



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115020688 A

(43) 申请公布日 2022. 09. 06

(21) 申请号 202210942076.0
(22) 申请日 2022.08.08
(71) 申请人 溧阳天目先导电池材料科技有限公司
地址 213300 江苏省常州市溧阳市昆仑街
道上上路87号15栋办公楼3层

H01M 10/0525 (2010.01)
C04B 41/85 (2006.01)
C01B 33/113 (2006.01)
C01B 32/05 (2017.01)

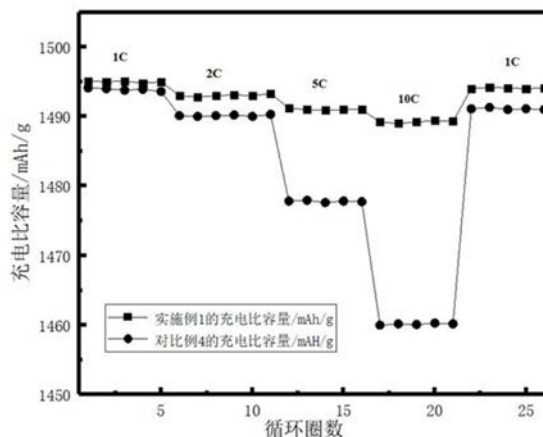
(72) 发明人 王静 罗飞
(74) 专利代理机构 北京慧诚智道知识产权代理
事务所(特殊普通合伙)
11539
专利代理师 戴燕

(51) Int. Cl.
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/48 (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01)

权利要求书2页 说明书11页 附图2页

(54) 发明名称
一种高性能硅氧负极材料及其制备方法和应用

(57) 摘要
本发明公开了一种高性能硅氧负极材料及其制备方法和应用,包括:多孔陶瓷、氧化亚硅和掺杂元素;其中,高性能硅氧负极材料使用化学气相沉积法通过温度控制沉积速率制备得到,以多孔陶瓷作为骨架,氧化亚硅和掺杂元素以原子级内嵌分布在多孔陶瓷的孔隙内;制备出的高性能硅氧负极材料的孔隙率在0.5%-10%之间;多孔陶瓷的孔隙的孔径在1nm-100nm之间;掺杂元素包括金属掺杂元素和/或非金属掺杂元素;本发明高性能硅氧负极材料制备的电池的具有极低的体积膨胀、高倍率循环寿命和较高的初始效率。



1. 一种高性能硅氧负极材料,其特征在于,所述高性能硅氧负极材料包括:多孔陶瓷、氧化亚硅和掺杂元素;

其中,所述高性能硅氧负极材料使用化学气相沉积法通过温度控制沉积速率制备得到,以所述多孔陶瓷作为骨架,所述氧化亚硅和掺杂元素以原子级内嵌分布在所述多孔陶瓷的孔隙内;

所述多孔陶瓷的孔隙的孔径在1nm-100nm之间;

所述高性能硅氧负极材料的孔隙率在0.5%-10%之间;

所述掺杂元素包括金属掺杂元素和/或非金属掺杂元素;

所述金属掺杂元素包括:一种或多种Al、Na、Li、Mg、Ca、Ti、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Mo、Ge、Sn任意一种掺杂元素的物质;

所述非金属掺杂元素包括:一种或多种B、N、P、S、C、As、Se任意一种掺杂元素的物质;

所述掺杂元素占所述氧化亚硅质量的百分比为0.1%-20%。

2. 根据权利要求1所述的高性能硅氧负极材料,其特征在于,所述氧化亚硅的质量占所述高性能硅氧负极材料总质量的百分比为50%-90%;所述多孔陶瓷占所述高性能硅氧负极材料总质量的百分比为10%-50%;

所述掺杂元素占所述氧化亚硅质量的百分比为0.5%-10%。

3. 根据权利要求1所述的高性能硅氧负极材料,其特征在于,所述多孔陶瓷包括:多孔SiC、多孔氮化硅、多孔氮化镓、多孔氮化钛、多孔氮化硼中的一种或多种;所述多孔陶瓷的粒径Dv50在20nm-100 μ m之间,孔隙率在30%-90%之间。

4. 根据权利要求1所述的高性能硅氧负极材料,其特征在于,所述高性能硅氧负极材料还包括碳包覆层;所述碳包覆层的质量占所述高性能硅氧负极材料总质量的百分比为0-20%。

5. 一种上述权利要求1-4任一所述的高性能硅氧负极材料的制备方法,其特征在于,所述制备方法为化学气相沉积法,包括:

将硅粉、二氧化硅粉末和含掺杂元素的材料混合材料置于真空高温炉内,在减压条件下,加热升温,至所述混合材料气化后,得到第一混合气体;或将硅粉和二氧化硅粉的混合粉末置于真空高温炉内,在减压条件下,加热升温,至所述混合粉末气化后,通入所述含掺杂元素的材料的气体,得到第二混合气体;

将所述第一混合气体或所述第二混合气体沉积在所述多孔陶瓷的孔隙中,得到前驱体材料;

将所述前驱体材料进行粉碎和筛分,得到高性能硅氧负极材料;

其中,所述硅粉、所述二氧化硅粉末发生归中反应,得到氧化亚硅的气体;

所述多孔陶瓷的孔隙的孔径在1nm-100nm之间;

所述高性能硅氧负极材料以所述多孔陶瓷作为骨架,所述氧化亚硅和掺杂元素以原子级内嵌分布在所述多孔陶瓷的孔隙内。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述多孔陶瓷包括:多孔SiC、多孔氮化硅、多孔氮化镓、多孔氮化钛、多孔氮化硼中的一种或多种;所述多孔陶瓷的粒径Dv50在20nm-100 μ m之间;所述多孔陶瓷的孔隙率在30%-90%之间;

所述掺杂元素包括金属掺杂元素和/或非金属掺杂元素;

所述金属掺杂元素包括：一种或多种Al、Na、Li、Mg、Ca、Ti、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Mo、Ge、Sn任意一种掺杂元素的物质；

