



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103035917 B

(45) 授权公告日 2014. 08. 13

(21) 申请号 201310007838. 9

(22) 申请日 2013. 01. 09

(73) 专利权人 北京科技大学

地址 100083 北京市海淀区学院路 30 号

(72) 发明人 赵海雷 吕鹏鹏 刘欣 王捷

王静

(74) 专利代理机构 北京金智普华知识产权代理

有限公司 11401

代理人 皋吉甫

(51) Int. Cl.

H01M 4/583(2010. 01)

H01M 4/48(2010. 01)

审查员 成慧明

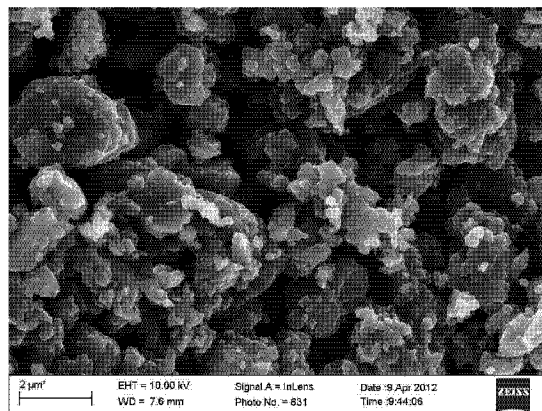
权利要求书2页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种锂离子电池二氧化硅 / 碳复合负极材料的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种锂离子电池用二氧化硅 / 碳复合负极材料的制备方法,属于新材料和电化学领域。本发明以正硅酸乙酯为硅源,采用溶胶-凝胶法和常压干燥工艺制备具有干凝胶或气凝胶结构的多孔二氧化硅,对多孔二氧化硅进行球磨处理,并通过碳包覆和热处理,制备出纳米二氧化硅 / 碳复合负极材料。本发明的优点在于颗粒粉体细小且均匀,工艺过程简单,条件温和,便于规模化制备。此方法制备的二氧化硅 / 碳复合负极材料具有较高比容量以及良好循环稳定性,是一种理想的锂离子电池负极材料,可广泛应用于各种便携式电子设备、电动汽车以及航空航天等领域。



1. 一种锂离子电池二氧化硅 / 碳复合负极材料的制备方法,其特征是先由溶胶-凝胶法制备出具备干凝胶或气凝胶结构的多孔二氧化硅,再结合球磨、碳包覆和热处理工艺,制备纳米级二氧化硅 / 碳复合负极材料,具体工艺步骤为:

(1) 配制溶液:选用分析纯正硅酸乙酯为硅源,溶解于无水乙醇中,再加入去离子水,搅拌均匀形成透明溶液;其中无水乙醇与正硅酸乙酯的体积比控制在:无水乙醇 / 正硅酸乙酯 = 1 ~ 3,正硅酸乙酯与去离子水的体积比控制在:正硅酸乙酯 / 去离子水 = 3 ~ 10,此溶液记为溶液 A;

选用氨水为碱性催化剂,溶解于去离子水中,搅拌均匀形成透明溶液,形成的溶液中氨水浓度控制在 0.01 ~ 0.2mol/100ml,此溶液记为溶液 B;

选用有机碳源,溶解于溶剂中,搅拌均匀形成透明溶液,其中有机碳源浓度控制在 20 ~ 70g/100ml,此溶液记为溶液 C;

(2) 在搅拌条件下,向溶液 A 中滴加酸性催化剂,调节溶液的 pH 值在 1 ~ 5;

(3) 将溶液 B 滴加到 pH 值在 1 ~ 5 的溶液 A 中,并调节溶液的 pH 值为 7 ~ 10,静置后形成凝胶;

(4) 向步骤 (3) 形成的凝胶中加入无水乙醇进行老化,每隔 24h 置换无水乙醇,重复 3 ~ 10 次;

(5) 将步骤 (4) 中的凝胶进行常压干燥,得到疏松的多孔二氧化硅材料;

(6) 称取步骤 (5) 得到的多孔二氧化硅材料,利用无水乙醇为溶剂,进行湿法球磨,得到二氧化硅料浆;

