



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106920951 A

(43)申请公布日 2017.07.04

(21)申请号 201710281348.6

H01M 10/0525(2010.01)

(22)申请日 2017.04.26

B82Y 30/00(2011.01)

(71)申请人 中能国盛动力电池技术(北京)股份
公司

地址 100000 北京市海淀区中关村东路18
号1号楼10层A-1105-044号

(72)发明人 李宝玉 陈枫 王慧娟 李良学

(74)专利代理机构 北京华仲龙腾专利代理事务
所(普通合伙) 11548

代理人 李静

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/38(2006.01)

H01M 4/587(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种锂电池负极用纳米硅碳复合材料及其
制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种锂电池负极用纳米硅碳复合材料,由以下按照重量份的原料制成:纳米硅粉52-58份、苯氨基甲基三乙氧基硅烷125-130份、石墨80-85份、乙二胺2500-3000份、4-二甲氨基吡啶400-450份、二甲基亚砜230-270份、纳米氯化钠粉28-32份、酞菁镍34-37份,本发明还公开了所述锂电池负极用纳米硅碳复合材料的制备方法。本发明制备的锂电池负极用纳米硅碳复合材料具有良好的循环性能和充放电性能,具有重要的市场价值和社会价值,且在制备过程中不会出现团聚现象,使纳米硅的充分分散,保证了该材料的性能。

1. 一种锂电池负极用纳米硅碳复合材料,其特征在于,由以下按照重量份的原料制成:纳米硅粉52-58份、苯氨基甲基三乙氧基硅烷125-130份、石墨80-85份、乙二胺2500-3000份、4-二甲氨基吡啶400-450份、二甲基亚砷230-270份、纳米氯化钠粉28-32份、酞菁镍34-37份。

2. 根据权利要求1所述的锂电池负极用纳米硅碳复合材料,其特征在于,由以下按照重量份的原料制成:纳米硅粉52-58份、苯氨基甲基三乙氧基硅烷125-130份、石墨80-85份、乙二胺2500-3000份、4-二甲氨基吡啶400-450份、二甲基亚砷230-270份、纳米氯化钠粉28-32份、酞菁镍34-37份。

3. 根据权利要求2所述的锂电池负极用纳米硅碳复合材料,其特征在于,由以下按照重量份的原料制成:纳米硅粉55份、苯氨基甲基三乙氧基硅烷127份、石墨82份、乙二胺2800份、4-二甲氨基吡啶420份、二甲基亚砷250份、纳米氯化钠粉30份、酞菁镍35份。

4. 一种如权利要求1-3任一所述的锂电池负极用纳米硅碳复合材料的制备方法,其特征在于,步骤如下:

1) 称取纳米硅粉,放入敞口容器中,在150-170℃下加热处理20-30min,获得第一产物;

2) 称取苯氨基甲基三乙氧基硅烷,将第一产物与苯氨基甲基三乙氧基硅烷合并,加入5-8倍重量的甲苯,超声波处理30-50min后,在120-130℃下加热回流处理1-2h,过滤,水洗,干燥,获得第二产物;

3) 称取石墨,投入浓硫酸与浓硝酸的混合酸液中,在110-115℃下加热回流,过滤,水洗,干燥,获得第三产物;

4) 称取二甲基亚砷,加入20-30倍重量的水,混匀后,获得第一混合物,备用;

5) 称取乙二胺和4-二甲氨基吡啶,投入至第一混合物中,然后加入第三产物,在108-110℃下加热回流处理2-3h,过滤,水洗,干燥,获得第四产物;

6) 将第二产物和第四产物合并,加入10-15倍重量的乙二醇,再加入纳米氯化钠粉,超声波处理1-2h,获得第二混合物;

7) 将第二混合物进行真空旋蒸,然后在90-100℃的真空烘箱中烘干,获得第三混合物;

8) 将第三混合物在氮气氛围下、720-760℃下进行烧结处理2-3h,获得第五产物;