所述非金属掺杂元素包括：一种或多种B、N、P、S、C、As、Se任意一种掺杂元素的物质。

7. 根据权利要求5所述的制备方法，其特征在于，所述减压条件下具体为：抽真空至1Pa-200Pa；所述加热升温的温度在1000℃-1300℃之间。

8. 根据权利要求5所述的制备方法，其特征在于，所述制备方法还包括：对所述高性能硅氧负极材料进行碳包覆；

所述碳包覆的方法包括：气相包覆、液相包覆或固相包覆中的一种；

所述碳包覆层的质量占所述高性能硅氧负极材料总质量的百分比为0-20%。

9. 一种负极极片，其特征在于，所述负极极片包括上述权利要求1-4任一所述的高性能硅氧负极材料。

10. 一种锂电池，其特征在于，所述锂电池包括上述权利要求9所述的负极极片。

一种高性能硅氧负极材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池材料技术领域,特别涉及一种高性能硅氧负极材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 随着技术创新、消费需求的变化,负极材料市场在呼唤新一代高性能产品出现。其中,硅基负极材料因其具备高理论容量、低脱嵌锂电位、环境友好、储量丰富等优点,被视为最具潜力的下一代负极材料。虽然硅基负极被业界视为新宠,仍然有一些瓶颈问题需要面对。首先,最需要面对的是硅基负极材料的体积膨胀问题,硅在充放电过程中体积膨胀收缩变化高达320%,氧化亚硅(SiO_x)的体积膨胀收缩变化高达160%(石墨的体积膨胀收缩变化仅为12%),会产生较大的机械应力,多次循环后硅基颗粒会发生断裂和粉化,造成负极失效;其次,巨大的体积变化也易导致电极的活性材料与集流体分离,造成性能衰减,同时,会造成固体电解质界面膜(SEI)持续生长,损失活性锂源,降低电池的库伦效率。

[0003] 而氧化亚硅(SiO_x)除了需要解决巨大的体积膨胀带来的问题,还因其固有电导率和库仑效率低,限制其更广泛的应用。因此,需要开发一种改性氧化亚硅负极材料,以解决氧化亚硅负极材料本身的巨大体积膨胀率和导电性差所造成的一系列应用性问题。

发明内容

[0004] 本发明提供了一种高性能硅氧负极材料及其制备方法和应用,目的是解决氧化亚硅负极材料的体积膨胀率大、导电性差、首次库伦效率低和循环寿命差等问题。本发明通过化学气相沉积法,制备得到以纳米孔径的多孔陶瓷为骨架,氧化亚硅和掺杂元素均匀且致密分布于多孔陶瓷的纳米孔隙之中的高性能硅氧负极材料。利用化学气相沉积将氧化亚硅和掺杂元素沉积在多孔陶瓷的纳米孔径内,这种气相沉积的方法实现了纳米孔径的填充,相较于直接物理混合而言,气相沉积法得到的材料孔隙率更低、结构更加致密,可提高电池的体积容量密度。沉积的氧化亚硅为纳米尺寸,其分散更加均匀,有利于锂离子的快速进入和脱出材料,使得材料拥有非常好的高倍率循环性。

[0005] 此外,因多孔陶瓷骨架具有较高的机械强度和硬度,在受到嵌锂的膨胀力时,高强度的多孔陶瓷骨架结构可以有效抑制氧化亚硅的体积膨胀,保持负极材料的结构稳定。同时,掺杂的金属元素和氧化亚硅材料中的二氧化硅反应,降低氧化亚硅材料中的氧元素含量,从而大幅提高材料的首周库伦效率,另一方面形成的惰性物质金属硅氧复合体也可以减缓体积膨胀。掺杂的非金属元素也可以加速锂离子的内部传导速率,提高氧化亚硅的导电性能,从而实现了电池的极低的体积膨胀、高倍率循环寿命和较高的初始效率。

[0006] 第一方面,本发明实施例提供了一种高性能硅氧负极材料,所述高性能硅氧负极材料包括:多孔陶瓷、氧化亚硅和掺杂元素;

其中,所述高性能硅氧负极材料使用化学气相沉积法通过温度控制沉积速率制备得到,以所述多孔陶瓷作为骨架,所述氧化亚硅和掺杂元素以原子级内嵌分布在所述多孔

陶瓷的孔隙内；

所述多孔陶瓷的孔隙的孔径在1nm-100nm之间；

所述高性能硅氧负极材料的孔隙率在0.5%-10%之间；

所述掺杂元素包括金属掺杂元素和/或非金属掺杂元素；

所述金属掺杂元素包括：一种或多种Al、Na、Li、Mg、Ca、Ti、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Mo、Ge、Sn任意一种掺杂元素的物质；

所述非金属掺杂元素包括：一种或多种B、N、P、S、C、As、Se任意一种掺杂元素的物质；

所述掺杂元素占所述氧化亚硅质量的百分比为0.1%-20%。

[0007] 优选的，所述氧化亚硅的质量占所述高性能硅氧负极材料总质量的百分比为50%-90%；所述多孔陶瓷占所述高性能硅氧负极材料总质量的百分比为10%-50%；所述掺杂元素占所述氧化亚硅质量的百分比为0.5%-10%。

[0008] 优选的，所述多孔陶瓷包括：多孔SiC、多孔氮化硅、多孔氮化镓、多孔氮化钛、多孔氮化硼中的一种或多种；所述多孔陶瓷的粒径Dv50在20nm-100 μ m之间，孔隙率在30%-90%之间。

[0009] 优选的，所述高性能硅氧负极材料还包括碳包覆层；所述碳包覆层的质量占所述高性能硅氧负极材料总质量的百分比为0-20%。

[0010] 第二方面，本发明实施例提供了一种上述第一方面所述的高性能硅氧负极材料的制备方法，所述制备方法为化学气相沉积法，包括：

将硅粉、二氧化硅粉末和含掺杂元素的材料混合材料置于真空高温炉内，在减压条件下，加热升温，至所述混合材料气化后，得到第一混合气体；或将硅粉和二氧化硅粉末的混合粉末置于真空高温炉内，在减压条件下，加热升温，至所述混合粉末气化后，通入所述含掺杂元素的材料的气体，得到第二混合气体；

