



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107623116 A

(43)申请公布日 2018.01.23

(21)申请号 201710864798.8

(22)申请日 2017.09.22

(71)申请人 苏州海旭新材料科技有限公司

地址 215500 江苏省苏州市常熟经济开发区通港路88号滨江国际大厦十一层

(72)发明人 沈晓燕 陈林 黄勇峰 刘利人

(74)专利代理机构 苏州创元专利商标事务有限公司 32103

代理人 汪青 周敏

(51) Int. Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/38(2006.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

一种锂离子电池负极复合材料及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种锂离子电池负极复合材料,其包括核体、包覆在所述的核体外且具有孔隙的中间层、包覆在所述的中间层外的外层;所述的核体为纳米硅,所述的中间层为复合有石墨的氧化亚硅,所述的外层为无定形碳。本发明通过对制备方法的改进,获得了一种结构新颖的负极复合材料,该负极复合材料在一定空间内能够控制硅的体积膨胀,有效防止硅电极的粉化,提高了循环稳定性,可用作大容量锂电池的负极材料。该制备方法工艺简单,适于工业化生产。

1. 一种锂离子电池负极复合材料,其特征在于:其包括核体、包覆在所述的核体外且具有孔隙的中间层、包覆在所述的中间层外的外层;所述的核体为纳米硅,所述的中间层为复合有石墨的氧化亚硅,所述的外层为无定形碳。

2. 根据权利要求1所述的锂离子电池负极复合材料,其特征在于:所述的中间层的孔隙率为0.1%~5%。

3. 根据权利要求1所述的锂离子电池负极复合材料,其特征在于:所述的纳米硅的粒径为50~100nm。

4. 一种锂离子电池负极复合材料的制备方法,其特征在于:包括如下步骤:

步骤(1)、在50~70℃下,将硅烷前驱体、粘结剂、分散剂和水混合,搅拌反应5~15分钟,然后加入纳米硅粉,搅拌反应20~40分钟,然后调整反应体系的pH为3~4,在0~40℃下静置反应1.5~2.5小时,得到含有中间体颗粒的悬浮液;

步骤(2)、向步骤(1)反应得到的悬浮液中加入石墨,搅拌混合0.5~1.5小时,然后进行喷雾干燥,得到中间材料,其中,控制所述的喷雾干燥的进口温度为210~320℃,出口温度为80~130℃;

步骤(3)、将步骤(2)制得的中间材料在惰性气氛的保护下,在600~1200℃下进行氧化还原反应2~10小时,制得锂离子电池负极复合材料。

5. 根据权利要求4所述的锂离子电池负极复合材料的制备方法,其特征在于:所述的硅烷前驱体、所述的粘结剂、所述的分散剂、所述的纳米硅粉、所述的石墨的投料质量比为0.4~0.6:0.05~0.1:0.03~0.06:1:0.5~1。

6. 根据权利要求4或5所述的锂离子电池负极复合材料的制备方法,其特征在于:所述的纳米硅粉与所述的水的投料质量比为1:1.5~2.5。

7. 根据权利要求4或5所述的锂离子电池负极复合材料的制备方法,其特征在于:所述的硅烷前驱体为选自甲基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷或乙基三甲氧基硅烷;

所述的粘结剂为选自羟乙基纤维素、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、羧甲基纤维素钠中的一种或多种的组合;

所述的分散剂为选自水性润湿剂、含氟活性剂或十二烷基苯磺酸钠的一种或多种的组合;

所述的纳米硅粉的粒径为50~100nm;

所述的石墨为选自人造石墨、中间相石墨、天然石墨、针状焦中的一种或多种的组合。

8. 根据权利要求4或5所述的锂离子电池负极复合材料的制备方法,其特征在于:步骤(1)制得的中间体颗粒的粒径为0.6~2微米。

9. 根据权利要求4或5所述的锂离子电池负极复合材料的制备方法,其特征在于:所述的锂离子电池负极复合材料包括核体、包覆在所述的核体外且具有孔隙的中间层、包覆在所述的中间层外的外层;所述的核体为纳米硅,所述的中间层为复合有石墨的氧化亚硅,所述的外层为无定形碳。

