



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115332483 A

(43) 申请公布日 2022. 11. 11

(21) 申请号 202211238564.X

(22) 申请日 2022.10.11

(71) 申请人 宁德新能源科技有限公司

地址 352100 福建省宁德市蕉城区漳湾镇
新港路1号

(72) 发明人 李鑫

(74) 专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事

务所(普通合伙) 11413

专利代理师 刘继富 王春伟

(51) Int. Cl.

H01M 4/134 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

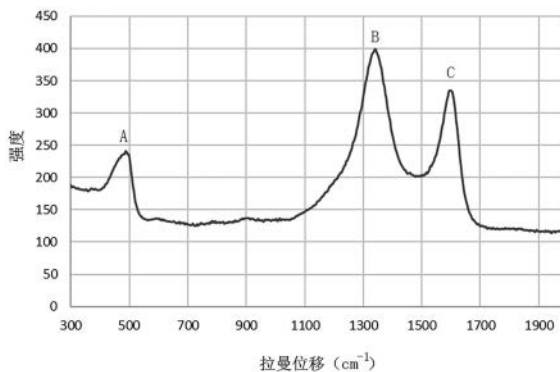
权利要求书1页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

负极极片、包含该负极极片的电化学装置及
电子装置

(57) 摘要

本申请提供了一种负极极片、包含该负极极片的电化学装置及电子装置,其中负极极片包括负极集流体、设置在负极集流体的至少一个表面上的负极材料层,负极材料层包括硅基复合材料,硅基复合材料的拉曼图谱中, I_A 表示拉曼图谱对应峰位为 $480\text{ cm}^{-1} \pm 15\text{ cm}^{-1}$ 时的峰强, I_B 表示拉曼图谱对应峰位为 $1338\text{ cm}^{-1} \pm 15\text{ cm}^{-1}$ 时的峰强, I_C 表示拉曼图谱对应峰位为 $1595\text{ cm}^{-1} \pm 15\text{ cm}^{-1}$ 时的峰强;硅基复合材料满足: $0.01 < I_A / (I_B + I_C) < 0.5$,使得包含该硅基复合材料的电化学装置的循环性能和膨胀性能得到提高。



1. 一种负极极片,其包括负极集流体、设置在所述负极集流体的至少一个表面上的负极材料层,

所述负极材料层包括硅基复合材料,所述硅基复合材料的拉曼图谱中, I_A 表示拉曼图谱对应峰位为 $480\text{ cm}^{-1}\pm 15\text{ cm}^{-1}$ 时的峰强, I_B 表示拉曼图谱对应峰位为 $1338\text{ cm}^{-1}\pm 15\text{ cm}^{-1}$ 时的峰强, I_C 表示拉曼图谱对应峰位为 $1595\text{ cm}^{-1}\pm 15\text{ cm}^{-1}$ 时的峰强;

所述硅基复合材料满足: $0.01 < I_A / (I_B + I_C) < 0.5$ 。

2. 根据权利要求1所述的负极极片,其中,所述硅基复合材料满足: $0.01 < I_A / (I_B + I_C) < 0.4$ 。

3. 根据权利要求1所述的负极极片,其中,所述硅基复合材料的Dv50为 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 至 $30\text{ }\mu\text{m}$ 。

4. 根据权利要求1所述的负极极片,其中,所述硅基复合材料的电导率为 0.01 S/cm 至 30 S/cm 。

5. 根据权利要求1所述的负极极片,其中,所述负极极片满足以下特征中的至少一者:

1) 所述硅基复合材料的Dv50为 $5\text{ }\mu\text{m}$ 至 $10\text{ }\mu\text{m}$;

2) 所述硅基复合材料的电导率为 0.02 S/cm 至 6 S/cm 。

6. 根据权利要求1所述的负极极片,其中,基于所述负极材料层的质量,所述硅基复合材料的质量百分含量为3%至10%。

7. 根据权利要求1所述的负极极片,其中,所述负极材料层还包括石墨,所述石墨包括天然石墨、人造石墨或中间相碳微球中的至少一种。

8. 根据权利要求1所述的负极极片,其中,所述负极材料层还包括粘结剂,所述粘结剂包括聚丙烯酸酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚偏氟乙烯、丁苯橡胶、海藻酸钠、聚乙烯醇、聚四氟乙烯、聚丙烯腈、羧甲基纤维素钠或羧甲基纤维素钾的至少一种。

9. 一种电极组件,包括权利要求1-8任一项所述的负极极片。

10. 一种电化学装置,包括权利要求9所述的电极组件。

11. 一种电子装置,包括权利要求10所述的电化学装置。

负极极片、包含该负极极片的电化学装置及电子装置

技术领域

[0001] 本申请涉及电化学领域,具体涉及一种负极极片、包含该负极极片的电化学装置及电子装置。

背景技术

[0002] 锂离子电池具有比能量大、工作电压高、自放电率低、体积小、重量轻等特点,在消费电子领域具有广泛的应用。随着电动汽车和可移动电子设备的高速发展,人们对锂离子电池的能量密度、安全性、循环性能等相关要求越来越高。

