



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104319401 B

(45) 授权公告日 2016.05.04

(21) 申请号 201410587251.4

(22) 申请日 2014.10.28

(73) 专利权人 上海交通大学

地址 200240 上海市闵行区东川路 800 号

(72) 发明人 高濂 孙壮 宋雪峰 张鹏

陶思颖

(74) 专利代理机构 上海旭诚知识产权代理有限公司

公司 31220

代理人 郑立

(51) Int. Cl.

H01M 4/58(2010.01)

H01M 4/36(2006.01)

(56) 对比文件

CN 103474636 A, 2013.12.25, 全文.

CN 101210316 A, 2008.07.02, 全文.

CN 102185128 A, 2011.09.14, 全文.

CN 101297421 A, 2008.10.29, 权利要求

1-12, 附图 1.

Xiang-yang Zhou et. al.. Silicon@ carbon hollow core-shell heterostructures novel anode materials for lithium ion batteries. 《Electrochimica Acta》. 2012,

审查员 张闵

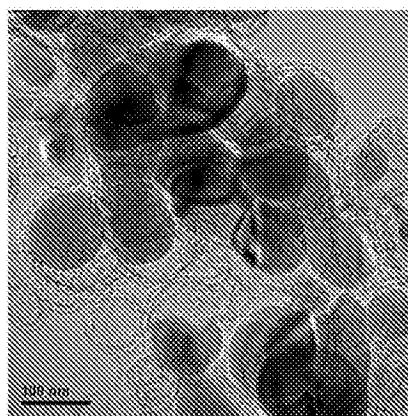
权利要求书2页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种双壳层胶囊状硅基锂离子电池负极材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种双壳层胶囊状硅基锂离子电池负极材料及其制备方法,这种材料中,纳米硅核被双层碳壳包覆,并且硅核和内层碳壳之间存在一定的空间。本发明以胶囊状结构二氧化硅包覆硅纳米复合材料为模板,然后再热解有机碳源包覆模板二氧化硅壳的内外表面,在惰性气氛下高温碳化,最后再将二氧化硅模板蚀刻掉,即可得到本发明的材料。这种材料首次嵌锂容量为 3125mAh/g,比容量在 30 次反复充放电循环后仍可保持在 1161mAh/g。本发明提供的制备方法工艺简单,环境友好,易于实现工业化生产。



1. 一种双壳层胶囊状硅基锂离子电池负极材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

步骤A:采用表面活性剂软模板法制备胶囊状结构二氧化硅包硅纳米复合材料模板;

步骤B:将所述胶囊状结构二氧化硅包硅纳米复合材料模板附着有机热解碳原料,所述有机热解碳原料经水热反应后缩聚;

步骤C:将经过缩聚的有机热解碳原料在惰性气氛保护下碳化后包覆在所述胶囊状结构二氧化硅包硅纳米复合材料模板的二氧化硅内外表面;

步骤D:将步骤C产物中的二氧化硅用氢氟酸溶液蚀刻,得到所述胶囊状双层碳包硅纳米复合材料。

2. 如权利要求1所述的双壳层胶囊状硅基锂离子电池负极材料的制备方法,其特征在于,包括以下具体步骤:

步骤一:采用表面活性剂软模板法制备胶囊状结构二氧化硅包硅纳米复合材料硬模板;

步骤二:将所述胶囊状结构二氧化硅包硅纳米复合材料模板加入到所述有机热解碳原料的水溶液中,搅拌0.5~2小时,得到混合液;

步骤三:将所述混合液倒入反应釜中,所述混合液的总体积占所述反应釜内容积的1/2~3/4,将所述混合液升温至170~200℃并保温2~8小时,得到水热反应产物;

步骤四:使用离心方式收集所述水热反应产物,分别用乙醇和去离子水洗涤,干燥,得到干燥产物;

步骤五:将所述干燥产物置于耐火容器中,在惰性气氛保护下升温并且煅烧,得到胶囊状结构碳-二氧化硅-硅纳米复合材料;

步骤六:将所述纳米复合材料加入氢氟酸溶液中,搅拌1~8小时,然后用去离子水再次清洗、干燥,得到所述双壳层胶囊状硅基锂离子电池负极材料。

3. 如权利要求2所述的双壳层胶囊状硅基锂离子电池负极材料的制备方法,其特征在于,所述步骤二中,所述有机热解碳原料选自葡萄糖和蔗糖中的一种或其组合。

4. 如权利要求2或3所述的双壳层胶囊状硅基锂离子电池负极材料的制备方法,其特征在于,所述步骤二中,所述胶囊状结构二氧化硅包硅纳米复合材料与所述有机热解碳原料的质量比为1:3~1:20。

