



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 112751027 A

(43)申请公布日 2021.05.04

(21)申请号 201911046597.2

H01M 10/0525(2010.01)

(22)申请日 2019.10.30

(71)申请人 贝特瑞新材料集团股份有限公司
地址 518106 广东省深圳市光明新区公明
办事处西田社区高新技术工业园第8
栋

申请人 惠州市鼎元新能源科技有限公司

(72)发明人 屈丽娟 邓志强 庞春雷 任建国

(74)专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

代理人 巩克栋

(51)Int.Cl.

H01M 4/58(2010.01)

H01M 4/48(2010.01)

H01M 4/587(2010.01)

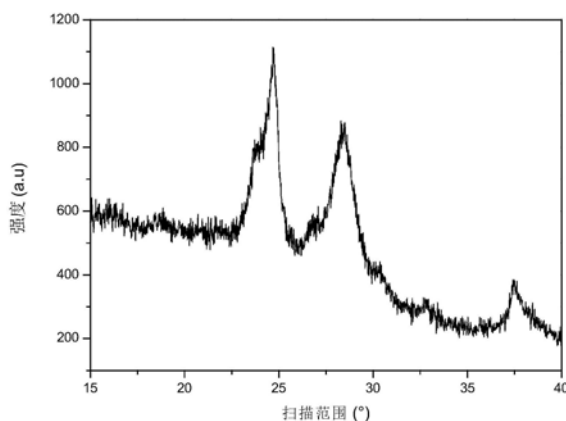
权利要求书2页 说明书13页 附图3页

(54)发明名称

一种负极材料及其制备方法和锂离子电池

(57)摘要

本发明提供了一种负极材料及其制备方法和锂离子电池。所述负极材料包括 SiO_x 和 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$,其中 $0 \leq x \leq 1.2$,所述 SiO_x 分散在 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 中。所述制备方法包括:将硅氧化物、还原性含锂化合物和成核转化剂混合,焙烧,得到所述负极材料。本发明提供的制备方法通过添加转化剂可实现使最终的预锂产物只有 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 而没有 Li_2SiO_3 ,从根本上解决了预锂材料的加工问题,且简化了预锂材料的制备工艺。此外,通过添加转化剂直接将 Li_2SiO_3 转化为 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$,可避免因为表面处理带来的负极材料容量降低、首效降低等问题。所述负极材料具有加工性能稳定、首次效率高、循环寿命长的优点。



1. 一种负极材料,其特征在于,所述负极材料包括 SiO_x 和 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$,其中 $0 \leq x \leq 1.2$,所述 SiO_x 分散在 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 中。

2. 根据权利要求1所述的负极材料,其特征在于,所述负极材料的表面包覆有碳层;

优选地,所述碳层厚度为10-2000nm;

优选地,所述负极材料的表面包覆有碳层时,所述负极材料的碳含量为4-6%;

优选地,所述负极材料中, SiO_x 和 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的质量比为0.74-6.6。

3. 一种如权利要求1或2所述的负极材料的制备方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

将硅氧化物、还原性含锂化合物和成核转化剂或吸热剂混合,焙烧,得到所述负极材料。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述硅氧化物为 SiO_y ,其中 $0 < y < 2$;

优选地,所述硅氧化物为一氧化硅;

优选地,所述硅的氧化物的 $D_{10} > 1.0 \mu\text{m}$ 且 $D_{\text{max}} < 50 \mu\text{m}$;

优选地,所述还原性含锂化合物包括氢化锂、烷基锂、金属锂、氢化铝锂、氨基锂或硼氢化锂中的任意一种或至少两种的组合;

优选地,所述成核转化剂包括磷的氧化物和/或磷酸盐;

优选地,所述磷的氧化物包括五氧化二磷和/或三氧化二磷;

优选地,所述磷酸盐包括磷酸锂、磷酸镁或磷酸钠中的任意一种或至少两种的组合;

优选地,所述成核转化剂为五氧化二磷;

优选地,所述吸热剂的熔点小于 700°C ;

优选地,所述吸热剂包括 LiCl 、 NaCl 、 NaNO_3 、 KNO_3 、 KOH 、 BaCl 、 KCl 、 LiF 中的一种或至少两种以上的组合;

优选地,所述硅氧化物和还原性含锂化合物的质量比为10:0.08-10:1.2;

优选地,所述硅氧化物和成核转化剂的质量比为100:2-100:10;

优选地,所述硅氧化物和吸热剂的质量比为100:8-100:30;

优选地,所述将硅氧化物、还原性含锂化合物和成核转化剂混合的方法包括:将硅氧化物和成核转化剂混合后,再加入还原性含锂化合物。

5. 根据权利要求3或4所述的制备方法,其特征在于,所述焙烧的温度为 $300-1000^\circ\text{C}$,优选为 $450-800^\circ\text{C}$;

优选地,所述焙烧的时间为1.5-2.5h;

优选地,所述焙烧在非氧化性气氛下进行;

优选地,所述非氧化性气氛包括氢气气氛、氮气气氛、氩气气氛、氦气气氛、氙气气氛、氪气气氛或氙气气氛中的任意一种或至少两种的组合。

6. 根据权利要求3-5任一项所述的制备方法,其特征在于,所述制备方法还包括在混合前,对所述硅氧化物进行碳包覆;

优选地,所述碳包覆包括气相包碳和/或固相包碳;

优选地,所述气相包碳的方法包括:将所述硅氧化物在保护性气氛下升温至 $600-1000^\circ\text{C}$,通入有机碳源气体,保温0.5-10h后冷却;

优选地,所述有机碳源气体为烃类;

优选地,所述烃类包括甲烷、乙烯、乙炔或苯中的任意一种或至少两种的组合;

优选地,所述固相包碳的方法包括:将所述硅氧化物与碳源融合0.5h以上后,将得到的碳混合物在600-1000°C下碳化2-6h,冷却;

优选地,所述融合在融合机中进行,所述融合机转速为500-3000r/min;

优选地,所述碳源包括聚合物、糖类、有机酸或沥青中的任意一种或至少两种的组合。

7. 根据权利要求3-6任一项所述的制备方法,其特征在于,所述硅氧化物的制备方法包括:

将制备硅氧化物的原料加热气化,冷凝后得到硅氧化物。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述制备硅氧化物的原料包括硅和二氧化硅;

优选地,所述硅和二氧化硅的质量比为1:1.8-1:2.2;

优选地,所述加热气化的温度为1200-1400°C;

优选地,所述加热气化的时间为16-20h;

优选地,所述冷凝的温度为930-970°C;

优选地,所述加热气化在保护性气氛或真空中进行;

优选地,所述硅氧化物的制备方法还包括:对得到的硅氧化物进行整形;

