



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111384373 A

(43)申请公布日 2020.07.07

(21)申请号 201811638954.X

(22)申请日 2018.12.29

(71)申请人 安普瑞斯(南京)有限公司

地址 210012 江苏省南京市雨花台区凤展  
路30号3幢1层101室

(72)发明人 张和宝 李喆 叶兰 罗姝 王岑

(74)专利代理机构 南京钟山专利代理有限公司  
32252

代理人 戴朝荣

(51) Int. Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 4/583(2010.01)

H01M 4/38(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

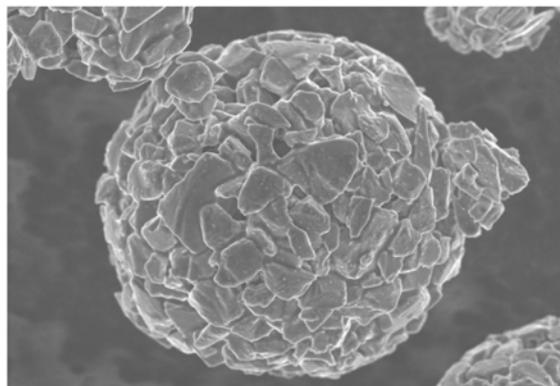
权利要求书2页 说明书14页 附图3页

(54)发明名称

一种用于锂离子电池的硅碳复合材料及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种用于锂离子电池的硅碳复合材料及其制备方法,该硅碳复合材料为球形的二次颗粒;所述的二次颗粒由硅材料、长程导电添加剂以及碳复合而成;所述的二次颗粒中,长程导电添加剂与硅材料均匀分散;硅材料一次颗粒的中值粒径在1~10 μm之间;所述二次颗粒的中值粒径在5~50 μm之间;所述二次颗粒表面包覆碳层或者不包覆碳。本发明所制备的硅碳复合材料用于锂离子电池表现出较高的库伦效率和容量,显著提升了锂离子电池的能量密度、倍率性能和循环性能,本发明工艺过程简单,易实现工业化生产。



1. 一种用于锂离子电池的硅碳复合材料,其特征在于:该硅碳复合材料为球形的二次颗粒;所述的二次颗粒由硅材料、长程导电添加剂以及碳复合而成;所述的二次颗粒中,长程导电添加剂与硅材料均匀分散;硅材料一次颗粒的中值粒径在1~10 $\mu\text{m}$ 之间;所述二次颗粒的中值粒径在5~50 $\mu\text{m}$ 之间;所述二次颗粒表面包覆碳层或者不包覆碳。

2. 根据权利要求1所述的用于锂离子电池的硅碳复合材料,其特征在于:所述硅碳复合材料中,硅材料含量为80-98wt%,导电添加剂含量为0.01-5wt%,碳含量为20-1wt%,所述的硅一次颗粒为无定形硅或晶体硅。

3. 根据权利要求1所述的用于锂离子电池的硅碳复合材料,其特征在于:所述的长程导电添加剂为气相生长碳纤维、多壁碳纳米管、单壁碳纳米管中的一种或多种的组合;所述的长程导电剂的长度为10-100 $\mu\text{m}$ 之间。

4. 权利要求1-3任一项所述的用于锂离子电池的硅碳复合材料的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

1) 将硅一次颗粒、导电添加剂、第一碳前驱体及分散剂与溶剂混合均匀,得到硅/导电添加剂/第一碳前驱体的混合浆料;

2) 将上述混合浆料进行干燥造粒,随后在非氧化性气氛中进行高温碳化;

3) 对步骤2)的产物进行筛分、除磁,得到未经碳包覆的硅碳复合材料;

4) 对步骤2)的产物用第二碳前驱体进行包覆处理,随后在非氧化性气氛中进行高温碳化;

5) 对步骤4)的产物进行筛分、除磁,得到硅碳复合材料。

5. 根据权利要求4所述的用于锂离子电池的硅碳复合材料的制备方法,其特征在于:步骤(1)中:

所述第一碳前驱体为葡萄糖、蔗糖、壳聚糖、淀粉、柠檬酸、明胶、海藻酸、羧甲基纤维素、羧甲基纤维素钠、煤沥青、石油沥青、酚醛树脂、焦油、萘油、葱油、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚偏二氟乙烯、聚乙烯吡咯烷酮、聚氧化乙烯、聚乙烯醇、环氧树脂、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯中的一种或多种的组合;

分散、溶解所用的溶剂为水、甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、乙二醇、乙醚、丙酮、N-甲基吡咯烷酮、甲基丁酮、四氢呋喃、苯、甲苯、二甲苯、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、三氯甲烷中的一种或多种的组合。

分散所用的分散剂为三聚磷酸钠、六偏磷酸钠、焦磷酸钠、十六烷基三甲基溴化铵、聚丙烯酸盐、聚乙烯吡咯烷酮、聚氧乙烯脱水山梨醇单油酸酯中的一种或多种的组合。

6. 根据权利要求4所述的用于锂离子电池的硅碳复合材料的制备方法,其特征在于:步骤(2)中:

所述的干燥造粒采用喷雾干燥的方式进行;

所述高温碳化采用回转炉、辊道窑、推板窑、气氛箱式炉或管式炉中的任意一种;

所述高温碳化反应的温度为500-1000 $^{\circ}\text{C}$ ,保温时间为0.5-24小时;

所述非氧化性气氛由下述至少一种气体提供:氮气、氩气、氢气或氦气。

7. 根据权利要求4所述的用于锂离子电池的硅碳复合材料的制备方法,其特征在于:步骤(4)中:

所述第二碳前驱体的包覆过程采用机械融合机、VC混合机或高速分散机中的任意一种

进行;

所述第二碳前驱体为煤沥青、石油沥青、聚乙烯醇、环氧树脂、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯中的一种或多种的组合;

所述高温碳化所用设备为回转炉、辊道窑、推板窑、气氛箱式炉或管式炉中的任意一种;

所述的高温碳化反应的温度为600-1100℃,保温时间为0.5-24小时;

所述非氧化性气氛由下述至少一种气体提供:氮气、氩气、氢气或氦气。

8. 一种锂离子电池负极,其特征在于:含有权利要求1-3任一项所述的硅碳复合材料。

9. 根据权利要求8所述的锂离子电池负极,其特征在于:在锂离子电池负极中,硅碳负极材料所占质量比为80~96%;该负极中还含有有机高分子粘结剂,所述的有机高分子粘接剂为羧甲基纤维素、羧甲基纤维素锂、羧甲基纤维素钠、丁苯橡胶、聚丙烯酸、聚丙烯酸钠、聚丙烯酸锂、聚苯乙烯丙烯酸共聚物、聚丙烯酸酯共聚物、羧甲基纤维素-丙烯酸共聚物、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚丙烯腈、聚丙烯腈丙烯酸共聚物、海藻酸、海藻酸钠、海藻酸锂、乙烯丙烯酸共聚物、水凝胶、黄原胶、聚氧化乙烯、聚乙烯醇、聚丙烯酸-聚乙烯醇交联共聚物中至少一种或多种的组合。

10. 一种锂离子电池,其特征在于:采用权利要求8或9的锂离子电池负极制备。

## 一种用于锂离子电池的硅碳复合材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池领域,具体涉及一种用于锂离子电池的硅碳复合材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 由于近年来各种便携式电子设备和电动汽车的快速发展和广泛应用,对于能量密度高、循环寿命长的锂离子电池的需求日益迫切。目前商业化的锂离子电池的负极材料主要为石墨,但由于理论容量低(372mAh/g),限制了锂离子电池能量密度的进一步提高。在众多新型锂离子电池负极材料中,硅负极材料具有其它负极材料无法匹敌的高容量优势( $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ ,理论储锂容量4200mAh/g),是目前商业化碳负极材料理论容量的11倍以上。但是,硅材料导电性差,同时其在嵌脱锂过程中存在严重的体积效应,体积变化率约为400%,会造成电极材料粉化以及电极材料与集流体分离。另外,由于充放电过程中的体积效应,暴露于电解液中的硅负极材料不断形成新鲜表面,因此持续消耗电解液以生成SEI膜,降低了电极材料的循环性能。硅基材料的上述缺陷严重限制了其商业化的应用。

[0003] 为了解决硅负极上述各种问题,目前国内外对硅负极材料的研究主要集中在以下几个方面:(1)单纯降低硅颗粒的尺寸,如采用硅纳米颗粒,以减缓硅颗粒的体积效应。但纳米化的硅颗粒由于比表面积大,造成电池库伦效率很低,且在循环过程中,硅颗粒表面的SEI反复生成,造成表面的SEI膜较厚,阻隔了电子的传导,造成颗粒的失活,限制了电池的循环性能。(2)制备具有特殊纳米结构的硅材料,如硅纳米管、硅纳米线、多孔硅等,但此种方法成本较高,且产量较低,目前只适合实验室研究。(3)将硅与导电添加剂、无定形碳、石墨等碳材料复合,制备硅碳复合材料。此种复合材料由于兼具硅的高容量和石墨材料的循环性能,吸引了众多研究者的注意。但当此种材料中的石墨和无定形碳含量过高而硅含量较低时会导致材料的实际使用容量偏低。(4)将硅材料或者硅碳复合材料进行表面包覆,使材料在锂离子电池的循环中保持稳定的SEI,减少副反应的发生以提高库伦效率。

