



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115275176 A

(43) 申请公布日 2022. 11. 01

(21) 申请号 202211205598.9 *H01M 10/052* (2010.01)
(22) 申请日 2022.09.30 *C01B 32/21* (2017.01)
(71) 申请人 河北格力钛新能源有限公司 *C01B 33/02* (2006.01)
地址 056300 河北省邯郸市复兴区邯武快
速路北侧银隆新能源产业园 *C01B 32/05* (2017.01)
申请人 格力钛新能源股份有限公司 *B82Y 30/00* (2011.01)
珠海广通汽车有限公司 重庆大学
(72) 发明人 蒋世用 钟宽 詹世英 张正
姚骏 丁坤鹏 吴瑞华
(74) 专利代理机构 北京博浩百睿知识产权代理
有限责任公司 11134
专利代理师 丰佩印
(51) Int.Cl.
H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)

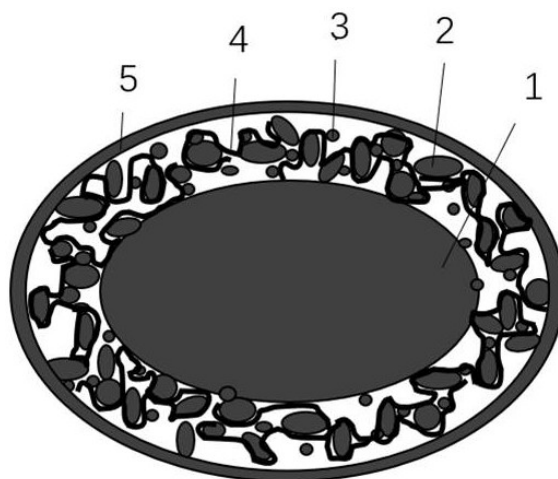
权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

硅碳复合材料的制备方法、锂电池

(57) 摘要

本发明提供了一种硅碳复合材料的制备方法、锂电池。包括将采用湿法球磨获得的纳米级硅浆料和纳米级碳前驱体浆料混合,获得混合浆料;向混合浆料中加入微米级的石墨基体和纳米级的导电剂,得到硅碳复合物前驱体;利用溶剂将硅碳复合物前驱体中的碳前驱体用溶剂溶解出来后,获得硅碳复合材料,硅碳复合材料为核壳结构,其外层为具有碳包覆辅助剂的碳包覆层;次层为多孔中间层,其材料为纳米级导电剂和表面包覆碳的纳米级硅的复合层;内核为微米级石墨基体。采用本申请的方法获得的硅碳复合材料,因该硅碳复合材料的多孔结构是由纳米级的碳前驱体溶解而成,为纳米硅在充放电的体积膨胀提供空间,避免硅基复合材料的粉碎现象,提高材料的稳定性。



1. 一种硅碳复合材料的制备方法,其特征在于,包括:

将采用湿法球磨获得的纳米级硅浆料和纳米级碳前驱体浆料混合,获得混合浆料;

向所述混合浆料中加入微米级的石墨基体和纳米级的导电剂,并研磨分散、喷雾干燥,得到硅碳复合物前驱体;

利用溶剂将所述硅碳复合物前驱体中的所述碳前驱体用溶剂溶解出来后,在碳包覆辅助剂的作用下进行液相包覆,然后依次进行烘干、碳化,获得硅碳复合材料;

其中,所述硅碳复合材料为核壳结构,其外层为具有所述碳包覆辅助剂的碳包覆层;次层为多孔中间层,其材料为所述纳米级导电剂和表面包覆碳的所述纳米级硅的复合层;内核为所述微米级石墨基体。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在湿法球磨中采用微米级硅球磨获取所述纳米级硅浆料,其中,微米级硅的粒径在1-20微米之间,球磨后的硅纳米颗粒的粒径为10-150nm之间。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,球磨后的粉状碳前驱体的粒径为10-500纳米之间。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,将采用湿法球磨获得的纳米级硅浆料和纳米级碳前驱体浆料混合,获得混合浆料,包括:将微米级的硅粉加入球磨分散的溶剂中,搅拌使硅粉润湿并混合后,加入氧化锆球的球磨罐中进行球磨,获得纳米级硅浆料,称取毫米级所述碳前驱体,研磨粉碎后,加入有氧化锆球的球磨罐中,再加入球磨分散的溶剂进行球磨,获得纳米级所述碳前驱体浆料,把纳米级所述硅浆料、所述碳前驱体浆料加入到研磨罐的中转罐中,预搅拌均匀,获得所述混合浆料;

