



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111048764 A

(43)申请公布日 2020.04.21

(21)申请号 201911333078.4

H01M 4/13(2010.01)

(22)申请日 2019.12.23

H01M 10/0525(2010.01)

(71)申请人 北京理工大学重庆创新中心

地址 401120 重庆市渝北区龙兴镇曙光路9号9幢

申请人 北京理工大学

(72)发明人 王敬 包乌日古木拉 苏岳锋

陈实 吴锋

(74)专利代理机构 成都九鼎天元知识产权代理

有限公司 51214

代理人 管高峰

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/38(2006.01)

H01M 4/583(2010.01)

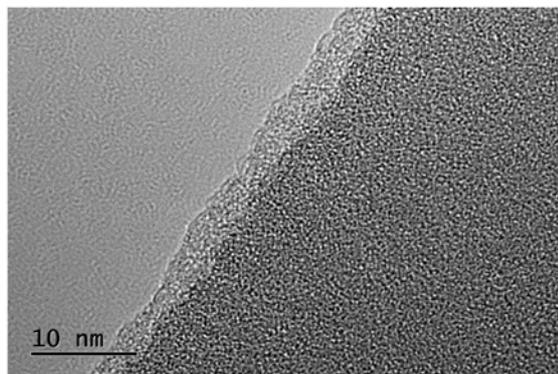
权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(54)发明名称

一种硅碳复合材料及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明公开一种硅碳复合材料及其制备方法和应用。该硅碳复合材料包括碳层、硅基材料和锂元素，锂元素预嵌在硅基材料表面，碳层包覆在硅基材料的表面，碳层的厚度为2-10nm。制备时将硅基材料与含有有机碳源和锂化合物的溶液混合，搅拌均匀，得到混合物；所得的混合物经过烘干、热解碳化后，得到硅碳复合材料。本发明低成本、易操作，能够有效改善硅碳负极材料在锂离子电池中的首周库伦效率和电化学循环性能。



1. 一种硅碳复合材料,其特征在于,所述硅碳复合材料包括碳层、硅基材料和锂元素,所述锂元素预嵌在硅基材料表面,所述碳层包覆在所述硅基材料的表面;
优选地,所述碳层的厚度为2-10nm;
优选地,所述碳层均匀包覆在所述硅基材料的表面。
2. 根据权利要求1所述的硅碳复合材料,其特征在于,所述锂元素的存在形式为硅酸锂;
所述锂元素来自于含锂化合物,所述含锂化合物为醋酸锂(CH₃COOLi)、碳酸锂(Li₂CO₃)、氢氧化锂(LiOH)、硝酸锂(LiNO₃)和苯甲酸锂(LiC₇H₅O₂)中的至少一种;
优选地,所述锂元素占所述硅碳复合材料质量的1%-15%。
3. 根据权利要求1或2所述的硅碳复合材料,其特征在于,所述硅基材料选自一氧化硅、硅和二氧化硅中的至少一种;
优选地,所述硅基材料中含有晶体硅,所述晶体硅嵌在所述硅基材料中;
优选地,所述硅基材料与所述碳层中碳的质量比为1:0.1-1:3;
优选地,所述碳层中的碳来自于有机碳源,所述有机碳源选自柠檬酸、葡萄糖、蔗糖、淀粉、三聚氰胺、聚氨酯、沥青、聚多巴胺、聚吡咯和聚苯胺中的至少一种;
优选地,所述硅基材料表面含有硅酸锂盐。
4. 权利要求1-3任一项所述硅碳复合材料的制备方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:
 - (1) 将硅基材料与含有有机碳源和锂化合物的溶液混合,搅拌均匀,得到混合物;
 - (2) 步骤(1)中的混合物经过烘干、热解碳化后,得到所述硅碳复合材料。
5. 根据权利要求4所述的硅碳复合材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述含有有机碳源和锂化合物的溶液中的溶剂为水或有机溶剂;
步骤(1)中,所述硅基材料与锂化合物的质量比为1:0.01-1:0.8;
步骤(1)中,所述硅基材料与有机碳源的质量比为1:0.1-1:3;
优选地,步骤(1)中,混合前,可以先对所述硅基材料进行砂磨;
步骤(1)中,所述搅拌的时间为1-8h,所述搅拌的速率为200-600rpm。
6. 根据权利要求4或5所述的硅碳复合材料的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,所述烘干前,将所述混合物加热蒸干溶剂,于80-100℃温度下烘干5-20h;
步骤(2)中,所述热解碳化的温度为600-1200℃,所述热解碳化的时间为1-6h;优选地,所述热解碳化在惰性气氛中进行。
7. 权利要求1-3任一项所述硅碳复合材料在锂离子电池负极材料或锂离子电池中的用途。
8. 一种锂离子负极材料,所述负极材料包括权利要求1-3任一项所述硅碳复合材料。
9. 一种锂离子电池的负极,所述负极包括权利要求1-3任一项所述硅碳复合材料或权利要求8所述的锂离子负极材料。
10. 一种锂离子电池,其特征在于,所述锂离子电池包含权利要求1-3任一项所述硅碳复合材料、权利要求8所述锂离子负极材料或权利要求9所述锂离子电池负极。

