



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114709388 A

(43) 申请公布日 2022.07.05

(21) 申请号 202210302469.5

H01M 4/583 (2010.01)

(22) 申请日 2022.03.25

H01M 4/60 (2006.01)

(66) 本国优先权数据

H01M 4/62 (2006.01)

202210147779.4 2022.02.17 CN

H01M 10/0525 (2010.01)

(71) 申请人 山东科技大学

地址 266590 山东省青岛市黄岛区前湾港
路579号(72) 发明人 白雪 姚树玉 荆佳怡 李涛
白玉俊(74) 专利代理机构 济南圣达知识产权代理有限
公司 37221

专利代理师 李箐

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/48 (2010.01)

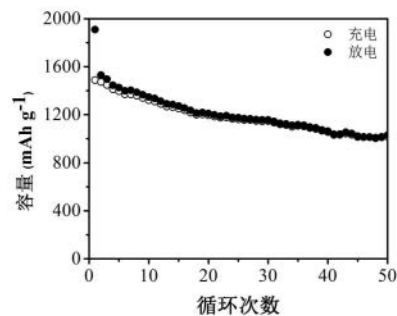
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种石墨与三聚氰胺共改性微米SiO_x负极
材料的制备方法及其应用

(57) 摘要

本发明涉及一种石墨与三聚氰胺共改性微米SiO_x负极材料的制备方法及其应用。所述负极材料SiO_x/G@MA的制备包括如下步骤：按比例称取SiO_x、石墨，在保护气氛下将二者进行高能球磨混合；均匀的混合物进一步与三聚氰胺进行水热处理；烘干后得到石墨与三聚氰胺共改性微米SiO_x负极材料。该负极材料表现出优异的电化学性能：在100mA/g电流密度下，首次库伦效率接近80%，循环50次后容量保持在1028mA h/g，在高能量密度锂离子电池领域具有很好的应用前景。



1. 一种石墨与三聚氰胺共改性微米 SiO_x 负极材料,其特征在于,所述负极材料的制备方法包括如下步骤:将 SiO_x 及石墨通过球磨混合得到前驱体,将所述前驱体与三聚氰胺经水热反应后制得。

2. 如权利要求1所述石墨与三聚氰胺共改性微米 SiO_x 负极材料,其特征在于,所述 SiO_x 与石墨的质量比为1:0.005~0.3;

优选的,所述质量比为1:0.01~0.2;

具体的,所述 SiO_x 与石墨的质量比为1:0.01、或1:0.02、或1:0.05、或1:0.08、或1:0.1、或1:0.15、或1:0.2。

3. 如权利要求1所述石墨与三聚氰胺共改性微米 SiO_x 负极材料,其特征在于,所述球磨混合为高能球磨混合,所述球磨方式包括但不限于行星式、滚筒式、搅拌式中的一种或几种。

4. 如权利要求3所述石墨与三聚氰胺共改性微米 SiO_x 负极材料,其特征在于,所述高能球磨的转速为800-4000r/min,球料比为(10-30):1;

或,所述球磨时间为0.5~18h;

进一步的,为1~16h;

具体的实例中,所述球磨时间为1h、2h、5h、8h、10h、12h或16h。

5. 如权利要求1所述石墨与三聚氰胺共改性微米 SiO_x 负极材料,其特征在于,所述球磨过程在惰性保护气氛中进行,所述保护气为氮气或氩气。

6. 如权利要求1所述石墨与三聚氰胺共改性微米 SiO_x 负极材料,其特征在于,所述前驱体与三聚氰胺混合的质量比为1:0.01~0.6;

进一步的,所述质量比为1:0.01~0.5;

具体的,为1:0.01、或1:0.02、或1:0.05、或1:0.1、或1:0.15、或1:0.2、或1:0.25、或1:0.3、或1:0.4、或1:0.5。

7. 如权利要求1所述石墨与三聚氰胺共改性微米 SiO_x 负极材料,其特征在于,所述水热反应的温度为120~200℃,水热时间为6-20h;

