



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115377399 A

(43) 申请公布日 2022. 11. 22

(21) 申请号 202211238569.2

(22) 申请日 2022.10.11

(71) 申请人 中国人民解放军军事科学院防化研究院

地址 100191 北京市海淀区花园北路35号
西楼

(72) 发明人 王跃 邱景义 李萌 文越华
张松通 祝夏雨

(74) 专利代理机构 中国人民解放军防化研究院
专利服务中心 11046

专利代理师 刘永盛

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/587 (2010.01)

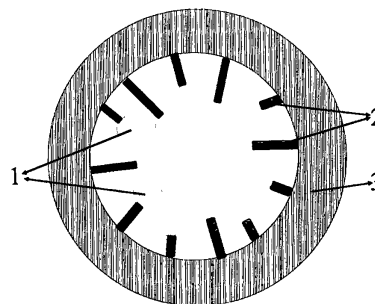
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种用于锂离子电池的C-SiC-Si复合负极材料制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种用于锂离子电池的C-SiC-Si复合负极材料制备方法,属于锂离子电池技术领域。该方法包括以下步骤:(1)将 Si_3N_4 粉体、碳源、分散介质放入球磨罐,经球磨、干燥后,得到 Si_3N_4 和碳源复合粉体;(2)将 Si_3N_4 和碳源的复合粉体,在惰性气氛下,高温热处理,得到C- Si_3N_4 复合粉体;(3)将C- Si_3N_4 复合粉体,高温真空热处理,使 Si_3N_4 分解,即得到C-SiC-Si复合负极材料。通过本发明的方法,所得C-SiC-Si复合负极材料呈中空结构,纳米多孔Si颗粒分散于内部,柱状SiC纤维分散于中部,C均匀包覆于颗粒表层,该结构可以缓解充放电过程中产生的体积膨胀,阻止Si颗粒的脱落,因而具有优异电化学性能。该制备方法工艺流程简单,原料便宜易得,生产成本低,易于工业化生产。



1. 一种用于锂离子电池的C-SiC-Si复合负极材料制备方法,其特征在于,该复合负极材料的制备方法步骤如下:

步骤一、 Si_3N_4 和碳源复合粉体的制备

将 Si_3N_4 粉体和碳源按比例放入球磨罐,加入分散介质,以200~500r/min转速处理3~10h,得 Si_3N_4 和碳源的混合浆料; Si_3N_4 粉体、碳源、分散介质的质量比为10~30:20~40:20~40;碳源中有机碳源和无机碳源的质量比为1:0.1~2;

将浆料放入烘箱,在80~150°C下干燥10~24,得到 Si_3N_4 和碳源的复合粉体;

Si_3N_4 粉体为 α 相,粒径为50~500nm;

碳源为有机碳源、无机碳源,其中:有机碳源为树脂、沥青、淀粉、葡萄糖、糊精、蔗糖、柠檬酸、聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺中的一种以上,无机碳源为乙炔黑、炭黑、碳纳米管、碳纤维、石墨烯中的一种以上;

分散介质为无水乙醇或去离子水;

步骤二、C- Si_3N_4 复合粉体的制备

将 Si_3N_4 和碳源的复合粉体,放入高温炉内,在氩气或氮气气氛下,于500~800°C热处理3~10h,使得有机碳源原位碳化,并与无机碳源连接,形成对 Si_3N_4 的完整包覆,得到C- Si_3N_4 复合粉体;

步骤三、C-SiC-Si复合材料的制备

将C- Si_3N_4 复合粉体放入真空炉中,在 10^{-4} ~100Pa真空度下,于800~1500°C热处理0.5~10h,使得 Si_3N_4 分解,形成分散的Si颗粒,Si与C包覆层反应形成SiC,即得到用于锂离子电池的C-SiC-Si复合负极材料。

2. 根据权利要求1所述的一种用于锂离子电池的C-SiC-Si复合负极材料制备方法,其特征在于,所述的C-SiC-Si复合负极材料为中空结构, Si颗粒为多孔状分散于内部,颗粒粒径为10~100nm; SiC为柱状纤维分散于中间层; C均匀包覆于颗粒表层,厚度为5~50nm。

一种用于锂离子电池的C-SiC-Si复合负极材料制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于锂离子电池的C-SiC-Si复合负极材料制备方法,属于锂离子电池技术领域。