一种硅碳复合材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于硅碳复合材料领域,涉及锂离子电池负极材料,具体涉及一种硅碳复合材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 锂离子电池因其优异的性能已经在各种电子产品、电动工具、医疗器械等领域获得了广泛应用。同时,在纯电动汽车、混合动力汽车以及储能等领域也显示了良好的应用前景。为了拥有和汽油车一样甚至更为优异的性能,制备高能量密度的锂离子电池迫在眉睫。硅基材料由于其较高的嵌锂比容量和较低的反应电位成为实现高能量密度锂离子电池的理想负极材料。但其作为半导体材料,有明显的导电性差的缺点。更严重的是,当硅和锂反应形成合金时会发生严重的体积膨胀,导致表面形成的SEI破裂。反复的体积变化会加速消耗电池中的活性锂和活性材料生成厚SEI,造成容量严重衰减。为了改善这些缺点,大量工作通过将导电性优异的纳米材料嵌入或分散在硅基材料中,或者采用导电材料包覆硅基材料的方法提升其性能。其中硅碳复合材料因其成本低廉、导电性优异的优点成为了主要的研究方向。

发明内容

[0003] 本发明的目的之一是提供一种硅碳复合材料及其制备方法和应用。

[0004] 本发明的目的之二是提供一种锂离子电池负极材料,其包括上述硅碳复合材料。

[0005] 本发明的目的之三是提供一种锂离子电池负极,所述锂离子负极包括上述锂离子电池负极材料。

[0006] 本发明的技术方案如下:

[0007] 本发明提供一种硅碳复合材料,所述硅碳复合材料包括碳层、硅基材料和锂元素,所述锂元素预嵌在硅基材料表面,所述碳层包覆在所述硅基材料的表面。优选地,所述碳层均匀包覆在所述硅基材料的表面。

[0008] 根据本发明的硅碳复合材料,所述碳层的厚度可以为2-10nm,例如3-8nm、4-6nm。

[0009] 根据本发明的硅碳复合材料,所述锂元素的存在形式可以为硅酸锂。其中,所述锂元素可以来自于含锂化合物;例如可以为醋酸锂(CH_3COOLi)、碳酸锂(Li_2CO_3)、氢氧化锂(LiOH)、硝酸锂(LiNO_3)和苯甲酸锂($\text{LiC}_7\text{H}_5\text{O}_2$)等中的至少一种;示例性地,所述含锂化合物可以为醋酸锂、碳酸锂或硝酸锂。

[0010] 根据本发明的硅碳复合材料,所述硅基材料可以选自一氧化硅、硅和二氧化硅等中的至少一种;例如,所述硅基材料可以选自一氧化硅。优选地,所述硅基材料中含有晶体硅,所述晶体硅嵌在所述硅基材料中。

[0011] 根据本发明的硅碳复合材料,所述锂元素占所述硅碳复合材料质量的1%-15%,例如2-13%、4-10%、6-8%。

[0012] 根据本发明的硅碳复合材料,所述硅基材料与所述碳层中碳的质量比为1:0.1-1:

3,例如1:0.1-1:0.8;作为示例,所述质量比可以为1:0.4。

[0013] 根据本发明的硅碳复合材料,所述碳层中的碳可以来自于有机碳源,所述有机碳源可以选自柠檬酸、葡萄糖、蔗糖、淀粉、三聚氰胺、聚氨酯、沥青、聚多巴胺、聚吡咯和聚苯胺等中的至少一种。优选地,所述有机碳源可以为柠檬酸。

[0014] 根据本发明的硅碳复合材料,所述硅基材料表面含有硅酸盐。

[0015] 本发明提供上述硅碳复合材料的制备方法,所述方法包括以下步骤:

[0016] (1) 将硅基材料与含有有机碳源和锂化合物的溶液混合,搅拌均匀,得到混合物;

[0017] (2) 步骤(1)中的混合物经过烘干、热解碳化后,得到所述硅碳复合材料。

[0018] 根据本发明的制备方法,步骤(1)中,所述硅基材料、有机碳源和锂化合物具有如上文所述的含义。

[0019] 根据本发明的制备方法,步骤(1)中,所述含有有机碳源和锂化合物的溶液中的溶剂可以为水或有机溶剂;例如,所述有机溶剂可以为本领域已知溶剂:乙醇、甲醇等。例如,在20-30℃下,将锂化合物与有机碳源溶解到溶剂中,并进行搅拌,得到均匀的溶液。将上述有机碳源和锂化合物溶解在水或有机溶剂中,再与硅基材料进行混合可以提高碳源的包覆效果。

[0020] 根据本发明的制备方法,步骤(1)中,所述硅基材料与锂化合物的质量比为1:0.01-1:0.8;进一步优选为1:0.01-1:0.5、1:0.05-1:0.3;作为示例,质量比可以为1:0.2或1:0.6。

[0021] 根据本发明的制备方法,步骤(1)中,所述硅基材料与有机碳源的质量比为1:0.1-1:3;进一步优选为1:0.1-1:0.8;作为示例,所述质量比可以为1:0.4、1:1或1:3。

