



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107275587 B

(45)授权公告日 2018.12.18

(21)申请号 201710329850.X

H01M 4/38(2006.01)

(22)申请日 2017.05.11

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 107275587 A

H01M 10/0525(2010.01)

(43)申请公布日 2017.10.20

审查员 吴冰

(73)专利权人 华南农业大学

地址 510642 广东省广州市天河区五山路  
483号

(72)发明人 禹筱元 张聪聪 许东辉 陈文艳  
方岳平

(74)专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限  
公司 44102

代理人 单香杰

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

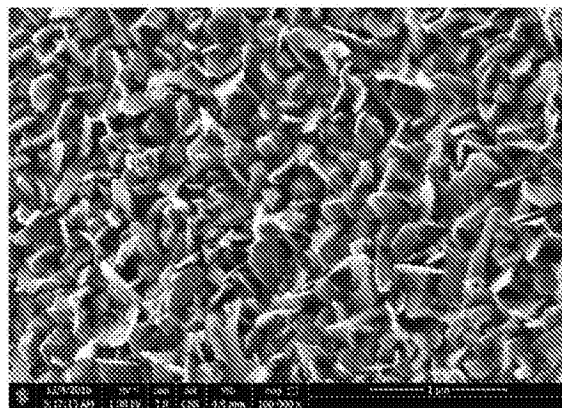
权利要求书1页 说明书5页 附图5页

(54)发明名称

一种锂离子硅碳复合负极材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种锂离子硅碳复合负极材料及其制备方法。所述锂离子硅碳复合负极材料的制备方法包括如下步骤：S1.将竹炭进行球磨粉碎处理得到竹炭粉末；S2.将竹炭粉末进行酸洗，抽滤、烘干、煅烧，得二氧化硅粉末；S3.向二氧化硅粉末中加入金属还原剂，在密闭环境下反应得还原产物，将还原产物进行酸洗、抽滤、烘干，得多孔硅粉；S4.将多孔硅粉与有机碳源混合，煅烧，冷却，得到硅碳复合负极材料。硅碳复合材料中硅含量占5~50%，可直接用于锂离子电池负极材料，经过120次充放电循环放电后比容量仍可保持603mAh/g，充放电性能优良。本发明以竹炭为硅源，来源广泛，价格低廉，制备方法操作性强，工艺条件易控制。



1. 一种锂离子硅碳复合负极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1. 将竹炭进行球磨粉碎处理得到竹炭粉末;

S2. 将S1得到的竹炭粉末进行酸洗,抽滤、烘干、煅烧,得二氧化硅粉末;

S3. 向S2得到的二氧化硅粉末中加入金属还原剂,在密闭环境下反应得还原产物,将还原产物进行酸洗、抽滤、烘干,得多孔硅粉;

S4. 将步骤S3中所得到的多孔硅粉与有机碳源混合,煅烧,冷却,得到硅碳复合负极材料;

S2所述酸洗过程的酸为盐酸、硫酸或硝酸,其浓度为 $0.5\sim 3\text{mol/L}$ ,酸洗温度为 $60\sim 95^\circ\text{C}$ ,酸洗时间为 $3\sim 6\text{h}$ ;

S2中煅烧的温度为 $700\sim 1100^\circ\text{C}$ ,升温速率 $3\sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,煅烧的时间为 $1\sim 12\text{h}$ ;

S3中所述二氧化硅粉末与金属还原剂的摩尔比为 $1:2\sim 1:5$ ,S3所述反应温度为 $550^\circ\text{C}\sim 750^\circ\text{C}$ ,反应时间为 $1\sim 24\text{h}$ ;

S3所述酸洗中使用的酸洗液为盐酸与氢氟酸混合溶液,所述盐酸浓度为 $0.5\sim 3\text{mol/L}$ ,所述氢氟酸浓度为 $0.1\sim 1\text{mol/L}$ ;

S4中所述煅烧过程在惰性气氛下进行,煅烧温度为 $300\sim 800^\circ\text{C}$ ,煅烧时间为 $2\sim 12\text{h}$ ,所述惰性气氛为氮气、氩气或氦气中的一种或多种。

2. 根据权利要求1所述的锂离子硅碳复合负极材料的制备方法,其特征在于,S1所述球磨粉碎过程加入玛瑙球,所述竹炭与玛瑙球质量比为 $1:20\sim 1:8$ ,球磨粉碎的转速为 $250\sim 400\text{rad}/\text{min}$ ,球磨粉碎的时间 $6\sim 12$ 小时。