优选地,所述整形包括破碎、球磨或分级中的任意一种或至少两种的组合。

9. 根据权利要求3-8任一项所述的制备方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

(1) 将质量比为1:1.8-1:2.2的硅和二氧化硅在真空中1200-1400°C加热气化16-20h,再在930-970°C下冷凝,整形,得到一氧化硅;

(2) 对步骤(1)所述一氧化硅进行碳包覆,得到包碳的一氧化硅;

(3) 将步骤(2)所述包碳的一氧化硅和成核转化剂或吸热剂混合后,加入还原性含锂化合物混合,在非氧化气氛下450-800°C下焙烧1.5-2.5h,得到所述负极材料;

其中,所述成核转化剂为五氧化二磷,所述包碳的一氧化硅和成核转化剂的质量比为100:2-100:10,所述包碳的一氧化硅和吸热剂的质量比为100:8-100:30,所述包碳的一氧化硅和还原性含锂化合物的质量比为10:0.08-10:1.2。

10. 一种锂离子电池,其特征在于,所述锂离子电池包含如权利要求1或2所述的负极材料。

一种负极材料及其制备方法和锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明属于储能材料技术领域,涉及一种负极材料及其制备方法和锂离子电池。

背景技术

[0002] 锂离子电池因具有工作电压高、循环使用寿命长、无记忆效应、自放电小、环境友好等优点,已被广泛应用于便携式电子产品和电动汽车中。目前,商业化的锂离子电池主要采用石墨类负极材料,但它的理论比容量仅为372mAh/g,无法满足未来锂离子电池对高能量密度的需求。现有的Si虽然理论容量高达4200mAh/g,但其膨胀达300%,使循环性能受到影响,导致市场推广和应用受到约束。与之相对应的硅氧材料,循环性能更好,但是首次效率低。在首次充电时,需要消耗20~50%的锂用于SEI膜形成,这就大大降低了首次库伦效率。随着正极材料首效越来越高,提升硅氧材料的首次效率显得尤为重要。

[0003] 目前,提升硅氧材料首效行之有效的方式是预先对其掺杂锂,使之提前将硅氧材料中的不可逆耗锂相反应掉。现已工业化的方法是直接在极片表面涂覆锂层,以此达到减少正极锂消耗的效果。但是该方法对操作环境要求高,且存在较大安全隐患,因此难以实现产业化推广。当前技术发展状态下,通过在材料端进行预锂获得首效提升普遍存在加工性能差的问题,主要表现为:水系浆料产气严重、粘度低,涂布时拖尾,极片干燥后出现针孔、气孔等。出现这一问题的主要原因是:预锂后材料中存在大量的 Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 相,甚至 Li_2O 、 Li_xSi ,而这些成分均易溶于水,显示出强碱性导致加工性能差。

[0004] 因此,加工性能差仍是预锂材料普遍存在的问题,也是技术难点。

[0005] CN108832115A公开了一种锂离子电池、纳米硅材料及制备方法,包括步骤:将二氧化硅、镁金属、掺杂剂按照指定的质量比混合均匀,得到混合物;将所述混合物置于高温反应炉中,通入惰性气体后,在指定的升温速率下升至指定温度,高温反应一段时间后,自然降温至室温,得到反应产物;取出所述反应产物进行初步水洗、酸洗、再水洗,烘干,得到粗颗粒硅;所述粗颗粒硅与分散剂按照指定的质量比混合均匀,然后按照指定研磨工艺研磨指定时间、干燥、过筛,得到纳米硅。该方法虽然倍率性能和循环性能尚可,但是首次效率和加工性能还有待提高。

[0006] CN108682803A公开了一种提高锂离子电池硅负极材料性能的方法,包括有以下步骤:(一)氧化亚硅复合材料的负极制备:1)称取一定量的SiO粉末,将其倒入质量为SiO质量10倍的去离子水中,然后再加入一定量的石墨与葡萄糖;2)将混合好的溶液放入高能球磨机中进行球磨;3)将球磨好的前驱体材料放入管式炉中;4)取出制备好的SiO/C复合材料,通过将其与导电剂乙炔黑、粘结剂PVDF按一定比例混合;(二)电极上的预锂化处理。该方法的首次效率和加工性能无法满足市场需求。

[0007] CN109888266A公开了一种硅基负极片及其制备方法和锂离子电池。本发明提供的硅基负极片的负极涂层包括位于集流体上的第一涂层和位于第一涂层上的第二涂层,所述第一涂层中的活性物质包括硅基负极材料,所述第二涂层中的活性物质不包含硅基负极材料,所述第二涂层表面含有锂。所述制备方法包括1)用含有硅基负极材料的第一浆料涂布

在集流体上形成第一涂层;2)用不包含硅基负极材料的第二浆料在第一涂层上形成第二涂层;3)对含有第二涂层的极片进行预掺锂,得到所述硅基负极片。该方法流程长,工艺繁琐,难以在产业上进行应用。

发明内容

[0008] 针对现有技术中存在的上述不足,本发明的目的在于提供一种负极材料及其制备方法和锂离子电池。本发明提供的制备方法通过使用成核转化剂,使得制备得到的产品中硅酸锂仅为 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 而没有其他硅酸锂相,从根本上解决了预锂材料的加工问题。

[0009] 为达此目的,本发明采用以下技术方案:

[0010] 第一方面,本发明提供一种负极材料,所述负极材料包括 SiO_x 和 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$,其中 $0 \leq x \leq 1.2$,所述 SiO_x 分散在 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 中。

[0011] 本发明提供的负极材料中, $0 \leq x \leq 1.2$,例如 x 为0、0.5、1、1.2、等。即, SiO_x 可以为硅的氧化物,也可以为硅。 SiO_x 的组成比较复杂,可以理解为由纳米硅均匀分散在 SiO_2 中形成。本发明提供的负极材料中仅含有 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 这一种硅酸锂相。

[0012] 本发明提供的负极材料具有加工性能稳定、首次效率高、循环寿命长的优点,可保证含锂硅氧负极与粘结剂之间的相互作用,提升电池的循环寿命。

[0013] 优选地,所述负极材料的表面包覆有碳层。

[0014] 优选地,所述碳层的厚度为10-2000nm,例如10nm、50nm、100nm、500nm、1000nm、1500nm或2000nm等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0015] 优选地,所述负极材料的表面包覆有碳层时,所述负极材料的碳含量为4-6%,例如4%、4.5%、5%、5.5%或6%等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。所述碳含量为质量含量。

[0016] 优选地,所述负极材料中, SiO_x 和 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的质量比为0.74-6.6,例如0.74、0.1、2、3、4、5、6或6.6等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0017] 优选地,所述负极材料中,部分 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 由 Li_2SiO_3 转化而来。

[0018] 第二方面,本发明提供一种如第一方面所述负极材料的制备方法,所述方法包括以下步骤:

