 相态在高温下通过原位反应合成的 FeSi ,作为非晶碳的缓冲层和导电剂能够提高负极材料的导电性和结构的稳定性。

[0023] 2、本发明的硅铁复合负极材料的制备方法中,将硅铁合金加入至溶剂中,并进行研磨混合操作,能够有效地降低硅铁合金浆料中颗粒的平均粒径,同时提高硅铁合金颗粒的均匀性,从而提高硅铁复合材料与导电剂及碳包覆材料之间的结合力,同时无需再将硅铁复合负极材料进行纳米化,有效地节省材料生产成本,提高硅铁复合负极材料的制备效率。进一步地,将导电剂浆料和碳源加入至硅铁合金浆料中,并进行分散搅拌操作,从而提高导电剂在硅铁复合材料中的分散性和结合性,使硅铁复合负极材料不仅能够缓冲硅体积效应,还能进一步提高硅铁复合负极材料的导电性,解决硅铁合金材料容量快速衰减问题。更进一步地,无定形碳源层包覆在 Si-Fe 合金或 Si-Fe 合金和导电剂的表面,一方面作为粘结剂通过增强复合材料的机械强度,保持复合材料在脱嵌锂过程中的结构稳定性,另一方面通过进一步吸收 Si-Fe 合金在电化学反应过程中的应力作用,维持电极结构的稳定性。

[0024] 3、本发明硅铁复合负极材料的制备方法中,通过对纳米混合浆料进行喷雾干燥操作,由于纳米混合浆料中各组分别经过研磨混合操作和分散搅拌操作,具有较好的均一性以及黏度易于喷雾,使纳米混合浆料有利于进行喷雾操作,从而增大纳米混合浆料的水分蒸发面积,加速干燥过程,进而提升干燥效果和干燥效率,形成均一性较好的球形颗粒前驱体,能够增大碳包覆面积。进一步地,通过对球形前驱体,即硅铁合金进行碳包覆,能够提高硅铁合金的导电性,从而改提高负极材料的有效比容量和首次充放电效率。

附图说明

[0025] 为了更清楚地说明本发明实施例的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,应当理解,以下附图仅示出了本发明的某些实施例,因此不应被看作是对范围的限定,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他相关的附图。

[0026] 图1为本发明一实施方式的硅铁复合负极材料制备方法的流程图;

[0027] 图2为图1所示硅铁复合负极材料制备方法制备得到的复合负极材料的SEM图;

[0028] 图3为图1所示硅铁复合负极材料制备方法制备得到的沥青包覆前复合负极材料的SEM图;

[0029] 图4为图1所示硅铁复合负极材料制备方法制备得到的沥青包覆后复合负极材料的SEM图。

具体实施方式

[0030] 为了便于理解本发明,下面将参照相关附图对本发明进行更全面的描述。附图中

给出了本发明的较佳实施方式。但是,本发明可以以许多不同的形式来实现,并不限于本文所描述的实施方式。相反地,提供这些实施方式的目的是使对本发明的公开内容理解的更加透彻全面。

[0031] 需要说明的是,当元件被称为“固定于”另一个元件,它可以直接在另一个元件上或者也可以存在居中的元件。当一个元件被认为是“连接”另一个元件,它可以是直接连接到另一个元件或者可能同时存在居中元件。本文所使用的术语“垂直的”、“水平的”、“左”、“右”以及类似的表述只是为了说明的目的,并不表示是唯一的实施方式。

[0032] 除非另有定义,本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本发明的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。本文中在本发明的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实施方式的目的,不是旨在于限制本发明。本文所使用的术语“及/或”包括一个或多个相关的所列项目的任意的和所有的组合。

[0033] 本申请提供一种硅铁复合负极材料的制备方法,包括以下步骤:将硅铁合金加入至溶剂中,并进行研磨混合操作,得到硅铁合金浆料;将导电剂浆料和碳源加入至所述硅铁合金浆料中,并进行分散搅拌操作,得到纳米混合浆料;对所述纳米混合浆料进行喷雾干燥操作,得到球形颗粒前驱体;将碳包覆材料加入至所述球形颗粒前驱体中,并进行搅拌混合操作,得到碳包覆硅铁合金;将所述碳包覆硅铁合金进行碳化操作,得到所述硅铁复合负极材料。

[0034] 上述的硅铁复合负极材料的制备方法中,采用硅铁合金作为负极材料,通过在硅材料中引入第二金属相铁,由于铁对锂具有较好的惰性,硅与铁复合能够使活性物质硅均匀分散于惰性金属基体铁中,利用铁抑制硅在充放电过程中伴随着的体积变化,从而降低负极材料在充放电过程中的膨胀问题。此外,由 FeSi_2 相态在高温下通过原位反应合成的 FeSi ,作为非晶碳的缓冲层和导电剂能够提高负极材料的导电性和结构的稳定性。将硅铁合金加入至溶剂中,并进行研磨混合操作,能够有效地降低硅铁合金浆料中颗粒的平均粒径,同时提高硅铁合金颗粒的均匀性,从而提高硅铁复合材料与导电剂及碳包覆材料之间的结合力,同时无需再将硅铁复合负极材料进行纳米化,有效地节省材料生产成本,提高硅铁复合负极材料的制备效率。进一步地,将导电剂浆料和碳源加入至硅铁合金浆料中,并进行分散搅拌操作,从而提高导电剂在硅铁复合材料中的分散性和结合性,使硅铁复合负极材料不仅能够缓冲硅体积效应,还能进一步提高硅铁复合负极材料的导电性,解决硅铁合金材料容量快速衰减问题。更进一步地,无定形碳源层包覆在 Si-Fe 合金或 Si-Fe 合金和导电剂的表面,一方面作为粘结剂通过增强复合材料的机械强度,保持复合材料在脱嵌锂过程中的结构稳定性,另一方面通过进一步吸收 Si-Fe 合金在电化学反应过程中的应力作用,维持电极结构的稳定性。通过对纳米混合浆料进行喷雾干燥操作,由于纳米混合浆料中各组分别经过研磨混合操作和分散搅拌操作,具有较好的均一性以及黏度易于喷雾,使纳米混合浆料有利于进行喷雾操作,从而增大纳米混合浆料的水分蒸发面积,加速干燥过程,进而提升干燥效果和干燥效率,形成均一性较好的球形颗粒前驱体,能够增大碳包覆面积。进一步地,通过对球形前驱体,即硅铁合金进行碳包覆,能够提高硅铁合金的导电性,从而提高负极材料的有效比容量和首次充放电效率。

