



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115084530 A

(43) 申请公布日 2022. 09. 20

(21) 申请号 202210995688.6

H01M 10/0525 (2010.01)

(22) 申请日 2022.08.19

(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

(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 4/62 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/134 (2010.01)

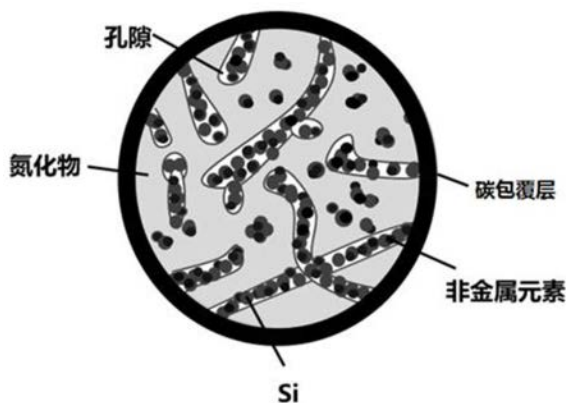
权利要求书2页 说明书11页 附图2页

(54) 发明名称

一种高循环硅基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循环硅基负极材料及其制备方法和应用,包括:多孔氮化物、硅和非金属掺杂元素;高循环硅基负极材料通过热等离子体法或硅烷化学气相沉积法制备得到,以多孔氮化物作为骨架,硅和非金属掺杂元素均匀内嵌分布;其中,含非金属掺杂元素的材料包括:一种或多种B、N、P、S、C、As、Se任意一种非金属掺杂元素的物质;本发明的高循环硅基负极材料中的多孔氮化物骨架具有韧性,可以抑制硅颗粒膨胀,有效的保持负极材料的结构稳定,防止膨胀造成的颗粒粉化,掺杂的非金属元素具有良好的导电性能,有效提升导电性能。



1. 一种高循环硅基负极材料,其特征在于,所述高循环硅基负极材料包括:多孔氮化物、硅和非金属掺杂元素;

所述高循环硅基负极材料通过热等离子体法制备得到,具体为:由第一硅源材料和含非金属掺杂元素的材料,在高频等离子体处理设备中电离形成温度在5000K以上的等离子气体,再冷却、沉积成核,得到的以多孔氮化物作为骨架,硅和非金属掺杂元素均匀内嵌分布的高循环硅基负极材料;

或,所述高循环硅基负极材料通过硅烷化学气相沉积法制备得到,具体为:由含非金属掺杂元素的材料高温气化后,通入第二硅源材料的气体,再冷却、沉积成核,得到的以多孔氮化物作为骨架,硅和非金属掺杂元素均匀内嵌分布的高循环硅基负极材料;

所述含非金属掺杂元素的材料包括:一种或多种B、N、P、S、C、As、Se任意一种非金属掺杂元素的物质;所述非金属掺杂元素占所述硅质量的百分比为0%-20%。

2. 根据权利要求1所述的高循环硅基负极材料,其特征在于,所述多孔氮化物包括:多孔氮化硅、多孔氮化钛、多孔氮化硼、多孔氮化镓中的一种或多种;所述多孔氮化物的粒径 D_{50} 在500nm-100 μ m之间;所述多孔氮化物的孔隙的孔径在300nm-30 μ m之间;所述多孔氮化物的孔隙率在30%-95%之间;

所述第一硅源材料包括:硅粉、甲硅烷、乙硅烷、四氟硅烷、氯硅烷、六甲基二硅烷、三(三甲基硅基)硅烷中的一种或多种;

所述第二硅源材料包括:甲硅烷、乙硅烷、四氟硅烷、氯硅烷、六甲基二硅烷、三(三甲基硅基)硅烷中的一种或多种;

所述非金属掺杂元素占所述硅质量的百分比为0.5%-10%。

3. 根据权利要求1所述的高循环硅基负极材料,其特征在于,所述高循环硅基负极材料还包括碳包覆层;所述碳包覆层的质量占所述高循环硅基负极材料总质量的百分比为0-20%。

4. 一种上述权利要求1-3任一所述的高循环硅基负极材料的制备方法,其特征在于,所述制备方法为高频热等离子体法,包括:

将多孔氮化物置于高频等离子体处理设备的冷凝区,将第一硅源材料和含非金属掺杂元素的材料置于所述高频等离子体处理设备的高温区;

向所述高频等离子体处理设备通入保护气置换空气,开启所述高频等离子体处理设备的等离子体发生器,电离工作气,使所述第一硅源材料和所述含非金属掺杂元素的材料气化、解离,形成温度在5000K以上的等离子气体,再通过载气带入到冷凝区,使硅与非金属掺杂元素沉积到多孔氮化物的孔隙中成核并生长,得到高循环硅基负极材料;

其中,所述含非金属掺杂元素的材料包括:一种或多种B、N、P、S、C、As、Se任意一种非金属掺杂元素的物质;所述非金属掺杂元素占所述硅质量的百分比为0%-20%。

5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述多孔氮化物包括:多孔氮化硅、多孔氮化钛、多孔氮化硼、多孔氮化镓中的一种或多种;所述多孔氮化物的粒径 D_{50} 在500nm - 100 μ m之间;所述多孔氮化物的孔隙的孔径在300nm-30 μ m之间;所述多孔氮化物的孔隙率在30%-95%之间;

所述第一硅源材料包括:硅粉、甲硅烷、乙硅烷、四氟硅烷、氯硅烷、六甲基二硅烷、三(三甲基硅基)硅烷中的一种或多种;

所述非金属掺杂元素占所述硅质量的百分比为0.5%-10%；
所述保护气为氮气或氩气，所述保护气的流量为0.5L/min-3L /min；
所述工作气为氮气或氩气，所述工作气的流量为0.3L/min-8L/min；
所述载气为氮气或氩气，所述载气的流量为0.1L/min-1L/min；
所述高频等离子体处理设备的频率在1MHz-300MHz之间。

