



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114709390 A

(43) 申请公布日 2022. 07. 05

(21) 申请号 202210339938.0

(22) 申请日 2022.04.01

(71) 申请人 蔚来汽车科技(安徽)有限公司

地址 230601 安徽省合肥市经济技术开发区
宿松路3963号恒创智能科技园F幢

(72) 发明人 曾士哲

(74) 专利代理机构 北京市竞天公诚律师事务所
11770

专利代理师 陈果

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

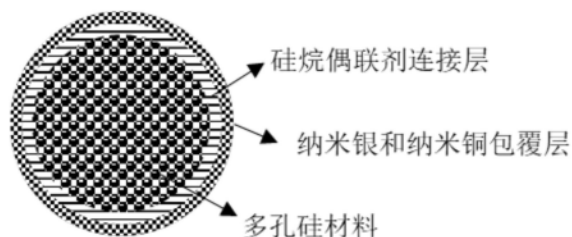
权利要求书1页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

硅负极材料、二次电池和装置

(57) 摘要

本申请涉及一种硅负极材料以及包括该硅负极材料的二次电池和装置。本申请的硅负极材料包括含硅基体、金属层以及位于所述含硅基体和所述金属层之间的连接层,其中,所述连接层包括衍生自硅烷偶联剂的残基基团,所述金属层包括金属银和选自铜、镍、铁、锌、和钨中的至少一种金属。本申请的硅负极材料通过在金属层和含硅基体之间增加硅烷偶联剂连接层,能够有效提高包含该硅负极材料的二次电池的倍率性能和循环性能。

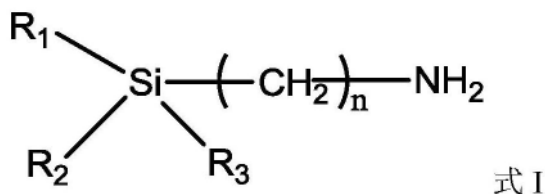


1. 一种硅负极材料,包括含硅基体、金属层以及位于所述含硅基体和所述金属层之间的连接层,其中,所述连接层包括衍生自硅烷偶联剂的基团,所述金属层包括金属银和选自铜、镍、铁、锌和钨中的至少一种金属。

2. 根据权利要求1所述的硅负极材料,其特征在于,所述连接层以围绕所述含硅基体的方式设置,和/或

所述硅负极材料的傅里叶红外测试谱图在如下至少一个范围内具有吸收峰: 2930cm^{-1} 至 2910cm^{-1} 、 1590cm^{-1} 至 1650cm^{-1} 、 800cm^{-1} 至 1300cm^{-1} 。

3. 根据权利要求1或2所述的硅负极材料,其特征在于,所述硅烷偶联剂包括氨基硅烷偶联剂中的至少一种,优选地,所述硅烷偶联剂包括式I所示的化合物中的至少一种,



式I中, R_1 、 R_2 、 R_3 各自独立选自卤素、C1-C6的烷氧基或C1-C6的烷基,且 R_1 、 R_2 、 R_3 中的至少一个选自C1-C6的烷氧基; n 为1-6的正整数,

更优选地,所述硅烷偶联剂选自3-氨基丙基三甲氧基硅烷和/或3-氨基丙基三乙氧基硅烷。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的硅负极材料,其特征在于,所述连接层与所述金属层之间存在氨基与金属离子形成的配位键。

5. 根据权利要求1-4中任一项所述的硅负极材料,其特征在于,所述连接层的厚度为10nm-100nm,和/或

所述金属层的厚度为10nm-500nm。

6. 根据权利要求1-5中任一项所述的硅负极材料,其特征在于,所述含硅基体包括多孔硅、硅碳、硅氧化物或碳修饰的硅氧化物中的至少一种。

7. 一种制备权利要求1-6中任一项所述的硅负极材料的方法,包括以下步骤:

S1: 将含硅基体与包含硅烷偶联剂的第一溶液混合,得到连接有硅烷偶联剂的第一前驱体;

S2: 将S1中的第一前驱体与银氨溶液混合,得到连接有银离子的第二前驱体;

S3: 将S2中的第二前驱体与包含金属源和还原剂的第二溶液混合,其中,所述金属源选自可溶性铜盐、镍盐、铁盐、锌盐或钨盐中的至少一种。

8. 一种负极,所述负极包括活性材料层,所述活性材料层包括权利要求1-7中任一项所述的硅负极材料,优选地,以所述活性材料层的质量计,所述金属的含量为0.1%-2%,所述硅烷偶联剂的含量为0.01%-0.5%。