[0035] 请参阅图1,为了更好地理解本申请的硅铁复合负极材料的制备方法,以下对本申请的硅铁复合负极材料的制备方法作进一步的解释说明,一实施方式的硅铁复合负极材料

的制备方法包括如下步骤:

[0036] S100、将硅铁合金加入至溶剂中,并进行研磨混合操作,得到硅铁合金浆料。

[0037] 在本实施例中,将微米级的工业用硅铁合金,加入至溶剂中,得到硅铁合金溶液,然后将硅铁合金溶液在砂磨机中进行研磨混合操作,从而得到均匀性较好的硅铁合金浆料。需要说明的是,采用硅铁合金作为负极材料,通过在硅材料中引入第二金属相铁,由于铁对锂具有较好的惰性,硅与铁复合能够使活性物质硅均匀分散于惰性金属基体铁中,利用铁抑制硅在充放电过程中伴随着的体积变化,从而降低负极材料在充放电过程中的膨胀问题。此外,由 FeSi_2 相态在高温下通过原位反应合成的 FeSi ,作为非晶碳的缓冲层和导电剂能够提高负极材料的导电性和结构的稳定性。将硅铁合金加入至溶剂中,并进行研磨混合操作,能够有效地降低硅铁合金浆料中颗粒的平均粒径,同时提高硅铁合金颗粒的均匀性,从而提高硅铁复合材料与导电剂及碳包覆材料之间的结合力,同时无需再将硅铁复合负极材料进行纳米化,有效地节省材料生产成本,提高硅铁复合负极材料的制备效率。

[0038] S200、将导电剂浆料和碳源加入至硅铁合金浆料中,并进行分散搅拌操作,得到纳米混合浆料。

[0039] 在本实施例中,将导电剂浆料和碳源加入至硅铁合金浆料中,并采用真空高速分散搅拌机进行分散搅拌操作,从而提高导电剂在硅铁复合材料中的分散性和结合性,使硅铁复合负极材料不仅能够缓冲硅体积效应,还能进一步提高硅铁复合负极材料的导电性,解决硅铁合金材料容量快速衰减问题。更进一步地,无定形碳源层包覆在 Si-Fe 合金或 Si-Fe 合金和导电剂的表面,一方面作为粘结剂通过增强复合材料的机械强度,保持复合材料在脱嵌锂过程中的结构稳定性,另一方面通过进一步吸收 Si-Fe 合金在电化学反应过程中的应力作用,维持电极结构的稳定性。

[0040] S300、对纳米混合浆料进行喷雾干燥操作,得到球形颗粒前驱体。

[0041] 在本实施例中,将上述步骤得到的纳米混合浆料在喷雾干燥系统中进行喷雾干燥操作,通过对纳米混合浆料进行喷雾干燥操作,由于纳米混合浆料中各组分别经过研磨混合操作和分散搅拌操作,具有较好的均一性以及黏度易于喷雾,使纳米混合浆料有利于进行喷雾操作,从而增大纳米混合浆料的水分蒸发面积,加速干燥过程,进而提升干燥效果和干燥效率,形成均一性较好的球形颗粒前驱体,能够增大碳包覆面积。

[0042] S400、将碳包覆材料加入至球形颗粒前驱体中,并进行搅拌混合操作,得到碳包覆硅铁合金。

[0043] 在本实施例中,将碳包覆材料制备成混合液,再将上述步骤制备得到的球形颗粒前驱体,即硅铁合金前驱体粉末加入至碳包覆材料混合液中,并进行搅拌混合操作,以对硅铁合金的表面进行进一步的碳包覆。碳包覆材料包覆在 Si-Fe 合金或 Si-Fe 合金和导电剂的表面,一方面作为粘结剂通过增强复合材料的机械强度,保持复合材料在脱嵌锂过程中的结构稳定性,另一方面通过进一步吸收 Si-Fe 合金在电化学反应过程中的应力作用,维持电极结构的稳定性。

[0044] S500、将碳包覆硅铁合金进行碳化操作,得到硅铁复合负极材料。

[0045] 在本实施例中,将碳包覆硅铁合金在隔绝空气的条件下加热碳化,对碳包覆硅铁材料的表面进行改性,形成纳米级的孔、洞和通道结构,提高锂离子在硅铁复合负极材料的嵌入-脱嵌性能,从而有效地增加锂离子电池的比容量。

[0046] 在其中一个实施例中,硅铁合金的平均粒径小于 $100\mu\text{m}$ 。可以理解的是,由于铁对锂具有较好的惰性,硅与铁复合能够使活性物质硅均匀分散于惰性金属基体铁中,利用铁抑制硅在充放电过程中伴随着的体积变化,从而降低负极材料在充放电过程中的膨胀问题。此外,由 FeSi_2 相态在高温下通过原位反应合成的 FeSi ,作为非晶碳的缓冲层和导电剂能够提高负极材料的导电性和结构的稳定性。但是,若硅铁合金的平均粒径过大,容易使硅铁合金与导电剂及碳包覆材料之间的结合性较弱,混合后容易出现脱落的情况;若硅铁合金的平均粒径过小,则容易出现分散不均,以及硅铁合金导电性较差的问题。为了提高硅铁合金的导电性以及硅铁合金在复合负极材料中的均匀性,在本实施例中,采用平均粒径小于 $100\mu\text{m}$ 的工业用硅铁合金,能够有效地增大硅铁合金的比表面积,使硅铁合金与导电剂及碳包覆材料之间的结合效果更好,从而提高硅铁复合负极材料的导电性。进一步地,将平均粒径小于 $100\mu\text{m}$ 的工业用硅铁合金与导电剂及碳包覆材料结合,更易于形成一次颗粒的粒度,从而有效地防止硅铁合金与导电剂及碳包覆材料结合后出现团聚的现象,有效地提高硅铁合金在复合负极材料中的均匀性,进而提升硅铁复合负极材料的比容量,并同时提升硅铁复合负极材料的首次放电效率。