10. 根据权利要求9所述的锂离子电池负极复合材料的制备方法,其特征在于:所述的中间层的孔隙率为0.1%~5%。

一种锂离子电池负极复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂离子电池负极复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 负极材料作为锂离子电池的重要组成部分,其研究对象多种多样,归纳起来主要分为两大类:第一类是碳材料,包括石墨化碳材料和无定型碳材料;第二类是非碳材料,主要包括硅基材料、锡基材料、过度金属氧化物、金属氮化物及其它合金负极材料等。

[0003] 理想的锂离子电池负极材料应满足以下要求:

[0004] 1. 应具有较低的氧化还原电位,从而保证锂离子电池具有较高的输出电压;

[0005] 2. 能允许大量的锂离子进行可逆地嵌入脱出,具有较高的能量密度;

[0006] 3. 锂离子的嵌入脱出反应高度可逆,且主体结构变化小,从而保证锂离子电池具有较高的首次效率及稳定的循环性能;

[0007] 4. 应具有较高的电子导电率和离子导电率,使电极化减少,从而保证锂离子电池具有良好的大电流充放电性能;

[0008] 5. 与电解液不发生化学反应,相容性好,且表面能形成牢固的SEI保护膜,从而保证锂离子电池具有良好的安全性和循环性能;

[0009] 6. 资源丰富,价格低廉,且环境友好。

[0010] 目前商业化的锂离子电池负极材料大多采用石墨为原料,然而天然石墨的理论容量为372mAh/g,无法满足当今市场对高能量密度锂离子电池日益增长的需求,迫切需要开发一种新型高比容量锂电池负极材料。每个硅原子可以储存多达4.4个锂原子,使存储能力达到4200mAh/g理论值,远高于目前的石墨,并且脱锂电位平台较低,因此硅材料成为目前最具开发前景的锂电池负极材料。但是纯硅在与锂的反应过程中,伴随着300%的体积膨胀,产生非常大的应力,导致脆性硅电极的粉化,循环稳定性变差。因而要想使硅应用于商业化的锂离子电池中,必须解决硅在充放电过程中产生的体积膨胀问题。

[0011] 如CN104953122A公开了一种纳米硅碳复合负极材料及其制备方法,该负极材料为核壳结构,核体外壁和壳层内壁之间存在间隙,核体材料为纳米硅,壳层为纳米多孔碳层,制备方法包括的步骤有:

[0012] 将纳米硅颗粒置于含氧气气氛中于700~1000℃条件下煅烧氧化处理,制得SiO₂包覆的纳米硅颗粒;

[0013] 将纳米SiO₂颗粒、所述的SiO₂包覆的纳米硅颗粒和分散剂以及有机碳源溶于溶剂中进行分散处理,后进行喷雾干燥处理,得到嵌有纳米SiO₂的有机碳包覆的表面氧化的纳米硅颗粒,所述表面氧化的纳米硅颗粒为所述SiO₂包覆的纳米硅颗粒;

[0014] 将嵌有纳米SiO₂的有机碳包覆的表面氧化的纳米硅颗粒于无氧气气氛中进行热裂解反应,使得有机碳源裂解成无定形碳,获得嵌有纳米SiO₂的无定形碳包覆的表面氧化的纳米硅颗粒;