3. 根据权利要求1所述的锂离子硅碳复合负极材料的制备方法,其特征在于,S3所述金属还原剂为镁、硅化镁、钠或钾。

4. 根据权利要求1所述的锂离子硅碳复合负极材料的制备方法,其特征在于,S4中所述有机碳源为聚丙烯腈、葡萄糖或多巴胺,所述多孔硅粉和有机碳源质量比为 $1:9\sim 1:1$ 。

## 一种锂离子硅碳复合负极材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及生物质资源化和锂电池材料制备领域,具体地,涉及一种锂离子硅碳复合负极材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 随着人们对电子产品要求的提高和电动汽车的发展,提高锂离子电池的能量密度、使用寿命和安全性能是目前锂电行业研究的热点。开发具有高能量密度的负极材料,是提高锂电池性能的关键。与其他负极材料相比,硅基负极材料理论比容量可以达到4200mAh/g,远高于商业化石墨的理论容量372mAh/g,且硅在地球上储量丰富、来源广泛。但硅基材料相对于普通碳材料制备过程复杂,不同的硅源制备硅基材料的电化学性能差异较大,且在充放电过程中的高膨胀率(可达300%)使得材料粉化严重,容量衰减较快,以及充放电过程中,受到SEI膜被与电解液接触反应形成的氢氟酸不断侵蚀,导致硅的首次不可逆容量较大和容量衰减较快。所以寻找适合硅源、降低硅基材料制备成本和改善硅基材料循环稳定性具有重要意义。

[0003] 竹类植物生长快、繁殖能力强,竹材廉价易得,由竹材制备的竹炭有较高的硅元素含量,并具有独特的连续网络的三维大孔微孔隧道结构,特有的大孔壁上还存在着许多的小孔,这种大孔套小孔的特殊结构具有大的比表面积,有利于电解液和活性物质的接触和迁移;并可形成电化学双电层,增加比容量。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种锂离子硅碳复合负极材料的制备方法。

[0005] 本发明的另一个目的是上述方法制备得到的锂离子硅碳复合负极材料。

[0006] 为了实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0007] 一种锂离子硅碳复合负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0008] S1.将竹炭进行球磨粉碎处理得到竹炭粉末;

[0009] S2.将S1得到的竹炭粉末进行酸洗,抽滤、烘干、煅烧,得二氧化硅粉末;

[0010] S3.向S2得到的二氧化硅粉末中加入金属还原剂,在密闭环境下反应得还原产物,将还原产物进行酸洗、抽滤、烘干,得多孔硅粉;

[0011] S4.将步骤S3中得到的多孔硅粉与有机碳源混合,煅烧,冷却,得到硅碳复合负极材料。

[0012] 本发明以废弃竹材为原料,利用生物态硅碳源,采用纯化、催化炭化、金属热还原法制备分级多孔硅,然后通过包覆碳层进行改性,制备出多孔硅碳复合材料。本发明针对现在硅单质材料高昂的制备成本和充放电过程中材料结构的不稳定性,提供一种通过生物质竹类材料制备硅单质的方法,然后在硅表面包覆一层导电碳层。所述竹炭由竹纤维、竹叶、竹茎(块)碳化制备得到,通过高温热处理、金属热还原得到单质硅材料,然后利用有机碳源包覆单质硅,制备得到硅碳复合材料。这种多孔硅碳材料能有效缓解硅在充放电过程中的

体积变化,维持材料结构稳定性,并改善材料的导电性能,增强硅负极材料的循环性能和倍率性能。

[0013] 本发明在制备过程中,多孔硅粉与有机碳源可采用溶剂法、静电纺丝法和喷雾干燥法;溶剂法混合是将有机碳源溶解在溶剂中,再加入硅粉,超声后搅拌过夜,将悬浊液倒入研钵中,在红外灯下研磨至粘稠状,涂覆于铜箔表面,放入真空干燥箱中干燥,然后在惰性气氛下热处理得到硅碳复合材料。静电纺丝法是先有机溶剂中配置一定浓度的有机碳源和硅粉,后将溶剂在静电纺丝中纺丝,然后在惰性气氛下热处理得到硅碳复合材料。喷雾干燥法是先有机溶剂中配置一定浓度的有机碳源和硅粉,随后用喷雾干燥器处理制得前驱体,然后在惰性气氛下热处理得到硅碳复合材料。

[0014] 优选地,S1球磨粉碎过程加入玛瑙球,所述竹炭与玛瑙球质量比为1:20~1:8,球磨粉碎的转速为250~400rad/min,球磨粉碎的时间6~12小时。对竹炭进行球磨前处理能有效提高竹炭反应活性。

