

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 6 月 4 日 (04.06.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/107672 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/071299

(22) 国际申请日: 2019 年 1 月 11 日 (11.01.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201811425573.3 2018 年 11 月 27 日 (27.11.2018) CN

(71) 申请人: 广州汽车集团股份有限公司 (GUANGZHOU AUTOMOBILE GROUP CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省广州市越秀区东风中路 448-458 号成悦大厦 23 楼, Guangdong 510030 (CN)。

(72) 发明人: 李进 (LI, Jin); 中国广东省广州市番禺区化龙镇金山大道东路 668 号, Guangdong 511434 (CN)。梅磬 (MEI, Ao); 中国广东省广州市番禺区化龙镇金山大道东路 668 号, Guangdong 511434 (CN)。何娜 (HE, Na); 中国广东省广州市番禺区化龙镇金山大道东路 668 号, Guangdong 511434 (CN)。王群峰 (WANG, Qunfeng); 中国广东省广州市番禺区化龙镇金山大道东路 668 号, Guangdong 511434 (CN)。唐道平 (TANG, Daoping); 中国广东省广州市番禺区化龙镇金山大道东路 668 号, Guangdong 511434 (CN)。焦一峰

(JIAO, Yifeng); 中国广东省广州市番禺区化龙镇金山大道东路 668 号, Guangdong 511434 (CN)。

(74) 代理人: 深圳众鼎专利商标代理事务所 (普通合伙) (SHENZHEN ZHONGDING INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY); 中国广东省深圳市龙岗区龙城街道中心城清林路 546 号城投商务中心 4 层/B, Guangdong 518172 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

(54) Title: SILICON-BASED COMPOSITE NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREOF, AND NEGATIVE ELECTRODE OF LITHIUM ION BATTERY

(54) 发明名称: 一种硅基复合负极材料及其制备方法、锂离子电池负极

(57) Abstract: The present invention belongs to the technical field of lithium ion battery materials, and specifically provides a silicon-based composite negative electrode material, comprising an inner core, a first shell layer, and a second shell layer, wherein the first shell layer covers the inner core; the second shell layer covers the first shell cover; the inner core comprises a carbon-silicon composite material; the first shell layer comprises an amorphous carbon layer; and the second shell layer comprises a conductive polymer layer. Meanwhile, further disclosed in the present invention are a preparation method for the silicon-based composite negative electrode material and a lithium ion battery comprising the silicon-based composite negative electrode material. The silicon-based composite negative electrode material provided in the present invention can effectively restrain the volume expansion of the inner core, construct a stable solid-liquid interface, form a stable SEI film, and improve the cycle stability and multiplier performance of the lithium ion battery.

(57) 摘要: 本发明属于锂离子电池材料技术领域, 具体提供了一种硅基复合负极材料, 包括内核、第一壳层和第二壳层, 所述第一壳层包覆所述内核, 所述第二壳层包覆所述第一壳层; 所述内核包括硅碳复合材料; 所述第一壳层包括无定形碳层; 所述第二壳层包括导电聚合物层。同时, 本发明还公开了上述硅基复合负极材料的制备方法和包括上述硅基复合负极材料的锂离子电池。本发明提供的硅基复合负极材料能够有效约束内核的体积膨胀, 构建稳定的固液界面, 形成稳定的SEI膜, 提高锂离子电池的循环稳定性和倍率性能。

本国际公布：

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种硅基复合负极材料及其制备方法、锂离子电池负极

技术领域

本发明属于锂离子电池材料技术领域，具体涉及一种硅基复合负极材料及其制备方法、锂离子电池负极。

背景技术

当前，商业化的锂离子电池负极材料主要采用石墨类负极材料，但其理论比容量仅为 372mAh/g，无法满足未来更高比能量及高功率密度锂离子电池发展的要求。因此，寻找替代碳的高比容量负极材料成为一个重要的发展方向。由于具有最高的储锂容量（理论比容量 4200mAh/g）和丰富的资源，硅材料被认为最有潜力有望成为下一代锂离子电池负极材料。然而，由于在嵌/脱锂过程中较大的体积变化带来的硅材料结构破坏和材料粉化，会导致电极结构破坏，造成硅活性组分丧失电接触。此外材料的粉化和巨大的体积变化，会造成 SEI 膜的不断生成，从而导致电池的电化学循环稳定性较差，阻碍了硅材料作为锂离子电池负极材料的规模化应用。

为解决硅负极材料在应用中存在的问题，目前研究者们主要通过硅的纳米化手段来减小硅的绝对体积膨胀，避免材料粉化。但单纯的纳米化无法解决纳米硅在循环过程中的“电化学烧结”和加剧的副反应造成的 SEI 膜不断生成的问题。因此必须采用纳米化和复合化相结合的手段，通过构筑多元多层次复合材料的方法来解决硅在实际应用中存在的各种问题。目前报道的大部分硅碳负极材料大多为表面包覆处理的核壳结构，内核为疏松多孔的结构，多孔结构通过提供硅膨胀需要的空间来维持内核的形貌。然而这种结构内部孔隙率过大，虽然有利于改善材料的循环稳定性，但材料不耐压，包覆层强度低，多次循环后包覆层开裂，仍然会不断消耗电解液来形成 SEI 膜，进而降低了电池的循环寿命。此外，负极材料的电子及锂离子传输性能不佳，也会影响材料倍率性能。因此，为满足新一代高比能锂离子电池对能量密度、循环寿命和倍率特性的要求，必须同时提高硅碳负极材料的容量、振实密度和倍率性能，同时减少循环过程中电解液的消耗，建立稳定的固/液界面。

