



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107946568 A

(43)申请公布日 2018.04.20

(21)申请号 201711148982.9

(22)申请日 2017.11.17

(71)申请人 合肥国轩高科动力能源有限公司

地址 230011 安徽省合肥市新站区岱河路  
599号

(72)发明人 齐美洲 郭桂略 廖云龙

(74)专利代理机构 合肥天明专利事务所(普通  
合伙) 34115

代理人 汪贵艳

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/48(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

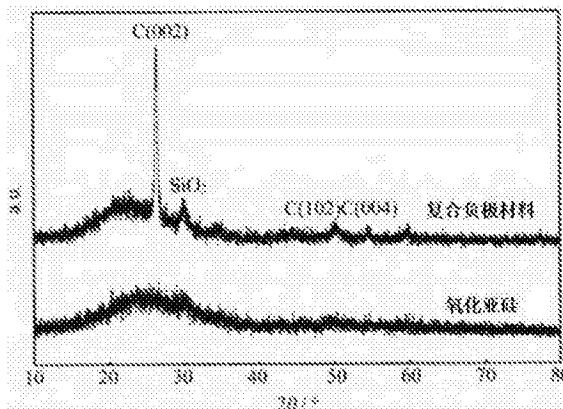
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种高性能氧化亚硅/硬碳/石墨复合材料  
及其制备方法与应用

(57)摘要

本发明公开了一种高性能氧化亚硅/硬碳/石墨复合材料及其制备方法与应用，其先将硬碳颗粒于水中进行湿法球磨成固含量为30~50%的硬碳浆料；再将硬碳浆料加入到氧化亚硅中进行分散混合，然后加入水性粘结剂调节混合浆料的粘度后继续搅拌、燥得混合物；将混合物与石墨按照重量比25:75~60:40进行混合，然后在惰性气体的保护下，升温碳化，得到氧化亚硅/硬碳/石墨复合材料。本发明不仅利用了石墨首次效率高、循环性能优良的特点，而且利用了硬碳克容量较高、倍率性能好的优点，为氧化亚硅负极材料的实用化提供一定的可行性选择。同时，水性粘结剂使硬碳材料均匀地包覆在氧化亚硅表面，提高了材料的循环性能。



1. 一种高性能氧化亚硅/硬碳/石墨复合材料的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

(1) 将硬碳颗粒于水中进行湿法球磨成固含量为30~50%的硬碳浆料;

(2) 按氧化亚硅与硬碳颗粒的重量比为4:1~2:1,将硬碳浆料加入到氧化亚硅中进行分散混合,然后加入水性粘结剂调节混合浆料的粘度为300~1200 mPa·s,继续搅拌后,干燥得混合物;

(3) 将步骤(2)中的混合物与石墨按照重量比25:75~60:40进行混合,然后在惰性气体的保护下,升温至800~1000℃进行碳化,得到氧化亚硅/硬碳/石墨复合材料。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤(1)中的所述硬碳是一种煤沥青基硬碳,其粒径为15~30 μm;所述湿法球磨中的球料比为4:1~2:1。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤(2)中的所述氧化亚硅颗粒的粒径为7~15μm;将硬碳浆料加入到氧化亚硅中进行分散混合1~3h,调节粘度后,再继续搅拌2~5h。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤(2)中的所述水性粘结剂为LA133、LA132、CMC/SBR中的一种或多种,所述CMC/SBR是由CMC和SBR按质量比为1:1混合而成的;所述水性粘结剂的加入量为氧化亚硅重量的0.2~1%。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤(2)中的干燥是指喷雾干燥,其雾化频率为20~60Hz。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤(3)中的所述石墨为球形石墨、天然石墨、人造石墨中的一种或多种。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤(3)中的所述惰性气体为氮气、氩气、氦气、氙气中的一种或多种。

8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤(3)中的所述碳化时间为5~15h,升温速率为5~15℃/min。