将所述第一混合气体或所述第二混合气体沉积在所述多孔陶瓷的孔隙中，得到前驱体材料；

将所述前驱体材料进行粉碎和筛分，得到高性能硅氧负极材料；

其中，所述硅粉、所述二氧化硅粉末发生归中反应，得到氧化亚硅的气体；

所述多孔陶瓷的孔隙的孔径在1nm-100nm之间；

所述高性能硅氧负极材料以所述多孔陶瓷作为骨架，所述氧化亚硅和掺杂元素以原子级内嵌分布在所述多孔陶瓷的孔隙内。

[0011] 优选的，所述多孔陶瓷包括：多孔SiC、多孔氮化硅、多孔氮化镓、多孔氮化钛、多孔氮化硼中的一种或多种；所述多孔陶瓷的粒径Dv50在20nm-100 μ m之间；所述多孔陶瓷的孔隙率在30%-90%之间；

所述掺杂元素包括金属掺杂元素和/或非金属掺杂元素；

所述金属掺杂元素包括：一种或多种Al、Na、Li、Mg、Ca、Ti、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Mo、Ge、Sn任意一种掺杂元素的物质；

所述非金属掺杂元素包括：一种或多种B、N、P、S、C、As、Se任意一种掺杂元素的物质。

[0012] 优选的，所述减压条件下具体为：抽真空至1Pa-200Pa；所述加热升温的温度在

1000°C-1300°C之间。

[0013] 优选的,所述制备方法还包括:对所述高性能硅氧负极材料进行碳包覆;所述碳包覆的方法包括:气相包覆、液相包覆或固相包覆中的一种;所述碳包覆层的质量占所述高性能硅氧负极材料总质量的百分比为0-20%。

[0014] 第三方面,本发明实施例提供了一种负极极片,所述负极极片包括上述第一方面所述的高性能硅氧负极材料。

[0015] 第四方面,本发明实施例提供了一种锂电池,所述锂电池包括上述第三方面所述的负极极片。

[0016] 本发明提供了一种高性能硅氧负极材料,通过化学气相沉积法制备得到,以纳米孔径的多孔陶瓷为骨架,氧化亚硅和掺杂元素均匀内嵌分布于多孔陶瓷的纳米孔隙之中。利用化学气相沉积将氧化亚硅和掺杂元素沉积在多孔陶瓷的纳米孔径内,这种气相沉积的方法实现了纳米孔径的填充,相较于直接物理混合而言,气相沉积法得到的材料更加致密,可提高电池的体积容量密度。沉积的氧化亚硅为纳米尺寸,其分散更加均匀,有利于锂离子的快速进入和脱出材料,拥有非常好的高倍率循环性。其次,因多孔陶瓷骨架具有较高的机械强度和硬度,在受到嵌锂的膨胀力时,高强度的多孔陶瓷骨架结构可以有效抑制氧化亚硅的体积膨胀,保持负极材料的结构稳定。同时,掺杂的金属元素和氧化亚硅材料中的二氧化硅反应,降低氧化亚硅材料中的氧元素含量,从而大幅提高材料的首周库伦效率,另一方面形成的惰性物质金属硅氧复合体也可以减缓体积膨胀。掺杂的非金属元素也可以加速锂离子的内部传导速率,提高氧化亚硅的导电性能,从而实现了电池的极低的体积膨胀、高倍率循环寿命和较高的初始效率。

附图说明

[0017] 下面通过附图和实施例,对本发明实施例的技术方案做进一步详细描述。

[0018] 图1是本发明实施例提供的制备高性能硅氧负极材料的制备方法流程图。

[0019] 图2是本发明实施例1提供的高性能硅氧负极材料的组装的全电池和对比例4的硅氧负极材料组装的全电池在不同倍率下的容量保持曲线。

[0020] 图3是本发明实施例1提供的高性能硅氧负极材料的组装的扣式半电池和对比例4的硅氧负极材料组装的扣式半电池的在10C倍率循环10圈下的嵌锂后的极片图片。

具体实施方式

[0021] 下面通过附图和具体的实施例,对本发明进行进一步的详细说明,但应当理解为这些实施例仅仅是用于更详细说明之用,而不应理解为用以任何形式限制本发明,即并不意于限制本发明的保护范围。

[0022] 本发明实施例提供了一种高性能硅氧负极材料,高性能硅氧负极材料包括:多孔陶瓷、氧化亚硅和掺杂元素。

[0023] 其中,高性能硅氧负极材料使用化学气相沉积法通过温度控制沉积速率制备得到,以多孔陶瓷作为骨架,氧化亚硅和掺杂元素以原子级内嵌分布于多孔陶瓷的孔隙内;多孔陶瓷的孔隙的孔径在1nm-100nm之间;高性能硅氧负极材料的孔隙率在0.5%-10%之间;多孔陶瓷包括:多孔SiC、多孔氮化硅、多孔氮化镓、多孔氮化钛、多孔氮化硼中的一种或多种;

多孔陶瓷的粒径 $Dv50$ 在 20nm - $100\mu\text{m}$ 之间,孔隙率在 30% - 90% 之间。

[0024] 其中,温度控制沉积速率是指,控制加热升温的温度在 1000°C - 1300°C 之间,温度相对较低,材料的气化速率慢,因而物料沉积的慢,所以沉积的物料会更致密,制备得到的硅氧负极材料的孔隙率更小,材料的容量更高。

[0025] 掺杂元素包括金属掺杂元素和/或非金属掺杂元素;金属掺杂元素包括:一种或多种 Al 、 Na 、 Li 、 Mg 、 Ca 、 Ti 、 Mn 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Zr 、 Mo 、 Ge 、 Sn 任意一种掺杂元素的物质;非金属掺杂元素包括:一种或多种 B 、 N 、 P 、 S 、 C 、 As 、 Se 任意一种掺杂元素的物质;掺杂元素占氧化亚硅质量的百分比为 0% - 20% ,优选为 0.5% - 10% 。