[0022] 根据本发明的制备方法,步骤(1)中,混合前,可以先对所述硅基材料进行砂磨,例如20-30℃下,采用砂磨机处理硅基材料。进一步地,所述砂磨的速率为1000-2800rpm,优选为1800-2500rpm,作为示例,砂磨速率为2000rpm。所述砂磨的时间为10-120min,优选为30-60min,作为示例,砂磨时间为60min。

[0023] 根据本发明的制备方法,步骤(1)中,所述搅拌的时间为1-8h,优选为3-6h,作为示例,搅拌时间可以为3h。所述搅拌的速率为200-600rpm,优选为300-400rpm,作为示例,搅拌速率为400rpm。

[0024] 根据本发明的制备方法,步骤(2)中,所述烘干前,将所述混合物加热蒸干溶剂,于80-100℃温度下烘干5-20h,例如80℃下烘干12h。

[0025] 根据本发明的制备方法,步骤(2)中,所述热解碳化的温度为600-1200℃,优选为800-1000℃,作为示例,温度为800℃。其中,所述热解碳化的时间为1-6h,优选为2-4h,作为示例,时间为3h。进一步地,所述热解碳化在惰性气氛中进行,例如在氩气、氮气等惰性气氛中进行。

[0026] 根据本发明制备方法的技术方案,所述硅碳复合材料的制备方法包括如下步骤:

[0027] (1) 对硅基材料进行砂磨,得到硅基材料粉末;

[0028] (2) 将锂化合物与有机碳源混合溶解在水中搅拌均匀,得到混合溶液;将所述硅基材料粉末加入所述混合溶液中,搅拌均匀,得到混合物;

[0029] (3) 将步骤(2)中的混合物加热烘干溶剂,再真空干燥、热解碳化,得到所述硅碳复合材料。

- [0030] 本发明提供由上述制备方法得到的硅碳复合材料。
- [0031] 本发明还提供上述硅碳复合材料在锂离子电池负极材料或锂离子电池中的用途。
- [0032] 本发明还提供一种锂离子负极材料,所述负极材料包括所述硅碳复合材料。
- [0033] 本发明进一步提供一种锂离子电池的负极,所述负极包括所述硅碳复合材料。优选地,所述负极还包括粘结剂和导电剂。
- [0034] 作为优选,所述硅碳复合材料、导电剂和粘结剂的质量比为(5~8):(1~3):1;例如为8:1:1或7:2:1。其中,所述粘结剂可以选自本领域已知粘结剂,例如为羧甲基纤维素钠(CMC)。所述导电剂可以选自本领域已知导电剂,例如为乙炔黑。
- [0035] 本发明提供一种锂离子电池,所述锂离子电池包含所述硅碳复合材料、所述锂离子负极材料或所述锂离子电池负极。
- [0036] 发明人发现:钝化的SEI通常在暴露的材料表面形成,包含一些电化学惰性物质。这种自然生成的SEI质地较脆,在电极材料发生体积膨胀时容易破裂,形成蓬松的碎片。SEI的破裂与不断生成会持续消耗溶剂分子和可供反应的活性锂离子。所以稳定的SEI是实现长循环寿命的重要条件。发明人发现当使用含锂化合物对硅基材料进行预嵌锂,形成结构稳定的SEI可以有效改善循环稳定性。此外,碳材料因具有良好的导电性和结构稳定性,从而电化学循环效率高、循环寿命长,成为了硅基负极材料较为常见的复合物。将碳材料与硅基材料复合,可以弥补硅基材料导电性差的缺点,还可以缓解充放电过程中硅基材料的体积效应,从而有效地提高硅基负极材料的循环稳定性。
- [0037] 本发明的有益效果:
- [0038] 1. 本发明提供了硅碳复合材料的制备方法,该制备方法具有成本低、易操作、耗时短等特征。
- [0039] 2. 本发明中所制备的硅碳复合材料,对硅基材料进行高温热解碳包覆和表面预嵌锂处理,有效改善SEI膜的稳定性,进而有效改善了循环稳定性。此外,申请人还出人意料地发现锂化合物和有机碳源含量不同电化学性能也有所差异,通过调控锂化合物和有机碳源的质量比可以有效改善硅碳负极材料首周库伦效率和电化学循环稳定性。
- [0040] 3. 本发明提供的硅碳复合材料与纯硅性能相比,对硅基材料进行碳包覆和表面预嵌锂的表面改性可以缓解锂离子电池充放电过程中硅基材料的体积效应,从而有利于提高锂离子电池用硅碳复合负极材料的循环稳定性。

附图说明

- [0041] 图1为本发明实施例1硅碳复合材料的透射电镜图。
- [0042] 图2为本发明实施例1硅碳复合材料的电化学性能图。
- [0043] 图3为本发明实施例2硅碳复合材料的电化学性能图。
- [0044] 图4为本发明实施例3硅碳复合材料的电化学性能图。
- [0045] 图5为本发明实施例4硅碳复合材料的电化学性能图。
- [0046] 图6为本发明对比例1一氧化硅粉末的扫描电镜图。
- [0047] 图7为本发明对比例1一氧化硅粉末的电化学性能图。