6. 根据权利要求4所述的制备方法，其特征在于，所述制备方法还包括：对所述高循环硅基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循环硅基负极材料总质量的百分比为0-20%。

7. 一种上述权利要求1-3任一所述的高循环硅基负极材料的制备方法，其特征在于，所述制备方法为硅烷化学气相沉积法，包括：

按比例称取多孔氮化物和含非金属掺杂元素的材料，将多孔氮化物置于气相沉积炉的第一炉腔内的基板上，将含非金属掺杂元素的材料置于气相沉积炉的第二炉腔内；

在保护气氛下或真空气氛下，将所述第二炉腔的温度升温至600℃-1000℃，使所述含非金属掺杂元素的材料气化，或直接向所述第二炉腔通入所述含非金属掺杂元素的材料的气体；

将第二硅源材料的液体通过载气鼓泡的形式带入到所述第二炉腔内，和/或直接向所述第二炉腔内通入第二硅源材料的气体，得到混合气源；

将所述混合气源引入所述第一炉腔内，冷却沉积在所述多孔氮化物的孔隙中成核并生长，得到高循环硅基负极材料；

其中，所述含非金属掺杂元素的材料包括：一种或多种B、N、P、S、C、As、Se任意一种非金属掺杂元素的物质；所述非金属掺杂元素占所述硅质量的百分比为0%-20%。

8. 根据权利要求7所述的制备方法，其特征在于，所述多孔氮化物包括：多孔氮化硅、多孔氮化钛、多孔氮化硼、多孔氮化镓中的一种或多种；所述多孔氮化物的粒径 D_{50} 在500nm - 100 μ m之间；所述多孔氮化物的孔隙的孔径在300nm-30 μ m之间；所述多孔氮化物的孔隙率在30%-95%之间；

所述第二硅源材料包括：甲硅烷、乙硅烷、四氟硅烷、氯硅烷、六甲基二硅烷、三(三甲基硅基)硅烷中的一种或多种；

所述非金属掺杂元素占所述硅质量的百分比为0.5%-10%；
所述保护气氛为氮气气氛或氩气气氛；
向所述第二炉腔内通入第二硅源材料的气体的流量为0.1L/min-8L/min；
所述载气为氮气或氩气，所述载气的流量为0.1L/min-8L/min。

9. 根据权利要求8所述的制备方法，其特征在于，所述制备方法还包括：对所述高循环硅基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循环硅基负极材料总质量的百分比为0-20%。

10. 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1-3任一所述的高循环硅基负极材料。

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

一种高循环硅基负极材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及锂电池材料技术领域,特别涉及一种高循环硅基负极材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 近年来,随着下游动力电池行业对高能量密度负极材料需求的增长,硅基负极材料出货量快速增长。硅基负极材料理论比容量是石墨的十倍,为下一代负极材料最佳之选。

[0003] 当前商业化程度较高的硅基负极材料主要有硅碳复合材料和氧化亚硅复合材料。其中,硅碳复合材料结合了硅的高比容量和碳材料的高导电、低膨胀、循环稳定等特点,且具有出色的能量密度,受到普遍青睐。

[0004] 但是硅碳复合材料中,硅在充放电过程中体积膨胀收缩变化(体积膨胀收缩变化高达320%)会产生较大的机械应力,经过多次循环后,硅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。传统硅碳复合材料的体积膨胀问题限制了其商业化应用。

发明内容

[0005] 本发明实施例提供了一种高循环硅基负极材料及其制备方法和应用,目的是解决硅碳材料的体积膨胀和硅基材料本身导电性能差的问题。通过热等离子体法或硅烷化学气相沉积法,以多孔氮化物作为骨架,将硅和非金属掺杂元素均匀内嵌分布在多孔氮化物的孔隙内,因多孔氮化物骨架具有韧性,在嵌入锂离子时,可以抑制硅颗粒膨胀所带来的挤压力和冲击力,有效的保持负极材料的结构稳定,防止膨胀造成的颗粒粉化;而掺杂的非金属元素具有良好的导电性能,使负极材料的导电性能得到提升,二者的协同作用实现负极材料的低体积膨胀率、高倍率和高循环性能。

[0006] 第一方面,本发明实施例提供了一种高循环硅基负极材料,所述高循环硅基负极材料包括:多孔氮化物、硅和非金属掺杂元素;

所述高循环硅基负极材料通过热等离子体法制备得到,具体为:由第一硅源材料和含非金属掺杂元素的材料,在高频等离子体处理设备中电离形成温度在5000K以上的等离子气体,再冷却、沉积成核,得到的以多孔氮化物作为骨架,硅和非金属掺杂元素均匀内嵌分布的高循环硅基负极材料;

或,所述高循环硅基负极材料通过硅烷化学气相沉积法制备得到,具体为:由含非金属掺杂元素的材料高温气化后,通入第二硅源材料的气体,再冷却、沉积成核,得到的以多孔氮化物作为骨架,硅和非金属掺杂元素均匀内嵌分布的高循环硅基负极材料;

所述含非金属掺杂元素的材料包括:一种或多种B、N、P、S、C、As、Se任意一种非金属掺杂元素的物质;所述非金属掺杂元素占所述硅质量的百分比为0%-20%。

[0007] 优选的,所述多孔氮化物包括:多孔氮化硅、多孔氮化钛、多孔氮化硼、多孔氮化镓

中的一种或多种；所述多孔氮化物的粒径 D_{50} 在500nm-100 μ m之间；所述多孔氮化物的孔隙的孔径在300nm-30 μ m之间；所述多孔氮化物的孔隙率在30%-95%之间；