[0026] 氧化亚硅的质量占高性能硅氧负极材料总质量的百分比为 50% - 90% ;多孔陶瓷占高性能硅氧负极材料总质量的百分比为 10% - 50% 。

[0027] 在可选的方案中,高性能硅氧负极材料还包括碳包覆层;碳包覆层的质量占高性能硅氧负极材料总质量的百分比为 0 - 20% 。

[0028] 本发明实施例提供了一种上述高性能硅氧负极材料的制备方法,制备方法为化学气相沉积法,制备过程如图1所示,具体包括以下步骤。

[0029] 步骤110,将硅粉、二氧化硅粉末和含掺杂元素的材料混合材料置于真空高温炉内,在减压条件下,加热升温,至混合材料气化后,得到第一混合气体;或将硅粉和二氧化硅粉的混合粉末置于真空高温炉内,在减压条件下,加热升温,至混合粉末气化后,通入含掺杂元素的材料的气体,得到第二混合气体。

[0030] 其中,硅粉、二氧化硅粉末发生归中反应,得到氧化亚硅的气体。

[0031] 多孔陶瓷包括:多孔 SiC 、多孔氮化硅、多孔氮化镓、多孔氮化钛、多孔氮化硼中的一种或多种;多孔陶瓷的孔隙的孔径在 1nm - 100nm 之间;多孔陶瓷的粒径 $Dv50$ 在 20nm - $100\mu\text{m}$ 之间;多孔陶瓷的孔隙率在 30% - 90% 之间。

[0032] 掺杂元素包括金属掺杂元素和/或非金属掺杂元素;金属掺杂元素包括:一种或多种 Al 、 Na 、 Li 、 Mg 、 Ca 、 Ti 、 Mn 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Zr 、 Mo 、 Ge 、 Sn 任意一种掺杂元素的物质;非金属掺杂元素包括:一种或多种 B 、 N 、 P 、 S 、 C 、 As 、 Se 任意一种掺杂元素的物质。

[0033] 减压条件下具体为:抽真空至 1Pa - 200Pa ;加热升温的温度在 1000°C - 1300°C 之间。

[0034] 步骤120,将第一混合气体或第二混合气体沉积在多孔陶瓷的孔隙中,得到前驱体材料。

[0035] 步骤130,将前驱体材料进行粉碎和筛分,得到高性能硅氧负极材料。

[0036] 在可选的方案中,制备方法还包括:对高性能硅氧负极材料进行碳包覆;碳包覆的方法包括:气相包覆、液相包覆或固相包覆中的一种;碳包覆层的质量占高性能硅氧负极材料总质量的百分比为 0 - 20% 。

[0037] 本发明实施例提供高性能硅氧负极材料可用于负极极片中作为负极活性材料,该负极极片可应用于锂电池中。

[0038] 为更好的理解本发明提供的技术方案,下述以多个具体实例分别说明本发明高性能硅氧负极材料的制备过程及特性。

[0039] 实施例1

本实施例提供了一种高性能硅氧负极材料的制备过程及性能测试,具体制备过程如下。

[0040] 1) 将3kg硅粉末、2kg二氧化硅粉末、190g氧化硼和130g氢化锂混合均匀,置于真空高温炉内,抽真空至10Pa,加热升温至1100℃,保温2.5小时,得到第一混合气体。

[0041] 2) 将上述第一混合气体冷却沉积在1.3kg多孔氮化硅的孔隙中,得到前驱体材料。

[0042] 3) 将前驱体材料进行粉碎和筛分后,得到高性能硅氧负极材料。

[0043] 对本实施例制备得到的高性能硅氧负极材料进行碳包覆:将1.3kg高性能硅氧负极材料置于回转炉中,在保护气氛条件下升温至1000℃,按体积比2.5:1通入氩气和乙炔气体进行气相包覆,保温2小时后关闭有机气源,降至室温后出料分级,即得到含碳包覆层的高性能硅氧负极材料。

[0044] 使用本实施例制备的含碳包覆层的高性能硅氧负极材料制备负极极片,并组装扣式半电池和全电池进行测试。

[0045] 扣式半电池的制备方法和测试:将含碳包覆层的高性能硅氧负极材料、导电添加剂炭黑、粘接剂(质量比为1:1的羧甲基纤维素钠和丁苯橡胶),按照质量比95%:2%:3%称量,用打浆机进行浆料制备,之后涂布、烘干、裁片,在手套箱中装配成扣式半电池。使用充放电仪对制备的扣式半电池进行恒流充放电模式测试,放电截止电压为0.005V,充电截止电压为2V,第一周充放电测试0.1C电流密度下进行,测试数据见表1。

[0046] 扣式半电池的快充性能测试:使用充放电仪对制备好的扣式半电池进行恒流充放电模式测试,放电截止电压为0.005V,充电截止电压为2V,第一到第十周的充放电测试均在10C电流密度下进行,循环放电结束后,对扣式半电池进行拆解,观察负极极片表面的状态。本实施例提供的高性能硅氧负极材料的组装的扣式半电池在10C倍率循环10圈下的嵌锂后的极片的图片,如图3所示。

[0047] 全电池的制备方法和测试:负极极片的制备:将含碳包覆层的高性能硅氧负极材料与石墨配置成比容量为450mAh/g的复合体,与导电添加剂,粘接剂,按比例95%:2%:3%称取并混合;在室温下,将混合后的材料和溶剂去离子水放入打浆机中,制备浆料;将制备好的浆料均匀涂布于铜箔上,在涂布速度为2.2m/min-3.5m/min之间,涂布机烘道温度为70-100℃之间;经涂布机双面烘干后得到负极极片。

[0048] 正极极片的制备:按96%:2%:2%比例称取镍钴锰酸锂(NMC)三元正极材料、导电添加剂和粘结剂并混合;在室温下,将混合后的材料和溶剂N-甲基吡咯烷酮放入打浆机中,制备浆料;将制备好的浆料均匀涂布于铝箔上,涂布速度在2.0m/min-3.0m/min之间,涂布机烘烤轨道温度为90-120℃之间;经涂布机双面涂布烘干后得到正极极片。