5. 如权利要求2所述的双壳层胶囊状硅基锂离子电池负极材料的制备方法,其特征在于,所述步骤二中,所述惰性气氛包括氮气和氩气。

6. 如权利要求2所述的双壳层胶囊状硅基锂离子电池负极材料的制备方法,其特征在于,所述步骤五中,所述煅烧的温度为600~900℃,所述煅烧的时间为2~10小时。

7. 如权利要求2所述的双壳层胶囊状硅基锂离子电池负极材料的制备方法,其特征在于,所述步骤六中,所述氢氟酸溶液的质量分数为5%~40%。

8. 根据权利要求1所述的制备方法得到的双壳层胶囊状硅基锂离子电池负极材料,其特征在于,所述负极材料包括双层碳壳和硅核,所述碳壳包覆所述硅核;所述硅核的外径小于所述碳壳的内径,在所述碳壳的内层和所述硅核之间为中空层;所述负极材料是胶囊状双层碳包硅纳米复合材料。

9. 如权利要求8所述的双壳层胶囊状硅基锂离子电池负极材料,其特征在于,所述胶囊

状双层碳包硅纳米复合材料的粒径为80~200nm,所述硅核为单晶硅颗粒,所述单晶硅颗粒的粒径为50~150nm,所述中空层的中空距离为10~50nm。

10. 如权利要求8所述的双壳层胶囊状硅基锂离子电池负极材料,其特征在于,所述碳壳的厚度为5~20nm,所述碳壳为有机物经缩聚、碳化后形成的碳包覆层。

## 一种双壳层胶囊状硅基锂离子电池负极材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池技术领域,尤其涉及一种双壳层胶囊状硅基锂离子电池负极材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池由于高比能量和持久稳定等性能优势将成为电动汽车的主要搭载电源,以锂离子电池为代表的化学储能技术也正在积极投入研发。目前商用的锂离子电池负极材料为石墨类碳材料,但它的理论容量仅为 $372\text{mAh/g}$ ;另一方面,这种材料的嵌锂电位主要集中在 $0\sim 0.1\text{V}(\text{vs. Li/Li}^+)$ 范围内,非常接近金属锂的沉积电势,不利于电池的安全性。为满足高容量锂离子电池的需求,研究开发高比容量、安全性能可靠的锂离子电池电极材料是非常迫切和必要的。

[0003] 在目前研究的锂离子电池负极材料中,硅基材料越来越受到关注,因其理论储锂容量为 $4200\text{mAh/g}$ ,接近碳负极材料的十倍,是目前发现理论容量最高的负极材料;另外,这种材料的嵌锂电位( $0.5\text{V vs Li/Li}^+$ )较为安全,并且在地球中含量丰富,使其在锂电负极材料方面具有非常大的潜力。然而由纯Si粉末组成的负极在充放电过程中伴随着严重的体积效应(体积膨胀和收缩的变化率 $>300\%$ ),这容易造成电极上活性物质(主要指硅)粉化脱落,导致锂离子电池容量衰减,从而影响电极的循环稳定性。

[0004] 为尝试解决这个问题,硅基复合材料已成为人们研究的重点,其主要研究思路是将硅与其它金属形成合金材料(如SiSn, SiAg, SiZn),也可将硅均匀分散到其他活性或非活性材料中形成复合材料(如Si-C、Si-FeSi<sub>2</sub>-C、Si-Cu-C等),或在硅外面包覆一层导电性好的材料(如Si@C、Si@Ge等)。上述几种方式都可以一定程度上缓解硅基的体积效应,也可以在一定程度上改善电池的循环性能和容量衰减,但其机理都是硅与其他金属的物理复合或在硅表面进行改性包覆,不能从根本上抑制充放电过程中的体积效应,因此,在经过多次循环后,循环性能逐渐变差,容量又将继续衰减。