[0004] 申请公布号为CN 108807861A的中国专利文献公开了一种锂离子电池用不规则形状的二次颗粒及其制备方法。所述的二次颗粒由0.01~5 $\mu\text{m}$ 的一次颗粒进行二次造粒,再进行破碎,得到不规则形状的二次颗粒,二次颗粒内部有导电剂均匀分散,二次颗粒表面包覆一层无定形碳。所合成的不规则二次颗粒应用于锂离子电池中,负极具有压实密度高、二次颗粒不易破碎、极片颗粒间接触点多、极化较低的优点。由于技术的限制,导电添加剂为颗粒状的Super P、科琴黑、乙炔黑,或者片状的导电石墨、石墨烯,或者为短程的碳纳米管、气相生长碳纤维,上述导电添加剂所能覆盖、连接的硅颗粒相对较少,为了尽可能减少由于接触原因导致的硅失活,选取中值粒径为0.01~5 $\mu\text{m}$ 之间的小颗粒的硅,然而小颗粒的硅比表面积比较大,应用于锂离子电池中,首轮库伦效率仅81%,电池的能量密度提升受限。由于采用小颗粒的硅,增加了负极片之间相对接触界面,提高了锂离子传输的阻力,造成电池的倍率性能较差。同时,较小的硅颗粒,在循环时,由于硅的膨胀收缩,导致反复生成新的SEI,最终在每个小颗粒的表面生成厚厚的SEI膜,SEI膜阻隔了电子的传输,造成硅颗粒之间的

相对绝缘,引发硅颗粒的失活,进而导致锂离子电池循环性能的恶化。另一方面,中值粒径在 $0.01\sim 5\mu\text{m}$ 之间的硅颗粒,循环过程中,硅的膨胀导致破裂,破裂后形成亚微米甚至更小的纳米颗粒,导致颗粒的粉化,进一步恶化了电池的循环性能,所述的硅碳复合材料在全电池中仅循环200次左右,应用范围大大受限。

[0005] 申请公布号为CN105161695A的中国专利文献公开了一种锂离子电池负极用球状活性物质粒子及其制备方法、应用。所述的球状活性物质粒子为由一种纤维状碳与微纳米尺度的硅等活性物质颗粒经喷雾干燥法制得的球形复合颗粒。所述的球状活性物质粒子未经二次包覆,为比表面积极大的多孔结构。因此该材料制成的锂离子电池首次库伦效率较低,如其实施例所展示的首轮效率仅60%。另外,多孔结构意味着所述材料的密度较低,会导致所述材料制成的锂离子电池能量密度较低。此外,所述的球状活性物质粒子所含有的纤维状碳高达16.7%以上,除了造成较高的比表面积和较低的密度之外,还导致材料中活性物质含量较低,从而造成复合材料的容量较低。

[0006] 申请公布号为CN106207142A的中国专利文献公开了一种动力锂离子电池硅碳复合负极材料制备方法。所述的硅碳复合负极材料制备方法,包括:制备聚酰亚胺包覆纳米硅颗粒浆料;对所述浆料进行喷雾干燥造粒,制得聚酰亚胺包覆纳米硅颗粒粉末;将所述聚酰亚胺包覆纳米硅颗粒粉末高温煅烧后,进行非破坏其包覆结构粉碎并颗粒形化处理;将粉碎后的粉末与石墨材料粉末混合,制得硅碳复合负极材料。所述聚酰亚胺原位聚合包覆纳米硅的工艺复杂、技术难度大,难以工业化生产,且聚酰亚胺的有机溶剂喷雾干燥涉及防爆和溶剂回收,生产风险及成本较高。所述的硅碳复合负极材料为硅碳材料同石墨的混合物,硅碳材料在混合物中所占比例最高仅20wt%,即所述的硅碳复合负极材料的实际硅含量要低于20wt%,因此所述的硅碳复合负极材料容量远低于硅材料的理论容量。

[0007] 申请公布号为CN104868107A的中国专利文献公开了一种锂离子电池用球形硅碳复合材料及其制备方法和应用。所述的球形硅碳复合材料包含多孔硅碳复合材料和填充在所述多孔硅碳复合材料中的有机或无机碳源。授权公告号为CN104716312B的中国专利文献公开了一种锂离子电池用硅碳复合材料及其制备方法和应用,该专利同申请公布号为CN104868107A的专利为同一申请人和发明人。两篇专利所述的碳硅复合材料结构和制备方法极为相似,主要区别在于授权公告号为CN104716312B的专利中,对所述硅碳复合材料多了一步采用减压蒸馏法对硅粉进行含铝材料的包覆步骤。减压蒸馏法仅适用于实验室小规模实验,无法工业化生产。两篇专利所述硅碳复合材料为喷雾干燥设备制备得到的球形二次颗粒。由球形二次颗粒经匀浆涂布制得的负极极片在碾压后如果压实密度过大会导致球形二次颗粒的破碎,从而导致二次颗粒内部电导接触恶化,新破裂界面处的硅在同电解液直接接触的情况下会导致电池的循环性能恶化;而如果极片压实密度过低则导致二次颗粒之间电导接触不良,同时会导致电池能量密度较低。

[0008] 申请公布号为CN105720258A的中国专利文献公开了一种锂离子电池负极材料及其制备方法和应用、锂离子电池。所述的负极材料制备方法为:1)将硅粉浆料和粘结剂混合均匀,喷雾干燥得一次颗粒A;2)在沥青树脂的合成过程中加入所述一次颗粒A,得到含有硅粉的沥青树脂,再进行烧结、破碎得二次颗粒B;3)将所述二次颗粒B与石墨混合均匀,再用沥青进行表面修饰,焙烧后得到三次成品颗粒C。所述的硅粉浆料为水系湿法研磨所得。实验表明,硅粉在湿法研磨过程中会跟水发生剧烈的反应,产物为二氧化硅和氢气,从而导致

研磨产品中的氧含量相比原料提高几十倍,最终造成材料在锂离子电池中的库伦效率过低问题。且研磨产物的粒径越小,则氧化越严重。所述的负极材料为硅碳材料同石墨的混合物,根据其权利要求书及实施例推算所述的硅碳复合负极材料的实际硅含量要低于20wt%,因此所述的硅碳复合负极材料容量远低于硅材料的理论容量。

[0009] 申请公布号为CN105633387A的中国专利文献公开了一种硅基负极材料的制备方法。所述的负极材料制备步骤包括:将一氧化硅、炭材料和黏合剂,在溶液中球磨,将混合物通过喷雾干燥,形成硅基负极材料前驱体;将硅基负极材料前驱体在惰性气氛下烧结、冷却,即得到所述的硅基负极材料。所述的硅基负极材料为未经过二次包覆为比表积极大的多孔结构,一氧化硅一次颗粒直接暴露于电解液。因此该材料制成的锂离子电池首次库伦效率较低,如其实施例所展示的首轮效率仅65%。另外,所述硅基负极材料的多孔结构和球形结构意味着所述材料的堆积密度较低,会导致制成的极片压实密度较低,从而导致制成的锂离子电池能量密度较低。

[0010] 授权公告号为CN104362311B的中国专利文献公开了一种硅碳复合微球负极材料及其制备方法。所述材料的制备方法包括首先混合纳米硅颗粒和聚乙烯醇溶液,喷雾干燥后形成第一复合微球;然后将第一复合微球与聚丙烯腈溶液进行混合,对第一复合微球进行表面包覆,溶剂挥发后,形成具有核壳结构的第二复合微球;最后对第二复合微球进行氧化、碳化处理,形成硅碳复合微球负极材料。所述的硅碳复合微球负极材料外壳为聚丙烯腈碳化所得的无定形碳,其库伦效率较低。该专利展示的六个实施例中最高的首次库伦效率仅65%。另外,由球形颗粒制得的负极极片在碾压后如果压实密度过大会导致球形二次颗粒的破碎;而如果极片压实密度过低则导致二次颗粒之间电导接触不良,同时会导致电池能量密度较低。