9. 一种如权利要求1所述的制备方法所制备的高性能氧化亚硅/硬碳/石墨复合材料,其特征在于:所述高性能氧化亚硅/硬碳/石墨复合材料中氧化亚硅的重量百分数为20~40%,硬碳的重量百分数为5~20%,石墨的重量为余量。

10. 一种如权利要求9所述的高性能氧化亚硅/硬碳/石墨复合材料的应用,其特征在于:所述高性能氧化亚硅/硬碳/石墨复合材料用作锂离子电池负极材料。

# 一种高性能氧化亚硅/硬碳/石墨复合材料及其制备方法与应用

## 技术领域

[0001] 本发明属于无机材料制备技术领域,具体涉及到一种高性能氧化亚硅/硬碳/石墨复合材料及其制备方法与应用。

## 背景技术

[0002] 锂离子电池具有优异的性能,如工作电压高、比能量高、循环性能好、无记忆效应等优点。其中锂离子电池的负极材料又是影响电池性能的关键因素,尤其影响电池的循环、倍率等性能。锂离子电池的负极材料主要是石墨(改性天然石墨、人造石墨),原因在于其导电性好,可逆比容量可达300mAh/g以上,但石墨材料的结构稳定性差,与电解液的相容性差,并且由于锂离子在其有序层状结构中的扩算速度慢,导致该材料不能大倍率地充放电。同时,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也亟待大幅度提高。因此,人们对新型高比容量、长循环寿命的负极材料寄予厚望。

[0003] 硅基负极材料具有最高的储锂容量和较低的电压平台,是锂离子电池负极材料研究的热点之一。然而,硅巨大的体积膨胀率(大于300%)和低的电导率限制了其商业化应用。氧化亚硅(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。

[0004] 硬碳是比较早使用的碳负极材料,是高分子聚合物的热解碳,1991年Sony公司开发了使用聚糠醇热解制得的硬碳作为负极材料的锂离子电池,可逆容量达到400mAh/g。硬碳一般是在1000℃左右热解树脂制备得到,它具有相互交错的层状结构,锂离子可以从各个角度嵌入和脱出,大大提高了充放电的速度,使硬碳具有优异的倍率和循环性能以及低温特性。但是其可逆容量低、首次效率低和放电电压低等。常见的硬碳有树脂碳(如酚醛树脂和聚糠醇等)、有机聚合物热解碳(如PFA、PVC、PVDF等)和炭黑等。其中,煤沥青基硬碳,是一种短程有序,长程无序,具有乱层结构的低石墨化程度多孔性碳材料,具有原料来源广泛、价格低廉和含碳量高的特点,且制备工艺简单、收率高、绿色环保。

[0005] 鉴于现有技术的现状,本发明提出了一种高性能氧化亚硅/硬碳/石墨复合材料的制备方法,不仅利用了石墨首次效率高、循环性能优良的特点,而且利用了硬碳克容量较高、倍率性能好的优点,为氧化亚硅负极材料的实用化提供了一定的可行性选择。同时,水性粘结剂使硬碳材料均匀地包覆在氧化亚硅表面,提高了材料的循环性能。其制备方法操作简单,环保无污染,易于推广。

## 发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种高性能氧化亚硅/硬碳/石墨复合材料及其制备方法,制备的材料具有较好的循环性能以及大倍率放电性能,为氧化亚硅负极材料的实用化提供一

定的可行性选择。

[0007] 为了实现以上目的,本发明所采用的技术方案是:

[0008] 一种高性能氧化亚硅/硬碳/石墨复合材料的制备方法,其包括以下步骤:

[0009] (1)将硬碳颗粒于水中进行湿法球磨成固含量为30~50%的硬碳浆料;

[0010] (2)按氧化亚硅与硬碳颗粒的重量比为4:1~2:1,将硬碳浆料加入到氧化亚硅中进行分散混合,然后加入水性粘结剂调节混合浆料的粘度为300~1200mPa·s,继续搅拌后,干燥得混合物;