[0015] 将嵌有纳米SiO₂的无定形碳包覆的表面氧化的纳米硅颗粒置于HF溶液中进行反

应,除去所述纳米SiO₂和所述纳米颗粒表面氧化层,生成纳米多孔碳层包覆的纳米硅的纳米硅碳复合负极材料。

[0016] 该专利制得的负极材料虽然具有较好的电池循环稳定性,但是,其制备方法复杂。

[0017] 另外,现有技术还包括如下方案:将单质硅与氧化亚硅球磨互混,再与石墨互混进行喷雾干燥,得到的类球形颗粒进行沥青包覆,在惰性气氛下煅烧得到。但是,该方案存在如下缺点:单质硅与氧化亚硅只是简单的物理互混,最后产生的颗粒粒径大小都为微米级,后与石墨互混再进行无定型碳的包覆。由于材料本身颗粒较大,在充放电过程中的体积膨胀会破坏之前的包覆层,导致电极粉化,循环稳定性差。

发明内容

[0018] 本发明所要解决的技术问题是提供一种制备方法简单、循环性能好的锂离子电池负极复合材料及其制备方法。

[0019] 为解决以上技术问题,本发明采用如下技术方案:

[0020] 本发明的一个目的是提供一种锂离子电池负极复合材料,其包括核体、包覆在所述的核体外且具有孔隙的中间层、包覆在所述的中间层外的外层;所述的核体为纳米硅,所述的中间层为复合有石墨的氧化亚硅,所述的外层为无定形碳。

[0021] 优选地,所述的中间层的孔隙率为0.1%~5%。

[0022] 优选地,所述的纳米硅的粒径为50~100nm。

[0023] 本发明的另一个目的是提供一种锂离子电池负极复合材料的制备方法,包括如下步骤:

[0024] 步骤(1)、在50~70℃下,将硅烷前驱体、粘结剂、分散剂和水混合,搅拌反应5~15分钟,然后加入纳米硅粉,搅拌反应20~40分钟,然后调整反应体系的pH为3~4,在0~40℃下静置反应1.5~2.5小时,得到含有中间体颗粒的悬浮液;

[0025] 步骤(2)、向步骤(1)反应得到的悬浮液中加入石墨,搅拌混合0.5~1.5小时,然后进行喷雾干燥,得到中间材料,其中,控制所述的喷雾干燥的进口温度为210~320℃,出口温度为80~130℃;

[0026] 步骤(3)、将步骤(2)制得的中间材料在惰性气氛的保护下,在600~1200℃下进行氧化还原反应2~10小时,制得锂离子电池负极复合材料。

[0027] 优选地,所述的硅烷前驱体、所述的粘结剂、所述的分散剂、所述的纳米硅粉、所述的石墨的投料质量比为0.4~0.6:0.05~0.1:0.03~0.06:1:0.5~1,进一步优选为0.4~0.6:0.05~0.1:0.03~0.05:1:0.9~1,更优选为0.5~0.6:0.09~0.1:0.03~0.05:1:0.9~1。

[0028] 优选地,所述的纳米硅粉与所述的水的投料质量比为1:1.5~2.5,进一步优选为1:1.8~2.2,更优选为1:1.9~2.1。

[0029] 优选地,所述的硅烷前驱体为选自甲基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷或乙基三甲氧基硅烷。

[0030] 优选地,所述的粘结剂为选自羟乙基纤维素HEC、聚乙烯醇PVA、聚乙烯吡咯烷酮、羧甲基纤维素钠中的一种或多种的组合;进一步优选地,所述的粘结剂为质量比为1:4~8的羟乙基纤维素和聚乙烯醇的混合物;更优选地,所述的粘结剂为质量比为1:4~5的羟乙

基纤维素和聚乙烯醇的混合物。

[0031] 优选地,所述的分散剂为选自水性润湿剂、含氟活性剂或十二烷基苯磺酸钠的一种或多种的组合。

[0032] 优选地,所述的纳米硅粉的D50为50~100nm。

[0033] 本发明中,所述的纳米硅粉采用等离子体法制备,优选地,所述的纳米硅粉购自重庆市锦艺硅材料开发有限公司的S100。

[0034] 优选地,所述的石墨为选自人造石墨、中间相石墨、天然石墨、针状焦中的一种或多种的组合。

[0035] 优选地,所述的石墨的D50为1~10微米。

[0036] 优选地,步骤(1)中,通过滴加硝酸控制所述的pH。

[0037] 优选地,步骤(1)制得的中间体颗粒的粒径为0.6~2微米,进一步优选为0.6~1微米。

[0038] 优选地,步骤(1)的具体实施方式为:在55~65℃下,将硅烷前驱体、粘结剂、分散剂和水混合,搅拌反应8~12分钟,然后加入纳米硅粉,搅拌反应25~35分钟,然后调整反应体系的pH为3~4,在10~30℃下静置反应1.8~2.2小时,得到含有中间体颗粒的悬浮液。

