



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105489855 B

(45)授权公告日 2017.11.14

(21)申请号 201510837565.X

H01M 10/0525(2010.01)

(22)申请日 2015.11.25

B82Y 30/00(2011.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105489855 A

(56)对比文件

CN 101710617 A,2010.05.19,

CN 102593426 A,2012.07.18,

(43)申请公布日 2016.04.13

CN 102694155 A,2012.09.26,

(73)专利权人 天津师范大学

CN 104143629 A,2014.11.12,

地址 300387 天津市西青区宾水西道393号

CN 1884056 A,2006.12.27,

(72)发明人 韩燕 申娜 张舒 李德军

审查员 成慧明

(74)专利代理机构 天津市杰盈专利代理有限公司 12207

代理人 朱红星

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/38(2006.01)

H01M 4/587(2010.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

高容量型锂离子电池用核壳硅碳复合负极材料及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种高容量型锂离子电池用核壳硅碳复合负极材料及其制备方法,该复合材料由硅纳米颗粒以及低结晶度的碳材料组成;其中硅纳米颗粒为核,包裹于有机碳源生成的低结晶度碳层中,形成结合紧密的核壳包覆结构。本发明核壳硅碳复合负极材料,有效的地避免硅纳米颗粒之间的团聚,能够将单个硅颗粒包裹于无定形碳中,再经高温碳化,提高碳壳层有序度,不仅有效抑制硅的体积膨胀问题,而且改善材料的导电性,从而进一步提高材料的循环性能和倍率性能。

1. 一种高容量型锂离子电池用核壳硅碳复合负极材料的制备方法,其特征在于按如下的步骤进行:

(1) 将硅纳米颗粒与表面活性剂分散至分散剂中,超声5~60min,制得含有硅纳米颗粒的均匀分散液;其中硅纳米颗粒与表面活性剂的质量比为2~20;所述分散液的浓度为10~50mg/mL;所述表面活性剂为聚乙烯吡咯烷酮,十六烷基三甲基溴化铵或十六烷基三甲基氯化铵;所述分散剂为水、无水乙醇或两者任意比例的混合溶液;

(2) 将有机碳源加入步骤(1)所得分散液中,完全溶解后置于反应釜中,150~220°C保温8~24h进行水热碳化反应,得到硅/无定形碳复合材料;所述硅纳米颗粒与有机碳源质量比为0.5~2;

(3) 将步骤(2)得到的硅/无定形碳复合材料置于管式炉中,Ar或N₂惰性气氛下,升温至800~1000°C碳化1~5h,得到具有核壳结构的硅碳复合负极材料;该核壳硅碳复合负极材料由硅纳米颗粒以及低结晶度的碳材料组成;该核壳硅碳复合负极材料为球形或类球形的核壳复合颗粒,粒径为200nm~300nm;所述核壳硅碳复合负极材料的组分质量百分数为:硅纳米颗粒60~75%(w/w);低结晶度碳材料为25~40%(w/w);所述硅纳米颗粒为球形或类球形,平均粒径为50~200nm,纯度大于99%;低结晶度碳材料,厚度为50~100nm;其中以硅纳米颗粒为核,包裹在有机碳源生成的低结晶度碳层中,形成结合紧密的核壳包覆结构。