所述第一硅源材料包括：硅粉、甲硅烷、乙硅烷、四氟硅烷、氯硅烷、六甲基二硅烷、三(三甲基硅基)硅烷中的一种或多种；

所述第二硅源材料包括：甲硅烷、乙硅烷、四氟硅烷、氯硅烷、六甲基二硅烷、三(三甲基硅基)硅烷中的一种或多种；

所述非金属掺杂元素占所述硅质量的百分比为0.5%-10%。

[0008] 优选的，所述高循环硅基负极材料还包括碳包覆层；所述碳包覆层的质量占所述高循环硅基负极材料总质量的百分比为0-20%。

[0009] 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循环硅基负极材料的制备方法，所述制备方法为高频热等离子体法，包括：

将多孔氮化物置于高频等离子体处理设备的冷凝区，将第一硅源材料和含非金属掺杂元素的材料置于所述高频等离子体处理设备的高温区；

向所述高频等离子体处理设备通入保护气置换空气，开启所述高频等离子体处理设备的等离子体发生器，电离工作气，使所述第一硅源材料和所述含非金属掺杂元素的材料气化、解离，形成温度在5000K以上的等离子气体，再通过载气带入到冷凝区，使硅与非金属掺杂元素沉积到多孔氮化物的孔隙中成核并生长，得到高循环硅基负极材料；

其中，所述含非金属掺杂元素的材料包括：一种或多种B、N、P、S、C、As、Se任意一种非金属掺杂元素的物质；所述非金属掺杂元素占所述硅质量的百分比为0%-20%。

[0010] 优选的，所述多孔氮化物包括：多孔氮化硅、多孔氮化钛、多孔氮化硼、多孔氮化镓中的一种或多种；所述多孔氮化物的粒径 D_{50} 在500nm-100 μ m之间；所述多孔氮化物的孔隙的孔径在300nm-30 μ m之间；所述多孔氮化物的孔隙率在30%-95%之间；

所述第一硅源材料包括：硅粉、甲硅烷、乙硅烷、四氟硅烷、氯硅烷、六甲基二硅烷、三(三甲基硅基)硅烷中的一种或多种；

所述非金属掺杂元素占所述硅质量的百分比为0.5%-10%；

所述保护气为氮气或氩气，所述保护气的流量为0.5L/min-3L/min；

所述工作气为氮气或氩气，所述工作气的流量为0.3L/min-8L/min；

所述载气为氮气或氩气，所述载气的流量为0.1L/min-1L/min；

所述高频等离子体处理设备的频率在1MHz-300MHz之间。

[0011] 优选的，所述制备方法还包括：对所述高循环硅基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循环硅基负极材料总质量的百分比为0-20%。

[0012] 第三方面，本发明实施例提供了一种上述第一方面所述的高循环硅基负极材料的制备方法，所述制备方法为硅烷化学气相沉积法，包括：

按比例称取多孔氮化物和含非金属掺杂元素的材料，将多孔氮化物置于气相沉积炉的第一炉腔内的基板上，将含非金属掺杂元素的材料置于气相沉积炉的第二炉腔内；

在保护气氛下或真空气氛下，将所述第二炉腔的温度升温至600 $^{\circ}$ C-1000 $^{\circ}$ C，使所述含非金属掺杂元素的材料气化，或直接向所述第二炉腔通入所述含非金属掺杂元素的材料的气体；

将第二硅源材料的液体通过载气鼓泡的形式带入到所述第二炉腔内,和/或直接向所述第二炉腔内通入第二硅源材料的气体,得到混合气源;

将所述混合气源引入所述第一炉腔内,冷却沉积在所述多孔氮化物的孔隙中成核并生长,得到高循环硅基负极材料;

其中,所述含非金属掺杂元素的材料包括:一种或多种B、N、P、S、C、As、Se任意一种非金属掺杂元素的物质;所述非金属掺杂元素占所述硅质量的百分比为0%-20%。

[0013] 优选的,所述多孔氮化物包括:多孔氮化硅、多孔氮化钛、多孔氮化硼、多孔氮化镓中的一种或多种;所述多孔氮化物的粒径 D_{50} 在500nm-100 μ m之间;所述多孔氮化物的孔隙的孔径在300nm-30 μ m之间;所述多孔氮化物的孔隙率在30%-95%之间;

所述第二硅源材料包括:甲硅烷、乙硅烷、四氟硅烷、氯硅烷、六甲基二硅烷、三(三甲基硅基)硅烷中的一种或多种;

所述非金属掺杂元素占所述硅质量的百分比为0.5%-10%;

所述保护气氛为氮气气氛或氩气气氛;

向所述第二炉腔内通入第二硅源材料的气体的流量为0.1L/min-8L/min;

所述载气为氮气或氩气,所述载气的流量为0.1L/min-8L/min。

[0014] 优选的,所述制备方法还包括:对所述高循环硅基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循环硅基负极材料总质量的百分比为0-20%。

[0015] 第四方面,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二方面所述的高循环硅基负极材料。

[0016] 第五方面,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。

[0017] 本发明实施例提供了一种高循环硅基负极材料及其制备方法和应用,目的是解决硅碳材料的体积膨胀和硅基材料本身导电性能差的问题。通过热等离子体法或硅烷化学气相沉积法,以多孔氮化物作为骨架,将硅和非金属掺杂元素均匀内嵌分布在多孔氮化物的孔隙内,因多孔氮化物骨架具有韧性,在嵌入锂离子时,可以抑制硅颗粒膨胀所带来的挤压力和冲击力,有效的保持负极材料的结构稳定,防止膨胀造成的颗粒粉化;而掺杂的非金属元素具有良好的导电性能,使负极材料的导电性能得到提升,二者的协同作用实现负极材料的低体积膨胀率、高倍率和高循环性能。