[0011] (3)将步骤(2)中的混合物与石墨按照重量比25:75~60:40进行混合,然后在惰性气体的保护下,升温至800~1000℃进行碳化,得到氧化亚硅/硬碳/石墨复合材料。

[0012] 进一步方案,步骤(1)中的所述硬碳是一种煤沥青基硬碳,其粒径为15~30μm;所述湿法球磨中的球料比为4:1~2:1。

[0013] 进一步方案,步骤(2)中的所述氧化亚硅颗粒的粒径为7~15μm;将硬碳浆料加入到氧化亚硅中进行分散混合1~3h,调节粘度后,再继续搅拌2~5h。

[0014] 进一步方案,步骤(2)中的所述水性粘结剂为LA133、LA132、CMC/SBR中的一种或多种,所述CMC/SBR是由CMC和SBR按质量比为1:1混合而成的;所述水性粘结剂的加入量为氧化亚硅重量的0.2~1%。

[0015] 进一步方案,步骤(2)中的干燥是指喷雾干燥,其雾化频率为20~60Hz。

[0016] 进一步方案,步骤(3)中的所述石墨为球形石墨、天然石墨、人造石墨中的一种或多种。

[0017] 进一步方案,步骤(3)中的所述惰性气体为氮气、氩气、氦气、氙气中的一种或多种。

[0018] 进一步方案,步骤(3)中的所述碳化时间为5~15h,升温速率为5~15℃/min。

[0019] 本发明的另一个发明目的是提供上述制备方法所制备的高性能氧化亚硅/硬碳/石墨复合材料,所述高性能氧化亚硅/硬碳/石墨复合材料中氧化亚硅的重量百分数为20~40%,硬碳的重量百分数为5~20%,石墨的重量为余量。

[0020] 本发明的另三个发明目的是提供上述高性能氧化亚硅/硬碳/石墨复合材料的应用,所述高性能氧化亚硅/硬碳/石墨复合材料用作锂离子电池负极材料。

[0021] 本发明将硬碳颗粒研磨后与氧化亚硅进行混合,并加入少量的水性粘结剂调节浆料的粘度,利用喷雾干燥技术干燥得到混合物颗粒;然后再与石墨按比例复配,在高温下进行烧结得到高性能氧化亚硅/硬碳/石墨复合材料。本发明不仅利用了石墨首次效率高、循环性能优良的特点,而且利用了硬碳克容量较高、倍率性能好的优点,为氧化亚硅负极材料的实用化提供一定的可行性选择。同时,水性粘结剂使硬碳材料均匀地包覆在氧化亚硅表面,提高了材料的循环性能。

[0022] 本发明采用喷雾干燥技术对含有硬碳/氧化亚硅/水性粘结剂的混合液进行喷雾干燥,其是利用高速离心雾化作用,硬碳小颗粒被粘结剂紧紧地包裹在氧化亚硅颗粒的表面,在干燥的瞬间形成了核壳包覆结构。同时,粘结剂在高温下裂解后,使硬碳颗粒紧紧地包覆在氧化亚硅表面,对提高锂离子的传输具有积极的作用。其制备出的电池具有循环性能好等特性。

[0023] 另外,本发明的制备方法操作简单,环保无污染,易于推广。

## 附图说明

- [0024] 图1是实施例1制备的氧化亚硅原料和氧化亚硅/硬碳/石墨复合材料的XRD衍射图；
- [0025] 图2是实施例1制备的氧化亚硅/硬碳/石墨复合材料在5000倍下的SEM图片；
- [0026] 图3是实施例1制备的氧化亚硅/硬碳/石墨复合材料在50000倍下的SEM图片；
- [0027] 图4是实施例1制备的氧化亚硅/硬碳/石墨复合材料的粒径分布图。