[0047] 在其中一个实施例中,溶剂为无水乙醇或异丙醇。在本实施例中,将硅铁合金加入至溶剂中进行研磨混合操作,能够有效地降低硅铁合金浆料中颗粒的平均粒径,同时提高硅铁合金颗粒的均匀性,从而提高硅铁复合材料与导电剂及碳包覆材料之间的结合力,同时无需再将硅铁复合负极材料进行纳米化,有效地节省材料生产成本,提高硅铁复合负极材料的制备效率。进一步地,溶剂为无水乙醇或异丙醇,无水乙醇对硅铁合金的溶解性较好,且无水乙醇环保性较好,无毒性,无水乙醇与其它有机溶剂的相容性也较好。异丙醇对有机物的溶解性较好,且异丙醇能够与水自由混合,对亲油物质的溶解力比乙醇强。此外,异丙醇还能起到一定的分散作用,从而提高复合物浆料的均匀性。

[0048] 在其中一个实施例中,研磨混合操作中的研磨时间为0.5小时~2小时。可以理解的是,将硅铁合金加入至溶剂中,并进行研磨混合操作,能够有效地降低硅铁合金浆料中颗粒的平均粒径,同时提高硅铁合金颗粒的均匀性,从而提高硅铁复合材料与导电剂及碳包覆材料之间的结合力,同时无需再将硅铁复合负极材料进行纳米化,有效地节省材料生产成本,提高硅铁复合负极材料的制备效率。但是,若研磨混合操作中的研磨时间过短,较难减小硅铁合金浆料中颗粒的平均粒径,硅铁合金颗粒的均匀性也较差;若研磨混合操作中的研磨时间过长,则容易降低负极材料的制备效率。为了进一步降低硅铁合金浆料中颗粒的平均粒径,同时提高硅铁复合负极材料的制备效率,在本实施例中,将硅铁合金及其溶剂在研磨机中研磨0.5小时~2小时,能够有效地减小硅铁合金浆料中颗粒的平均粒径,提高硅铁合金颗粒的均匀性,同时提高负极材料的制备效率。

[0049] 在其中一个实施例中,硅铁合金浆料中的液固比为3:1。也就是说,硅铁合金浆料中硅铁合金的质量与溶剂质量之比为3:1。可以理解的是,若硅铁合金浆料中的液固比过小或过大,容易使硅铁合金浆料的均匀性较差,不易于研磨。在本实施例中,硅铁合金浆料中的液固比为3:1,能够有利于提高硅铁合金浆料的均匀性,同时有利于硅铁合金的进一步研磨操作,从而得到颗粒更均匀、粒径更细小的硅铁合金颗粒,进而提高硅铁合金与碳包覆材料之间的结合力。

[0050] 进一步地,硅铁合金浆料中颗粒的平均粒径为 $0.1\mu\text{m}\sim 1.0\mu\text{m}$,在本实施例中,通过

研磨操作将硅铁合金研磨至 $0.1\mu\text{m}\sim 1.0\mu\text{m}$,使硅铁合金颗粒的均一性和分散性更好,硅铁合金中的活性物质硅也能更均匀地分散于惰性金属基体铁中,从而提高铁在充放电过程中对硅体积变化的抑制性,进一步降低负极材料在充放电过程中的膨胀问题。进一步地,通过降低硅铁合金浆料中颗粒的平均粒径,能够进一步提高硅铁合金与碳包覆材料之间的结合力。

[0051] 在其中一个实施例中,导电剂浆料为导电石墨、碳纤维、石墨烯、科琴黑、气相生长碳纤维和碳纳米管中的至少一种。在本实施例中,导电剂浆料能够形成与正极片活性材料协同作用的电子传导网络,使得电极活性颗粒得以良好的电子连接,而碳纳米管导电剂与其他导电剂相比,可以更易充分混合于上述导电剂浆料中,减少搅拌的时间,还可以提高电池正极的克比容量,间接提高电芯的内部空间,提高电芯的能量密度。导电石墨也具有较好的导电性,其本身颗粒较接近活物质颗粒粒径,颗粒与颗粒之间呈点接触的形式,可以构成一定规模的导电网络结构,提高导电速率的同时用于负极时更可提高负极容量。导电碳纤维具有线性结构,在电极中容易形成良好的导电网络,表现出较好的导电性,因而减轻电极极化,降低电池内阻及改善电池性能。在碳纤维作为导电剂的电池内部,活物质与导电剂接触形式为点线接触,相比于导电炭黑与导电石墨的点点接触形式,不仅有利于提高电极导电性,更能降低导电剂用量,提高电池容量。石墨烯作为新型导电剂,由于其独特的片状结构(二维结构),与活性物质的接触为点-面接触而不是常规的点点接触形式,这样可以最大化的发挥导电剂等作用,减少导电剂的用量,从而可以多使用活性物质,提升锂电池容量。气相生长碳纤维是采用化学催化气相沉积技术,在高温下,以过渡族金属或其它化合物为催化剂,将低碳烃化合物裂解而生成的微米级碳纤维。导电碳纤维具有较好的力学性能和导电性能。

[0052] 进一步地,导电剂浆料为碳纳米管浆料,且碳纳米管浆料的含固量为5%。可以理解的是,导电剂浆料和碳源混合形成纳米混合浆料,从而提高导电剂在硅铁复合材料中的分散性和结合性,使硅铁复合负极材料不仅能够缓冲硅体积效应,还能进一步提高硅铁复合负极材料的导电性,解决硅铁合金材料容量快速衰减问题。但是,导电剂浆料和碳源在混合过程中,容易存在相溶性及均匀性较差的问题。为了进一步提高纳米混合浆料的均一性和分散性,在本实施例中,导电剂浆料为碳纳米管浆料,且碳纳米管浆料的含固量为5%,使碳源材料能够更充分溶于碳纳米管浆料中,从而进一步提高纳米混合浆料的均一性和分散性,进而提高硅铁合金复合材料的导电性和碳包覆结构稳定性。

[0053] 更进一步地,碳纳米管的添加量为硅铁合金的0.5%~1.5%。可以理解的是,在硅铁合金复合负极材料中,由于铁对锂具有较好的惰性,硅与铁复合能够使活性物质硅均匀分散于惰性金属基体铁中,利用铁抑制硅在充放电过程中伴随着的体积变化,从而降低负极材料在充放电过程中的膨胀问题。为了在保证硅铁合金复合材料在充放电过程中的稳定性,同时提高硅铁合金复合负极材料的导电性,在本实施例中,碳纳米管的添加量为硅铁合金的0.5%~1.5%,使碳纳米管能够均一地分散于硅铁合金材料中,在保证硅铁合金复合材料在充放电过程中的稳定性的同时,还能提高硅铁合金复合负极材料的导电性,实现锂离子电池稳定的快速充放电。