向所述混合浆料中加入微米级的石墨基体和纳米级的导电剂,并研磨分散、喷雾干燥,得到硅碳复合物前驱体,包括:在研磨罐中加入所述导电剂与所述混合浆料混合,搅拌均匀,将粘接剂溶解到球磨分散的溶剂中,然后加入研磨罐中,搅拌均匀;将所述石墨基体加入到研磨罐中,搅拌均匀后,进行研磨分散作业;研磨分散完成后,进行喷雾干燥,获得所述硅碳复合物前驱体;

利用溶剂将所述硅碳复合物前驱体中的所述碳前驱体用溶剂溶解出来后,在碳包覆辅助剂的作用下进行液相包覆,然后依次进行烘干、碳化,获得硅碳复合材料,包括:以喷雾干燥重量的预设值加入所述碳包覆剂和球磨分散溶剂,在行星搅拌罐内搅拌均匀之后,在预设温度值下进行真空烘烤预设时长后,进行碳化处理;取出经碳化处理后的样品,对所述样品进行粉碎处理,过400目筛,获得所述硅碳复合材料。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,所述碳化处理包括:

在惰性气体为氮气、氩气、氦气或氙气的氛围下进行碳化处理,氮气流量1.5L/min至2.5L/min,以2°C/min至10°C/min的升温速率,加温到200°C至600°C,保温0.5h至5.5h,然后再以1.5°C/min至5°C/min的升温速率,升温到700°C至1000°C,碳化0.5h至5.5h,之后自然冷却到100°C以下,获得所述样品。

6. 根据权利要求1或4所述的方法,其特征在于,

所述导电剂为SP导电炭黑、银纳米颗粒、铜纳米颗粒、金纳米颗粒、银纳米线、铜纳米线、碳纳米管、气相生长碳纤维、氧化锌纳米棒、碳化硅纳米线、氮化硼纳米线中的至少一种;

所述碳包覆辅助剂为SP导电炭黑、纳米氧化铝、纳米氧化硅、纳米氧化镁、纳米勃姆石、纳米二氧化钛中的至少一种,且所述碳包覆辅助剂的粒径为10-100nm之间;

所述碳前驱体为聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、酚醛树脂、脲醛树脂、密胺甲醛树脂、环氧树脂、沥青、不饱和聚酯树脂、聚氨酯中的至少一种;

球磨分散的溶剂为乙醇、丙酮、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、异丙醇、醋酸乙酯、去离子水、甲苯、二甲苯、四氢呋喃、乙腈中的至少一种。

7. 根据权利要求1或4所述的方法,其特征在于,

溶解所述碳前驱体的溶剂为乙醇、甲醇、丙酮、乙醚、乙酸乙酯、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、甲苯、二甲苯、四氢呋喃、乙腈的至少一种;

溶解到分散溶剂中的粘接剂为海藻酸钠、羧甲基纤维素钠、聚丙烯酸、聚偏氟乙烯、聚乙烯醇、聚乙二醇、丁苯橡胶、甲基纤维素、乙基纤维素、壳聚糖中的至少一种。

8. 根据权利要求1或4所述的方法,其特征在于,硅材料占硅与石墨总质量的10%至80%之间,加入所述碳前驱体的量占总加入固体的量的5%至50%之间,加入所述导电剂的量占总加入固体的量的1%至10%之间,加入所述碳包覆辅助剂的量占被包覆材料的1%至10%之间。

9. 一种锂电池,所述锂电池的负极包括硅碳复合材料,其特征在于,所述硅碳复合材料由权利要求1至8中任一项所述的硅碳复合材料的制备方法制备而成。

硅碳复合材料的制备方法、锂电池

技术领域

[0001] 本发明涉及车辆电池技术领域,具体而言,涉及一种硅碳复合材料的制备方法、锂电池。

背景技术

[0002] 锂离子电池主要往高能量密度方向发展,当前的主流方向为高镍正极搭配硅基负极,能量密度达300-400Wh/kg。硅基负极材料在常温下,硅负极与锂合金化产生的富锂产物 $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$ 相,容量高达3572mAh/g,远高于石墨负极理论比容量的372mAh/g。但硅基负极材料在反复充放电过程中,Si与 $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$ 相转变可产生巨大体积膨胀(高达270%),会导致电极材料的结构性粉化和容量快速下降。并且硅的导电性差。行业主要通过纳米化、碳包覆、负载在导电良好的载体、造孔和预锂化等技术改善硅基负极材料的性能。