[0019] 将硅氧化物、还原性含锂化合物和成核转化剂或吸热剂混合,焙烧,得到所述负极材料。

[0020] 本发明提供的制备方法通过使用成核转化剂或吸热剂,使得硅氧化物与还原性含锂化合物发生反应(即进行预锂化)后,可以实现只生成 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 这一种硅酸锂相,因为 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 不溶于水,因此可从根本上解决预锂材料的加工稳定性问题,如浆料产气、粘度低,涂布时拖尾,极片干燥后出现针孔、气孔等。

[0021] 此外,本发明提供的制备方法通过添加成核转化剂直接将 Li_2SiO_3 转化为 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$,可避免因为表面处理带来的容量降低、首效降低等问题。

[0022] 以下作为本发明优选的技术方案,但不作为对本发明提供的技术方案的限制,通过以下优选的技术方案,可以更好的达到和实现本发明的技术目的和有益效果。

[0023] 作为本发明优选的技术方案,所述硅氧化物为 SiO_y ,其中 $0 < y < 2$,例如 x 为0.2、

0.4、0.6、0.8、1、1.1、1.2、1.3、1.4、1.6或1.8等。

[0024] 优选地,所述硅氧化物为一氧化硅。硅氧化物使用一氧化硅时,可以有效解决一氧化硅掺锂提升首效后加工性能不稳定的问题。

[0025] 优选地,所述硅的氧化物的 $D_{10} > 1.0\mu\text{m}$ 且 $D_{\text{max}} < 50\mu\text{m}$ 。例如 D_{10} 为 $1.0\mu\text{m}$ 、 $1.5\mu\text{m}$ 、 $2.0\mu\text{m}$ 、 $2.5\mu\text{m}$ 、 $3.0\mu\text{m}$ 、 $4.0\mu\text{m}$ 或 $5.0\mu\text{m}$ 等, D_{max} 为 $49\mu\text{m}$ 、 $45\mu\text{m}$ 、 $30\mu\text{m}$ 、 $35\mu\text{m}$ 或 $20\mu\text{m}$ 等。这里, D_{max} 是指最大的颗粒的粒径。

[0026] 优选地,所述还原性含锂化合物包括氢化锂、烷基锂、金属锂、氢化铝锂、氨基锂或硼氢化锂中的任意一种或至少两种的组合。

[0027] 优选地,所述成核转化剂包括磷的氧化物和/或磷酸盐。

[0028] 优选地,所述磷的氧化物包括五氧化二磷和/或三氧化二磷。

[0029] 优选地,所述磷酸盐包括磷酸锂、磷酸镁或磷酸钠中的任意一种或至少两种的组合。

[0030] 优选地,所述成核转化剂为五氧化二磷。本发明中,特别优选使用五氧化二磷作为成核转化剂,采用五氧化二磷的好处在于:使得 Li_2SiO_3 转化为 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的效果更明显,且可以减少成核转化剂的用量,实现一方面降低生产成本,另一方面降低生产难度。

[0031] 优选地,所述吸热剂的熔点小于 700°C ;

[0032] 优选地,所述吸热剂包括 LiCl 、 NaCl 、 NaNO_3 、 KNO_3 、 KOH 、 BaCl 、 KCl 、 LiF 中的一种或至少两种以上的组合。

[0033] 优选地,所述吸热剂为 KNO_3 。本发明中,特别优选 KNO_3 作为吸热剂,其优势在于:第一, KNO_3 的使用温度低,且对生成 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的促进作用更明显;第二, KNO_3 成本低,原料易得,无毒无害,环境友好。

[0034] 优选地,所述硅氧化物和还原性含锂化合物的质量比为 $10:0.08$ – $10:1.2$,例如 $10:0.08$ 、 $10:0.2$ 、 $10:0.5$ 、 $10:0.8$ 或 $10:1.2$ 等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0035] 优选地,所述硅氧化物和成核转化剂的质量比为 $100:2$ – $100:10$,例如 $100:2$ 、 $100:2.5$ 或 $100:3$ 、 $100:5$ 、 $100:7$ 、 $100:10$ 等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。本发明中,如果成核转化剂的用量过多,会导致 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 晶粒过大,影响循环性能;如果成核转化剂的用量过少,会导致有残留 Li_2SiO_3 ,影响材料的水系浆料加工稳定性。

[0036] 优选地,所述硅氧化物和吸热剂的质量比为 $100:8$ – $100:30$,例如 $100:8$ 、 $100:10$ 、 $100:15$ 、 $100:20$ 、 $100:25$ 或 $100:30$ 等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0037] 优选地,所述将硅氧化物、还原性含锂化合物和成核转化剂混合的方法包括:将硅氧化物和成核转化剂混合后,再加入还原性含锂化合物。

[0038] 作为本发明优选的技术方案,所述焙烧的温度为 300 – 1000°C ,例如 300°C 、 400°C 、 500°C 、 600°C 、 700°C 、 800°C 、 900°C 或 1000°C 等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用,优选为 450 – 800°C 。本发明中,所述焙烧的温度小于 300°C 会导致反应难进行;大于 1000°C 会导致一氧化硅歧化,性能劣化。采用 450 – 800°C 可以取得更加优良的效果。

[0039] 优选地,所述焙烧的时间为1.5-2.5h,例如1.5h、1.7h、2h、2.3h或2.5h等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0040] 优选地,所述焙烧在非氧化性气氛下进行。

[0041] 优选地,所述非氧化性气氛包括氢气气氛、氮气气氛、氦气气氛、氖气气氛、氩气气氛、氪气气氛或氙气气氛中的任意一种或至少两种的组合。

[0042] 作为本发明优选的技术方案,所述制备方法还包括在混合前,对所述硅氧化物进行碳包覆。

[0043] 优选地,所述碳包覆包括气相包碳和/或固相包碳。

[0044] 作为本发明优选的技术方案,所述气相包碳的方法包括:将所述硅氧化物在保护性气氛下升温至600-1000℃,例如600℃、700℃、800℃、900℃或1000℃等,通入有机碳源气体,保温0.5-10h后冷却,例如保温0.5h、1h、2h、5h、8h或10h等。本发明中,所述保护性气氛可根据现有技术进行选择,例如氮气气氛和/或氩气气氛。

[0045] 优选地,所述有机碳源气体为烃类。

[0046] 优选地,所述烃类包括甲烷、乙烯、乙炔或苯中的任意一种或至少两种的组合。

[0047] 优选地,所述固相包碳的方法包括:将所述硅氧化物与碳源融合0.5h以上后,将得到的碳混合物在600-1000℃下碳化2-6h,冷却。融合时间在0.5h以上,例如0.5h、0.6h、0.7h或0.8h等,碳化温度600-1000℃,例如600℃、700℃、800℃、900℃或1000℃等,碳化时间2-6h,例如2h、3h、4h、5h或6h等。

[0048] 优选地,所述融合在融合机中进行,所述融合机转速为500-3000r/min,例如500r/min、1000r/min、1500r/min、2000r/min、2500r/min或3000r/min等。融合机的刀具间隙宽度可根据现有技术进行选取,例如为0.5cm。