专利文献 CN108258230A 公开了一种锂离子电池用中空结构硅碳负极材料，负极材料的内部为中空结构，并且负极材料的壁层包括内壁和外壁，内壁由纳米硅和低残碳碳源均相复合形成，外壁为有机裂解碳源形成的碳包覆层；该结构中，内壁的低残碳碳源石墨化程度低，导电性差，势必影响材料的倍率特性；伴随硅的体积膨胀硅容易丧失电接触，影响了材料的循环稳定性；最外层的碳包覆层强度较低，在多次循环充放电或极片高压实设计条件下容易发生破裂，无法形成稳定的 SEI 膜。

专利文献 CN103682287A 公开了一种内嵌复合核-壳结构的高压实密度的锂离子电池硅基复合负极材料，该发明采用机械研磨、机械融合、各向同性加压处理与碳包覆技术相结合的方式实现了硅碳复合材料的制备。其中提及的机械研磨制备空心化石墨的过程过于理想，实际过程容易造成石墨破碎而非空心化；同性加压和高温碳化后再进行破碎处理很容易造成表面包覆层的破坏，无法达到理想的核壳结构；颗粒体积膨胀大，碳包覆层强度低，循环过程中会发生破裂，无法形成稳定的 SEI 膜。

发明内容

本发明所要解决的技术问题是：针对现有壳核型硅基负极材料存在包覆层强度低、无法形成稳定 SEI 膜的问题，提供了一种硅基复合负极材料及其制备方法、锂离子电池负极。

为解决上述的技术问题，一方面，本发明实施例提供了一种硅基复合负极材料，包括内核、第一壳层和第二壳层，所述第一壳层包覆所述内核，所述第二壳层包覆所述第一壳层；

所述内核包括硅碳复合材料；

所述第一壳层包括无定形碳层；

所述第二壳层包括导电聚合物层。

可选的，所述硅基复合负极材料包括以下重量组分：

内核 21.5~145 份，第一壳层 1~25 份，第二壳层 0.5~20 份。

可选的，所述硅碳复合材料包括纳米硅、纳米导电碳和石墨。

可选的，所述硅碳复合材料包括以下重量组分：

纳米硅 1~50 份，纳米导电碳 0.5~15 份，石墨 20~80 份。

可选的，所述纳米硅的表面形成有厚度 $\leq 3\text{nm}$ 的表面氧化层 SiO_x ，其中 0

$<X \leq 2$ 。

可选的，所述纳米导电碳包括炭黑、石墨化炭黑、碳纳米管、碳纤维和石墨烯中的一种或多种。

可选的，所述纳米硅的粒径为 10-300nm。

可选的，所述石墨包括天然石墨、人造石墨、中间相碳微球石墨的一种或多种。

可选的，所述无定形碳层为厚度 $\leq 3 \mu\text{m}$ 的软碳包覆层或硬碳包覆层。

可选的，所述导电聚合物层包括聚苯胺、PEDOT: PSS、聚乙炔、聚吡咯、聚噻吩，聚 3-己基噻吩、聚对苯撑乙烯、聚吡啶、聚苯亚乙烯及上述导电聚合物的衍生物中的一种或多种。

可选的，所述导电聚合物层的厚度 $\leq 3 \mu\text{m}$ 。

另一方面，本发明实施例提供了如上所述的硅基复合负极材料的制备方法，包括以下操作步骤：

将沥青均匀包覆于硅碳复合材料的表面；

将沥青经高温碳化处理，在硅碳复合材料表面形成无定形碳层；

在无定型碳层的外表面包覆导电聚合物得到导电聚合物层，得到硅基复合负极材料。

可选的，所述硅碳复合材料的制备方法包括：

将纳米硅分散于溶剂中，通过液相球磨得到纳米硅分散液，然后加入石墨和纳米导电碳，通过液相球磨均匀混合，将所得浆料干燥造粒得到硅碳复合材料。

可选的，所述液相球磨过程使用的研磨介质为直径 0.05-1mm 的氧化锆球，球料质量比为 2:1-20:1，转速为 200-1500rpm，球磨时间为 1-12 小时，物料温度为 25-35℃。

可选的，所述干燥造粒的方式为喷雾干燥或真空干燥。

可选的，所述操作“将沥青均匀包覆于硅碳复合材料的表面”包括：

将硅碳复合材料与沥青热混捏后进行热辊压，冷却后破碎成粉体材料，再将粉体材料等静压成型得到块状生坯，将块状生坯破碎过筛，再经过机械融合处理后得到球形化的表面包覆有沥青的硅碳复合材料颗粒。