[0011] 授权公告号为CN103346324B的中国专利文献公开了一种锂离子电池负极材料及其制备方法。所述的负极材料包括内核与包裹在所述内核外的外壳,且所述外壳与内核之间包含空心层,所述内核为硅碳复合材料,所述外壳为碳复合材料,所述碳复合材料由碳材料与第一无定形碳前驱体形成。所述的负极材料的制备方法,包括:A)将硅颗粒、第二无定形碳前驱体与第一球磨介质混合后喷雾干燥造粒,得到第一复合物;B)将所述第一复合物、碳材料、第一无定形碳前驱体与第二球磨介质混合,在保护气氛中进行球磨后,喷雾干燥造粒,得到第二复合物;C)将所述第二复合物在保护气氛中焙烧,得到锂离子电池负极材料。然而,实验表明,在所述的步骤B中,第一复合物会被球磨过程破坏,同碳材料、第一无定形碳前驱体均匀混合在一起,无法形成所述的核壳结构,更无法形成所述的外壳与内核之间的空心层。

[0012] 授权公告号为CN102891297B的中国专利文献公开了一种锂离子电池用硅碳复合材料及其制备方法。所述的负极材料制备方法特征在于将硅和石墨在羧甲基纤维素钠溶液中进行球磨混合,通过喷雾干燥技术干燥造粒后碳化。实验表明,硅粉在湿法研磨过程中会跟水发生剧烈的反应,产物为二氧化硅和氢气,从而导致研磨产品中的氧含量相比原料提高几十倍,最终造成材料在锂离子电池中的库伦效率过低问题。且研磨产物的粒径越小,则氧化越严重。所述的硅碳复合材料未经过二次包覆,为比表积极大的多孔结构,硅和石墨的一次颗粒直接暴露于电解液。因此该材料制成的锂离子电池首次库伦效率较低。另外,所述的硅碳复合材料的多孔结构和球形结构意味着所述材料的堆积密度较低,会导致制成的

极片压实密度较低,从而导致制成的锂离子电池能量密度较低。

[0013] 现有的材料主要往小颗粒方向改进,但是由于较低的库伦效率、较差的循环,限制了材料在锂离子电池中的应用。因此,硅碳复合材料的库伦效率和容量较低及应用于电池后的循环性能较差,是急需解决的问题。

## 发明内容

[0014] 本发明的目的是针对现有技术的不足,提供一种用于锂离子电池的容量高、极化低、库伦效率高、循环寿命长的硅碳复合材料及其制备方法。

[0015] 为实现上述目的,本发明提供的技术方案是:

[0016] 一种用于锂离子电池的硅碳复合材料,该硅碳复合材料为球形的二次颗粒;所述的二次颗粒由硅材料、长程导电添加剂以及碳复合而成;所述的二次颗粒中,长程导电添加剂与硅材料均匀分散;硅材料一次颗粒的中值粒径在1~10 $\mu\text{m}$ 之间;所述二次颗粒的中值粒径在5~50 $\mu\text{m}$ 之间;所述二次颗粒表面包覆碳层或者不包覆碳。

[0017] 优选地,所述硅材料一次颗粒的中值粒径在1~8 $\mu\text{m}$ 之间;更优地,所述一次颗粒的中值粒径在2~7 $\mu\text{m}$ 之间;更优地,所述一次颗粒的中值粒径在3~8之间;最优地,所述一次颗粒的中值粒径在5~7 $\mu\text{m}$ 之间;最优地,所述的一次颗粒的中值粒径在5.2~7.2 $\mu\text{m}$ 之间。

[0018] 优选地,所述的二次颗粒的中值粒径在10~40 $\mu\text{m}$ 之间;更优地,所述二次颗粒的中值粒径在15~30 $\mu\text{m}$ 之间。

[0019] 所述硅碳复合材料中,硅材料含量为80~98wt%,导电添加剂含量为0.01~5wt%,碳含量为20~1wt%。

[0020] 所述的长程导电添加剂为气相生长碳纤维、多壁碳纳米管、单壁碳纳米管中的一种或多种的组合;所述的长程导电添加剂的长度为10~100 $\mu\text{m}$ 之间。

[0021] 采用所述的长程导电添加剂,由于单根导电剂比较长,达到10~100 $\mu\text{m}$ ,导电剂所能覆盖、连接的硅较多,硅颗粒之间通过长程导电剂增强了接触,即使由于膨胀导致破裂,硅颗粒自身及相互之间仍然有较多的接触位点保证连接,因此由于颗粒接触导致的硅失活减少,此时可以采用比表面积较小的大颗粒硅。

[0022] 所述硅一次颗粒材料为晶体硅或无定形硅。

[0023] 本发明还公布了所述的用于锂离子电池的硅碳复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0024] 1) 将硅一次颗粒、导电添加剂、第一碳前驱体及分散剂与溶剂混合均匀,

[0025] 得到硅/导电添加剂/第一碳前驱体的混合浆料;

[0026] 2) 将上述混合浆料进行干燥造粒,随后在非氧化性气氛中进行高温碳化;

[0027] 3) 对步骤2)的产物进行筛分,得到未经包覆的硅碳复合材料;

[0028] 4) 对步骤2)的产物用第二碳前驱体进行包覆处理,随后在非氧化性气氛中进行高温碳化;

[0029] 5) 对步骤4)的产物进行筛分,得到硅碳复合材料。

[0030] 步骤(1)中:

[0031] 所述第一碳前驱体为葡萄糖、蔗糖、壳聚糖、淀粉、柠檬酸、明胶、海藻酸、羧甲基纤维素、羧甲基纤维素钠、煤沥青、石油沥青、酚醛树脂、焦油、萘油、葱油、聚氯乙烯、聚苯乙

烯、聚偏二氟乙烯、聚乙烯吡咯烷酮、聚氧化乙烯、聚乙烯醇、环氧树脂、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯中的一种或多种的组合；

[0032] 分散、溶解所用的溶剂为水、甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、乙二醇、乙醚、丙酮、N-甲基吡咯烷酮、甲基丁酮、四氢呋喃、苯、甲苯、二甲苯、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、三氯甲烷中的一种或多种的组合。

[0033] 分散所用的分散剂为三聚磷酸钠、六偏磷酸钠、焦磷酸钠、十六烷基三甲基溴化铵、聚丙烯酸盐、聚乙烯吡咯烷酮、聚氧乙烯脱水山梨醇单油酸酯中的一种或多种的组合。

[0034] 所述的分散剂能够有效分散导电添加剂。所述的溶剂与硅能形成均匀的流体，并且能将分散剂完全溶解、第一碳前驱体完全溶解或与第一碳前驱体形成均匀的流体。

[0035] 所述的分散方式，采用物理搅拌的方式。在较大颗粒的硅体系中，物理搅拌的方式，配合分散剂的存在，足以将硅材料一次颗粒、长程导电添加剂和第一碳前驱体在溶剂中分散混合，同时避免了砂磨、湿磨的方式，造成长程导电剂的断裂，保证了长程导电剂对硅颗粒的覆盖、连接。

[0036] 步骤(2)中：

[0037] 所述的干燥造粒采用喷雾干燥的方式进行；

[0038] 所述高温碳化采用回转炉、辊道窑、推板窑、气氛箱式炉或管式炉中的任意一种；

[0039] 所述高温碳化反应的温度为500-1000℃，保温时间为0.5-24小时；

[0040] 所述非氧化性气氛由下述至少一种气体提供：氮气、氩气、氢气或氦气。

[0041] 步骤(4)中：

[0042] 所述第二碳前驱体的包覆过程采用机械融合机、VC混合机或高速分散机中的任意一种进行；

[0043] 所述第二碳前驱体为煤沥青、石油沥青、聚乙烯醇、环氧树脂、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯中的一种或多种的组合；

[0044] 所述高温碳化所用设备为回转炉、辊道窑、推板窑、气氛箱式炉或管式炉中的任意一种；

[0045] 所述的高温碳化反应的温度为600-1100℃，保温时间为0.5-24小时；

[0046] 所述非氧化性气氛由下述至少一种气体提供：氮气、氩气、氢气或氦气。

[0047] 本发明还保护含有上述的硅碳复合材料的锂离子电池负极。

[0048] 进一步的，在该锂离子电池负极中，硅碳负极材料所占质量比为80~96%；该负极中还含有有机高分子粘结剂，所述的有机高分子粘接剂为羧甲基纤维素、羧甲基纤维素锂、羧甲基纤维素钠、丁苯橡胶、聚丙烯酸、聚丙烯酸钠、聚丙烯酸锂、聚苯乙烯丙烯酸共聚物、聚丙烯酸酯共聚物、羧甲基纤维素-丙烯酸共聚物、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚丙烯腈、聚丙烯腈丙烯酸共聚物、海藻酸、海藻酸钠、海藻酸锂、乙烯丙烯酸共聚物、水凝胶、黄原胶、聚氧化乙烯、聚乙烯醇、聚丙烯酸-聚乙烯醇交联共聚物中至少一种或多种的组合。