9) 将第五产物粉碎,过300-400目筛,然后加入10-15倍重量的去离子水,超声波处理1-2h,过滤,获得第六产物;

10) 称取酞菁镍,将酞菁镍与第六产物混合,在400-450℃下保温处理3-5h,即可。

5. 根据权利要求4所述的锂电池负极用纳米硅碳复合材料的制备方法,其特征在于,步骤3)中,浓硫酸的质量分数为97%,浓硝酸的质量分数为68%。

6. 根据权利要求4所述的锂电池负极用纳米硅碳复合材料的制备方法,其特征在于,步骤3)中,浓硫酸与浓硝酸的体积比为3:2。

7. 根据权利要求4所述的锂电池负极用纳米硅碳复合材料的制备方法,其特征在于,步骤6)中,超声波处理功率为1000W。

8. 根据权利要求4所述的锂电池负极用纳米硅碳复合材料的制备方法,其特征在于,步骤9)中,超声波处理功率为1100W。

一种锂电池负极用纳米硅碳复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂电池负极材料技术领域,具体是一种锂电池负极用纳米硅碳复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 中国已经成为世界最大的汽车销售市场,石油消耗的不断增长和污染物排放的不断增长,已经成为汽车工业可持续发展的瓶颈。发展混合动力车、纯电动汽车、燃料电池车等节能及新能源汽车已成为当务之急。目前,节能和新能源汽车还未能大规模推广,主要还是动力电池存在一系列的问题,例如,能量密度较低,重量体积大,使用寿命短,成本较高,工作温度范围窄,充电时间长等。为了改善这些不利影响,人们从材料技术入手,进行了动力电池的深入研究。为了解决电池的使用寿命、能量密度、自放电或者质量等诸多问题,出现了各种类型的电池。锂离子电池由于其容量高、循环寿命长、安全性能好等优点使其在电动汽车领域拥有广阔的应用前景,已成为近几年广为关注的研究热点。

[0003] 随着社会和科技的发展,人们对锂离子电池的性能提出了更高的要求,而电极材料在电池性能改进中起着关键性作用。当前,商业化的锂离子电池普遍采用石墨类碳材料作为阳极材料,由于该电极本身较低的理论电化学容量(理论容量372m Ah/g)限制,通过改进电池制备工艺来提高电池性能已难以取得突破性进展,新型高比容量的锂离子电池电极材料的开发极具迫切性。Si、Sn和Sb等金属是人们研究比较多的高容量阳极材料,其中硅具有比目前广泛使用的碳材料高10倍多的理论电化学容量(理论容量4200m Ah/g),低的嵌锂电压(低于0.5V),嵌入过程中不存在溶剂分子的共嵌入,在地壳中含量丰富等优点而成为下一代高比能动力电池优选负极之一。但由于硅材料本身导电性能差,加之在电化学嵌脱锂时产生的严重体积效应(体积变化率:280%~310%),造成材料结构的破坏和机械粉化,导致电极材料间及电极材料与集流体的分离,进而失去电接触,致使电极的循环性能急剧下降。

[0004] 目前人们提出解决这一问题的办法主要有两种:方法之一就是硅纳米化。因为随着颗粒的减小,在一定程度上能够降低硅的体积变化,减小电极内部应力。但纳米材料在循环过程中易团聚,不足以使电池的性能改善到实用化。第二,采用纳米硅碳复合材料,即将具有电化学活性的纳米硅或硅合金材料嵌入或负载到碳材料中,碳材料一方面可以改善活性硅材料的导电性,另一方面碳材料可以作为“缓冲骨架”来分散和缓冲硅材料在充放电过程中由于体积变化所造成的电极内部应力,使纳米硅碳复合材料具有好的循环稳定性。但现有的纳米硅碳复合材料在制备过程中容易发生团聚,不易分散,影响纳米硅碳复合材料的性能。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种锂电池负极用纳米硅碳复合材料及其制备方法,以解决上述背景技术中提出的问题。

[0006] 为实现上述目的,本发明提供如下技术方案:

[0007] 一种锂电池负极用纳米硅碳复合材料,由以下按照重量份的原料制成:纳米硅粉52-58份、苯氨基甲基三乙氧基硅烷125-130份、石墨80-85份、乙二胺2500-3000份、4-二甲氨基吡啶400-450份、二甲基亚砩230-270份、纳米氯化钠粉28-32份、酞菁镍34-37份。

[0008] 作为本发明进一步的方案:由以下按照重量份的原料制成:纳米硅粉53-57份、苯氨基甲基三乙氧基硅烷126-128份、石墨81-84份、乙二胺2600-2900份、4-二甲氨基吡啶410-440份、二甲基亚砩240-260份、纳米氯化钠粉29-31份、酞菁镍35-36份。

[0009] 作为本发明再进一步的方案:由以下按照重量份的原料制成:纳米硅粉55份、苯氨基甲基三乙氧基硅烷127份、石墨82份、乙二胺2800份、4-二甲氨基吡啶420份、二甲基亚砩250份、纳米氯化钠粉30份、酞菁镍35份。

[0010] 所述锂电池负极用纳米硅碳复合材料的制备方法,步骤如下:

[0011] 1) 称取纳米硅粉,放入敞口容器中,在150-170℃下加热处理20-30min,获得第一产物;

[0012] 2) 称取苯氨基甲基三乙氧基硅烷,将第一产物与苯氨基甲基三乙氧基硅烷合并,加入5-8倍重量的甲苯,超声波处理30-50min后,在120-130℃下加热回流处理1-2h,过滤,水洗,干燥,获得第二产物;

[0013] 3) 称取石墨,投入浓硫酸与浓硝酸的混合酸液中,在110-115℃下加热回流,过滤,水洗,干燥,获得第三产物;

[0014] 4) 称取二甲基亚砩,加入20-30倍重量的水,混匀后,获得第一混合物,备用;

[0015] 5) 称取乙二胺和4-二甲氨基吡啶,投入至第一混合物中,然后加入第三产物,在108-110℃下加热回流处理2-3h,过滤,水洗,干燥,获得第四产物;

[0016] 6) 将第二产物和第四产物合并,加入10-15倍重量的乙二醇,再加入纳米氯化钠粉,超声波处理1-2h,获得第二混合物;

[0017] 7) 将第二混合物进行真空旋蒸,然后在90-100℃的真空烘箱中烘干,获得第三混合物;

[0018] 8) 将第三混合物在氮气氛围下、720-760℃下进行烧结处理2-3h,获得第五产物;

[0019] 9) 将第五产物粉碎,过300-400目筛,然后加入10-15倍重量的去离子水,超声波处理1-2h,过滤,获得第六产物;

[0020] 10) 称取酞菁镍,将酞菁镍与第六产物混合,在400-450℃下保温处理3-5h,即可。

[0021] 作为本发明再进一步的方案:步骤3)中,浓硫酸的质量分数为97%,浓硝酸的质量分数为68%。

[0022] 作为本发明再进一步的方案:步骤3)中,浓硫酸与浓硝酸的体积比为3:2。

[0023] 作为本发明再进一步的方案:步骤6)中,超声波处理功率为1000W。

[0024] 作为本发明再进一步的方案:步骤9)中,超声波处理功率为1100W。

[0025] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0026] 本发明制备的锂电池负极用纳米硅碳复合材料具有良好的循环性能和充放电性能,具有重要的市场价值和社会价值;本发明制备的锂电池负极用纳米硅碳复合材料,在制备过程中不会出现团聚现象,使纳米硅的充分分散,保证了该材料的性能。

具体实施方式

[0027] 下面结合具体实施方式对本发明的技术方案作进一步详细地说明。

[0028] 实施例1

[0029] 一种锂电池负极用纳米硅碳复合材料,由以下按照重量份的原料制成:纳米硅粉52份、苯氨基甲基三乙氧基硅烷125份、石墨80份、乙二胺2500份、4-二甲氨基吡啶400份、二甲基亚砷230份、纳米氯化钠粉28份、酞菁镍34份。