(7) 将溶液 C 滴加到步骤 (6) 得到的二氧化硅料浆中,搅拌后进行干燥,得到前驱体产物;

(8) 氮气或氩气保护气氛下,将步骤 (7) 所得的前驱体产物升温至 700 ~ 900°C 保温 1 ~ 4h,随炉冷却至室温制得纳米二氧化硅 / 碳复合负极材料粉体。

2. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池二氧化硅 / 碳复合负极材料的制备方法,其特征在于:步骤 (1) 所述的有机碳源为蔗糖、葡萄糖、酚醛树脂、环氧树脂、PVDF 或沥青。

3. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池二氧化硅 / 碳复合负极材料的制备方法,其特征在于:步骤 (1) 所述的溶剂为去离子水、去离子水与无水乙醇的混合液、无水乙醇或甲醇。

4. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池二氧化硅 / 碳复合负极材料的制备方法,其特征在于:步骤 (2) 所述的酸性催化剂为分析纯盐酸、硝酸或乙酸。

5. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池二氧化硅 / 碳复合负极材料的制备方法,其特征在于:步骤 (5) 所述的常压干燥为依次在室温和 80°C 环境下干燥 1 ~ 3 天。

6. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池二氧化硅 / 碳复合负极材料的制备方法,其特征在于:步骤 (6) 所述的球磨液中,所用多孔二氧化硅的量为 1 ~ 3g/50ml 无水乙醇。

7. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池二氧化硅 / 碳复合负极材料的制备方法,其特征在于:步骤 (6) 所述的球磨转速为 200 ~ 400rpm,球磨时间为 3 ~ 20h。

8. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池二氧化硅 / 碳复合负极材料的制备方法,其特征在于:步骤 (7) 所述的溶液 C 加入量,使得二氧化硅料浆中碳与二氧化硅的物质的量之比控制在:碳 / 二氧化硅 = 1 ~ 5。

9. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池二氧化硅 / 碳复合负极材料的制备方法,其特征

---

在于：步骤(7)所述的干燥为常压烘箱中干燥或旋转蒸发干燥。

## 一种锂离子电池二氧化硅 / 碳复合负极材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于新材料和电化学领域,具体涉及一种新型可充放电锂离子电池二氧化硅 / 碳复合负极材料的制备方法。

### 背景技术

[0002] 随着便携式电子设备和电动交通工具的快速发展,高性能锂离子电池的研究已成为全球关注的焦点。目前商业化的锂离子电池中负极采用的是石墨负极材料,经过大量的改进工作,目前石墨的实际储锂容量已越来越趋近其理论容量(石墨理论容量为 372 mAh/g, 855 mAh/cm<sup>3</sup>),因而进一步提高其比容量的潜力已非常有限。为满足高性能锂离子电池对高容量负极材料的需求,必须研究开发新型高比容量的锂离子电池负极电极材料。

[0003] 硅的理论储锂容量高达 4200 mAh/g,是一种非常有发展前途的高比容量负极材料,现已成为该领域研究的热点之一。但是硅基负极存在两大问题:一是在充放电过程中硅基负极伴随着较大的体积变化,该体积变化易导致电极开裂和粉化,进而导致电极容量迅速衰减;二是硅的电子导电能力较差,从而影响活性组分容量的发挥和电极的倍率性能。

[0004] 针对硅的以上缺点,目前主要通过以下方法来改善硅基材料的电化学性能:1) 纳米化。制备出纳米尺度的硅基材料,如硅纳米颗粒、硅纳米线、硅纳米管和硅基纳米薄膜,可以使活性物质的体积变化更加均匀,并使电极材料获得足够多的空间缓解硅的体积效应,同时还能缩短锂离子的扩散距离,提高电极反应速率,改善电极循环性能。但是纳米材料易团聚,单独纳米硅材料不能从根本上解决循环稳定性问题,且制备成本高,工艺复杂。2) 复合化。硅基材料的复合化主要是在降低硅活性相体积效应的同时引入导电性好、体积效应小的活性或非活性缓冲基体,通过体积补偿、增加导电性等方式提高硅基材料的循环稳定性。硅的复合化主要有硅碳复合材料和氧化硅基复合材料。