或,所述制备方法还包括对水热反应产物进行干燥的步骤,待反应釜冷却后对产物进行干燥,所述干燥方式优选为烘干。

8. 权利要求1-7任一项所述石墨与三聚氰胺共改性微米 SiO_x 负极材料作为锂离子电池负极材料的应用。

9. 一种锂离子电池负极,其特征在于,所述锂离子电池负极中包括导电基体及权利要求1-7任一项所述石墨与三聚氰胺共改性微米 SiO_x 负极材料。

10. 一种锂离子电池,其特征在于,所述锂离子电池包括权利要求9所述锂离子电池负极、正极、设置在正负极之间的隔膜及电解液。

一种石墨与三聚氰胺共改性微米 SiO_x 负极材料的制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于高性能锂离子电池负极材料技术领域,具体涉及一种石墨与三聚氰胺共改性微米 SiO_x 负极材料及所述材料在制备锂离子电池负极中的应用。

背景技术

[0002] 公开该背景技术部分的信息仅仅旨在增加对本发明的总体背景的理解,而不必然被视为承认或以任何形式暗示该信息构成已经成为本领域一般技术人员所公知的现有技术。

[0003] 作为应用最广泛的能量存储器件,锂离子电池表现出较高的能量密度及优异的循环性能。但随着便携式电子设备和电动汽车的快速发展,人们对锂离子电池的循环性能、倍率性能以及使用寿命均提出了更高的要求。目前广泛应用的石墨负极,理论比容量较低(仅为 372mAh/g)、循环性能较差,且存在一定的安全隐患,已不能满足高性能锂离子电池的需求。因此开发设计具有高容量、长循环寿命的新型负极材料具有非常重要的意义。

[0004] 硅基负极具有高的理论比容量以及较低的脱嵌锂电位,是非常有前景的锂离子电池负极材料。但硅在嵌锂过程中巨大的体积膨胀(400%左右)会导致结构的塌陷及粉化,使活性物质易于从集流体表面脱落,严重影响其使用寿命。

[0005] 氧化亚硅(SiO_x)作为一种有前景的硅替代品受到了广泛的关注。 SiO_x 的理论比容量高达 2000mAh/g 并且体积膨胀仅为170%左右。在首次嵌锂过程中, SiO_x 与锂离子反应生成氧化锂以及多种硅酸锂,可显著地缓解体积膨胀。但其较低的首次库伦效率、较差的导电性以及长循环过程中的体积变化仍然不能忽视。尽管制备纳米级 SiO_x 可缩短锂离子和电子的传输距离、缓冲长循环过程中的体积膨胀,但其振实密度低、制备工艺复杂且成本较高等缺点,严重限制了纳米 SiO_x 的大规模商业化应用。因此,通过对微米级 SiO_x 进行结构设计及复合改性,不仅可改善其体积膨胀的问题,还可降低成本,从而使改性 SiO_x 负极材料的性能达到商业化应用的要求。

[0006] 近年来,研究人员在改进 SiO_x 电化学性能方面进行了有意义的研究。其中,与碳材料复合在缓解体积膨胀的同时,可实现导电性的提升。但与单一碳源复合难以保证 SiO_x 在长循环过程中的机械稳定性,且首次库伦效率仍然较低。因此,尽管目前对 SiO_x 的改性研究被验证可行,但采用更加有效的方式以进一步提升其电化学性能仍需探索。

发明内容

[0007] 本发明研究证实:微米 SiO_x 与石墨进行简单复合并进一步包覆三聚氰胺,可有效缓解体积膨胀,改善电子电导率,而且可逆容量和首次库伦效率均得到显著提高。这种石墨与三聚氰胺共改性的微米 SiO_x 复合锂电负极对于目前硅基负极材料的产业化具有重大的研究意义。

[0008] 基于上述研究成果,本发明提供以下技术方案:

[0009] 本发明第一方面,提供一种石墨与三聚氰胺共改性微米 SiO_x 负极材料,所述负极材料的制备方法包括如下步骤:将 SiO_x 及石墨通过球磨混合得到前驱体,将所述前驱体与三聚氰胺经水热反应后制得。