可选的，所述热混捏的温度为 100~300℃，时间为 1h 以上；

所述热辊压的温度为 100~300℃；

所述等静压成型的压力为 150~300MPa, 时间为 5min 以上;

所述机械融合的线速度为 20~60m/s, 时间为 5~60min。

可选的, 所述沥青为软化温度 70℃ 以上的煤沥青或石油沥青。

可选的, 所述高温碳化在惰性气氛下进行, 碳化的温度为 700~1100℃, 碳化时间为 1h 以上。

可选的, 包覆导电聚合物的方式为原位聚合、导电聚合物液相包覆或导电聚合物机械融合包覆。

另一方面, 本发明实施例提供了一种锂离子电池负极, 包括如上所述的硅基复合负极材料。

根据本发明提供的硅基复合负极材料, 在硅碳复合材料内核的外层形成了第一壳层和第二壳层, 且所述第一壳层包括无定形碳层, 所述第二壳层包括导电聚合物层, 其中, 无定形碳层可以提升导电性, 约束内核的体积膨胀, 同时具有各向同性的特点, 改善嵌锂的均匀性; 导电聚合物层可以传导电子和锂离子, 同时具有较好的韧性, 充放电过程中避免无定形碳层开裂的现象, 有利于形成稳定的 SEI 膜, 进而提升材料的循环稳定性; 由无定形碳和导电聚合物形成的双层包覆结构提升了包覆层的强度和韧性, 既可以约束内核的体积膨胀, 同时又有利于构建稳定的固液界面, 形成稳定的 SEI 膜, 从而提高锂离子电池的循环稳定性和倍率性能。

具体实施方式

为了使本发明所解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白, 以下结合实施例, 对本发明进行进一步详细说明。应当理解, 此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明, 并不用于限定本发明。

本发明一实施例提供了一种硅基复合负极材料, 包括内核、第一壳层和第二壳层, 所述第一壳层包覆所述内核, 所述第二壳层包覆所述第一壳层;

所述内核包括硅碳复合材料;

所述第一壳层包括无定形碳层;

所述第二壳层包括导电聚合物层。

其中, 无定形碳层可以提升导电性, 约束内核的体积膨胀, 同时具有各向同性的特点, 改善嵌锂的均匀性; 导电聚合物层可以传导电子和锂离子, 同时具有较好的韧性, 充放电过程中避免无定形碳层开裂的现象, 有利于形成稳定

的 SEI 膜, 进而提升材料的循环稳定性; 由无定形碳和导电聚合物形成的双层包覆结构提升了包覆层的强度和韧性, 既可以约束内核的体积膨胀, 同时又有利于构建稳定的固液界面, 形成稳定的 SEI 膜, 从而提高锂离子电池的循环稳定性。

在一些实施例中, 所述硅基复合负极材料包括以下重量组分:

内核 21.5~145 份, 第一壳层 1~25 份, 第二壳层 0.5~20 份。

所述硅碳复合材料在锂离子电池充放电的过程中起到脱嵌锂离子的作用, 可采用现有的各种硅碳复合材料, 为了达到更好的电性能效果, 对现有硅碳复合材料进行了改进, 本发明的一些实施例提供了一种硅碳复合材料, 所述硅碳复合材料包括纳米硅、纳米导电碳和石墨。

本实施例提供的硅碳复合材料中采用了纳米尺度的硅材料, 避免了充放电过程中材料的粉化和丧失电接触; 以石墨为骨架材料, 实现纳米硅的均匀分散和避免了纳米硅的电化学烧结现象, 同时石墨材料也是活性材料, 提供储锂容量; 通过加入纳米导电碳构筑柔性三维导电网络和锂离子快速传输网络, 提升内核的电子及锂离子的传导速率, 改善材料的倍率特性, 避免内部纳米硅丧失电接触。

在一些实施例中, 所述纳米硅的表面形成有厚度 $\leq 3\text{nm}$ 的表面氧化层 SiO_x , 其中 $0 < x \leq 2$ 。

在一些实施例中, 所述纳米导电碳包括炭黑、石墨化炭黑、碳纳米管、碳纤维和石墨烯中的一种或多种。

在一些实施例中, 所述纳米硅的粒径为 10-300nm。

在更优选的实施例中, 所述纳米硅的粒径为 30-100nm。

在一些实施例中, 所述石墨包括天然石墨、人造石墨、中间相碳微球石墨的一种或多种。

在一些实施例中, 所述无定形碳层为厚度 $\leq 3\mu\text{m}$ 的软碳包覆层或硬碳包覆层。

在一些实施例中, 所述导电聚合物层包括聚苯胺、PEDOT: PSS (聚 3, 4-乙烯二氧噻吩: 聚苯乙烯磺酸盐)、聚乙炔、聚吡咯、聚噻吩, 聚 3-己基噻吩、聚对苯撑乙烯、聚吡啶、聚苯亚乙烯及上述导电聚合物的衍生物中的一种或多种。