[0049] 优选地,所述碳源包括聚合物、糖类、有机酸或沥青中的任意一种或至少两种的组合。

[0050] 作为本发明优选的技术方案,所述硅氧化物的制备方法包括:

[0051] 将制备硅氧化物的原料加热气化,冷凝后得到硅氧化物。

[0052] 作为本发明优选的技术方案,所述制备硅氧化物的原料包括硅和二氧化硅。

[0053] 优选地,所述硅和二氧化硅的质量比为1:1.8-1:2.2,例如1:1.8、1:1.9、1:2.0、1:2.1或1:2.2等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0054] 优选地,所述加热气化的温度为1200-1400℃,例如1200℃、1250℃、1300℃、1350℃或1400℃等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0055] 优选地,所述加热气化的时间为16-20h,例如16h、17h、18h、19h或20h等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0056] 优选地,所述冷凝的温度为930-970℃,例如930℃、940℃、950℃、960℃或970℃等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0057] 优选地,所述加热气化在保护性气氛或真空中进行。本发明中,所述保护性气氛可根据现有技术进行选择,例如氮气气氛和/或氩气气氛。所述真空的真空中度可根据现有技术进行选取,例如5Pa。

[0058] 优选地,所述硅氧化物的制备方法还包括:对得到的硅氧化物进行整形。

[0059] 优选地,所述整形包括破碎、球磨或分级中的任意一种或至少两种的组合。

[0060] 作为本发明所述制备方法的进一步优选技术方案,所述方法包括以下步骤:

[0061] (1) 将质量比为1:1.8-1:2.2的硅和二氧化硅在真空中1200-1400℃加热气化16-20h,再在930-970℃下冷凝,整形,得到一氧化硅;

[0062] (2) 对步骤(1)所述一氧化硅进行碳包覆,得到包碳的一氧化硅;

[0063] (3) 将步骤(2)所述包碳的一氧化硅和成核转化剂或吸热剂混合后,加入还原性含锂化合物混合,在非氧化气氛下450-800℃下焙烧1.5-2.5h,得到所述负极材料;

[0064] 其中,所述成核转化剂为五氧化二磷,所述包碳的一氧化硅和成核转化剂的质量比为100:2-100:10,所述包碳的一氧化硅和吸热剂的质量比为100:8-100:30所述包碳的一氧化硅和还原性含锂化合物的质量比为10:0.8-10:1.2。

[0065] 第三方面,本发明提供一种锂离子电池,所述锂离子电池包含如第一方面所述的负极材料。

[0066] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0067] (1) 本发明提供的制备方法通过添加转化剂或吸热剂可实现使最终的预锂产物只有 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 而没有 Li_2SiO_3 ,从根本上解决了预锂材料的加工问题,且简化了预锂材料的制备工艺,即不需要额外的对预锂后材料进行表面处理,防止产气等问题的出现。此外,通过添加成核转化剂或吸热剂直接将 Li_2SiO_3 转化为 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$,可避免因为表面处理带来的负极材料容量降低、首效降低等问题。与此同时,添加成核转化剂或者吸热剂可带来相同的技术效果,即最终产品中只含有 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 。

[0068] (2) 本发明提供的负极材料具有加工性能稳定、首次效率高、循环寿命长的优点,其首次效率可达86.5%,50周循环后的容量保持率可达91.8%。

附图说明

[0069] 图1为本发明实施例2制备的负极材料的XRD图谱;

[0070] 图2a为本发明实施例2制备的负极材料的产气测试照片;

[0071] 图2b为本发明实施例2制备的负极材料的涂布测试照片;

[0072] 图3为对比例2制备的负极材料的XRD图谱;

[0073] 图4a为对比例2制备的负极材料的产气测试照片;

[0074] 图4b为对比例2制备的负极材料的涂布测试照片。

具体实施方式

[0075] 为更好地说明本发明,便于理解本发明的技术方案,下面对本发明进一步详细说明。但下述的实施例仅仅是本发明的简易例子,并不代表或限制本发明的权利保护范围,本发明保护范围以权利要求书为准。

[0076] 以下为本发明典型但非限制性实施例:

[0077] 实施例1

[0078] 本实施例按照如下方法制备负极材料:

[0079] (1) 取1kg Si粉,2kg SiO_2 粉,投入VC混合机内混合30min后得到 SiO_2 和Si的混合物;将该混合物投入真空炉内;在真空度为5Pa的负压条件下加热到1300℃并保温18h,在炉内生成SiO蒸汽经过迅速凝结(凝结的温度为950℃)生成 SiO_y 块体;将 SiO_y 块体经过破碎、

球磨、分级等工艺将其中值粒径控制在 $6\mu\text{m}$ 左右(D_{10} 为 $1.2\mu\text{m}$, D_{max} 为 $28\mu\text{m}$),得到 SiO_y 粉体材料;测得, $y=1.0$ 。

[0080] (2)取 SiO_y 1kg、五氧化二磷20g,投入VC混合机内混合40min取出,得到 SiO_y 与五氧化二磷的混合物,然后将混合物放入球磨罐中,加入100g氢化锂球磨20min取出,得到预锂前驱体;将前驱体置于气氛保护炉中热处理,氮气保护下热处理温度 800°C ,热处理时间2h,自然降温至室温取出物料、经筛分、除磁得到预锂硅氧化物。

[0081] 本实施例制备的负极材料包括 SiO_x 和 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$,所述 SiO_x (x 为0.8)均匀分散在 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 中。所述负极材料中, SiO_x 和 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的质量比为2.6。

[0082] 本实施例制备的负极材料的常规性能测试结果见表1,电化学性能测试结果见表2。

[0083] 实施例2

[0084] 本实施例按照如下方法制备负极材料:

[0085] (1)取1kg Si粉,2kg SiO_2 粉,投入VC混合机内混合30min后得到 SiO_2 和Si的混合物;将该混合物投入真空炉内;在真空度为5Pa的负压条件下加热到 1300°C 并保温18h,在炉内生成SiO蒸汽经过迅速凝结(凝结的温度为 950°C)生成 SiO_y 块体;将 SiO_y 块体经过破碎、球磨、分级等工艺将其中值粒径控制在 $6\mu\text{m}$ 左右(D_{10} 为 $1.3\mu\text{m}$, D_{max} 为 $25\mu\text{m}$),得到 SiO_y 粉体材料;测得 $y=1.0$ 。

[0086] (2)取 SiO_y 1.5kg置于CVD回转炉中,通入乙炔作为碳源,通入氮气作为保护气, 800°C 沉积70min,冷却出料得 SiO_y/C 材料。