2. 权利要求1所述的制备方法,其特征在于所述有机碳源为葡萄糖、蔗糖、淀粉、柠檬酸、酚醛树脂、环氧树脂中的一种或几种的混合。

高容量型锂离子电池用核壳硅碳复合负极材料及其制备方法

[0001] 本发明得到天津师范大学引进人才基金和应用开发基金资助。资助号5RL129、52XK1307。

技术领域

[0002] 本发明涉及锂离子电池负极材料领域,具体地,本发明涉及一种高容量型锂离子电池用核壳硅碳复合负极材料及其制备方法。

背景技术

[0003] 锂离子电池(Lithium-ion batteries, LIB)具有工作电压高、能量密度大、循环寿命长、绿色环保等优点,已广泛应用于移动电话、笔记本电脑、数码相机等便携式电子产品中,并有望成为未来混合电动汽车(HEV)和纯电动汽车(EV)的主导电源。目前,商业化锂离子电池负极材料主要为石墨类碳材料,如人造石墨、天然石墨和中间相碳微球等。然而,石墨类负极材料的比容量只有372mAh/g,难以满足电子设备小型化、车用及电动工具用锂离子电池大功率、高容量等需要。与传统石墨类碳负极材料相比,硅材料因具有超高的理论比容量(4200mAh/g)、较低的脱锂电位($<0.5V$)和更好的安全性能,成为锂离子电池碳基负极材料升级换代富有潜力的选择之一。但硅材料在充放电循环过程中,锂离子的嵌入和脱出伴随着严重的体积变化(约300%),使电极中的活性物质脱落、粉化,进而失去电接触而导致容量快速衰减。同时,由于这种体积效应,硅在电解液中难以形成稳定的固体电解质界面(SEI)膜。伴随着电极结构的破坏,在暴露出的硅表面不断形成新的SEI膜,加剧了硅的腐蚀和容量衰减。因此,有必要对硅材料的体积效应进行缓冲。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种高容量型锂离子电池用核壳硅碳复合负极材料及其制备方法,要解决的技术问题是提高材料的比容量,同时缓解或抑制材料在充放电过程中的体积膨胀效应,从而提高材料的循环稳定性能和倍率放电性能。

[0005] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0006] 一种高容量型锂离子电池用核壳硅碳复合负极材料,其特征在于该复合材料由硅纳米颗粒以及低结晶度的碳材料组成;该核壳硅碳复合负极材料为球形或类球形的核壳复合颗粒,粒径为200nm~300nm;所述复合负极材料的组分质量百分数为:硅纳米颗粒60~75%(w/w);低结晶度碳材料为25~40%(w/w)。

[0007] 本发明所述硅纳米颗粒为球形或类球形,平均粒径为50~200nm,纯度大于99%;所述碳包覆层为低结晶度碳材料,厚度为50~100nm;其中以硅纳米颗粒为核,包裹在有机碳源生成的低结晶度碳层中,形成结合紧密的核壳包覆结构。

[0008] 本发明进一步公开了高容量型锂离子电池用核壳硅碳复合负极材料的制备方法,其特征在于按如下的步骤进行:

[0009] (1)将硅纳米颗粒与表面活性剂分散至分散剂中,超声5~60min,制得含有硅纳米

颗粒的均匀分散液；其中硅纳米颗粒与表面活性剂的质量比为2~20；所述分散液的浓度为10~50mg/mL；所述表面活性剂为聚乙烯吡咯烷酮，十六烷基三甲基溴化铵或十六烷基三甲基氯化铵；所述分散剂为水、无水乙醇的纯溶液或两者任意比例的混合溶液；

[0010] (2)将有机碳源加入步骤(1)所得分散液中，完全溶解后置于反应釜中，150~220°C保温8~24h进行水热碳化反应，得到硅/无定形碳复合材料；所述硅纳米颗粒与的有机碳源质量比为0.5~2；

[0011] (3)将步骤(2)得到的硅/无定形碳复合材料置于管式炉中，Ar或N₂惰性气氛下，升温至800~1000°C碳化1~5h，得到具有核壳结构的硅碳复合负极材料。

[0012] 其中所述有机碳源为葡萄糖、蔗糖、淀粉、柠檬酸、酚醛树脂、环氧树脂中的一种或几种的混合。

[0013] 本发明更进一步国内公开了高容量型锂离子电池用核壳硅碳复合负极材料在制备提高锂离子电池比容量方面的应用。特别是在缓解或抑制锂离子电池材料在充放电过程中的体积膨胀效应，提高锂离子电池的循环稳定性和倍率放电性能方面的应用。

[0014] 实验结果显示：

[0015] (1)所制备的硅碳复合负极材料，在每个硅纳米颗粒表面均匀覆盖着一层碳膜，两者结合紧密；

[0016] (2)所制备的硅碳复合负极材料的首次放电容量较高(2000mAh/g)，且具有优良的循环稳定性；

[0017] (3)所制备的硅碳复合负极材料倍率放电性能明显提高。

[0018] 本发明公开的高容量型锂离子电池用核壳硅碳复合负极材料及其制备方法与现有技术相比所具有的积极效果在于：

[0019] 本发明高容量型锂离子电池用核壳硅碳复合负极材料，一方面采用添加表面活性剂的水热反应很好地避免硅纳米颗粒之间的团聚，能够将单个硅颗粒包裹于无定形碳中，再经高温碳化，提高碳壳有序度，不仅有效抑制硅的体积膨胀问题，而且改善材料的导电性，从而提高材料的循环性能和倍率性能；另一方面，水热反应下硅纳米颗粒最外层有少许SiO_x形成，SiO_x处于碳壳和硅核之间，使两者结合更为牢固，从而进一步提高材料的循环稳定性。