附图说明

[0018] 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。

[0019] 图1是本发明实施例提供的采用高频热等离子体法制备的高循环硅基负极材料的制备方法流程图。

[0020] 图2是本发明实施例1提供的采用硅烷化学气相沉积法制备的高循环硅基负极材料的制备方法流程图。

[0021] 图3是本发明实施例1提供的高循环硅基负极材料的结构示意图。

[0022] 图4是本发明实施例1提供的高循环硅基负极材料的组装的电池和对比例1的硅碳复合材料组装的电池循环曲线图。

具体实施方式

[0023] 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。

[0024] 本发明实施例提供了一种高循环硅基负极材料,高循环硅基负极材料包括:多孔氮化物、硅和非金属掺杂元素。

[0025] 高循环硅基负极材料通过热等离子体法制备得到,具体为:由第一硅源材料和含非金属掺杂元素的材料,在高频等离子体处理设备中电离形成温度在5000K以上的等离子气体,再冷却、沉积成核,得到的以多孔氮化物作为骨架,硅和非金属掺杂元素均匀内嵌分布的高循环硅基负极材料。

[0026] 或高循环硅基负极材料通过硅烷化学气相沉积法制备得到,具体为:由含非金属掺杂元素的材料高温气化后,通入第二硅源材料的气体,再冷却、沉积成核,得到的以多孔氮化物作为骨架,硅和非金属掺杂元素均匀内嵌分布的高循环硅基负极材料。

[0027] 其中,含非金属掺杂元素的材料包括:一种或多种B、N、P、S、C、As、Se任意一种非金属掺杂元素的物质;非金属掺杂元素占硅质量的百分比为0%-20%,优选为0.5%-10%。

[0028] 多孔氮化物包括:多孔氮化硅、多孔氮化钛、多孔氮化硼、多孔氮化镓中的一种或多种;多孔氮化物的粒径 D_{50} 在500nm-100 μ m之间;多孔氮化物的孔隙的孔径在300nm-30 μ m之间;多孔氮化物的孔隙率在30%-95%之间。

[0029] 第一硅源材料包括:硅粉、六甲基二硅烷、三(三甲基硅基)硅烷中的一种或多种;第二硅源材料包括:甲硅烷、乙硅烷、四氟硅烷、氯硅烷、六甲基二硅烷、三(三甲基硅基)硅烷中的一种或多种。

[0030] 在可选的方案中,本发明实施例提供的一种高循环硅基负极材料还包括碳包覆层;碳包覆层的质量占高循环硅基负极材料总质量的百分比为0-20%。

[0031] 本发明实施例提供了一种上述高循环硅基负极材料的制备方法,为高频热等离子体法,如图1所示,具体包括以下步骤。

[0032] 步骤110,将多孔氮化物置于高频等离子体处理设备的冷凝区,将第一硅源材料和含非金属掺杂元素的材料置于高频等离子体处理设备的高温区。

[0033] 其中,多孔氮化物包括:多孔氮化硅、多孔氮化钛、多孔氮化硼、多孔氮化镓中的一种或多种;多孔氮化物的粒径 D_{50} 在500nm-100 μ m之间;多孔氮化物的孔隙的孔径在300nm-30 μ m之间;多孔氮化物的孔隙率在30%-95%之间。

[0034] 第一硅源材料包括:硅粉、六甲基二硅烷、三(三甲基硅基)硅烷中的一种或多种。

[0035] 含非金属掺杂元素的材料包括:一种或多种B、N、P、S、C、As、Se任意一种非金属掺杂元素的物质。

[0036] 步骤120,向高频等离子体处理设备通入保护气置换空气,开启高频等离子体处理设备的等离子体发生器,电离工作气,使第一硅源材料和含非金属掺杂元素的材料气化、解离,形成温度在5000K以上的等离子气体,再通过载气带入到冷凝区,使硅与非金属掺杂元素沉积到多孔氮化物的孔隙中成核并生长,得到高循环硅基负极材料。

[0037] 其中,保护气为氮气或氩气,保护气的流量为0.5L/min-3L/min;工作气为氮气或氩气,工作气的流量为0.3L/min-8L/min;载气为氮气或氩气,载气的流量为0.1L/min-

1L/min。

[0038] 以上制备方法中,高频等离子体处理设备的工作频率可在1MHz-300MHz范围内,优选为1MHz-40MHz,工作电压为100V-150V,电流为80A-180A。本发明下述各具体实施例是采用DLZ-MA-300-B等离子体发生器作为高频等离子体处理设备来实现的。对于不同设备,各种气体的选用,尤其是流量的设定可能会有所不同,本领域技术人员均可知晓如何。

[0039] 等离子体的温度是指平衡态等离子体(也称为热等离子体)的离子温度和电子温度。具体实施例中等离子体的温度可在5000K-20000K,甚至更高。

[0040] 本发明实施例提供了一种高循环硅基负极材料的制备方法,为硅烷化学气相沉积法,如图2所示,具体包括以下步骤。

[0041] 步骤210,按比例称取多孔氮化物和含非金属掺杂元素的材料,将多孔氮化物置于气相沉积炉的第一炉腔内的基板上,将含非金属掺杂元素的材料置于气相沉积炉的第二炉腔内。

[0042] 其中,多孔氮化物包括:多孔氮化硅、多孔氮化钛、多孔氮化硼、多孔氮化镓中的一种或多种;多孔氮化物的粒径 D_{50} 在500nm-100 μ m之间;多孔氮化物的孔隙的孔径在300nm-30 μ m之间;多孔氮化物的孔隙率在30%-95%之间。

[0043] 含非金属掺杂元素的材料包括:一种或多种B、N、P、S、C、As、Se任意一种非金属掺杂元素的物质。

[0044] 步骤220,在保护气氛下或真空气氛下,将第二炉腔的温度升温至600 $^{\circ}$ C-1000 $^{\circ}$ C,使含非金属掺杂元素的材料气化,或直接向第二炉腔通入含非金属掺杂元素的材料的气体。