[0005] 氧化硅基复合材料在首次嵌锂过程中可以形成纳米 Si 颗粒和非活性相 Li<sub>2</sub>O 和 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>,活性相 Si 颗粒将均匀分散于非活性相氧化物中,形成硅基复合材料。非活性相一方面可以防止纳米 Si 颗粒的团聚,同时还可以有效缓冲 Si 在充放电过程中的体积效应,获得良好的循环性能。因此氧化硅基复合电极材料得到了广泛的关注和发展。对于晶型良好的二氧化硅,由于其 Si-O 键非常稳定,因而其电化学活性很差。有文献报道(B. Gao, S. Sinha, et al. *Advanced Materials* 13(2001): 816-819)颗粒尺度为 7 nm 的商业化二氧化硅具有一定的电化学活性。也有报道二氧化硅为无定形时其也可以表现出一定的电化学活性。

[0006] (1) 复旦大学化学系余爱水教授研究小组利用商业化的二氧化硅纳米颗粒(颗粒直径为 7 nm)为原料,通过湿化学法和高温热处理,制备出碳包覆二氧化硅复合材料。TEM 结果显示无定形的纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒表面均匀包覆有一层碳膜。二氧化硅含量为 50.1% 的材料电极循环 50 次后仍保持超过 500 mAh/g 的容量(Y. Yao, J. J. Zhang, et al. *Journal of Power Sources* 196 (2011): 10240-10243)。

[0007] (2) 中国科学院物理所王兆翔教授研究小组利用 TEOS 为硅源,通过水热法制

备出二氧化硅 / 硬碳复合负极材料。以该材料制备的电极,其首次可逆比容量高达 630 mAh/g (B. K. Guo, J. Shu, et al. Electrochemistry Communications 10 (2008): 1876-1878),但循环性能一般。

[0008] 纵观文献和专利报道,目前对于二氧化硅材料作为锂离子电池负极材料的研究还很有有限,大家都认为二氧化硅的电化学活性很低或者二氧化硅作为负极材料的研究价值和可用性较小。而已有的对于二氧化硅基负极材料的研究,要么采用商业化纳米二氧化硅为原料,原材料价格昂贵;要么采用水热法制备纳米二氧化硅基复合材料,但材料的产率低,成本较高。本发明拟采用溶胶-凝胶并结合机械球磨的方法制备二氧化硅基复合负极材料。该方法制备条件比较温和,产量大,成本低,便于规模化生产。合成的产物颗粒细小,粒径分布均匀,电化学性能良好。

### 发明内容

[0009] 本发明的目的在于提供一种颗粒细小、粒径分布均匀、具有良好电化学性能的锂离子电池二氧化硅 / 碳复合负极材料的制备方法。

[0010] 一种锂离子电池负极材料的制备方法,其特征在于:通过溶胶-凝胶法制备出具备干凝胶或气凝胶结构的多孔二氧化硅,再利用机械球磨法与碳源进行复合,通过热处理制备纳米级二氧化硅 / 碳复合负极材料。该制备方法简单易行、成本低、便于规模化制备,合成的材料具备良好的电化学性能。

[0011] 其具体步骤为:

[0012] (1) 配置溶液:选用分析纯正硅酸乙酯为硅源,量取所需体积,溶解于一定量无水乙醇中,再加入一定量的去离子水,搅拌均匀形成透明溶液。其中无水乙醇与正硅酸乙酯的体积比控制在:无水乙醇 / 正硅酸乙酯=1~3,正硅酸乙酯与去离子水的体积比控制在:正硅酸乙酯 / 去离子水=3~10,此溶液记为溶液 A;

[0013] 选用氨水为碱性催化剂,量取所需体积,溶解于去离子水中,搅拌均匀形成透明溶液,形成的溶液中氨水浓度控制在 0.01~0.2 mol/100 ml,此溶液记为溶液 B;