[0020] 【附图说明】

[0021] 图1为实施例1所得硅碳复合材料与硅纳米颗粒的扫描电子显微镜照片；其中的a为硅碳复合材料；b硅纳米颗粒；

[0022] 图2为实施例2所得硅碳复合材料的扫描电子显微镜照片；

[0023] 图3为对比实施例所得硅碳复合材料的扫描电子显微镜照片。

[0024] 【具体实施方式】

[0025] 下面以实施例的方式进一步说明本发明的特征，但本发明并不局限于下述实施例。这里也特别指出实施例中所涉及的实验方法和设备如无特殊说明，均为常规方法或按照制造厂商说明书建议的条件实施，所涉及的试剂无特殊说明均为市售。本发明所用到的各种试剂、原料均有市售。

[0026] 实施例1

[0027] 一种高容量型锂离子电池用硅碳负极材料的制备方法，具体包括以下步骤：

[0028] (1) 将0.5g硅纳米颗粒与0.05g聚乙烯吡咯烷酮加入100mL去离子水中,超声分散30min至颗粒分散均匀,待用。

[0029] (2) 取40mL上述溶液加入0.2g葡萄糖,溶解后将溶液转移至带有聚四氟内衬的反应釜中密封,马弗炉中180°C保温12h,自然冷却至室温。将固体产物离心、洗涤、真空干燥得到硅/无定形碳复合物。

[0030] (3) 将步骤(2)得到的固体产物置于管式炉中,Ar惰性气氛下,升温至1000°C碳化1h,得到实施例1的硅碳复合负极材料。

[0031] 实施例2

[0032] (1) 将0.2g硅纳米颗粒与0.1g聚乙烯吡咯烷酮加入40mL去离子水中,超声分散5min至颗粒分散均匀,待用。

[0033] (2) 将0.4g柠檬酸加入上述溶液中,溶解后,将溶液转移至带有聚四氟内衬的反应釜中密封,马弗炉中220°C保温8h,自然冷却至室温。将固体产物离心、洗涤、真空干燥得到硅/无定形碳复合物。

[0034] (3) 将步骤(2)得到的固体产物置于管式炉中,N₂惰性气氛下,升温至800°C碳化5h,得到实施例2的硅碳复合负极材料。

[0035] 实施例3

[0036] (1) 将0.5g硅纳米颗粒与0.025g十六烷基三甲基溴化铵加入50mL去离子水中,超声分散60min至颗粒分散均匀,待用。

[0037] (2) 将0.15g淀粉和0.1g蔗糖加入上述溶液中,溶解后,将溶液转移至带有聚四氟内衬的反应釜中密封,马弗炉中150°C保温24h,自然冷却至室温。将固体产物离心、洗涤、真空干燥。

[0038] (3) 将步骤(2)得到的固体产物置于管式炉中,Ar惰性气氛下,升温至900°C碳化2h,得到实施例3的硅碳复合负极材料。

[0039] 实施例4

[0040] (1) 将0.2g硅纳米颗粒与0.1g聚乙烯吡咯烷酮加入40mL去离子水与无水乙醇的混合溶液中(v/v=1:1),超声分散10min至颗粒分散均匀,待用。

[0041] (2) 将0.4g酚醛树脂加入上述溶液中,溶解后,将溶液转移至带有聚四氟内衬的反应釜中密封,马弗炉中200°C保温12h,自然冷却至室温。将固体产物离心、洗涤、真空干燥得到硅/无定形碳复合物。

[0042] (3) 将步骤(2)得到的固体产物置于管式炉中,Ar惰性气氛下,缓慢升温至1000°C碳化2h,得到实施例4的硅碳复合负极材料。

[0043] 实施例5

[0044] (1) 将0.2g硅纳米颗粒与0.1g聚乙烯吡咯烷酮加入40mL无水乙醇中,超声分散5min至颗粒分散均匀,待用。

[0045] (2) 将0.4g环氧树脂加入上述溶液中,溶解后,将溶液转移至带有聚四氟内衬的反应釜中密封,马弗炉中220°C保温10h,自然冷却至室温。将固体产物离心、洗涤、真空干燥得到硅/无定形碳复合物。

