

一种自支撑结构锂离子电池负极材料及其制备方法和应用

技术领域

本发明涉及锂电池及其电极材料制造技术领域，具体涉及一种自支撑结构锂离子电池负极材料及其制备方法和应用。

背景技术

锂离子电池因其能量密度高和充电速度快而成为最有前途的储能器件，并受到越来越多的研究关注。动力和储能应用市场的快速发展要求可充电锂离子电池具有较高的能量密度和功率密度，且循环寿命长。以 300 Wh/kg 的电池能量密度为目标，假定石墨负极不变，正极材料的能量密度需达到 300 mAh/g。但以目前的正极材料发展水平来看，这面临相当大的挑战。反之，若负极材料的理论比容量达到 700 mAh/g，则正极材料的比容量只需达到 220 mAh/g。由此可见，开发新型高比容量的负极材料对锂离子电池能量密度的提升有着至关重要的作用。

目前，硅基材料已经成为了锂离子电池负极材料中最具潜力的候选材料之一，其理论比容量远超传统商业石墨负极材料十倍之多，并且来源广泛，安全性能高，绿色环保，满足了当今社会对新一代高能量密度电池的需求。然而，作为负极材料，硅在脱嵌锂过程中会发生近乎 300 % 的体积膨胀，巨大的体积变化会引起活性材料的粉化脱落，不稳定的 SEI 膜反复生成，以及极片因受力不均而变形等严重问题，成为了制约其商业化发展的首要因素。

发明内容

有鉴于此，有必要针对上述问题，提供一种自支撑结构锂离子电池负极材料及其制备方法和应用。

为了解决上述技术问题，本发明采用的技术方案是：

第一个方面，本发明提供一种自支撑结构锂离子电池负极材料的制备方法，包括如下步骤：

(1) 将硅基材料、无水乙醇、氨水依次混合，超声 30 min-60 min，搅拌 1 h，再将钛源逐滴滴入混合溶液中，形成均匀混合溶液，在 45℃ 恒温磁力搅拌 24 h，再以 8000~10000 r/min 转速离心、80℃ 真空干燥 6 h，制备得到复合材料；

(2) 将复合材料加入纺丝溶剂中，超声分散，再加入纺丝聚合物，配置成 5 wt%~30 wt% 的静电纺丝溶液；

(3) 静电高压下进行纺丝，接收器为铝箔；

(4) 将静电纺丝纺好的纤维从铝箔揭下，在马弗炉中以 250~300 °C 预氧化 15 min~120 min，其中优选为 30 min；在 700 °C~900 °C 高温碳化 120 min~180 min，其中碳化温度优选为 900 °C，碳化时间优选为 180 min。

进一步的，所述硅基材料、无水乙醇、氨水、钛源的固液比为 0.3g: (200~400)ml: (0.5~1)ml: (0.9~4.8) ml。

进一步的，所述硅基材料为 Si、SiO 或 SiO₂。

进一步的，所述硅基材料尺寸为 30~150 nm。

进一步的，所述钛源为钛酸四丁酯、异丙醇钛、四氯化钛中的一种。

进一步的，所述复合材料、纺丝溶剂、纺丝聚合物的质量比为 0.1~0.5: 5:0.25~1.5。

进一步的，所述纺丝溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、无水乙醇、乙酸、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸乙烯酯中的中的一种或多种组合。

进一步的，所述纺丝聚合物为聚丙烯腈、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、聚偏氟乙烯中至少一种。