在一些实施例中, 所述导电聚合物层的厚度 $\leq 3\mu\text{m}$ 。

本发明另一实施例提供了如上所述的硅基复合负极材料的制备方法，包括以下操作步骤：

将沥青均匀包覆于硅碳复合材料的表面；

将沥青经高温碳化处理，在硅碳复合材料表面形成无定形碳层；

在无定型碳层的外表面包覆导电聚合物得到导电聚合物层，得到硅基复合负极材料。

该制备方法成本低、简单、易于工业化放大，有利于硅基复合负极材料的大规模应用，且通过上述制备方法制备得到的硅基复合负极材料球形度高，粒径分布可控，容易实现较高的压实密度。

在一些实施例中，所述硅碳复合材料的制备方法包括：

将纳米硅分散于溶剂中，通过液相球磨得到纳米硅分散液，然后加入石墨和纳米导电碳，通过液相球磨均匀混合，将所得浆料干燥造粒得到硅碳复合材料。

在一些实施例中，所述液相球磨过程使用的研磨介质为直径 0.05-1mm 的氧化锆球，球料质量比为 2:1-20:1，转速为 200-1500rpm，球磨时间为 1-12 小时，物料温度为 25-35℃。

在一些实施例中，所述干燥造粒的方式为喷雾干燥或真空干燥。

在一些实施例中，所述操作“将沥青均匀包覆于硅碳复合材料的表面”包括：

将硅碳复合材料与沥青热混捏后进行热辊压，冷却后破碎成粉体材料，再将粉体材料等静压成型得到块状生坯，将块状生坯破碎过筛，再经过机械融合处理后得到球形化的表面包覆有沥青的硅碳复合材料颗粒，该种方式能够保证沥青均匀地分布于硅碳复合材料颗粒的表面，保证包覆效果，实现颗粒的球形化和各向同性，各向同性的包覆结构能够提升嵌锂过程的一致性，降低了充放电过程中极化现象和析锂现象的发生。

在一些实施例中，所述热混捏的温度为 100~300℃，时间为 1h 以上，优选为 2h。

所述热辊压的温度为 100~300℃，优选为 120~250℃。

需要说明的是，在前期进行热混捏和热辊压的时候，若温度过低，则沥青的粘度过低，难以形成较好的混合包覆效果，若温度过高，则容易导致沥青的提前碳化，不利于后续无定型碳层的形成。

所述等静压成型的压力为 150~300MPa, 时间为 5min 以上;

所述机械融合的线速度为 20~60m/s, 时间为 5~60min, 优选为 15~30min。

在一些实施例中, 所述沥青为软化温度 70℃以上的煤沥青或石油沥青。

在一些实施例中, 所述高温碳化在惰性气氛下进行, 碳化的温度为 700~1100℃, 碳化时间为 1h 以上, 优选为 3h。

在一些实施例中, 包覆导电聚合物的方式为原位聚合、导电聚合物液相包覆或导电聚合物机械融合包覆。

以下通过实施例对本发明进行进一步的说明。

实施例 1

本实施例用于说明本发明公开的硅基复合负极材料及其制备方法, 包括以下操作步骤:

取 2kg 中值粒径为 100nm 的纳米硅粉加入到 18kg 乙醇溶剂中, 超声分散 30min 后, 倒入超细球磨机腔体中。采用直径为 0.6mm 的氧化锆球为球磨介质, 球料比(质量比)为 6:1, 在 800rpm 的转速下球磨分散 2 小时, 得到纳米硅分散液。向纳米硅分散液中加入 100g 碳纳米管, 800rpm 的转速下球磨分散 1 小时。再加入 6.4kg 片状石墨, 800rpm 转速下球磨分散 1 小时后得到均匀的混合浆料。对混合浆料进行喷雾干燥, 得到粉状的内核材料纳米硅/纳米导电碳/石墨复合颗粒。

取 2kg 上述喷雾干燥所得粉状内核材料和 1 kg 改质沥青, 在 170℃ 温度下热混捏 2h; 将混捏产物在 190℃ 下热辊压处理, 制成约 3mm 厚度的胶皮状, 冷却后破碎成粉体材料; 再将粉体材料放入橡胶包套中, 在等静压机中 150MPa 压强下等静压成型 10 分钟, 得到块状生坯; 然后将块状生坯破碎过筛后, 放入机械融合机中在 45m/s 的线速度下机械融合 10min, 得到纳米硅/纳米导电碳/石墨+沥青复合颗粒; 在惰性气氛保护下 1050℃ 煅烧 3 小时; 经打散和筛分后得到硅含量约 20% 的纳米硅/纳米导电碳/石墨+无定形碳复合材料。

将 200g 上述纳米硅/纳米导电碳/石墨+无定形碳复合材料加入到 1L 升 1mol/L 的盐酸溶液中, 搅拌分散 30min。然后在室温下加入 20 g 苯胺, 继续搅拌 30 分钟。然后将 1L 含有 56g 过硫酸铵的 1mol/L 的盐酸溶液滴加到上述混合液中, 滴加完毕后继续搅拌 4 小时。然后将混合液过滤、洗涤、80℃ 温度下真空干燥后, 得到纳米硅/纳米导电碳/石墨+无定形碳+导电聚合物的硅基复合负