[0087] (3)取 SiO_y/C 1kg,五氧化二磷20g投入VC混合机内混合40min取出,得到 SiO_y 与五氧化二磷的混合物,然后将混合物放入球磨罐中,加入100g氢化锂球磨20min取出,得到预锂前驱体;将前驱体置于气氛保护炉中热处理,氮气保护下热处理温度 800°C ,热处理时间2h,自然降温至室温取出物料、经筛分、除磁得到预锂硅氧化物。

[0088] 本实施例制备的负极材料中,包括 SiO_x 和 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$,所述 SiO_x (x 为0.8)均匀分散在 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 中。所述负极材料中, SiO_x 和 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的质量比为2.1。所述负极材料的表面包覆有碳层,所述碳层厚度为205nm。

[0089] 图1为本实施例制备的负极材料的XRD图谱,由该图可以看出只有物质 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 和硅的特征峰。

[0090] 图2a为本实施例制备的负极材料的产气测试照片,由该图可以看出铝塑膜袋无鼓包或者突起,表面平整,说明材料未发生产气现象。

[0091] 图2b为本实施例制备的负极材料的涂布测试照片,由该图可以看出极片光滑、平整。

[0092] 本实施例制备的负极材料的常规性能测试结果见表1,电化学性能测试结果见表2。

[0093] 实施例3

[0094] 本实施例除了步骤(3)中五氧化二磷的加入量为30g,氢化锂添加量为120g之外,其他操作和物料均与实施例2相同。

[0095] 本实施例制备的负极材料包括 SiO_x 和 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$,所述 SiO_x (x 为0.5)均匀分散在 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 中。所述负极材料中, SiO_x 和 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的质量比为1.4。所述负极材料的表面包覆有

碳层,所述碳层厚度为200nm。

[0096] 本实施例制备的负极材料的常规性能测试结果见表1,电化学性能测试结果见表2。

[0097] 实施例4

[0098] 本实施例按照如下方法制备负极材料:

[0099] (1) 取1kg Si粉,2kg SiO₂粉,投入VC混合机内混合30min后得到SiO₂和Si的混合物;将该混合物投入真空炉内;在真空度为5Pa的负压条件下加热到1300℃并保温18h,在炉内生成SiO蒸汽经过迅速凝结(凝结的温度为950℃)生成SiO_y块体;(2) 将SiO_y块体经过破碎、球磨、分级等工艺将其中值粒径控制在6μm左右(D10为1.5μm,Dmax为29μm),得到SiO_y粉体材料;测得y=1.0。

[0100] (2) 取SiO_y 1.5kg、沥青113g置于VC机中混合30min,转速800rpm,出料后置于高温箱式炉中900℃烧成3h,箱式炉中通入氮气保护。自然冷却至室温出料得SiO_y/C材料。

[0101] (3) 取SiO_y/C 1kg,五氧化二磷20g投入VC混合机内混合40min取出,得到SiO_y与五氧化二磷的混合物,然后将混合物放入球磨罐中,加入100g氢化锂球磨20min取出,得到预锂前驱体;将前驱体置于气氛保护炉中热处理,氮气保护下热处理温度800℃,热处理时间2h,自然降温至室温取出物料、经筛分、除磁,得到预锂硅氧化物。

[0102] 本实施例制备的负极材料包括SiO_x和Li₂Si₂O₅,所述SiO_x(x为0.86)均匀分散在Li₂Si₂O₅中。所述负极材料中,SiO_x和Li₂Si₂O₅的质量比为2.2。所述负极材料的表面包覆有碳层,所述碳层厚度为220nm。

[0103] 本实施例制备的负极材料的常规性能测试结果见表1,电化学性能测试结果见表2。

[0104] 实施例5

[0105] 本实施例按照如下方法制备负极材料:

[0106] (1) 取1kg Si粉,1.8kg SiO₂粉,投入VC混合机内混合30min后得到SiO₂和Si的混合物;将该混合物投入真空炉内;在真空度为5Pa的负压条件下加热到1200℃并保温20h,在炉内生成SiO蒸汽经过迅速凝结(凝结的温度为930℃)生成SiO_y块体;将SiO_y块体经过破碎、球磨、分级等工艺使其D10为1.5μm,Dmax为26μm,得到SiO_y粉体材料;测得y=0.92。

[0107] (2) 取SiO_y 1.5kg置于CVD回转炉中,通入甲烷作为碳源,通入氮气作为保护气,600℃沉积10h,冷却出料得SiO_y/C材料。

[0108] (3) 取SiO_y/C 1kg,五氧化二磷70g投入VC混合机内混合40min取出,得到SiO_y与五氧化二磷的混合物,然后将混合物放入球磨罐中,加入100g氢化锂球磨20min取出,得到预锂前驱体;将前驱体置于气氛保护炉中热处理,氮气保护下热处理温度600℃,热处理时间2h,自然降温至室温取出物料、经筛分、除磁得到预锂硅氧化物。

[0109] 本实施例制备的负极材料包括SiO_x和Li₂Si₂O₅,所述SiO_x(x为0.7)均匀分散在Li₂Si₂O₅中。所述负极材料中,SiO_x和Li₂Si₂O₅的质量比为2.0。所述负极材料的表面包覆有碳层,所述碳层厚度为199nm。

[0110] 本实施例制备的负极材料的常规性能测试结果见表1,电化学性能测试结果见表2。

[0111] 实施例6

[0112] 本实施例按照如下方法制备负极材料：

[0113] (1) 取1kg Si粉, 2.2kg SiO₂粉, 投入VC混合机内混合30min后得到SiO₂和Si的混合物; 将该混合物投入真空炉内; 在真空度为5Pa的负压条件下加热到1400℃并保温16h, 在炉内生成SiO蒸汽经过迅速凝结 (凝结的温度为970℃) 生成SiO_y块体; 将SiO_y块体经过破碎、球磨、分级等工艺使其D10为1.6μm, D_{max}为25μm, 得到SiO_y粉体材料; 测得y=1.3。

[0114] (2) 取SiO_y 1.5kg置于CVD回转炉中, 通入乙烯作为碳源, 通入氮气作为保护气, 1000℃沉积30min, 冷却出料得SiO_y/C材料。

[0115] (3) 取SiO_y/C 1kg, 五氧化二磷100g投入VC混合机内混合40min取出, 得到SiO_y与五氧化二磷的混合物, 然后将混合物放入球磨罐中, 加入100g氢化锂球磨20min取出, 得到预锂前驱体; 将前驱体置于气氛保护炉中热处理, 氮气保护下热处理温度450℃, 热处理时间2h, 自然降温至室温取出物料、经筛分、除磁得到预锂硅氧化物。

[0116] 本实施例制备的负极材料包括SiO_x和Li₂Si₂O₅, 所述SiO_x (x为1.2) 均匀分散在Li₂Si₂O₅中。所述负极材料中, SiO_x和Li₂Si₂O₅的质量比为2.1。所述负极材料的表面包覆有碳层, 所述碳层厚度为204nm。