进一步的，所述步骤(3)静电纺丝喷丝头与接收器滚轴的距离为 10-18 cm；

静电纺丝喷头来回移动速度为 1-5 mm/s，电压为 10-25 KV；喷流速度为 0.01-0.5 mm/min，丝条致密且均一的粘接在铝箔上。

第二个方面，本发明提供一种采用上述方法制备的自支撑结构锂离子电池负极材料。

第三个方面，本发明提供一种自支撑结构锂离子电池负极材料在锂离子电池上的应用。

本发明所具有的优点和有益效果是：

采用本发明方法所制备的负极材料内部具有核壳结构，利用溶胶凝胶法在硅基材料表面上均匀地包覆了一层 TiO_2 ，外层经煅烧后形成的锐钛矿型 TiO_2 外壳能够提供良好的导电性，还能极大地缓解纳米硅基材料在脱嵌锂时引起的体积膨胀。所述纤维结构具有良好的力学结构性能，在缓解抑制硅基材料的体积膨胀和应力的同时能够保持优异的结构稳定性，且静电纺丝生成的碳纳米纤维构筑了三维导电网络，提升了负极材料整体的导电性能。综合上述，本发明的锂离子电池负极材料具有电导率高、充放电效率高、循环性能优异、首次库伦效率高的优点，并且该制备方法具有操作简便、成本低、高重复性、易工业化的优点。

附图说明

图 1 是实施例 2 所提供的复合材料的 X 射线衍射图；

图 2 是实施例 2 所提供的复合材料扫描电镜图像；

图 3 是本发明实施例 1、2、3、4、5 及对比例 1、2、3、4、5、6、7、8 所提供的复合材料电化学阻抗曲线。

具体实施方式

为了抑制硅基材料的体积膨胀和粉化，提高硅基材料倍率充放电性能和循环性能，本发明提供一种自支撑结构锂离子电池负极材料的制备方法，包括以

下步骤：

(1) 将硅基材料、无水乙醇、氨水依次混合，超声 30 min -60 min，搅拌 1 h，再将钛源逐滴滴入混合溶液中，钛源滴加速度为 10 秒/滴，钛源可以均匀附着在硅基材料上，形成均匀混合溶液。在 45 °C 恒温磁力搅拌 24 h，再以 8000~10000 r/min 转速离心、80 °C 真空干燥 6 h，制备成复合材料；

(2) 将复合材料加入纺丝溶剂中，超声分散，再加入纺丝聚合物，配置成 5 wt%~30 wt% 的静电纺丝溶液；

(3) 静电高压下进行纺丝，接收器为铝箔；

(4) 将静电纺丝纺好的纤维从铝箔揭下，在马弗炉中以 250~300 °C 预氧化 15 min~120 min，其中优选为 30 min。在 700 °C~900 °C 高温碳化 120 min~180 min，其中碳化温度优选为 900 °C，碳化时间优选为 180 min。

采用本发明方法所制备的负极材料内部具有核壳结构，利用溶胶凝胶法在硅基材料表面上均匀地包覆了一层 TiO_2 ，外层经煅烧后形成的锐钛矿型 TiO_2 外壳能够提供良好的导电性，还能极大地缓解纳米硅基材料在脱嵌锂时引起的体积膨胀。静电纺丝溶液黏度适中，流变性好，可纺性好，可以形成完整纤维，会有珠粒存在。所述纤维结构具有良好的力学结构性能，在缓解抑制硅基材料的体积膨胀和应力的同时能够保持优异的结构稳定性，且静电纺丝生成的碳纳米纤维构筑了三维导电网络，提升了负极材料整体的导电性能。

进一步的，所述硅基材料、无水乙醇、氨水、钛源的固液比为 0.3g: (200~400)ml: (0.5~1)ml: (0.9~4.8) ml。发明人研究发现，无水乙醇能减缓钛源水解速率；氨水可以提高水解生成的二氧化钛的热稳定性和结晶度，但氨水过多会加快钛源水解。

进一步的，所述硅基材料为 Si、SiO 或 SiO_2 。

进一步的，所述硅基材料尺寸为 30~150 nm。发明人研究发现，如果硅基材料尺寸过小易团聚，不利分散均匀，尺寸过大不能很好的被纺丝纤维包覆。

进一步的，所述钛源为钛酸四丁酯、异丙醇钛、四氯化钛中的一种。

进一步的，所述复合材料、纺丝溶剂、纺丝聚合物的质量比为 0.1~0.5:5:0.25~1.5。

进一步的，所述纺丝溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、无水乙醇、乙酸、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸乙烯酯中的中的一种或多种组合。