[0054] 在其中一个实施例中,碳源为SBR、PVP中的至少一种。可以理解的是,碳包覆层均匀地包覆在硅铁合金复合负极材料的表面,从而能够提升硅铁合金复合负极材料的导电

性,同时改善硅铁合金复合负极材料的循环性能;进一步地,碳包覆层能够避免次外层的硅铁合金复合层免受外部环境,如水分和氧的影响;更进一步地,碳包覆层还能避免电池中硅铁合金内核直接接触电解液,有效减少电解液和电池中有效Li的消耗,从而可以减少生产锂离子电池所需的电解液注液量以及锂电池产品工作时气体的生成,提高SEI膜的稳定性。为了进一步提高碳包覆层的均匀性和导电性,在本实施例中,碳包覆层的碳源为PVA和SBR中的至少一种,PVA为聚乙烯醇,PVA的容纳性较好,能够容纳较多其它导电物质,且PVA干燥后具有良好的成膜性以及粘接性,在本实施例中,PVA能够作为导电碳材料的载体,使导电碳材料均匀地分布在碳包覆层中,从而有效地提高硅铁合金复合负极材料的导电性,同时改善硅铁合金复合负极材料的循环性能。SBR为丁苯橡胶,SBR具有耐磨、耐寒、生热低、收缩性低、色泽好、灰分少、纯度高以及硫化速度快的优点,将SBR作为导电碳材料的载体,使导电碳材料均匀地分布在碳包覆层中,从而有效地提高硅铁合金复合负极材料的导电性,同时改善硅铁合金复合负极材料的循环性能。进一步地,丁苯橡胶具有柔性链段,丁苯橡胶通过化学键在多维度上与硅颗粒连接,从而增强粘结剂与硅电极之间的结合力,进而提高复合负极材料的电化学性能。

[0055] 在其中一个实施例中,碳源的添加量为硅铁合金的5%~15%。在本实施例中,碳源为PVA和SBR中的至少一种,PVA为聚乙烯醇,PVA的容纳性较好,能够容纳较多其它导电物质,且PVA干燥后具有良好的成膜性以及粘接性,在本实施例中,PVA能够作为导电碳材料的载体,使导电碳材料均匀地分布在碳包覆层中,从而有效地提高硅铁合金复合负极材料的导电性,同时改善硅铁合金复合负极材料的循环性能。SBR为丁苯橡胶,SBR具有耐磨、耐寒、生热低、收缩性低、色泽好、灰分少、纯度高以及硫化速度快的优点,将SBR作为导电碳材料的载体,使导电碳材料均匀地分布在碳包覆层中,从而有效地提高硅铁合金复合负极材料的导电性,同时改善硅铁合金复合负极材料的循环性能。进一步地,包覆碳源的添加量为5wt%~20wt%,从而进一步地提高硅铁合金复合负极材料的导电性,进一步改善硅铁合金复合负极材料的循环性能。此外,还能避免包覆碳源的添加量过低或过高给硅铁合金复合负极材料带来的负面影响。

[0056] 在其中一个实施例中,喷雾干燥操作中的进口温度为220℃~250℃,出口温度为80℃~100℃。可以理解的是,喷雾干燥操作通过机械作用,将复合负极浆料分散成较细的像雾一样的微粒,微粒与热空气接触,在瞬间将大部分水分除去,使复合负极浆料中的固体物质干燥成粉末。此外,喷雾干燥操作还能增大水分蒸发面积,加速干燥过程,从而提高硅铁合金复合负极材料的制备效率。但是,复合负极材料在喷雾干燥过程中容易出现干燥不均匀的问题。为了提高复合负极材料在喷雾干燥操作中的干燥均匀性,在本实施例中,喷雾干燥操作中的进口温度为220℃~250℃,出口温度为80℃~100℃,当复合负极浆料进入喷雾干燥器时,自身的溶剂含量较高,在进口处经过220℃~250℃的干燥,能够有效地去除复合负极浆料中的大部分水分,同时提高复合负极浆料的干燥效率。进一步地,当复合负极浆料经过干燥后从出口处输出时,使出口温度为80℃~100℃,一方面能够对复合负极浆料进行进一步的干燥处理,有效地提高复合负极材料的干燥均匀性;另一方面还能对干燥后的复合负极材料起到过渡冷却作用,防止干燥后的复合负极材料骤冷而吸收空气中的水分,影响复合负极材料的干燥性,同时也能对干燥后的复合负极材料起到保温作用,从而能够使干燥后的复合负极材料直接进行下一步的高温热解工艺,提高复合负极材料的热解效

率,同时对于高温热解工艺来说,出口处80℃~100℃的干燥处理还能起到预热效果,从而提升复合负极材料的热解效果。

[0057] 在其中一个实施例中,碳包覆材料为煤焦油沥青与N-甲基吡咯烷酮的混合液,且煤焦油沥青与N-甲基吡咯烷酮的混合比例为20%:80%。可以理解的是,煤焦油初馏时留下的残渣称为煤焦油沥青,是由5000多种三环以上多环芳香族化合物和少量炭黑相似的高分子物质组成的多相体系和高碳物料,含碳92%-94%。在本实施例中,煤焦油沥青能够有效地提高硅铁合金材料的碳包覆率,有效减少硅铁合金及石墨与电解液的反应,一方面降低负极材料在充放电过程中膨胀问题,另一方面能够有效地提高硅铁合金的导电性。进一步地,将煤焦油沥青与N-甲基吡咯烷酮进行混合,N-甲基吡咯烷酮是一种极性的非质子传递溶剂,具有毒性小,沸点高,溶解能力出众,选择性强和稳定性好的优点,N-甲基吡咯烷酮对硅铁合金具有较好的溶解性。更进一步地,煤焦油沥青与N-甲基吡咯烷酮的混合比例为20%:80%,在焦油沥青与N-甲基吡咯烷酮的混合液中,加入球形颗粒前驱体,且混合液与球形颗粒前驱体的重量比为1:1,从而能够进一步提高N-甲基吡咯烷酮对煤焦油沥青的溶解效果,同时使煤焦油沥青与硅铁合金前驱体粉末,即球形颗粒前驱体的结合性更强。