发明内容

[0003] 本发明的主要目的在于提供一种硅碳复合材料的制备方法、锂电池,以解决现有技术中电极材料的结构性粉化和容量快速下降的问题。

[0004] 为了实现上述目的,根据本发明的一个方面,提供了一种硅碳复合材料的制备方法,包括:将采用湿法球磨获得的纳米级硅浆料和纳米级碳前驱体浆料混合,获得混合浆料;向混合浆料中加入微米级的石墨基体和纳米级的导电剂,并研磨分散、喷雾干燥,得到硅碳复合物前驱体;利用溶剂将硅碳复合物前驱体中的碳前驱体用溶剂溶解出来后,在碳包覆辅助剂的作用下进行液相包覆,然后依次进行烘干、碳化,获得硅碳复合材料;其中,硅碳复合材料为核壳结构,其外层为具有碳包覆辅助剂的碳包覆层;次层为多孔中间层,其材料为纳米级导电剂和表面包覆碳的纳米级硅的复合层;内核为微米级石墨基体。

[0005] 进一步地,在湿法球磨中采用微米级硅球磨获取纳米级硅浆料,其中,微米级硅的粒径在1-20微米之间,球磨后的硅纳米颗粒的粒径为10-150nm之间。

[0006] 进一步地,球磨后的粉状碳前驱体的粒径为10-500纳米之间。

[0007] 进一步地,将采用湿法球磨获得的纳米级硅浆料和纳米级碳前驱体浆料混合,获得混合浆料,包括:将微米级的硅粉加入球磨分散的溶剂中,搅拌使硅粉润湿并混合后,加入氧化锆球的球磨罐中进行球磨,获得纳米级硅浆料;称取毫米级碳前驱体,研磨粉碎后,加入有氧化锆球的球磨罐中,再加入球磨分散的溶剂进行球磨,获得纳米级碳前驱体浆料;把纳米级硅浆料、碳前驱体浆料加入到研磨罐的中转罐中,预搅拌均匀,获得混合浆料;向所述混合浆料中加入微米级的石墨基体和纳米级的导电剂,并研磨分散、喷雾干燥,得到硅碳复合物前驱体,包括:在研磨罐中加入导电剂与混合浆料混合,搅拌均匀;将粘接剂溶解到球磨分散的溶剂中,然后加入研磨罐中,搅拌均匀;将石墨基体加入到研磨罐中,搅拌均匀后,进行研磨分散作业;研磨分散完成后,进行喷雾干燥,获得硅碳复合物前驱体;利用溶剂将所述硅碳复合物前驱体中的所述碳前驱体用溶剂溶解出来后,在碳包覆辅助剂的作用下进行液相包覆,然后依次进行烘干、碳化,获得硅碳复合材料,包括:以喷雾干燥重量的预

设值加入碳包覆助剂和球磨分散溶剂,在行星搅拌罐内搅拌均匀之后,在预设温度值下进行真空烘烤预设时长后,进行碳化处理;取出经碳化处理后的样品,对样品进行粉碎处理,过400目筛,获得硅碳复合材料。

[0008] 进一步地,碳化处理包括:在惰性气体为氮气、氩气、氦气或氙气的氛围下进行碳化处理,氮气流量1.5L/min至2.5L/min,以2°C/min至10°C/min的升温速率,加温到200°C至600°C,保温0.5h至5.5h,然后再以1.5°C/min至5°C/min的升温速率,升温到700°C至1000°C,碳化0.5h至5.5h,之后自然冷却到100°C以下,获得所述样品。

[0009] 进一步地,导电剂为SP导电炭黑、银纳米颗粒、铜纳米颗粒、金纳米颗粒、银纳米线、铜纳米线、碳纳米管、气相生长碳纤维、氧化锌纳米棒、碳化硅纳米线、氮化硼纳米线中的至少一种;碳包覆辅助剂为SP导电炭黑、纳米氧化铝、纳米氧化硅、纳米氧化镁、纳米勃姆石、纳米二氧化钛中的至少一种,且碳包覆辅助剂的粒径为10-100nm之间;碳前驱体为聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、酚醛树脂、脲醛树脂、密胺甲醛树脂、环氧树脂、沥青、不饱和聚酯树脂、聚氨酯中的至少一种;球磨分散的溶剂为乙醇、丙酮、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、异丙醇、醋酸乙酯、去离子水、甲苯、二甲苯、四氢呋喃、乙腈中的至少一种。

[0010] 进一步地,溶解碳前驱体的溶剂为乙醇、甲醇、丙酮、乙醚、乙酸乙酯、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、甲苯、二甲苯、四氢呋喃、乙腈的至少一种;溶解到分散溶剂中的粘接剂为海藻酸钠、羧甲基纤维素钠、聚丙烯酸、聚偏氟乙烯、聚乙烯醇、聚乙二醇、丁苯橡胶、甲基纤维素、乙基纤维素、壳聚糖中的至少一种。