[0049] 优选的，所述负极中有机高分子粘结剂至少含有一种高拉伸强度和一种高弹性形变的粘结剂。通过将高拉伸强度及高弹性形变特性的有机高分子粘结剂组合使用，使硅材料表面被这些粘结剂包裹，一方面可以在一定程度上抑制颗粒的膨胀减小对SEI膜的破坏，另一方面在硅材料反复膨胀-收缩之后仍然可以将颗粒与颗粒、颗粒与集流体紧密连接，保持材料的电学活性，从而提升电池的循环性能。

[0050] 本发明还保护采用上述的锂离子电池负极制备的锂离子电池。

[0051] 在硅的应用体系中,一般采用羧甲基纤维素钠、丁苯橡胶等传统粘接剂,传统粘接剂的抗拉强度比较小,因此,在实际应用时,硅颗粒越小,其在循环时因膨胀导致破裂的负面影响越小,当颗粒尺寸将至150nm,此时达到临界破裂尺寸,硅颗粒不再破裂。另一方面,由于技术的限制,应用于硅材料中的导电剂一般为短程的乙炔黑、Super P、气相生长碳纤维、导电石墨、石墨烯,短程的导电剂所能覆盖、连接的硅比较少,为了尽可能减少因为接触不良导致的失活,因此纳米硅是锂离子电池应用的主要对象。但是,小颗粒的硅具有比较大的比表面积,其循环时库伦效率较低。小颗粒的微米硅和纳米硅之间具有比较多的界面,在嵌锂过程中,较多的界面极大抑制了锂离子的传输动力,一定程度上增加了硅的嵌锂难度,从而降低了锂离子电池的倍率性能。小颗粒的硅在循环过程中,随着硅颗粒的膨胀,SEI反复形成,最终硅颗粒表面完全被SEI覆盖。SEI阻隔了电子的传输,导致硅颗粒的失活,进一步导致锂离子电池循环的恶化。此时硅颗粒膨胀造成的失活并不是瓶颈,SEI绝缘层导致颗粒间的硅失活成为主要问题所在。

[0052] 本发明中,硅负极体系采用具有高抗拉强度和高弹性形变特质的粘接剂组合。同时,导电剂体系采用长度为10~100 $\mu\text{m}$ 的长程导电剂,长程导电剂接触、连接的颗粒尺寸更大。综合硅负极的体系改进,本发明选取中值粒径为1~10 $\mu\text{m}$ 的微米硅作为原料合成的锂离子电池用硅碳负极,通过喷雾干燥的方式,长程导电剂与硅颗粒均匀紧密缠绕,形成球形二次颗粒,在球形二次颗粒中,每个颗粒均有导电剂的缠绕,硅颗粒在球形颗粒内部紧密接触。所合成的硅碳负极材料具有较低的比表面积,应用于锂离子电池负极时,具有较高的库伦效率,显著提升了电池的能量密度。同时在循环过程中,反应生成的SEI相对较少,不会阻隔电子和离子的导通,同时,具有长程导电剂的存在,进一步提高了颗粒之间的接触。采用中值粒径1~10 $\mu\text{m}$ 硅颗粒,负极片中颗粒之间总的接触界面较少,大大降低了锂离子的界面传输阻力,显著提升锂离子电池的倍率性能。另一方面,在循环过程中,大颗粒的硅会发生一定程度的膨胀,并导致破裂,但是破裂后的硅依旧为微米或亚微米级别,颗粒之间接触较好,同时此结构中均匀分散的导电剂将破裂的硅颗粒串联起来,仍然为一个整体,并不会发生失活,从而大大提高了电池的循环性能。

[0053] 本发明提供一种硅碳复合材料,该硅碳复合材料为球形的二次颗粒,在二次颗粒内部,硅材料一次颗粒与导电剂均匀分散;二次颗粒表面可包覆一层连续的无定形碳。

[0054] 本发明采用长程导电剂与硅颗粒相互紧密缠绕形成球形二次颗粒,二次颗粒内部,每个硅颗粒均有导电剂的包覆、缠绕,颗粒间紧密接触,保证在应用于锂离子电池循环过程中最大程度降低由于颗粒接触导致的失活,提高了电池的循环性能。

[0055] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0056] 1. 本发明所合成的球形二次颗粒,长程导电剂通过对一次硅颗粒紧密覆盖、连接,增强了硅颗粒之间的接触,电池循环过程中,因膨胀导致破裂的硅,依然能够通过覆盖在表面的导电剂进行连接,从而减少了硅的失活,显著提升电池的库伦效率和循环性能。

[0057] 2. 采用中值粒径为1~10 $\mu\text{m}$ 的硅颗粒,在循环过程中,发生膨胀破裂,破裂后依旧为微米或亚微米级别,颗粒之间接触较好,极大抑制了颗粒的失活,显著提升电池的库伦效率和循环性能。

[0058] 3. 采用中值粒径为1~10 $\mu\text{m}$ 的硅颗粒,其比表面积较小,所合成的硅碳材料应用于

锂离子电池负极时,具有较高的首效,提升了电池的能量密度。

[0059] 4.采用中值粒径为1~10 $\mu\text{m}$ 的硅颗粒,其比表面积较小,在循环过程中反应生成的SEI膜较薄,不会隔离硅颗粒之间的接触,保证了电子和离子的导通,提高了电池的循环性能。

[0060] 5.采用中值粒径为1~10 $\mu\text{m}$ 的硅颗粒,在锂离子电池负极中的接触界面大大降低,显著提升了电池的倍率性能。

[0061] 6.硅颗粒被固定在无定形碳的网络或者基体内,无定形碳的网络阻隔了解液与硅颗粒表面的接触,提高了电池的库伦效率,同时无定形碳网络会有效抑制和缓冲硅颗粒的膨胀,并阻止硅颗粒在充放电过程中逐渐融并成更大尺寸的颗粒,造成更大的膨胀和部分硅材料的失效。

### 附图说明

[0062] 图1为实施例1所制备的硅碳复合材料的扫描电子显微镜 (SEM) 照片。

[0063] 图2为实施例1所制备的硅碳复合材料的SEM照片。

[0064] 图3为实施例1所制备的全电池循环曲线。

[0065] 图4为实施例1所制备的硅碳复合材料在全电池中循环200次后的SEM照片。

[0066] 图5为对比例1所制备的硅碳复合材料的SEM照片。

### 具体实施方式

[0067] 下面结合具体实施例对本发明作进一步说明。

[0068] 实施例1

[0069] 取1000g中值粒径为2 $\mu\text{m}$ 的微米非晶硅粉,加入2000g的去离子水,加入500g的蔗糖,搅拌、溶解混合,称取50g固含量为0.4%的单壁碳纳米管,50g聚乙烯吡咯烷酮,与上述浆料充分搅拌,混合均匀。将浆料进行喷雾干燥造粒,得到中值粒径为9.6 $\mu\text{m}$ 的二次颗粒。将喷雾干燥后的干粉在氩气惰性气氛中,在600 $^{\circ}\text{C}$ 下加热10小时,使蔗糖碳化,得到球形的单壁碳纳米管紧密缠绕的硅材料。取上述球形颗粒800g,煤沥青114g,加入机械融合机中,在1500rpm下高速融合处理30分钟,得到煤沥青包覆的球形硅复合颗粒。将上述材料在氩气惰性气氛中,在300 $^{\circ}\text{C}$ 下保温2小时,随后升温至850 $^{\circ}\text{C}$ 碳化3小时,自然冷却至室温后过筛,得到具有无定形碳包覆的球形硅碳复合材料。

[0070] 图1所示为实施例1的最终硅碳复合材料产品的扫描电子显微镜 (SEM) 照片,放大倍数2000倍。可见该产品为规则的球形二次颗粒。图2所示为实施例1制备的硅碳复合材料产品的SEM照片,放大倍数10000倍,从SEM照片可以清晰看到,单壁碳纳米管紧密包覆并缠绕在硅颗粒的表面,每个硅颗粒紧密均紧密连接,保证了硅颗粒之间的接触。

[0071] 取上述硅碳复合材料92份,导电添加剂2份,粘结剂6份,在水性体系下匀浆、涂布、烘干、碾压,得到含硅负极极片。

[0072] 半电池评估:将上述制得的含硅负极极片与隔膜、锂片、不锈钢垫片依次叠放并滴加200 $\mu\text{L}$ 电解液后封口制成2016式锂离子半电池。用武汉市蓝电电子股份有限公司的小(微)电流量程设备测试容量及放电效率。测得含硅负极的半电池的首次可逆脱锂比容量为1291.5mAh/g,首次充放电效率91.3%。