具体实施方式

[0048] 下文将结合具体实施例对本发明的技术方案做更进一步的详细说明。应当理解，下列实施例仅为示例性地说明和解释本发明，而不应被解释为对本发明保护范围的限制。凡基于本发明上述内容所实现的技术均涵盖在本发明旨在保护的范围内。

[0049] 除非另有说明，以下实施例中使用的原料和试剂均为市售商品，或者可以通过已知方法制备。

[0050] 实施例1

[0051] (1) 将一氧化硅放入砂磨机中2000rpm转速砂磨1h，得到一氧化硅粉末，准备待用；

[0052] (2) 将醋酸锂与柠檬酸混合溶解在去离子水中搅拌均匀，得到混合溶液。一氧化硅粉末与醋酸锂的质量比为1:0.2；一氧化硅粉末与柠檬酸的质量比为1:0.4。将一氧化硅粉末倒入混合溶液中于25℃条件下搅拌3h，搅拌速率为400rpm；

[0053] (3) 将步骤(2)中的混合物于70℃加热搅拌，烘干溶剂，再于80℃真空烘干12h。之后将材料放置于管式炉中氩气氛围中在800℃煅烧3h，即制备得到硅碳复合材料。

[0054] 实施例1制备得到的硅碳复合材料具有以下结构：晶体硅嵌在氧化硅基质中，在材料颗粒表面具有硅酸锂和氧化锂的存在。

[0055] 图1是实施例1制备得到的硅碳复合材料的透射电镜照片。由图1可知，碳均匀地包覆在一氧化硅颗粒表面，碳层的厚度在3-6nm之间。

[0056] 将本实施例得到的硅碳复合材料和乙炔黑、含2wt%羧甲基纤维素钠的水溶液以质量比7:2:1混合成泥浆后涂抹在铜箔上，获得极片，进行电化学测试。

[0057] 图2给出了实施例1制备得到的硅碳复合材料的电化学性能。由图2可知，其首次充电的性能优异，循环稳定性和可逆性较高，首周放电比容量达1478.9mAh·g⁻¹，首周库伦效率为70.27%。在400mA·g⁻¹电流下，电池循环100周后，其放电比容量仍然可以达到871.7mAh·g⁻¹。

[0058] 实施例2

[0059] (1) 将一氧化硅放入砂磨机中2000rpm转速砂磨1h，得到一氧化硅粉末，准备待用；

[0060] (2) 将醋酸锂与柠檬酸混合溶解在去离子水中搅拌均匀，得到混合溶液。一氧化硅粉末与醋酸锂的质量比为1:0.6；一氧化硅粉末与柠檬酸的质量比为1:0.4。将一氧化硅粉末倒入混合溶液中于25℃条件下搅拌3h，搅拌速率为400rpm；

[0061] (3) 将步骤(2)中的混合物于70℃加热搅拌，烘干溶剂，再于80℃真空烘干12h。之后将材料放置于管式炉中氩气氛围中于800℃煅烧3h，即制备硅碳复合材料。

[0062] 实施例2制备得到的硅碳复合材料具有以下结构：硅嵌在氧化硅基质中，在材料颗粒表面具有更多的硅酸盐和氧化锂的存在。

[0063] 将得到的硅碳复合材料和乙炔黑、含2wt%羧甲基纤维素钠的水溶液以质量比7:2:1混合成泥浆后涂抹在铜箔上，获得极片，进行电化学测试。

[0064] 图3给出了实施例2制备得到的硅碳复合材料的电化学性能。由图3可知，其首次充电的性能优异，循环稳定性较实施例1差，首周放电比容量达1153mAh·g⁻¹，首周库伦效率为69.93%。在400mA·g⁻¹电流下，电池循环100周后，其放电比容量仍然可以达到685.7mAh·g⁻¹。

[0065] 实施例3

[0066] (1) 将一氧化硅放入砂磨机中2000rpm转速砂磨1h,得到一氧化硅粉末,准备待用;

[0067] (2) 将醋酸锂与柠檬酸混合溶解在去离子水中搅拌均匀,得到混合溶液。一氧化硅粉末与醋酸锂的质量比为1:1;一氧化硅粉末与柠檬酸的质量比为1:1。将一氧化硅粉末倒入混合溶液中于25℃条件下搅拌3h,搅拌速率为400rpm;

[0068] (3) 将步骤(2)中的混合物于70℃加热搅拌,烘干溶剂,再于80℃真空烘干12h。之后将材料放置于管式炉中氩气氛围中于800℃煅烧3h,即制备硅碳复合材料。

[0069] 将得到的硅碳复合材料和乙炔黑、含2wt%羧甲基纤维素钠的水溶液以质量比7:2:1混合成泥浆后涂抹在铜箔上,获得极片,进行电化学测试。

[0070] 图4给出了实施例3制备得到的硅碳复合材料的电化学性能。由图4可知,首周放电比容量达617.1mAh·g⁻¹,首周库伦效率为59.84%。在400mA·g⁻¹电流下,电池循环60周后,其放电比容量只有315.1mAh·g⁻¹。

[0071] 实施例4

[0072] (1) 将一氧化硅放入砂磨机中2000rpm转速砂磨1h,得到一氧化硅粉末,准备待用;