## 具体实施方式

- [0028] 实施例1
  - [0029] 本实施例的高性能氧化亚硅/硬碳/石墨复合材料的制备方法包括有以下步骤：
    - [0030] S1、首先取粒径D50为15μm的硬碳颗粒300g于700g水中进行湿法球磨，其球料比为4:1；球磨10h后将浆料取出加入到1200g粒径D50为15μm的氧化亚硅颗粒中；通过高速分散机进行分散混合3h后，加入3g的水性粘结剂LA133调节混合浆料的粘度为300mPa·s，继续搅拌5h后，利用喷雾干燥技术进行干燥，雾化频率为30Hz，得到干燥的混合物；
    - [0031] S2、将上述混合物与天然石墨按照重量比25:75的比例进行复配，通过高速混料机进行混合30min后，以氮气为保护气氛，升温速率为5°C/min，800°C的高温下碳化5h后自然冷却至室温，得到氧化亚硅/硬碳/石墨复合材料。
  - [0032] 实施例2
    - [0033] S1、首先取粒径D50为30μm的硬碳颗粒300g于300g水中进行湿法球磨，球料比为2:1；5h后将浆料取出加入到600g粒径D50为7μm的氧化亚硅颗粒中；通过高速分散机进行分散混合1h后，加入6g的水性粘结剂LA132调节浆料的粘度为800mPa·s，继续搅拌2h后，利用喷雾干燥技术进行干燥，雾化频率为30Hz，得到干燥的混合物；
    - [0034] S2、将上述混合物与人造石墨按照重量比25:75的比例进行复配，通过高速混料机进行混合5min后，以氮气为保护气氛，升温速率为15°C/min，800°C的高温下碳化10h后自然冷却至室温，得到氧化亚硅/硬碳/石墨复合材料。
  - [0035] 实施例3
    - [0036] S1、首先取粒径D50为20μm的硬碳颗粒300g于700g水中进行湿法球磨，球料比为3:1；8h后将浆料取出加入到1200g粒径D50为10μm的氧化亚硅颗粒中。通过高速分散机进行分散混合3h后，加入3g的水性粘结剂LA133调节浆料的粘度为1200mPa·s，继续搅拌5h后，利用喷雾干燥技术进行干燥，雾化频率为60Hz，得到干燥的混合物；
    - [0037] S2、将上述混合物与天然石墨按照重量比60:40的比例进行复配，通过高速混料机进行混合30min后，以氮气为保护气氛，升温速率为5°C/min，1000°C的高温下碳化5h后自然冷却至室温，得到氧化亚硅/硬碳/石墨复合材料。
  - [0038] 实施例4
    - [0039] S1、首先取粒径D50为25μm的硬碳颗粒300g于450g水中进行湿法球磨，球料比为4:1。10h后将浆料取出加入到900g粒径D50为15μm的氧化亚硅颗粒中。通过高速分散机进行分散混合2h后，加入4.5g的水性粘结剂CMC/SBR调节浆料的粘度为500mPa·s，继续搅拌3h后，利用喷雾干燥技术进行干燥，雾化频率为40Hz，得到干燥的混合物；

[0040] S2、将上述混合物与天然石墨按照重量比50:50的比例进行复配,通过高速混料机进行混合15min后,以氦气为保护气氛,升温速率为10℃/min,950℃的高温下碳化12h后自然冷却至室温,得到氧化亚硅/硬碳/石墨复合材料。

[0041] 对比例

[0042] 直接将粒径D50为15μm的氧化亚硅与天然石墨按照25:75的重量比进行复配,得到锂离子电池负极材料。

[0043] 电化学性能测试:

[0044] 分别将上述实施例1-4和对比例制得的电池负极材料与导电剂、SBR、CMC按照95.5:1.5:1.5:1.5的质量比合浆,涂布与铜箔电极上,真空干燥后作为负极,以锂金属为对电极,电解液使用1M LiPF<sub>6</sub>的碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC)按质量比为1:1的混合液,隔膜为PE/PP/PE复合膜,组装成扣式纽扣电池。以0.2C的电流密度进行充放电,充电电压限制为0.005~2.0V,测试材料的首次充放电容量及首次充放电效率。测试结果列于表1。