[0039] 优选地,步骤(2)的具体实施方式为:向步骤(1)反应得到的悬浮液中加入石墨,搅拌混合0.8~1.2小时,然后进行喷雾干燥,得到中间材料,其中,控制所述的喷雾干燥的进口温度为280~300℃,出口温度为100~120℃。

[0040] 优选地,步骤(3)的具体实施方式为:将步骤(2)制得的中间材料在惰性气氛的保护下,在1000~1200℃下进行氧化还原反应4~8小时,制得锂离子电池负极复合材料。

[0041] 优选地,步骤(3)中的惰性气氛为氮气、氩气。

[0042] 优选地,所述的锂离子电池负极复合材料包括核体、包覆在所述的核体外且具有孔隙的中间层、包覆在所述的中间层外的外层;所述的核体为纳米硅,所述的中间层为复合有石墨的氧化亚硅,所述的外层为无定形碳。

[0043] 进一步优选地,所述的中间层的孔隙率为0.1%~5%。

[0044] 本发明的原理是使用纳米硅作为前驱核,利用溶胶凝胶法将氧化亚硅作为包覆壳形成一种有孔隙的核壳结构,这种结构提供了一定的空间使得纳米硅颗粒在充放电的过程中产生的体积膨胀得到控制,同时氧化亚硅与石墨复合、且最外层包覆有无定型碳,从而大大提高了循环稳定性。

[0045] 由于以上技术方案的实施,本发明与现有技术相比具有如下优势:

[0046] 本发明通过对制备方法的改进,获得了一种结构新颖的负极复合材料,该负极复合材料在一定空间内能够控制硅的体积膨胀,有效防止硅电极的粉化,提高了循环稳定性,可用作大容量锂电池的负极材料。该制备方法工艺简单,适于工业化生产。

附图说明

[0047] 附图1为实施例1的负极材料制得的锂电池的首次充放电曲线。

具体实施方式

[0048] 以下结合具体实施例对本发明做进一步详细说明。应理解,这些实施例是用于说

明本发明的基本原理、主要特征和优点,而本发明不受以下实施例的限制。实施例中采用的实施条件可以根据具体要求做进一步调整,未注明的实施条件通常为常规实验中的条件。未经注明,“%”为质量百分数。本发明中的原料均可市购获得。

[0049] 实施例1

[0050] (1) 将500g甲基三甲氧基硅烷加入到含有20gHEC、80gPVA和50gDISPEBYK-2012的20Kg水溶液中,搅拌反应10min,加入1Kg (D50为50~100nm) 纳米硅粉,搅拌反应30min,温度控制60℃。滴加硝酸,pH控制在3~4,常温(25℃)静置反应2h,得到中间体(Si/SiO_x),D50=800nm。

[0051] (2) 将1Kg D50=10um的石墨加入到上述悬浮液体系中搅拌混合1h,进行喷雾干燥,喷雾干燥器的进口温度设定为300℃,出口温度设定为120℃,得到类球状材料。

[0052] (3) 将上述类球状材料在氩气气氛下的炭化炉中进行氧化还原反应及炭化处理,温度设定1200℃,保温4小时,即得。

[0053] 实施例2

[0054] (1) 将400g甲基三甲氧基硅烷加入到含有10gHEC、40gPVA和30gDISPEBYK-2012的20Kg水溶液中,搅拌反应10min,加入1Kg (D50为50~100nm) 纳米硅粉,搅拌反应30min,温度控制60℃。滴加硝酸,pH控制在3~4,常温(25℃)静置反应2h,得到中间体(Si/SiO_x),D50=600nm。