[0005] 近年来,单壳层胶囊状碳包硅锂离子负极材料(N.Liu et al. Nano letters 12 (2012) 335-3321, X.L.Li et al. Journal of Materials Chemistry 22(2012) 11014-11017等)已被国内外广泛报道并显示出良好的电化学性能和循环稳定性,在这种材料中,硅核是主要的活性物质,外面的单层碳核是一层具有高导电性的约束层,在核壳之间的空间则为硅核在脱嵌过程中产生的体积变化提供了缓冲空间。但是,在这种材料中,碳壳占到复合材料总质量的 $30\sim 50\text{wt}\%$ ,却仅仅作为外层的包覆壳层被处理,很少有人把它们的电化学性质纳入考虑,更少有人从碳壳的角度考虑提高此材料的电化学性能的方法。

[0006] 本发明以胶囊状结构二氧化硅包硅材料为模板(专利申请号:201310430247.2)制备一种胶囊状双层碳包硅纳米复合材料。在胶囊状双层碳包硅纳米复合材料的设计上,首先需要模板外部的二氧化硅壳层为多孔结构,且孔为通孔,使所选择的碳源前驱体能够渗入模板的二氧化硅壳层并牢固包覆在其内外表面;其次,在其制备过程中,需要选择合适的碳化温度和模板蚀刻条件,使得内外碳壳层在高温碳化和蚀刻过程中均不会发生碳壳脱落

坍塌的现象。这种材料可以有效抑制内部硅核的体积效应；而且其纳米级厚度双层碳壳的设计可以增加碳与锂离子的反应位点，进一步增加复合材料的比容量；并且其制备工艺简单，易于实现规模生产。

### 发明内容

[0007] 有鉴于现有技术的上述缺陷，本发明所要解决的技术问题是提供一种纳米量级，导电性能好，并可有效抑制硅的体积效应的硅基锂离子电池负极材料及其制备方法。

[0008] 为实现上述目的，本发明提供了一种双壳层胶囊状硅基锂离子电池负极材料，其中，负极材料包括双层碳壳和硅核，碳壳包覆硅核；硅核的外径小于碳壳的内径，在碳壳的内层和硅核之间为中空层；负极材料是胶囊状双层碳包硅纳米复合材料。

[0009] 优选地，胶囊状双层碳包硅纳米复合材料的粒径为80~200nm，硅核为单晶硅颗粒，单晶硅颗粒的粒径为50~150nm，中空层的中空距离为10~50nm。

[0010] 进一步地，碳壳的厚度为5~20nm，碳壳为有机物经缩聚、碳化后形成的碳包覆层。

[0011] 本发明还提供了一种双壳层胶囊状硅基锂离子电池负极材料的制备方法，包括如下步骤：

[0012] 步骤A：采用表面活性剂软模板法制备胶囊状结构二氧化硅包硅纳米复合材料模板；

[0013] 步骤B：将胶囊状结构二氧化硅包硅纳米复合材料模板附着有机热解碳原料，有机热解碳原料经水热反应后缩聚；

[0014] 步骤C：将经过缩聚的有机热解碳原料在惰性气氛保护下碳化后包覆在胶囊状结构二氧化硅包硅纳米复合材料模板的二氧化硅内外表面；

[0015] 步骤D：将步骤C产物中的二氧化硅用氢氟酸溶液蚀刻，得到胶囊状双层碳包硅纳米复合材料。

[0016] 在本发明的较佳实施方式中，优选的一种双壳层胶囊状硅基锂离子电池负极材料的制备方法，包括以下具体步骤：

[0017] 步骤一：采用表面活性剂软模板法制备胶囊状结构二氧化硅包硅纳米复合材料硬模板；

[0018] 步骤二：将胶囊状结构二氧化硅包硅纳米复合材料模板加入到有机热解碳原料的水溶液中，搅拌0.5~2小时，得到混合液；

[0019] 步骤三：将混合液倒入反应釜中，混合液的总体积占反应釜内容积的1/2~3/4，将混合液升温至170~200℃并保温2~8小时，得到水热反应产物；

[0020] 步骤四：使用离心方式收集水热反应产物，分别用乙醇和去离子水洗涤，干燥，得到干燥产物；

[0021] 步骤五：将干燥产物置于耐火容器中，在惰性气氛保护下升温至600~900℃煅烧，煅烧时间为2~10小时，得到胶囊状结构碳-二氧化硅-硅纳米复合材料；

[0022] 步骤六：将纳米复合材料加入氢氟酸溶液中，搅拌1~8小时，然后用去离子水再次清洗、干燥，得到双壳层胶囊状硅基锂离子电池负极材料。

[0023] 更优选地，步骤二中，有机热解碳原料选自葡萄糖和蔗糖中的一种或其组合。

[0024] 更优选地，步骤二中，胶囊状结构二氧化硅包硅纳米复合材料与有机热解碳原料

的质量比为1:3~1:20。

[0025] 更优选地,步骤二中,惰性气氛包括氮气和氩气。

[0026] 更优选地,步骤六中,氢氟酸溶液的质量分数为5%~40%。

[0027] 在本发明的较佳实施方式中,所得产品的首次嵌锂容量为3125mAh/g,可逆脱锂容量为1702mAh/g,首次库仑效率为55%,30次循环后可逆嵌锂容量为1161mAh/g。