9. 一种二次电池,其包括权利要求8所述的负极。

10. 一种装置,其包括权利要求9所述的二次电池。

硅负极材料、二次电池和装置

技术领域

[0001] 本申请涉及储能领域。具体地,本申请涉及一种硅负极材料、包括该硅负极材料的二次电池和装置。

背景技术

[0002] 锂离子电池能量密度高、功率性能优异、自放电小、工作温度范围宽、循环寿命长、对环境友好等特点,已广泛应用于移动电话、笔记本电脑、电动工具和电动汽车领域。

[0003] 目前使用的石墨锂离子负极材料理论比容量较低(372mAh/g),近年来硅负极材料因其较高的理论比容量(4200mAh/g)受到较多的关注。但其在充放电时巨大的体积膨胀(300%),导致硅颗粒容易产生裂纹和粉碎现象,使得锂离子电池的循环寿命受到较大影响。另一方面,硅材料的导电性较差,锂离子在硅中的扩散系数较低,限制了其在动力锂离子电池中的应用。目前主要的改善方法是采用纳米硅、纳米线、多孔硅改善膨胀问题,采用固相包覆或化学气相沉积等手段在硅材料表面包覆碳材料改善其导电性。这些方法一般成本较高,且不容易大批量生产。随着锂电池充放电进行,硅颗粒不断膨胀收缩,表层包覆的碳材料随着产生裂缝甚至脱落,导致电解液直接与硅材料接触,生成新鲜SEI膜,不断消耗电解液,进而影响电池的循环寿命。

发明内容

[0004] 针对现有技术的不足,本申请提供了一种硅负极材料、包括该硅负极材料的二次电池以及相关的装置。本申请的硅负极材料通过在金属层和含硅基体之间增加硅烷偶联剂连接层,能够有效提高包含该硅负极材料的二次电池的倍率性能和循环性能。

[0005] 本申请的第一方面提供了一种硅负极材料,其包括含硅基体、金属层以及位于所述含硅基体和所述金属层之间的连接层,其中,所述连接层包括衍生自硅烷偶联剂的基团,所述金属层包括金属银和选自铜、镍、铁、锌和钨中的至少一种金属。

[0006] 本申请的第二方面提供了第一方面所述的硅负极材料的制备方法,其包括以下步骤:

[0007] S1:将含硅基体与包含硅烷偶联剂的第一溶液混合,得到连接有硅烷偶联剂的第一前驱体;

[0008] S2:将S1中的第一前驱体与银氨溶液混合,得到连接有银离子的第二前驱体;

[0009] S3:将S2中的第二前驱体与包含金属源和还原剂的第二溶液混合,其中,所述金属源选自可溶性铜盐、镍盐、铁盐、锌盐或钨盐中的至少一种。

[0010] 本申请的第三方面提供了一种负极,所述负极包括活性材料层,所述活性材料层包括第一方面所述的硅负极材料。

[0011] 本申请的第四方面提供了一种二次电池,所述二次电池包括第三方面所述的负极。

[0012] 本申请的第五方面提供了一种装置,所述装置包括第四方面所述的二次电池。

[0013] 本申请的有益效果为：

[0014] 本申请提供的硅负极材料，在纳米金属层和硅基材料之间增加硅烷偶联剂，分别在金属层和硅颗粒表面产生化学键作用，提升金属层和硅颗粒之间的结合力。一方面，由于银和铜、镍、铁、锌和钨等金属单质具有良好的电子导电性，可以明显的改善硅材料作为负极材料使用时的导电性，改善负极动力学，提升锂离子电池的充放电功率特性。另一方面，在充放电过程中，虽然硅颗粒体积膨胀收缩幅度较大，但金属层不会脱落，仍能够牢牢包裹在硅颗粒表面，从而抑制新鲜表面的生成导致与电解液的直接接触，减少新SEI膜的生成和电解液的消耗，较大幅度的提升锂电池的循环寿命。

附图说明

[0015] 图1为根据本申请一些实施方式的硅负极材料的结构示意图。

具体实施方式

[0016] 为了简明，本文仅具体地公开了一些数值范围。然而，任意下限可以与任何上限组合形成未明确记载的范围；以及任意下限可以与其它下限组合形成未明确记载的范围，同样任意上限可以与任意其它上限组合形成未明确记载的范围。此外，每个单独公开的点或单个数值自身可以作为下限或上限与任意其它点或单个数值组合或与其它下限或上限组合形成未明确记载的范围。