[0073] (2) 将醋酸锂与柠檬酸混合溶解在去离子水中搅拌均匀,得到混合溶液。一氧化硅粉末与醋酸锂的质量比为1:3;一氧化硅粉末与柠檬酸的质量比为1:3。将一氧化硅粉末倒入混合溶液中于25℃条件下搅拌3h,搅拌速率为400rpm;

[0074] (3) 将步骤(2)中的混合物于70℃加热搅拌,烘干溶剂,再于80℃真空烘干12h。之后将材料放置于管式炉中氩气氛围中于800℃煅烧3h,即制备硅碳复合材料。

[0075] 将得到的硅碳复合材料和乙炔黑、含2wt%羧甲基纤维素钠的水溶液以质量比7:2:1混合成泥浆后涂抹在铜箔上,获得极片,进行电化学测试。

[0076] 图5给出了实施例4制备得到的硅碳复合材料的电化学性能。由图5可知,循环稳定性较实施例1差,首周放电比容量达395.7mAh·g⁻¹,首周库伦效率为45.71%。在400mA·g⁻¹电流下,电池循环60周后,其放电比容量容仍然可以达到134.7mAh·g⁻¹。

[0077] 实施例5

[0078] (1) 将一氧化硅放入砂磨机中2000rpm转速砂磨1h,得到一氧化硅粉末,准备待用;

[0079] (2) 将碳酸锂与柠檬酸混合溶解在去离子水中搅拌均匀,得到混合溶液。一氧化硅粉末与碳酸锂的质量比为1:0.2;一氧化硅粉末与柠檬酸的质量比为1:0.4。将一氧化硅粉末倒入混合溶液中于25℃条件下搅拌3h,搅拌速率为400rpm;

[0080] (3) 将步骤(2)中的混合物于70℃加热搅拌,烘干溶剂,再于80℃真空烘干12h。之后将材料放置于管式炉中氩气氛围中在800℃煅烧3h,即制备得到硅碳复合材料。

[0081] 实施例6

[0082] (1) 将一氧化硅放入砂磨机中2000rpm转速砂磨1h,得到一氧化硅粉末,准备待用;

[0083] (2) 将硝酸锂与柠檬酸混合溶解在去离子水中搅拌均匀,得到混合溶液。一氧化硅粉末与硝酸锂的质量比为1:0.2;一氧化硅粉末与柠檬酸的质量比为1:0.4。将一氧化硅粉末倒入混合溶液中于25℃条件下搅拌3h,搅拌速率为400rpm;

[0084] (3) 将步骤(2)中的混合物于70℃加热搅拌,烘干溶剂,再于80℃真空烘干12h。之后将材料放置于管式炉中氩气氛围中在800℃煅烧3h,即制备得到硅碳复合材料。

[0085] 对比例1

[0086] 将一氧化硅放入砂磨机中2000rpm转速砂磨1h,得到一氧化硅粉末。

[0087] 图6给出了对比例1制备得到的一氧化硅材料的扫描电镜图。由图6可知：砂磨处理后的一氧化硅呈片状，且大小均匀。

[0088] 将得到的一氧化硅粉末和乙炔黑、含2wt%羧甲基纤维素钠的水溶液以质量比7:2:1混合成泥浆后涂抹在铜箔上，获得极片，进行电化学测试。

[0089] 图7给出了对比例1制备得到的一氧化硅材料制成的电极的电化学性能测试结果。由图7可知，其循环稳定性和循环可逆性较差。

[0090] 由图1可见，实施例1的硅碳复合材料表面均匀的包覆了碳材料，可以有效缓解反应过程中的体积变化。

[0091] 实施例3和4表明当锂盐和碳源含量较多时会使电化学容量降低，同时锂盐添加量的增加会在硅基材料表面形成较多的电化学非活性硅酸盐从而活性材料减少可逆容量降低。

[0092] 由图2、3和7可以看出，与纯一氧化硅相比，硅碳复合材料电化学测试结果说明：碳包覆有效改善了循环稳定性，此外，还可以发现含锂化合物和有机碳源含量不同电化学性能也有所差异。调控含锂化合物和有机碳源的质量比可以有效改善硅碳负极材料首周库伦效率和电化学循环稳定性。

[0093] 以上，对本发明的实施方式进行了说明。但是，本发明不限于上述实施方式。凡在本发明的精神和原则之内，所做的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