[0028] 本发明的有益效果是:

[0029] 在胶囊状双层碳包硅纳米复合材料中,首先,最外层的碳壳可改善材料的导电性,而内层碳壳与硅核间的中空空间可以容纳硅核在嵌锂过程中的体积变化,改善硅材料的循环稳定性;其次,双层碳壳的设计可以增加碳与锂离子的反应位点,提高碳壳的储锂能力,进一步增加复合材料的比容量;同时,超薄的碳壳可有效减少锂离子和电子的迁移距离,可改善大电流充放电容量。并且本发明提供的制备这种方法工艺简单,环境友好,易于实现工业化生产。

[0030] 以下将结合附图对本发明的构思、具体结构及产生的技术效果作进一步说明,以充分地了解本发明的目的、特征和效果。

#### 附图说明

[0031] 图1为本发明的实施例2获得的负极材料的X射线衍射图;

[0032] 图2为图1中所示负极材料的高倍TEM电镜图;

[0033] 图3为图1中所示负极材料的低倍TEM电镜图;

[0034] 图4为图1中所示负极材料组装的锂离子电池前3次的充放电曲线图;

[0035] 图5为图1中所示负极材料组装的锂离子电池前30次循环的容量-循环次数曲线(电流密度为50mA/g)。

#### 具体实施方式

[0036] 下面结合具体实施例,进一步阐述本发明。

[0037] 实施例1

[0038] 通过表面活性剂软模板法制备胶囊状结构二氧化硅包硅材料模板:

[0039] 在室温下,将0.088g十二烷基苯磺酸钠与0.086g十二烷基磺基甜菜碱按1:1摩尔比混合,加入10ml去离子水中,磁力搅拌2小时;然后,将10ml硅粉悬浮液(8mg/ml)逐滴滴入上述混合表面活性剂溶液中,在此过程中持续搅拌;将上述溶液在水浴环境中加热到40℃,搅拌2小时;将3-氨丙基三乙氧基硅烷94μl,正硅酸乙酯300μl分别滴入上述溶液,搅拌0.5小时;而后将混合溶液在油浴锅中加热到90℃,保温48小时;反应结束后将产物用离心的方式收集,分别用乙醇和去离子水洗涤产物,干燥;然后将产物加入30ml浓盐酸(38%)乙腈混合溶液(盐酸乙腈体积比例为1:9),搅拌8小时,再次水洗,干燥,得到胶囊状结构二氧化硅包硅材料模板。

[0040] 实施例2

[0041] 负极材料的制备:

[0042] 将0.3g实施例1中所得的胶囊状结构二氧化硅包硅模板加入25ml纯净水中搅拌,加入1g葡萄糖,搅拌1小时,将溶液倒入50ml反应釜中,烘箱中180℃保温5小时,反应结束后

将产物用乙醇和去离子水多次洗涤,干燥。将干燥后的产物平铺在刚玉瓷舟中(可用其他耐火容器代替刚玉瓷舟),氩气气氛下700℃烧结8小时,冷却后,得到中间产物。再将所得产物加入20%氢氟酸溶液中,搅拌3小时,即得到胶囊状双层碳包硅纳米复合材料。

[0043] 图1是所得样品的X射线衍射图,从图1上可看出,除23°有一个宽峰外,在43°还有个小的宽峰,这两个峰均为碳的衍射峰,其余窄峰可对照JCPDS 65-1060,为单晶硅的衍射峰;这表明此种结构为碳和单晶硅组成,并无其他杂质。

[0044] 图2为所得样品的高倍TEM电镜图片,从图2中可明显看出这种材料为胶囊状结构,外部碳层为双层结构,碳层厚度约为6nm;胶囊内部为硅纳米颗粒,且内层碳与硅颗粒之间留有一定的空间。从图3中可看出,样品均为胶囊状结构,形貌清晰,包覆率较高,未有裸露的硅纳米颗粒,且这种材料的颗粒大小为80~200nm。