[0010] 本发明提供的上述改性 SiO_x 负极材料中,石墨具有良好的导电性,加入石墨可在提高电化学性能的同时改善 SiO_x 的体积膨胀特性。通过扫描电镜验证,本发明第一方面提供的石墨与三聚氰胺共改性微米 SiO_x 负极材料尺寸为3-10 μm 。

[0011] 上述第一方面中,所述 SiO_x 与石墨的质量比为1:0.005~0.3;优选的方案中,所述质量比为1:0.01~0.2;具体的实例中,所述 SiO_x 与石墨的质量比为1:0.01、或1:0.02、或1:0.05、或1:0.08、或1:0.1、或1:0.15、或1:0.2。

[0012] 优选的,所述球磨混合为高能球磨混合,所述球磨方式包括但不限于行星式、滚筒式、搅拌式中的一种或几种。

[0013] 进一步的,所述高能球磨的转速为800-4000r/min,球料比为(10-30):1。

[0014] 进一步的,本发明优选的方案中采用高能球磨机进行球磨,球磨时间为0.5~18h;更进一步的,为1~16h;具体的实例中,所述球磨时间为1h、2h、5h、8h、10h、12h或16h。应当说明的是,球磨的时间与 SiO_x 及石墨的质量相关,当前驱体中石墨的质量增多时,球磨时间也随之延长。

[0015] 另外,上述球磨过程在惰性保护气氛中进行,所述保护气为氮气或氩气。

[0016] 优选的,所述前驱体与三聚氰胺混合的质量比为1:0.01~0.6;进一步的,所述质量比为1:0.01~0.5;具体的实例如1:0.01、或1:0.02、或1:0.05、或1:0.1、或1:0.15、或1:0.2、或1:0.25、或1:0.3、或1:0.4、或1:0.5。

[0017] 上述第一方面所述水热反应中,所述反应的温度为120~200 $^{\circ}\text{C}$,水热反应时间为6-20h。

[0018] 优选的,制备方法中,还包括对水热反应产物进行干燥的步骤,待反应釜冷却后对产物进行干燥,所述干燥方式优选为烘干。

[0019] 本发明第二方面,提供第一方面所述石墨与三聚氰胺共改性微米 SiO_x 负极材料作为锂离子电池负极材料的应用。

[0020] 本发明第三方面,提供一种锂离子电池负极,所述锂离子电池负极中包括导电基体及第一方面所述石墨与三聚氰胺共改性微米 SiO_x 负极材料。

[0021] 本发明第四方面,提供一种锂离子电池,所述锂离子电池包括第三方面所述锂离子电池负极、正极、设置在正负极之间的隔膜及电解液。

[0022] 以上一个或多个技术方案的有益效果是:

[0023] 本发明提供的石墨与三聚氰胺共改性微米 SiO_x 负极材料具有非常优异的可逆容量及较高的首次库伦效率。另外,上述改性材料的制备方式简单,易于工业扩大化生产,具有良好的产率,应用于锂离子电池负极有望获得更好的循环性能。

附图说明

[0024] 构成本发明的一部分的说明书附图用来提供对本发明的进一步理解,本发明的示意性实施例及其说明用于解释本发明,并不构成对本发明的不当限定。

[0025] 图1是实施例1制得的石墨与三聚氰胺共改性微米 SiO_x 复合负极材料在100mA/g下

的循环性能。

[0026] 图2是实施例2制得的石墨与三聚氰胺共改性微米 SiO_x 复合负极材料在1000mA/g下的循环性能。

[0027] 图3是实施例3制得的石墨与三聚氰胺共改性微米 SiO_x 复合负极材料在不同电流密度下的倍率性能。

[0028] 图4是实施例6制得的石墨与三聚氰胺共改性微米 SiO_x 复合负极材料的X-射线衍射图。

[0029] 图5是实施例8制得的石墨与三聚氰胺共改性微米 SiO_x 复合负极材料的扫描电镜形貌。

具体实施方式

[0030] 应该指出,以下详细说明都是例示性的,旨在对本发明提供进一步的说明。除非另有指明,本文使用的所有技术和科学术语具有与本发明所属技术领域的普通技术人员通常理解的相同含义。