[0014] 选用有机碳源,称取所需质量,溶解于溶剂中,搅拌均匀形成透明溶液,其中有机碳源浓度控制在 20~70 g/100 ml,此溶液记为溶液 C;

[0015] (2) 在搅拌条件下,向溶液 A 中滴加酸性催化剂,调节溶液的 pH 值在 1~5;

[0016] (3) 将溶液 B 滴加到 pH 值在 1~5 的溶液 A 中,并调节溶液的 pH 值为 7~10,静置后形成凝胶;

[0017] (4) 向步骤(3)形成的凝胶中加入无水乙醇进行老化,每隔 24 h 置换无水乙醇,重复 3~10 次;

[0018] (5) 将步骤(4)中的凝胶进行常压干燥,得到疏松的多孔二氧化硅材料;

[0019] (6) 称取一定质量的步骤(5)得到的多孔二氧化硅材料,利用无水乙醇为溶剂,进行湿法球磨,得到二氧化硅料浆;

[0020] (7) 将溶液 C 滴加到步骤(6)得到的二氧化硅料浆中,搅拌后进行干燥,得到前驱体产物;

[0021] (8) 氮气或氩气保护气氛下,将步骤(7)所得的前驱体产物升温至 700~900 °C 保温 1~4 h,随炉冷却至室温制得纳米二氧化硅 / 碳复合负极材料粉体。

[0022] 进一步的,步骤(1)所述的有机碳源为蔗糖、葡萄糖、酚醛树脂、环氧树脂、PVDF、沥青等。

[0023] 进一步的,步骤(1)所述的溶剂为去离子水、去离子水与无水乙醇的混合液、无水乙醇、甲醇等。

[0024] 进一步的,步骤(2)所述的酸性催化剂为分析纯盐酸、硝酸或乙酸。

[0025] 进一步的,步骤(5)所述的常压干燥为依次在室温和 80 °C 环境下干燥 1~3 天。

[0026] 进一步的,步骤(6)所述的球磨液中,所用多孔二氧化硅的量为 1~3 g/50 ml 无水乙醇。

[0027] 进一步的,步骤(6)所述的球磨转速为 200~400 rpm,球磨时间为 3~20 h。

[0028] 进一步的,步骤(7)所述的溶液 C 加入量,使得二氧化硅料浆中碳与二氧化硅的物质的量之比控制在:碳 / 二氧化硅 = 1~5。

[0029] 进一步的,步骤(7)所述的干燥为常压烘箱中干燥或旋转蒸发干燥。

[0030] 本发明采用溶胶-凝胶法首先制备具备干凝胶或气凝胶结构的多孔二氧化硅,然后与碳源进行复合,结合球磨和热处理工艺合成出纳米级二氧化硅 / 碳复合材料。本发明的优点在于制备工艺过程简单,反应条件温和,成本低,便于规模化生产;以此方法制备的二氧化硅 / 碳复合材料颗粒细小,粒径、成分分布均匀,具有良好电化学性能,是一种理想的锂离子电池负极材料,可广泛应用于各种便携式电子设备、电动汽车以及航空航天等领域。

#### 附图说明

[0031] 图 1 是实施例 1 的二氧化硅 / 碳复合负极材料的场发射扫描电镜图片。

[0032] 图 2 是实施例 1 的二氧化硅 / 碳复合负极材料的首次充放电曲线图。

[0033] 图 3 是实施例 1 的二氧化硅 / 碳复合负极材料的循环容量图。

#### 具体实施方式

[0034] 下面结合实施例对本发明做进一步说明,但并不限于本发明的保护范围:

[0035] 实施例 1:

[0036] 量取 20 ml 正硅酸乙酯(分析纯)溶解于 40 ml 无水乙醇中,再加入 6 ml 去离子水,搅拌均匀形成透明溶液,记为溶液 A,向溶液 A 中滴加乙酸,调节溶液的 pH 值为 4;量取一定量氨水溶解于去离子水中,形成氨水浓度为 1 mol/L 的溶液 B,将溶液 B 滴加到 pH 值为 4 的溶液 A 中,调节溶液的 pH 值为 8,静置后形成凝胶,向凝胶中加入 15 ml 无水乙醇进行老化,每隔 24 h 置换无水乙醇,重复 3 次后进行常压干燥,在室温下干燥 1 天和 80 °C 环境下干燥 2 天,制备出多孔二氧化硅材料。称取 2.1 g 多孔二氧化硅材料,加入到 40 ml 无水乙醇中进行湿法球磨 5 h,球磨转速为 400 rpm,得到二氧化硅料浆。称取 2.14 g 蔗糖溶解于 10 ml 去离子水中,搅拌均匀形成溶液 C,将溶液 C 滴加到球磨得到的二氧化硅料浆中,搅拌后进行旋转蒸发,转速为 90 rpm,水浴温度为 80 °C,得到前驱体产物,将前驱体产物升温至 900 °C 保温 1h,随炉冷却至室温制得纳米复合负极材料粉体。将制得的 70 wt. % 二氧化硅 / 碳复合材料、15 wt. % 的乙炔黑和 15 wt. % 的 PVdF 混合均匀,制成浆料,均匀涂覆在铜箔上,真空烘干后冲压为圆形电极极片,以金属锂为对电极,1 mol/L LiPF<sub>6</sub>/EMC+DC+EC (体

积比为 1:1:1) 为电解液, Celgard 2400 为隔膜, 组成试验电池。对电池进行恒流充放电测试, 充放电电压范围为 0.01~2.5 V, 结果表明, 其具有较好的电化学性能, 0.1 A/g 的电流密度下, 首次放电比容量为 835.2 mAhg<sup>-1</sup>, 首次库伦效率为 60.5%, 循环 100 次后材料的比容量为 593 mAhg<sup>-1</sup>, 且材料的循环稳定性很好。

[0037] 实施例 2:

[0038] 量取 20 ml 正硅酸乙酯(分析纯) 溶解于 40 ml 无水乙醇中, 再加入 6 ml 去离子水, 搅拌均匀形成透明溶液, 记为溶液 A, 向溶液 A 中滴加乙酸, 调节溶液的 pH 值为 4; 量取一定量氨水溶解于去离子水中, 形成氨水浓度为 1 mol/L 的溶液 B, 将溶液 B 滴加到 pH 值为 4 的溶液 A 中, 调节溶液的 pH 值为 8, 静置后形成凝胶, 向凝胶中加入 15 ml 无水乙醇进行老化, 每隔 24 h 置换无水乙醇, 重复 3 次后进行常压干燥, 在室温下干燥 1 天和 80 °C 环境下干燥 2 天, 制备出多孔二氧化硅材料。称取 2.1 g 多孔二氧化硅材料, 加入到 50 ml 无水乙醇中进行湿法球磨 20 h, 球磨转速为 400 rpm, 得到二氧化硅料浆。称取 2.14 g 蔗糖溶解于 10 ml 去离子水中, 搅拌均匀形成溶液 C, 将溶液 C 滴加到球磨得到的二氧化硅料浆中, 搅拌后进行旋转蒸发, 转速为 90 rpm, 水浴温度为 80 °C, 得到前驱体产物, 将前驱体产物升温至 900 °C 保温 1h, 随炉冷却至室温制得纳米复合负极材料粉体。将制得的 70 wt. % 二氧化硅 / 碳复合材料、15 wt. % 的乙炔黑和 15 wt. % 的 PVdF 混合均匀, 制成浆料, 均匀涂覆在铜箔上, 真空烘干后冲压为圆形电极极片, 以金属锂为对电极, 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>/EMC+DC+EC (体积比为 1:1:1) 为电解液, Celgard 2400 为隔膜, 组成试验电池。对电池进行恒流充放电测试, 充放电电压范围为 0.01~2.5 V, 结果表明, 其具有较好的电化学性能, 0.1 A/g 的电流密度下, 首次放电比容量为 878.2 mAhg<sup>-1</sup>, 首次库伦效率为 60.3%, 循环 100 次后材料的比容量为 576.2 mAhg<sup>-1</sup>, 且材料的循环稳定性很好。

