



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107046124 A

(43)申请公布日 2017.08.15

(21)申请号 201710067256.8

H01M 4/60(2006.01)

(22)申请日 2017.02.06

(71)申请人 厦门大学

地址 361005 福建省厦门市思明南路422号

(72)发明人 刘安华 吴鹏飞 苏智明 胡志明

刘星煜 郭长青

(74)专利代理机构 厦门南强之路专利事务所

(普通合伙) 35200

代理人 马应森

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/583(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 4/38(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种锂离子电池纳米级硅负极的制备方法

(57)摘要

一种锂离子电池纳米级硅负极的制备方法,涉及锂离子电池。所述锂离子电池纳米级硅负极为一种硅@空洞@碳结构硅负极,通过表面修饰,在硅球表面接枝引发剂,得接枝引发剂的硅球;将得到的接枝引发剂的硅球通过活性自由基聚合接枝可完全热分解的聚合物作为媒介层;在所得样品表层包覆碳包覆层作为碳层的先驱体;将所得的样品经气氛中氧化交联和惰性气氛下热解,媒介层完全分解得到硅膨胀的空洞空间,碳层先驱体热解炭化得到壳层碳,得锂离子电池纳米级硅负极。与可控性较强的活性自由基聚合方法有效地结合起来。可调控运用不同的碳源。操作可控性强,可有效调节硅球膨胀的空间,以及碳层厚度。操作过程易行,危险小,易放大。

1. 一种锂离子电池纳米级硅负极的制备方法,其特征在于其包括以下步骤:

1) 通过表面修饰,在硅球表面接枝引发剂,得接枝引发剂的硅球;

2) 将步骤1)得到的接枝引发剂的硅球通过活性自由基聚合接枝可完全热分解的聚合物作为媒介层;

3) 在步骤2)所得样品表层包覆碳包覆层作为碳层的先驱体;

4) 将步骤3)所得的样品经气氛中氧化交联和惰性气氛下热解,媒介层完全分解得到硅膨胀的空洞空间,碳层先驱体热解炭化得到壳层碳,即硅@空洞@碳材料,得锂离子电池纳米级硅负极。

2. 如权利要求1所述一种锂离子电池纳米级硅负极的制备方法,其特征在于在步骤1)中,所述引发剂采用可引发活性自由基聚合的引发剂。

3. 如权利要求1所述一种锂离子电池纳米级硅负极的制备方法,其特征在于在步骤1)中,所述引发剂选自原子转移自由基聚合的引发剂、氮氧自由基调控聚合的引发剂、RAFT聚合的引发剂中的一种。

4. 如权利要求1所述一种锂离子电池纳米级硅负极的制备方法,其特征在于在步骤2)中,所述可完全热分解的聚合物选自聚甲基丙烯酸酯类聚合物、聚丙烯酸酯类聚合物、聚苯乙烯类聚合物、聚乙烯类聚合物、聚异戊二烯类聚合物中的一种。

5. 如权利要求1所述一种锂离子电池纳米级硅负极的制备方法,其特征在于在步骤2)中,所述聚合物的长度是通过控制反应时间调控,进而控制空腔结构的空腔尺寸,所述反应时间可为1~24h。

6. 如权利要求1所述一种锂离子电池纳米级硅负极的制备方法,其特征在于在步骤3)中,所述在步骤2)所得样品表层包覆碳包覆层作为碳层的先驱体是采用物理包覆或制备嵌段聚合物的方法在步骤2)所得样品表层包覆碳包覆层作为碳层的先驱体。

7. 如权利要求1所述一种锂离子电池纳米级硅负极的制备方法,其特征在于在步骤3)中,所述碳包覆层采用碳化产率较高的物质,所述碳化产率较高的物质选自蔗糖、纤维素、沥青、聚丙烯腈、酚醛树脂、聚氨酯、聚己内酰胺、聚丙烯酰胺、聚多巴胺以及碳化产率高的易交联聚合物中的一种。

8. 如权利要求1所述一种锂离子电池纳米级硅负极的制备方法,其特征在于在步骤3)中,所述碳包覆层的厚度是通过控制碳化后的硅碳质量比调控,所述硅碳质量比为9:1~1:9。