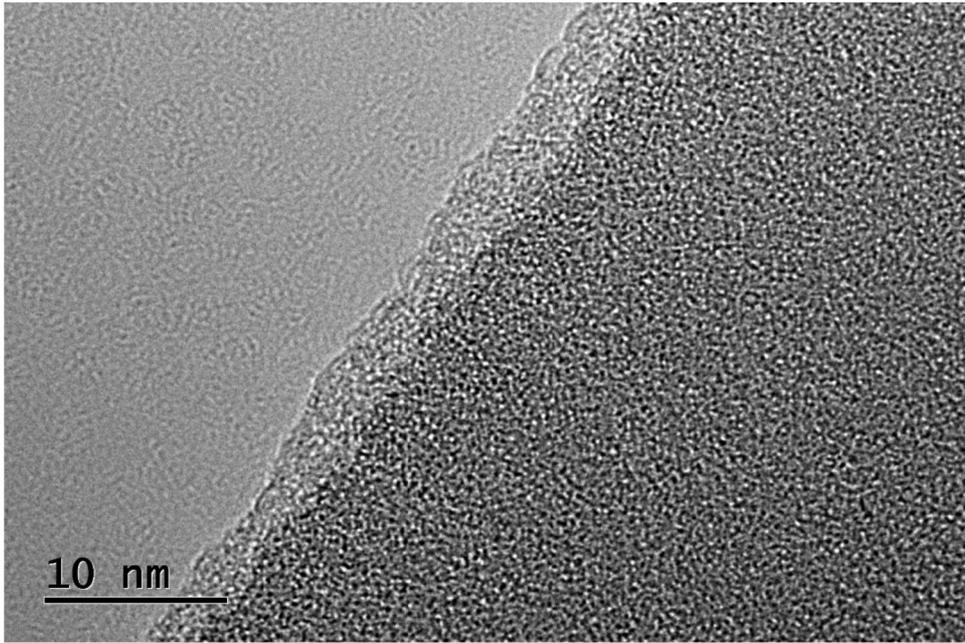


图1

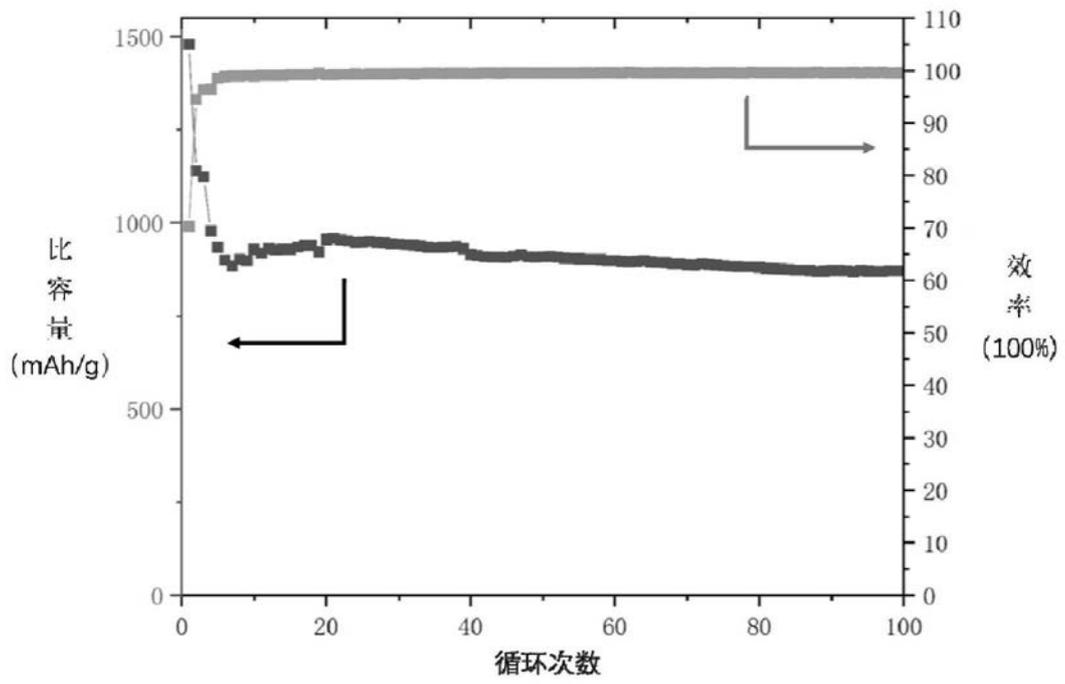


图2