[0049] 电池的制备:将正极片正极使用铝极耳作为外露极耳,负极片的负极使用铜镀镍极耳作为外露极耳,将制备好的正、负极片与隔膜卷绕成裸体电芯,再通过热封工艺采用铝塑膜将电芯封装,高温真空烘烤去除电池中的水分,再注入1摩尔电解液,电解液是LiPF₆与碳酸乙烯酯/碳酸二甲酯(EC/DMC)的混合溶液,制成电芯,真空封口后,制备得到电池。

[0050] 测试:使用充放电仪进行恒流充放电模式测试,放电截止电压为2.75V,充电截止电压为4.2V,第一周之后的放电测试均在10C电流密度下进行。

[0051] 极片的膨胀率测试:在10C下,分别在电池300圈满电和600圈满电状态时,对5组电池进行拆除,取其负极极片,用测厚仪分别测量每组极片的10处不同区域的厚度,取平均值。在同样测试条件下,得到极片初始状态下的厚度平均值。

[0052] 计算公式为:极片满电膨胀率=(极片不同圈数满电时的平均厚度-极片初始平均

厚度)/极片初始平均厚度。

[0053] 本发明实施例制备的高性能硅氧负极材料的组装的全电池的循环曲线图,如图2所示。

[0054] 本实施例制备的半电池的初始效率、0.1C可逆容量,全电池10C倍率下600圈的循环保持率测试和300圈、600圈满电的极片膨胀率的测试结果详见表1。

[0055] 实施例2

本实施例提供了一种高性能硅氧负极材料的制备过程及性能测试,具体制备过程如下。

[0056] 1)将3.5kg硅粉、2.5kg二氧化硅粉末和230g氧化镁混合均匀后,置于真空高温炉内,抽真空至50Pa,加热升温至1200℃,气化后得到第一混合气体;之后通入75L氨气,保温2小时,得到第二混合气体。

[0057] 2)将第二混合气体冷却沉积在1.2kg多孔氮化硼的孔隙中,得到前驱体材料。

[0058] 3)将前驱体材料进行粉碎和筛分后,得到高性能硅氧负极材料。

[0059] 对本实施例制备得到的高性能硅氧负极材料进行碳包覆:将1.2kg高性能硅氧负极材料置于回转炉中,在保护气氛下升温至900℃,按体积比3:2通入氩气与天然气和丙烷混合气体进行气相包覆,其中天然气和丙烷体积比为1:2,保温2.5小时后关闭有机气源,降至室温后出料分级,即得到含碳包覆层的硅氧复合材料。

[0060] 使用本实施例制备的含碳包覆层的高性能硅氧负极材料制备负极极片并组装电池进行测试,具体过程同实施例1。测试数据详见表1。

[0061] 实施例3

本实施例提供了一种高性能硅氧负极材料的制备过程及性能测试,具体制备过程如下。

[0062] 1)将2.8kg硅粉末、2.8kg二氧化硅粉末、500g硫粉和200g锡镍合金混合均匀,置于真空高温炉内,抽真空至20Pa,加热升温至1050℃保温2小时,得到第一混合气体。

[0063] 2)将上述第一混合气体冷却沉积在1.1kg多孔氮化镓的孔隙中,得到前驱体材料。

[0064] 3)将前驱体材料进行粉碎和筛分后,得到高性能硅氧负极材料。

[0065] 对本实施例制备得到的高性能硅氧负极材料进行碳包覆:将1kg物料与沥青按照20:1的比例溶于异丙醇,搅拌4小时形成均匀浆料。之后将浆料直接烘干,置于回转炉中,保护气氛中升温至750℃保温2.5小时,降温出料分级后,即得到含碳包覆层的高性能硅氧负极材料。

[0066] 使用本实施例制备的含碳包覆层的高性能硅氧负极材料制备负极极片并组装电池进行测试,具体过程同实施例1。测试数据详见表1。

[0067] 实施例4

本实施例提供了一种高性能硅氧负极材料的制备过程及性能测试,具体制备过程如下。

[0068] 1)将2kg硅粉末、3kg二氧化硅粉末、300g氧化锌和50g黑磷混合均匀,置于真空高温炉内,抽真空至130Pa,加热升温至1050℃,保温2.5小时,得到第一混合气体。

[0069] 2)将上述第一混合气体冷却沉积在1.1kg多孔氮化钛的孔隙中,得到硅氧负极前驱体材料。

[0070] 3) 将前驱体材料进行粉碎和筛分后,得到高性能硅氧负极材料。

[0071] 对本实施例制备得到的高性能硅氧负极材料进行碳包覆:将1kg硅氧复合材料与酚醛树脂按照13:1的比例溶于四氢呋喃,搅拌5小时形成均匀浆料。之后将浆料直接烘干,置于回转炉中,保护气氛中升温至850℃保温1小时,降温出料分级后,即得到含碳包覆层的高性能硅氧负极材料。

[0072] 使用本实施例制备的含碳包覆层的高性能硅氧负极材料制备负极极片并组装电池进行测试,具体过程同实施例1。测试数据详见表1。

[0073] 实施例5

本实施例提供了一种高性能硅氧负极材料的制备过程及性能测试,具体制备过程如下。

[0074] 1) 将2.9kg硅粉、2.5kg二氧化硅粉末、450g氧化镍和180g碳酰胺混合均匀,置于真空高温炉内,抽真空至100Pa,加热升温至1300℃,保温3小时,得到第一混合气体。

[0075] 2) 将上述第一混合气体冷却沉积在1.1kg多孔氮化镓的孔隙中,得到硅氧负极前驱体材料。

[0076] 3) 将前驱体材料进行粉碎和筛分后,得到高性能硅氧负极材料。

[0077] 对本实施例制备得到的高性能硅氧负极材料进行碳包覆:将1kg非金属掺杂硅氧负极材料置于回转炉中,在保护气氛下升温至1050℃,按体积比3:1通入氩气和丙烯气体进行气相包覆,保温1.5小时关闭有机气源,降至室温后出料分级,即得到含碳包覆层的高性能硅氧负极材料。