[0046] (3) 将步骤(2)得到的固体产物置于管式炉中,Ar惰性气氛下,升温至800°C碳化2h,得到实施例5的硅碳复合负极材料。

[0047] 实施例6

[0048] (1)将0.2g硅纳米颗粒与0.1g聚乙烯吡咯烷酮加入40mL去离子水与无水乙醇的混合溶液中(v/v=1:2),超声分散5min至颗粒分散均匀,待用。

[0049] (2)将0.2g酚醛树脂和0.2g环氧树脂加入上述溶液中,溶解后,将溶液转移至带有聚四氟内衬的反应釜中密封,马弗炉中200°C保温12h,自然冷却至室温。将固体产物离心、洗涤、真空干燥得到硅/无定形碳复合物。

[0050] (3)将步骤(2)得到的固体产物置于管式炉中,Ar惰性气氛下,升温至900°C碳化3h,得到实施例6的硅碳复合负极材料。

[0051] 对比实施例

[0052] (1)将2g硅纳米颗粒与4g葡萄糖分散在50mL乙醇中,超声30min后,喷雾干燥,得到颗粒状粉末;

[0053] (2)将步骤(1)得到的颗粒状粉末置于管式炉中,Ar惰性气氛下,升温至800°C碳化3h,得到对比实施例的硅碳复合负极材料。

[0054] 采用扫描电镜对实施例1-6及对比实施例得到的硅碳复合材料进行观察。如图1所示为实施例1所得硅碳复合材料(a)与硅纳米颗粒(b)的扫描电子显微镜照片。比较图1(a)和1(b)可以发现,反应后,颗粒粒径明显增加,每个颗粒表面均紧密覆盖着一层碳膜。图2为实施例2所得硅碳复合材料的扫描电子显微镜照片。从图中可以看出,每个颗粒表面均紧密覆盖着一层碳膜,且膜质均匀。实施例3~6得到的硅碳复合材料的形貌均与实施例1和2所得硅碳复合材料的形貌近似,为具有核壳结构的球形或类球形复合颗粒。

[0055] 上述实施例1-6及对比实施例所制备的硅碳复合材料的电化学性能测试:以上述制备的硅碳复合材料为活性电极材料,按活性材料:导电剂:PVDF的质量比为70:20:10混合成浆料,涂覆在铜箔上,制成锂离子电池电极片。以金属锂片为对电极,1mol/L LiPF₆的EC/DMC(体积比为1:1)溶液为电解液,Ce1lgerd2400膜为隔膜,在手套箱中组装成2032型扣式电池。室温下,在0.01~1.5V的电压范围内,以100mA/g及500mA/g的电流密度进行充放电循环测试。

[0056] 上述实施例1~6及对比实施例的所制备的硅碳复合材料的电化学性能测试结果如下表所示:

项目	100mA/g 充放电循环测试		500mA/g 充放电循环测试
	首次放电比容量 (mAh/g)	循环 100 次后的比容量 (mAh/g)	首次放电比容量 (mAh/g)
实施例 1	2100	1200	1980
实施例 2	1810	1050	1637
实施例 3	1831	890	1658

[0058]	实施例 4	2017	950	1764
	实施例 5	1980	917	1753
	实施例 6	2035	932	1819
	对比实施例	1926	321	1432

[0059] 由以上实验结果可知,本发明所述方法制备的硅碳复合负极材料具有优异的循环稳定性和倍率放电性能。说明本发明核壳硅碳复合负极材料,能够有效的地避免硅纳米颗粒之间的团聚,将单个硅颗粒包裹于无定形碳中,再经高温碳化,提高碳壳层有序度,不仅有效抑制硅的体积膨胀问题,而且改善材料的导电性,从而进一步提高材料的循环性能和倍率性能。

[0060] 上述实施方式仅为本发明的优选实施方式,不能以此来限定本发明保护的范围,本领域的技术人员在本发明的基础上所做的任何非实质性的变化及替换均属于本发明所要求保护的范畴。