[0031] 需要注意的是,这里所使用的术语仅是为了描述具体实施方式,而非意图限制根据本发明的示例性实施方式。如在这里所使用的,除非上下文另外明确指出,否则单数形式也意图包括复数形式,此外,还应当理解的是,当在本说明书中使用术语“包含”和/或“包括”时,其指明存在特征、步骤、操作、器件、组件和/或它们的组合。

[0032] 为了使得本领域技术人员能够更加清楚地了解本发明的技术方案,以下将结合具体的实施例详细说明本发明的技术方案;以下实施例中涉及原料均为市售途径购得。

[0033] 实施例1

[0034] 用天平称取1.0g SiO_x 及0.01g石墨,在高能球磨机中氩气气氛下球磨1小时,转速为800r/min,球料比为30:1,得到混合粉末。称取1.0g上述粉末,与0.01g三聚氰胺在50mL去离子水中搅拌均匀,放置于水热反应釜中在120℃下保温6小时。待反应釜冷却后干燥,最终得到产物粉末。

[0035] 实施例2

[0036] 用天平称取1.0g SiO_x 及0.02g石墨,在高能球磨机中氮气气氛下球磨2小时,转速为1000r/min,球料比为30:1,得到混合粉末。称取1.0g上述粉末,与0.02g三聚氰胺在50mL去离子水中搅拌均匀,放置于水热反应釜中在140℃下保温10小时。待反应釜冷却后干燥,最终得到产物粉末。

[0037] 实施例3

[0038] 用天平称取1.0g SiO_x 及0.05g石墨,在高能球磨机中氩气气氛下球磨5小时,转速为1000r/min,球料比为20:1,得到混合粉末。称取1.0g上述粉末,与0.05g三聚氰胺在50mL去离子水中搅拌均匀,放置于水热反应釜中在140℃下保温20小时。待反应釜冷却后干燥,最终得到产物粉末。

[0039] 实施例4

[0040] 用天平称取1.0g SiO_x 及0.08g石墨,在高能球磨机中氮气气氛下球磨5小时,转速为1500r/min,球料比为30:1,得到混合粉末。称取1.0g上述粉末,与0.1g三聚氰胺在50mL去离子水中搅拌均匀,放置于水热反应釜中在150℃下保温6小时。待反应釜冷却后干燥,最终

得到产物粉末。

[0041] 实施例5

[0042] 用天平称取1.0g SiO_x 及0.1g石墨,在高能球磨机中氮气气氛下球磨8小时,转速为1500r/min,球料比为20:1,得到混合粉末。称取1.0g上述粉末,与0.3g三聚氰胺在50mL去离子水中搅拌均匀,放置于水热反应釜中在150℃下保温18小时。待反应釜冷却后干燥,最终得到产物粉末。

[0043] 实施例6

[0044] 用天平称取1.0g SiO_x 及0.1g石墨,在高能球磨机中氩气气氛下球磨16小时,转速为2000r/min,球料比为20:1,得到混合粉末。称取1.0g上述粉末,与0.4g三聚氰胺在50mL去离子水中搅拌均匀,放置于水热反应釜中在150℃下保温12小时。待反应釜冷却后干燥,最终得到产物粉末。

[0045] 实施例7

[0046] 用天平称取1.0g SiO_x 及0.15g石墨,在高能球磨机中氩气气氛下球磨10小时,转速为2000r/min,球料比为10:1,得到混合粉末。称取1.0g上述粉末,与0.15g三聚氰胺在50mL去离子水中搅拌均匀,放置于水热反应釜中在180℃下保温12小时。待反应釜冷却后干燥,最终得到产物粉末。

[0047] 实施例8

[0048] 用天平称取1.0g SiO_x 及0.15g石墨,在高能球磨机中氮气气氛下球磨8小时,转速为3000r/min,球料比为30:1,得到混合粉末。称取1.0g上述粉末,与0.2g三聚氰胺在50mL去离子水中搅拌均匀,放置于水热反应釜中在180℃下保温20小时。待反应釜冷却后干燥,最终得到产物粉末。