9. 如权利要求1所述一种锂离子电池纳米级硅负极的制备方法,其特征在于在步骤3)中,所述通过控制碳化后的硅碳质量比调控是通过碳化产率、单体转化率、反应时间调控。

10. 如权利要求1所述一种锂离子电池纳米级硅负极的制备方法,其特征在于在步骤4)中,所述氧化交联的温度为150~300℃,氧化交联的时间为0.5~10h,热解的温度为600~1200℃,热解的时间为1~200min。

一种锂离子电池纳米级硅负极的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池,尤其是涉及一种锂离子电池纳米级硅负极的制备方法。

背景技术

[0002] 随着科技和经济的发展,高性能电子设备,电动汽车等层出不穷,而市场上通常用的石墨负极锂离子电池(理论容量 $370\text{mA}\cdot\text{h/g}$)并不能满足高容量,低循环损耗的要求。因此要设计出性能更为优越的电极活性材料,比如:Si, Ge, SnO_2 , SiOC等。在不断的研究中发现Si的理论容量非常高,大约是石墨的10倍(在与Li形成合金 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 时容量为 $3579\text{mA}\cdot\text{h/g}$),且有较低的锂化/去锂化电势,因此引起了界内广泛关注。但是Si在锂化过程中会产生极大的体积膨胀,大约为300%,因此在不断的锂化/去锂化的过程中, Si的体积会不断地膨胀/缩小,在缩小过程中作为活性材料的Si就会断裂,粉碎,而首次循环时在硅表面形成的固体电解质膜(SEI)就会不断地产生,导致电极的循环性能急剧下降,库伦效率(CE)也不会太高。因此,要想把硅运用到电池,就必须解决这些问题。

[0003] 把硅设计为纳米级材料是一个很好地出路,比如硅纳米管、硅纳米棒、硅纳米颗粒等,都能使硅电极的循环性能得到很好地提升(Yi Cui. Nanomaterials for electrochemical energy storage[J]. Frontiers of Physics, 2014, 9: 323-350)。但是由于硅暴漏在电解液中会形成不可逆的容量损失,性能并不会提高太多,因此需要在外边包一层负极材料,其能够形成比较薄并且比较稳定的SEI膜,例如C、石墨烯、金属等。为了给予硅以足够的空间让其膨胀,一般设计为核@空洞@壳、多孔、松散骨架结构(如海绵)、良好弹性的聚合物等。崔屹等(Yi Cui. Silicon-Carbon Nanotube Coaxial Sponge as Li-Ion Anodes with High Areal Capacity[J]. Advanced Energy Materials, 2014, 9(3): 323-350)由CVD法制作碳纳米管海绵,并在上边沉积无定型硅制得的阳极在第一次充/放电的容量达到 3200 和 $2750\text{mA}\cdot\text{h/g}$,库伦效率为86%,比面积容量高达 $40\text{mA}\cdot\text{h/cm}^2$,并在50圈内没有大量容量损耗。

[0004] 在缓冲硅体积膨胀的空间制作上,也可以采用对 SiO_2 进行镁热还原(Dongyuan Zhao. Highly reversible and large lithium storage in mesoporous Si/C nanocomposite anodes with silicon nanoparticles embedded in a carbon framework [J]. Advanced Materials, 2014, 26(39): 6749-6755)或铝热还原。由于二氧化硅的体积恰好是还原后所产生硅的体积的四倍,能够为硅锂化过程中的体积膨胀提供良好的缓冲空间;并且在还原过程中产生的气体会在骨架中形成介孔结构,促进了锂离子的传输,且增大了材料的比表面积。同时,也可以将以上几种结构进行结合。杨树斌等将石墨烯,海绵骨架结构,二氧化硅的还原形成空腔三种方法相结合,也制得了一种性能较好的负极材料。他们是将石墨烯经热处理到商业海绵上,然后以正硅酸乙酯为硅源产生二氧化硅,再经镁热还原形成一种石墨烯/硅的3D海绵结构。所制得的电极在前30圈的可逆容量为 $2450\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 200次循环后容量依然有 $2050\text{mA}\cdot\text{h/g}$ (Shubin Yang. From commercial sponge toward 3D graphene-silicon networks for superior lithium storage[J]. Advanced energy