[0045] 其中,保护气氛为氮气气氛或氩气气氛。

[0046] 步骤230,将第二硅源材料的液体通过载气鼓泡的形式带入到第二炉腔内,和/或直接向第二炉腔内通入第二硅源材料的气体,得到混合气源。

[0047] 其中,第二硅源材料包括:甲硅烷、乙硅烷、四氟硅烷、氯硅烷、六甲基二硅烷、三(三甲基硅基)硅烷中的一种或多种;载气为氮气或氩气,载气的流量为0.1L/min-8L/min;向第二炉腔内通入第二硅源材料的气体的流量为0.1L/min-8L/min。

[0048] 步骤240,将混合气源引入第一炉腔内,冷却沉积在多孔氮化物的孔隙中成核并生长,得到高循环硅基负极材料。

[0049] 在可选的方案中,通过高频热等离子体法或硅烷化学气相沉积法这两种制备方法制备得到的高循环硅基负极材料之后,还可以对高循环硅基负极材料进行碳包覆。

[0050] 其中,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循环硅基负极材料总质量的百分比为0-20%。

[0051] 本发明实施例提供的高循环硅基负极材料可用于负极极片中作为负极活性材料,该负极极片可应用在锂电池中。

[0052] 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循环硅基负极材料的制备过程及特性。

[0053] 实施例1

本实施例提供了一种高循环硅基负极材料的制备过程及性能测试,采用高频热等离子体法,具体制备过程如下。

[0054] 1)称取800g多孔氮化硅、2kg硅粉和270g黑磷,将多孔氮化硅置于高频等离子体处理设备的冷凝区,将硅粉和黑磷置于高频等离子体处理设备的高温区。

[0055] 2)向高频等离子体处理设备通入保护气氩气置换空气,开启高频等离子体处理设备的等离子体发生器,电离工作气,使硅粉和黑磷气化、解离,将气态硅与含P的等离子体气态物质通过载气带入到冷凝区,使硅与掺杂到硅中的P沉积到多孔氮化硅的孔隙中成核并生长,得到高循环硅基负极材料;其中,工作气氩气的流量为1L/min,载气氩气的流量为1L/min,设置高频等离子体处理设备的频率为30MHz。

[0056] 本发明实施例制备的高循环硅基负极材料的结构示意图,如图3所示。

[0057] 对制备得到的高循环硅基负极材料进行碳包覆:将800g高循环硅基负极材料置于回转炉中,在保护气氛氩气下升温至800℃,按体积比2:1通入氩气和乙炔气体进行气相包覆,保温110min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循环硅基负极材料。

[0058] 使用本实施例制备的含碳包覆层的高循环硅基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,具体过程如下。

[0059] 扣式半电池的制备方法:将所得高循环硅基负极材料、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,之后进行涂布、烘干、裁片,在手套箱中装配成电池。使用充放电仪进行恒流充放电模式测试,放电截至电压为0.005V,充电截至电压为2V,第一周充放电测试C/10电流密度下进行。扣式电池初始效率和可逆容量测试数据见表1。

[0060] 全电池的制备方法:负极极片的制备:将含碳包覆层的高循环硅基负极材料与石墨配置成比容量为450mAh/h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。

[0061] 正极极片的制备:按96%:2%:2%质量比称取镍钴锰酸锂(NMC)三元正极材料、导电剂和粘结剂后混合;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,在涂布速度为2.0m/min-3.0m/min之间,涂布机烘道温度为90-120℃之间;经涂布机双面涂布烘干后得到正极极片。

[0062] 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,再通过高频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。

[0063] 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4.2 V,充放电测试均在5C电流密度下进行。

[0064] 在5C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,测量极片初始状态下的厚度平均值。

[0065] 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。

[0066] 本实施例提供的高循环硅基负极材料的组装的电池循环曲线图,如图4所示。

[0067] 本实施例制备的全电池在5C倍率下300圈、600圈负极极片的膨胀率和600圈的循环容量保持率测试的测试结果详见表1。

[0068] 实施例2

本实施例提供了一种高循环硅基负极材料的制备过程及性能测试,采用硅烷化学气相沉积法,具体制备过程如下。

[0069] 1)称取1kg多孔氮化钛和240g硫粉,将多孔氮化钛置于气相沉积炉的第一炉腔内的基板上,将硫粉置于气相沉积炉的第二炉腔内。

[0070] 2)在氮气气氛下,将第二炉腔加热升温至600℃,使硫粉气化。

[0071] 3)向第二炉腔内通入流量为2L/min的乙硅烷,得到混合气源。

[0072] 4)将混合气源通过载气氮气引入第一炉腔内,冷却沉积在多孔氮化钛的孔隙中成核并生长,得到高循环硅基负极材料。

[0073] 对制备得到的高循环硅基负极材料进行碳包覆:将1kg高循环硅基负极材料置于回转炉中,在保护气氛下升温至800℃,按体积比3:2通入氩气与丙烷和天然气混合气体进行气相包覆,其中丙烷和天然气体积比为1:1,保温95min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循环硅基负极材料。

[0074] 使用本实施例制备的含碳包覆层的高循环硅基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,具体过程同实施例1,测试数据详见表1。

[0075] 实施例3

本实施例提供了一种高循环硅基负极材料的制备过程及性能测试,采用高频热等离子体法,具体制备过程如下。

[0076] 1)称取900g多孔氮化镓和180g炭黑,将多孔氮化镓置于高频等离子体处理设备的冷凝区,将炭黑置于高频等离子体处理设备的高温区。

[0077] 2)向高频等离子体处理设备通入保护气氩气置换空气,向高温区通入流量为2L/min的硅烷,开启高频等离子体处理设备的等离子体发生器,电离工作气,使硅烷和炭黑气化、解离,将气态硅与含C的等离子体气态物质通过载气带入到冷凝区,使硅与掺杂到硅中的C沉积到多孔氮化镓的孔隙中成核并生长,得到高循环硅基负极材料;其中,工作气氩气的流量为1L/min,载气氩气的流量为2L/min,设置高频等离子体处理设备的频率为4MHz。