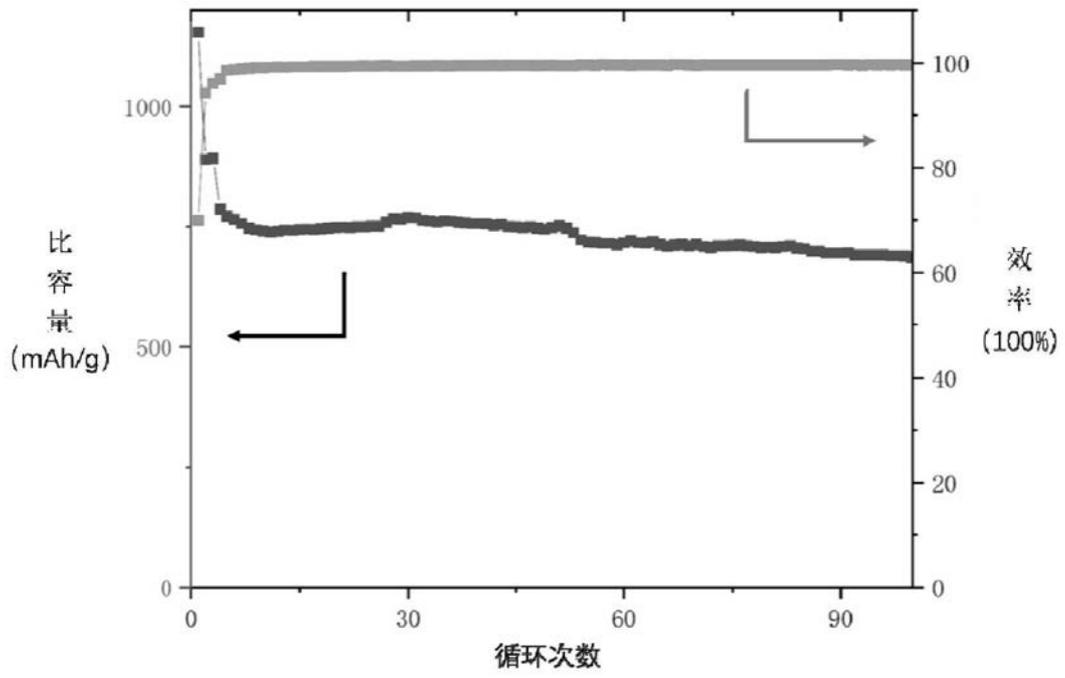


图3

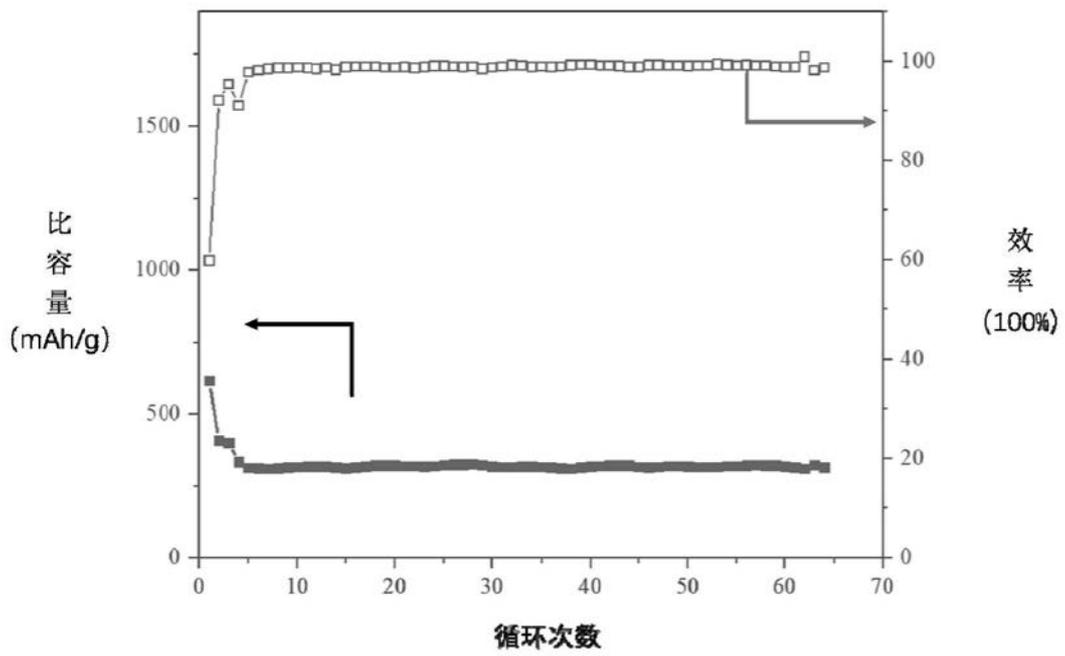


图4

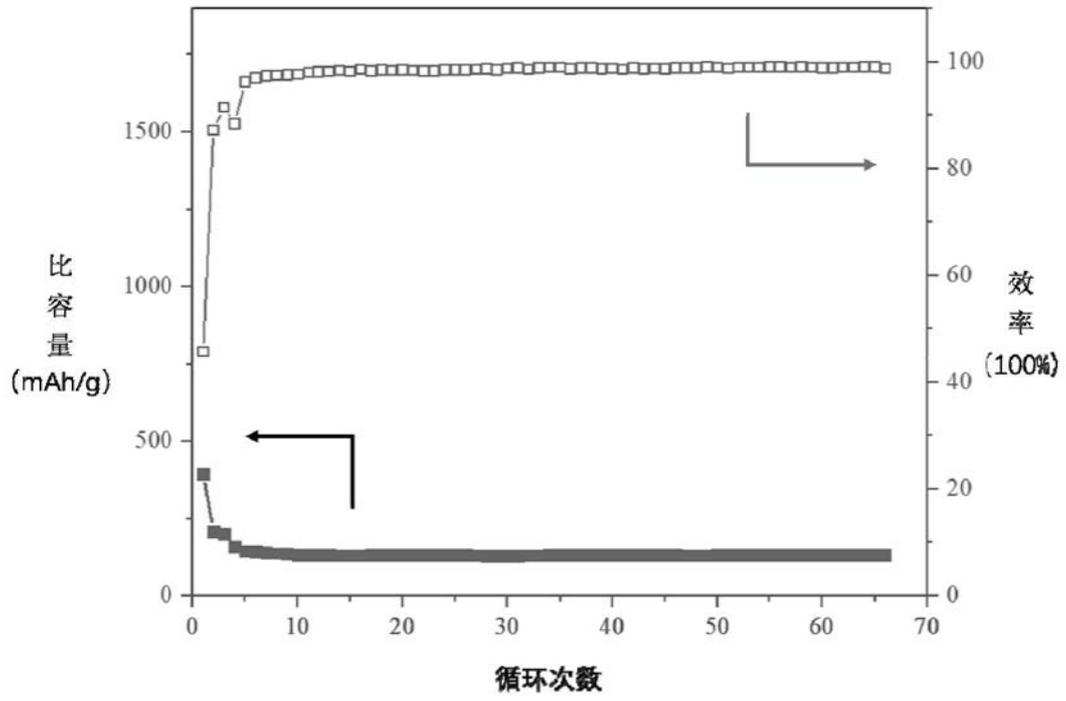