[0015] 优选地,S2所述酸洗过程的酸为盐酸、硫酸或硝酸,其浓度为0.5~3mol/L,酸洗温度为60~95℃,酸洗时间为3~6h。

[0016] 优选地,S2所述煅烧的温度为700~1100℃,升温速率3~10℃/min,煅烧的时间为1~12h。

[0017] 优选地,S3所述金属还原剂为镁、硅化镁、钠或钾。

[0018] 优选地,S3所述二氧化硅粉末与金属还原剂的摩尔比为1:2~1:5,S3所述反应的温度为550℃~750℃,反应的时间为1~24h。

[0019] 优选地,S3所述酸洗中使用的酸洗液为盐酸与氢氟酸混合溶液,其中,盐酸浓度为0.5~3mol/L,氢氟酸浓度为0.1~1mol/L。

[0020] 优选地,S4中所述有机碳源为聚丙烯腈、葡萄糖或多巴胺,所述多孔硅粉和有机碳源质量比为1:9~1:1。

[0021] 优选地,S4中所述煅烧过程在惰性气氛下进行,煅烧温度为300~800℃,煅烧时间为2~12h,所述惰性气氛为氮气、氩气、氦气中的一种或多种。

[0022] 本发明还提供上述方法得到的锂离子硅碳复合负极材料。

[0023] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0024] 本发明提出以竹炭为硅源,通过高温热处理、金属热还原得到单质硅材料,然后利用有机碳源包覆单质硅,惰性气氛中热处理,制备得到硅碳复合材料。这种多孔硅碳材料能有效缓解硅在充放电过程中的体积变化,维持材料结构稳定性,并改善材料的导电性能,增强硅负极材料的循环性能和倍率性能;

[0025] 本发明制备的硅碳复合材料中硅含量占5~50%,可以直接用于锂离子电池负极材料,经过120次充放电循环放电后比容量仍可保持603mAh/g,充放电性能优良;

[0026] 本发明利用农林废弃产品精深加工变废为宝,生产成本低,又能解决用于锂离子电池碳基负极材料大规模生产问题。

## 附图说明

[0027] 图1是实施例1竹炭源制备的硅碳复合负极材料的扫描电镜图。

[0028] 图2是实施例1竹炭源制备的硅材料的透射电镜图(a)和(b);和硅碳复合负极材料

的透射电镜图(c)和(d)。

[0029] 图3是实施例1硅碳复合负极材料的XRD衍射谱图；

[0030] 图4是实施例1硅碳复合负极材料的TG图；

[0031] 图5是实施例1制备硅碳复合负极材料在电流密度为200mA/g条件下不同循环次数的充放电曲线图；

[0032] 图6是实施例1制备硅碳复合负极材料的在电流密度为200mA/g条件下的循环性能图。

### 具体实施方式

[0033] 下面结合具体实施例对本发明进行进一步解释说明,其描述较为具体和详细,但并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制,但凡采用等同替换或等效变换的形式所获得的技术方案,均应包括在本发明权利要求的保护范围之内。

[0034] 以下实施例和对比例中采用的原料如非特别说明,均为市售原料。

[0035] 各实施例中SEM分析所用的仪器为日本电子(JEOL)的JSM-6380LA型扫描电子显微镜(SEM),加速电压为15KV,制样采用无水乙醇分散后滴加在导电胶表面,空气中干燥。

[0036] 各实施例中TEM分析所用仪器荷兰FEI公司Tecnai1型透射电镜观察样品的内部结构。TEM测试时,样品研细后超声分散于乙醇中并滴加在铜网上,待乙醇挥发后进行观察,测试电压为100KV。

[0037] XRD分析所用的仪器为北京普析通用仪器有限公司XD-2型X射线衍射仪。测试条件为Cu靶,K $\alpha$ 辐射,36kV,30mA,步宽0.02°,扫描范围10~80°。样品为粉末置于样品台凹槽压平,直接检测。

[0038] 充放电测试:将各实施例制备得到的竹炭/硫化钼与导电碳黑、粘结剂聚偏氯乙烯(PVDF)按质量比7:2:1混合,再加入适量N-甲基吡咯烷酮(NMP)搅拌均匀,涂布到铜箔上,在真空烘箱中于90℃下烘干,在冲片机上剪片得改性竹炭电极片。将所得电极做负极,金属锂片为正极,电解液为含有1MLiPF<sub>6</sub>/(EC+DMC)(体积比为1:1)混合体系,隔膜为微孔聚丙烯膜(Celgard2400),在充满氩气(Ar)的手套箱内组装成2025型扣式电池。用深圳市新威尔电子有限公司BTS51800电池测试系统,型号为CT-3008W,在0.01~3.0V电压范围内进行200~1600mA/g电流密度下充放电测试。