[0017] 在本文的描述中，除非另有说明，“以上”、“以下”包含本数。

[0018] 除非另有说明，本申请中使用的术语具有本领域技术人员通常所理解的公知含义。除非另有说明，本申请中提到的各参数的数值可以用本领域常用的各种测量方法进行测量（例如，可以按照在本申请的实施例中给出的方法进行测试）。

[0019] 术语“约”用以描述及说明小的变化。当与事件或情形结合使用时，所述术语可指代其中事件或情形精确发生的例子以及其中事件或情形极近似地发生的例子。举例来说，当结合数值使用时，术语可指代小于或等于所述数值的 $\pm 10\%$ 的变化范围，例如小于或等于 $\pm 5\%$ 、小于或等于 $\pm 4\%$ 、小于或等于 $\pm 3\%$ 、小于或等于 $\pm 2\%$ 、小于或等于 $\pm 1\%$ 、小于或等于 $\pm 0.5\%$ 、小于或等于 $\pm 0.1\%$ 、或小于或等于 $\pm 0.05\%$ 。另外，有时在本文中以范围格式呈现量、比率和其它数值。应理解，此类范围格式是用于便利及简洁起见，且应灵活地理解，不仅包含明确地指定为范围限制的数值，而且包含涵盖于所述范围内的所有个别数值或子范围，如同明确地指定每一数值及子范围一般。

[0020] 术语“中的至少一者”、“中的至少一个”、“中的至少一种”或其他相似术语所连接的项目的列表可意味着所列项目的任何组合。例如，如果列出项目A及B，那么短语“A及B中的至少一者”意味着仅A；仅B；或A及B。在另一实例中，如果列出项目A、B及C，那么短语“A、B及C中的至少一者”意味着仅A；或仅B；仅C；A及B（排除C）；A及C（排除B）；B及C（排除A）；或A、B及C的全部。项目A可包含单个组分或多个组分。项目B可包含单个组分或多个组分。项目C可包含单个组分或多个组分。

[0021] 下面结合具体实施方式，进一步阐述本申请。应理解，这些具体实施方式仅用于说明本申请而不适用于限制本申请的范围。

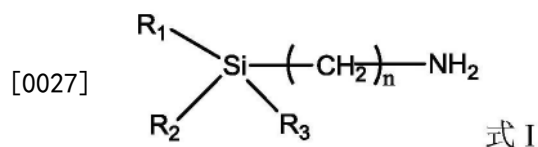
[0022] 一、硅负极材料

[0023] 本申请提供的硅负极材料包括含硅基体、金属层以及位于所述含硅基体和所述金属层之间的连接层,其中,所述连接层包括衍生自硅烷偶联剂的基团,所述金属层包括金属银和选自铜、镍、铁、锌和钨中的至少一种金属。本申请中通过在纳米金属层和硅基基体之间增加硅烷偶联剂连接层,硅烷偶联剂连接层分别在金属层和硅颗粒表面产生化学键作用,提升了金属层和硅颗粒之间的结合力。一方面,由于银和铜、镍、铁、锌和钨等金属单质具有良好的电子导电性,可以明显的改善硅材料作为负极材料使用时的导电性,改善负极动力学,提升锂离子电池的充放电功率特性。另一方面,在充放电过程中,虽然硅颗粒体积膨胀收缩幅度较大,但金属层不会脱落,仍能够牢牢包裹在硅颗粒表面,从而抑制新鲜表面的生成导致与电解液的直接接触,减少新SEI膜的生成和电解液的消耗,较大幅度的提升锂电池的循环寿命。

[0024] 根据本申请的一些实施方式,连接层以围绕所述含硅基体的方式设置。

[0025] 根据本申请的一些实施方式,所述硅负极材料的傅里叶红外测试谱图在如下至少一个范围内具有吸收峰: 2930cm^{-1} 至 2910cm^{-1} 、 1590cm^{-1} 至 1650cm^{-1} 、 800cm^{-1} 至 1300cm^{-1} 。本申请中,傅里叶红外测试谱图中,在 2930cm^{-1} 至 2920cm^{-1} 的吸收峰代表 CH_2 -和 CH_3 -中C-H反对称伸缩振动。在 800cm^{-1} 至 1300cm^{-1} 的较强吸收峰代表Si-O-Si的反对称伸缩振动。在 1590cm^{-1} 至 1650cm^{-1} 的强度较小,峰型较宽的吸收峰,是由N-H变角振动产生。

[0026] 根据本申请的一些实施方式,所述硅烷偶联剂包括氨基硅烷偶联剂中的至少一种。在一些实施方式中,所述硅烷偶联剂包括式I所示的化合物中的至少一种,



[0028] 式I中, R_1 、 R_2 、 R_3 各自独立选自卤素、C1-C6的烷氧基或C1-C6的烷基,且 R_1 、 R_2 、 R_3 中的至少一个选自C1-C6的烷氧基; n 为1-6的正整数,例如2、3、4、5或6。在一些实施方式中, R_1 、 R_2 、 R_3 相同,均选自C1-C6的烷氧基。