背景技术

[0002] 锂离子电池具有能量密度高、高作电压高、安全性能高、工作温度范围宽、循环寿命长等优点,已在便携式电子产品、电动汽车、储能电站等领域广泛应用。同时,随着电子产品和电动汽车的快速发展,需要锂离子电池具有更高的能量密度,以消除人们的“里程忧虑”。目前,锂离子电池负极材料多为石墨负极,石墨的理论比容量约为370mAh/g,难以满足高能量密度锂离子电池对高容量负极的需求。

[0003] 硅的理论比容量超过4000mAh/g,是石墨的10倍以上,而且硅含量丰富,价格便宜,使得硅基负极材料成为下一代重要的锂离子电池负极材料。但是硅基材料在充放电过程中,伴随着300%的体积膨胀,造成材料结构的分解、粉化,导致电极材料的剥落,造成电池性能的快速衰减。同时,硅材料自身低的电导率,严重限制了硅基材料的大电流放电能力。因此,提高硅基负极材料的循环稳定性和大电流放电能力,是目前硅基负极材料的重要研究方向。

[0004] 纳米化、碳包覆、构筑中空复合结构是提高硅基负极材料性能的重要手段,纳米化可以缩短锂离子的迁移路径,并缓解体积膨胀;碳包覆可以提高硅基材料的电导率,抑制硅基负极在循环过程中的脱落;而中空复合结构则可以缓冲硅基负极材料的体积膨胀,避免材料从电极脱落。如专利CN202111486979.4公开了一种硅碳负极材料及其制备方法,通过对硅颗粒进行两次碳包覆,制备了一种二氧化硅和无定型碳包覆纳米硅的多孔复合材料;专利CN201910650487.0公开了一种碳化硅包覆的空心硅材料、其制备方法以及使用该材料的电极和电化学装置,通过在空心硅外层沉积碳化硅,制备出一种碳化硅包覆的空心硅材料;专利CN202110864182.7公开了一种中空结构硅碳负极材料及其制备方法,通过先包覆金属沉积物,再包覆碳层,最后酸洗去除金属沉积物形成中空层,制备出一种中空结构硅碳负极材料;Wen等(Nanoscale,2014,6:342-351)以金属镁和二氧化硅为原料,通过镁热法制备硅粉,再进行碳包覆,通过热处理,制备出一种具有中空结构的Si-SiC-C复合负极材料;Yu等(Nano Lett,2019;19(8):5124-5132)对硅颗粒进行碳沉积,通过热处理,制备出一种Si-SiC-C复合负极材料;Zhang等(Applied Surface Science,2020,514:145920)通过对C@SiO₂材料与金属镁进行镁热反应,通过热处理,制备出一种Si-SiC-C复合负极材料。

[0005] 这些硅基复合材料的制备多用到化学气相沉积法、镁热反应法,或者先进行金属沉积,再通过酸洗去除沉积层,这些方法需要特殊设备,且工艺复杂,成本高昂,不利于大规模制备,目前还未有文献报道利用碳包覆氮化硅分解制备具有中空结构的C-SiC-Si复合材料。

发明内容

[0006] 本发明的目的是克服硅基负极材料存在的问题,解决现有技术的不足,提供一种用于锂离子电池的C-SiC-Si复合负极材料制备方法,提高硅基负极材料的电导率,缓解充放电过程中的体积膨胀,可显著改善硅基负极材料的循环性能。

[0007] 本发明采用的技术方案,用于锂离子电池的C-SiC-Si复合负极材料制备方法步骤如下:

[0008] 步骤一、 Si_3N_4 和碳源复合粉体的制备

[0009] 将 Si_3N_4 粉体和碳源按比例放入球磨罐,加入分散介质,以200~500r/min转速处理3~10h,得 Si_3N_4 和碳源的混合浆料; Si_3N_4 粉体、碳源、分散介质的质量比为10~30:20~40:20~40;碳源中有机碳源和无机碳源的质量比为1:0.1~2;

[0010] 将浆料放入烘箱,在80~150℃下干燥10~24,得到 Si_3N_4 和碳源的复合粉体;

[0011] Si_3N_4 粉体为 α 相,粒径为50~500nm;

[0012] 碳源为有机碳源、无机碳源,其中:有机碳源为树脂、沥青、淀粉、葡萄糖、糊精、蔗糖、柠檬酸、聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺中的一种以上,无机碳源为乙炔黑、炭黑、碳纳米管、碳纤维、石墨烯中的一种以上;

[0013] 分散介质为无水乙醇或去离子水;

[0014] 步骤二、C- Si_3N_4 复合粉体的制备

[0015] 将 Si_3N_4 和碳源的复合粉体,放入高温炉内,在氩气或氮气气氛下,于500~800℃热处理3~10h,使得有机碳源原位碳化,并与无机碳源连接,形成对 Si_3N_4 的完整包覆,得到C- Si_3N_4 复合粉体;