[0039] 实施例1

[0040] 一种锂离子硅碳复合负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0041] S1.按经破碎粉碎后的竹炭与玛瑙球质量比为1:16投入球磨罐中球磨,球磨转速为250rad/min,球磨时间12小时。

[0042] S2.将10g竹炭用1mol/L盐酸溶液清洗,反应温度为恒温95℃,反应时间4小时,冷却后抽滤,烘干备用;将酸洗后的竹炭放入坩埚,置于马弗炉中高温煅烧,煅烧升温速率3℃/min,升温至700℃保温2小时,冷却后取出得二氧化硅粉末;

[0043] S3.将二氧化硅粉末与镁粉按摩尔比例1:2.5混合均匀,装入密闭反应容器后,置于管式炉中反应,反应温度为650℃,保温2小时,升温速率3℃/min,冷却研磨得到硅的粗产品;将硅的粗产品用1mol/L盐酸和0.2mol/L氢氟酸的混合溶液清洗,室温下反应2小时,抽滤后烘干得纯硅粉;

[0044] S4.按质量比3:17称取纯硅粉和聚丙烯腈,恒温80℃条件下,将聚丙烯腈溶解于二甲基甲酰胺(DMF),再加入硅粉,超声两小时后,室温下搅拌12小时,将悬浊液倒入研钵中,在红外灯下研磨至粘稠状,涂覆于铜箔表面,放入真空干燥箱中80℃干燥4小时,得前驱体;在氩气的保护性气氛下将前驱体放入管式炉中煅烧,煅烧升温速率3℃/min,升温至300℃保温12小时,冷却后得硅碳复合材料。

[0045] 如图1所示,可以看出硅基材料表面明显包覆着一层导电碳层。图2(a)和(b)为硅的TEM图,可看到明显的多孔结构;图2(c)和(d)为硅碳复合材料TEM图,可看到碳层包覆在硅材料表面;图3为硅和硅碳复合材料的X射线衍射图,通过与硅的标准谱图对比,可以看出制备的硅材料和硅碳复合材料与标准谱图峰位完全吻合。图4为硅碳复合材料的TG曲线图,从图中可以看出样品的失重主要集中在500~700℃之间,样品中硅含量约为18.4%。

[0046] 如图5和6所示,在电压窗口0.01~1.2V,电流密度为200mA/g条件下,硅碳负极材料的首次放电比容量可以达到1697mAh/g,循环过程中材料拥有稳定的充放电平台,循环120周后,材料的放电比容量仍保持在603mAh/g。

[0047] 实施例2

[0048] 一种锂离子硅碳复合负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0049] S1.按经破碎粉碎后的竹炭与玛瑙球质量比为1:10投入球磨罐中球磨,球磨转速为300rad/min,球磨时间6小时。

[0050] S2.将10g竹炭粉末用2mol/L盐酸溶液清洗,反应温度为恒温90℃,反应时间3小时,冷却后抽滤,烘干得产物;将酸洗后的竹炭放入坩埚,置于马弗炉中高温煅烧,煅烧升温速率10℃/min,升温至900℃保温1小时,冷却后取出得二氧化硅粉末;

[0051] S3.将二氧化硅粉末与硅化镁按摩尔比例1:3混合均匀,装入密闭反应容器后,置于管式炉中反应,反应温度为550℃,保温4小时,升温速率5℃/min,冷却研磨得到硅的粗产品;将硅的粗产品,2mol/L盐酸和0.1mol/L氢氟酸的混合溶液清洗,室温下反应2小时,抽滤后烘干得纯净的硅粉;

[0052] S4.按质量比1:4称取硅粉和葡萄糖,恒温80℃条件下,将聚丙烯腈溶解于去离子水中,再加入硅粉,超声两小时,后室温下搅拌12小时,将悬浊液倒入研钵中,在红外灯下研磨至粘稠状,涂覆于铜箔表面,放入真空干燥箱中80℃干燥4小时,得前驱体;在氩气和氮气的保护性气氛下将前驱体放入管式炉中煅烧,煅烧升温速率5℃/min,升温至650℃保温10小时,冷却后得硅碳复合材料。

[0053] 按照实施例1中相同的方法进行电化学性能测试:

[0054] 在电压窗口0.01~1.2V,电流密度为200mA/g条件下,硅碳负极材料的首次放电比容量可以达到1646mAh/g,循环过程中材料拥有稳定的充放电平台,循环120周后,材料的放电比容量仍保持在518mAh/g。

[0055] 实施例3

[0056] 一种锂离子硅碳复合负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0057] S1.按经破碎粉碎后的竹炭与玛瑙球质量比为1:8投入球磨罐中球磨,球磨转速为350rad/min,球磨时间8小时;

[0058] S2.将10g竹炭粉末用3mol/L盐酸溶液清洗,反应温度为恒温90℃,反应时间3小时,冷却后抽滤,烘干备用;将酸洗后的竹炭放入瓷舟,置于马弗炉中高温煅烧,煅烧升温速

率5℃/min,升温至800℃保温4小时,冷却后取出得二氧化硅粉末;

[0059] S3.将二氧化硅粉末与镁按摩尔比例1:5混合均匀,装入密闭反应容器后,置于管式炉中反应,反应温度为700℃,保温4小时,升温速率1℃/min,冷却研磨得到硅的粗产品;将硅的粗产品用1.5mol/L盐酸和0.5mol/L氢氟酸的混合溶液清洗,室温下反应2小时,抽滤后烘干得纯净的硅粉;

[0060] S4.按质量比1:1称取硅粉和多巴胺,恒温80℃条件下,将多巴胺溶解于去离子水中,再加入硅粉,超声两小时,后室温下搅拌12小时,将悬浊液倒入研钵中,在红外灯下研磨至粘稠状,涂覆于铜箔表面,放入真空干燥箱中80℃干燥4小时,得前驱体;在氩气和氮气的保护性气氛下将前驱体放入管式炉中煅烧,煅烧升温速率4℃/min,升温至800℃保温12小时,冷却后得硅碳复合材料。

[0061] 按照实施例1中相同的方法进行电化学性能测试:

[0062] 在电压窗口0.01~1.2V,电流密度为200mA/g条件下,硅碳负极材料的首次放电比容量可以达到2487mAh/g,循环过程中材料拥有稳定的充放电平台,循环120周后,材料的放电比容量仍保持在267mAh/g。

[0063] 上述实施例只为说明本发明的技术构思及特点,本发明不局限与上述最佳实施方式,应当理解,本发明的构思可以按其他种种形式实施运用,它们同样落在本发明的保护范围内。