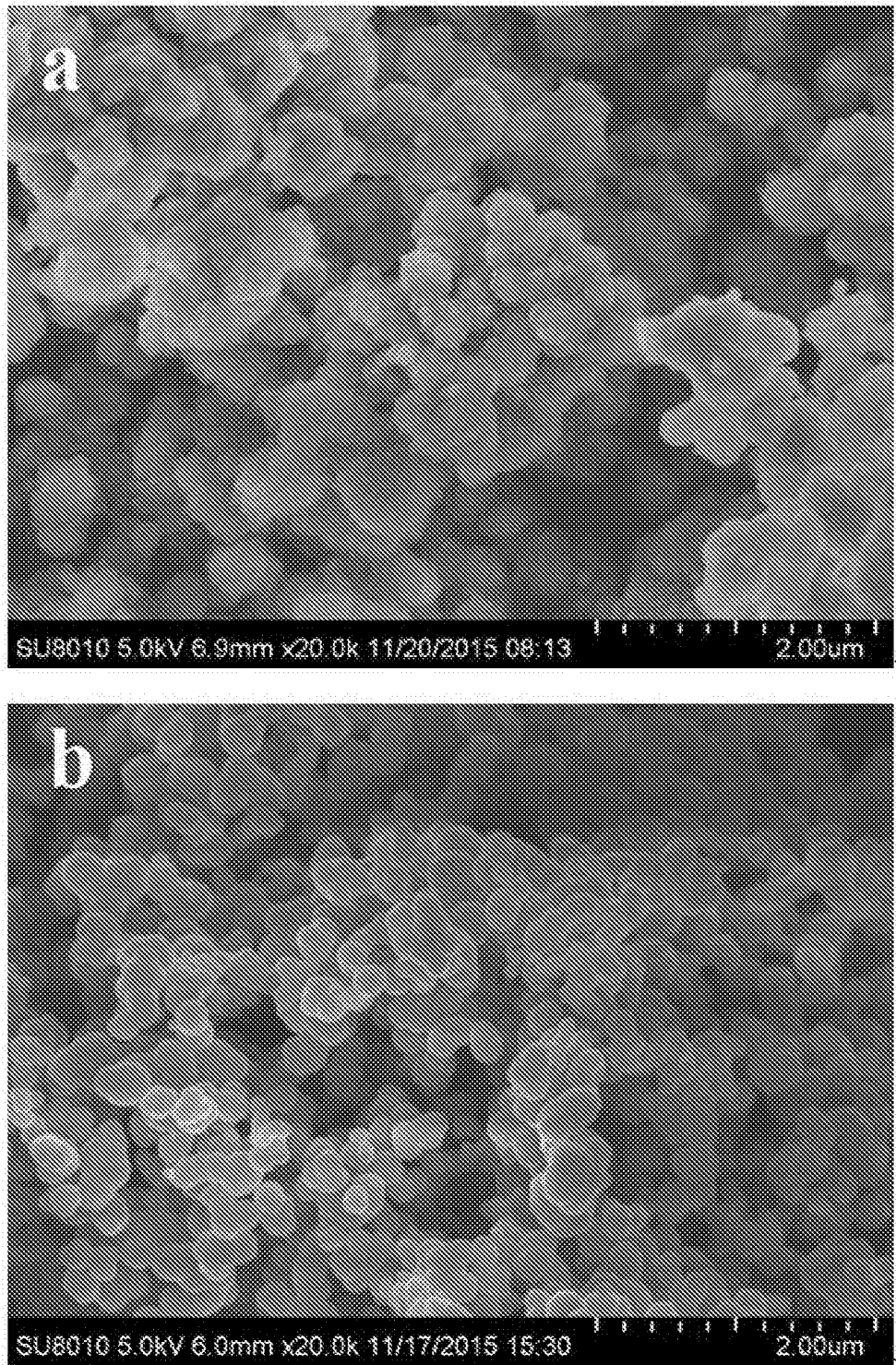


图1

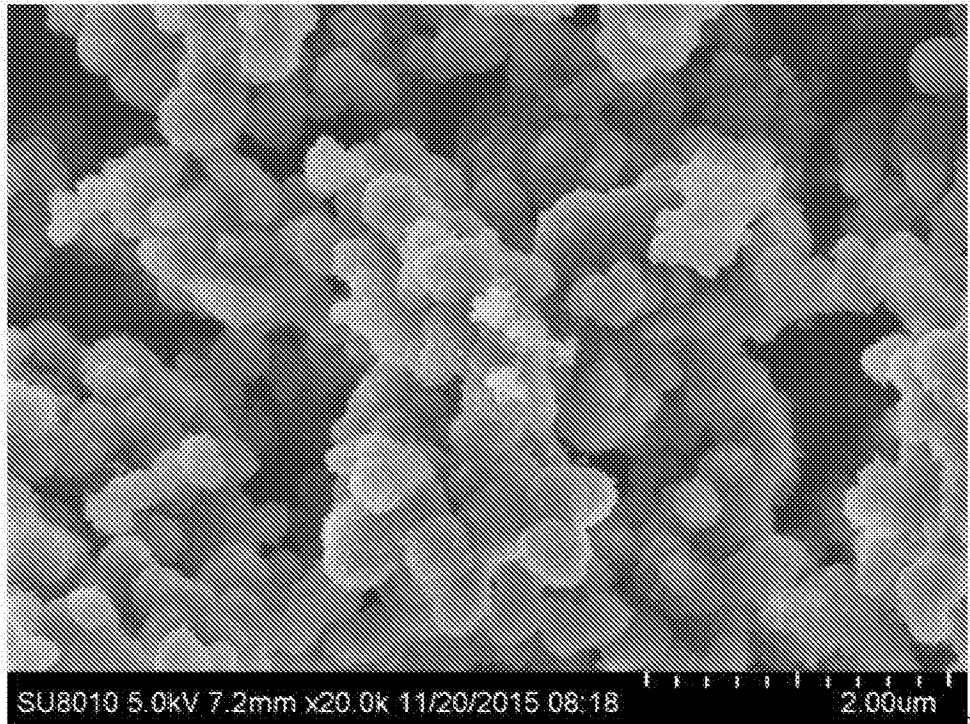