[0073] 全电池评估:上述制得的含硅负极极片经过分切、真空烘烤、与配对的正极片和隔膜一起进行卷绕并装进相应大小的铝塑壳中后,注入一定量电解液并封口,化成后即可得到一个完整的含硅负极锂离子全电池。用深圳市新威尔电子有限公司的电池测试仪测试该全电池在0.2C下的容量、平均电压和在0.5C充放电速率下循环200次的容量保持率数据。由此得到全电池的首次恒流充入比例为91.2%,体积能量密度为806.5Wh/L,200次充放电循环后的容量保持率为83.0%。电化学数据可见,较大的微米硅颗粒,由于较低的比表面积,同时由于导电剂缠绕的作用,减少了颗粒的失活,降低了电池的首次不可逆容量,大大提高了电池的首次库伦效率,显著提升了电池的能量密度。同时较大的微米硅颗粒,减少了锂离子传输的界面,提高了电池的倍率性能,体现在电池具有较高的恒流充入比例。

[0074] 图3是实施例1制备的含硅负极全电池的循环性能图。

[0075] 对循环200次后的全电池进行拆解,将含硅负极片用丙酮浸泡、洗涤并干燥后分析,图4是所观察的SEM照片,放大20000倍。SEM照片可见,虽然循环了200次后硅材料发生了膨胀,但是由于表面具有密实的单壁碳纳米管的包覆,膨胀后的硅材料仍然具有较多的接触位点。同时,SEM照片可见,膨胀破裂后的硅仍为微米级的硅,不会发生脱落。所以,有长程导电剂的包覆的微米硅,材料因膨胀导致的失活大大减少,从而提高了电池的循环性能和库伦效率。

[0076] 实施例2

[0077] 取1000g中值粒径为4.3 $\mu\text{m}$ 的微米晶体硅粉,加入2000g的乙醇,加入25g的葡萄糖,搅拌、溶解混合,称取25g固含量为0.4%的单壁碳纳米管,50g聚乙烯吡咯烷酮,与上述浆料充分搅拌,混合均匀。将浆料进行喷雾干燥造粒,得到中值粒径为14 $\mu\text{m}$ 的二次颗粒。将喷雾干燥后的干粉在氩气惰性气氛中,在700 $^{\circ}\text{C}$ 下加热6小时,使蔗糖碳化,得到球形的单壁碳纳米管紧密缠绕的硅复合材料。取800g球形的硅复合材料,取过200目筛的石油沥青50g,用VC混合机械混合10分钟后,在氮气保护的气氛下,一边搅拌一边将设备升温至300 $^{\circ}\text{C}$ ,继续搅拌30分钟,随后冷却至室温。将上述材料在氩气惰性气氛中,在300 $^{\circ}\text{C}$ 下保温2小时,随后升温至900 $^{\circ}\text{C}$ 碳化2小时,自然冷却至室温后过筛,得到具有无定形碳包覆的球形硅碳复合材料。

[0078] 取上述硅碳复合材料87份,导电添加剂3份,粘结剂10份,在水性体系下匀浆、涂布、烘干、碾压,得到含硅负极极片。

[0079] 半电池和全电池评估方法同实施例1,测得含硅负极的半电池的首次可逆脱锂比容量为1542.7mAh/g,首次充放电效率92.3%。测得全电池的体积能量密度达到814.9Wh/L,恒流充入比例为91.8%,200次充放电循环后的容量保持率为83.5%。

[0080] 实施例3

[0081] 取1000g中值粒径为8 $\mu\text{m}$ 的微米晶体硅粉,加入2000g的水,加入667g的蔗糖,搅拌、溶解混合,称取400g固含量为5%的多壁碳纳米管,50g聚乙烯吡咯烷酮,与上述浆料充分搅拌,混合均匀。将浆料进行喷雾干燥造粒,得到中值粒径为48 $\mu\text{m}$ 的二次颗粒。将喷雾干燥后的干粉在氩气惰性气氛中,在800 $^{\circ}\text{C}$ 下加热2小时,使蔗糖碳化,得到球形的多壁碳纳米管紧密缠绕的硅复合材料。对上述材料进行筛分,得到球形的硅碳复合材料。

[0082] 取上述硅碳复合材料90份,导电添加剂6份,粘结剂4份,在水性体系下匀浆、涂布、烘干、碾压,得到含硅负极极片。

[0083] 半电池和全电池评估方法同实施例1,测得含硅负极的半电池的首次可逆脱锂比容量为1337.1mAh/g,首次充放电效率91.5%。测得全电池的体积能量密度达到807.2Wh/L,恒流充入比例为90.8%,200次充放电循环后的容量保持率为82.5%。

[0084] 实施例4

[0085] 取1000g中值粒径为5 $\mu$ m的微米晶体硅粉,加入2000g的水,加入12.5g的羧甲基纤维素钠,搅拌、溶解混合,称取400g固含量为5%的多壁碳纳米管,与上述浆料充分搅拌,混合均匀。将浆料进行喷雾干燥造粒,得到中值粒径为12.5 $\mu$ m的二次颗粒。将喷雾干燥后的干粉在氩气惰性气氛中,在500 $^{\circ}$ C下加热6小时,使羧甲基纤维素钠碳化,得到球形的多壁碳纳米管紧密缠绕的硅复合材料。取800g球形的硅复合材料,取过200目筛的石油沥青100g,加入机械融合机中,在1500rpm下高速融合处理30分钟,得到石油沥青包覆的球形硅复合颗粒。将上述材料在氩气惰性气氛中,在300 $^{\circ}$ C下保温2小时,随后升温至1000 $^{\circ}$ C碳化2小时,自然冷却至室温后过筛,得到具有无定形碳包覆的球形硅碳复合材料。

[0086] 取上述硅碳复合材料85份,导电添加剂7份,粘结剂8份,在水性体系下匀浆、涂布、烘干、碾压,得到含硅负极极片。

[0087] 半电池和全电池评估方法同实施例1,测得含硅负极的半电池的首次可逆脱锂比容量为1500mAh/g,首次充放电效率91.1%。测得全电池的体积能量密度达到817.7Wh/L,恒流充入比例为91.1%,200次充放电循环后的容量保持率为82.8%。

[0088] 实施例5

[0089] 取1000g中值粒径为5.2 $\mu$ m的微米非晶硅粉,加入2000g的水,加入167g的蔗糖,搅拌、溶解混合,称取50g固含量为0.4%的单壁碳纳米管,50g聚乙烯吡咯烷酮,与上述浆料充分搅拌,混合均匀。将浆料进行喷雾干燥造粒,得到中值粒径为26 $\mu$ m的二次颗粒。将喷雾干燥后的干粉在氩气惰性气氛中,在600 $^{\circ}$ C下加热2小时,使蔗糖碳化,得到球形的单壁碳纳米管紧密缠绕的硅复合材料。取800g球形的硅复合材料,取过200目筛的石油沥青30g,用VC混合机机械混合10分钟后,在氮气保护的气氛下,一边搅拌一边将设备升温至300 $^{\circ}$ C,继续搅拌30分钟,随后冷却至室温。将上述材料在氩气惰性气氛中,在300 $^{\circ}$ C下保温2小时,随后升温至900 $^{\circ}$ C碳化2小时,自然冷却至室温后过筛,得到具有无定形碳包覆的球形硅碳复合材料。

[0090] 取上述硅碳复合材料80份,导电添加剂10份,粘结剂10份,在水性体系下匀浆、涂布、烘干、碾压,得到含硅负极极片。

[0091] 半电池和全电池评估方法同实施例1,测得含硅负极的半电池的首次可逆脱锂比容量为1576.8mAh/g,首次充放电效率92.3%。测得全电池的体积能量密度达到831.6Wh/L,恒流充入比例为92.5%,200次充放电循环后的容量保持率为84.1%。

[0092] 实施例6

[0093] 取1000g中值粒径为6 $\mu$ m的微米晶体硅粉,加入2000g的N,N-二甲基甲酰胺,加入100g的石油沥青,搅拌、溶解混合,称取500g固含量为5%的多壁碳纳米管,50g聚乙烯吡咯烷酮,与上述浆料充分搅拌,混合均匀。将浆料进行喷雾干燥造粒,得到中值粒径为28.8 $\mu$ m的二次颗粒。将喷雾干燥后的干粉在氩气惰性气氛中,在900 $^{\circ}$ C下加热5小时,使石油沥青碳化,得到球形的多壁碳纳米管紧密缠绕的硅复合材料。对上述材料进行筛分,得到球形的硅碳复合材料。

[0094] 取上述硅碳复合材料96份,导电添加剂1份,粘结剂3份,在水性体系下匀浆、涂布、烘干、碾压,得到含硅负极极片。

[0095] 半电池和全电池评估方法同实施例1,测得含硅负极的半电池的首次可逆脱锂比容量为1534.3mAh/g,首次充放电效率90.4%。测得全电池的体积能量密度达到830Wh/L,恒流充入比例为90.4%,200次充放电循环后的容量保持率为82.2%。

