



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112421048 A

(43) 申请公布日 2021.02.26

(21) 申请号 202011369100.3

(22) 申请日 2020.11.30

(71) 申请人 成都新柯力化工科技有限公司  
地址 610091 四川省成都市青羊区蛟龙工  
业港东海路4座

(72) 发明人 陈庆 廖健淞 司文彬 李钧

(51) Int. Cl.

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

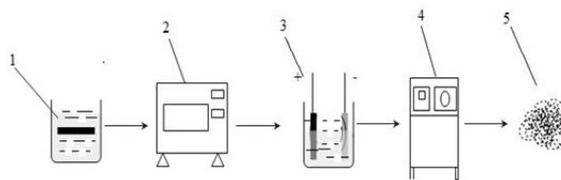
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种低成本制备石墨包覆纳米硅锂电池负极材料的方法

(57) 摘要

本发明提出一种低成本制备石墨包覆纳米硅锂电池负极材料的方法,所述方法是将膨胀石墨板材加入四氯化硅中加热处理,获得负载 $\text{Si}^{4+}$ 的改性膨胀石墨板,接着使用氢气作为气源进行等离子体处理获得纳米硅颗粒插层石墨板,再与金属锂片接入直流电源,在六氟磷酸锂/碳酸乙烯酯溶液中进行锂嵌入,之后将石墨板干燥、粉碎,得到石墨包覆纳米硅锂电池负极材料。本发明提供的石墨包覆纳米硅锂电池负极材料具有十分优异的分散性,同时可以有效抑制负极材料的体积膨胀,原料易得,成本低廉,工艺简单,相比现有工艺具有明显的成本优势。



1. 一种低成本制备石墨包覆纳米硅锂电池负极材料的方法,其特征在于,所述方法是将膨胀石墨板材加入四氯化硅中,在氩气氛围下加热反应获得改性膨胀石墨板,接着使用氢气作为气源进行等离子体处理获得纳米硅颗粒插层石墨板,再与金属锂片接入直流电源正极,在六氟磷酸锂/碳酸乙烯酯溶液中处理,之后将石墨板干燥、粉碎,得到石墨包覆纳米硅锂电池负极材料,具体制备方法如下:

(1) 将膨胀石墨板材浸渍于四氯化硅中,然后将体系密封并使用氩气置换,接着将体系加热并保温处理,反应结束后自然冷却至室温,再将板材取出烘干,获得负载 $\text{Si}^{4+}$ 的改性膨胀石墨板;

(2) 将获得的负载 $\text{Si}^{4+}$ 的改性膨胀石墨板置于微波等离子体设备中,然后使用氢气作为气源进行等离子体处理,接着冷却至室温,获得纳米硅颗粒插层石墨板;

(3) 将获得的纳米硅颗粒插层石墨板接入直流电源正极,金属锂片接入直流电源负极,然后固定在六氟磷酸锂/碳酸乙烯酯溶液中处理,使锂充分嵌入石墨,接着将石墨板取出,干燥,粉碎,即可得到石墨包覆纳米硅锂电池负极材料。

2. 根据权利要求1所述的一种低成本制备石墨包覆纳米硅锂电池负极材料的方法,其特征在于,步骤(1)中所述膨胀石墨板材为正方形或长方形板材,厚度为10-15mm。

3. 根据权利要求1所述的一种低成本制备石墨包覆纳米硅锂电池负极材料的方法,其特征在于,步骤(1)中所述保温处理的温度控制在100-300℃,保温1-2h。

4. 根据权利要求1所述的一种低成本制备石墨包覆纳米硅锂电池负极材料的方法,其特征在于,步骤(1)中所述负载 $\text{Si}^{4+}$ 的改性膨胀石墨板制备中,膨胀石墨板材、四氯化硅的质量比例为1-10:30-40。

5. 根据权利要求1所述的一种低成本制备石墨包覆纳米硅锂电池负极材料的方法,其特征在于,步骤(2)中所述等离子体处理的温度控制在1100-1200℃,处理1-6h。