[0029] 本申请中,卤素为氟、氯、溴或碘。C1-C6的烷基选自甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、特丁基、正戊基、异戊基、特戊基或己基。C1-C6的烷氧基选自甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、特丁氧基、正戊氧基、异戊氧基、特戊氧基或己氧基。

[0030] 在一些实施方式中,所述硅烷偶联剂选自3-氨基丙基三甲氧基硅烷和/或3-氨基丙基三乙氧基硅烷。

[0031] 根据本申请的一些实施方式,所述连接层与所述金属层之间存在氨基(例如伯氨基)与金属离子形成的配位键。在一些实施方式中,所述连接层和所述含硅基体之间存在硅烷偶联剂经过水解作用与硅基材料表面羟基发生缩合反应后的基团。

[0032] 根据本申请的一些实施方式,所述连接层的厚度为10nm-100nm。在一些实施方式中,所述连接层的厚度为15nm、20nm、25nm、30nm、35nm、40nm、45nm、50nm、55nm、60nm、65nm、70nm、75nm、80nm、85nm、90nm、95nm或这些值中任意两者组成的范围。

[0033] 根据本申请的一些实施方式,所述金属层的厚度为10nm-500nm。在一些实施方式中,所述金属层的厚度为20nm、50nm、70nm、90nm、100nm、120nm、150nm、170nm、200nm、230nm、250nm、270nm、300nm、330nm、350nm、370nm、400nm、430nm、450nm、470nm或这些值中任意两者组成的范围。

[0034] 在一些实施方式中,所述含硅基体包括多孔硅、硅碳、硅氧化物或碳修饰的硅氧化物中的至少一种。

[0035] 二、硅负极材料的制备方法

[0036] 本申请提供的硅负极材料的制备方法包括以下步骤:

[0037] S1:将含硅基体与包含硅烷偶联剂的第一溶液混合,得到连接有硅烷偶联剂的第一前驱体;

[0038] S2:将S1中的第一前驱体与银氨溶液混合,得到连接有银离子的第二前驱体;

[0039] S3:将S2中的第二前驱体与包含金属源和还原剂的第二溶液混合,其中,所述金属源选自可溶性铜盐、镍盐、铁盐、锌盐或钨盐中的至少一种。

[0040] 根据本申请的一些实施方式,所述第一溶液为包含硅烷偶联剂的C1-C4醇溶液,例如包含硅烷偶联剂的乙醇溶液。在一些实施方式中,所述第一溶液中,硅烷偶联剂的质量含量为0.1%-5%,例如0.3%、0.5%、0.7%、1.0%、1.5%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%或4.5%。

[0041] 根据本申请的一些实施方式,S1中混合的温度为20℃-100℃,例如30℃、40℃、50℃、60℃、70℃、80℃或90℃。在一些实施方式中,S1中混合的时间为0.5h-5h,例如1h、2h、3h或4h。在一些实施方式中,S2中混合的温度为室温,例如5℃-35℃。在一些实施方式中,S2中混合的时间为0.5h-5h,例如1h、2h、3h或4h。在一些实施方式中,S3中混合的温度为20℃-100℃,例如30℃、40℃、50℃、60℃、70℃、80℃或90℃。在一些实施方式中,S3中混合的时间为0.5h-5h,例如1h、2h、3h或4h。

[0042] 根据本申请的一些实施方式,所述还原剂选自柠檬酸钠和/或次亚磷酸钠。

[0043] 本申请中先使用硅烷偶联剂对含硅基体例如多孔硅材料进行处理后,再使用银氨溶液和还原剂溶液处理,在表面形成银离子的活性位点,然后再加入到含有铜、镍、铁、锌或钨等金属离子和还原剂的化学镀液中。在还原剂的作用下,银离子被还原成银单质,在多含硅基体表面形成活性位点。这些活性位点作为催化剂,可以催化金属离子还原成相应的单质,并沉积在颗粒表面,形成纳米金属包覆层。

[0044] 三、负极

[0045] 本申请还提供了一种负极,所述负极包括活性材料层,所述活性材料层包括上述所述的硅负极材料。

[0046] 根据本申请的一些实施方式,以所述活性材料层的质量计,所述金属(银和选自铜、镍、铁、锌、和钨中的至少一种)的含量为0.1%-2%,例如为0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%、0.7%、0.8%、0.9%、1.0%、1.1%、1.2%、1.3%、1.4%、1.5%、1.6%、1.7%、1.8%、1.9%或这些值中任意两者组成的范围。