[0045] 表1.电化学性能测试结果

	序号	首次放电比容量 (mAh/g)	首次充电比容量 (mAh/g)	首次充放电效率 (%)	50 周循环容量保持率 (%)
[0046]	实施例 1	780	696	89.2	87.1
	实施例 2	760	669	88.0	85.4
	实施例 3	900	813	90.3	87.9
[0047]	实施例 4	870	793	91.2	88.7
	对比例	800	620	77.5	60.5

[0048] 从上述测试结果可知,采用本发明制备的氧化亚硅/硬碳/石墨复合材料作为锂离子电池负极材料制成的电池,具有良好的综合电化学性能,其首次充放电效率达88.0~91.2%,50周循环容量保持率在85.4%以上;而对比例的负极材料制成的电池的电化学性能较差,表现首次不可逆容量损失较大,循环性能较差。

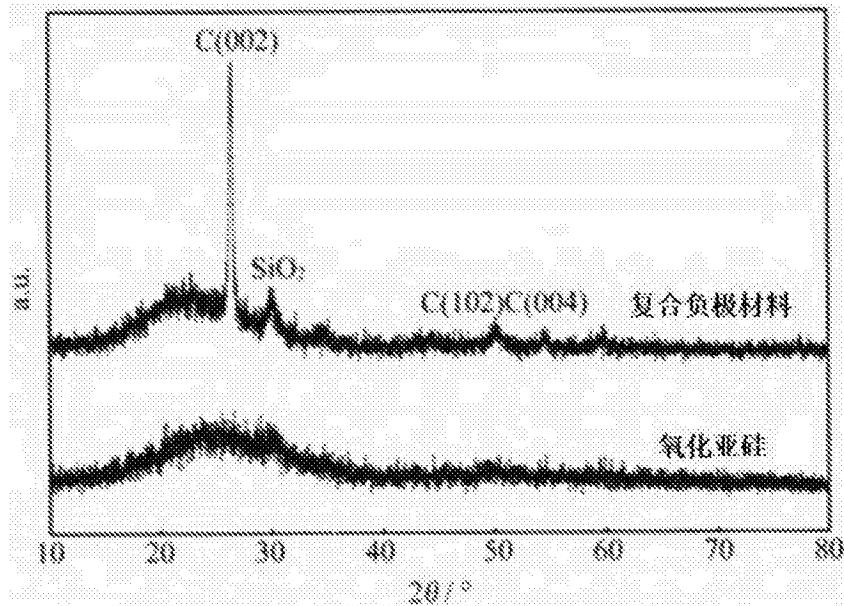


图1

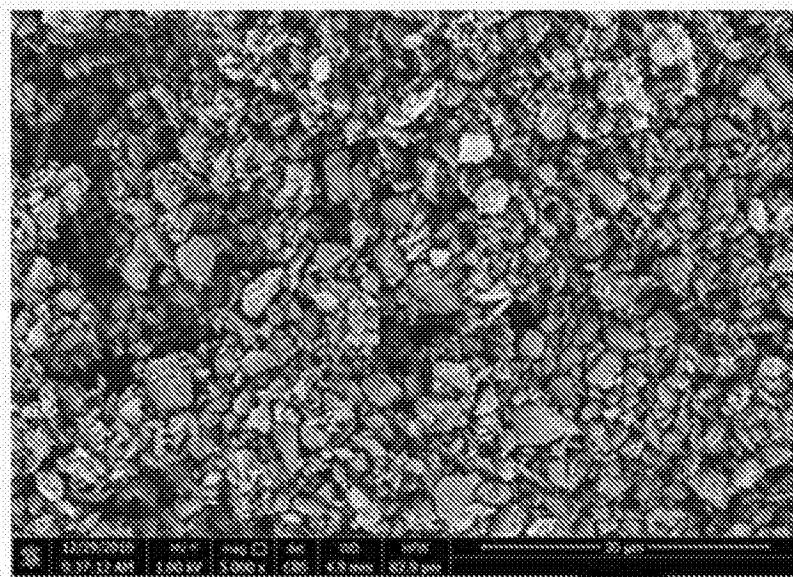


图2

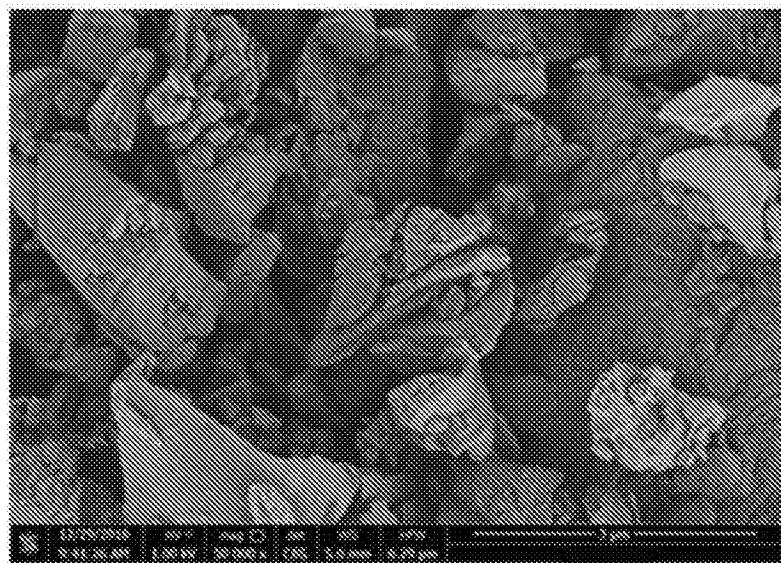


图3

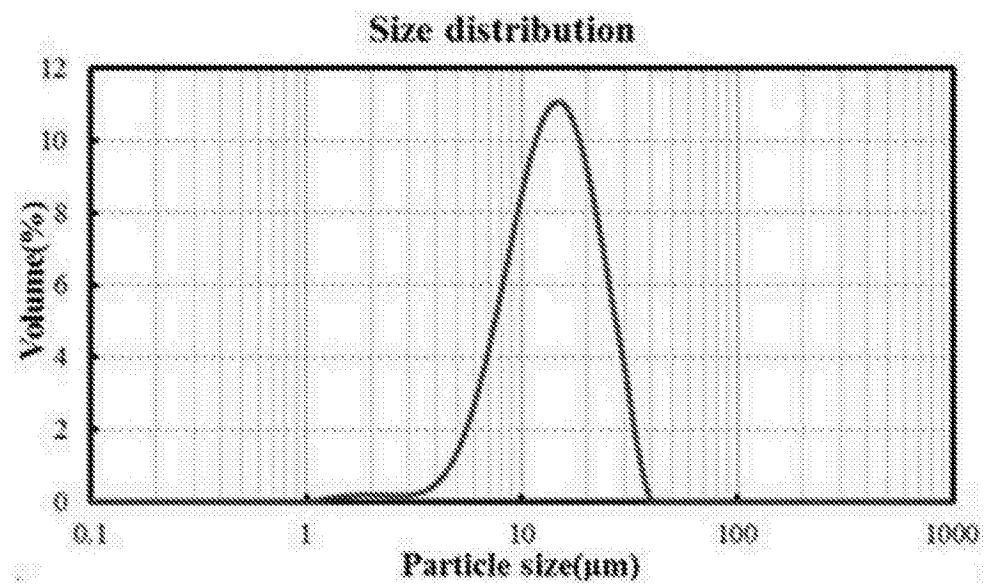


图4