6. 根据权利要求1所述的一种低成本制备石墨包覆纳米硅锂电池负极材料的方法,其特征在于,步骤(3)中所述直流电源的电压为2-3V,电流密度为10-100mA/g(以四氯化硅质量计)。

7. 根据权利要求1所述的一种低成本制备石墨包覆纳米硅锂电池负极材料的方法,其特征在于,步骤(3)中所述六氟磷酸锂/碳酸乙烯酯溶液的摩尔比例为1-1.2mol/L。

8. 根据权利要求1所述的一种低成本制备石墨包覆纳米硅锂电池负极材料的方法,其特征在于,步骤(3)中处理时间2-4h。

9. 根据权利要求1所述的一种低成本制备石墨包覆纳米硅锂电池负极材料的方法,其特征在于,步骤(3)中所述粉碎是将石墨板粉碎为粒径小于10 $\mu\text{m}$ 的微粒。

## 一种低成本制备石墨包覆纳米硅锂电池负极材料的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及锂电池负极材料的技术领域,特别是涉及一种低成本制备石墨包覆纳米硅锂电池负极材料的方法。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池兼有能量密度大、循环寿命长、工作电压高等优点,是最具有前景的储能技术之一。目前,锂离子电池已经在便携式消费类电子产品领域实现广泛应用,同时也在电动汽车产业和电网储能产业等领域展现出巨大潜力。锂离子电池的容量决定于正极材料的活性锂离子以及负极材料的可嵌脱锂能力,正负极在各种环境下的稳定性决定电池的性能发挥,甚至严重影响电池的安全性,因此,电极的性能在一定程度上决定了锂离子电池的综合性能。

[0003] 锂离子电池电极材料中,目前商业化锂离子电池负极材料主要为石墨类碳负极材料,石墨碳具有导电性能好,结晶度高,具有良好层状结构,适合锂的脱嵌,充放电比容量高的优势,其理论比容量仅为372mAh/g,严重限制了锂离子电池的进一步发展。硅基材料是在研负极材料中理论比容量最高的研究体系,理论比容量高达为4200mAh/g,因其低嵌锂电位、低原子质量、高能量密度,被认为是碳负极材料的替代性产品。

[0004] 然而,硅作为半导体材料,自身电导率较低,在电化学循环过程中,会使材料体积发生较大程度的膨胀和收缩,使材料逐渐粉化,结构坍塌,最终导致电极活性物质与集流体脱落,丧失电接触,同时,纳米硅在制备的过程中不可避免的会遇到纳米硅粉的团聚,从而导致电化学性能降低。同时,纳米硅原料的价格相对较高,作为锂电池负极材料成本过高,难以实现商业化。因此,针对硅碳负极材料的分散性提高和降低原料成本需要进一步深入优。

[0005] 中国发明专利申请号201210169022.1公开了一种锂离子电池硅碳复合负极材料及其制备方法,制备方法包括:石墨分散液、硅研磨分散液制备,将硅研磨分散液加入到石墨分散液中,热处理。中国发明专利申请号201410282686.8公开了一种硅碳负极材料的制备方法,包括如下步骤:(1)在化学气相沉积反应室内放置催化剂;(2)加热化学气相沉积反应室,往化学气相沉积反应室内通入反应气体源和载气,将化学气相反应过程中产生的Si-SiO<sub>x</sub>通过动态旋转的经过羧基化处理的碳基体,制得硅碳负极材料的前驱体;(3)对前驱体进行有机热解碳包覆处理,然后在非氧化气氛中煅烧得到硅碳负极材料。中国发明专利申请号201210534860.4公开了一种石墨烯包覆硅碳复合负极材料的制备方法,其制备方法为:将纳米硅、石墨微粉,均匀分散于氧化石墨烯的分散液中,喷雾干燥后,在惰性保护气氛下进行热处理,后随炉冷却,即得石墨烯包覆硅碳复合负极材料。

[0006] 为了显著提升锂电池硅负极材料的分散性,抑制体积膨胀效应,同时有效降低硅负极材料的原料成本,有必要提出一种新型复合纳米硅负极材料,进而促进锂电池硅基负极材料的发展和应用。