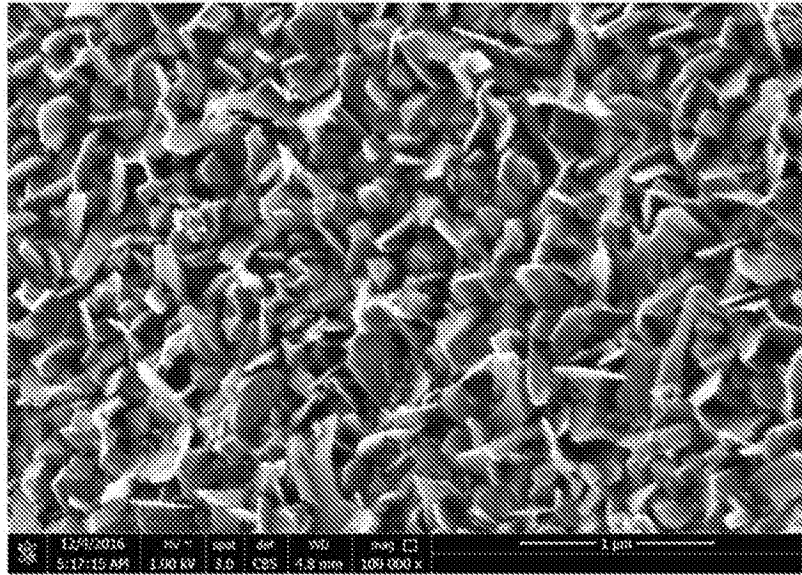


图1

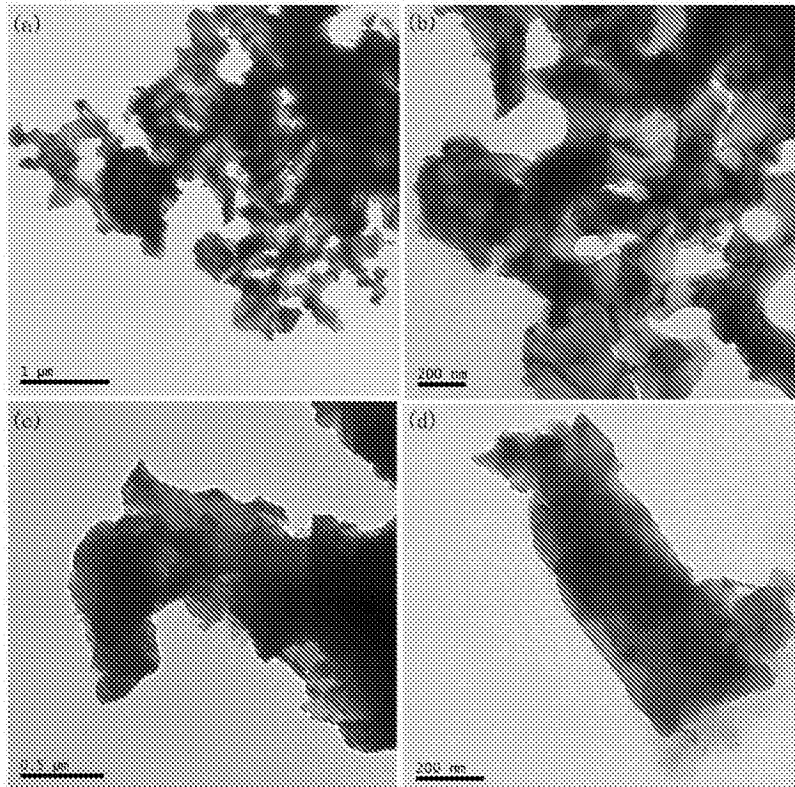


图2