[0058] 在其中一个实施例中,在将碳包覆材料加入至球形颗粒前驱体中,并进行搅拌混合操作,得到碳包覆硅铁合金的步骤之后,以及在将碳包覆硅铁合金进行碳化操作,得到硅铁复合负极材料的步骤之前,硅铁复合负极材料的制备方法还包括以下步骤:对碳包覆硅铁合金进行干燥操作。在本实施例中,将煤焦油沥青与N-甲基吡咯烷酮20%:80%的比例混合液,加入上述步骤制备的球形颗粒前驱体,混合液与球形颗粒前驱体重量比为1:1,搅拌均匀后放入气氛炉,在氩气保护、200℃条件下干燥,从而能够对碳包覆硅铁合金材料起到预碳化效果,去除碳包覆硅铁合金材料中的水分,提高碳化操作过程中碳包覆硅铁合金材料,进而提高硅铁复合负极材料的结构性能。

[0059] 在其中一个实施例中,碳化操作中的温度为800℃~1000℃。可以理解的是,将碳包覆硅铁合金在隔绝空气的条件下加热碳化,对碳包覆硅铁材料的表面进行改性,形成纳米级的孔、洞和通道结构,提高锂离子在硅铁复合负极材料的嵌入-脱嵌性能,从而有效地增加锂离子电池的比容量。具体地,将碳包覆硅铁合金在氩气保护气氛下,置于碳化炉中进行碳化操作,完成碳化操作后冷却至室温。通过碳化操作能够使碳源材料碳化后均匀包覆在复合负极材料的表面,形成碳包覆层,从而能够提升硅铁合金复合负极材料的导电性,同时改善硅铁合金复合负极材料的循环性能;进一步地,碳包覆层能够避免次外层的硅铁合金复合层免受外部环境,如水分和氧的影响;更进一步地,碳包覆层还能避免电池中硅铁合金内核直接接触电解液,有效减少电解液和电池中有效Li的消耗,从而可以减少生产锂离子电池所需的电解液注液量以及锂电池产品工作时气体的生成,提高SEI膜的稳定性。但是,若碳化温度过高或碳化时间过长,容易对硅铁合金复合材料中的组分造成破坏,从而影响硅铁合金复合负极材料的电学性能和循环性能;若碳化温度过高或碳化时间过长,则无法对导电碳材料和包覆碳源进行有效的碳化,即存在碳化不充分及碳化过度的问题。为了提高对碳包覆硅铁合金的碳化效果,在本实施例中,碳化操作中的碳化温度为800℃~1000℃,使碳源材料充分碳化,并且在碳化后包覆在复合负极材料的表面,形成碳包覆层,从而能够提升硅铁合金复合负极材料的导电性,同时改善硅铁合金复合负极材料的循环性能。进一步地,碳化时间为2小时~5小时。

[0060] 以下列举一些具体实施例,若提到%,均表示按重量百分比计。需注意的是,下列实施例并没有穷举所有可能的情况,并且下述实施例中所用的材料如无特殊说明,均可从商业途径得到。

[0061] 实施例1

[0062] 将硅铁合金,加入乙醇溶液中,液固比为3:1,在砂磨机中研磨2h,得到硅铁合金浆料,浆料中颗粒平均粒径为0.8微米。在浆料中加入1%的碳纳米管浆料和5%的SBR,混合均匀后用真空高速分散搅拌机分散1小时,得到分散均匀的纳米混合浆料。将纳米混合浆料进行喷雾干燥,调节喷雾干燥的进口温度为220℃,出口温度为80℃,得到球形颗粒前驱体。将煤焦油沥青与N-甲基吡咯烷酮20%:80%的比例混合液,加入步骤上述制备的硅铁合金前驱体粉末,混合液与合金粉重量比为1:1,搅拌均匀后放入气氛炉,在氩气保护、200℃条件下干燥,然后在900℃条件下进行碳化,得到硅铁合金复合负极材料。

[0063] 实施例2

[0064] 将硅铁合金,加入乙醇溶液中,液固比为3:1,在砂磨机中研磨2h,得到硅铁合金浆料,浆料中颗粒平均粒径为0.6微米。在浆料中加入1.5%的碳纳米管浆料和10%的PVP,混合均匀后用真空高速分散搅拌机分散1小时,得到分散均匀的纳米混合浆料。将纳米混合浆料进行喷雾干燥,调节喷雾干燥的进口温度为250℃,出口温度为100℃,得到球形颗粒前驱体。将煤焦油沥青与N-甲基吡咯烷酮20%:80%的比例混合液,加入步骤上述制备的硅铁合金前驱体粉末,混合液与合金粉重量比为1:1,搅拌均匀后放入气氛炉,在氩气保护、200℃条件下干燥,然后在950℃条件下进行碳化,得到硅铁合金复合负极材料。

[0065] 实施例3

[0066] 将硅铁合金,加入乙醇溶液中,液固比为3:1,在砂磨机中研磨2h,得到硅铁合金浆料,浆料中颗粒平均粒径为0.8微米。在浆料中加入1.5%的碳纳米管浆料和10%的SBR,混合均匀后用真空高速分散搅拌机分散1小时,得到分散均匀的纳米混合浆料。将纳米混合浆料进行喷雾干燥,调节喷雾干燥的进口温度为220℃,出口温度为80℃,得到球形颗粒前驱体。将煤焦油沥青与N-甲基吡咯烷酮20%:80%的比例混合液,加入步骤上述制备的硅铁合金前驱体粉末,混合液与合金粉重量比为1:1,搅拌均匀后放入气氛炉,在氩气保护、200℃条件下干燥,然后在850℃条件下进行碳化,得到硅铁合金复合负极材料。

[0067] 实施例4

[0068] 将硅铁合金,加入乙醇溶液中,液固比为3:1,在砂磨机中研磨2h,得到硅铁合金浆料,浆料中颗粒平均粒径为1.0微米。在浆料中加入1%的碳纳米管浆料和5%的PVP,混合均匀后用真空高速分散搅拌机分散1小时,得到分散均匀的纳米混合浆料。将纳米混合浆料进行喷雾干燥,调节喷雾干燥的进口温度为220℃,出口温度为80℃,得到球形颗粒前驱体。将煤焦油沥青与N-甲基吡咯烷酮20%:80%的比例混合液,加入步骤上述制备的硅铁合金前驱体粉末,混合液与合金粉重量比为1:1,搅拌均匀后放入气氛炉,在氩气保护、200℃条件下干燥,然后在950℃条件下进行碳化,得到硅铁合金复合负极材料。