[0011] 进一步地,硅材料占硅与石墨总质量的10%至80%,之间,加入碳前驱体的量占总加入固体的量的5%至50%之间,加入导电剂的量占总加入固体的量的1%至10%之间,加入碳包覆辅助剂的量占被包覆材料的1%至10%之间。

[0012] 根据本发明的另一方面,提供了一种锂电池,锂电池的负极包括硅碳复合材料,硅碳复合材料为上述的硅碳复合材料的制备方法制备而成。

[0013] 应用本发明的技术方案,将采用湿法球磨获得的纳米级硅浆料和纳米级碳前驱体浆料混合,获得混合浆料。向混合浆料中加入微米级的石墨基体和纳米级的导电剂,并研磨分散、喷雾干燥,得到硅碳复合物前驱体;利用溶剂将硅碳复合物前驱体中的碳前驱体用溶剂溶解出来后,在碳包覆辅助剂的作用下进行液相包覆,然后依次进行烘干、碳化,获得硅碳复合材料。其中,硅碳复合材料为核壳结构,其外层为具有碳包覆辅助剂的碳包覆层5。次层为多孔中间层,其材料为纳米级导电剂和表面包覆碳的纳米级硅的复合层。硅纳米材料分布于多孔的结构中,给硅基材料的体积膨胀预留空间,避免材料发生互相挤压粉碎,有利于材料本身的稳定性。

附图说明

[0014] 构成本申请的一部分的说明书附图用来提供对本发明的进一步理解,本发明的示意性实施例及其说明用于解释本发明,并不构成对本发明的不当限定。在附图中:

图1示出了根据本发明的一种硅碳复合材料的第一实施例的结构示意图。

[0015] 其中,上述附图包括以下附图标记:

1、石墨负极内核;2、硅纳米颗粒;3、纳米级导电剂;4、多孔碳结构;5、碳包覆层。

具体实施方式

[0016] 需要说明的是,在不冲突的情况下,本申请中的实施例及实施例中的特征可以相互组合。下面将参考附图并结合实施例来详细说明本发明。

[0017] 需要注意的是,这里所使用的术语仅是为了描述具体实施方式,而非意图限制根据本申请的示例性实施方式。如在这里所使用的,除非上下文另外明确指出,否则单数形式也意图包括复数形式,此外,还应当理解的是,当在本说明书中使用术语“包含”和/或“包括”时,其指明存在特征、步骤、操作、器件、组件和/或它们的组合。

[0018] 需要说明的是,本申请的说明书和权利要求书及上述附图中的术语“第一”、“第二”等是用于区别类似的对象,而不必用于描述特定的顺序或先后次序。应该理解这样使用的术语在适当情况下可以互换,以便这里描述的本申请的实施方式例如能够以除了在这里图示或描述的那些以外的顺序实施。此外,术语“包括”和“具有”以及他们的任何变形,意图在于覆盖不排他的包含,例如,包含了一系列步骤或单元的过程、方法、系统、产品或设备不必限于清楚地列出的那些步骤或单元,而是可包括没有清楚地列出的或对于这些过程、方法、产品或设备固有的其它步骤或单元。

[0019] 现在,将参照附图更详细地描述根据本申请的示例性实施方式。然而,这些示例性实施方式可以由多种不同的形式来实施,并且不应当被解释为只限于这里所阐述的实施方式。应当理解的是,提供这些实施方式是为了使得本申请的公开彻底且完整,并且将这些示例性实施方式的构思充分传达给本领域普通技术人员,在附图中,为了清楚起见,有可能扩大了层和区域的厚度,并且使用相同的附图标记表示相同的器件,因而将省略对它们的描述。

[0020] 结合图1所示,根据本申请的具体实施例,提供了一种硅碳复合材料的制备方法。

[0021] 具体地,一种硅碳复合材料的制备方法,包括:将采用湿法球磨获得的纳米级硅浆料和纳米级碳前驱体浆料混合,获得混合浆料。向混合浆料中加入微米级的石墨基体和纳米级的导电剂,并研磨分散、喷雾干燥,得到硅碳复合物前驱体。利用溶剂将硅碳复合物前驱体中的碳前驱体用溶剂溶解出来后,在碳包覆辅助剂的作用下进行液相包覆,然后依次进行烘干、碳化,获得硅碳复合材料。其中,硅碳复合材料为核壳结构,其外层为具有碳包覆辅助剂的碳包覆层5。次层为多孔中间层,其材料为纳米级导电剂和表面包覆碳的纳米级硅的复合层。内核为微米级石墨基体。