[0003] 硅材料具有高达4200 mAh/g的理论克容量,在锂离子电池中的应用有着广阔的前景。但是硅基材料在充放电循环过程中,随着锂离子的嵌入和脱出,会发生巨大的体积变化,导致硅基材料粉化并与集流体脱离,从而导致负极导电性变差,降低锂离子电池的循环性能。

发明内容

[0004] 本申请的目的在于提供一种负极极片、包含该负极极片的电化学装置及电子装置,以提高锂离子电池的循环性能和膨胀性能。具体技术方案如下:

本申请第一方面提供了一种负极极片,其包括负极集流体、设置在所述负极集流体的至少一个表面上的负极材料层,

所述负极材料层包括硅基复合材料,所述硅基复合材料的拉曼图谱中, I_A 表示拉曼图谱对应峰位为 $480\text{ cm}^{-1} \pm 15\text{ cm}^{-1}$ 时的峰强, I_B 表示拉曼图谱对应峰位为 $1338\text{ cm}^{-1} \pm 15\text{ cm}^{-1}$ 时的峰强, I_C 表示拉曼图谱对应峰位为 $1595\text{ cm}^{-1} \pm 15\text{ cm}^{-1}$ 时的峰强;所述硅基复合材料满足: $0.01 < I_A / (I_B + I_C) < 0.5$ 。

[0005] 本申请的有益效果:本申请通过调控 $I_A / (I_B + I_C)$ 在上述范围内,电化学装置有高能量密度,同时具有优异的循环性能和膨胀性能,提高了电化学装置的使用寿命和稳定性。

[0006] 在本申请的一种实施方案中,所述硅基复合材料满足: $0.01 < I_A / (I_B + I_C) < 0.4$ 。

[0007] 在本申请的一种实施方案中,所述硅基复合材料的Dv50为 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 至 $30\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0008] 在本申请的一种实施方案中,所述硅基复合材料的电导率为 0.01 S/cm 至 30 S/cm 。

[0009] 在本申请的一种实施方案中,所述负极极片满足以下特征中的至少一者:

1) 所述硅基复合材料的Dv50为 $5\text{ }\mu\text{m}$ 至 $10\text{ }\mu\text{m}$;

2) 所述硅基复合材料的电导率为 0.02 S/cm 至 6 S/cm 。

[0010] 在本申请的一种实施方案中,基于所述负极材料层的质量,所述硅基复合材料的质量百分含量为3%至10%。

[0011] 在本申请的一种实施方案中,所述负极材料层还包括石墨,所述石墨包括天然石墨、人造石墨或中间相碳微球中的至少一种。

[0012] 在本申请的一种实施方案中,所述负极材料层还包括粘结剂,所述粘结剂包括聚

丙烯酸酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚偏氟乙烯、丁苯橡胶、海藻酸钠、聚乙烯醇、聚四氟乙烯、聚丙烯腈、羧甲基纤维素钠或羧甲基纤维素钾的至少一种。

[0013] 本申请第二方面提供了一种电极组件,包含本申请第一方面所述的负极极片。

[0014] 本申请第三方面提供了一种电化学装置,包含本申请第二方面所述的电极组件。

[0015] 本申请的第四方面提供了一种电子装置,包含本申请第三方面所述电化学装置。

[0016] 本申请有益效果:

本申请提供的一种负极极片、包含该负极极片的电化学装置及电子装置,通过调控负极极片中的硅基复合材料满足: $0.01 < I_A / (I_B + I_C) < 0.5$,使得包含该硅基复合材料的电化学装置的循环性能和膨胀性能得到提高,从而提高电化学装置的寿命和稳定性,并且电化学装置具有高能量密度。当然,实施本申请的任一产品或方法并不一定需要同时达到以上所述的所有优点。

附图说明

[0017] 为了更清楚地说明本申请实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本申请的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,还可以根据这些附图获得其他的实施例。

[0018] 图1为本申请实施例1制得的硅基复合材料经拉曼测试后得到的拉曼图谱。

具体实施方式

[0019] 下面将结合本申请实施例中的附图,对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本申请一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本申请中的实施例,本领域普通技术人员基于本申请所获得的所有其他实施例,都属于本申请保护的范围。

[0020] 需要说明的是,本申请的具体实施方式中,以锂离子电池作为电化学装置的例子来解释本申请,但是本申请的电化学装置并不仅限于锂离子电池。

[0021] 本申请提供了一种负极极片,其包括负极集流体、设置在负极集流体的至少一个表面上的负极材料层,负极材料层包括硅基复合材料,硅基复合材料的拉曼图谱中, I_A 表示拉曼图谱对应峰位为 $480 \text{ cm}^{-1} \pm 15 \text{ cm}^{-1}$ 时的峰强, I_B 表示拉曼图谱对应峰位为 $1338 \text{ cm}^{-1} \pm 15 \text{ cm}^{-1}$ 时的峰强, I_C 表示拉曼图谱对应峰位为 $1595 \text{ cm}^{-1} \pm 15 \text{ cm}^{-1}$ 时的峰强;

硅基复合材料满足: $0.01 < I_A / (I_B + I_C) < 0.5$,例如, $I_A / (I_B + I_C)$ 可以为0.06、0.1、0.15、0.2、0.25、0.3、0.35、0.45或为期间的任意范围。优选地, $0.01 < I_A / (I_B + I_C) < 0.2$, $I_A / (I_B + I_C)$ 可以为0.08、0.13、0.16、0.18、0.2或为期间的任意范围。