[0078] 使用本实施例制备的含碳包覆层的高性能硅氧负极材料制备负极极片并组装电池进行测试,具体过程同实施例1。测试数据详见表1。

[0079] 实施例6

本实施例提供了一种高性能硅氧负极材料的制备过程及性能测试,具体制备过程如下。

[0080] 1) 将2kg硅粉、3kg二氧化硅粉末和260g氧化铝混合均匀,置于真空高温炉内,抽真空至110Pa,加热升温至1100℃,气化后得到第一混合气体;通入50L乙炔气体,保温3小时,得到第二混合气体。

[0081] 2) 将上述第二混合气体沉积在1.5kg多孔SiC的孔隙中,得到硅基复合前驱体材料。

[0082] 3) 将前驱体材料进行粉碎和筛分后,得到高性能硅氧负极材料。

[0083] 使用本实施例制备的高性能硅氧负极材料制备负极极片并组装电池进行测试,具体过程同实施例1。测试数据详见表1。

[0084] 实施例7

本实施例提供了一种高性能硅氧负极材料的制备过程及性能测试,具体制备过程如下。

[0085] 1) 将2kg硅粉末、3kg二氧化硅粉末和300g氧化锌混合均匀,置于真空高温炉内,抽真空至130Pa,加热升温至1200℃,保温2.5小时,得到第一混合气体。

[0086] 2) 将上述第一混合气体冷却沉积在1.1kg多孔氮化钛的孔隙中,得到硅氧负极前驱体材料。

[0087] 3) 将前驱体材料进行粉碎和筛分后,得到高性能硅氧负极材料。

[0088] 对本对比例制备得到的高性能硅氧负极材料进行碳包覆:将1kg高性能硅氧复合材料置于回转炉中,在保护气氛条件下升温至950℃,按体积比1:1通入氩气与乙炔和丙烷混合气体进行气相包覆,其中乙炔和丙烷体积比为1:1,保温1.5小时后关闭有机气源,降至室温后出料分级,即得到含碳包覆层的高性能硅氧负极材料。

[0089] 使用本实施例制备的含碳包覆层的高性能硅氧负极材料制备负极极片并组装电池进行测试,具体过程同实施例1。测试数据详见表1。

[0090] 实施例8

本实施例提供了一种高性能硅氧负极材料的制备过程及性能测试,具体制备过程如下。

[0091] 1) 将2kg硅粉、1kg二氧化硅粉末和90g二氧化硒混合均匀,置于真空高温炉内,抽真空至80Pa,加热升温至1000℃,保温2.5小时,得到第一混合气体。

[0092] 2) 将上述第一混合气体在1.8kg多孔SiC基体上冷却沉积,得到硅基负极前驱体材料。

[0093] 3) 将前驱体材料进行粉碎和筛分后,得到高性能硅氧负极材料。

[0094] 对本实施例制备得到的高性能硅氧负极材料进行碳包覆:将1kg高性能硅氧负极材料与石油沥青按照20:1的质量比进行混合,置于高温炉中,在保护气氛下升温至950℃保温1.5小时,降至室温后出料分级,即得到含碳包覆层的高性能硅氧负极材料。

[0095] 使用本实施例制备的含碳包覆层的高性能硅氧负极材料制备负极极片并组装电池进行测试,具体过程同实施例1。测试数据详见表1。

[0096] 实施例9

本实施例提供了一种高性能硅氧负极材料的制备过程及性能测试,具体制备过程如下。

[0097] 1) 将1.5kg硅粉、1.5kg二氧化硅粉末、310g五氧化二磷和120g氧化钼混合均匀,置于真空高温炉内,抽真空至50Pa,加热升温至1010℃,保温2小时,得到第一混合气体。

[0098] 2) 将上述第一混合气体在1kg多孔SiC基体上冷却沉积,得到硅基负极前驱体材料。

[0099] 3) 将前驱体材料进行粉碎和筛分后,得到高性能硅氧负极材料。

[0100] 对本实施例制备得到的高性能硅氧负极材料进行碳包覆:将1kg高性能硅氧负极材料与石墨烯按照20:1的比例溶于异丙醇,搅拌9小时形成均匀浆料;将浆料直接烘干,置于回转炉中,在保护气氛下,升温至750℃保温2小时,降温出料分级后,即得到含碳包覆层的高性能硅氧负极材料。

[0101] 使用本实施例制备的含碳包覆层的高性能硅氧负极材料制备负极极片并组装电池进行测试,具体过程同实施例1。测试数据详见表1。

[0102] 为更好的说明本发明实施例的效果,以对比例同以上实施例进行对比。

[0103] 对比例1

本对比例提供了一种未沉积于多孔陶瓷孔隙内、且未掺杂的硅氧负极材料的制备过程及性能测试。具体制备过程如下。

[0104] 1) 将1kg硅粉末、1.2kg二氧化硅粉末混合均匀,置于真空高温炉内,抽真空至

140Pa,加热升温至1750℃,保温2小时,得到混合气体。

[0105] 2)将上述混合气体在不锈钢衬底上冷却沉积,得到沉积物料。

[0106] 3)将沉积物料粉碎和筛分后,即得到硅氧负极材料。

[0107] 对本对比例制备得到的硅氧负极材料进行碳包覆:将1kg硅氧负极材料与石油沥青按照24:1的质量比进行混合,置于高温炉中,在氮气气氛下升温至900℃保温2小时,降温出料分级后,即得到含碳包覆层的硅氧负极材料。

[0108] 使用本对比例制备的含碳包覆层的硅氧负极材料制作负极极片并组装电池进行测试,具体过程同实施例1。测试数据详见表1。

[0109] 对比例2

本对比例提供了一种氧化亚硅沉积于多孔陶瓷孔隙内,但未掺杂的硅氧负极材料的制备过程及性能测试。具体制备过程如下:

1)将1.2kg硅粉和1.5kg二氧化硅粉末混合均匀,置于真空高温炉内,抽真空至100Pa,加热升温至1500℃,保温2小时,得到混合气体。

[0110] 2)将上述混合气体在800g多孔氮化硼基体上冷却沉积,得到硅基负极前驱体材料。

[0111] 3)将前驱体材料进行粉碎和筛分后,得到沉积于多孔陶瓷孔隙内,但未掺杂的硅氧负极材料。

[0112] 使用本对比例制备的氧化亚硅沉积于多孔陶瓷孔隙内,但未掺杂的硅氧负极材料制备负极极片并组装电池进行测试,具体过程同实施例1。测试数据详见表1。

[0113] 对比例3

本对比例提供了一种未沉积于多孔陶瓷孔隙内,但有掺杂元素的硅氧负极材料的制备过程及性能测试。具体制备过程如下:

1)将1kg硅粉末、1.2kg二氧化硅粉末、200g氧化铜和20g炭黑混合均匀,置于真空高温炉内,抽真空至90Pa,加热升温至1600℃,保温2小时,得到混合气体。

[0114] 2)将混合气体在不锈钢衬底上冷却沉积,得到沉积物料。

[0115] 3)将沉积物料粉碎和筛分后,即得未沉积于多孔陶瓷孔隙内,但有掺杂改性的硅氧负极材料。

[0116] 对本对比例制备得到的未沉积于多孔陶瓷孔隙内,但有掺杂改性硅氧负极材料进行碳包覆:将1.2kg未沉积于多孔陶瓷孔隙内,但有掺杂改性的硅氧负极材料置于回转炉中,在保护气氛下升温至900℃,按体积比3:2通入氩气与丙烷和乙烯混合气体进行气相包覆,其中丙烷和乙烯体积比为1:1,保温2小时后关闭有机气源,降至室温后出料分级,即得含碳包覆层的掺杂改性的硅氧负极材料。

[0117] 使用本对比例制备的含碳包覆层的未沉积于多孔陶瓷孔隙内,但有掺杂改性的负极材料制作负极极片并组装电池进行测试,具体过程同实施例1。测试数据详见表1。

[0118] 对比例4

本实施例提供了一种沉积于非纳米孔隙的多孔陶瓷,且有掺杂的硅氧负极材料的制备过程及性能测试,具体制备过程如下:

1)将2kg氧化亚硅、280g碳酰胺和150g氧化镍分散于乙二醇二甲醚溶液中,置于超声搅拌机中,超声频率设置为40KHz,超声搅拌10小时,得到预混溶液。

[0119] 2) 将1.5kg多孔SiC加入到预混溶液中,其中多孔SiC的孔径分布在1-20 μm 。在超声搅拌机中搅拌,超声频率设置为30KHz,超声搅拌20小时,得到混合溶液。

[0120] 3) 将混合溶液置于管式炉中,升温至1000 $^{\circ}\text{C}$,保温2小时,出料后进行粉碎和筛分,得到非金属掺杂硅氧负极材料。

[0121] 对本实施例制备得到的硅氧负极材料进行碳包覆:将1kg硅氧负极材料置于回转炉中,在保护气氛下升温至1050 $^{\circ}\text{C}$,按体积比3:1通入氩气和丙烯气体进行气相包覆,保温1.5小时关闭有机气源,降至室温后出料分级,降至室温后出料分级,即得到含碳包覆层的硅氧负极材料。

[0122] 使用本实施例制备的含碳包覆层的硅氧负极材料制备负极极片并组装电池进行测试,具体过程同实施例1。测试数据详见表1。

[0123] 本发明实施例制备的高性能硅氧负极材料的组装的全电池的循环曲线图,如图2所示。

[0124] 本对比例的硅氧负极材料组装的扣式半电池的在10C倍率循环10圈下的嵌锂后的极片的图片,如图3所示。通过图3可以看出,对比例4嵌锂后的极片在大电流情况下,部分锂来不及与硅反应,沉积在极片的表面形成锂金属,而实施例1的极片并未出现这种现象,这是因为,实施例1的多孔陶瓷的孔隙的孔径为纳米级,沉积在孔隙内的氧化亚硅和掺杂元素也为纳米级,使得实施例1制备的高性能硅氧负极材料具有更好的快充性能。

[0125] 对实施例1-9以及对比例1-4中的负极材料分别进行扣电的初始效率和可逆容量测试,全电池10C倍率下,600圈的循环保持率和300圈、600圈负极极片的膨胀率测试,测试结果如表1所示。

编号	初始效率%	0.1C, 可逆容量 (mAh/g)	10C, 600圈保持率%	10C, 300圈负极极片膨胀率%	10C, 600圈负极极片膨胀率%
实施例1	91.5	1501.3	95	13.42	16.23
实施例2	91.8	1499.4	94	13.26	16.42
实施例3	91.2	1501.5	95	14.02	16.09
实施例4	91.5	1514.3	94	14.18	16.53
实施例5	91.2	1499.2	93	13.92	15.94
实施例6	90.9	1500.5	94	13.84	16.23
实施例7	91.3	1504.1	93	14.02	16.87
实施例8	80.2	1507.6	92	13.98	16.14
实施例9	91.2	1521.4	92	14.03	16.21
对比例1	82.8	1885.9	65	43.47	58.52
对比例2	80.4	1752.4	70	16.74	22.83
对比例3	90.8	1521.3	72	24.67	38.92
对比例4	90.8	1426.8	80	15.84	20.23

表1

[0126] 由表1中的测试数据对比可知,在相同测试条件下,实施例1-9的扣式半电池初始效率均优于未掺杂的对比例1-2的扣式半电池,这是因为实施例1-9中掺杂的金属元素可以

提高首周库伦效率;实施例1-9全电池的高倍率循环性能和极片膨胀率均优于对比例1-4,这是因为实施例1-9中利用化学气相沉积将氧化亚硅和掺杂元素均匀沉积在多孔陶瓷的纳米孔径内,这种气相沉积的方法实现了纳米孔径的填充,且相较于直接物理混合而言,气相沉积法得到的材料更加致密,可提高电池的体积容量密度。沉积的氧化亚硅为纳米尺寸,其分散更加均匀且致密有利于锂离子的快速进入和脱出材料,拥有非常好的高倍率循环性。

[0127] 另外,因多孔陶瓷骨架具有较高的机械强度和硬度,在受到嵌锂的膨胀力时,高强度的多孔陶瓷骨架结构可以有效抑制氧化亚硅的体积膨胀,保持负极材料的结构稳定,同时,掺杂的金属元素可以消耗氧化亚硅材料中的氧元素,降低材料中的氧元素含量,进而减少从正极过来的锂元素消耗,从而大幅提高材料制备的电池的首周库伦效率,另一方面掺杂的金属元素形成的惰性物质金属硅氧复合体也可以减缓体积膨胀,同时,掺杂的非金属元素可以加速锂离子的内部传导速率,提高氧化亚硅的导电性能,从而实现了电池的极低的体积膨胀、高倍率循环寿命和较高的初始效率。