[0022] 在本实施例中,如图1所示,多孔硅碳材料的制备主要是通过湿法球磨获得的纳米硅浆料和湿法球磨获得的碳前驱体浆料混合,加入微米级的石墨基体和纳米级导电剂3,喷雾干燥后,把碳前驱体用溶剂溶解出来,同时进行液相包覆,并加入碳包覆辅助剂,烘干后,碳化,获得具有多孔结构包覆石墨基体的硅碳复合材料。因多孔结构是由纳米级的碳前驱体溶解而成,造孔效果显著,为纳米硅在充放电的体积膨胀提供空间,避免硅基复合材料的粉碎现象,提高材料的稳定性。石墨是天然石墨、鳞片石墨、人造石墨、中间相碳微球的至少一种。微米级石墨基体的粒径为1-50微米之间。硅碳复合材料包括:石墨负极内核1、硅纳米颗粒2、纳米级导电剂3、多孔碳结构4与碳包覆层5。

[0023] 进一步地,在湿法球磨中采用微米级硅球磨获取纳米级硅浆料,其中,微米级硅的粒径在1-20微米之间,球磨后的硅纳米颗粒2的粒径为10-150nm之间。这样设置保证了微米级硅能进入多孔中间层,防止出现粉碎现象,提高材料的稳定性。

[0024] 进一步地,球磨后的粉状碳前驱体的粒径为10-500纳米之间。这样设置使得碳前驱体溶解的更加均匀。

[0025] 在本申请的一个实施例中,将采用湿法球磨获得的纳米级硅浆料和纳米级碳前驱体浆料混合,获得混合浆料,包括:将微米级的硅粉加入球磨分散的溶剂中,搅拌使硅粉润湿并混合后,加入氧化锆球的球磨罐中进行球磨,获得纳米级硅浆料。称取毫米级碳前驱体,研磨粉碎后,加入有氧化锆球的球磨罐中,再加入球磨分散的溶剂进行球磨,获得纳米级碳前驱体浆料。把纳米级硅浆料、碳前驱体浆料加入到研磨罐的中转罐中,预搅拌均匀,获得混合浆料。向所述混合浆料中加入微米级的石墨基体和纳米级的导电剂,并研磨分散、喷雾干燥,得到硅碳复合物前驱体,包括:在研磨罐中加入导电剂与混合浆料混合,搅拌均匀。将粘接剂溶解到球磨分散的溶剂中,然后加入研磨罐中,搅拌均匀。将石墨基体加入到研磨罐中,搅拌均匀后,进行研磨分散作业;研磨分散完成后,进行喷雾干燥,获得硅碳复合物前驱体;利用溶剂将所述硅碳复合物前驱体中的所述碳前驱体用溶剂溶解出来后,在碳包覆辅助剂的作用下进行液相包覆,然后依次进行烘干、碳化,获得硅碳复合材料,包括:以喷雾干燥重量的预设值加入碳包覆剂和球磨分散溶剂,在行星搅拌罐内搅拌均匀之后,在预设温度值下进行真空烘烤预设时长后,进行碳化处理;取出经碳化处理后的样品,对样品进行粉碎处理,过400目筛,获得硅碳复合材料。

[0026] 其中,硅粉与石墨基材的重量比为40%,导电剂为气相生长碳纤维,气相生长碳纤维占总固体的4%,碳前驱体为聚氨酯,聚氨酯占总固体的量为15%,粘接剂为丁苯橡胶,丁苯橡胶占总固体的7%,总固体占比为18%。这样设置使得,硅粉与石墨基材研磨的更加均匀,使得最后形成的硅碳复合材料产品纯度更高,简化制备过程,易于规模化制备。

[0027] 在本实施例中,碳化处理包括:在惰性气体为氮气、氩气、氦气或氙气的氛围下进行碳化处理,氮气流量1.5L/min至2.5L/min,以2°C/min至10°C/min的升温速率,加温到200°C至600°C,保温0.5h至5.5h,然后再以1.5°C/min至5°C/min的升温速率,升温到700°C至1000°C,碳化0.5h至5.5h,之后自然冷却到100°C以下,获得所述样品。这样在设置碳化后在多孔碳结构4外部形成碳包覆层,减小整个硅基复合材料与电解液的接触,提高材料的稳定性。