[0022] 本申请发明人研究发现,当 $I_A / (I_B + I_C)$ 过小时(例如小于或等于0.01),负极极片中硅元素的含量较低,锂离子电池的能量密度有待提升;当 $I_A / (I_B + I_C)$ 过大时(例如大于或等于0.5),负极极片中硅元素的含量过高,而负极极片中碳元素的作用弱化,锂离子电池的循环性能和膨胀性能有待提升。本申请通过调控 $I_A / (I_B + I_C)$ 在上述范围内,锂离子电池具有较高的能量密度,同时具有优异的循环性能和膨胀性能。

[0023] 本申请的一种实施方案中,硅基复合材料的Dv50为0.2 μm至30 μm。例如,Dv50可以为0.2μm、1μm、5μm、10μm、15μm、20μm、25μm、30μm或为期间的任意范围。优选地,硅基复合材料的Dv50为5 μm至10 μm,例如,Dv50可以为5μm、6μm、7μm、8μm、9μm、10μm或为期间的任意范围。通过调控硅基复合材料的Dv50在上述范围内,硅基复合材料颗粒结构更稳定,在循环过程中体积变化小更不容易破碎,减少因硅基复合材料因破碎暴露的新鲜界面与电解液反应后产生的副产物,有利于减少负极极片膨胀,从而提高锂离子电池的膨胀性能。

[0024] 本申请中, Dv50表示颗粒在体积基准的粒度分布中,从小粒径侧起,达到体积累积50%的粒径。

[0025] 本申请的一种实施方案中,硅基复合材料的电导率为0.01 S/cm 至 30 S/cm。例如,可以为0.01 S/cm、0.05 S/cm、0.1 S/cm、0.5 S/cm、1 S/cm、5 S/cm、10 S/cm、20 S/cm、30 S/cm或为期间的任意范围。优选地,硅基复合材料的电导率为0.02 S/cm 至6 S/cm,例如,可以为0.02 S/cm、0.08 S/cm、0.15 S/cm、2 S/cm、3 S/cm、4 S/cm、5 S/cm、6 S/cm或为期间的任意范围。通过调控硅基复合材料的电导率在上述范围内,有利于提高负极材料的导电性能,从而提高锂离子电池的性能。

[0026] 本申请的一种实施方案中,基于负极材料层的质量,硅基复合材料的质量百分含量为3%至10%。通过调控硅基复合材料在负极材料层中的含量在上述范围内,有利于平衡锂离子电池的能量密度和膨胀性能,从而使锂离子电池整体上具有高能量密度和高循环性能。

[0027] 本申请的一种实施方案中,负极材料层还包括石墨,石墨的加入有利于减少负极极片膨胀,从而提高锂离子电池的膨胀性能。本申请对石墨的种类没有特别限制,只要能实现本申请目的即可。例如,石墨包括天然石墨、人造石墨或中间相碳微球中的至少一种。

[0028] 在本申请中,负极材料层中还可以包括负极粘结剂。本申请对负极粘结剂没有特别限制,只要能够实现本申请目的即可,例如可以包括但不限于丙烯酸酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚偏氟乙烯、丁苯橡胶、海藻酸钠、聚乙烯醇、聚四氟乙烯、聚丙烯腈、羧甲基纤维素钠或羧甲基纤维素钾的至少一种。

[0029] 任选地,负极极片还可以包括导电层,导电层位于负极集流体和负极材料层之间。本申请对导电层的组成没有特别限制,可以是本领域常用的导电层,导电层可以包括但不限于上述负极导电剂和上述负极粘结剂。

[0030] 本申请对硅基复合材料的制备方法没有限制,只要能够实现本申请目的即可。例如,可以采用如下制备方法:

将有机物进行碳化得到碳前驱体,再将碳前驱体置于回转炉中,持续通入硅烷和氩气的混合气体,在450℃至600℃温度下沉积6h至16h后,将回转炉冷却到室温,然后进行粒径分级,得到硅基复合材料。

[0031] 可以理解,混合气体中硅烷的体积分数、回转炉的温度、沉积时间通常会对硅的沉积产生影响。例如,硅基复合材料中硅元素的含量通常随混合气体中硅烷的体积分数的增加而提高、随回转炉的温度的升高而提高、随沉积时间的增加而提高。技术人员可以根据实际需求调整上述参数以实现本申请目的。

[0032] 本申请对碳前驱体的原料没有特别限制,只要能实现本申请目的即可,例如可以包括由树脂、无烟煤、橡胶、椰壳等材料制备得到的硬碳材料。示例性地,可以将椰壳经碳化

后得到硬碳材料。本申请对混合气体的流速没有特别限制,只要能实现本申请目的即可,例如可以为以300sccm至350sccm。本申请对粒径分级方法没有特别限制,只要能得到符合本申请粒径要求的材料即可,例如,可以通过研磨并进行粒径筛分从而获取具有不同Dv50的硅基复合材料。

