



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 106941171 B

(45)授权公告日 2020.02.11

(21)申请号 201710281529.9

H01M 4/38(2006.01)

(22)申请日 2017.04.26

H01M 4/583(2010.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

H01M 4/62(2006.01)

申请公布号 CN 106941171 A

H01M 4/60(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

(43)申请公布日 2017.07.11

B82Y 30/00(2011.01)

(73)专利权人 中能国盛动力电池技术(北京)股份有限公司

B82Y 40/00(2011.01)

审查员 井二宝

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)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种基于纳米硅碳的锂电池负极复合材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种基于纳米硅碳的锂电池负极复合材料,由以下按照重量份的原料制成:纳米硅粉40-45份、氯化锂3-7份、石墨烯32-36份、三聚氰胺6-10份、聚乙烯吡咯烷酮1-2份、酞菁铜2-5份。本发明还公开了所述基于纳米硅碳的锂电池负极复合材料的制备方法。本发明制备的锂电池负极复合材料具有优异的首次放电比容量性能,且经过多次循环后,依然保持较高的保留容量,循环稳定性优异,制造简单,成本低,能够规模化生产,具有良好的应用前景。

1. 一种基于纳米硅碳的锂电池负极复合材料,其特征在于,由以下按照重量份的原料制成:纳米硅粉40-45份、氢化锂3-7份、石墨烯32-36份、三聚氰胺6-10份、聚乙烯吡咯烷酮1-2份、酞菁铜2-5份;

所述的基于纳米硅碳的锂电池负极复合材料的制备方法,步骤如下:

- 1) 称取纳米硅粉、氢化锂和石墨烯,球磨混合12-15h后,干燥,获得第一混合物;
- 2) 向第一混合物加入12-15倍重量的甲醇,然后投入总量一半的三聚氰胺,超声波处理1-2h后,获得第二混合物;
- 3) 将第二混合物在氮气氛围、350-400℃下处理3-5h,粉碎,过300-400目筛,获得第三混合物;
- 4) 向第三混合物加入8-10倍重量的乙醇,然后投入剩余的三聚氰胺,在300-500rpm的转速下搅拌处理1-2h,然后加入聚乙烯吡咯烷酮和酞菁铜,在600-800rpm的转速下继续搅拌处理2-4h,获得第四混合物;
- 5) 将第四混合物进行超声波处理1-2h,获得第五混合物;
- 6) 将第五混合物进行真空旋蒸,然后在120-130℃的真空烘箱中烘干,获得第六混合物;
- 7) 将第六混合物置于氩气气氛炉中,在230-260℃下保温处理1-2h,然后升温至650-680℃,保温处理0.5-1h,再升温至800-820℃,保温处理2-3h,随炉冷却,即可。

2. 根据权利要求1所述的基于纳米硅碳的锂电池负极复合材料,其特征在于,由以下按照重量份的原料制成:纳米硅粉41-44份、氢化锂4-6份、石墨烯33-35份、三聚氰胺7-9份、聚乙烯吡咯烷酮1.2-1.7份、酞菁铜3-4份。

3. 根据权利要求2所述的基于纳米硅碳的锂电池负极复合材料,其特征在于,由以下按照重量份的原料制成:纳米硅粉43份、氢化锂5份、石墨烯34份、三聚氰胺8份、聚乙烯吡咯烷酮1.5份、酞菁铜3份。

4. 根据权利要求1所述的基于纳米硅碳的锂电池负极复合材料,其特征在于,所述纳米硅粉的粒径为10-50nm。

5. 根据权利要求1所述的基于纳米硅碳的锂电池负极复合材料,其特征在于,所述石墨烯的粒径为50-100nm。

6. 根据权利要求1所述的基于纳米硅碳的锂电池负极复合材料,其特征在于,所述氢化锂的粒径为5-30nm。

7. 根据权利要求1所述的基于纳米硅碳的锂电池负极复合材料,其特征在于,步骤2)中,超声波处理功率为1100W。

8. 根据权利要求1所述的基于纳米硅碳的锂电池负极复合材料,其特征在于,步骤5)中,超声波处理功率为1300W。

一种基于纳米硅碳的锂电池负极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,具体是一种基于纳米硅碳的锂电池负极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。虽然第二种方案很好的解决了上述问题,但现有的纳米硅碳复合材料普遍存在首次放电比容量低、多次循环后的保留容量表现不佳的缺陷。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种基于纳米硅碳的锂电池负极复合材料及其制备方法,以解决上述背景技术中提出的技术问题。