[0028] 进一步地,导电剂为SP导电炭黑、银纳米颗粒、铜纳米颗粒、金纳米颗粒、银纳米线、铜纳米线、碳纳米管、气相生长碳纤维、氧化锌纳米棒、碳化硅纳米线、氮化硼纳米线中的至少一种;碳包覆辅助剂为SP导电炭黑、纳米氧化铝、纳米氧化硅、纳米氧化镁、纳米勃姆石、纳米二氧化钛中的至少一种,且碳包覆辅助剂的粒径为10-100nm之间;碳前驱体为聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、酚醛树脂、脲醛树脂、密胺甲醛树脂、环氧树脂、沥青、不饱和聚酯树脂、聚氨酯中的至少一种;球磨分散的溶剂为乙醇、丙酮、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、异丙醇、醋酸乙酯、去离子水、甲苯、二甲苯、四氢呋喃、乙腈中的至少一种。这样设置使得外层的碳包覆,纳米硅表面的碳包覆,和纳米硅之间的导电剂,形成多维的导电网络结构,有利于硅基复合材料整体的导电性提升。

[0029] 溶解碳前驱体的溶剂为乙醇、甲醇、丙酮、乙醚、乙酸乙酯、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、甲苯、二甲苯、四氢呋喃、乙腈的至少一种;溶解到分散溶剂中的粘接剂为海藻酸钠、羧甲基纤维素钠、聚丙烯酸、聚偏氟乙烯、聚乙烯醇、聚乙二醇、丁苯橡胶、甲基纤维素、乙基纤维素、壳聚糖中的至少一种。这样设置使得碳前驱能充分的得到溶解。

[0030] 硅材料占硅与石墨总质量的10%至80%之间,加入碳前驱体的量占总加入固体的量的5%至50%之间,加入导电剂的量占总加入固体的量的1%至10%之间,加入碳包覆辅助剂的量占被包覆材料的1%至10%之间。这样设置使得得到的多孔结构的制备无需额外除掉,为硅碳复合材料的自身组成材料,不引入额外的物质,提高产品纯度,简化制备过程,易于规模化制备。

[0031] 实施例1

将D50为5微米的硅粉1000g,加入2000g NMP,手工预搅拌使硅粉润湿和初步混合后,加入有0.3mm直径氧化锆球的球磨罐中,球磨24h,搅拌速度1500r/min,获得D50粒径为105nm纳米硅浆料。称毫米级块状沥青344g,用研钵手工研磨粉碎后,加入有1mm直径氧化锆球的球磨罐中,再加入1947g NMP,球磨8h,搅拌速率1000r/min。再转移到0.3mm直径的氧化锆球磨罐中,球磨4h,转速1000r/min,获得D50为60nm的沥青浆料。把纳米硅浆料、沥青浆料加入到分散研磨罐的中转罐中,预搅拌均匀。在研磨罐中加入51.5g导电纳米颗粒SP,与罐中浆料混合,预搅拌均匀。把51.5g胶PVDF溶解到2393g的NMP中,加入到研磨罐中,与罐中的料搅拌均匀。把667g的D50为10微米的人造石墨加入到研磨罐中,与罐中的料预搅拌均匀。以上浆料中,硅在硅-石墨的比例为60%,导电纳米颗粒SP占总固体(不含胶和沥青)的3%,沥青占总固体的量为20%,胶占总固体的3%,固含为25%。然后进行研磨分散,研磨转速2000r/min,研磨时间5h。研磨完后,进行喷雾干燥,获得硅碳复合物前驱体1.96kg。取喷雾干燥1000g,同时称取5%碳包覆助剂纳米氧化铝,即50g,粒径为30nm,再加入溶剂四氢呋喃1500g,在行星搅拌罐内搅拌均匀。四氢呋喃可使分散在石墨基体表面的沥青溶解,与纳米氧化铝和溶解沥青后的喷雾粉料形成浆料。之后在80℃真空烘烤4h,最后进行碳化处理。碳化是在惰性气体氮气的氛围下进行。氮气流量2L/min,以3℃/min的升温速率,加温到350℃,保温2h;然后再以2℃/min的升温速率,升温到800℃,碳化4h,之后自然冷却到100℃以下,取出样品。对样品进行粉碎处理,过400目筛,获得硅碳材料。对所得多孔硅碳复合材料进行扣电半电池测试,克容为1005mAh/g,最高首效为91.2%。