[0033] 本申请对调控硅基复合材料电导率的方法没有特别限制,只要能实现本申请目的即可,例如,可以通过表面基团调控、杂质元素掺杂、缺陷度调控等方法来调控硅基复合材料的电导率。本申请中,缺陷度是指硅基复合材料中无序碳(Disorder carbon)和石墨碳(Graphite carbon)的比值。硅基复合材料的电导率通常随缺陷度的降低而提高,本申请对调控缺陷度的方法没有特别限制,缺陷度可以通过碳化温度调整,例如可以通过提高碳化温度来降低硅基复合材料的缺陷度,从而提高硅基复合材料的电导率。

[0034] 本申请中,负极极片包括负极集流体,负极材料层可以设置在沿负极集流体厚度方向的一个表面或两个表面上。需要说明,这里的“表面”可以是负极集流体的全部区域,也可以是负极集流体的部分区域,本申请没有特别限制,只要能实现本申请目的即可。本申请对负极集流体没有特别限制,只要能够实现本申请目的即可,例如,可以包括但不限于铜箔、铜合金箔、镍箔、不锈钢箔、钛箔、泡沫镍、泡沫铜或复合集流体等。在本申请中,对负极的集流体的厚度没有特别限制,只要能够实现本申请目的即可,例如厚度为4 μm 至12 μm 。本申请的负极材料层的厚度可以为70 μm 至120 μm 。

[0035] 在本申请中,负极材料层除了包括上述硅基复合材料和石墨以外,还可以包括本领域已知的其它负极材料,例如,可以包括但不限于硬碳、软碳、硅、硅-碳复合物、Li-Sn合金、Li-Sn-O合金、Sn、SnO、SnO₂、尖晶石结构的锂化TiO₂-Li₄Ti₅O₁₂或Li-Al合金中的至少一种。

[0036] 在本申请中,负极材料层中还可以包括负极导电剂,本申请对负极导电剂没有特别限制,只要能够实现本申请目的即可。例如,可以包括但不限于基于碳的材料、基于金属的材料或导电聚合物中的至少一种。上述基于碳的材料选自天然石墨、人造石墨、导电炭黑、乙炔黑、科琴黑或碳纤维中的至少一种。上述基于金属的材料可以包括但不限于金属粉和/或金属纤维,具体地,金属可以包括但不限于铜、镍、铝或银中的至少一种。导电聚合物可以包括但不限于聚亚苯基衍生物、聚苯胺、聚噻吩、聚乙炔或聚吡咯中的至少一种。

[0037] 在本申请中,负极材料层中还可以包括负极粘结剂,本申请对负极粘结剂没有特别限制,只要能够实现本申请目的即可,例如可以包括但不限于聚乙烯醇、羧甲基纤维素、羟丙基纤维素、二乙酰基纤维素、聚氯乙烯、羧化的聚氯乙烯、聚氟乙烯、含亚乙基氧的聚合物、聚乙烯吡咯烷酮、聚氨酯、聚四氟乙烯、聚偏1,1-二氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯酸、丁苯橡胶、丙烯酸(酯)化的丁苯橡胶、环氧树脂或尼龙中的至少一种。

[0038] 任选地,负极极片还可以包括导电层,导电层位于负极集流体和负极材料层之间。本申请对导电层的组成没有特别限制,可以是本领域常用的导电层,导电层可以包括但不限于上述负极导电剂和上述负极粘结剂。

[0039] 本申请还提供了一种电极组件,包括本申请上述实施方案中所述的负极极片。

[0040] 本申请还提供了一种电化学装置,包括本申请实施方案中所述的电极组件。

[0041] 本申请的电解液还可以包括锂盐和其它非水溶剂,本申请对锂盐没有特别限制,只要能实现本申请的目的即可,例如可以包括但不限于LiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、LiClO₄、LiB

(C₆H₅)₄、LiCH₃SO₃、LiCF₃SO₃、LiN(SO₂CF₃)₂、LiC(SO₂CF₃)₃、LiSiF₆、LiBOB或者二氟硼酸锂中的至少一种。优选地,锂盐包括LiPF₆。

[0042] 本申请对其它非水溶剂没有特别限制,只要能实现本申请的目的即可,例如可以包括但不限于碳酸酯化合物、羧酸酯化合物、醚化合物或其它有机溶剂中的至少一种。上述碳酸酯化合物可以包括但不限于链状碳酸酯化合物、环状碳酸酯化合物或氟代碳酸酯化合物中的至少一种。上述链状碳酸酯化合物可以包括但不限于碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸甲丙酯(MPC)、碳酸乙丙酯(EPC)或碳酸甲乙酯(MEC)中的至少一种。上述环状碳酸酯可以包括但不限于碳酸亚丁酯(BC)或碳酸乙烯基亚乙酯(VEC)中的至少一种。氟代碳酸酯化合物可以包括但不限于碳酸1,2-二氟亚乙酯、碳酸1,1-二氟亚乙酯、碳酸1,1,2-三氟亚乙酯、碳酸1,1,2,2-四氟亚乙酯、碳酸1-氟-2-甲基亚乙酯、碳酸1-氟-1-甲基亚乙酯、碳酸1,2-二氟-1-甲基亚乙酯、碳酸1,1,2-三氟-2-甲基亚乙酯或碳酸三氟甲基亚乙酯中的至少一种。上述羧酸酯化合物可以包括但不限于甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸叔丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、γ-丁内酯、癸内酯、戊内酯或己内酯中的至少一种。上述醚化合物可以包括但不限于二丁醚、四甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、1-乙氧基-1-甲氧基乙烷、2-甲基四氢呋喃或四氢呋喃中的至少一种。上述其它有机溶剂可以包括但不限于二甲亚砜、1,2-二氧戊环、环丁砜、甲基环丁砜、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、乙腈、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯或磷酸三辛酯中的至少一种。所述其他非水溶剂的含量没有特别限制,只要能实现本申请的目的即可,例如,上述其它非水溶剂的质量百分含量为67%至87%,例如可以67%、67.5%、70%、75%、80%、83%、85%、86.5%、87%或为其间的任意范围。