图5

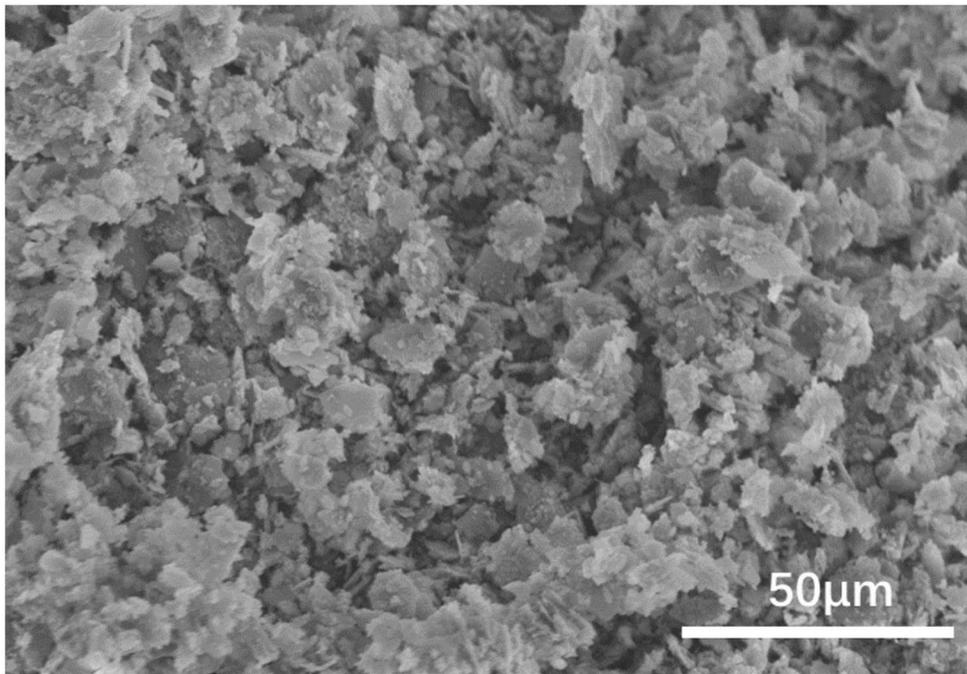


图6

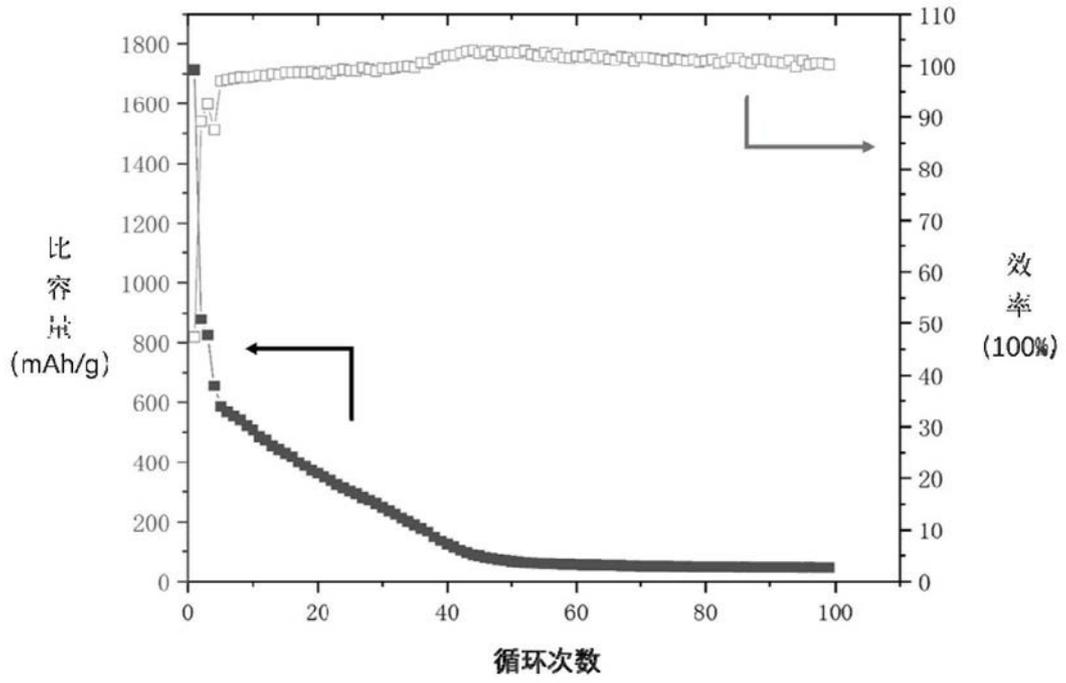


图7