[0006] 为实现上述目的,本发明提供如下技术方案:

[0007] 一种基于纳米硅碳的锂电池负极复合材料,由以下按照重量份的原料制成:纳米硅粉40-45份、氢化锂3-7份、石墨烯32-36份、三聚氰胺6-10份、聚乙烯吡咯烷酮1-2份、酞菁铜2-5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41-44份、氢化锂4-6份、石墨烯33-35份、三聚氰胺7-9份、聚乙烯吡咯烷酮1.2-1.7份、酞菁铜3-4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43份、氢化锂5份、石墨烯34份、三聚氰胺8份、聚乙烯吡咯烷酮1.5份、酞菁铜3份。

[0010] 作为本发明再进一步的方案:所述纳米硅粉的粒径为10-50nm。

[0011] 作为本发明再进一步的方案:所述石墨烯的粒径为50-100nm。

[0012] 作为本发明再进一步的方案:所述氢化锂的粒径为5-30nm。

[0013] 所述基于纳米硅碳的锂电池负极复合材料的制备方法,步骤如下:

[0014] 1) 称取纳米硅粉、氢化锂和石墨烯,球磨混合12-15h后,干燥,获得第一混合物;

[0015] 2) 向第一混合物加入12-15倍重量的甲醇,然后投入总量一半的三聚氰胺,超声波处理1-2h后,获得第二混合物;

[0016] 3) 将第二混合物在氮气氛围、350-400℃下处理3-5h,粉碎,过300-400目筛,获得第三混合物;

[0017] 4) 向第三混合物加入8-10倍重量的乙醇,然后投入剩余的三聚氰胺,在300-500rpm的转速下搅拌处理1-2h,然后加入聚乙烯吡咯烷酮和酞菁铜,在600-800rpm的转速下继续搅拌处理2-4h,获得第四混合物;

[0018] 5) 将第四混合物进行超声波处理1-2h,获得第五混合物;

[0019] 6) 将第五混合物进行真空旋蒸,然后在120-130℃的真空烘箱中烘干,获得第六混合物;

[0020] 7) 将第六混合物置于氩气气氛炉中,在230-260℃下保温处理1-2h,然后升温至650-680℃,保温处理0.5-1h,再升温至800-820℃,保温处理2-3h,随炉冷却,即可。

[0021] 作为本发明再进一步的方案:步骤2)中,超声波处理功率为1100W。

[0022] 作为本发明再进一步的方案:步骤5)中,超声波处理功率为1300W。

[0023] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0024] 本发明制备的锂电池负极复合材料具有优异的首次放电比容量性能,且经过多次循环后,依然保持较高的保留容量,循环稳定性优异;本发明制备的锂电池负极复合材料,性能优异,制造简单,成本低,能够规模化生产,具有良好的应用前景。

具体实施方式

[0025] 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。

[0026] 实施例1

[0027] 一种基于纳米硅碳的锂电池负极复合材料,由以下按照重量份的原料制成:纳米硅粉40份、氢化锂3份、石墨烯32份、三聚氰胺6份、聚乙烯吡咯烷酮1份、酞菁铜2份;其中,所述纳米硅粉的粒径为10-50nm,所述石墨烯的粒径为50-100nm,所述氢化锂的粒径为5-30nm。

[0028] 本实施例中,所述基于纳米硅碳的锂电池负极复合材料的制备方法,步骤如下:

[0029] 1) 称取纳米硅粉、氢化锂和石墨烯,球磨混合12h后,干燥,获得第一混合物;

[0030] 2) 向第一混合物加入12倍重量的甲醇,然后投入总量一半的三聚氰胺,超声波处理1h后,获得第二混合物,其中,超声波处理功率为1100W;

[0031] 3) 将第二混合物在氮气氛围、350℃下处理3h,粉碎,过300目筛,获得第三混合物;

[0032] 4) 向第三混合物加入8倍重量的乙醇,然后投入剩余的三聚氰胺,在300rpm的转速下搅拌处理1h,然后加入聚乙烯吡咯烷酮和酞菁铜,在600rpm的转速下继续搅拌处理2h,获得第四混合物;