[0069] 实施例5

[0070] 将硅铁合金,加入乙醇溶液中,液固比为3:1,在砂磨机中研磨2h,得到硅铁合金浆料,浆料中颗粒平均粒径为0.8微米。在浆料中加入1.5%的碳纳米管浆料和15%的PVP,混合均匀后用真空高速分散搅拌机分散1小时,得到分散均匀的纳米混合浆料。将纳米混合浆

料进行喷雾干燥,调节喷雾干燥的进口温度为250℃,出口温度为100℃,得到球形颗粒前驱体。将煤焦油沥青与N-甲基吡咯烷酮20%:80%的比例混合液,加入步骤上述制备的硅铁合金前驱体粉末,混合液与合金粉重量比为1:1,搅拌均匀后放入气氛炉,在氩气保护、200℃条件下干燥,然后在1000℃条件下进行碳化,得到硅铁合金复合负极材料。

[0071] 实施例6

[0072] 将硅铁合金,加入乙醇溶液中,液固比为3:1,在砂磨机中研磨2h,得到硅铁合金浆料,浆料中颗粒平均粒径为0.5微米。在浆料中加入1%的碳纳米管浆料和5%的SBR,混合均匀后用真空高速分散搅拌机分散1小时,得到分散均匀的纳米混合浆料。将纳米混合浆料进行喷雾干燥,调节喷雾干燥的进口温度为220℃,出口温度为80℃,得到球形颗粒前驱体。将煤焦油沥青与N-甲基吡咯烷酮20%:80%的比例混合液,加入步骤上述制备的硅铁合金前驱体粉末,混合液与合金粉重量比为1:1,搅拌均匀后放入气氛炉,在氩气保护、200℃条件下干燥,然后在850℃条件下进行碳化,得到硅铁合金复合负极材料。

[0073] 实施例7

[0074] 将硅铁合金,加入乙醇溶液中,液固比为3:1,在砂磨机中研磨2h,得到硅铁合金浆料,浆料中颗粒平均粒径为0.8微米。在浆料中加入1.5%的碳纳米管浆料和5%的SBR,混合均匀后用真空高速分散搅拌机分散1小时,得到分散均匀的纳米混合浆料。将纳米混合浆料进行喷雾干燥,调节喷雾干燥的进口温度为250℃,出口温度为100℃,得到球形颗粒前驱体。将煤焦油沥青与N-甲基吡咯烷酮20%:80%的比例混合液,加入步骤上述制备的硅铁合金前驱体粉末,混合液与合金粉重量比为1:1,搅拌均匀后放入气氛炉,在氩气保护、200℃条件下干燥,然后在900℃条件下进行碳化,得到硅铁合金复合负极材料。

[0075] 实施例8

[0076] 将硅铁合金,加入乙醇溶液中,液固比为3:1,在砂磨机中研磨2h,得到硅铁合金浆料,浆料中颗粒平均粒径为1.0微米。在浆料中加入1%的碳纳米管浆料和10%的SBR,混合均匀后用真空高速分散搅拌机分散1小时,得到分散均匀的纳米混合浆料。将纳米混合浆料进行喷雾干燥,调节喷雾干燥的进口温度为220℃,出口温度为80℃,得到球形颗粒前驱体。将煤焦油沥青与N-甲基吡咯烷酮20%:80%的比例混合液,加入步骤上述制备的硅铁合金前驱体粉末,混合液与合金粉重量比为1:1,搅拌均匀后放入气氛炉,在氩气保护、200℃条件下干燥,然后在850℃条件下进行碳化,得到硅铁合金复合负极材料对比例1

[0077] 取硅铁合金粉经气流粉碎,得到平均粒径为3微米合金粉。在硅铁合金加入20%的煤沥青,均匀混合,通入氮气保护,不断搅拌,在400℃加热条件下处理3h,冷却至室温。将得到的复合材料放入气氛炉,在氩气保护条件下,然后在900℃条件下进行碳化,得到碳包覆硅铁负极材料。

[0078] 制备的硅铁合金前驱体和复合负极材料SEM图如图2、图3及图4所示,其中实施例3制备得到的硅铁合金复合负极材料的SEM图如图2所示,实施例3沥青包覆前硅铁合金的表面SEM图如图3所示,实施例3沥青包覆后硅铁合金的表面SEM图如图4所示,得到的复合负极材料为球形颗粒,前驱体和经沥青包覆后SEM图可看出,经沥青包覆后,材料球形颗粒的表面变光滑。

[0079] 将制备的硅铁复合负极材料、乙炔黑、CMC和SBR按质量比为8:1:0.5:0.5混合均匀,加适量去离子水搅拌均匀配成浆料,将得到的粘稠浆料涂在直径为10mm的圆形铜箔上

制成极片,然后将极片放在80℃真空干燥箱中干燥12h去除水分。在充满氩气的手套箱中,以金属锂片作为对电极,Celgard2500聚丙烯多孔膜为隔膜,1mol/L的LiPF₆/EC-EMC-DMC(体积比为1:1:1)溶液为电解液,组装成CR2032扣式半电池。电池在电池测试系统(LAND CTR2001A)上进行恒流充放电性能测试。电压范围为0.01~1.5V,以100mA/g充放电测试负极材料的比容量,以1000mA/g充放电测试负极材料的循环性能。测试负极材料电化学性能如表1所示。

[0080]	样品	比容量 (mAh/g)	首次充放电效率(%)	100 次循环容量保持率 (%)
	实施例 1	1135	79	63
	实施例 2	876	78	81
	实施例 3	1235	83	75
	实施例 4	1038	83	71
[0081]	实施例 5	956	81	83
	实施例 6	923	71	65
	实施例 7	1185	85	73
	实施例 8	1217	87	79
	对比例 1	826	82	83

[0082] 表1

[0083] 由表1的测试结果可知,实施例1~实施例8中的的比容量均高于对比例1,实施例3、实施例4、实施例7及实施例8的首次充放电效率均大于对比例1,说明通过本申请的实施,通过添加碳纳米管和碳包覆,显著提高硅铁合金的电化学性能,其放电比容量和首次充放电效率得到显著提升。

[0084] 与现有技术相比,本发明至少具有以下优点:

[0085] 1、本发明的硅铁复合负极材料的制备方法中采用硅铁合金作为负极材料,通过在硅材料中引入第二金属相铁,由于铁对锂具有较好的惰性,硅与铁复合能够使活性物质硅均匀分散于惰性金属基体铁中,利用铁抑制硅在充放电过程中伴随着的体积变化,从而降低负极材料在充放电过程中的膨胀问题。此外,由FeSi₂相态在高温下通过原位反应合成的FeSi,作为非晶碳的缓冲层和导电剂能够提高负极材料的导电性和结构的稳定性。

[0086] 2、本发明的硅铁复合负极材料的制备方法中,将硅铁合金加入至溶剂中,并进行研磨混合操作,能够有效地降低硅铁合金浆料中颗粒的平均粒径,同时提高硅铁合金颗粒的均匀性,从而提高硅铁复合材料与导电剂及碳包覆材料之间的结合力,同时无需再将硅铁复合负极材料进行纳米化,有效地节省材料生产成本,提高硅铁复合负极材料的制备效率。进一步地,将导电剂浆料和碳源加入至硅铁合金浆料中,并进行分散搅拌操作,从而提高导电剂在硅铁复合材料中的分散性和结合性,使硅铁复合负极材料不仅能够缓冲硅体积效应,还能进一步提高硅铁复合负极材料的导电性,解决硅铁合金材料容量快速衰减问题。

更进一步地,无定形碳源层包覆在Si-Fe合金或Si-Fe合金和导电剂的表面,一方面作为粘结剂通过增强复合材料的机械强度,保持复合材料在脱嵌锂过程中的结构稳定性,另一方面通过进一步吸收Si-Fe合金在电化学反应过程中的应力作用,维持电极结构的稳定性。

[0087] 3、本发明硅铁复合负极材料的制备方法中,通过对纳米混合浆料进行喷雾干燥操作,由于纳米混合浆料中各组分别经过研磨混合操作和分散搅拌操作,具有较好的均一性以及黏度易于喷雾,使纳米混合浆料有利于进行喷雾操作,从而增大纳米混合浆料的水分蒸发面积,加速干燥过程,进而提升干燥效果和干燥效率,形成均一性较好的球形颗粒前驱体,能够增大碳包覆面积。进一步地,通过对球形前驱体,即硅铁合金进行碳包覆,能够提高硅铁合金的导电性,从而改提高负极材料的有效比容量和首次充放电效率。

[0088] 以上实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但并不能因此而理解为对发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,本发明的保护范围应以所附权利要求为准。