materials, 2015, 5 (15) :1-7)。

[0005] 另外,在外层壳材料的选择上也有很大可行空间。对壳层的要求主要有以下几种:1)具有一定的力学性能,对内部活性材料起保护作用并且提供一个稳定的空腔供硅膨胀;2)具有优良的导电性能,良好的导电性能可以提高电池的循环效能以及高倍率充放电性能,而硅的导电能力并不是很优越,所以要有一个导电能力强的壳结构;3)具有良好的电化学稳定性,充放电过程中边缘反应较少,形成较薄且稳定的SEI膜,提高电池性能。基于以上要求,碳材料、金属(如:银)、金属氧化物(如:氧化钛)都能很好地满足以上条件,可以用来做壳材料。同时,碳材料与其他材料相比还具有:1)更好的结构可控性;2)质量更轻——电极质量比容量更大;3)充放电过程中体积膨胀更小;4)更容易获得等优势,因此碳材料在电极中的运用有着更瞩目的前景。下面介绍两个硅核@空洞@碳壳锂离子电池阳极的事例。

[0006] 崔屹课题组(Yi Cui. A Yolk-Shell Design for Stabilized and Scalable Li-Ion Battery Alloy Anodes[J]. NANO letters, 2012, 12: 3315-3321)以正硅酸乙酯(TEOS)为硅源,用溶胶-凝胶法在硅纳米颗粒上沉积了一层 SiO_2 ,并且可以通过控制TEOS的浓度, pH值,涂层时间来调节 SiO_2 涂层的厚度;然后以单体聚合的方法在二氧化硅的表面长上一层聚多巴胺,同理也可以通过控制反应时间和单体的量来控制聚多巴胺的厚度;然后通过高温碳化使得聚合物层变为碳层,再以HF刻蚀 SiO_2 涂层形成空腔,制备出硅核@空洞@碳壳电极材料。该电极有较高的容量($\sim 2800\text{mAh/g}$ 在C/10),优良的循环效能(1000圈还有74%的容量剩余),并且有较高的库伦效率(99.84%)。在2014年又进一步探索,崔屹等(Yi Cui. A pomegranate-inspired nanoscale design for large-volume-change lithium battery anodes[J]. Nature nanotechnology, 2014, 9 (3) :187-192)设计了一个如石榴型的电极,且性能非常好,并用包裹了一定厚度的二氧化硅的硅球,把一定量的上述材料团聚在一起,再包上一层碳层,然后用HF刻蚀二氧化硅,以得到一定的空间供硅膨胀,得到一个如同石榴的硅基负极。上述反应过程都可以通过控制反应条件来调节二氧化硅和碳层的厚度。该电极若以硅含量来算(77%)容量达到 3050mAh/g ,且1000圈后保留97%,库伦效率高达99.87%,且比体积容量为 1270mAh/cm^3 ,比面积容量为 3.7mAh/cm^2 。由于该电极材料是将大量的中空结构的活性材料聚集在一起,且用一个碳层给包覆起来,极大地增加了电极活性材料密度,减小了活性材料之间的距离,从而提高了电导率和锂离子传导能力;同时减少了活性材料与电解液之间的接触面积,从而提高了库伦效率和比容量。因此,该电极材料较前者具有更优良的电化学性能和充放电性能。

[0007] 综上所述可知,要得到一个做够硅在锂化过程中体积膨胀的缓冲空间可以设计骨架结构,二氧化硅还原,亦或是二氧化硅的刻蚀等,但是在查阅文献过程中,并没有发现运用聚合物热解来得到此缓冲空间的文章,因大多数线性聚合物在热解过程中,残炭率极低,甚至100%分解,因此,聚合物在较低温度下引入硅核和壳层碳先驱体层的中间作为媒介层,在热解制备碳层时,碳层先驱体热解炭化转变为碳壳层,同时填充在硅核和碳先驱体中间的聚合物媒介层分解得到硅球的膨胀空间。而且聚合物的制备方法多,尤其是活性自由基聚合的发现,更是为制备多种复杂结构的聚合物材料提供了强有力的工具。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于提供一种锂离子电池纳米级硅负极的制备方法。

[0009] 所述锂离子电池纳米级硅负极为一种硅@空洞@碳结构硅负极,所述锂离子电池纳米级硅负极的制备方法包括以下步骤:

[0010] 1) 通过表面修饰,在硅球表面接枝引发剂,得接枝引发剂的硅球;

[0011] 2) 将步骤1)得到的接枝引发剂的硅球通过活性自由基聚合接枝可完全热分解的聚合物作为媒介层;

[0012] 3) 在步骤2)所得样品表层包覆碳包覆层作为碳层的先驱体;