图2

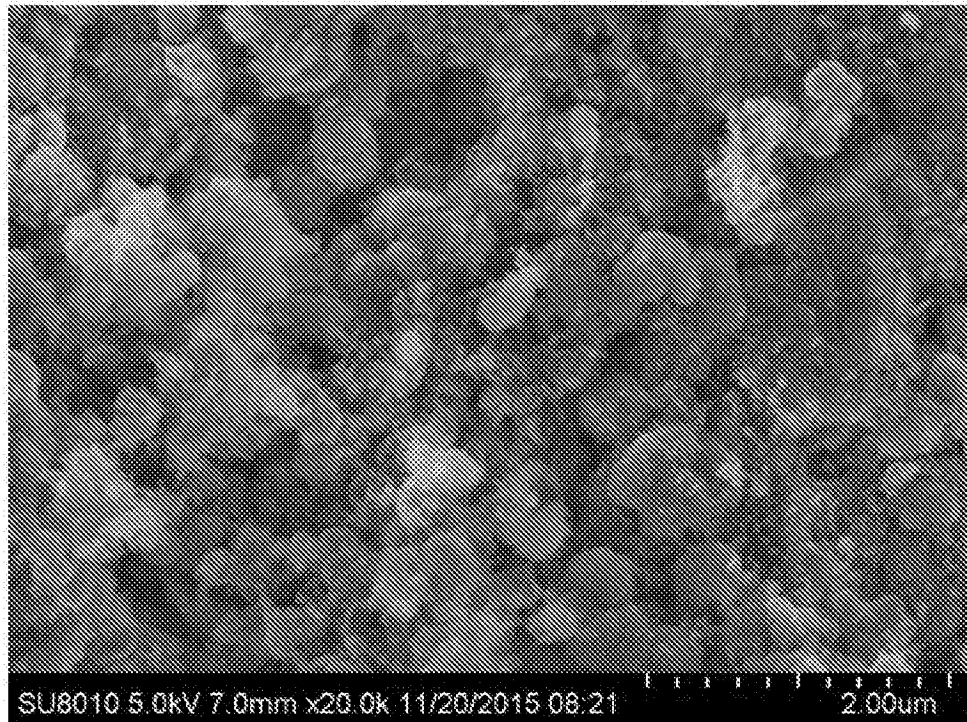


图3