[0078] 使用本实施例制备的高循环硅基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,具体过程同实施例1,测试数据详见表1。

[0079] 实施例4

本实施例提供了一种高循环硅基负极材料的制备过程及性能测试,采用硅烷化学气相沉积法,具体制备过程如下。

[0080] 1)称取800g多孔氮化硅,将多孔氮化硅置于气相沉积炉的第一炉腔内的基板上。

[0081] 2)在氮气气氛下,将第二炉腔加热升温至700℃,向第二炉腔内通入流量为1L/min的乙炔和流量为3.5L/min的甲硅烷,得到混合物气源。

[0082] 4)将混合气源通过载气氮气引入第一炉腔内,冷却沉积在多孔氮化钛的孔隙中成核并生长,得到高循环硅基负极材料。

[0083] 使用本实施例制备的高循环硅基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5

本实施例提供了一种高循环硅基负极材料的制备过程及性能测试,采用硅烷化学气相沉积法,具体制备过程如下。

[0085] 1) 称取800g多孔氮化硼,将多孔氮化硼置于气相沉积炉的第一炉腔内的基板上。

[0086] 2) 在氮气气氛下,将第二炉腔加热升温至500℃,将六甲基二硅烷的液体通过流量0.5L/min的氩气鼓泡的形式带入到第二炉腔内。

[0087] 3) 将含硅的气源通过载气氮气引入第一炉腔内,冷却沉积在多孔氮化硼的孔隙中成核并生长,得到高循环硅基负极材料。

[0088] 对制备得到的高循环硅基负极材料进行碳包覆:将800g高循环硅基负极材料与酚醛树脂按照18:1的比例溶于丙酮,搅拌8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1050℃保温1小时,降温出料分级后,即得到含碳包覆层的高循环硅基负极材料。

[0089] 使用本实施例制备的含碳层包覆的高循环硅基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6

本实施例提供了一种高循环硅基负极材料的制备过程及性能测试,采用高频热等离子体法,具体制备过程如下。

[0091] 1) 称取1kg多孔氮化硼和1.5kg硅粉,将多孔氮化硼置于高频等离子体处理设备的冷凝区,将1.5kg硅粉置于高频等离子体处理设备的高温区。

[0092] 2) 向高频等离子体处理设备通入保护气氩气置换空气,向高温区通入流量为0.9L/min的氩气,开启高频等离子体处理设备的等离子体发生器,电离工作气,使硅粉气化、解离,氩气解离,将气态硅与含N的等离子体气态物质通过载气带入到冷凝区,使硅与掺杂到硅中的N沉积到多孔氮化硼的孔隙中成核并生长,得到高循环硅基负极材料;其中,工作气氩气的流量为0.6L/min,载气氩气的流量为0.6L/min,设置高频等离子体处理设备的频率为10MHz。

[0093] 对制备得到的高循环硅基负极材料进行碳包覆:将1kg高循环硅基负极材料与石油沥青按照18:1的质量比进行混合,置于高温炉中,在保护气氛下850℃保温105min,降至室温后出料分级,即得到含碳包覆层的高循环硅基负极材料。

[0094] 使用本实施例制备的含碳包覆层的高循环硅基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。

[0095] 实施例7

本实施例提供了一种高循环硅基负极材料的制备过程及性能测试,采用高频热等离子体法,具体制备过程如下。

[0096] 1) 称取800g多孔氮化硼、2kg三(三甲基硅基)硅烷和290g氯化硒,将多孔氮化硼置于高频等离子体处理设备的冷凝区,将三(三甲基硅基)硅烷和氯化硒置于高频等离子体处理设备的高温区。

[0097] 2) 向高频等离子体处理设备通入保护气氩气置换空气,开启高频等离子体处理设

备的等离子体发生器,电离工作气,使三(三甲基硅基)硅烷和氯化硒气化、解离,将气态硅与含Se的等离子体气态物质通过载气带入到冷凝区,使硅与掺杂到硅中的Se沉积到多孔氮化镓的孔隙中成核并生长,得到高循环硅基负极材料;其中,工作气氩气的流量为5L/min,载气氩气的流量为5L/min,设置高频等离子体处理设备的频率为20MHz。

[0098] 对制备得到的高循环硅基负极材料进行碳包覆:将800g高循环硅基负极材料与石墨烯按照22:1的比例溶于乙醇,搅拌7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1.5小时,降温出料分级后,即得到含碳包覆层的高循环硅基负极材料。

[0099] 使用本实施例制备的含碳包覆层的高循环硅基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。

[0100] 实施例8

本实施例提供了一种高循环硅基负极材料的制备过程及性能测试,采用高频热等离子体法,具体制备过程如下。

[0101] 1)称取1kg多孔氮化硅和180g沥青,将多孔氮化硅置于高频等离子体处理设备的冷凝区,将沥青置于高频等离子体处理设备的高温区。

[0102] 2)向高频等离子体处理设备通入保护气氩气置换空气,向高温区通入流量为2L/min的硅烷,开启高频等离子体处理设备的等离子体发生器,电离工作气,使硅烷和沥青气化、解离,将气态硅与含C的等离子体气态物质通过载气带入到冷凝区,使硅与掺杂到硅中的C沉积到多孔氮化硅的孔隙中成核并生长,得到高循环硅基负极材料;其中,工作气氩气的流量为1.5L/min,载气氩气的流量为2L/min,设置高频等离子体处理设备的频率为8MHz。