[0030] 本实施例中,所述锂电池负极用纳米硅碳复合材料的制备方法,步骤如下:

[0031] 1) 称取纳米硅粉,放入敞口容器中,在150℃下加热处理20min,获得第一产物;

[0032] 2) 称取苯氨基甲基三乙氧基硅烷,将第一产物与苯氨基甲基三乙氧基硅烷合并,加入5倍重量的甲苯,超声波处理30min后,在120℃下加热回流处理1h,过滤,水洗,干燥,获得第二产物;

[0033] 3) 称取石墨,投入浓硫酸与浓硝酸的混合酸液中,在110℃下加热回流,过滤,水洗,干燥,获得第三产物,其中,浓硫酸的质量分数为97%,浓硝酸的质量分数为68%,浓硫酸与浓硝酸的体积比为3:2;

[0034] 4) 称取二甲基亚砷,加入20倍重量的水,混匀后,获得第一混合物,备用;

[0035] 5) 称取乙二胺和4-二甲氨基吡啶,投入至第一混合物中,然后加入第三产物,在108℃下加热回流处理2h,过滤,水洗,干燥,获得第四产物;

[0036] 6) 将第二产物和第四产物合并,加入10倍重量的乙二醇,再加入纳米氯化钠粉,超声波处理1h,获得第二混合物,其中,超声波处理功率为1000W;

[0037] 7) 将第二混合物进行真空旋蒸,然后在90℃的真空烘箱中烘干,获得第三混合物;

[0038] 8) 将第三混合物在氮气氛围下、720℃下进行烧结处理2h,获得第五产物;

[0039] 9) 将第五产物粉碎,过300目筛,然后加入10倍重量的去离子水,超声波处理1h,过滤,获得第六产物,其中,超声波处理功率为1100W;

[0040] 10) 称取酞菁镍,将酞菁镍与第六产物混合,在400℃下保温处理3h,即可。

[0041] 实施例2

[0042] 一种锂电池负极用纳米硅碳复合材料,由以下按照重量份的原料制成:纳米硅粉53份、苯氨基甲基三乙氧基硅烷126份、石墨81份、乙二胺2900份、4-二甲氨基吡啶440份、二甲基亚砷260份、纳米氯化钠粉29份、酞菁镍36份。

[0043] 本实施例中,所述锂电池负极用纳米硅碳复合材料的制备方法,步骤如下:

[0044] 1) 称取纳米硅粉,放入敞口容器中,在155℃下加热处理23min,获得第一产物;

[0045] 2) 称取苯氨基甲基三乙氧基硅烷,将第一产物与苯氨基甲基三乙氧基硅烷合并,加入6倍重量的甲苯,超声波处理35min后,在123℃下加热回流处理1h,过滤,水洗,干燥,获得第二产物;

[0046] 3) 称取石墨,投入浓硫酸与浓硝酸的混合酸液中,在111℃下加热回流,过滤,水洗,干燥,获得第三产物,其中,浓硫酸的质量分数为97%,浓硝酸的质量分数为68%,浓硫酸与浓硝酸的体积比为3:2;

[0047] 4) 称取二甲基亚砷,加入23倍重量的水,混匀后,获得第一混合物,备用;

[0048] 5) 称取乙二胺和4-二甲氨基吡啶,投入至第一混合物中,然后加入第三产物,在

108℃下加热回流处理2.5h,过滤,水洗,干燥,获得第四产物;

[0049] 6) 将第二产物和第四产物合并,加入11倍重量的乙二醇,再加入纳米氯化钠粉,超声波处理1.5h,获得第二混合物,其中,超声波处理功率为1000W;

[0050] 7) 将第二混合物进行真空旋蒸,然后在92℃的真空烘箱中烘干,获得第三混合物;

[0051] 8) 将第三混合物在氮气氛围下、730℃下进行烧结处理2.5h,获得第五产物;