[0096] 实施例7

[0097] 取1000g中值粒径为5.5 $\mu\text{m}$ 的微米非晶硅粉,加入2000g的四氢呋喃,加入29g的煤沥青,搅拌、溶解混合,称取50g气相生长碳纤维,与上述浆料充分搅拌,混合均匀。将浆料进行喷雾干燥造粒,得到中值粒径为26 $\mu\text{m}$ 的二次颗粒。将喷雾干燥后的干粉在氩气惰性气氛中,在800 $^{\circ}\text{C}$ 下加热4小时,使煤沥青碳化,得到球形的导电剂紧密缠绕的硅复合材料。取800g球形的硅复合材料,取煤沥青46g,用VC混合机械混合10分钟后,在氮气保护的气氛下,一边搅拌一边将设备升温至300 $^{\circ}\text{C}$ ,继续搅拌30分钟,随后冷却至室温。将上述材料在氩气惰性气氛中,在300 $^{\circ}\text{C}$ 下保温2小时,随后升温至800 $^{\circ}\text{C}$ 碳化4小时,自然冷却至室温后过筛,得到具有无定形碳包覆的球形硅碳复合材料。

[0098] 取上述硅碳复合材料82份,导电添加剂8份,粘结剂10份,在水性体系下匀浆、涂布、烘干、碾压,得到含硅负极极片。

[0099] 半电池和全电池评估方法同实施例1,测得含硅负极的半电池的首次可逆脱锂比容量为1525.7mAh/g,首次充放电效率90.8%。测得全电池的体积能量密度达到827.7Wh/L,恒流充入比例为91.2%,200次充放电循环后的容量保持率为82.9%。

[0100] 实施例8

[0101] 取1000g中值粒径为10 $\mu\text{m}$ 的微米晶体硅粉,加入2000g的乙醇,加入5g的葡萄糖,搅拌、溶解混合,称取250g固含量为0.4%的单壁碳纳米管,50g聚乙烯吡咯烷酮,与上述浆料充分搅拌,混合均匀。将浆料进行喷雾干燥造粒,得到中值粒径为48 $\mu\text{m}$ 的二次颗粒。将喷雾干燥后的干粉在氩气惰性气氛中,在1000 $^{\circ}\text{C}$ 下加热1小时,使葡萄糖碳化,得到球形的多壁碳纳米管紧密缠绕的硅复合材料。对上述材料进行筛分,得到球形的硅碳复合材料。

[0102] 取上述硅碳复合材料91份,导电添加剂0.5份,粘结剂8.5份,在水性体系下匀浆、涂布、烘干、碾压,得到含硅负极极片。

[0103] 半电池和全电池评估方法同实施例1,测得含硅负极的半电池的首次可逆脱锂比容量为1695.4mAh/g,首次充放电效率92.7%。测得全电池的体积能量密度达到812.6Wh/L,恒流充入比例为90.9%,200次充放电循环后的容量保持率为82.6%。

[0104] 实施例9

[0105] 取1000g中值粒径为7 $\mu\text{m}$ 的微米晶体硅粉,加入1800g的水,加入286g固含量10%的聚丙烯酸钠胶液,搅拌、混合,称取600g固含量为5%的多壁碳纳米管,与上述浆料充分搅拌,混合均匀。将浆料进行喷雾干燥造粒,得到中值粒径为18 $\mu\text{m}$ 的二次颗粒。将喷雾干燥后的干粉在氩气惰性气氛中,在600 $^{\circ}\text{C}$ 下加热2小时,使聚丙烯酸钠碳化,得到球形的多壁碳纳米管紧密缠绕的硅复合材料。取800g球形的硅复合材料,取煤沥青11.4g,加入机械融合机中,在1500rpm下高速融合处理30分钟,得到煤沥青包覆的球形硅复合颗粒。将上述材料在氩气惰性气氛中,在300 $^{\circ}\text{C}$ 下保温2小时,随后升温至800 $^{\circ}\text{C}$ 碳化2小时,自然冷却至室温后过筛,得到具有无定形碳包覆的球形硅碳复合材料。

[0106] 取上述硅碳复合材料86份,导电添加剂7份,粘结剂7份,在水性体系下匀浆、涂布、烘干、碾压,得到含硅负极极片。

[0107] 半电池和全电池评估方法同实施例1,测得含硅负极的半电池的首次可逆脱锂比容量为1628.6mAh/g,首次充放电效率91.9%。测得全电池的体积能量密度达到806.7Wh/L,恒流充入比例为92.2%,200次充放电循环后的容量保持率为83.8%。

[0108] 实施例10

[0109] 取1000g中值粒径为1 $\mu$ m的微米晶体硅粉,加入2000g的水,加入50g葡萄糖,搅拌、混合,称取30g气相生长碳纤维,与上述浆料充分搅拌,混合均匀。将浆料进行喷雾干燥造粒,得到中值粒径为6.5 $\mu$ m的二次颗粒。将喷雾干燥后的干粉在氩气惰性气氛中,在600 $^{\circ}$ C下加热2小时,使葡萄糖碳化,得到球形的硅碳复合材料。取800g球形的硅复合材料,取过200目筛的石油沥青30g,加入机械融合机中,在1500rpm下高速融合处理30分钟,得到石油沥青包覆的球形硅复合颗粒。将上述材料在氩气惰性气氛中,在300 $^{\circ}$ C下保温2小时,随后升温至900 $^{\circ}$ C碳化2小时,自然冷却至室温后过筛,得到具有无定形碳包覆的球形硅碳复合材料。

[0110] 取上述硅碳复合材料93份,导电添加剂5份,粘结剂2份,在水性体系下匀浆、涂布、烘干、碾压,得到含硅负极极片。

[0111] 半电池和全电池评估方法同实施例1,测得含硅负极的半电池的首次可逆脱锂比容量为1440mAh/g,首次充放电效率91.0%。测得全电池的体积能量密度达到808.4Wh/L,恒流充入比例为91.9%,200次充放电循环后的容量保持率为83.5%。

[0112] 实施例11

[0113] 取1000g中值粒径为1.7 $\mu$ m的微米非晶硅粉,加入2000g的四氢呋喃,加入13g的石油沥青,搅拌、溶解混合,称取125g固含量为0.4%的单壁碳纳米管,与上述浆料充分搅拌,混合均匀。将浆料进行喷雾干燥造粒,得到中值粒径为8.5 $\mu$ m的二次颗粒。将喷雾干燥后的干粉在氩气惰性气氛中,在850 $^{\circ}$ C下加热2小时,使石油沥青碳化,得到球形的单壁碳纳米管紧密缠绕的硅复合材料。取800g球形的硅复合材料,取煤沥青46g,用VC混合机机械混合10分钟后,在氮气保护的气氛下,一边搅拌一边将设备升温至300 $^{\circ}$ C,继续搅拌30分钟,随后冷却至室温。将上述材料在氩气惰性气氛中,在300 $^{\circ}$ C下保温2小时,随后升温至800 $^{\circ}$ C碳化4小时,自然冷却至室温后过筛,得到具有无定形碳包覆的球形硅碳复合材料。

[0114] 取上述硅碳复合材料88份,导电添加剂6份,粘结剂6份,在水性体系下匀浆、涂布、烘干、碾压,得到含硅负极极片。

[0115] 半电池和全电池评估方法同实施例1,测得含硅负极的半电池的首次可逆脱锂比容量为1627.7mAh/g,首次充放电效率91.4%。测得全电池的体积能量密度达到812.3Wh/L,恒流充入比例为91.4%,200次充放电循环后的容量保持率为83.1%。

[0116] 实施例12

[0117] 取1000g中值粒径为7.2 $\mu$ m的微米晶体硅粉,加入2000g的水,加入167g的蔗糖,搅拌、溶解混合,称取50g固含量为0.4%的单壁碳纳米管,50g聚乙烯吡咯烷酮,与上述浆料充分搅拌,混合均匀。将浆料进行喷雾干燥造粒,得到中值粒径为38 $\mu$ m的二次颗粒。将喷雾干燥后的干粉在氩气惰性气氛中,在600 $^{\circ}$ C下加热2小时,使蔗糖碳化,得到球形的单壁碳纳米管紧密缠绕的硅复合材料。取800g球形的硅复合材料,取过200目筛的石油沥青30g,用VC混

合机机械混合10分钟后,在氮气保护的气氛下,一边搅拌一边将设备升温至300℃,继续搅拌30分钟,随后冷却至室温。将上述材料在氩气惰性气氛中,在300℃下保温2小时,随后升温至900℃碳化2小时,自然冷却至室温后过筛,得到具有无定形碳包覆的球形硅碳复合材料。

[0118] 取上述硅碳复合材料80份,导电添加剂10份,粘结剂10份,在水性体系下匀浆、涂布、烘干、碾压,得到含硅负极极片。

[0119] 半电池和全电池评估方法同实施例1,测得含硅负极的半电池的首次可逆脱锂比容量为1554.2mAh/g,首次充放电效率92.4%。测得全电池的体积能量密度达到827.6Wh/L,恒流充入比例为92.2%,200次充放电循环后的容量保持率为83.5%。