[0043] 本申请的电化学装置还可以包括正极极片,本申请对正极极片没有特别限制,只要能实现本申请的目的即可,例如正极极片通常包括正极集流体和正极材料层。正极材料层可以设置于正极集流体厚度方向上的一个表面上,也可以设置于正极集流体厚度方向上的两个表面上。需要说明,这里的“表面”可以是正极集流体的全部区域,也可以是正极集流体的部分区域,本申请没有特别限制,只要能实现本申请目的即可。在本申请中,正极集流体没有特别限制,只要能够实现本申请目的即可,例如可以包括但不限于铝箔、铝合金箔或复合集流体等。在本申请中,对正极集流体的厚度没有特别限制,只要能够实现本申请目的即可,例如厚度为8μm至12μm。

[0044] 在本申请中,正极材料层中包括正极材料,本申请对正极材料没有特别限制,只要能够实现本申请目的即可,例如可以包括锂或过渡金属元素的复合氧化物中的至少一种。本申请对上述过渡金属元素没有特别限制,只要能实现本申请的目的即可,例如可以包括镍、锰、钴或铁中的至少一种。具体的,正极材料可以包括镍钴锰酸锂、镍钴铝酸锂、磷酸铁锂、富锂锰基材料、钴酸锂、锰酸锂、磷酸锰铁锂或钛酸锂中的至少一种。

[0045] 在本申请中,正极材料层中还可以包括正极导电剂,本申请对正极导电剂没有特别限制,只要能够实现本申请目的即可,例如可以包括但不限于导电炭黑(Super P)、碳纳米管(CNTs)、碳纤维、乙炔黑、鳞片石墨、科琴黑、石墨烯、金属材料或导电聚合物中的至少一种,优选地,正极导电剂包括导电炭黑和碳纳米管。上述碳纳米管可以包括但不限于单壁碳纳米管和/或多壁碳纳米管。上述碳纤维可以包括但不限于气相生长碳纤维(VGCF)和/或纳米碳纤维。上述金属材料可以包括但不限于金属粉和/或金属纤维,具体地,金属可以包

括但不限于铜、镍、铝或银中的至少一种。上述导电聚合物可以包括但不限于聚亚苯基衍生物、聚苯胺、聚噻吩、聚乙炔或聚吡咯中的至少一种。在本申请中，正极材料层还可以包括正极粘结剂，本申请对正极粘结剂没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可，例如可以包括但不限于含氟树脂、聚丙烯树脂、纤维型粘结剂、橡胶型粘结剂或聚酰亚胺型粘结剂中的至少一种。

[0046] 任选地，正极极片还可以包括导电层，导电层位于正极集流体和正极材料层之间。本申请对导电层的组成没有特别限制，可以是本领域常用的导电层，例如可以包括但不限于上述正极导电剂和上述正极粘结剂。

[0047] 本申请的电化学装置还可以包括隔离膜，本申请对隔离膜没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可。上述隔离膜可以包括基材层和表面处理层，本申请对基材层没有特别限制，例如可以包括但不限于聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯为主的聚烯烃类隔离膜、聚酯膜（例如聚对苯二甲酸二乙酯膜）、纤维素膜、聚酰亚胺膜、聚酰胺膜、氨纶、芳纶膜、织造膜、非织造膜（无纺布）、微孔膜、复合膜、隔膜纸、碾压膜或纺丝膜中的至少一种，优选为聚乙烯或聚丙烯，它们对防止短路具有良好的作用，并可以通过关断效应改善电化学装置的稳定性。本申请的隔离膜可以具有多孔结构，孔径的尺寸没有特别限制，只要能实现本申请的目的即可，例如，孔径的尺寸可以为 $0.01\mu\text{m}$ 至 $1\mu\text{m}$ 。在本申请中，隔离膜的厚度没有特别限制，只要能实现本申请的目的即可，例如厚度可以为 $5\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 。

[0048] 在本申请中，上述基材层的至少一个表面上设置有表面处理层，本申请对表面处理层没有特别限制，可以是聚合物层或无机物层，也可以是混合聚合物与无机物所形成的层。无机物层可以包括但不限于无机颗粒和无机物层粘结剂，本申请对无机颗粒没有特别限制，例如，可以包括但不限于氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化钛、二氧化铪、氧化锡、二氧化铈、氧化镍、氧化锌、氧化钙、氧化锆、氧化钇、碳化硅、勃姆石、氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钙或硫酸钡中的至少一种。本申请对无机物层粘结剂没有特别限制，例如，可以包括但不限于聚偏氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯的共聚物、聚酰胺、聚丙烯腈、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醚、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯或聚六氟丙烯中的至少一种。聚合物层中包含聚合物，本申请对聚合物没有特别限制，聚合物的材料可以包括但不限于聚酰胺、聚丙烯腈、丙烯酸酯聚合物、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醚、聚偏氟乙烯或聚（偏氟乙烯-六氟丙烯）中的至少一种。