[0049] 实施例9

[0050] 用天平称取1.0g SiO_x 及0.2g石墨,在高能球磨机中氩气气氛下球磨16小时,转速为3000r/min,球料比为20:1,得到混合粉末。称取1.0g上述粉末,与0.25g三聚氰胺在50mL去离子水中搅拌均匀,放置于水热反应釜中在200℃下保温20小时。待反应釜冷却后干燥,最终得到产物粉末。

[0051] 实施例10

[0052] 用天平称取1.0g SiO_x 及0.2g石墨,在高能球磨机中氮气气氛下球磨12小时,转速为4000r/min,球料比为10:1,得到混合粉末。称取1.0g上述粉末,与0.5g三聚氰胺在50mL去离子水中搅拌均匀,放置于水热反应釜中在200℃下保温6小时。待反应釜冷却后干燥,最终得到产物粉末。

[0053] 实验测试分析:

[0054] 半电池的组装:以 $\text{SiO}_x/\text{G@MA}$ 为活性材料、锂片为对电极、1%的聚丙烯酸水溶液为粘结剂、乙炔黑为导电剂、Celgard 2300为隔膜、电解液采用1M LiPF_6 溶于碳酸乙酯和碳酸二乙酯的混合物(体积比为1:1),在手套箱中氩气保护下组装成半电池。

[0055] 参见附图1。图1为本发明实施例1所得石墨与三聚氰胺共改性微米 SiO_x 复合负极材料在100mA/g下的循环性能图。可以看出, $\text{SiO}_x/\text{G@MA}$ 具有优异的循环性能。在100mA/g的电流密度下,该电池的首次充放电容量为1489/1910mAh/g,首次库伦效率高达78%。50次循环后,可逆容量仍可保持为1028mAh/g,效率接近100%,说明在与石墨复合并进行三聚氰胺

包覆后,微米 SiO_x 的体积膨胀得到显著缓解,整体结构的稳定性得到较大改善,因此获得了较优异的储锂性能。

[0056] 参见附图2。图2为本发明实施例2所得石墨与三聚氰胺共改性微米 SiO_x 复合负极材料在1000mA/g下的循环性能图。先将 $\text{SiO}_x/\text{G@MA}$ 半电池在100mA/g下循环5次以活化。接着,在1000mA/g下循环50次后,其可逆容量无明显衰减,仍保持在457mA h/g,效率接近100%。说明改性后的微米 SiO_x 在大电流密度下仍可保持良好的结构稳定性

[0057] 参见附图3。图3为本发明实施例3所得石墨与三聚氰胺共改性微米 SiO_x 复合负极材料的倍率性能图。将 $\text{SiO}_x/\text{G@MA}$ 为活性材料组装的电池分别在100、200、400、800、1600以及3200mA/g倍率下进行充放电循环,测试其比容量,每个倍率下测试十次。从图中可以得出,在100、200、400、800、1600以及3200mA/g的充放电倍率下,容量分别可达1248.9、922.0、728.6、588.6、387.9、213.1mAh/g。说明石墨复合并进行三聚氰胺包覆可赋予微米 SiO_x 优异的倍率性能。

[0058] 参见附图4。图4为本发明实施例6所得石墨与三聚氰胺共改性微米 SiO_x 复合负极材料的XRD图。该谱图中的衍射峰与氧化亚硅标准谱图(PDF No.33-1127)及石墨(PDF No.41-1487)的(002)晶面对应。

[0059] 参见附图5。图5为本发明实施例8所得石墨与三聚氰胺共改性微米 SiO_x 复合负极材料的扫描电镜图。 $\text{SiO}_x/\text{G@MA}$ 复合材料的尺寸为3-10 μm 。