[0128] 以上所述的具体实施方式,对本发明的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明,所应理解的是,以上所述仅为本发明的具体实施方式而已,并不用于限定本发明的保护范围,凡在本发明的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

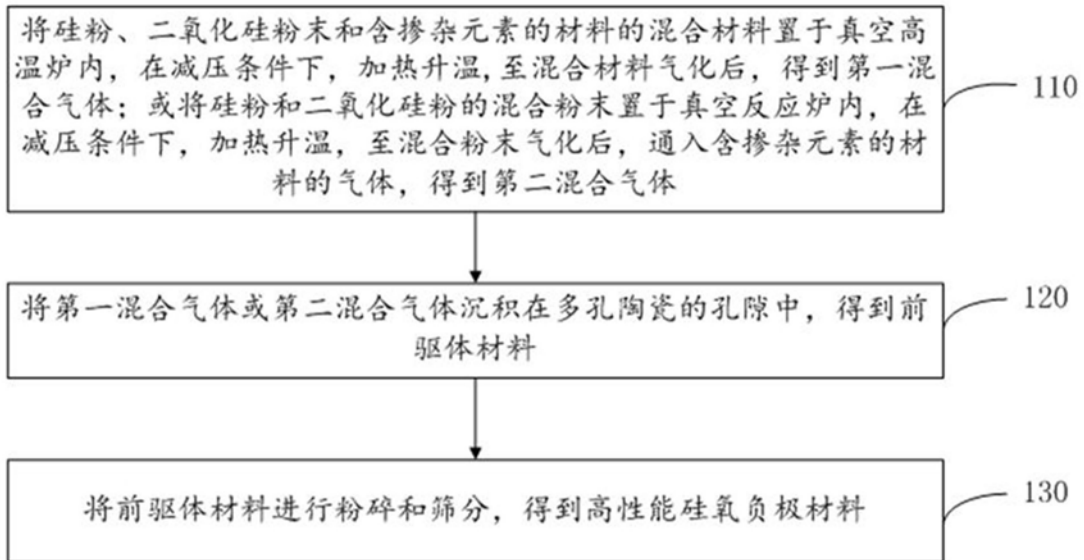


图1

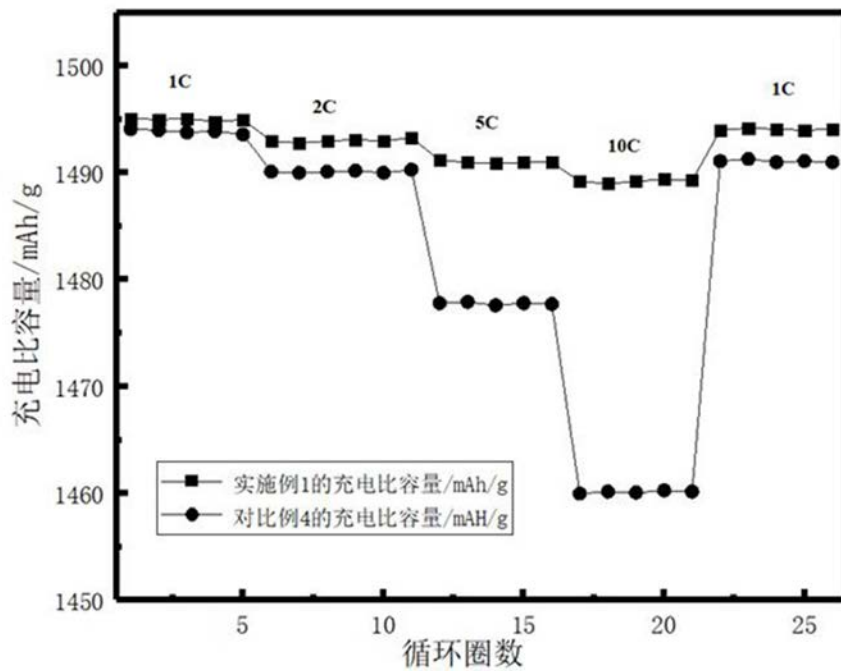


图2

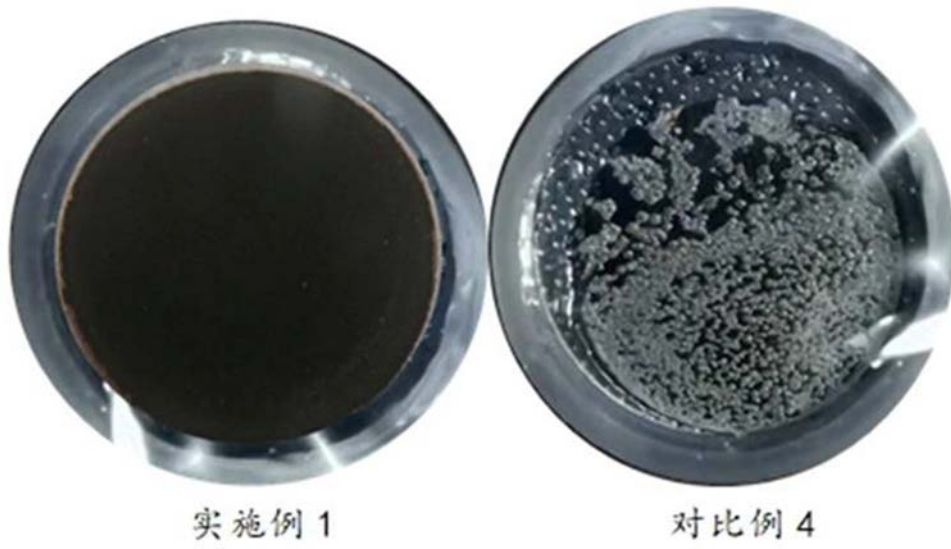


图3