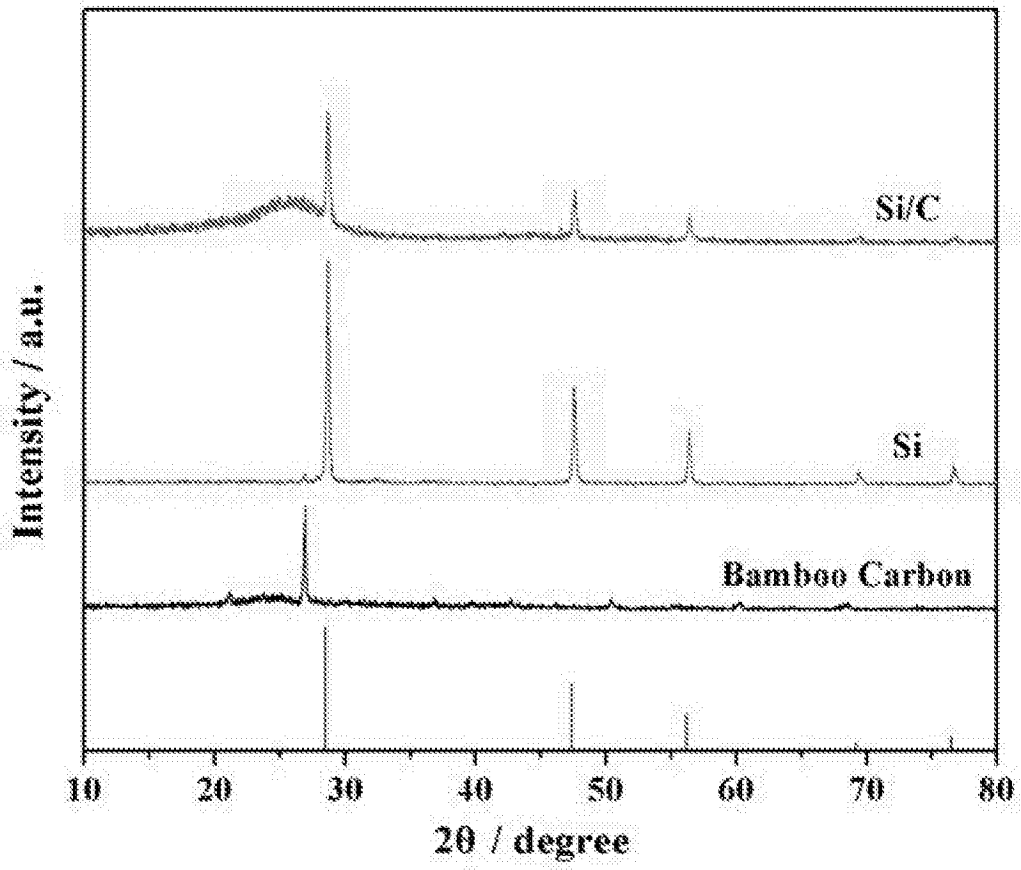


图3

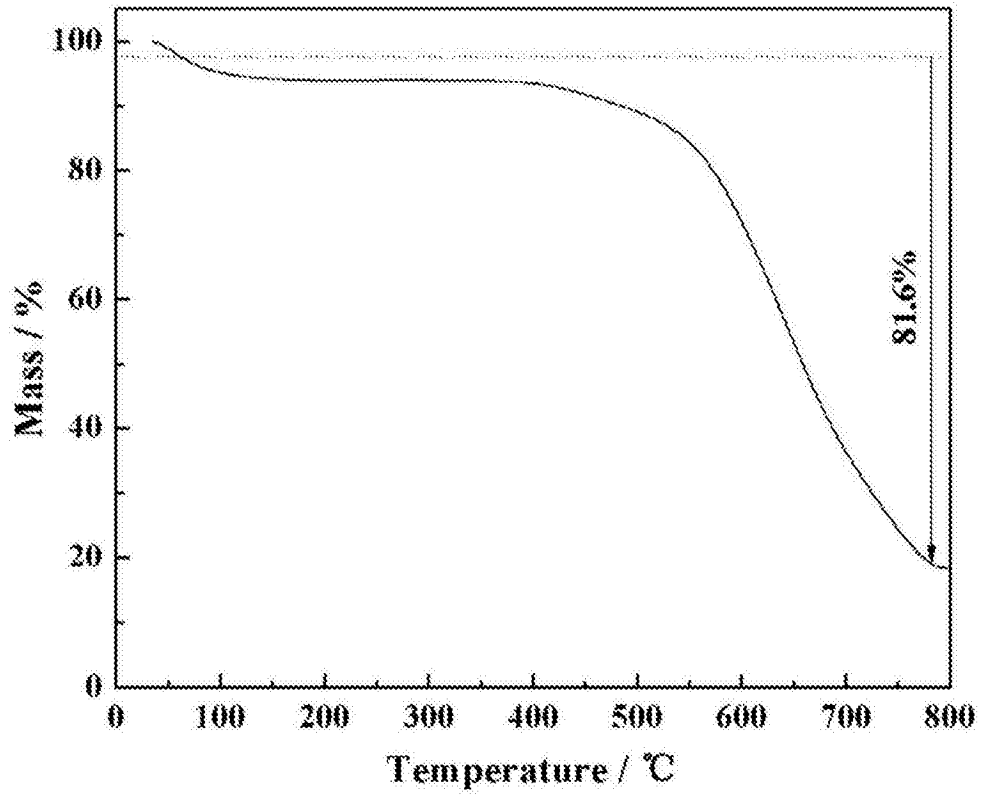