[0060] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

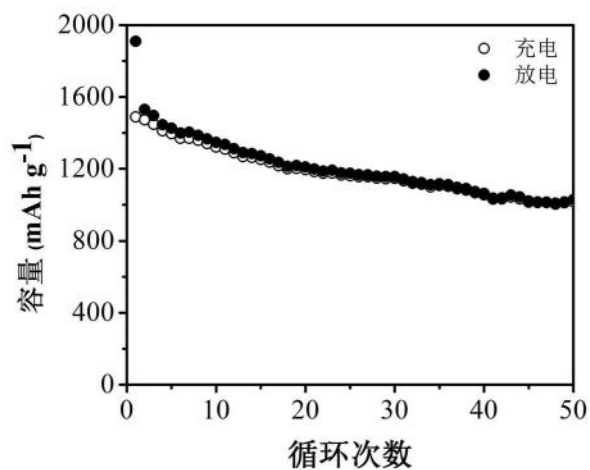


图1

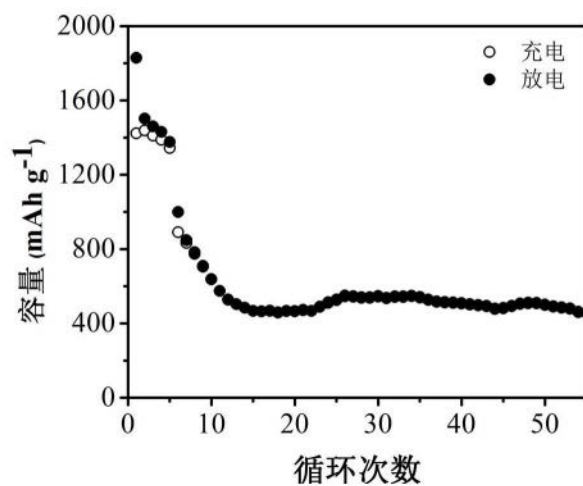


图2

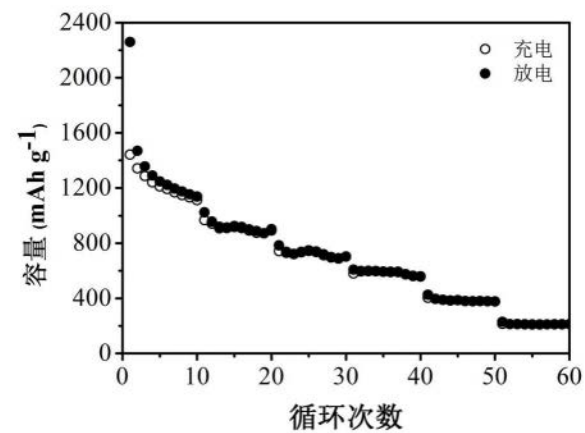


图3

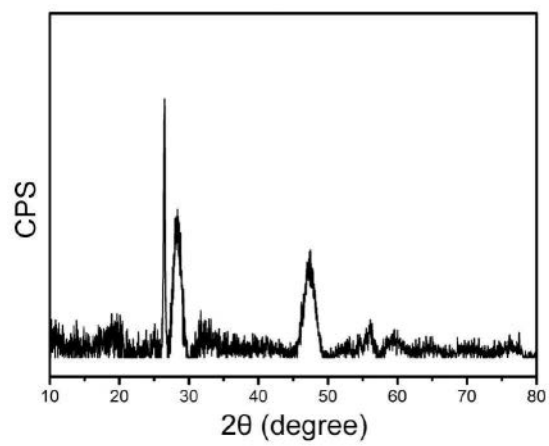


图4

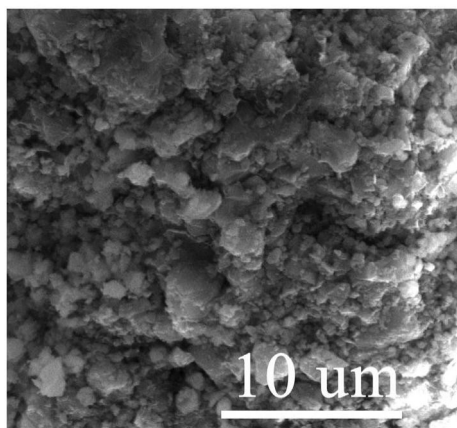


图5