## 发明内容

[0007] 针对目前锂电池硅基负极材料存在分散性较差、体积易膨胀以及原料成本高昂的问题,本发明提出一种低成本制备石墨包覆纳米硅锂电池负极材料的方法,从而提高了硅负极材料的分散性,有效抑制负极材料的体积膨胀,而且制备工艺简单,降低了成本。

[0008] 为实现上述目的,本发明采用以下技术方案:

一种低成本制备石墨包覆纳米硅锂电池负极材料的方法,所述方法是将膨胀石墨板材加入四氯化硅中,在氩气氛围下加热反应获得改性膨胀石墨板,接着使用氢气作为气源进行等离子体处理获得纳米硅颗粒插层石墨板,再与金属锂片接入直流电源正极,在六氟磷酸锂/碳酸乙烯酯电解溶液中处理,之后将石墨板干燥粉碎,得到石墨包覆纳米硅锂电池负极材料,具体制备方法如下:

(1)将膨胀石墨板材浸渍于四氯化硅中,然后将体系密封并使用氩气置换,接着将体系加热并保温处理,反应结束后自然冷却至室温,再将板材取出烘干,获得负载 $\text{Si}^{4+}$ 的改性膨胀石墨板;

(2)将获得的负载 $\text{Si}^{4+}$ 的改性膨胀石墨板置于微波等离子体设备中,然后使用氢气作为气源进行等离子体处理,接着冷却至室温,获得纳米硅颗粒插层石墨板;

(3)将获得的纳米硅颗粒插层石墨板接入直流电源正极,金属锂片接入直流电源负极,然后固定在六氟磷酸锂/碳酸乙烯酯溶液中处理,使石墨板充分嵌锂,接着将石墨板取出,干燥,粉碎,即可得到石墨包覆纳米硅锂电池负极材料。

[0009] 优选的,步骤(1)中所述膨胀石墨板材为正方形或长方形板材,厚度为10-15mm。

[0010] 优选的,步骤(1)中所述保温处理的温度控制在100-300℃,保温1-2h。

[0011] 进一步优选的,步骤(1)中所述保温处理的温度控制为250℃。

[0012] 优选的,步骤(1)中所述负载 $\text{Si}^{4+}$ 的改性膨胀石墨板制备中,膨胀石墨板材、四氯化硅的质量比例为1-10:30-40。

[0013] 优选的,步骤(2)中所述等离子体处理的温度控制在1100-1200℃,处理1-6h。

[0014] 进一步优选的,步骤(2)中所述等离子体处理的温度控制为1100-1200℃,处理2-3h。

[0015] 优选的,步骤(3)中所述直流电源的电压为2-3V,电流密度为10-100mA/g(以四氯化硅质量计)。

[0016] 优选的,步骤(3)中所述六氟磷酸锂/碳酸乙烯酯溶液的摩尔比例为1-1.2mol/L。

[0017] 优选的,步骤(3)中所述处理时间为2-4h。

[0018] 优选的,步骤(3)中所述石墨板粉碎为粒径小于10 $\mu\text{m}$ 的微粒。

[0019] 公知的,硅基负极材料因其优异性能已成为锂离子电池碳基负极升级换代的富有潜力的选择之一。但硅作为锂离子电池负极材料也有缺点。硅是半导体材料,自身的电导率较低。另外,在电化学循环过程中,锂离子的嵌入和脱出会使硅基材料体积发生300%以上的膨胀与收缩,产生的机械作用力会使材料逐渐粉化,造成结构坍塌,最终导致电极活性物质与集流体脱离,丧失电接触,导致电池循环性能大大降低。为改善硅基负极材料的电导率和循环性能,提高材料在循环过程中的结构稳定性,通常将硅材料纳米化和复合化。然而,纳米硅材料在制备过程中会因表面效应不可避免地发生团聚,从而降低电化学性能;另外,目前常用的硅碳复合负极材料,因硅原料价格较高,制备工艺较为复杂,导致硅碳负极材料成

本高昂,难以实现商业化生产。本发明创造性的通过膨胀石墨负载硅,然后在嵌入锂作用下形成硅锂合金,使膨胀石墨的层间形成硅锂合金,形成石墨包覆纳米硅锂负极材料,有效解决了上述问题。