[0103] 使用本对比例制备的高循环硅基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。

[0104] 实施例9

本实施例提供了一种高循环硅基负极材料的制备过程及性能测试,采用硅烷化学气相沉积法,具体制备过程如下。

[0105] 1)称取1kg多孔氮化钛和400g三聚氰胺,将多孔氮化钛置于气相沉积炉的第一炉腔内的基板上,将三聚氰胺置于气相沉积炉的第二炉腔内。

[0106] 2)将第二炉腔抽真空至70Pa,加热升温至900℃,使三聚氰胺气化。

[0107] 3)向第二炉腔内通入流量为2.2L/min的四氟硅烷,得到混合气源。

[0108] 4)将含Si、C、N的混合气源通入第一炉腔内,冷却沉积在多孔氮化钛的孔隙中成核并生长,得到高循环硅基负极材料。

[0109] 使用本实施例制备的高循环硅基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,具体过程同实施例1,测试数据详见表1。

[0110] 为更好的进行对比,我们按照如下方法制备了对比样本。

[0111] 对比例1

本对比例提供了一种采用喷雾干燥法制备的传统硅碳复合材料的制备过程及性能测试。具体制备过程如下。

[0112] 1)在乙醇体系中,加入硅颗粒、碳源前驱体、石墨以及抗氧化剂,进行砂磨得到分散液。

[0113] 2)对该分散液进行喷雾干燥,得到硅碳复合材料。

[0114] 对制备得到的硅碳复合材料进行碳包覆,具体的,将1kg硅碳复合材料置于回转炉中,在保护气氛下升温至850℃,按体积比2:1通入氩气和乙炔气体进行气相包覆,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硅碳复合材料。

[0115] 使用本对比例制备的含碳包覆层的硅碳复合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。

[0116] 本对比例提供的硅碳复合材料的组装的电池循环曲线图,如图4所示,从图中可以看出,从图中可以看出,实施例1制备的全电池的循环容量保持率均高于对比例1的全电池的循环容量保持率,说明本发明掺杂了非金属元素的硅沉积到多孔陶瓷孔隙中得到的高循环硅基负极材料相较于传统硅碳复合材料具有更好的循环性能。

[0117] 表1是实施例1-9和对比例1制备的负极材料组装的电池的测试数据,扣式半电池的初始效率和可逆容量,全电的300圈、600圈负极极片的膨胀率测试和全电600圈容量保持率测试。

编号	扣电初始效率%	扣电可逆容量 (mAh/g)	5C, 全电300圈负极极片膨胀率%	5C, 全电600圈负极极片膨胀率%	5C, 全电600圈保持率%
实施例1	91.1	1638.6	18.31	23.73	93.1
实施例2	90.4	1652.4	18.19	23.49	92.5
实施例3	90.9	1624.1	18.34	23.35	93.3
实施例4	91.3	1631.3	18.32	22.67	92
实施例5	91	1661.2	17.12	21.34	92.8
实施例6	90.8	1626.8	18.09	22.52	92.4
实施例7	91.1	1659.1	17.33	22.24	92.6
实施例8	91.2	1643.6	17.25	22.15	92.1
实施例9	90.8	1642.3	16.78	21.23	92.3
对比例1	91.5	1749.3	53.14	76.9	80.7

表1

[0118] 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制备的负极极片的膨胀率均远远小于对比例1的硅碳复合材料,这是因为实施例1-9

通过热等离子体法或硅烷化学气相沉积法,将硅和非金属掺杂元素冷却沉积原位生长多孔氮化物的孔隙内,多孔氮化物的骨架结构具有韧性,在充放电过程中,可以有效抑制硅颗粒的体积膨胀,防止硅颗粒的粉化,并保持负极材料的结构稳定。同时,实施例1-9制备的全电池600圈循环保持率优于对比例1传统硅基负极材料制备的电池,这是因为本发明实施例中掺杂的非金属元素可以弥补硅颗粒导电性差的问题,加速锂离子的内部传导速率,提高导电性能,从而使得电池具有良好的循环寿命和快充性能。

[0119] 本发明实施例提供了一种高循环硅基负极材料及其制备方法和应用,目的是解决硅碳材料的体积膨胀和硅基材料本身导电性能差的问题。通过热等离子体法或硅烷化学气相沉积法,以多孔氮化物作为骨架,将硅和非金属掺杂元素均匀内嵌分布多孔氮化物的孔隙内,因多孔氮化物骨架具有韧性,在嵌入锂离子时,可以抑制硅颗粒膨胀所带来的挤压力和冲击力,有效的保持负极材料的结构稳定,防止膨胀造成的颗粒粉化;而掺杂的非金属