[0049] 本申请的电化学装置没有特别限制，其可以包括发生电化学反应的任何装置。在一些实施方案中，电化学装置可以包括但不限于锂离子电池。

[0050] 电化学装置的制备过程为本领域技术人员所熟知的，本申请没有特别的限制，例如，可以包括但不限于以下步骤：将正极极片、隔离膜和负极极片按顺序堆叠，并根据需要将其卷绕、折叠等操作得到卷绕结构的电极组件，将电极组件放入包装袋内，将电解液注入包装袋并封口，得到电化学装置；或者，将正极极片、隔离膜和负极极片按顺序堆叠，然后用胶带将整个叠片结构的四个角固定好得到叠片结构的电极组件，将电极组件置入包装袋内，将电解液注入包装袋并封口，得到电化学装置。此外，也可以根据需要将防过电流元件、导板等置于包装袋中，从而防止电化学装置内部的压力上升、过充放电。

[0051] 本申请还提供了一种电子装置，其包含本申请实施例中提供的电化学装置。本申请提供的电化学装置具有良好的循环性能和膨胀性能，从而本申请提供的电子装置具有较

长的使用寿命。

[0052] 本申请的电子装置没有特别限定,其可以是用于现有技术中已知的任何电子装置。在一些实施例中,电子装置可以包括,但不限于,笔记本电脑、笔输入型计算机、移动电脑、电子书播放器、便携式电话、便携式传真机、便携式复印机、便携式打印机、头戴式立体声耳机、录像机、液晶电视、手提式清洁器、便携CD机、迷你光盘、收发机、电子记事本、计算器、存储卡、便携式录音机、收音机、备用电源、电机、汽车、摩托车、助力自行车、自行车、照明器具、玩具、游戏机、钟表、电动工具、闪光灯、照相机、家庭用大型蓄电池和锂离子电容器等。

实施例

[0053] 以下,举出实施例及对比例来对本申请的实施方式进行更具体地说明。各种的试验及评价按照下述的方法进行。另外,只要无特别说明,“份”、“%”为质量基准。

[0054] 测试方法和设备:

拉曼测试:

使用光谱仪(Jobin Yvon LabRAM HR)对各实施例和对比例制备得到的硅基复合材料进行测试,光源为532nm,测试范围为 50 cm^{-1} 至 4000 cm^{-1} 。

[0055] 粒径测试:

利用激光粒度分析仪(MasterSizer 2000)测试粒度分布:在50mL洁净烧杯中加入0.02g硅基复合材料粉末样品,加入20mL去离子水,再滴加2至3滴1%的表面活性剂,使粉末完全分散于水中,使用120W超声清洗机中超声5分钟后测试硅基复合材料的粒径。

[0056] 电导率测试:

取5g各实施例和对比例制备得到的硅基复合材料粉末样品,用电子压力机恒压至 $5000\text{kg} \pm 2\text{kg}$,维持15秒至25秒,将样品置于电阻率测试仪(苏州晶格电子ST-2255A)电极间,样品高度 h (cm),两端电压 U ,电流 I ,电阻 R ($\text{K}\Omega$);粉末压片后的面积 $S=3.14\text{ cm}^2$,根据公式 $\delta=h/(S \cdot R)/1000$ 计算得到粉末电子电导率,单位为 S/cm 。

[0057] 初始能量密度测试:

在 25°C 的环境中,将锂离子电池按照下述操作流程充电,再进行放电,得出锂离子电池放电容量:锂离子电池以 0.5C 恒流充电至 4.45V ,再以 4.45V 恒压充电至 0.025C ,静置 5min ,以 0.5C 恒流放电至 3.0V ,静置 5min ,得出放电容量 C 。上述锂离子电池充电步骤完成后,用激光测厚仪测试锂离子电池的长 L 、宽 W 、高 H ,得到锂离子电池的体积 $V=L \times W \times H$ 。其初始能量密度(ED)= C/V ,单位为 Wh/L 。

[0058] 循环性能测试:

测试温度为 25°C ,将锂离子电池以 0.5 倍率(C)恒流充电到 4.45V ,再恒压充电到 0.025C ,静置5分钟后以 0.5C 放电到 3.0V 。以此步得到的容量为初始放电容量,进行 0.5C 充电/ 0.5C 放电的循环测试800次,记录第800圈循环的放电容量。循环容量保持率=(第800次循环的放电容量/首次循环的放电容量) $\times 100\%$ 。

[0059] 膨胀性能测试:

在测试温度为 25°C 下,用螺旋千分尺测试锂离子电池在50%荷电状态(SOC)下的厚度,记为 H_0 ,然后按照循环性能测试中的步骤循环至800圈时,测试锂离子电池在100%SOC下