极材料。

实施例 2

本实施例用于说明本发明公开的硅基复合负极材料及其制备方法，包括以下操作步骤：

取 2kg 中值粒径为 100nm 的纳米硅粉加入到 18kg 乙醇溶剂中，超声分散 30min 后，倒入超细球磨机腔体中。采用直径为 0.6mm 的氧化锆球为球磨介质，球料比（质量比）为 6:1，在 800rpm 的转速下球磨分散 2 小时，得到纳米硅分散液。向纳米硅分散液中加入 100g 碳纳米管，800rpm 的转速下球磨分散 1 小时。再加入 6.4kg 片状石墨，800rpm 转速下球磨分散 1 小时后得到均匀的混合浆料。对混合浆料进行喷雾干燥，得到粉状的内核材料纳米硅/纳米导电碳/石墨复合颗粒。

取 2kg 上述喷雾干燥所得粉状内核材料和 1 kg 改质沥青，在 170° C 温度下热混捏 2h；将混捏产物在 190°C 下热辊压处理，制成约 3mm 厚度的胶皮状，冷却后破碎成粉体材料；再将粉体材料放入橡胶包套中，在等静压机中 150MPa 压强下等静压成型 10 分钟，得到块状生坯；然后将块状生坯破碎过筛后，放入机械融合机中在 45m/s 的线速度下机械融合 10min，得到纳米硅/纳米导电碳/石墨+沥青复合颗粒；在惰性气氛保护下 1050°C 煅烧 3 小时；经打散和筛分后得到硅含量约 20% 的纳米硅/纳米导电碳/石墨+无定形碳复合材料。

将 200g 上述纳米硅/纳米导电碳/石墨+无定形碳复合材料加入到 1L 升 1mol/L 的盐酸溶液中，搅拌分散 30min。然后在室温下加入 50g 吡咯，继续搅拌 30 分钟。然后将 1L 含有 60g 三氯化铁的 1mol/L 的盐酸溶液滴加到上述混合液中，滴加完毕后继续搅拌 4 小时。然后将混合液过滤、洗涤、80°C 温度下真空干燥后，得到纳米硅/纳米导电碳/石墨+无定形碳+导电聚合物的硅基复合负极材料。

实施例 3

本实施例用于说明本发明公开的硅基复合负极材料及其制备方法，包括以下操作步骤：

取 2kg 中值粒径为 100nm 的纳米硅粉加入到 18kg 乙醇溶剂中，超声分散 30min 后，倒入超细球磨机腔体中。采用直径为 0.6mm 的氧化锆球为球磨介质，

球料比（质量比）为 6:1，在 800rpm 的转速下球磨分散 2 小时，得到纳米硅分散液。向纳米硅分散液中加入 100g 导电炭黑，800rpm 的转速下球磨分散 1 小时。再加入 6.4kg 片状石墨，800rpm 转速下球磨分散 1 小时后得到均匀的混合浆料。对混合浆料进行喷雾干燥，得到粉状的内核材料纳米硅/纳米导电碳/石墨复合颗粒。

取 2kg 上述喷雾干燥所得粉状内核材料和 1 kg 改质沥青，在 170° C 温度下热混捏 2h；将混捏产物在 190℃ 下热辊压处理，制成约 3mm 厚度的胶皮状，冷却后破碎成粉体材料；再将粉体材料放入橡胶包套中，在等静压机中 150MPa 压强下等静压成型 10 分钟，得到块状生坯；然后将块状生坯破碎过筛后，放入机械融合机中在 45m/s 的线速度下机械融合 10min，得到纳米硅/纳米导电碳/石墨+沥青复合颗粒；在惰性气氛保护下 1050℃ 煅烧 3 小时；经打散和筛分后得到硅含量约 20% 的纳米硅/纳米导电碳/石墨+无定形碳复合材料。

将 200g 上述纳米硅/纳米导电碳/石墨+无定形碳复合材料加入到 1L 升 1mol/L 的盐酸溶液中，搅拌分散 30min。然后在室温下加入 20 g 苯胺，继续搅拌 30 分钟。然后将 1L 含有 56g 过硫酸铵的 1mol/L 的盐酸溶液滴加到上述混合液中，滴加完毕后继续搅拌 4 小时。然后将混合液过滤、洗涤、80℃ 温度下真空干燥后，得到纳米硅/纳米导电碳/石墨+无定形碳+导电聚合物的硅基复合负极材料。

实施例 4

本实施例用于说明本发明公开的硅基复合负极材料及其制备方法，包括以下操作步骤：

取 2kg 中值粒径为 100nm 的纳米硅粉加入到 18kg 乙醇溶剂中，超声分散 30min 后，倒入超细球磨机腔体中。采用直径为 0.6mm 的氧化锆球为球磨介质，球料比（质量比）为 6:1，在 800rpm 的转速下球磨分散 2 小时，得到纳米硅分散液。向纳米硅分散液中加入 50g 碳纳米管和 10g 石墨烯，800rpm 的转速下球磨分散 1 小时。再加入 6.4kg 片状石墨，800rpm 转速下球磨分散 1 小时后得到均匀的混合浆料。对混合浆料进行喷雾干燥，得到粉状的内核材料纳米硅/纳米导电碳/石墨复合颗粒。