[0033] 5) 将第四混合物进行超声波处理1h,获得第五混合物,其中,超声波处理功率为1300W;

[0034] 6) 将第五混合物进行真空旋蒸,然后在120℃的真空烘箱中烘干,获得第六混合物;

[0035] 7) 将第六混合物置于氩气气氛炉中,在230℃下保温处理1h,然后升温至650℃,保温处理0.5h,再升温至800℃,保温处理2h,随炉冷却,即可。

[0036] 实施例2

[0037] 一种基于纳米硅碳的锂电池负极复合材料,由以下按照重量份的原料制成:纳米硅粉41份、氢化锂4份、石墨烯33份、三聚氰胺9份、聚乙烯吡咯烷酮1.7份、酞菁铜4份;其中,所述纳米硅粉的粒径为10-50nm,所述石墨烯的粒径为50-100nm,所述氢化锂的粒径为5-30nm。

[0038] 本实施例中,所述基于纳米硅碳的锂电池负极复合材料的制备方法,步骤如下:

[0039] 1) 称取纳米硅粉、氢化锂和石墨烯,球磨混合13h后,干燥,获得第一混合物;

[0040] 2) 向第一混合物加入12倍重量的甲醇,然后投入总量一半的三聚氰胺,超声波处理1.5h后,获得第二混合物,其中,超声波处理功率为1100W;

[0041] 3) 将第二混合物在氮气氛围、350℃下处理3.5h,粉碎,过300目筛,获得第三混合物;

[0042] 4) 向第三混合物加入8倍重量的乙醇,然后投入剩余的三聚氰胺,在350rpm的转速下搅拌处理1h,然后加入聚乙烯吡咯烷酮和酞菁铜,在600rpm的转速下继续搅拌处理2.5h,获得第四混合物;

[0043] 5) 将第四混合物进行超声波处理1h,获得第五混合物,其中,超声波处理功率为1300W;

[0044] 6) 将第五混合物进行真空旋蒸,然后在122℃的真空烘箱中烘干,获得第六混合物;

[0045] 7) 将第六混合物置于氩气气氛炉中,在235℃下保温处理1.5h,然后升温至660℃,保温处理0.5h,再升温至800℃,保温处理2.5h,随炉冷却,即可。

[0046] 实施例3

[0047] 一种基于纳米硅碳的锂电池负极复合材料,由以下按照重量份的原料制成:纳米硅粉43份、氢化锂5份、石墨烯34份、三聚氰胺8份、聚乙烯吡咯烷酮1.5份、酞菁铜3份;其中,所述纳米硅粉的粒径为10-50nm,所述石墨烯的粒径为50-100nm,所述氢化锂的粒径为5-30nm。

[0048] 本实施例中,所述基于纳米硅碳的锂电池负极复合材料的制备方法,步骤如下:

[0049] 1) 称取纳米硅粉、氢化锂和石墨烯,球磨混合14h后,干燥,获得第一混合物;

[0050] 2) 向第一混合物加入13倍重量的甲醇,然后投入总量一半的三聚氰胺,超声波处理1.5h后,获得第二混合物,其中,超声波处理功率为1100W;

[0051] 3) 将第二混合物在氮气氛围、380℃下处理4h,粉碎,过400目筛,获得第三混合物;

[0052] 4) 向第三混合物加入9倍重量的乙醇,然后投入剩余的三聚氰胺,在400rpm的转速下搅拌处理1.5h,然后加入聚乙烯吡咯烷酮和酞菁铜,在700rpm的转速下继续搅拌处理3h,获得第四混合物;

[0053] 5) 将第四混合物进行超声波处理1.5h,获得第五混合物,其中,超声波处理功率为1300W;

[0054] 6) 将第五混合物进行真空旋蒸,然后在125℃的真空烘箱中烘干,获得第六混合物;

[0055] 7) 将第六混合物置于氩气气氛炉中,在245℃下保温处理1.5h,然后升温至665℃,保温处理1h,再升温至810℃,保温处理2.5h,随炉冷却,即可。