[0020] 本发明首先以膨胀石墨板材作为原料,将其浸渍于四氯化硅中,四氯化硅是成本低廉的硅源,通过在氩气氛围中加热保温处理,使得膨胀石墨充分活化,层间距变大,四氯化硅中的 $\text{Si}^{4+}$ 更容易插层进入石墨层间,得到负载 $\text{Si}^{4+}$ 的改性膨胀石墨板。

[0021] 进一步的,利用微波等离子处理技术,利用氢气作为气源和还原剂,将负载 $\text{Si}^{4+}$ 的改性膨胀石墨板中插层的 $\text{Si}^{4+}$ 被还原为纳米硅颗粒,同时石墨作为吸波材料,在微波处理过程中可以更有效的降低石墨层间的范德华力,方便后续工艺剥离制备出石墨烯片并实现石墨烯片对硅的包覆,同时还原后的纳米硅颗粒可以更好地插层负载在石墨层间,得到纳米硅颗粒插层石墨板材。

[0022] 更进一步的,将纳米硅颗粒插层石墨板材接入直流电源正极,金属锂片接入直流电源负极,固定在电解液(六氟磷酸锂/碳酸乙烯酯溶液)中,在电流作用下,使纳米硅颗粒与锂离子复合形成硅锂合金,网在石墨烯的层间,通过将石墨板干燥,粉碎,得到的微细颗粒为石墨层间固定硅锂合金的颗粒,使得抑制了硅的体积膨胀,而且制备工艺简单,实现了低成本制备得到性能优异的复合硅基负极材料。

[0023] 本发明提出一种低成本制备石墨包覆纳米硅锂电池负极材料的方法,与现有技术相比,其突出的特点和优异的效果在于:

1、本发明制备得到的石墨包覆纳米硅锂电池负极材料,可以有效抑制负极材料的体积膨胀。

[0024] 2、本发明通过四氯化硅插层膨胀石墨后还原为纳米硅颗粒,进一步利用电池原理使锂嵌入石墨形成硅锂合金,实现石墨烯对硅锂的包覆。

[0025] 3、本发明通过成本低廉的四氯化硅和膨胀石墨直接制备石墨烯包覆纳米硅负极材料,制备工艺简单,原料易得,因此相比现有工艺具有明显的成本优势。

## 附图说明

[0026] 图1:本发明的方法制备石墨包覆纳米硅锂电池负极材料的工艺流程示意图,其中:1-膨胀石墨板材浸渍四氯化硅;2-氢气还原;3-电解液中处理;4-干燥粉碎;5-石墨包覆纳米硅锂电池负极材料。

## 具体实施方式

[0027] 以下通过具体实施方式对本发明作进一步的详细说明,但不应将此理解为本发明的范围仅限于以下的实例。在不脱离本发明上述方法思想的情况下,根据本领域普通技术知识和惯用手段做出的各种替换或变更,均应包含在本发明的范围内。

### [0028] 实施例1

(1)将6kg厚度为10mm的正方形膨胀石墨板材浸渍于35kg四氯化硅中,然后将体系密封并使用氩气置换,接着将体系加热至 $250^{\circ}\text{C}$ 并保温处理1.5h,反应结束后自然冷却至室温,再将板材取出烘干,获得负载 $\text{Si}^{4+}$ 的改性膨胀石墨板;

(2)将获得的负载 $\text{Si}^{4+}$ 的改性膨胀石墨板置于微波等离子体设备中,然后使用氢气作

为气源进行等离子体处理,温度控制在1150℃,处理3h,接着冷却至室温,获得纳米硅颗粒插层石墨板;

(3)将获得的纳米硅颗粒插层石墨板接入直流电源正极,金属锂片接入直流电源负极,然后固定在1.1mol/L的六氟磷酸锂/碳酸乙烯酯溶液中,直流电源的电压为2.5V,电流密度为60mA/g(以四氯化硅质量计),处理2h,将石墨板取出,干燥,粉碎为粒径小于10 $\mu$ m,得到石墨包覆纳米硅锂电池负极材料。