取 2kg 上述喷雾干燥所得粉状内核材料和 1kg 改质沥青，在 170° C 温度下热混捏 2h；将混捏产物在 190℃ 下热辊压处理，制成约 3mm 厚度的胶皮状，冷

却后破碎成粉体材料；再将粉体材料放入橡胶包套中，在等静压机中 150MPa 压强下等静压成型 10 分钟，得到块状生坯；然后将块状生坯破碎过筛后，放入机械融合机中在 45m/s 的线速度下机械融合 10min，得到纳米硅/纳米导电碳/石墨+沥青复合颗粒；在惰性气氛保护下 1050℃煅烧 3 小时；经打散和筛分后得到硅含量约 20%的纳米硅/纳米导电碳/石墨+无定形碳复合材料。

将 200g 上述纳米硅/纳米导电碳/石墨+无定形碳复合材料加入到 1L 升 1mol/L 的盐酸溶液中，搅拌分散 30min。然后在室温下加入 20 g 苯胺，继续搅拌 30 分钟。然后将 1L 含有 56g 过硫酸铵的 1mol/L 的盐酸溶液滴加到上述混合液中，滴加完毕后继续搅拌 4 小时。然后将混合液过滤、洗涤、80℃温度下真空干燥后，得到纳米硅/纳米导电碳/石墨+无定形碳+导电聚合物的硅基复合负极材料。

实施例 5

本实施例用于说明本发明公开的硅基复合负极材料及其制备方法，包括以下操作步骤：

取 2kg 中值粒径为 100nm 的纳米硅粉加入到 18kg 乙醇溶剂中，超声分散 30min 后，倒入超细球磨机腔体中。采用直径为 0.6mm 的氧化锆球为球磨介质，球料比（质量比）为 6:1，在 800rpm 的转速下球磨分散 2 小时，得到纳米硅分散液。加入 6.4kg 片状石墨，800rpm 转速下球磨分散 1 小时后得到均匀的混合浆料。对混合浆料进行喷雾干燥，得到粉状的内核材料纳米硅/石墨复合颗粒。

取 2kg 上述喷雾干燥所得粉状内核材料和 1 kg 改质沥青，在 170° C 温度下热混捏 2h；将混捏产物在 190℃下热辊压处理，制成约 3mm 厚度的胶皮状，冷却后破碎成粉体材料；再将粉体材料放入橡胶包套中，在等静压机中 150MPa 压强下等静压成型 10 分钟，得到块状生坯；然后将块状生坯破碎过筛后，放入机械融合机中在 45m/s 的线速度下机械融合 10min，得到纳米硅/石墨+沥青复合颗粒；在惰性气氛保护下 1050℃煅烧 3 小时；经打散和筛分后得到硅含量约 20%的纳米硅/石墨+无定形碳复合材料。

将 200g 上述纳米硅/石墨+无定形碳复合材料加入到 1L 升 1mol/L 的盐酸溶液中，搅拌分散 30min。然后在室温下加入 20 g 苯胺，继续搅拌 30 分钟。然后将 1L 含有 56g 过硫酸铵的 1mol/L 的盐酸溶液滴加到上述混合液中，滴加完毕后继续搅拌 4 小时。然后将混合液过滤、洗涤、80℃温度下真空干燥后，得

到纳米硅/石墨+无定形碳+导电聚合物的硅基复合负极材料。

对比例 1

本对比例用于对比说明本发明公开的硅基复合负极材料及其制备方法，包括实施例 1 大部分的操作步骤，其不同之处在于：

所述硅基复合负极材料未进行导电聚合物包覆。

对比例 2

本对比例用于对比说明本发明公开的硅基复合负极材料及其制备方法，包括实施例 1 大部分的操作步骤，其不同之处在于：

所述硅基复合负极材料未进行沥青包覆和碳化处理，未形成无定形碳包覆。

性能测试

实施例 1-5 和对比例 1-2 制备得到的硅基复合负极材料均采用以下方法制备电极和测试材料电化学性能，测试结果如表 1 所示。

将硅基复合负极材料、导电剂和粘结剂按质量百分比 86:6:8 的比例溶解在溶剂中，固含量为 30%。其中粘结剂采用质量比为 1:1 的羧甲基纤维素钠 (CMC, 2wt%CMC 水溶液) 丁苯橡胶 (SBR, 50wt%SBR 水溶液) 复合水系粘结剂。经过充分搅拌后得到均匀浆料。涂覆在 10 μ m 铜箔上，室温下干燥 4h 后，用直径为 14 毫米的冲头冲成极片，在 100kg/cm² 压力下压片，放入 120℃ 真空烘箱中干燥 8 小时。

将极片转移到手套箱中，采用金属锂片为对电极、Celgard2400 隔膜、1mol/L 的 LiPF₆/EC+DMC+EMC+2%VC (v/v/v=1:1:1) 电解液、CR2016 电池壳组装扣式电池。在武汉金诺 Land CT2001A 电池测试系统上进行恒流的充放电测试，充放电截止电压相对于 Li/Li⁺ 为 0.005-2V。