[0045] 电极的制备:将所得负极材料与炭黑、聚偏二氟乙烯按照6:2:2的重量比混合,再与氮甲基吡咯烷酮溶液混合,用氮甲基吡咯烷酮调节浆料粘度,然后将浆料用刮刀均匀涂抹在经过酒精清洗的铜箔上,在100℃下真空干燥10小时,然后经过压片,裁剪,制得研究电极。

[0046] 电极性能测试:在扣式锂离子电池中进行性能测试。电池组装方式如下:以锂片作为对电极,Celgard2300作为隔膜,电解液采用浓度为1mol/L的LiPF<sub>6</sub>的EC-DEC-EMC(1:1:1)溶液,LiPF<sub>6</sub>是六氟磷酸锂,EC是碳酸乙烯酯,DEC是碳酸二乙酯,EMC是碳酸甲基乙基酯。测试时,温度为室温,采用恒流充放电,电流密度为50mA/g,电压控制范围是0~1.5V。

[0047] 图4为上述锂离子电池前3次的充放电曲线图,图4中显示,通过该过程实施,所得产品的首次嵌锂容量为3125mAh/g,可逆脱锂容量为1702mAh/g;并且从第2次和第3次充放电曲线可看出,两次循环的比容量已非常接近,说明从第2次循环开始电池的容量趋于稳定。图5为锂离子电池前30次循环的容量-循环次数曲线,30次循环后可逆嵌锂容量为1161mAh/g。

[0048] 实施例3

[0049] 将0.1g实施例1中所得产物加入15ml纯净水中搅拌,加入1g葡萄糖,搅拌1小时,将溶液倒入20ml反应釜中,烘箱中200℃保温2小时,反应结束后将产物用乙醇和去离子水多次洗涤,干燥。将干燥后的产物平铺在刚玉瓷舟中(可用其他耐火容器代替刚玉瓷舟),氩气气氛下600℃烧结10小时,冷却后,得到中间产物。再将所得产物加入5%氢氟酸溶液中,搅拌6小时,即得到胶囊状双层碳包硅纳米复合材料。

[0050] 实施例4

[0051] 将0.3g实施例1中所得产物加入30ml纯净水中搅拌,加入2.5g蔗糖,搅拌2小时,将溶液倒入50ml反应釜中,烘箱中180℃保温4小时,反应结束后将产物用乙醇和去离子水多次洗涤,干燥。将干燥后的产物平铺在瓷舟中,氩气气氛下800℃烧结4小时,冷却后,得到中间产物。再将所得产物加入40%氢氟酸溶液中,搅拌1小时,即得到胶囊状双层碳包硅纳米复合材料。

[0052] 实施例5

[0053] 将0.08g实施例1中所得产物加入8ml纯净水中搅拌,加入3g葡萄糖,搅拌2小时,将溶液倒入15ml反应釜中,烘箱中200℃保温2小时,反应结束后将产物用乙醇和去离子水多次洗涤,干燥。将干燥后的产物平铺在瓷舟中,氮气气氛下900℃烧结2小时,冷却后,得到中

间产物。再将所得产物加入10%氢氟酸溶液中,搅拌2小时,即得到胶囊状双层碳包硅纳米复合材料。

[0054] 实施例6

[0055] 将0.1g实施例1中所得产物加入15ml纯净水中搅拌,加入0.5g葡萄糖和0.5g的蔗糖,搅拌1小时,将溶液倒入20ml反应釜中,烘箱中170℃保温8小时,反应结束后将产物用乙醇和去离子水多次洗涤,干燥。将干燥后的产物平铺在瓷舟中,氮气气氛下800℃烧结3小时,冷却后,得到中间产物。再将所得产物加入15%氢氟酸溶液中,搅拌3小时,即得到胶囊状双层碳包硅纳米复合材料。

[0056] 以上详细描述了本发明的较佳具体实施例。应当理解,本领域的普通技术人员无需创造性劳动就可以根据本发明的构思作出诸多修改和变化。因此,凡本技术领域中技术人员依本发明的构思在现有技术的基础上通过逻辑分析、推理或者有限的实验可以得到的技术方案,皆应在由权利要求书所确定的保护范围内。