[0032] 实施例2

将D50为2微米的硅粉1000g,加入2500g 醋酸乙酯,手工预搅拌使硅粉润湿和初步混合后,加入有0.3mm直径氧化锆球的球磨罐中,球磨12h,搅拌速度1500r/min,获得D50粒径为95nm的纳米硅浆料。称毫米级块状聚乙烯526g,用研钵手工研磨粉碎后,加入有1mm直径氧化锆球的球磨罐中,再加入4737g 醋酸乙酯,球磨8h,搅拌速率1000r/min。再转入0.3mm粒径氧化锆球磨罐中,球磨3h,转速1000r/min,得D50粒径为50nm的聚乙烯颗粒。把纳米硅浆料、聚乙烯浆料加入到分散研磨罐的中转罐中,预搅拌均匀。在研磨罐中加入105g纳米线BN,与罐中浆料混合,预搅拌均匀。把168g胶PAA溶解到2690g的醋酸乙酯中,加入到研磨罐中,与罐中的料预搅拌均匀。把1000g的D50为15微米的鳞片石墨加入到研磨罐中,与罐中的料预搅拌均匀。以上浆料中,硅在硅-石墨的比例为50%,纳米线BN占总固体(不含胶和聚乙烯)的5%,聚乙烯占总固体的量为25%,胶占总固体的8%,固含为22%。然后进行研磨分散,研磨转速2000r/min,研磨时间5h。研磨完后,进行喷雾干燥,获得硅碳复合物前驱体2.63kg。以喷雾干燥重量的3%加入碳包覆助剂SP,即78.9g,粒径为50nm,再加入溶剂丙酮4675g,在行星搅拌罐内搅拌均匀。丙酮可使分散在石墨基体表面的聚乙烯纳米颗粒溶解,与SP和溶解聚乙烯纳米颗粒后的喷雾粉料形成浆料。之后在80℃真空烘烤4h,最后进行碳

化处理。碳化是在惰性气体氮气的氛围下进行。氮气流量2L/min,以3°C/min的升温速率,加温到250°C,保温2h;然后再以2°C/min的升温速率,升温到820°C,碳化4h,之后自然冷却到100°C以下,取出样品。对样品进行粉碎处理,过400目筛,获得硅碳材料。

[0033] 实施例3

将D50为3微米的硅粉1000g,加入4500g异丙醇,手工预搅拌使硅粉润湿和初步混合后,加入有0.2mm直径氧化锆球的球磨罐中,球磨16h,搅拌速度1500r/min,获得D50粒径为90nm的纳米硅浆料。称毫米级块状聚氨酯390g,用研钵手工研磨粉碎后,加入有1mm直径氧化锆球的球磨罐中,再加入2865g 异丙醇,球磨6h,搅拌速率1000r/min,再转到粒径为0.2mm氧化锆球磨罐中,球磨3h,转速1000r/min,得D50粒径为40nm的聚氨酯颗粒。把纳米硅浆料、聚氨酯浆料加入到分散研磨罐的中转罐中,预搅拌均匀。在研磨罐中加入104g VGCF,与罐中浆料混合,预搅拌均匀。把182g乙基纤维胶溶解到7108g的异丙醇中,加入到研磨罐中,与罐中的料预搅拌均匀。把1500g的D50为16微米的人造石墨加入到研磨罐中,与罐中的料预搅拌均匀。然后进行研磨分散,研磨转速2000r/min,研磨时间5h。研磨完后,进行喷雾干燥,获得硅碳复合物前驱体2.96kg。以喷雾干燥重量的5%加入碳包覆助剂纳米勃姆石,即148g,粒径为60nm,再加入溶剂DMF 4662g,在行星搅拌罐内搅拌均匀。DMF可使分散在石墨基体表面的聚氨酯纳米颗粒溶解,与勃姆石和溶解聚氨酯纳米颗粒后的喷雾粉料形成浆料。之后在80°C真空烘烤4h,最后进行碳化处理。对样品进行粉碎处理,过400目筛,获得硅碳复合材料。这样设置作为纳米硅的碳包覆和多孔结构的外部碳包覆的碳包覆材料来源,无需额外除掉,为硅碳复合材料的自身组成材料,不引入额外的物质,提高产品纯度,简化制备过程,易于规模化制备。

[0034] 对比例1

在实施例1中,喷雾干燥后的样品,取500g,直接与750g四氢呋喃溶剂混合,后面的工序与实施例相同。碳化后得到的产品,无包覆助剂,包覆层只是由溶解的沥青包覆在硅碳颗粒上。对所得多孔硅碳复合材料进行扣电半电池测试,克容为924mAh/g,最高首效为86.2%。

[0035] 对比例2

在实施例1中,喷雾干燥后的样品,取400g,直接进行碳化。碳化后得到的产品,无进一步的造孔处理和包覆处理。对所得硅碳复合材料进行扣电半电池测试,克容为905mAh/g,最高首效为84.1%。

[0036] 对比例3

在实施例3中,除了在研磨分散阶段不加纳米导电剂VGCF外,其他与实施例3相同,获得在硅多孔层无VGCF的硅碳复合多孔材料。对所得多孔硅碳复合材料进行扣电半电池测试,克容为992mAh/g,最高首效为87.2%。