[0013] 4) 将步骤3)所得的样品经气氛中氧化交联和惰性气氛下热解,媒介层完全分解得到硅膨胀的空洞空间,碳层先驱体热解炭化得到壳层碳,即硅@空洞@碳材料,得锂离子电池纳米级硅负极。

[0014] 在步骤1)中,所述引发剂可采用可引发活性自由基聚合的引发剂;所述引发剂可选自原子转移自由基聚合的引发剂、氮氧自由基调控聚合的引发剂、RAFT聚合的引发剂等中的一种。

[0015] 在步骤2)中,所述可完全热分解的聚合物选自聚甲基丙烯酸酯类、聚丙烯酸酯类、聚苯乙烯类、聚乙烯类、聚异戊二烯类等聚合物中的一种;所述聚合物的长度可以通过控制反应时间调控,进而控制空腔结构的空腔尺寸,所述反应时间可为1~24h。

[0016] 在步骤3)中,所述在步骤2)所得样品表层包覆碳包覆层作为碳层的先驱体可采用物理包覆或制备嵌段聚合物的方法在步骤2)所得样品表层包覆碳包覆层作为碳层的先驱体;所述碳包覆层可采用碳化产率较高的物质,所述碳化产率较高的物质选自蔗糖、纤维素、沥青、聚丙烯腈、酚醛树脂、聚氨酯、聚己内酰胺、聚丙烯酰胺、聚多巴胺以及碳化产率高的易交联聚合物等中的一种;所述碳包覆层的厚度可以通过控制碳化后的硅碳质量比调控,所述硅碳质量比可为9:1~1:9;所述通过控制碳化后的硅碳质量比调控可通过碳化产率、单体转化率、反应时间(后二项限于嵌段聚合物的设计)调控,反应时间为24h。

[0017] 在步骤4)中,所述氧化交联的温度可为150~300℃,氧化交联的时间可为0.5~10h,热解的温度可为600~1200℃,热解的时间可为1~200min。

[0018] 本发明采用对纳米硅球进行表面处理的方法使其表面接枝活性自由基聚合的引发剂,并采用活性自由基聚合的方法,调节反应条件使硅纳米颗粒上接枝不同厚度的可完全热分解的高分子,形成一个媒介层结构,然后包覆或接枝碳层先驱体,经后续氧化交联,高温惰性气氛下热解可同时得到空腔和碳层,该结构作为锂离子电池的负极材料,不仅能隔绝活性物质与电解液的直接接触,并且可以在其与硅球间保持一个稳定的空间供硅颗粒在充放电循环中得以膨胀;另一方面,电解液可以在碳层上形成一个较为薄且稳定的SEI膜,以提高电池的循环效能。同时,可以通过控制碳源的量来调节碳层的厚度和碳硅的质量比。本发明为硅基负极的制备提供了一个新的思路,并且与高分子化学中的活性自由基聚合方法有效地结合起来,从而向一个更廉价,更易工业化的方向迈进。

[0019] 本发明首先在硅球上修饰可引发聚合的活性官能团,然后通过活性自由基聚合在硅球上接枝可完全热解的聚合物作为媒介层,接着运用物理包覆或活性自由基聚合在媒介层接枝一种碳化产率较高的聚合物,再经惰性气氛下热解可一步形成核@空洞@壳结构。该方法具有以下种优势:1)活性自由基聚合物单体适应范围广,聚合方法简单,可大量制备;2)在可以通过控制引发剂和单体的比例、反应时间和反应的转化率等条件来调节媒介层的厚度;3)C层制备选择自由度大,可直接与碳化产率高的先驱体溶液共混,也可以利用嵌段

聚合物的制备方法,在媒介聚合物末端接枝碳化产率高的聚合物;4)在热解制备壳层碳的过程中,利用媒介层聚合物在高温下完全分解,一步得到硅@空洞@碳材料。

[0020] 与现有技术相比,本发明的优点如下:

[0021] 1) 与可控性较强的活性自由基聚合方法有效地结合起来。

[0022] 2) 可以调控运用不同的碳源。

[0023] 3) 操作可控性强,可以有效调节硅球膨胀的空间,以及碳层厚度。

[0024] 4) 操作过程易行,危险小,易放大。

附图说明

[0025] 图1为所制核@空洞@壳结构的TEM图。

具体实施方式

[0026] 实施例1

[0027] 1) 在室温条件下,将1g纳米硅球置入100ml体积比为7:3的浓硫酸和双氧水的混合溶液中搅拌2h,离心洗涤分离3次,得到经亲水处理的表面带羟基的纳米硅球;