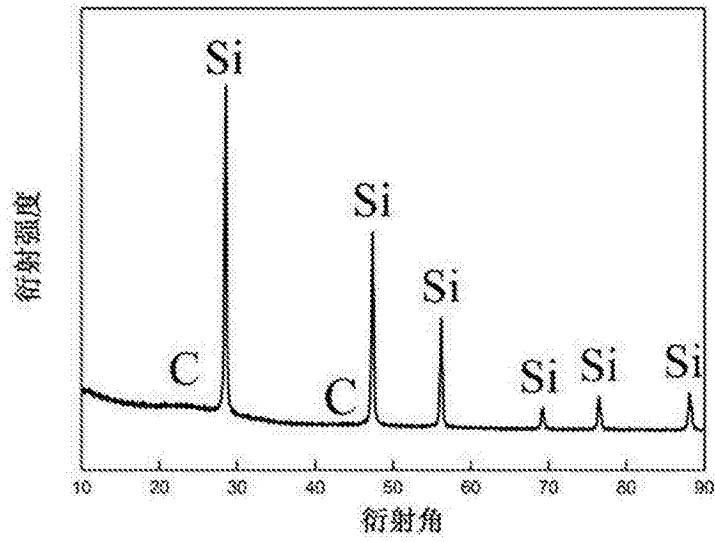


图1

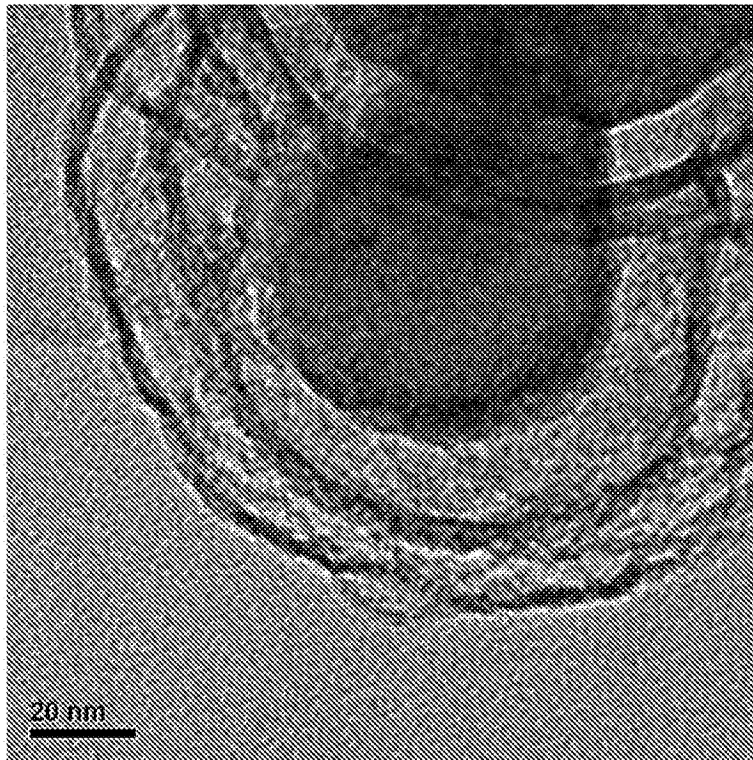


图2

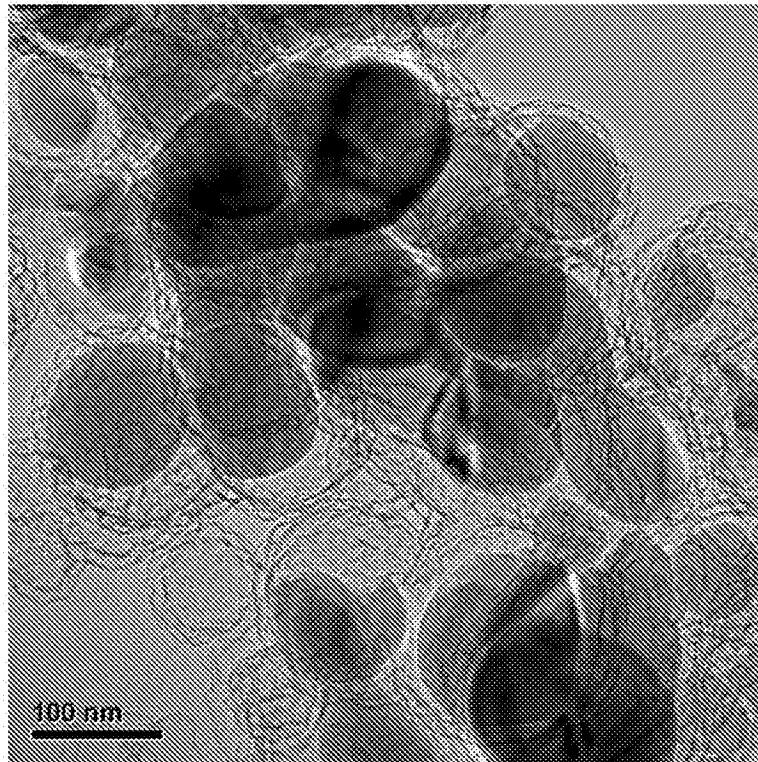