[0055] (2) 将1Kg D50=10um发石墨加入到上述悬浮液体系中搅拌混合1h,进行喷雾干燥,喷雾干燥器的进口温度设定为280℃,出口温度设定为110℃,得到类球状材料。

[0056] (3) 将上述类球状材料在氩气气氛下的炭化炉中进行氧化还原反应及炭化处理,温度设定1200℃,保温4小时,即得。

[0057] 实施例3

[0058] (1) 将600g甲基三甲氧基硅烷加入到含有20gHEC、80gPVA和30gDISPEBYK-2012的20Kg水溶液中,搅拌反应10min,加入1Kg (D50为50~100nm) 纳米硅粉,搅拌反应30min,温度控制60℃。滴加硝酸,pH控制在3~4,常温(25℃)静置反应2h,得到中间体(Si/SiO_x),D50=1um。

[0059] (2) 将900g D50=1um的石墨加入到上述悬浮液体系中搅拌混合1h,进行喷雾干燥,喷雾干燥器的进口温度设定为280℃,出口温度设定为100℃,得到类球状材料。

[0060] (3) 将上述类球状材料在氩气气氛下的炭化炉中进行氧化还原反应及炭化处理,温度设定1000℃,保温8小时,即得。

[0061] 实施例4

[0062] (1) 将500g甲基三甲氧基硅烷加入到含有10gHEC、80gPVA和60gDISPEBYK-2012的20Kg水溶液中,搅拌反应10min,加入1Kg (D50为50~100nm) 纳米硅粉,搅拌反应30min,温度控制60℃。滴加硝酸,pH控制在3~4,常温(25℃)静置反应2h,得到中间体(Si/SiO_x),D50=800nm。

[0063] (2) 将1Kg D50=1um的石墨加入到上述悬浮液体系中搅拌混合1h,进行喷雾干燥,喷雾干燥器的进口温度设定为300℃,出口温度设定为90℃,得到类球状材料。

[0064] (3) 将上述类球状材料在氮气气氛下的炭化炉中进行氧化还原反应及炭化处理,温度设定800℃,保温4小时,即得。

[0065] 实施例5

[0066] (1) 将500g甲基三甲氧基硅烷加入到含有20gHEC、80gPVA和50gDISPEBYK-2012的20Kg水溶液中,搅拌反应10min,加入1Kg (D50为50~100nm) 纳米硅粉,搅拌反应30min,温度控制60℃。滴加硝酸,pH控制在3~4,常温(25℃)静置反应2h,得到中间体(Si/SiO_x),D50=800nm。

[0067] (2) 将500g D50=1um的石墨加入到上述悬浮液体系中搅拌混合1h,进行喷雾干燥,喷雾干燥器的进口温度设定为280℃,出口温度设定为90℃,得到类球状材料。

[0068] (3) 将上述类球状材料在氮气气氛下的炭化炉中进行氧化还原反应及炭化处理,温度设定800℃,保温6小时,即得。

[0069] 对比例1

[0070] (1) 将500g甲基三甲氧基硅烷加入到含有20gHEC、80gPVA和50gDISPEBYK-2012的20Kg水溶液中,搅拌反应10min,加入1Kg (D50为50~100nm) 纳米硅粉,搅拌反应30min,温度控制60℃。滴加硝酸,pH控制在3~4,常温(25℃)静置反应2h,得到中间体(Si/SiO_x),D50=800nm。

[0071] (2) 将上述中间体在氩气气氛下的炭化炉中进行氧化还原反应及炭化处理,温度设定1200℃,保温4小时,即得。

[0072] 对比例2

[0073] (1) 将1Kg (D50为50~100nm) 硅粉加入到含有20gHEC,80gPVA和50g DISPEBYK-2012的20Kg水溶液中,再加入1Kg D50=1um的石墨,搅拌均匀。进行喷雾干燥,喷雾干燥器的进口温度设定为250℃,出口温度设定为90℃得到类球状材料。