[0028] 2) 将步骤1)中所得硅球1g超声分散到7ml 28%氨水和100ml的乙醇混合液中,在40℃水浴中将1g(2-溴-2-甲基)丙酸己酯基三甲氧基硅烷和10ml乙醇的混合溶液滴加到硅球的悬浮液中,滴加完成后继续反应24h,产物使用乙醇离心分离三次,得到表面含可引发原子转移自由基聚合基团的硅球;

[0029] 3) 将步骤2)中所得硅球1g,按照引发剂:甲基丙烯酸甲酯:溴化亚铜:二联吡啶为1:500:1:3的比例混合,在隔绝空气条件下70℃引发单体聚合,聚合时间20h,反应所得产物溶于四氢呋喃后沉淀在甲醇中,真空抽滤后,50℃真空干燥24h,得到表面接枝聚合物的硅球;

[0030] 4) 将步骤3)中所得硅球1g与沥青0.070g在四氢呋喃中混合均匀回流2h,再常压蒸馏出溶剂得到表面被沥青包覆了且接枝PMMA的硅球;

[0031] 5) 将步骤4)中所得硅球在空气中150℃的温度下氧化交联10h,在管式炉中惰性气体中600℃的温度下热解200min,得到硅碳比9:1的硅核@空洞@碳壳材料。

[0032] 实施例2

[0033] 1) 在室温条件下,将1g纳米硅球置入100w紫外线下光照1h,既可以得到表面带羟基的纳米硅球;

[0034] 2) 将步骤1)中所得硅球1g超声分散到14ml28%氨水和180ml的乙醇混合液中,在60℃水浴中将2g(2-溴-2-甲基)丙酸己酯基三甲氧基硅烷和20ml乙醇的混合溶液滴加到硅球的悬浮液中,滴加完成后继续反应12h,产物使用乙醇离心分离三次,得到表面含可引发原子转移自由基聚合基团的硅球;

[0035] 3) 将步骤2)中所得硅球1g,按照引发剂:甲基丙烯酸甲酯:溴化亚铜:二联吡啶为1:300:1:3的比例混合,在隔绝空气条件下70℃引发单体聚合,聚合时间24h,反应所得产物溶于四氢呋喃后沉淀在甲醇中,真空抽滤后,50℃真空干燥24h,得到表面接枝聚合物的硅球;

[0036] 4) 将步骤3)中所得硅球1g超声1h分散于THF中,再经过离心转换溶剂到25g碳酸乙

烯酯中,按照引发剂:丙烯腈:溴化亚铜:二联吡啶为1:242:1:3的比例混合,在隔绝空气条件下60℃引发单体聚合,聚合时间为24h,反应所得产物溶于N,N-二甲基甲酰胺后沉淀在甲醇中,真空抽滤后,50℃真空干燥24h,得到表面被聚丙烯腈包覆了且接枝PMMA的硅球;

[0037] 5) 将步骤4)中所得硅球在空气中220℃的温度下氧化交联5h,在管式炉中惰性气体中800℃的温度下热解60min,得到硅碳比2:1硅核@空洞@碳壳材料。

[0038] 实施例3)

[0039] 1) 在室温条件下,将1g纳米硅球置入100ml体积比为7:3的浓硫酸和双氧水的混合溶液中搅拌2h,离心洗涤分离3次,得到经亲水处理的表面带羟基的纳米硅球;

[0040] 2) 将步骤1)中所得硅球1g,10mL SOCl_2 ,10mL CHCl_3 ,搅拌回流反应36h后蒸馏除去未反应的溶液,经真空干燥后得到氯化的硅球。将1g氯化的硅球,15mL 1,4-二氧六环,3mL叔丁基过氧化氢(TBHP),0.05g NaHCO_3 混合,室温氮气保护下反应12h,离心分离,甲醇洗涤,真空干燥后得到表面含可引发氧氮自由基调控聚合基团的硅球;

[0041] 3) 将步骤2)中所得硅球1g和20mL二甲苯加入烧瓶中,超声分散30min,按照引发剂:苯乙烯为1:700的比例混合,在隔绝空气条件下130℃引发单体聚合,聚合时间72h,反应所得产物溶于四氢呋喃后沉淀在甲醇中,真空抽滤后,50℃真空干燥24h,得到表面接枝聚合物的硅球;