进一步的，所述纺丝聚合物为聚丙烯腈、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、聚偏氟乙烯中至少一种。

进一步的，所述步骤(3)静电纺丝喷丝头与接收器滚轴的距离为 10-18 cm；静电纺丝喷头来回移动速度为 1-5 mm/s，电压为 10-25 KV；喷流速度为 0.01-0.5 mm/min，丝条致密且均一的粘接在铝箔上。发明人研究发现，如果纺丝电压较低，由于电场力较小难以克服纺丝液自身的表面张力，阻碍了纺丝液的牵伸与分裂，从而形成的纳米纤维直径较大；随着纺丝电压的逐渐升高，电场强度越来越大，聚合物溶液射流更容易发生拉伸和分裂，形成直径较细的纳米纤维。如果纺丝电压过高，电场强度过大，导致每一次纺丝液的射流量加大，射流速度加快，不利于射流的拉伸与分裂，从而使纤维直径变大，均匀性变差，导致珠状或者串珠状纳米纤维。

本发明还提供一种采用上述方法制备的自支撑结构锂离子电池负极材料。

本发明还提供一种自支撑结构锂离子电池负极材料在锂离子电池上的应用。

为了更好的说明本发明的目的、技术方案和优点，下面将结合具体实施例对本发明作进一步说明。

本申请对所采用原料的来源不作限定，如无特殊说明，本申请所采用的原料均为从市场上购得的常规化学品。

实施例 1

作为本发明本实施例的一种自支撑结构锂离子电池负极材料的制备方法，包括以下步骤：

(1) 将 0.3 g 的 100 nm SiO_2 粉加入 200 ml 无水乙醇中，再加入 0.5 ml 氨水，超声 30 min。将 0.9 ml 钛酸四丁酯 (98 wt%) 以 10 秒/滴的速率逐滴滴入混合溶液，于 45 °C 恒温磁力搅拌 24 h，结束后以 9000 r/min 转速离心 10 min，之后用无水乙醇洗涤，80 °C 真空干燥 6 h 制得复合材料。

(2) 取 0.1 g 上述复合材料加入 5 g N,N-二甲基甲酰胺，超声分散 30 min，再加入 0.25 g 聚丙烯腈 (MW=150000)，配置成 5 wt% 的静电纺丝溶液。

(3) 将静电纺丝溶液置于静电纺丝装置注射器中，接收器为铝箔，喷头距离接收器 14 cm，喷头移动速度为 0.3 mm/s，移动距离 300 mm，滚轴速度 20 mm/min，在 20 kV 电压的条件下进行静电纺丝。

(4) 将所纺纤维从铝箔揭下，置于马弗炉中，以 2 °C/min 的升温速率升至 270 °C 预氧化 15 min；再移至管式炉，在氩气氛围下以 3 °C/min 的升温速率升至 800 °C 碳化 120 min，得到一种自支撑结构锂离子电池负极材料。

(5) 将本实施例制得的负极材料采用常规方法制作成电池极片。

实施例 2

作为本发明本实施例的一种自支撑结构锂离子电池负极材料的制备方法，包括以下步骤：

(1) 将 0.3 g 100 nm SiO_2 粉加入 300 ml 无水乙醇中，再加入 0.8 ml 氨水，超声 30 min。将 3 ml 异丙醇钛 (97 wt%) 以 10 秒/滴的速率逐滴滴入混合溶液，45 °C 恒温磁力搅拌 24 h，结束后以 10000 r/min 转速离心 7 min，之后用无水乙醇洗涤，80 °C 真空干燥 6 h 制得复合材料。本实施例使用异丙醇钛 (97 wt%)，其自然水解之后便具有一定的锐钛矿晶型，制得的 TiO_2 结晶程度更高。