[0039] 实施例 3:

[0040] 量取 20 ml 正硅酸乙酯(分析纯) 溶解于 50 ml 无水乙醇中, 再加入 8 ml 去离子水, 搅拌均匀形成透明溶液, 记为溶液 A, 向溶液 A 中滴加乙酸, 调节溶液的 pH 值为 3; 量取一定量氨水溶解于去离子水中, 形成氨水浓度为 1 mol/L 的溶液 B, 将溶液 B 滴加到 pH 值为 3 的溶液 A 中, 调节溶液的 pH 值为 8, 静置后形成凝胶, 向凝胶中加入 15 ml 无水乙醇进行老化, 每隔 24 h 置换无水乙醇, 重复 3 次后进行常压干燥, 在室温下干燥 1 天和 80 °C 环境下干燥 2 天, 制备出多孔二氧化硅材料。称取 2.1 g 多孔二氧化硅材料, 加入到 50 ml 无水乙醇中进行湿法球磨 6 h, 球磨转速为 300 rpm, 得到二氧化硅料浆。称取 2.14 g 蔗糖溶解于 10 ml 去离子水中, 搅拌均匀形成溶液 C, 将溶液 C 滴加到球磨得到的二氧化硅料浆中, 搅拌后进行旋转蒸发, 转速为 90 rpm, 水浴温度为 80 °C, 得到前驱体产物, 将前驱体产物升温至 900 °C 保温 1h, 随炉冷却至室温制得纳米复合负极材料粉体。将制得的 70 wt. % 二氧化硅 / 碳复合材料、15 wt. % 的乙炔黑和 15 wt. % 的 PVdF 混合均匀, 制成浆料, 均匀涂覆在铜箔上, 真空烘干后冲压为圆形电极极片, 以金属锂为对电极, 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>/EMC+DC+EC (体积比为 1:1:1) 为电解液, Celgard 2400 为隔膜, 组成试验电池。对电池进行恒流充放电测试, 充放电电压范围为 0.01~2.5 V, 结果表明, 其具有较好的电化学性能, 0.1 A/g 的电流密度下, 首次放电比容量为 844.3 mAhg<sup>-1</sup>, 首次库伦效率为 61.1%, 循环 100 次后材料的比容量为 577.9 mAhg<sup>-1</sup>, 且材料的循环稳定性很好。

[0041] 实施例 4:

[0042] 量取 20 ml 正硅酸乙酯(分析纯)溶解于 40 ml 无水乙醇中,再加入 6 ml 去离子水,搅拌均匀形成透明溶液,记为溶液 A,向溶液 A 中滴加乙酸,调节溶液的 pH 值为 4;量取一定量氨水溶解于去离子水中,形成氨水浓度为 1 mol/L 的溶液 B,将溶液 B 滴加到 pH 值为 4 的溶液 A 中,调节溶液的 pH 值为 8,静置后形成凝胶,向凝胶中加入 15 ml 无水乙醇进行老化,每隔 24 h 置换无水乙醇,重复 3 次后进行常压干燥,在室温下干燥 1 天和 80 °C 环境下干燥 2 天,制备出多孔二氧化硅材料。称取 2.1 g 多孔二氧化硅材料,加入到 40 ml 无水乙醇中进行湿法球磨 5 h,球磨转速为 400 rpm,得到二氧化硅料浆。称取 2.25 g 葡萄糖溶解于 10 ml 去离子水中,搅拌均匀形成溶液 C,将溶液 C 滴加到球磨得到的二氧化硅料浆中,搅拌后进行旋转蒸发,转速为 90 rpm,水浴温度为 80 °C,得到前驱体产物,将前驱体产物升温至 900 °C 保温 1h,随炉冷却至室温制得纳米复合负极材料粉体。将制得的 70 wt. % 二氧化硅 / 碳复合材料、15 wt. % 的乙炔黑和 15 wt. % 的 PVdF 混合均匀,制成浆料,均匀涂覆在铜箔上,真空烘干后冲压为圆形电极极片,以金属锂为对电极,1 mol/L  $\text{LiPF}_6$ /EMC+DC+EC (体积比为 1:1:1)为电解液,Celgard 2400 为隔膜,组成试验电池。对电池进行恒流充放电测试,充放电电压范围为 0.01~2.5 V,结果表明,其具有较好的电化学性能,0.1 A/g 的电流密度下,首次放电比容量为 855.4  $\text{mAhg}^{-1}$ ,首次库伦效率为 61.8%,循环 100 次后材料的比容量为 604.3  $\text{mAhg}^{-1}$ ,且材料的循环稳定性很好。