图4

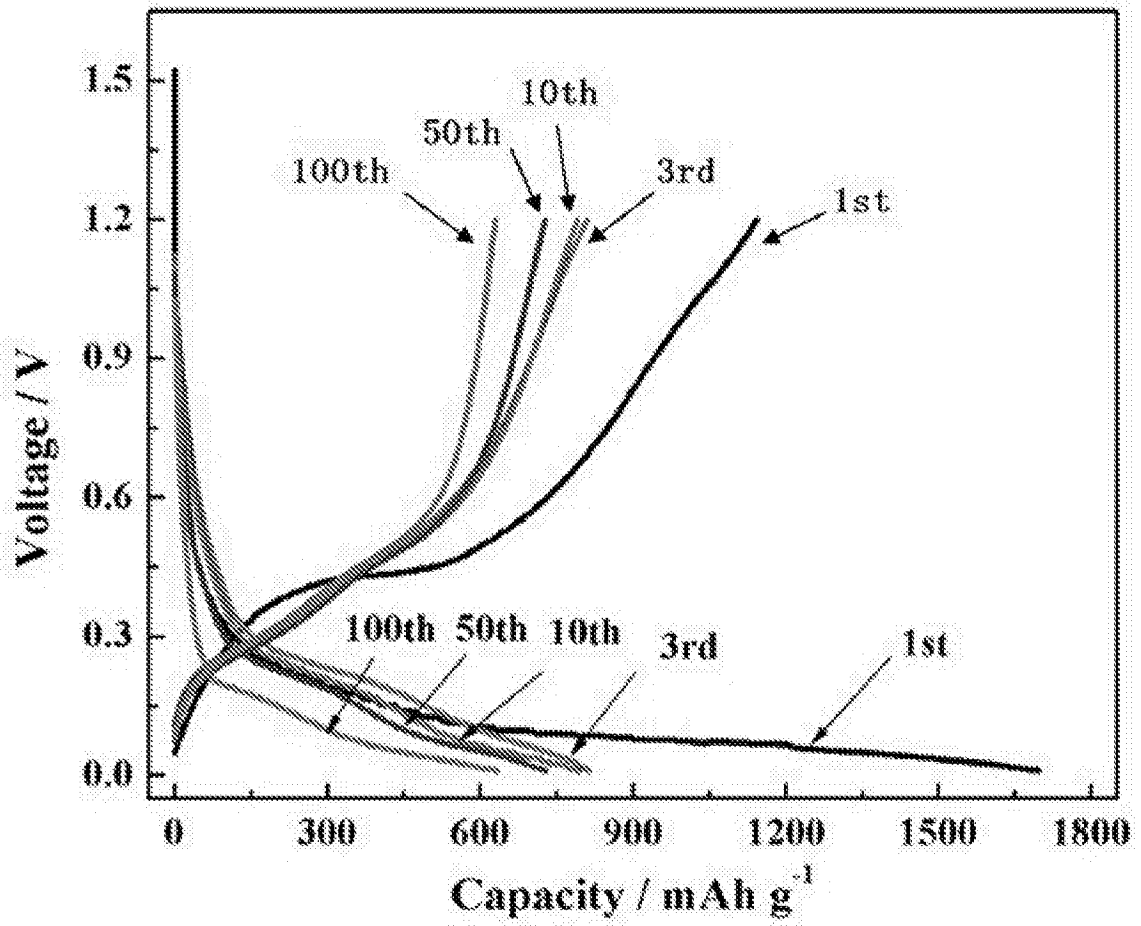


图5

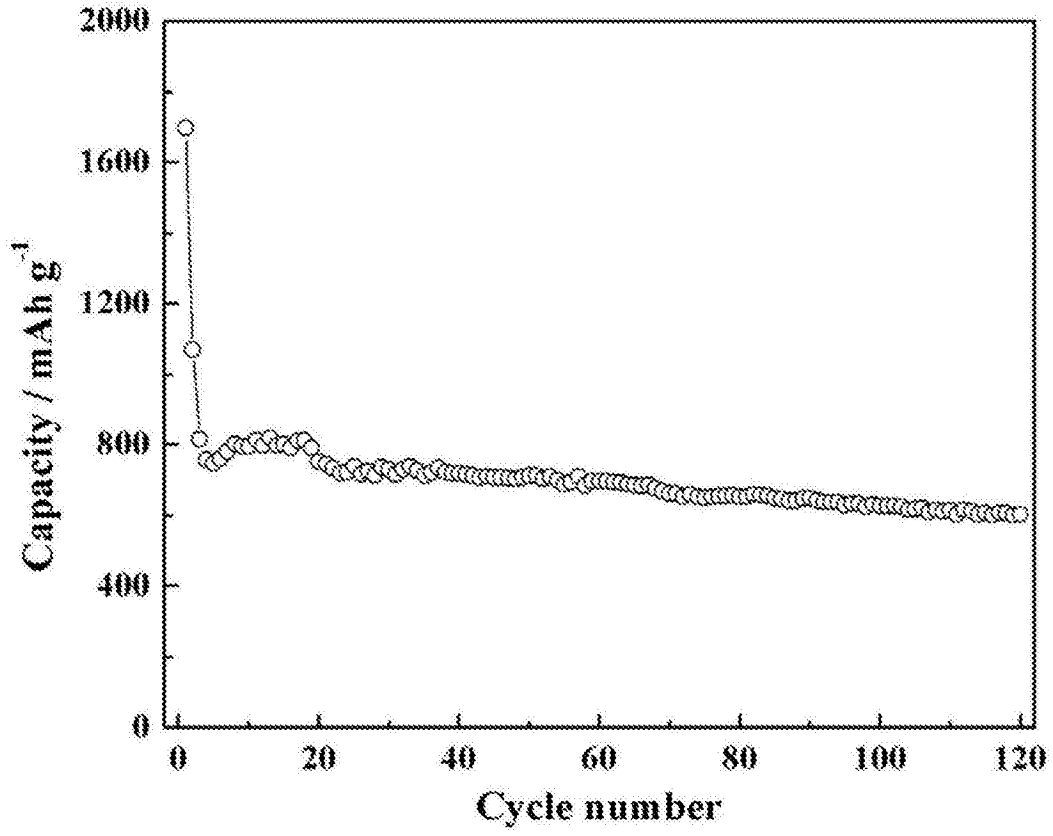


图6