[0042] 4) 将步骤3)中所得硅球1g与蔗糖0.3g在四氢呋喃中混合均匀回流2h,再常压蒸馏出溶剂得到表面被蔗糖包覆了且接枝苯乙烯的硅球;

[0043] 5) 将步骤4)中所得硅球在空气中300℃的温度下氧化交联10min,在管式炉中惰性气体中1000℃的温度下热解10min,得到硅碳比1:2的硅核@空洞@碳壳材料。

[0044] 实施例4

[0045] 1) 在室温条件下,将1g纳米硅球置入100w紫外线下光照1h,既可以得到表面带羟基的纳米硅球;

[0046] 2) 将步骤1)中所得硅球1g浸入100℃“piranha”溶液30min,并用大量去离子水洗涤,后加入100mL,15mmol/L的3-(2-二硫代苯甲酸基丙酰氧基)丙基二甲基甲氧基硅烷的甲苯溶液,超声30min,在隔绝空气的条件下于60℃油浴中反应18h,反应所得产物用甲苯洗涤,50℃氮气气氛中干燥24h,得到表面含可引发RAFT接枝聚合基团的硅球;

[0047] 3) 将步骤2)中所得硅球1g,按照引发剂:甲基丙烯酸甲酯:偶氮二异丁腈为1:400:1的比例混合,在隔绝空气条件下70℃引发单体聚合,聚合时间24h,反应所得产物溶于四氢呋喃后沉淀在甲醇中,真空抽滤后,50℃真空干燥24h,得到表面接枝聚合物的硅球;

[0048] 4) 将步骤3)中所得硅球1g,按照引发剂:二乙烯基苯:偶氮二异丁腈为1:100:1的比例混合,在隔绝空气条件下80℃引发单体聚合,聚合时间为24h,反应所得产物真空抽滤后,50℃真空干燥24h,得到表面被交联苯乙烯包覆了且接枝PMMA的硅球;

[0049] 5) 将步骤4)中所得硅球在管式炉中惰性气体中升温至1200℃的温度下热解1min,得到硅碳比1:9硅核@空洞@碳壳材料。

[0050] 图1给出所制核@空洞@壳结构的TEM图。

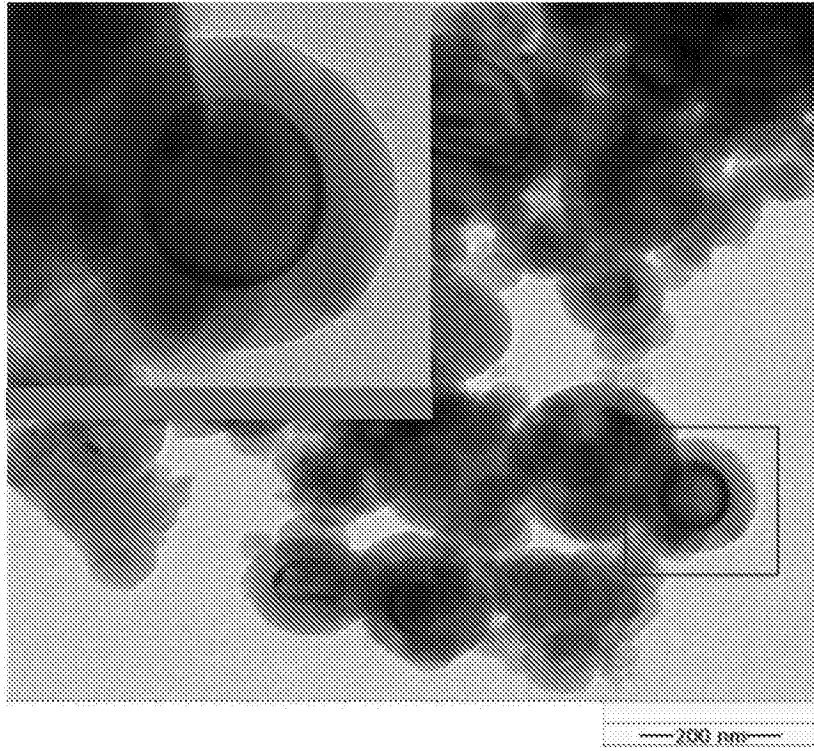


图1