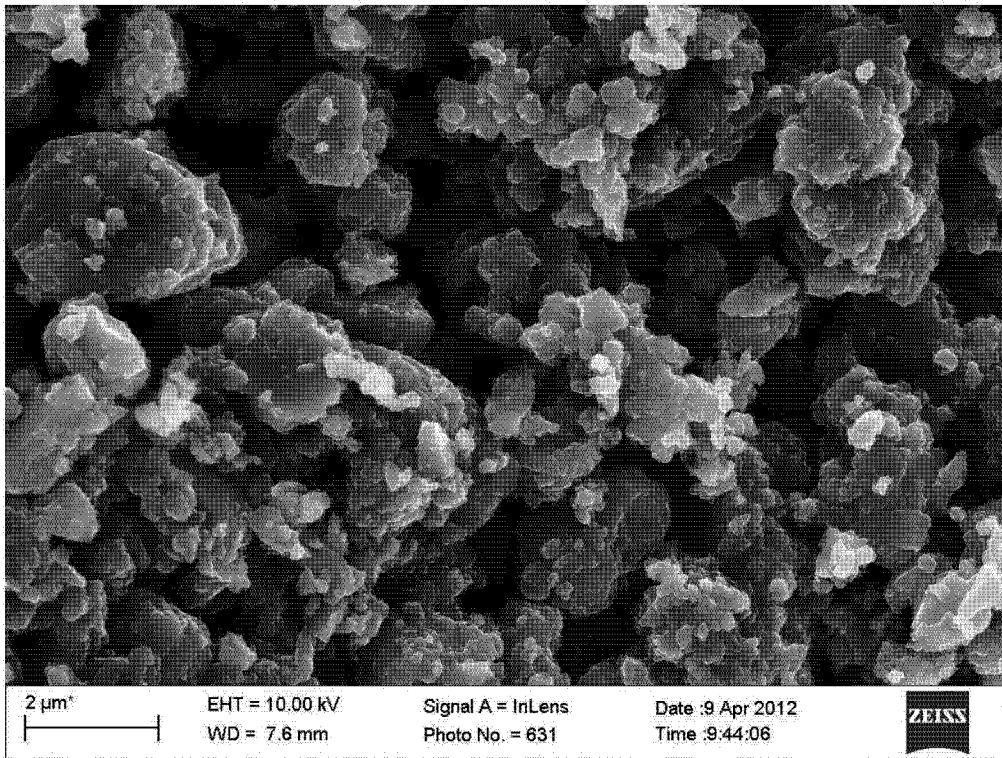


图 1

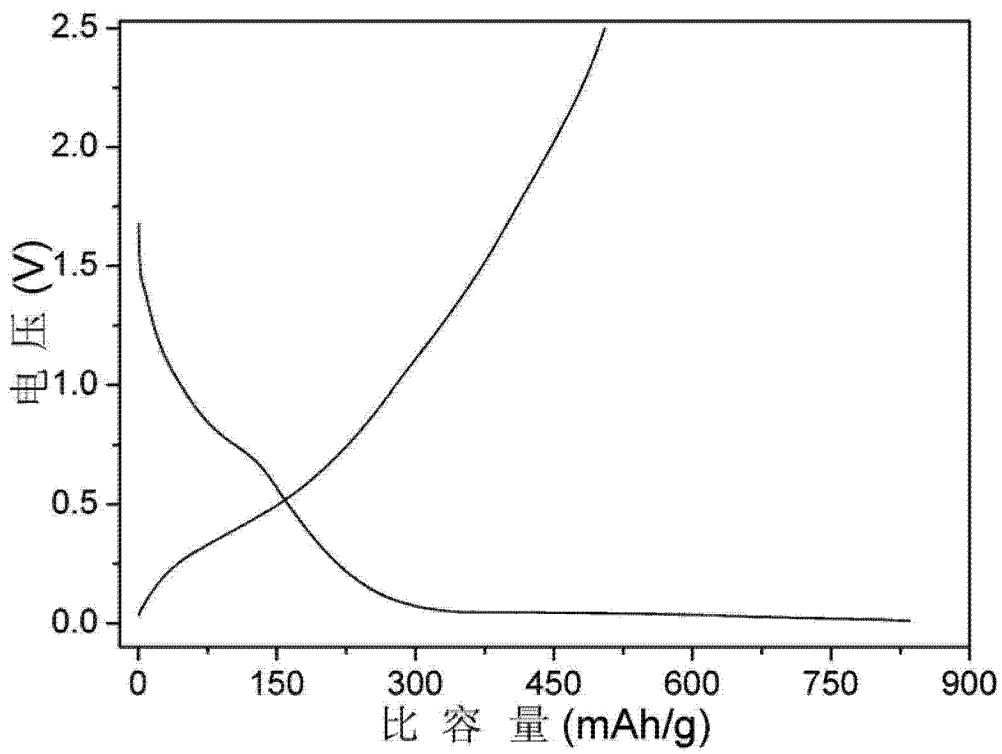