(2) 取 0.3 g 上述复合材料加入 5 g 纺丝溶剂中，所述纺丝溶剂是由 N,N-二甲基乙酰胺和乙酸按质量比 1: 1 组成，超声分散 30 min，再于 95 °C 下加入

0.75 g 聚乙烯醇 (MW=195000)，配置成 15 wt % 静电纺丝溶液 ($0.75/5=0.15$)。

采用本实施例的纺丝溶剂制备的纤维拥有较好的力学性能。

(3) 将纺丝液置于静电纺丝装置注射器中，接收器为铝箔，喷头距离接收器 16 cm，喷头移动速度为 0.3 mm/s，移动距离 300 mm，滚轴速度 20 mm/min，在 18 kV 电压的条件下进行静电纺丝。

(4) 将所纺纤维从铝箔揭下，置于马弗炉中，以 2 °C/min 的升温速率升至 270 °C 预氧化 30 min；再移至管式炉，在氩气氛围下以 3 °C/min 的升温速率升至 900 °C 碳化 180 min，得到一种自支撑结构锂离子电池负极材料。

将本实施例制得的负极材料采用常规方法制作成电池极片。

实施例 3

作为本发明本实施例的一种自支撑结构锂离子电池负极材料的制备方法，包括以下步骤：

(1) 将 0.3 g 100 nm 硅粉加入 400 ml 无水乙醇中，再加入 1.0 ml 氨水，超声 30 min。将 4.8 ml 四氯化钛 (99 wt%) 以 10 秒/滴的速率逐滴滴入混合溶液，45 °C 磁力搅拌 24 h，结束后以 9000 r/min 转速离心 10 min，之后用无水乙醇洗涤，80 °C 真空干燥 6 h 制得复合材料。

(2) 取 0.5 g 上述复合材料加入 5 g 无水乙醇中，超声分散 30 min，再加入 1.5 g 聚乙烯吡咯烷酮 (MW=13000)，配置成 30 wt% 静电纺丝溶液。

(3) 将纺丝液置于静电纺丝装置注射器中，接收器为铝箔，喷头距离接收器 15 cm，喷头移动速度为 0.3 mm/s，移动距离 300 mm，滚轴速度 20 mm/min，在 20 kV 电压的条件下进行静电纺丝。

(4) 将所纺纤维从铝箔揭下，置于马弗炉中，以 2 °C/min 的升温速率升至 270 °C 预氧化 120min；再移至管式炉，在氩气氛围下以 3 °C/min 的升温速率升至 700 °C 碳化 180 min，得到一种自支撑结构锂离子电池负极材料。

将本实施例制得的负极材料采用常规方法制作成电池极片。

实施例 4

作为本发明本实施例的一种自支撑结构锂离子电池负极材料的制备方法，本实施例与实施例 2 的区别仅仅在于步骤（1）中异丙醇钛（97 wt%）的加入量为 0.9ml，其余同实施例 2。

将本实施例制得的负极材料采用常规方法制作成电池极片。

实施例 5

作为本发明本实施例的一种自支撑结构锂离子电池负极材料的制备方法，本实施例与实施例 2 的区别仅仅在于步骤（2）中将聚乙烯醇替换成了聚偏氟乙烯，其余同实施例 2。

将本实施例制得的负极材料采用常规方法制作成电池极片。

对比例 1

本对比例与实施例 2 的区别仅仅在于是将复合材料替换成了硅粉，其余同实施例 2。

将本对比例制得的负极材料采用常规方法制作成电池极片。

对比例 2

本对比例与实施例 2 的区别在于仅仅保留了步骤（1），去掉了步骤（2）、（3）、（4），其余同实施例 2。

将本对比例制得的负极材料采用常规方法制作成电池极片。

对比例 3

本对比例与实施例 2 的区别仅仅在于：步骤（1）中是先将 0.9 ml 钛酸四丁酯（98 wt%）加入 200 ml 无水乙醇中，再加入 0.5 ml 氨水，超声 30 min，再加入 0.3 g 100 nmSiO₂ 粉，其余同实施例 1。