[0117] 本实施例制备的负极材料的常规性能测试结果见表1, 电化学性能测试结果见表2。

[0118] 实施例7

[0119] 本实施例按照如下方法制备负极材料：

[0120] (1) 取1kg Si粉, 2kg SiO₂粉, 投入VC混合机内混合30min后得到SiO₂和Si的混合物; 将该混合物投入真空炉内; 在真空度为5Pa的负压条件下加热到1300℃并保温18h, 在炉内生成SiO蒸汽经过迅速凝结 (凝结的温度为950℃) 生成SiO_y块体; (2) 将SiO_y块体经过破碎、球磨、分级等工艺使其D10为1.1μm, D_{max}为27μm, 得到SiO_y粉体材料; 测得y=1.0。

[0121] (2) 取SiO_y 1.5kg、沥青113g置于VC机中混合40min, 转速500rpm, 出料后置于高温箱式炉中600℃烧成6h, 箱式炉中通入氮气保护。自然冷却至室温出料得SiO_y/C材料。

[0122] (3) 取SiO_y/C 1kg, 五氧化二磷20g投入VC混合机内混合40min取出, 得到SiO_y与五氧化二磷的混合物, 然后将混合物放入球磨罐中, 加入120g硼氢化锂球磨20min取出, 得到预锂前驱体; 将前驱体置于气氛保护炉中热处理, 氩气保护下热处理温度300℃, 热处理时间2.5h, 自然降温至室温取出物料、经筛分、除磁, 得到预锂硅氧化物。

[0123] 本实施例制备的负极材料包括SiO_x和Li₂Si₂O₅, 所述SiO_x (x为0.6) 均匀分散在Li₂Si₂O₅中。所述负极材料中, SiO_x和Li₂Si₂O₅的质量比为3.0。所述负极材料的表面包覆有碳层, 所述碳层厚度为210nm。

[0124] 本实施例制备的负极材料的常规性能测试结果见表1, 电化学性能测试结果见表2。

[0125] 实施例8

[0126] 本实施例按照如下方法制备负极材料：

[0127] (1) 取1kg Si粉, 2kg SiO₂粉, 投入VC混合机内混合30min后得到SiO₂和Si的混合物; 将该混合物投入真空炉内; 在真空度为5Pa的负压条件下加热到1300℃并保温18h, 在炉内生成SiO蒸汽经过迅速凝结 (凝结的温度为950℃) 生成SiO_y块体; (2) 将SiO_y块体经过破碎、球磨、分级等工艺使其D10为1.5μm, D_{max}为26μm, 得到SiO_y粉体材料; 测得y=1.0。

[0128] (2) 取 SiO_y 1.5kg、沥青113g置于VC机中混合50min,转速3000rpm,出料后置于高温箱式炉中1000℃烧成2h,箱式炉中通入氮气保护。自然冷却至室温出料得 SiO_y/C 材料。

[0129] (3) 取 SiO_y/C 1kg,五氧化二磷20g投入VC混合机内混合40min取出,得到 SiO_y 与五氧化二磷的混合物,然后将混合物放入球磨罐中,加入150g金属锂球磨20min取出,得到预锂前驱体;将前驱体置于气氛保护炉中热处理,氮气保护下热处理温度1000℃,热处理时间1.5h,自然降温至室温取出物料、经筛分、除磁,得到预锂硅氧化物。

[0130] 本实施例制备的负极材料包括 SiO_x 和 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$,所述 SiO_x (x 为0.2)均匀分散在 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 中。所述负极材料中, SiO_x 和 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的质量比为1.6。所述负极材料的表面包覆有碳层,所述碳层厚度为198nm。

[0131] 本实施例制备的负极材料的常规性能测试结果见表1,电化学性能测试结果见表2。

[0132] 实施例9

[0133] 本实施例除了将步骤(3)中的五氧化二磷换为三氧化二磷之外,其他操作和物料均与实施例4相同。

[0134] 本实施例制备的负极材料包括 SiO_x 和 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$,所述 SiO_x (x 为0.9)均匀分散在 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 中。所述负极材料中, SiO_x 和 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的质量比为2.3。所述负极材料的表面包覆有碳层,所述碳层厚度为207nm。

[0135] 本实施例制备的负极材料的常规性能测试结果见表1,电化学性能测试结果见表2。

[0136] 实施例10

[0137] 本实施例除了将步骤(3)中的五氧化二磷换为磷酸锂之外,其他操作和物料均与实施例4相同。

[0138] 本实施例制备的负极材料包括 SiO_x 和 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$,所述 SiO_x (x 为0.92)均匀分散在 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 中。所述负极材料中, SiO_x 和 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的质量比为2.9。所述负极材料的表面包覆有碳层,所述碳层厚度为250nm。

[0139] 实施例11

[0140] 本实施例除了将步骤(3)中的五氧化二磷换为NaCl,且NaCl的添加量为8g之外,其他操作和物料均与实施例2相同。

[0141] 本实施例制备的负极材料包括 SiO_x 和 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$,所述 SiO_x (x 为0.9)均匀分散在 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 中。所述负极材料中, SiO_x 和 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的质量比为3.5。所述负极材料的表面包覆有碳层,所述碳层厚度为180nm。

[0142] 本实施例制备的负极材料的常规性能测试结果见表1,电化学性能测试结果见表2。

[0143] 实施例12

[0144] 本实施例除了将步骤(3)中的NaCl添加量换为30g之外,其他操作和物料均与实施例11相同。

[0145] 本实施例制备的负极材料包括 SiO_x 和 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$,所述 SiO_x (x 为0.3)均匀分散在 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 中。所述负极材料中, SiO_x 和 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的质量比为0.2。所述负极材料的表面包覆有碳层,所述碳层厚度为800nm。