得到的测试结果填入表 1。

表 1

	0.1C 首周 可逆容量	首周库伦 效率提高 比率 (VS 实施例 5)	循环稳定 性提高比 率 (VS 实施例 5)	0.3C 可逆 容量提高 比率 (VS 实施例 5)	1C 可逆容 量提高比 率 (VS 实 施例 5)	3C 可逆容 量提高比 率 (VS 实 施例 5)
--	-----------------	----------------------------------	---------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------

实施例 1	673	3.5%	110%	4.3%	7.6%	22.5%
实施例 2	664	3.3%	105%	4.2%	7.3%	21.8%
实施例 3	659	2.7%	80%	3.9%	6.8%	20.5%
实施例 4	680	3.0%	98%	4.5%	8.1%	23.6%
实施例 5	657	0	0	0	0	0
对比例 1	680	-1.6%	-75%	3.2%	6.3%	19.7%
对比例 2	671	1.8%	-88%	2.8%	4.7%	14.5%

从表 1 的测试结果可以看出，相对于单独包覆无定型碳或单独包覆导电聚合物的硅基复合负极材料，本发明技术方案提供的双层包覆结构能够更加有效地提高负极的循环稳定性。

另一方面，本发明提供的内核材料纳米硅/纳米导电碳/石墨复合颗粒也具有较好的电性性能，有利于电池可逆容量的提高。

以上所述仅为本发明的较佳实施例而已，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1、一种硅基复合负极材料，其特征在于，包括内核、第一壳层和第二壳层，所述第一壳层包覆所述内核，所述第二壳层包覆所述第一壳层；

所述内核包括硅碳复合材料；

所述第一壳层包括无定形碳层；

所述第二壳层包括导电聚合物层。

2、根据权利要求1所述的硅基复合负极材料，其特征在于，所述硅基复合负极材料包括以下重量组分：

内核 21.5~145 份，第一壳层 1~25 份，第二壳层 0.5~20 份。

3、根据权利要求1所述的硅基复合负极材料，其特征在于，所述硅碳复合材料包括纳米硅、纳米导电碳和石墨。

4、根据权利要求3所述的硅基复合负极材料，其特征在于，所述硅碳复合材料包括以下重量组分：

纳米硅 1~50 份，纳米导电碳 0.5~15 份，石墨 20~80 份。

5、根据权利要求3或4所述的硅基复合负极材料，其特征在于，所述纳米硅的表面形成有厚度 $\leq 3\text{nm}$ 的表面氧化层 SiO_x ，其中 $0 < x \leq 2$ 。

6、根据权利要求3或4所述的硅基复合负极材料，其特征在于，所述纳米导电碳包括炭黑、石墨化炭黑、碳纳米管、碳纤维和石墨烯中的一种或多种。

7、根据权利要求3或4所述的硅基复合负极材料，其特征在于，所述纳米硅的粒径为 10-300nm。

8、根据权利要求3或4所述的硅基复合负极材料，其特征在于，所述石墨包括天然石墨、人造石墨、中间相碳微球石墨的一种或多种。

9、根据权利要求1所述的硅基复合负极材料，其特征在于，所述无定形碳层为厚度 $\leq 3\mu\text{m}$ 的软碳包覆层或硬碳包覆层。

10、根据权利要求1所述的硅基复合负极材料，其特征在于，所述导电聚合物层包括聚苯胺、PEDOT: PSS、聚乙炔、聚吡咯、聚噻吩，聚 3-己基噻吩、聚对苯撑乙烯、聚吡啶、聚苯亚乙烯及上述导电聚合物的衍生物中的一种或多种。

11、根据权利要求1所述的硅基复合负极材料，其特征在于，所述导电聚合物层的厚度 $\leq 3\mu\text{m}$ 。

12、如权利要求 1~11 任意一项所述的硅基复合负极材料的制备方法，其特征在于，包括以下操作步骤：

将沥青均匀包覆于硅碳复合材料的表面；

将沥青经高温碳化处理，在硅碳复合材料表面形成无定形碳层；

在无定型碳层的外表面包覆导电聚合物得到导电聚合物层，得到硅基复合负极材料。

13、根据权利要求 12 所述的硅基复合负极材料的制备方法，其特征在于，所述硅碳复合材料的制备方法包括：

将纳米硅分散于溶剂中，通过液相球磨得到纳米硅分散液，然后加入石墨和纳米导电碳，通过液相球磨均匀混合，将所得浆料干燥造粒得到硅碳复合材料。

14、根据权利要求 13 所述的硅基复合负极材料的制备方法，其特征在于，所述液相球磨过程使用的研磨介质为直径 0.05-1mm 的氧化锆球，球料质量比为 2：1-20：1，转速为 200-1500rpm，球磨时间为 1-12 小时，物料温度为 25-35℃。