[0037] 进一步地,通过加入纳米导电剂、溶解碳包覆前驱体,同时在包覆助剂下进行二次包覆处理,可获得硅层为多孔结构、具有碳包覆和立体导电网络的多孔硅碳复合材料。制备的多孔结构是由溶解纳米级碳前驱体而形成的,造孔效果显著,硅纳米材料分布于多孔的结构中,给硅基材料的体积膨胀预留空间,避免材料发生互相挤压粉碎,有利于材料本身的稳定性。复合材料外层碳包覆、纳米导电剂和纳米硅表面的碳包覆层,提高材料的导电性,提升材料的克容和首效。无纳米导电剂、无碳包覆助剂、无包覆处理,均会降低材料的克容

和首效。这种多孔结构的制备,溶解的碳前驱体,在实现造孔的同时,作为纳米硅的碳包覆和多孔结构的外部碳包覆的碳包覆材料来源,无需额外除掉,为硅碳复合材料的自身组成材料,不引入额外的物质,提高产品纯度,简化制备过程,易于规模化制备。

[0038] 在本申请另一实施例中,提供了一种锂电池,锂电池的负极包括硅碳复合材料,硅碳复合材料为上述的硅碳复合材料的制备方法制备而成。

[0039] 为了便于描述,在这里可以使用空间相对术语,如“在……之上”、“在……上方”、“在……上表面”、“上面的”等,用来描述如在图中所示的一个器件或特征与其他器件或特征的空间位置关系。应当理解的是,空间相对术语旨在包含除了器件在图中所描述的方位之外的在使用或操作中的不同方位。例如,如果附图中的器件被倒置,则描述为“在其他器件或构造上方”或“在其他器件或构造之上”的器件之后将被定位为“在其他器件或构造下方”或“在其他器件或构造之下”。因而,示例性术语“在……上方”可以包括“在……上方”和“在……下方”两种方位。该器件也可以其他不同方式定位(旋转90度或处于其他方位),并且对这里所使用的空间相对描述作出相应解释。

[0040] 除上述以外,还需要说明的是在本说明书中所谈到的“一个实施例”、“另一个实施例”、“实施例”等,指的是结合该实施例描述的具体特征、结构或者特点包括在本申请概括性描述的至少一个实施例中。在说明书中多个地方出现同种表述不是一定指的是同一个实施例。进一步来说,结合任一实施例描述一个具体特征、结构或者特点时,所要主张的是结合其他实施例来实现这种特征、结构或者特点也落在本发明的范围内。

[0041] 在上述实施例中,对各个实施例的描述都各有侧重,某个实施例中未详述的部分,可以参见其他实施例的相关描述。

[0042] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

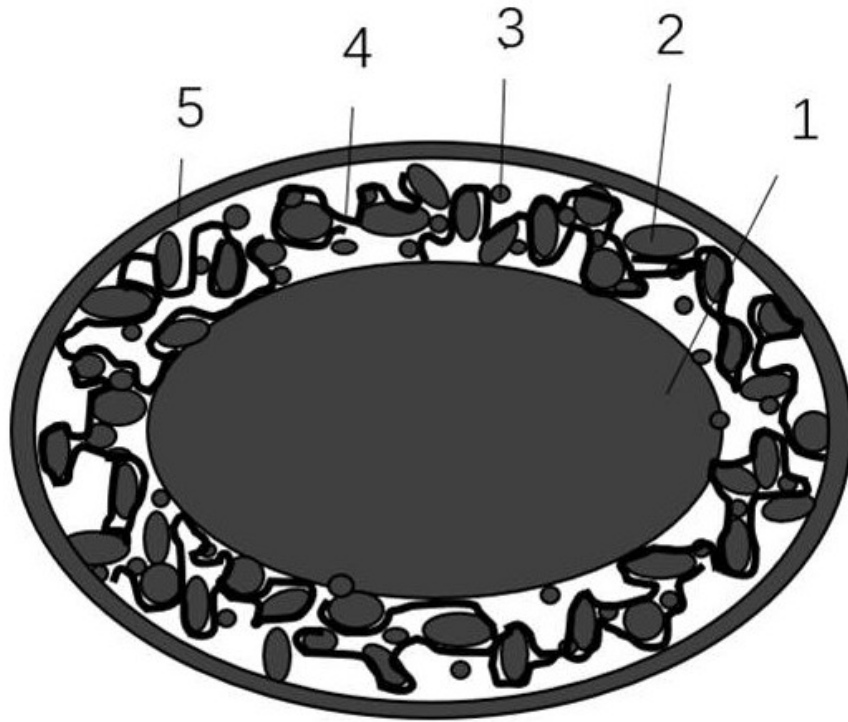


图1