- [0146] 本实施例制备的负极材料的常规性能测试结果见表1,电化学性能测试结果见表2。
- [0147] 本实施例制备的负极材料的常规性能测试结果见表1,电化学性能测试结果见表2。
- [0148] 对比例1
- [0149] 本对比例除了不进行步骤(2)中向 SiO_x 中加入五氧化二磷并在VC混合机内混合40min的操作之外,其他操作和原料均与实施例1相同。
- [0150] 本对比例制备的负极材料的常规性能测试结果见表1,电化学性能测试结果见表2。
- [0151] 对比例2
- [0152] 本对比例除了不进行步骤(3)中向 SiO_x/C 中加入五氧化二磷并在VC混合机内混合40min的操作之外,其他操作和原料均与实施例4相同。
- [0153] 图3为本对比例制备的负极材料的XRD图谱,由该图可以看出图谱中除了硅特征峰和 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 特征峰以外,还有 Li_2SiO_3 的特征峰存在。
- [0154] 图4a为本对比例制备的负极材料的产气测试照片,由该图可以看出密封的铝塑膜袋鼓起,说明内部出现了产气现象。
- [0155] 图4b为本对比例制备的负极材料的涂布测试照片,由该图可以看出极片上布满针孔。
- [0156] 本对比例制备的负极材料的常规性能测试结果见表1,电化学性能测试结果见表2。
- [0157] 对比例3
- [0158] 本对比例除了步骤(3)中五氧化二磷的加入量为5g之外,其他操作和物料均与实施例2相同。
- [0159] 本对比例制备的负极材料包括 SiO_x 和 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$,所述 SiO_x (x 为0.95)均匀分散在 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 中。所述负极材料中, SiO_x 和 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的质量比为6.1。所述负极材料的表面包覆有碳层,所述碳层厚度为200nm。
- [0160] 本对比例制备的负极材料的常规性能测试结果见表1,电化学性能测试结果见表2。
- [0161] 对比例4
- [0162] 本对比例除了步骤(3)中五氧化二磷的加入量为10g之外,其他操作和物料均与实施例2相同。
- [0163] 本对比例制备的负极材料包括 SiO_x 和 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$,所述 SiO_x (x 为0.88)均匀分散在 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 中。所述负极材料中, SiO_x 和 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的质量比为5.0。所述负极材料的表面包覆有碳层,所述碳层厚度为190nm。
- [0164] 本对比例制备的负极材料的常规性能测试结果见表1,电化学性能测试结果见表2。
- [0165] 测试方法
- [0166] 1、XRD测试:
- [0167] 添加10wt%的氧化镁作为标准物质,均匀混合至各实施例和对比例制备的待测试

负极材料中,制片,进行测试。角度范围:10~90°,扫描模式:步进扫描,选择狭缝宽度1.0,并设置电压40kV,电流40mA。测得数据再通过Jade6.5计算各组分相对含量。

[0168] 2、加工性能测试

[0169] (1) 产气测试。分别将各实施例和对比例制备的负极材料作为活性物质,SBR+CMC作为粘结剂,加入导电炭黑,按活性物质:导电剂:粘结剂=95:2:3配比高速搅拌混合均匀,得到浆料,将其装入铝塑膜袋中密封、静置,然后监测铝塑膜袋的形状变化,监测周期1个月。

[0170] (2) 涂布测试。将产气测试中配置好的浆料均匀涂覆在铜箔上,烘干后观察极片表面是否有针孔、气孔、凹坑存在。

[0171] 3、扣电测试

[0172] 分别将各实施例和对比例制备的负极材料作为活性物质,SBR+CMC作为粘结剂,加入导电炭黑后搅拌制浆涂覆在铜箔上,最后经过烘干碾压制得负极片,活性物质:导电剂:粘结剂=85:15:10。以金属锂片作为对电极,PP/PE作为隔膜,LiPF₆/EC+DEC+DMC (EC、DEC和DMC的体积比为1:1:1)作为电解液,在充氩气的手套箱中装配模拟电池。采用蓝电5V/10mA型电池测试仪测试扣式电池的电化学性能,充电电压为1.5V,放电至0.01V,充放电速率为0.1C。

[0173] 4、循环测试

[0174] 分别将各实施例和对比例制备的负极材料与石墨按质量比1:9混合均匀后作为活性物质,以金属锂片作为对电极,PP/PE作为隔膜,LiPF₆/EC+DEC+DMC (EC、DEC和DMC的体积比为1:1:1)作为电解液,在充氩气的手套箱中组装扣式电池,采用蓝电5V/10mA型电池测试仪测试电池循环50周的电化学性能,充电电压为1.5V,放电至0.01V,充放电速率为0.1C。

[0175] 上述测试的结果见表1和表2。

[0176] 表1

实验	是否包碳	碳源	碳含量 wt%	成核转化剂添加量 wt%	吸热剂添加量 wt%	Li ₂ SiO ₃ 含量 wt%	Li ₂ Si ₂ O ₅ 含量 wt%	加工性能	
								产气	涂布
实施例 1	否	/	0	2.0	/	0	65.2	可放置 20 天	正常
实施例 2	是	乙炔	5.00	2.0	/	0	68.7	N	正常
实施例 3	是	乙炔	5.01	3.0	/	0	68.7	N	正常
实施例 4	是	沥青	5.03	2.0	/	0	68.7	N	正常
实施例 5	是	甲烷	5.00	7.0	/	0	68.7	N	正常
实施例 6	是	乙烯	5.00	10.0	/	0	68.7	N	正常
实施例 7	是	沥青	5.00	2.0	/	0	68.7	N	正常
实施例 8	是	沥青	5.00	2.0	/	0	68.7	N	正常
[0177] 实施例 9	是	沥青	5.00	2.0 (三氧化二磷)	/	0	61.5	N	正常
实施例 10	是	沥青	5.00	2.0 (磷酸锂)	/	0	60.1	N	正常
实施例 11	是	乙炔	4.95	/	8	0	68.7	N	正常
实施例 12	是	乙炔	8.0	/	30	0	71.2	N	正常
对比例 1	是	沥青	5.01	/	/	15.9	42.8	放置 3 天后产气	针孔
对比例 2	是	沥青	5.01	/	/	15.9	42.8	放置 3 天后产气	针孔
对比例 3	是	乙炔	4.95	0.5	/	10.2	51.7	可放置 7 天	少量针孔
对比例 4	是	乙炔	5.06	1.0	/	5.1	60.2	可放置 15 天	部分针孔

[0178] 表2

[0179]

实验	放电容量mAh/g	首效%	50周容量保持率%
实施例1	1308	86.5	88.8
实施例2	1417	88.9	89.1
实施例3	1420	89.5	90.5
实施例4	1411	88.6	90.0
实施例5	1400	88.3	89.1
实施例6	1404	86.5	89.4
实施例7	1415	88.4	90.2
实施例8	1407	90.5	90.1
实施例9	1388	87.0	88.8
实施例10	1380	87.2	88.9
实施例11	1394	88.8	90.0
实施例12	1405	89.7	91.8
对比例1	1720	76.8	75.8

对比例2	1720	76.8	75.8
对比例3	1401	86.7	82.2
对比例4	1421	86.5	84.6

[0180] 从实施例2、实施例3、对比例3、对比例4可以看出,随着 P_2O_5 添加量增加, Li_2SiO_3 含量逐渐减少,当添加量达到2%时,已经没有 Li_2SiO_3 存在,材料的加工性能得到改善。从实施例1、2和4可以看出,包碳后再进行预锂化反应,并添加成核转化剂可获得更好的转化效果,并且碳源种类对 Li_2SiO_3 的转化效果没有影响。

[0181] 总体上看,添加成核转化剂后,随着 $Li_2Si_2O_5$ 数量增加,材料循环性能明显提升;当 Li_2SiO_3 全部转化为 $Li_2Si_2O_5$ 之后,材料的循环保持率稳定在88%以上。