图 2

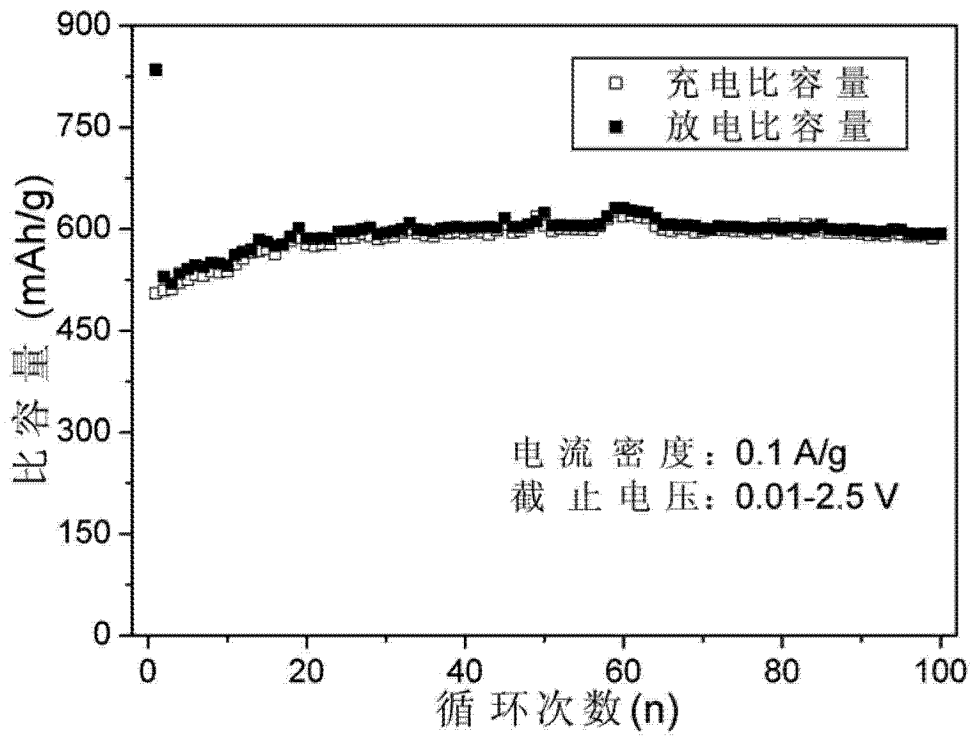


图 3