[0052] 9) 将第五产物粉碎,过300目筛,然后加入11倍重量的去离子水,超声波处理1.5h,过滤,获得第六产物,其中,超声波处理功率为1100W;

[0053] 10) 称取酞菁镍,将酞菁镍与第六产物混合,在410℃下保温处理3.5h,即可。

[0054] 实施例3

[0055] 一种锂电池负极用纳米硅碳复合材料,由以下按照重量份的原料制成:纳米硅粉55份、苯氨基甲基三乙氧基硅烷127份、石墨82份、乙二胺2800份、4-二甲氨基吡啶420份、二甲基亚砩250份、纳米氯化钠粉30份、酞菁镍35份。

[0056] 本实施例中,所述锂电池负极用纳米硅碳复合材料的制备方法,步骤如下:

[0057] 1) 称取纳米硅粉,放入敞口容器中,在160℃下加热处理25min,获得第一产物;

[0058] 2) 称取苯氨基甲基三乙氧基硅烷,将第一产物与苯氨基甲基三乙氧基硅烷合并,加入7倍重量的甲苯,超声波处理40min后,在125℃下加热回流处理1.5h,过滤,水洗,干燥,获得第二产物;

[0059] 3) 称取石墨,投入浓硫酸与浓硝酸的混合酸液中,在113℃下加热回流,过滤,水洗,干燥,获得第三产物,其中,浓硫酸的质量分数为97%,浓硝酸的质量分数为68%,浓硫酸与浓硝酸的体积比为3:2;

[0060] 4) 称取二甲基亚砩,加入25倍重量的水,混匀后,获得第一混合物,备用;

[0061] 5) 称取乙二胺和4-二甲氨基吡啶,投入至第一混合物中,然后加入第三产物,在109℃下加热回流处理2.5h,过滤,水洗,干燥,获得第四产物;

[0062] 6) 将第二产物和第四产物合并,加入13倍重量的乙二醇,再加入纳米氯化钠粉,超声波处理1.5h,获得第二混合物,其中,超声波处理功率为1000W;

[0063] 7) 将第二混合物进行真空旋蒸,然后在95℃的真空烘箱中烘干,获得第三混合物;

[0064] 8) 将第三混合物在氮气氛围下、740℃下进行烧结处理2.5h,获得第五产物;

[0065] 9) 将第五产物粉碎,过400目筛,然后加入13倍重量的去离子水,超声波处理1.5h,过滤,获得第六产物,其中,超声波处理功率为1100W;

[0066] 10) 称取酞菁镍,将酞菁镍与第六产物混合,在430℃下保温处理4h,即可。

[0067] 实施例4

[0068] 一种锂电池负极用纳米硅碳复合材料,由以下按照重量份的原料制成:纳米硅粉57份、苯氨基甲基三乙氧基硅烷128份、石墨84份、乙二胺2600份、4-二甲氨基吡啶410份、二甲基亚砩240份、纳米氯化钠粉31份、酞菁镍35份。

[0069] 本实施例中,所述锂电池负极用纳米硅碳复合材料的制备方法,步骤如下:

[0070] 1) 称取纳米硅粉,放入敞口容器中,在165℃下加热处理25min,获得第一产物;

[0071] 2) 称取苯氨基甲基三乙氧基硅烷,将第一产物与苯氨基甲基三乙氧基硅烷合并,加入7倍重量的甲苯,超声波处理45min后,在127℃下加热回流处理1.5h,过滤,水洗,干燥,获得第二产物;

[0072] 3) 称取石墨,投入浓硫酸与浓硝酸的混合酸液中,在115℃下加热回流,过滤,水洗,干燥,获得第三产物,其中,浓硫酸的质量分数为97%,浓硝酸的质量分数为68%,浓硫酸与浓硝酸的体积比为3:2;

[0073] 4) 称取二甲基亚砷,加入28倍重量的水,混匀后,获得第一混合物,备用;

[0074] 5) 称取乙二胺和4-二甲氨基吡啶,投入至第一混合物中,然后加入第三产物,在110℃下加热回流处理2.5h,过滤,水洗,干燥,获得第四产物;