[0016] 步骤三、C-SiC-Si复合材料的制备

[0017] 将C- Si_3N_4 复合粉体放入真空炉中,在 10^{-4} ~ 100Pa 真空度下,于800~ 1500°C 热处理0.5~10h,使得 Si_3N_4 分解,形成分散的Si颗粒,Si与C包覆层反应形成SiC,即得到用于锂离子电池的C-SiC-Si复合负极材料。

[0018] 所述的C-SiC-Si复合负极材料为中空结构, Si颗粒为多孔状分散于内部,颗粒粒径为10~100nm; SiC为柱状纤维分散于中间层; C均匀包覆于颗粒表层,厚度为5~50nm。

[0019] 本发明的有益效果:(1)以纳米 α - Si_3N_4 粉体为基体,实现C包覆层的均匀复合,且有机碳源原位碳化,与无机碳源相结合,形成连续导电网络,用于锂离子电池时,可以提高硅基负极材料的电导率。

[0020] (2)纳米 α - Si_3N_4 粉体在高温真空下分解,在C碳包覆层内部形成多孔的纳米Si颗粒,缓解充放电过程中Si的体积膨胀,提高电池循环稳定性。

[0021] (3)纳米Si颗粒与C包覆层接触部位,形成柱状SiC纤维,提高C-SiC-Si复合材料中空结构的稳定性,进而提高电池循环稳定性。

[0022] (4)原料便宜易得,工艺流程简单,生产成本低,易于工业化生产。

附图说明

[0023] 图1 C-SiC-Si复合负极材料的结构示意图

[0024] 图中:1表示多孔纳米Si颗粒,2表示柱状SiC纤维,3表示表面C包覆层。

[0025] 图2 C-SiC-Si复合负极材料在0.1A/g电流密度下的首次充放电曲线

[0026] 图中:--△--为充电曲线,--□--为放电曲线;横坐标为放电比容量,单位mAh/g;纵坐标为电压,单位V。

[0027] 图3 C-SiC-Si复合负极材料在0.1A/g电流密度下的二次充放电曲线

[0028] 图中:--△--为充电曲线,--□--为放电曲线;横坐标为放电比容量,单位mAh/g;纵坐标为电压,单位V。

具体实施方式

[0029] 下面结合附图和实例对本发明作进一步说明。

[0030] 实施例1

[0031] 用于锂离子电池的C-SiC-Si复合负极材料制备方法步骤如下:

[0032] 步骤一、 Si_3N_4 和碳源复合粉体的制备

[0033] 将10g粒径 D_{50} 为200nm的 Si_3N_4 粉体,20g水溶性树脂,5g碳纳米管放入球磨罐,加入30g去离子水,以300r/min转速处理5h,得 Si_3N_4 和碳源的混合浆料;

[0034] 将浆料放入烘箱,在120℃下干燥15h,得到 Si_3N_4 和碳源的复合粉体;

[0035] 步骤二、C- Si_3N_4 复合粉体的制备

[0036] 将 Si_3N_4 和碳源的复合粉体,放入高温炉内,在氮气气氛下,于600℃热处理5h,使得有机碳源原位碳化,并与无机碳源连接,形成对 Si_3N_4 的完整包覆,得到C- Si_3N_4 复合粉体;

[0037] 步骤三、C-SiC-Si复合材料的制备

[0038] 将C- Si_3N_4 复合粉体放入真空炉中,在1300℃下热处理5h,使 Si_3N_4 分解,形成分散的Si颗粒,Si与C包覆层反应形成SiC,即得到用于锂离子电池的C-SiC-Si复合负极材料。

[0039] 将制备的C-SiC-Si复合负极材料与金属锂装为扣式电池,进行恒流充放电测试,0.1A/g电流密度下的首次充放电曲线如图2所示,可以看到制备的C-SiC-Si复合负极材料首次放电比容量1756mAh/g,充电比容量1540mAh/g,首次充放电效率达到87.7%,展示出优异的电化学性能。

[0040] 实施例2

[0041] 用于锂离子电池的C-SiC-Si复合负极材料制备方法步骤如下:

[0042] 步骤一、 Si_3N_4 和碳源复合粉体的制备

[0043] 将15g粒径 D_{50} 为100nm的 Si_3N_4 粉体,10g柠檬酸,5g碳纤维放入球磨罐,加入20g去离子水,以300r/min转速处理8h,得 Si_3N_4 和碳源的混合浆料;