[0120] 对比例1

[0121] 取1000g中值粒径为0.1 $\mu$ m的无定形纳米硅粉与1500g乙醇,10g十六烷基三甲基溴化铵,在砂磨机中用0.3mm的氧化锆珠砂磨分散,直至得到中值粒径为0.01 $\mu$ m的硅纳米颗粒浆料。向浆料中加入20g科琴黑粉末,继续砂磨30分钟。将250g蔗糖溶解于2250g去离子水配成蔗糖水溶液。蔗糖水溶液倒入砂磨机,与硅纳米颗粒浆料充分混合30分钟。将混合均匀的硅颗粒/科琴黑/蔗糖的无水乙醇/水浆料进一步用去离子水稀释至固含量为10%,随后进行喷雾干燥处理。得到的球形二次颗粒的中值粒径约为28 $\mu$ m。将喷雾干燥后的干粉在氩气惰性气氛中,在700℃下加热2小时,使蔗糖碳化,得到无定形碳粘结和包覆的硅颗粒/科琴黑复合颗粒。将上述球形复合颗粒全部进行气流粉碎处理,得到中值粒径为11 $\mu$ m的不规则形状的复合颗粒。取上述复合颗粒530g,2000目的石油沥青424g,用VC混合机高速混合10分钟后,加入机械融合机,在1500rpm下高速融合处理30分钟,得到石油沥青包覆的硅颗粒/科琴黑/无定形碳复合颗粒。将上述材料在氩气惰性气氛中,在300℃下保温2小时,随后升温至900℃碳化2小时,自然冷却至室温后破碎过筛,得到具有无定形碳包覆层的硅颗粒/科琴黑/无定形碳复合颗粒。

[0122] 图5为该产品的SEM照片,放大20000倍。由SEM照片可见,硅碳复合材料的一次颗粒比较小,为纳米级别,表面积较大。同时,经过气流破碎后,球形二次颗粒被破坏,无法形成导电剂紧密缠绕的硅颗粒结构。

[0123] 半电池和全电池评估方法同实施例1,测得含硅负极的半电池的首次可逆脱锂比容量为1332mAh/g,由于较大的比表面积,首次充放电效率仅为81.8%。测得全电池的体积能量密度达到771Wh/L,小颗粒较多,锂离子传输的界面较多,造成极化增大,电池恒流充入比为89.4%,200次充放电循环后的容量保持率为84.2%。

[0124] 对比例2

[0125] 工艺过程类似实施例1,同实施例1的区别在于采用0.2 $\mu$ m的纳米硅作为原料。

[0126] 半电池和全电池评估方法同实施例1,测得含硅负极的半电池的首次可逆脱锂比容量为1285.4mAh/g,首次充放电效率83.6%。测得含硅负极的全电池的体积能量密度为786.4Wh/L,恒流充入比例为90.2%,200次充放电循环后的容量保持率为80.5%。

[0127] 采用小颗粒的纳米硅,材料的比表面积大幅增加,导致首次库伦效率降低,电池能量密度下降。同时由于锂离子传输的界面增多,电池的恒流充入比降低。

[0128] 对比例3

[0129] 工艺过程类似于实施例3,同实施例3的区别在于采用0.8 $\mu$ m的纳米硅作为原料。

[0130] 半电池和全电池评估方法同实施例1,测得含硅负极的半电池的首次可逆脱锂比容量为1337.1mAh/g,首次充放电效率82.8%。测得含硅负极的全电池的体积能量密度为790.3Wh/L,恒流充入比例为89.4%,200次充放电循环后的容量保持率为79.8%。

[0131] 对比例4

[0132] 工艺过程类似于实施例7,同实施例7的区别在于采用0.3 $\mu\text{m}$ 的纳米硅作为原料。

[0133] 半电池和全电池评估方法同实施例1,测得含硅负极的半电池的首次可逆脱锂比容量为1527.7mAh/g,首次充放电效率83.0%。测得含硅负极的全电池的体积能量密度为783.0Wh/L,恒流充入比例为89.8%,200次充放电循环后的容量保持率为80.2%。

[0134] 对比例5

[0135] 工艺过程类似于实施例7,同实施例7的区别在于喷雾干燥合成复合球形硅碳二次颗粒,800 $^{\circ}\text{C}$ 将煤沥青碳化后,增加一步气流破碎过程,将二次颗粒破碎至中值粒径为8 $\mu\text{m}$ 的颗粒。

[0136] 半电池和全电池评估方法同实施例1,测得含硅负极的半电池的首次可逆脱锂比容量为1427.5mAh/g,首次充放电效率88.6%。测得含硅负极的全电池的体积能量密度为784.2Wh/L,恒流充入比例为89.6%,200次充放电循环后的容量保持率为80.0%。

[0137] 喷雾干燥形成的长程导电剂覆盖、连接硅颗粒的球形结构,当进行气流破碎时,球形二次颗粒被破碎,导致长程导电剂的覆盖、连接效果被破坏,颗粒间的接触不再致密,循环膨胀后,膨胀破裂的硅颗粒接触位点减少,导致硅颗粒的失活增多,进一步降低了电池的首次库伦效率、能量密度和循环性能。

[0138] 对比例6

[0139] 工艺过程类似于实施例8,同实施例8的区别在于喷雾干燥合成复合球形硅碳二次颗粒,葡萄糖碳化后,增加一步气流破碎过程,将二次颗粒破碎至中值粒径为15 $\mu\text{m}$ 的颗粒。

[0140] 半电池和全电池评估方法同实施例1,测得含硅负极的半电池的首次可逆脱锂比容量为1595.8mAh/g,首次充放电效率90.2%。测得含硅负极的全电池的体积能量密度为773.9Wh/L,恒流充入比例为90.5%,200次充放电循环后的容量保持率为79.6%。

[0141] 对比例7

[0142] 工艺过程类似于实施例9,同实施例9的区别在于采用中值粒径为0.05 $\mu\text{m}$ 的纳米硅作为原料。

[0143] 半电池和全电池评估方法同实施例1,测得含硅负极的半电池的首次可逆脱锂比容量为1628.6mAh/g,首次充放电效率82.4%。测得含硅负极的全电池的体积能量密度为728.5Wh/L,恒流充入比例为90.0%,200次充放电循环后的容量保持率为80.4%。

[0144] 对比例8

[0145] 工艺过程类似于实施例9,同实施例9的区别在于采用中值粒径为0.01 $\mu\text{m}$ 的纳米硅作为原料。

[0146] 半电池和全电池评估方法同实施例1,测得含硅负极的半电池的首次可逆脱锂比容量为1627.7mAh/g,首次充放电效率81.9%。测得含硅负极的全电池的体积能量密度为792.5Wh/L,恒流充入比例为89.3%,200次充放电循环后的容量保持率为79.7%。

[0147] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例,并非对本发明作任何形式上的限制,任何熟悉本专业的技术人员,在不脱离本发明技术方案范围内,依据本发明的技术实质,对以上实