#### [0029] 实施例2

(1)将3kg厚度为12mm的长方形膨胀石墨板材浸渍于38kg四氯化硅中,然后将体系密封并使用氩气置换,接着将体系加热至150℃并保温处理2h,反应结束后自然冷却至室温,再将板材取出烘干,获得负载Si<sup>4+</sup>的改性膨胀石墨板;

(2)将获得的负载Si<sup>4+</sup>的改性膨胀石墨板置于微波等离子体设备中,然后使用氢气作为气源进行等离子体处理,温度控制在1120℃,处理5h,接着冷却至室温,获得纳米硅颗粒插层石墨板;

(3)将获得的纳米硅颗粒插层石墨板接入直流电源正极,金属锂片接入直流电源负极,然后固定在1.1mol/L的六氟磷酸锂/碳酸乙烯酯溶液中,直流电源的电压为2.5V,电流密度为60mA/g(以四氯化硅质量计),处理3h,将石墨板取出,干燥,粉碎为粒径小于10 $\mu$ m,得到石墨包覆纳米硅锂电池负极材料。

#### [0030] 实施例3

(1)将8kg厚度为14mm的正方形或长方形板材膨胀石墨板材浸渍于32kg四氯化硅中,然后将体系密封并使用氩气置换,接着将体系加热至250℃并保温处理1h,反应结束后自然冷却至室温,再将板材取出烘干,获得负载Si<sup>4+</sup>的改性膨胀石墨板;

(2)将获得的负载Si<sup>4+</sup>的改性膨胀石墨板置于微波等离子体设备中,然后使用氢气作为气源进行等离子体处理,温度控制在1180℃,处理2h,接着冷却至室温,获得纳米硅颗粒插层石墨板;

(3)将获得的纳米硅颗粒插层石墨板接入直流电源正极,金属锂片接入直流电源负极,然后固定在1.1mol/L的六氟磷酸锂/碳酸乙烯酯溶液中,直流电源的电压为2.5V,电流密度为60mA/g(以四氯化硅质量计),处理4h,将石墨板取出,干燥,粉碎为粒径小于10 $\mu$ m,得到石墨包覆纳米硅锂电池负极材料。

#### [0031] 实施例4

(1)将10kg厚度为10mm的正方形膨胀石墨板材浸渍于30kg四氯化硅中,然后将体系密封并使用氩气置换,接着将体系加热至300℃并保温处理1h,反应结束后自然冷却至室温,再将板材取出烘干,获得负载Si<sup>4+</sup>的改性膨胀石墨板;

(2)将获得的负载Si<sup>4+</sup>的改性膨胀石墨板置于微波等离子体设备中,然后使用氢气作为气源进行等离子体处理,温度控制在1200℃,处理1h,接着冷却至室温,获得纳米硅颗粒插层石墨板;

(3)将获得的纳米硅颗粒插层石墨板接入直流电源正极,金属锂片接入直流电源负极,然后固定在1.1mol/L的六氟磷酸锂/碳酸乙烯酯溶液中,直流电源的电压为2.5V,电流密度为60mA/g(以四氯化硅质量计),处理3h,将石墨板取出,干燥,粉碎为粒径小于10 $\mu$ m,得到石墨包覆纳米硅锂电池负极材料。

## [0032] 实施例5

(1) 将1kg厚度为10mm的正方形膨胀石墨板材浸渍于40kg四氯化硅中,然后将体系密封并使用氩气置换,接着将体系加热至100℃并保温处理2h,反应结束后自然冷却至室温,再将板材取出烘干,获得负载 $\text{Si}^{4+}$ 的改性膨胀石墨板;

(2) 将获得的负载 $\text{Si}^{4+}$ 的改性膨胀石墨板置于微波等离子体设备中,然后使用氢气作为气源进行等离子体处理,温度控制在1100℃,处理6h,接着冷却至室温,获得纳米硅颗粒插层石墨板;