的厚度,记为 H_1 。 25°C 循环膨胀率= $(H_1-H_0)/H_0 \times 100\%$ 。

[0060] 实施例1-1

<硅基复合材料的制备>

将碳前驱体(椰壳得到的硬碳材料)置于回转炉内,持续通入硅烷和氩气的混合气体,其中,基于混合气体的总体积,硅烷的体积分数为40%,在 500°C 下以300sccm的气体流速沉积8小时后,将回转炉冷却到室温,然后进行粒径分级,得到 $Dv50$ 为 $6\mu\text{m}$ 的硅基复合材料。

[0061] <负极极片的制备>

将上述制备的硅基复合材料、人造石墨和导电炭黑按照质量比4:93:3混合,得到混合物;将混合物与粘结剂聚丙烯酸(PAA)按照质量比96:4加入去离子水中,调配成为固含量为70wt%的浆料,并搅拌均匀得到混合浆料;将混合浆料均匀涂覆在厚度为 $8\mu\text{m}$ 的负极集流体铜箔的一个表面上,在真空干燥、 85°C 条件下经过12小时烘干,得到涂层厚度为 $50\mu\text{m}$ 的负极极片;之后,在该负极极片的另一个表面上重复以上步骤,即得到双面涂布负极材料的负极极片;然后将上述得到的负极极片进行冷压、分条、裁切得到规格为 $76\text{mm} \times 867\text{mm}$ 负极极片。

[0062] <正极极片的制备>

将正极活性材料钴酸锂、导电炭黑、聚偏二氟乙烯(PVDF)按质量比96:2:2混合,加入N-甲基吡咯烷酮(NMP)作为溶剂,调配成为固含量为70wt%的浆料,并搅拌均匀。将浆料均匀涂覆在厚度为 $10\mu\text{m}$ 的正极集流体铝箔的一个表面上, 90°C 条件下烘干,得到涂层厚度为 $60\mu\text{m}$ 的正极极片。之后,在该正极极片的另一个表面上重复以上步骤,即得到双面涂布正极材料的正极极片。然后经过冷压、裁切后得到规格为 $74\text{mm} \times 851\text{mm}$ 正极极片。

[0063] <电解液的制备>

在含水量小于10ppm的氩气气氛手套箱中,将碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸二乙酯(DEC)按质量比1:1:1均匀混合,作为基础溶剂,加入 LiPF_6 ,搅拌均匀,得到电解液。其中 LiPF_6 的质量百分含量为12.5wt%。

[0064] <隔离膜的制备>

采用厚度为 $15\mu\text{m}$ 的聚乙烯(PE)薄膜(Celgard公司提供)。

[0065] <锂离子电池的制备>

将上述制备得到的正极极片、隔离膜、负极极片按顺序叠好,使隔离膜处于正极和负极中间已起到隔离的作用,卷绕得到电极组件。将电极组件置于铝塑膜包装袋中,干燥后注入电解液,经过真空封装、静置、化成、脱气、切边等工序得到锂离子电池。

[0066] 实施例2至实施例4

在<硅基复合材料的制备>中,除了如表1所示调整硅烷体积分数、沉积温度、沉积时间等制备参数以外,其余与实施例1相同。

[0067] 实施例5至实施例8

在<硅基复合材料的制备>中,除了对硅基复合材料进行粒径筛分从而如表1所示调控硅基复合材料的 $Dv50$ 以外,其余与实施例1相同。

[0068] 实施例9至实施例12

在<硅基复合材料的制备>中,除了通过调控碳前驱体的缺陷度从而如表1所示调整硅基复合材料的电导率以外,其余与实施例1相同。

[0069] 实施例13至实施例15

在<硅基复合材料的制备>中,除了如表1所示调整硅基复合材料在负极材料层中的含量以外,其余与实施例1相同。

[0070] 对比例1至实施例2

在<硅基复合材料的制备>中,除了如表1所示调整沉积时间以外,其余与实施例1相同。

[0071] 上述各实施例及对比例的相关制备参数及硅基复合材料的特性参数如表1所示。

[0072] 表1

	硅烷 体积 分数 (%)	沉积温 度(℃)	沉积时间 (h)	硅基复合材 料Dv50 (μm)	硅基复合材 料电导率 (S/cm)	硅基复合 材料的质 量百分含 量(%)	A峰的峰 位(cm^{-1})	$I_A/(I_B+I_C)$	初始能量 密度 (Wh/L)	25℃循环 截至800次 的容量保 持率	25℃循环 截至800次 的变形率
实施例1	40	500	8	6	3	4	486	0.33	800	89.0%	8.7%
实施例2	5	500	8	6	3	4	486	0.02	710	88.9%	8.9%
实施例3	5	500	16	6	3	4	486	0.2	750	88.2%	9.3%
实施例4	40	600	8	6	3	4	496	0.4	780	85.2%	10.2%
实施例5	40	500	8	0.2	3	4	486	0.33	800	86.2%	10.2%
实施例6	40	500	8	5	3	4	486	0.33	800	87.2%	9.7%
实施例7	40	500	8	10	3	4	486	0.33	800	88.5%	8.6%
实施例8	40	500	8	30	3	4	486	0.33	800	82.1%	8.7%
实施例9	40	500	8	6	0.01	4	486	0.33	800	82.1%	9.2%
实施例10	40	500	8	6	0.02	4	486	0.33	800	84.2%	8.9%
实施例11	40	500	8	6	6	4	486	0.33	800	89.2%	8.3%
实施例12	40	500	8	6	30	4	486	0.33	800	89.5%	8.2%
实施例13	40	500	8	6	3	3	486	0.33	780	90.0%	8.5%
实施例14	40	500	8	6	3	7	486	0.33	820	86.2%	10.9%
实施例15	40	500	8	6	3	10	486	0.33	850	81.0%	12.6%
对比例1	40	500	0.5	6	3	4	465	0.01	700	90.2%	8.3%
对比例2	40	500	20	6	3	4	495	0.85	820	80%	12.7%