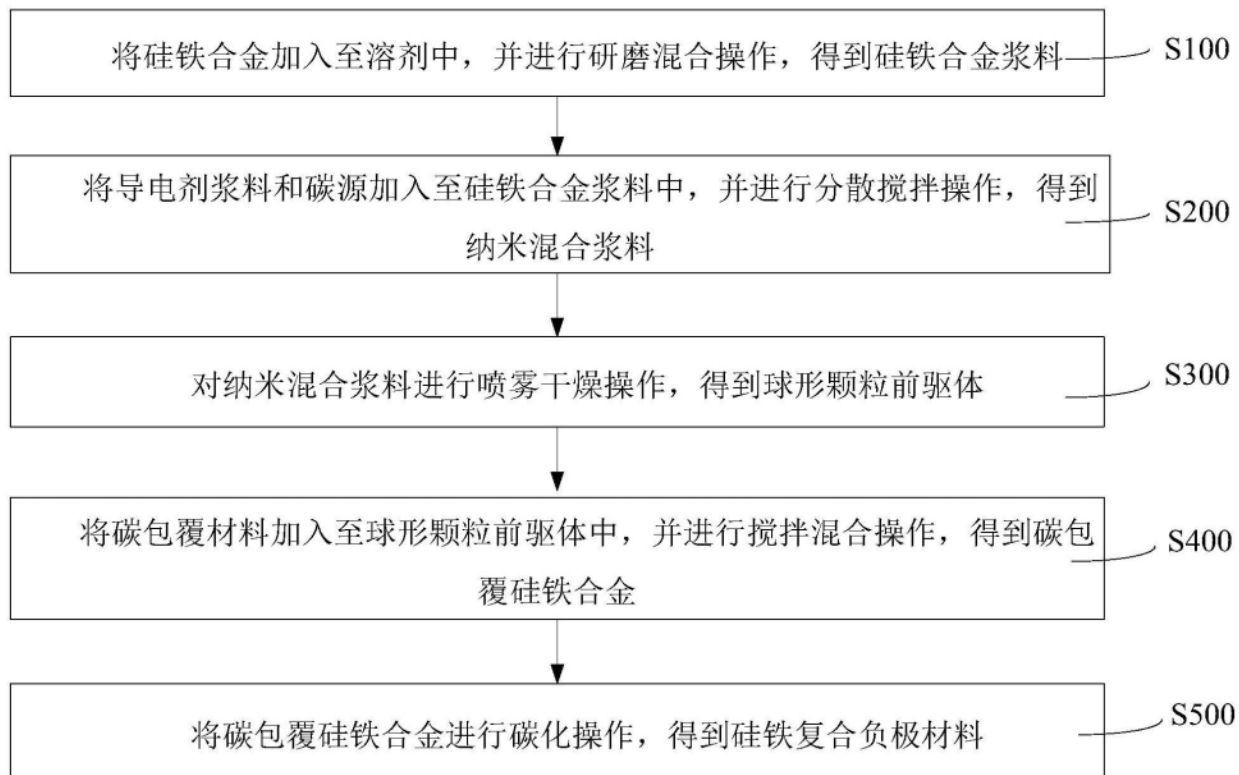


图1

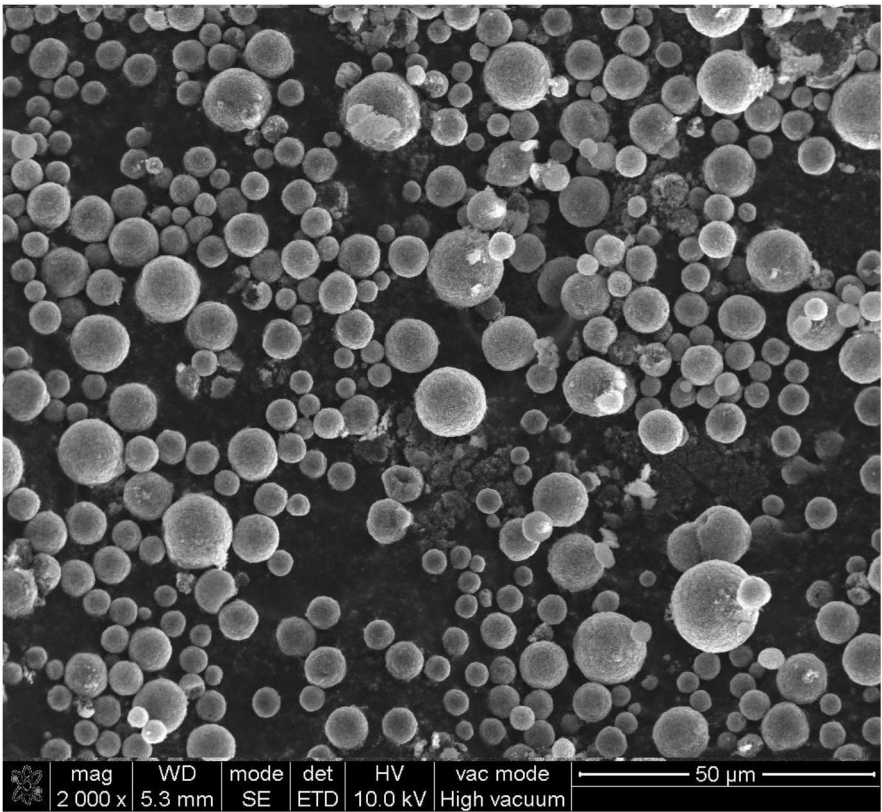


图2

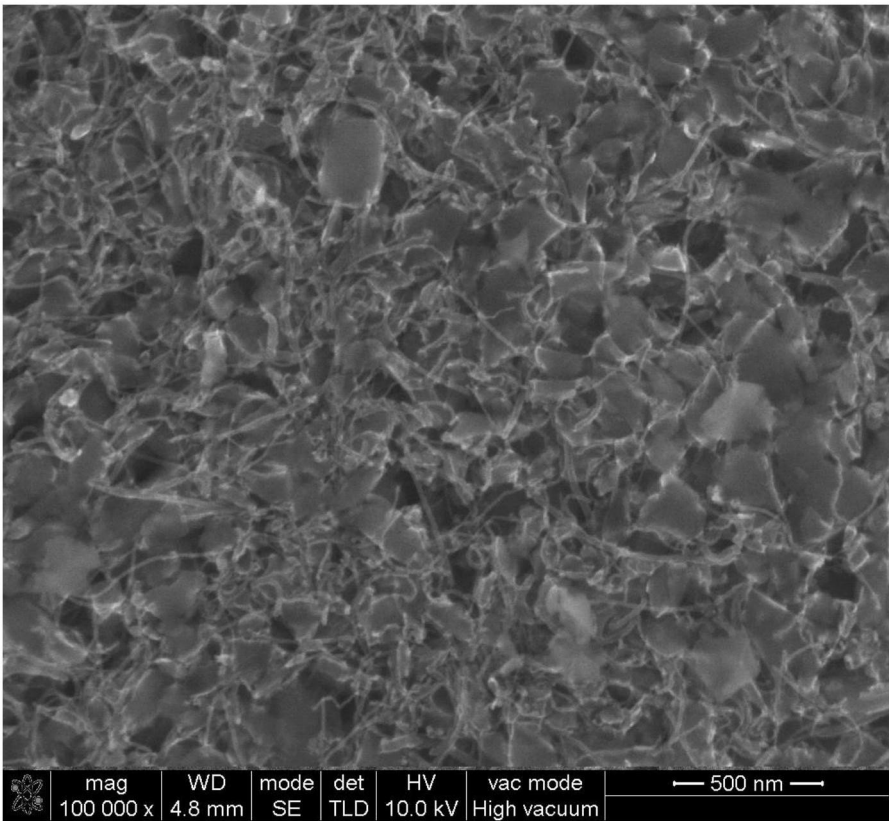


图3

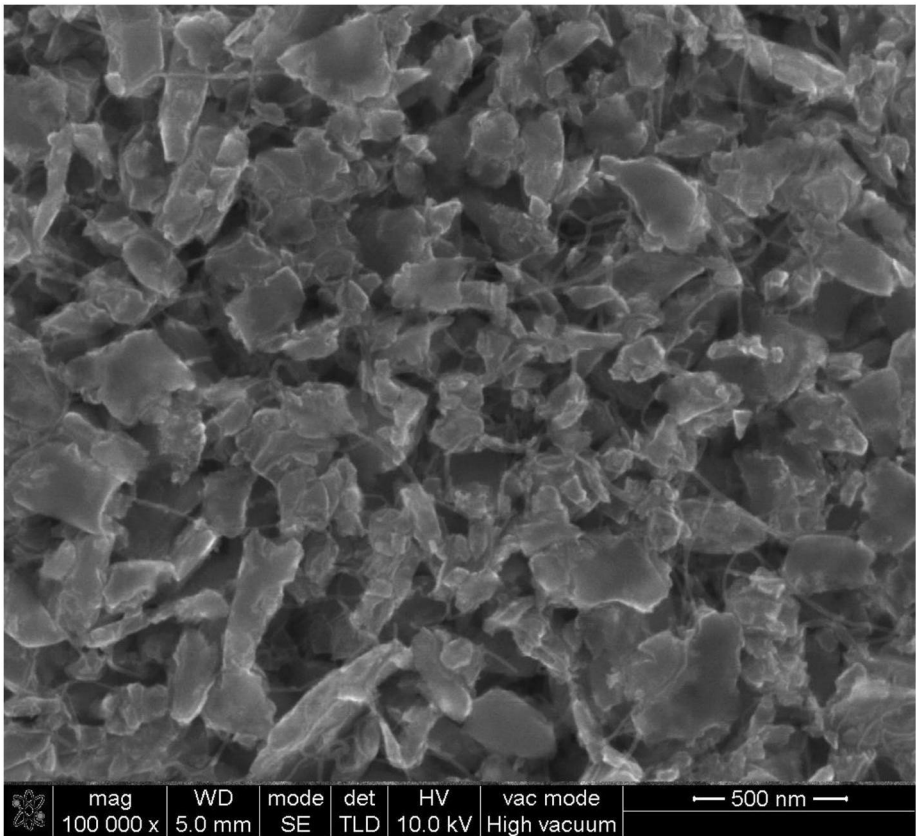


图4