[0074] (3) 将上述类球状材料在氮气气氛下的炭化炉中进行炭化处理,温度设定600℃保温4小时,即得。

[0075] 性能测试:

[0076] 直接取上述实施例1-5和对比例1-2的纳米硅与氧化亚硅核壳结构碳基负极复合材料、导电剂、粘结剂按质量百分比70:15:15混合,充分搅拌后涂覆铜箔,铜箔厚度为20um,刮刀100um,干燥后辊压切片,极片直径13mm,电解液为EC/DEC(体积比为1:1)、1MLiPF₆,在惰性气体手套箱中组装CR2032扣式电池。测试仪器为武汉市蓝电电子有限公司CT2001A;测试程序为0.05C/0.05C化成3圈,0.1C/0.1C充放电5圈,0.2C/0.2C循环800圈;充放电电压为0.01V-1V。

[0077] 用实施例1的纳米硅与氧化亚硅核壳结构碳基负极复合材料作为电极,制备的纽扣电池,其首次充放电曲线见图1。

[0078] 表1为实施例1-5及对比例1-2性能测试结果表。

[0079] 表1

[0080]

性能指标	实施例					对比例	
	1	2	3	4	5	1	2
材料孔隙率 (%)	4	3	5	2	2	4	0
初始放电容量 (mAh/g)	800	780	820	750	900	1500	900
库伦效率 (%)	90	88	89	88	83	73	78
第 500 次循环容量保持率 (%)	88	86	89	82	84	72	73

[0081] 注：本发明中的孔隙率通过比表面测试方法测定。

[0082] 由表1和图1可见，本发明的纳米硅与氧化亚硅核壳结构碳基负极复合材料的放电容量较高，可达800mAh/g以上。作为锂离子电池负极材料使用，循环性能好，500次充放电循环后容量保持率在82%以上，而对比例中的材料500次充放电循环后容量保持率仅为70%左右。

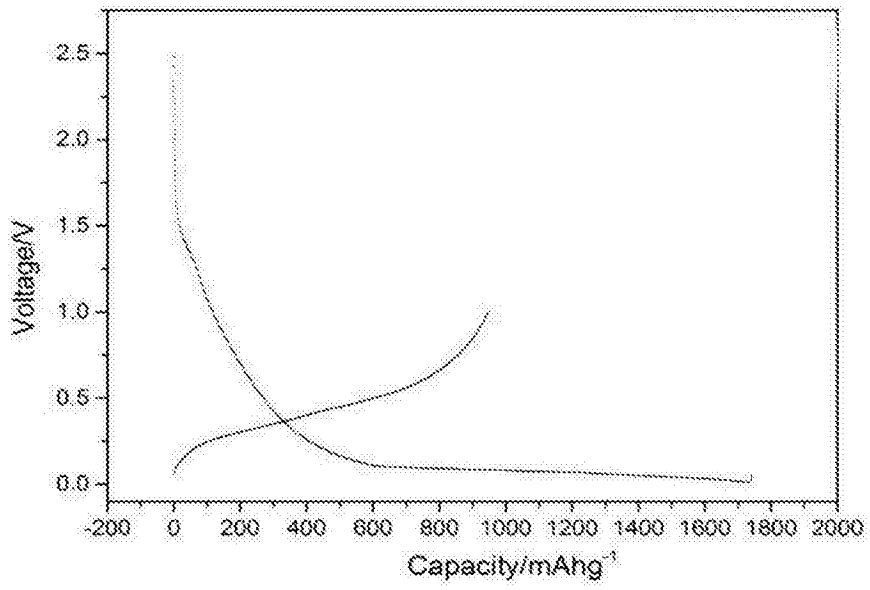


图1