施例所作的任何简单的修改、等同替换与改进等,均仍属于本发明技术方案的保护范围之内。

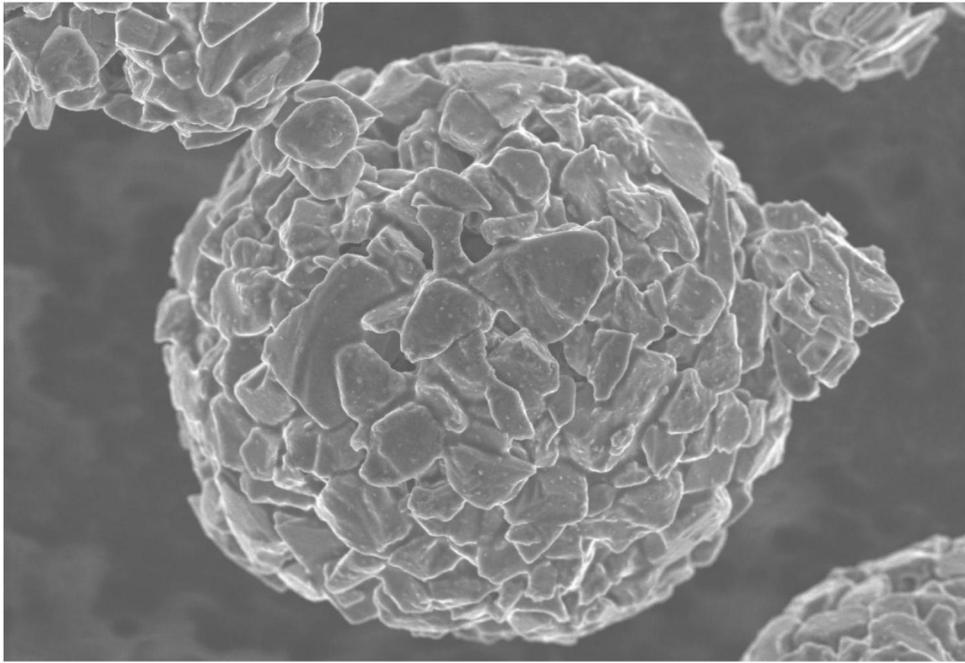


图1

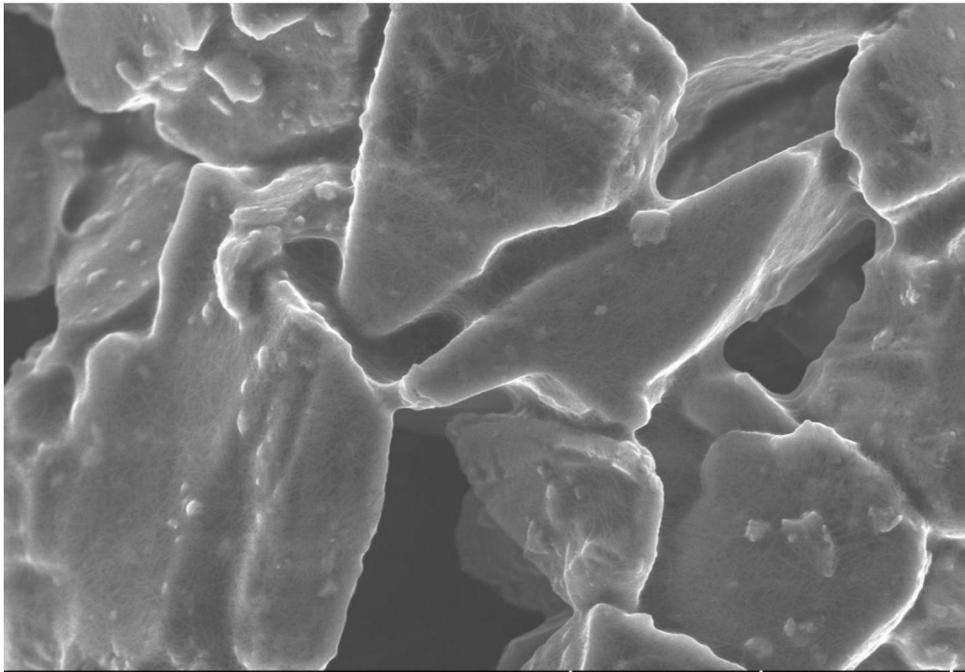


图2

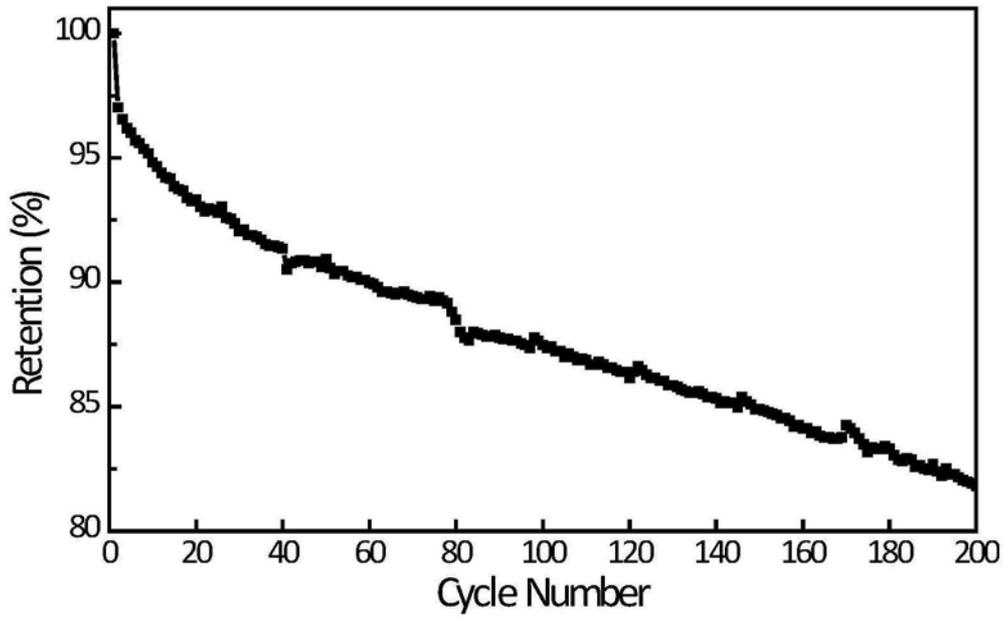


图3

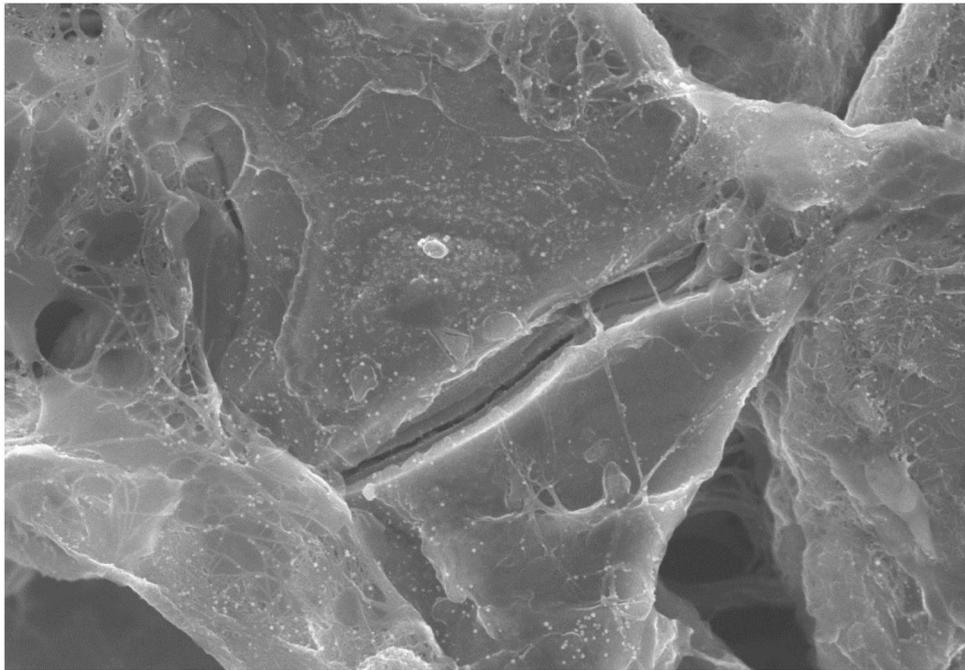


图4

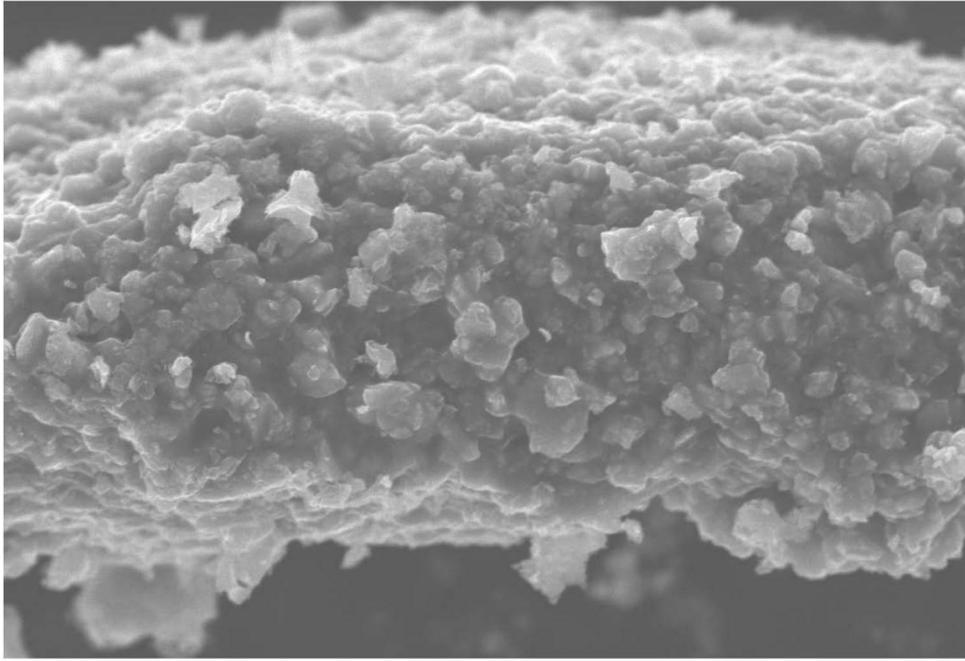


图5