[0075] 6) 将第二产物和第四产物合并,加入14倍重量的乙二醇,再加入纳米氯化钠粉,超声波处理2h,获得第二混合物,其中,超声波处理功率为1000W;

[0076] 7) 将第二混合物进行真空旋蒸,然后在98℃的真空烘箱中烘干,获得第三混合物;

[0077] 8) 将第三混合物在氮气氛围下、750℃下进行烧结处理3h,获得第五产物;

[0078] 9) 将第五产物粉碎,过400目筛,然后加入14倍重量的去离子水,超声波处理1.5h,过滤,获得第六产物,其中,超声波处理功率为1100W;

[0079] 10) 称取酞菁镍,将酞菁镍与第六产物混合,在440℃下保温处理4.5h,即可。

[0080] 实施例5

[0081] 一种锂电池负极用纳米硅碳复合材料,由以下按照重量份的原料制成:纳米硅粉58份、苯氨基甲基三乙氧基硅烷130份、石墨85份、乙二胺3000份、4-二甲氨基吡啶450份、二甲基亚砷270份、纳米氯化钠粉32份、酞菁镍37份。

[0082] 本实施例中,所述锂电池负极用纳米硅碳复合材料的制备方法,步骤如下:

[0083] 1) 称取纳米硅粉,放入敞口容器中,在170℃下加热处理30min,获得第一产物;

[0084] 2) 称取苯氨基甲基三乙氧基硅烷,将第一产物与苯氨基甲基三乙氧基硅烷合并,加入8倍重量的甲苯,超声波处理50min后,在130℃下加热回流处理2h,过滤,水洗,干燥,获得第二产物;

[0085] 3) 称取石墨,投入浓硫酸与浓硝酸的混合酸液中,在115℃下加热回流,过滤,水洗,干燥,获得第三产物,其中,浓硫酸的质量分数为97%,浓硝酸的质量分数为68%,浓硫酸与浓硝酸的体积比为3:2;

[0086] 4) 称取二甲基亚砷,加入30倍重量的水,混匀后,获得第一混合物,备用;

[0087] 5) 称取乙二胺和4-二甲氨基吡啶,投入至第一混合物中,然后加入第三产物,在110℃下加热回流处理3h,过滤,水洗,干燥,获得第四产物;

[0088] 6) 将第二产物和第四产物合并,加入15倍重量的乙二醇,再加入纳米氯化钠粉,超声波处理2h,获得第二混合物,其中,超声波处理功率为1000W;

[0089] 7) 将第二混合物进行真空旋蒸,然后在100℃的真空烘箱中烘干,获得第三混合物;

[0090] 8) 将第三混合物在氮气氛围下、760℃下进行烧结处理3h,获得第五产物;

[0091] 9) 将第五产物粉碎,过400目筛,然后加入15倍重量的去离子水,超声波处理2h,过滤,获得第六产物,其中,超声波处理功率为1100W;

[0092] 10) 称取酞菁镍,将酞菁镍与第六产物混合,在450℃下保温处理5h,即可。

[0093] 本实施例1-5所制备的锂电池负极用纳米硅碳复合材料的首次放电容量为916.3-935.7mAh/g,首次充电容量为853.4-872.4mAh/g,首次充放电效率为92.5-93.2%,50次循环后容量保持率为91.5-93.4%。其中,首次充放电电流密度为50mA/g,电压范围为0-2V。

[0094] 本发明制备的锂电池负极用纳米硅碳复合材料具有良好的循环性能和充放电性能,具有重要的市场价值和社会价值;本发明制备的锂电池负极用纳米硅碳复合材料,在制备过程中不会出现团聚现象,使纳米硅的充分分散,保证了该材料的性能。

[0095] 上面对本发明的较佳实施方式作了详细说明,但是本发明并不限于上述实施方式,在本领域的普通技术人员所具备的知识范围内,还可以在不脱离本发明宗旨的前提下作出各种变化。