[0182] 实施例9-10没有使用成核转化剂 P_2O_5 ,而使用了其他种类的成核转化剂。相比于实施例4,实施例9和10制备出来的材料容量、循环均比添加 P_2O_5 的较差,可能是转化剂的种类不同所致。因为 P_2O_5 对于 Li_2SiO_3 转换为 $Li_2Si_2O_5$ 的效果更显著,加入 P_2O_5 后材料中的 $Li_2Si_2O_5$ 含量也更多,对循环过程带来的膨胀抑制作用更强。

[0183] 实施例11-12中添加吸热剂,也能使最终产物只有 $Li_2Si_2O_5$,且表现出良好的首次库伦效率以及循环性能。

[0184] 对比例1在实施例1的基础上没有加入成核转化剂,导致 Li_2SiO_3 含量较高,加工性能变差,产气多,涂布后出现明显针孔,首效和循环性能均明显劣于实施例1。对比例2的情况与对比例1相同,也是没有加入成核转化剂,导致产品加工性能变差,产气多,涂布后出现明显针孔,首效和循环性能不及实施例4。

[0185] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的详细方法,但本发明并不局限于上述详细方法,即不意味着本发明必须依赖上述详细方法才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

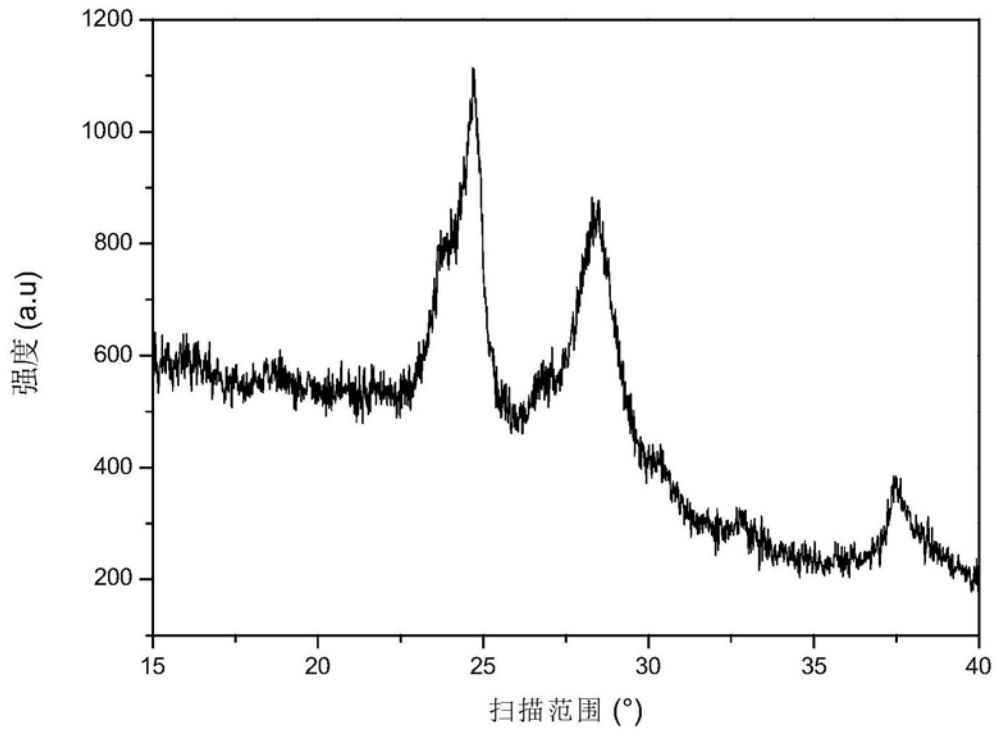


图1



图2a



图2b

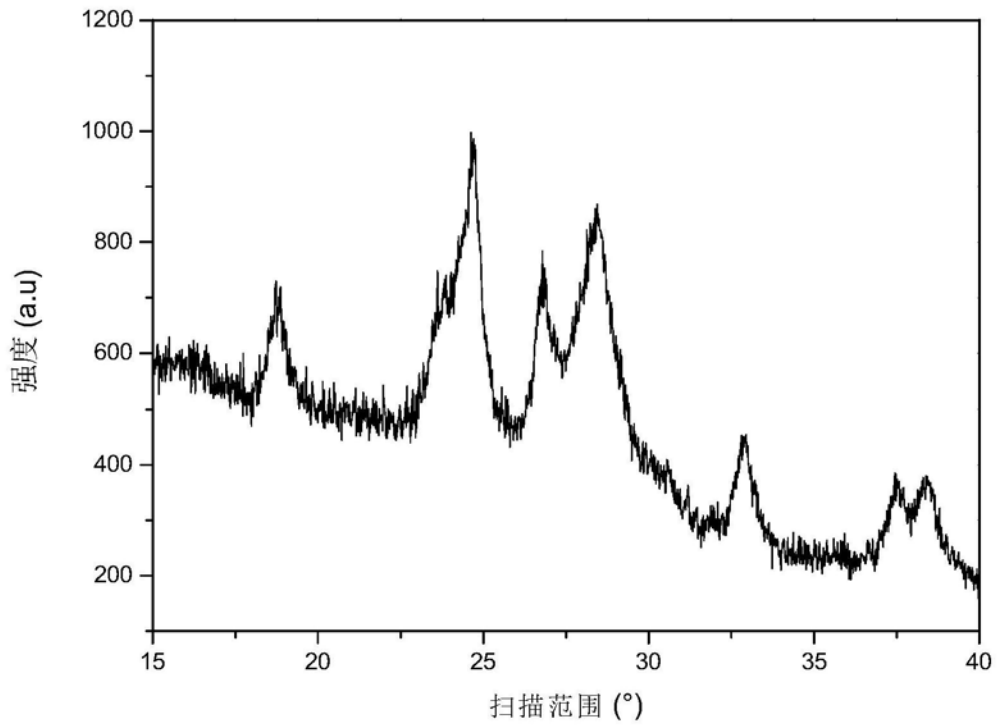


图3



图4a

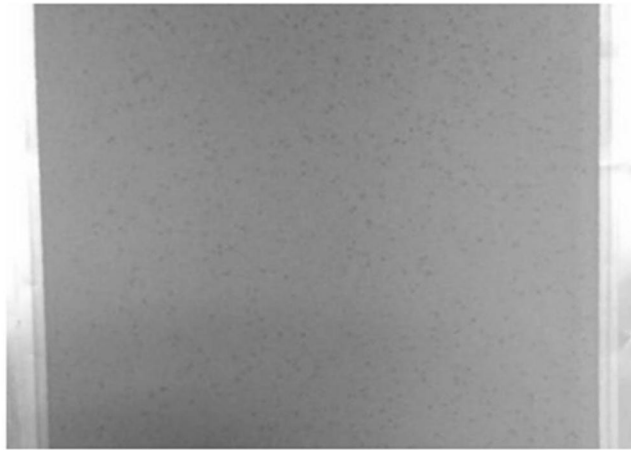


图4b