将本对比例制得的负极材料采用常规方法制作成电池极片。

对比例 4

本对比例与实施例 2 的区别在于：步骤（1）中异丙醇钛（97 wt%）的加入

量为 5ml，其余同实施例 2。

将本对比例制得的负极材料采用常规方法制作成电池极片。

对比例 5

本对比例与实施例 2 的区别在于：步骤（1）中异丙醇钛（97 wt%）的加入量为 0.5ml，其余同实施例 2。

将本对比例制得的负极材料采用常规方法制作成电池极片。

对比例 6

本对比例与实施例 2 的区别在于：所述步骤（2）中聚乙烯醇（MW=195000）的加入量为 1.8g，其余同实施例 2。

将本对比例制得的负极材料采用常规方法制作成电池极片。

对比例 7

本对比例与实施例 2 的区别在于：所述步骤（2）中聚乙烯醇（MW=195000）的加入量为 0.15g，其余同实施例 2。

将本对比例制得的负极材料采用常规方法制作成电池极片。

对比例 8

本对比例与实施例 2 的区别在于：步骤（1）中是将 3 ml 异丙醇钛（97wt%）快速滴入混合溶液，其余同实施例 2。

将本对比例制得的负极材料采用常规方法制作成电池极片。

将上述实施例 1-5 以及对比例 1-8 制得的极片组装成锂离子电池，所得电池做交流内阻测试，结果详见表 1、图 1、图 2、图 3。表 1 表明在利用实施例 1-5 和对比例 1-8 制备的负极材料组装成电池的电化学性能中，实施例 1-5 的循环均优于对比例 1-8，且实施例 2 制备的材料组装成的电池各项电化学性能最优；图 1 表明成功制备了实施例 2 所描述的 Si@TiO₂/C 自支撑结构锂离子电池复合负极材料；图 2 表明利用静电纺丝制备的纳米纤维将 Si@TiO₂ 包覆住；图 3 表明在利用实施例 1-5 和对比例 1-8 制备的负极材料组装的电池中，实施例 1-5 均

说明书

比对比例 1-8 拥有更小的电荷转移阻抗和更优的离子扩散性能,且实施例 2 制备的材料组装成的电池电荷转移阻抗最小,离子扩散性能最好。

表 1

	首次库伦效率/%	0.1 A/g 下循环 50 圈 后容量保持率	电荷转移阻抗/ Ω
实施例 1	72.53	92.88	78.237
实施例 2	85.43	94.47	59.958
实施例 3	77.11	87.89	77.259
实施例 4	83.60	86.37	65.635
实施例 5	82.04	86.21	71.914
对比例 1	75.15	73.36	87.781
对比例 2	73.48	72.45	87.072
对比例 3	72.83	75.56	90.924
对比例 4	73.88	78.14	111.803
对比例 5	71.45	70.53	223.418
对比例 6	73.43	75.27	195.642
对比例 7	75.64	70.13	203.065
对比例 8	75.30	75.42	122.521

本发明方法采用内嵌硅基材料@TiO₂ 的纤维结构,纤维将硅基材料@TiO₂ 粒子均匀包裹,充当其体积膨胀和应力缓解的缓冲器,并且纤维较为优异的力学性能能够保持硅的结构稳定性和提供高导电性,有助于复合材料的离子电导率和电子电导率的提升,因而降低了使用该复合负极材料的电池的内阻和极化,提高了硅基材料循环性能。

以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详

细，但并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是，对于本领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明构思的前提下，还可以做出若干变形和改进，这些都属于本发明的保护范围。因此，本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。