(3) 将获得的纳米硅颗粒插层石墨板接入直流电源正极,金属锂片接入直流电源负极,然后固定在1.1mol/L的六氟磷酸锂/碳酸乙烯酯溶液中,直流电源的电压为2.5V,电流密度为60mA/g(以四氯化硅质量计),处理4h,将石墨板取出,干燥,粉碎为粒径小于10 $\mu\text{m}$ ,得到石墨包覆纳米硅锂电池负极材料。

## [0033] 对比例1

(1) 将6kg厚度为10mm的正方形膨胀石墨板材浸渍于35kg四氯化硅中,然后将体系密封并使用氩气置换,接着将体系加热至250℃并保温处理1.5h,反应结束后自然冷却至室温,再将板材取出烘干,获得负载 $\text{Si}^{4+}$ 的改性膨胀石墨板;

(2) 将获得的负载 $\text{Si}^{4+}$ 的改性膨胀石墨板置于微波等离子体设备中,然后使用氢气作为气源进行等离子体处理,温度控制在1150℃,处理3h,接着冷却至室温,获得纳米硅颗粒插层石墨板;粉碎为粒径小于10 $\mu\text{m}$ ,得到石墨包覆纳米硅电池负极材料。

## [0034] 对比例2

对比例2与实施例1相比,使用纳米硅与膨胀石墨粉末作为原料,与CMC粘结剂、NMP分散剂、去离子水按照质量比例10:50:3:3:80均匀混合配置为悬浊液,经球磨、过滤、干燥后在1200℃下真空热处理5h,获得硅碳负极材料。

## [0035] 测试方法:

循环性能测试:将本发明实施例1-5、对比例1-2制得的硅负极材料样品作为活性材料,与PVDF、Super-P按照8:1:1的质量比例混合,在NMP溶剂中配置为浆料,涂布于铜箔表面作为正极,以锂片作为负极,六氟磷酸锂/碳酸乙烯酯作为电解液,聚丙烯作为隔膜装配为CR2032扣式电池,在0.4mA/g的电流密度下测试电池的循环性能,记录初始、50圈、100圈的放电容量,计算100圈的容量保持率,测试结果如表1所示。

[0036] 表1:

性能指标	初始放电容量 (mAh/g)	50圈放电容量 (mAh/g)	100圈放电容量 (mAh/g)	100圈容量保持率 (%)
实施例1	588.4	544.3	522.1	88.73
实施例2	588.2	544.1	521.9	88.73
实施例3	588.7	544.8	522.2	88.74
实施例4	589.1	545.1	522.9	88.76
实施例5	588.1	543.5	521.3	88.64
对比例1	592.7	533.8	479.2	80.85
对比例2	574.6	459.1	360.3	62.70

由表1可见,通过性能测试,本发明实施例的负极材料样品的初始放电容量循环性能明显优于对比例1和对比例2;对比例1由于使用没有将锂嵌入石墨,在硅膨胀时缓冲空间减少,影响循环性。对比例2为目前常规的硅碳烧结复合工艺制备的硅碳负极,尽管包覆效果好,但缓冲的空间少,循环稳定性性能较差。

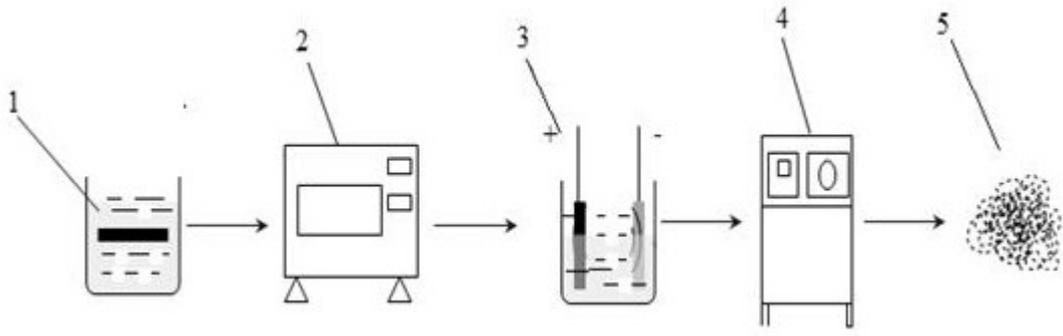


图1