[0044] 将浆料放入烘箱,在120℃下干燥12h,得到 Si_3N_4 和碳源的复合粉体;

[0045] 步骤二、C- Si_3N_4 复合粉体的制备

[0046] 将 Si_3N_4 和碳源的复合粉体,放入高温炉内,在氮气气氛下,于700℃热处理4h,使得有机碳源原位碳化,并与无机碳源连接,形成对 Si_3N_4 的完整包覆,得到C- Si_3N_4 复合粉体;

[0047] 步骤三、C-SiC-Si复合材料的制备

[0048] 将C- Si_3N_4 复合粉体放入真空炉中,在1400℃下热处理2h,使 Si_3N_4 分解,形成分散的Si颗粒,Si与C包覆层反应形成SiC,即得到用于锂离子电池的C-SiC-Si复合负极材料。

[0049] 将制备的C-SiC-Si复合负极材料与金属锂装为扣式电池,进行恒流充放电测试,0.1A/g电流密度下的第二次充放电曲线如图3所示,可以看到制备的C-SiC-Si复合负极材料第二次放电比容量1600mAh/g,充电比容量1530mAh/g,充放电效率达到95.7%,展示出优

异的电化学性能。

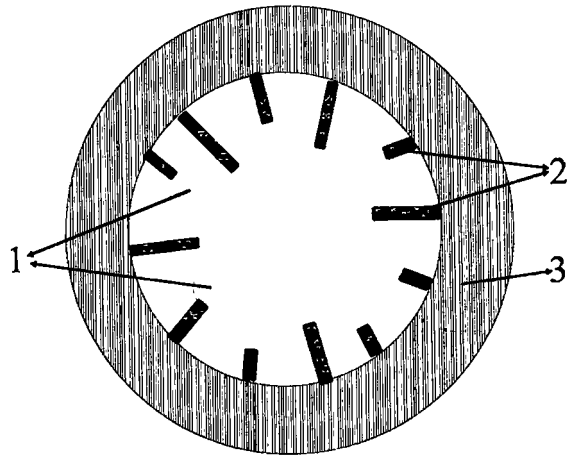


图1

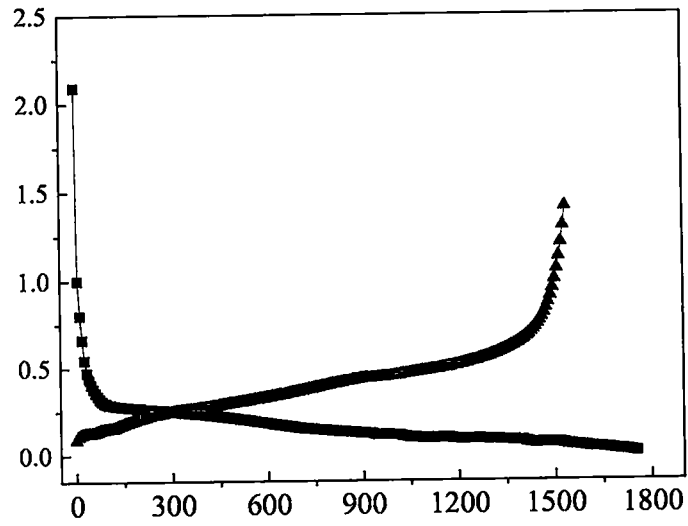


图2

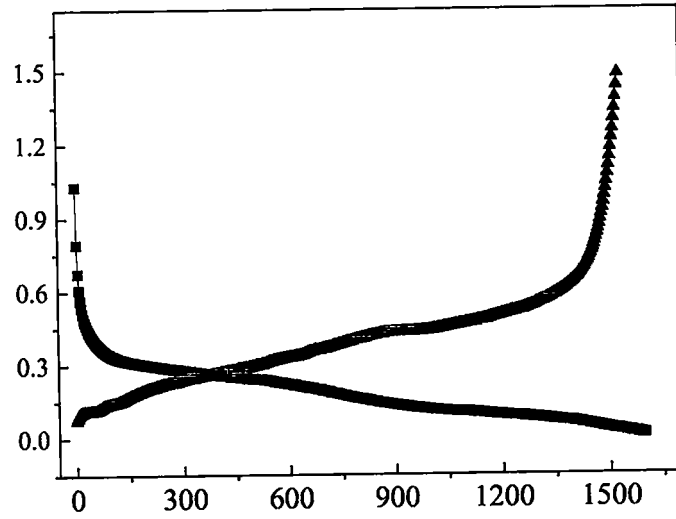


图3