15、根据权利要求 13 所述的硅基复合负极材料的制备方法，其特征在于，所述干燥造粒的方式为喷雾干燥或真空干燥。

16、根据权利要求 12 所述的硅基复合负极材料的制备方法，其特征在于，所述操作“将沥青均匀包覆于硅碳复合材料的表面”包括：

将硅碳复合材料与沥青热混捏后进行热辊压，冷却后破碎成粉体材料，再将粉体材料等静压成型得到块状生坯，将块状生坯破碎过筛，再经过机械融合处理后得到球形化的表面包覆有沥青的硅碳复合材料颗粒。

17、根据权利要求 16 所述的硅基复合负极材料的制备方法，其特征在于，所述热混捏的温度为 100~300℃，时间为 1h 以上；

所述热辊压的温度为 100~300℃；

所述等静压成型的压力为 150~300MPa，时间为 5min 以上；

所述机械融合的线速度为 20~60m/s，时间为 5~60min。

18、根据权利要求 12 所述的硅基复合负极材料的制备方法，其特征在于，所述沥青为软化温度 70℃以上的煤沥青或石油沥青。

19、根据权利要求 12 所述的硅基复合负极材料的制备方法，其特征在于，所述高温碳化在惰性气氛下进行，碳化的温度为 700~1100℃，碳化时间为 1h 以上。

20、根据权利要求 12 所述的硅基复合负极材料的制备方法，其特征在于，包覆导电聚合物的方式为原位聚合、导电聚合物液相包覆或导电聚合物机械融合包覆。

21、一种锂离子电池负极，其特征在于，包括如权利要求 1~11 任意一项所述的硅基复合负极材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/071299

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, CNKI, DWPI, SIPOABS: 硅, 无定形碳, 导电聚合物, 包覆, 内核; Si, silicon, amorphous carbon, conductive, conductor, polymer, coat, cover, inlayer, subcoat, core

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 105470474 A (WANXIANG A123 SYSTEM CO., LTD. et al.) 06 April 2016 (2016-04-06) claims 1-9, and description, paragraphs 0005-0058	1-21
X	CN 106025243 A (CHENGDU NEW KELI CHEMICAL SCIENCE CO., LTD.) 12 October 2016 (2016-10-12) claims 1-9, and description, paragraphs 0018-0031	1, 2, 10-11, 21
A	CN 108134056 A (SHENZHEN OPTIMUMNANO ENERGY CO., LTD.) 08 June 2018 (2018-06-08) entire document	1-21



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

08 August 2019

Date of mailing of the international search report

20 August 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/071299

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	105470474	A	06 April 2016	CN	105470474	B	31 August 2018
CN	106025243	A	12 October 2016	CN	106025243	B	09 February 2018
CN	108134056	A	08 June 2018	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/071299

A. 主题的分类 H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类														
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) H01M 4/- 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS, CNTXT, CNKI, DWPI, SIPOABS: 硅, 无定形碳, 导电聚合物, 包覆, 内核; Si, silicon, amorphous carbon, conductive, conductor, polymer, coat, cover, inlayer, subcoat, core														
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 105470474 A (万向A一二三系统有限公司 等) 2016年 4月 6日 (2016 - 04 - 06) 权利要求1-9, 说明书第0005-0058段</td> <td>1-21</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 106025243 A (成都新柯力化工科技有限公司) 2016年 10月 12日 (2016 - 10 - 12) 权利要求1-9, 说明书第0018-0031段</td> <td>1, 2, 10-11, 21</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 108134056 A (深圳市沃特玛电池有限公司) 2018年 6月 8日 (2018 - 06 - 08) 全文</td> <td>1-21</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 105470474 A (万向A一二三系统有限公司 等) 2016年 4月 6日 (2016 - 04 - 06) 权利要求1-9, 说明书第0005-0058段	1-21	X	CN 106025243 A (成都新柯力化工科技有限公司) 2016年 10月 12日 (2016 - 10 - 12) 权利要求1-9, 说明书第0018-0031段	1, 2, 10-11, 21	A	CN 108134056 A (深圳市沃特玛电池有限公司) 2018年 6月 8日 (2018 - 06 - 08) 全文	1-21
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求												
X	CN 105470474 A (万向A一二三系统有限公司 等) 2016年 4月 6日 (2016 - 04 - 06) 权利要求1-9, 说明书第0005-0058段	1-21												
X	CN 106025243 A (成都新柯力化工科技有限公司) 2016年 10月 12日 (2016 - 10 - 12) 权利要求1-9, 说明书第0018-0031段	1, 2, 10-11, 21												
A	CN 108134056 A (深圳市沃特玛电池有限公司) 2018年 6月 8日 (2018 - 06 - 08) 全文	1-21												
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。														
<table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> * 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 </td> <td style="vertical-align: top;"> “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件 </td> </tr> </table>			* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件										
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件													
国际检索实际完成的日期 2019年 8月 8日		国际检索报告邮寄日期 2019年 8月 20日												
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 武绪丽 电话号码 62089428												

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/071299

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	105470474	A	2016年 4月 6日	CN 105470474 B	2018年 8月 31日
CN	106025243	A	2016年 10月 12日	CN 106025243 B	2018年 2月 9日
CN	108134056	A	2018年 6月 8日	无	