元素具有良好的导电性能,使负极材料的导电性能得到提升,二者的协同作用实现负极材料的低体积膨胀率、高倍率和高循环性能。

[0120] 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。

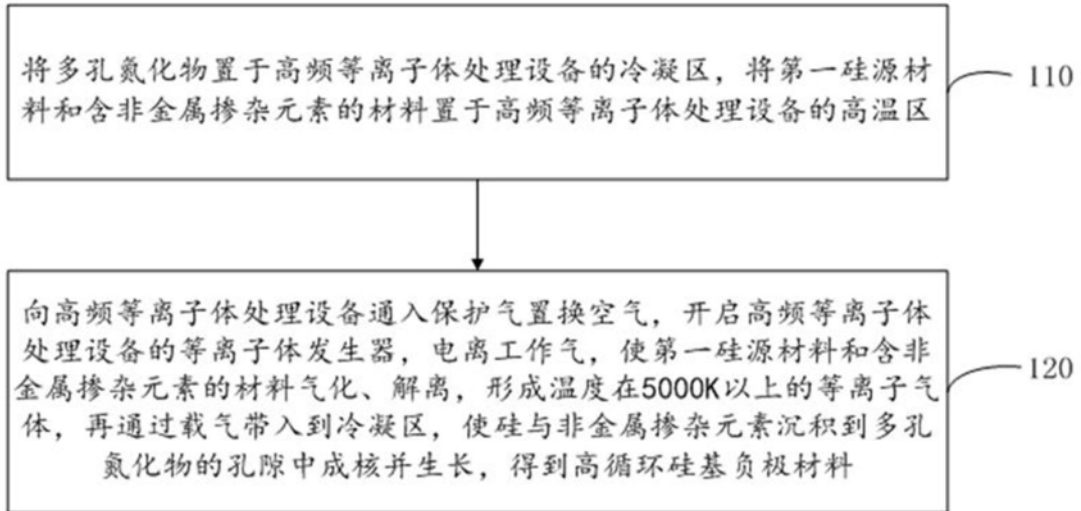


图1

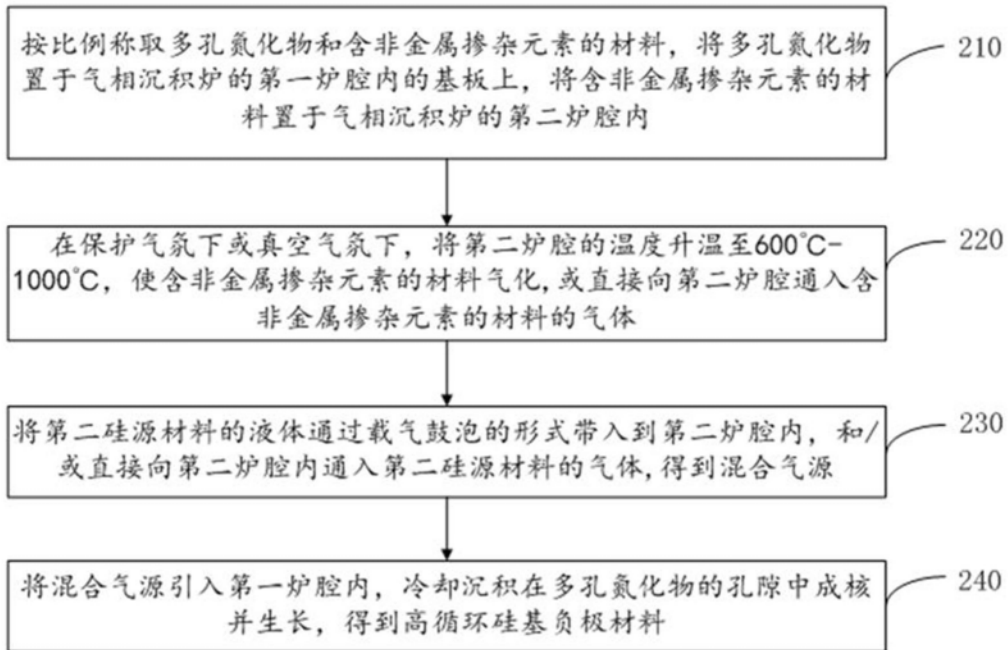


图2

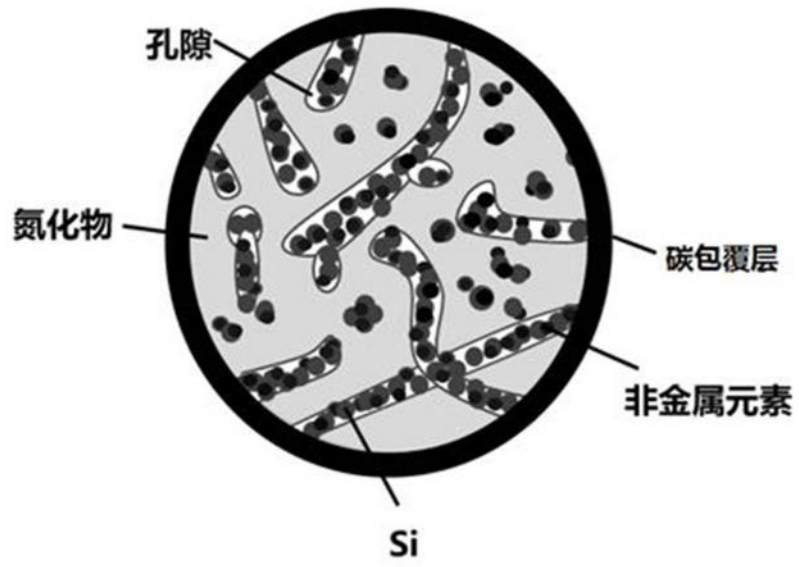


图3

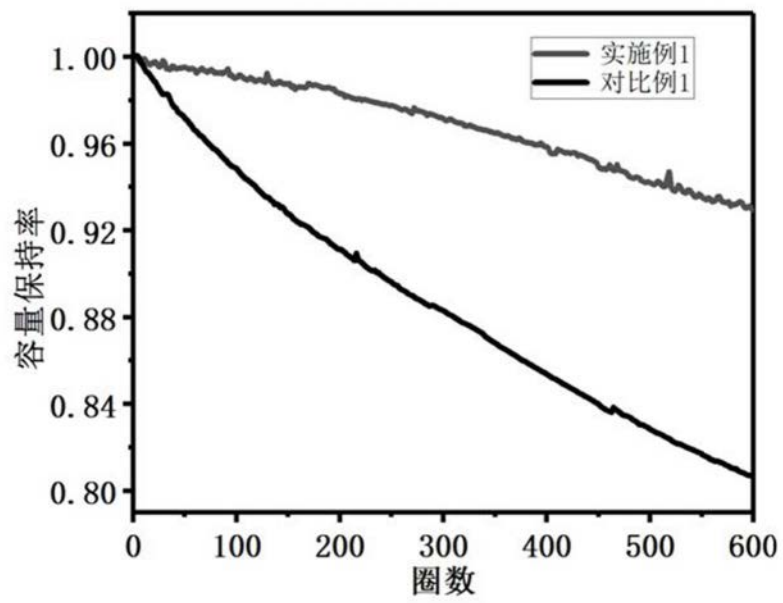


图4