从实施例1至实施例4和对比例1至对比例2可以看出,当 I_A 、 I_B 、 I_C 之间满足 $0.01 < I_A / (I_B + I_C) < 0.5$ 时,锂离子电池具有高的初始能量密度,并且锂离子电池的循环性能和膨胀性能得到明显提高,表明本申请的锂离子电池具有优异的寿命和稳定性。而对比例1可能是由于沉积时间过短,导致硅基复合材料沉积的硅含量过低,从而影响了锂离子电池的初始能量密度;对比例2可能是由于沉积时间过长,导致硅基复合材料沉积的硅含量过高,进而导致硅基复合材料表面的硅未得到有效地包裹,从而影响锂离子电池的循环性能和膨胀性能。

[0073] 硅基复合材料Dv50、硅基复合材料电导率、硅基复合材料在负极材料层中的含量通常也会对锂离子电池的性能产生影响。从实施例5至实施例7、实施例8至实施例12、实施例13至实施例15可以看出,通过调控硅基复合材料Dv50、硅基复合材料电导率、硅基复合材料在负极材料层中的含量在本申请范围内,有利于得到具有优异循环性能和膨胀性能的锂离子电池。

[0074] 图1为本申请实施例1制得的硅基复合材料经拉曼测试后得到的拉曼图谱,可以从曲线中看到三个特征峰:特征峰A位于 $480 \text{ cm}^{-1} \pm 15 \text{ cm}^{-1}$ 处,特征峰B位于 $1338 \text{ cm}^{-1} \pm 15 \text{ cm}^{-1}$ 处,特征峰C位于 $1595 \text{ cm}^{-1} \pm 15 \text{ cm}^{-1}$ 处,经计算其 $I_A / (I_B + I_C)$ 约为0.33。其中,特征峰A归属为非晶硅的特征峰,特征峰B归属为碳的D峰,特征峰C归属为碳的G峰。

[0075] 以上所述仅为本申请的较佳实施例,并不用以限制本申请,凡在本申请的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本申请保护的范围之内。

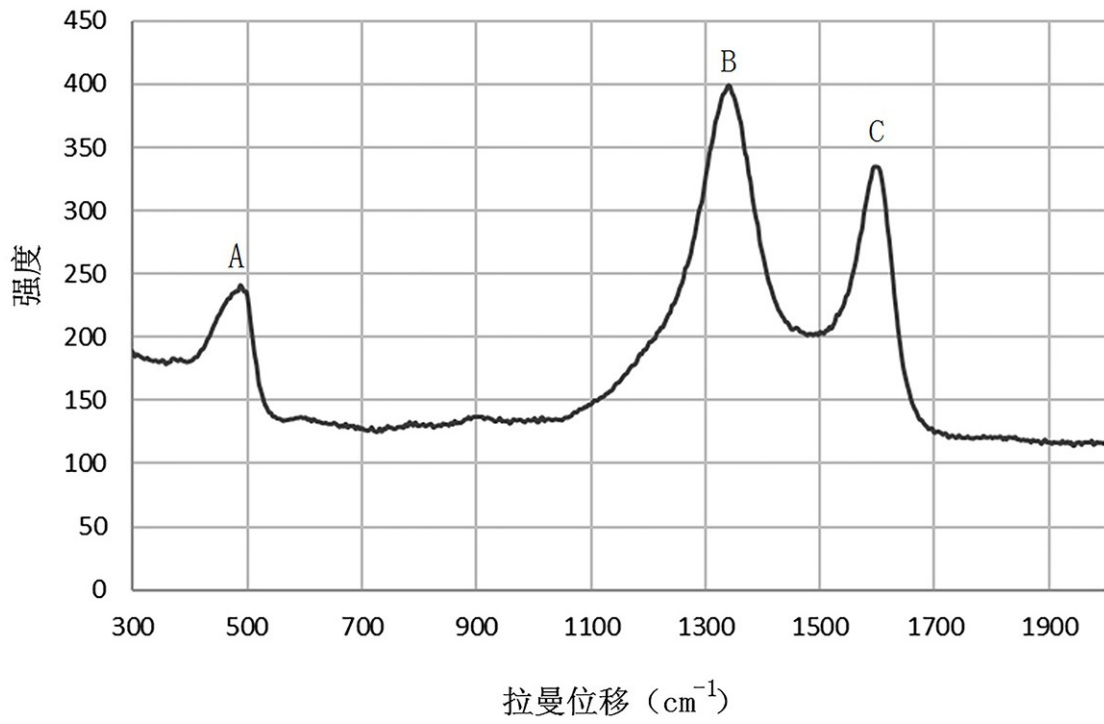


图1