图3

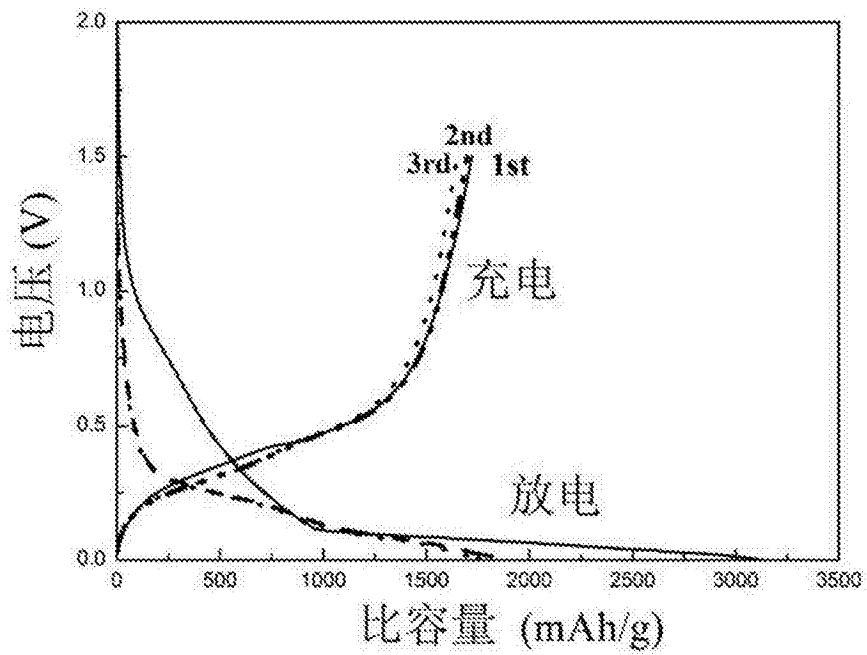


图4

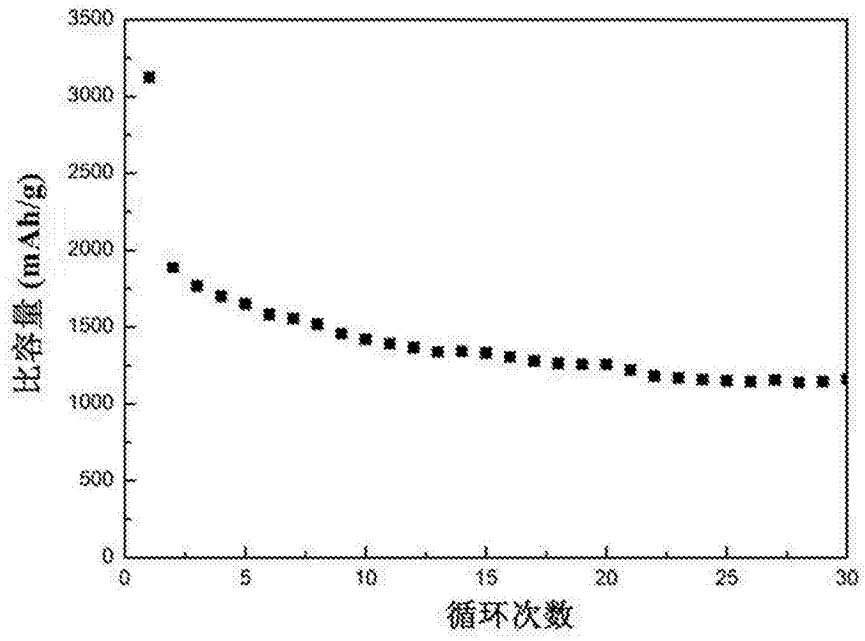


图5