[0056] 实施例4

[0057] 一种基于纳米硅碳的锂电池负极复合材料,由以下按照重量份的原料制成:纳米硅粉44份、氢化锂6份、石墨烯35份、三聚氰胺7份、聚乙烯吡咯烷酮1.2份、酞菁铜3份;其中,所述纳米硅粉的粒径为10-50nm,所述石墨烯的粒径为50-100nm,所述氢化锂的粒径为5-30nm。

[0058] 本实施例中,所述基于纳米硅碳的锂电池负极复合材料的制备方法,步骤如下:

[0059] 1) 称取纳米硅粉、氢化锂和石墨烯,球磨混合14h后,干燥,获得第一混合物;

[0060] 2) 向第一混合物加入14倍重量的甲醇,然后投入总量一半的三聚氰胺,超声波处理2h后,获得第二混合物,其中,超声波处理功率为1100W;

[0061] 3) 将第二混合物在氮气氛围、390℃下处理4.5h,粉碎,过300目筛,获得第三混合物;

[0062] 4) 向第三混合物加入10倍重量的乙醇,然后投入剩余的三聚氰胺,在400rpm的转速下搅拌处理1.5h,然后加入聚乙烯吡咯烷酮和酞菁铜,在700rpm的转速下继续搅拌处理3.5h,获得第四混合物;

[0063] 5) 将第四混合物进行超声波处理1.5h,获得第五混合物,其中,超声波处理功率为1300W;

[0064] 6) 将第五混合物进行真空旋蒸,然后在128℃的真空烘箱中烘干,获得第六混合物;

[0065] 7) 将第六混合物置于氩气气氛炉中,在250℃下保温处理1.5h,然后升温至680℃,保温处理0.5h,再升温至820℃,保温处理2.5h,随炉冷却,即可。

[0066] 实施例5

[0067] 一种基于纳米硅碳的锂电池负极复合材料,由以下按照重量份的原料制成:纳米硅粉45份、氢化锂7份、石墨烯36份、三聚氰胺10份、聚乙烯吡咯烷酮2份、酞菁铜5份;其中,所述纳米硅粉的粒径为10-50nm,所述石墨烯的粒径为50-100nm,所述氢化锂的粒径为5-30nm。

[0068] 本实施例中,所述基于纳米硅碳的锂电池负极复合材料的制备方法,步骤如下:

[0069] 1) 称取纳米硅粉、氢化锂和石墨烯,球磨混合15h后,干燥,获得第一混合物;

[0070] 2) 向第一混合物加入15倍重量的甲醇,然后投入总量一半的三聚氰胺,超声波处理2h后,获得第二混合物,其中,超声波处理功率为1100W;

[0071] 3) 将第二混合物在氮气氛围、400℃下处理5h,粉碎,过400目筛,获得第三混合物;

[0072] 4) 向第三混合物加入10倍重量的乙醇,然后投入剩余的三聚氰胺,在500rpm的转速下搅拌处理2h,然后加入聚乙烯吡咯烷酮和酞菁铜,在800rpm的转速下继续搅拌处理4h,获得第四混合物;

[0073] 5) 将第四混合物进行超声波处理2h,获得第五混合物,其中,超声波处理功率为1300W;

[0074] 6) 将第五混合物进行真空旋蒸,然后在130℃的真空烘箱中烘干,获得第六混合物;

[0075] 7) 将第六混合物置于氩气气氛炉中,在260℃下保温处理2h,然后升温至680℃,保温处理1h,再升温至820℃,保温处理3h,随炉冷却,即可。

[0076] 将实施例1-5所制备的锂电池负极复合材料放置在铜箔上制成负极极片,和金属锂片组装成2016型纽扣电池,电解液为1mol/L的 LiPF_6 溶解于DMC中,在0.02-1.5V的电压范围内,室温下,以100mAh/g的电流进行充放电循环试验,循环测试100次,本发明制备的锂电池负极复合材料的首次放电比容量为1705-1889mAh/g,循环100次后的保留容量为1321-1406mAh/g。

[0077] 本发明制备的锂电池负极复合材料具有优异的首次放电比容量性能,且经过多次循环后,依然保持较高的保留容量,循环稳定性优异;本发明制备的锂电池负极复合材料,性能优异,制造简单,成本低,能够规模化生产,具有良好的应用前景。

[0078] 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。