[0047] 根据本申请的一些实施方式,以所述活性材料层的质量计,所述硅烷偶联剂的含量为0.01%-0.5%,例如为0.02%、0.05%、0.07%、0.1%、0.13%、0.15%、0.17%、0.2%、0.23%、0.25%、0.27%、0.3%、0.33%、0.35%、0.37%、0.4%、0.43%、0.45%、0.47%或这些值中任意两者组成的范围。

[0048] 在一些实施方式中,所述负极还包括集流体,所述集流体包括:铜箔、镍箔、不锈钢箔、钛箔、泡沫镍、泡沫铜、覆有导电金属的聚合物基底或其任意组合。

[0049] 在一些实施方式中,所述负极活性材料层还包括粘结剂和导电剂。在一些实施方

式中,粘结剂包括,但不限于:聚乙烯醇、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、丁苯橡胶、丙烯酸(酯)化的丁苯橡胶、环氧树脂或尼龙等。

[0050] 在一些实施方式中,导电剂包括,但不限于:基于碳的材料、基于金属的材料、导电聚合物和它们的混合物。在一些实施例中,基于碳的材料选自天然石墨、人造石墨、碳黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维或其任意组合。在一些实施例中,基于金属的材料选自金属粉、金属纤维、铜、镍、铝或银。在一些实施例中,导电聚合物为聚亚苯基衍生物。

[0051] 本申请的负极可以采用本领域的公知方法进行制备。通常,将负极活性材料以及可选的导电剂(例如碳黑等碳素材料和金属颗粒等)、粘结剂(例如SBR)、其他可选添加剂(例如PTC热敏电阻材料)等材料混合在一起分散于溶剂(例如去离子水)中,搅拌均匀后均匀涂覆在负极集流体上,烘干后即得到含有负极膜片的负极。可以使用金属箔或多孔金属板等材料作为负极集流体

[0052] 四、二次电池

[0053] 本申请还提供了一种二次电池,所述二次电池包括上述负极。

[0054] 本申请的二次电池还包括正极,在一些实施方式中,正极包括集流体和位于该集流体上的正极活性材料层。

[0055] 在一些实施例中,正极活性材料可以包括锂过渡金属氧化物,橄榄石结构的含锂磷酸盐及其各自的改性化合物中的一种或几种。锂过渡金属氧化物的示例可包括但不限于锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂锰氧化物、锂镍钴氧化物、锂锰钴氧化物、锂镍锰氧化物、锂镍钴锰氧化物、锂镍钴铝氧化物及其改性化合物中的一种或几种。橄榄石结构的含锂磷酸盐的示例可包括但不限于磷酸铁锂、磷酸铁锂与碳的复合材料、磷酸锰锂、磷酸锰锂与碳的复合材料、磷酸锰铁锂、磷酸锰铁锂与碳的复合材料及其改性化合物中的一种或几种。

[0056] 在一些实施方式中,正极活性材料层还包括粘合剂,并且可选地包括导电材料。粘合剂提高正极活性材料颗粒彼此间的结合,并且还提高正极活性材料与集流体的结合。

[0057] 在一些实施方式中,粘合剂包括,但不限于:聚乙烯醇、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、丁苯橡胶、丙烯酸(酯)化的丁苯橡胶、环氧树脂或尼龙等。

[0058] 在一些实施方式中,导电材料包括,但不限于:基于碳的材料、基于金属的材料、导电聚合物和它们的混合物。在一些实施例中,基于碳的材料选自天然石墨、人造石墨、碳黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维或其任意组合。在一些实施例中,基于金属的材料选自金属粉、金属纤维、铜、镍、铝或银。在一些实施例中,导电聚合物为聚亚苯基衍生物。

[0059] 在一些实施例中,正极集流体可以采用金属箔片或复合集流体。例如,可以使用铝箔。复合集流体可以通过将金属材料(铜、铜合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等)形成在高分子基材上而形成。

[0060] 正极可以通过本领域公知的制备方法制备。例如,正极可以通过如下方法获得:在溶剂中将活性材料、导电材料和粘合剂混合,以制备活性材料组合物,并将该活性材料组合物涂覆在集流体上。在一些实施例中,溶剂可以包括,但不限于:N-甲基吡咯烷酮。

[0061] 本申请的二次电池还包括电解液,在一些实施方式中,电解液包括锂盐和溶剂

[0062] 在一些实施方式中,所述锂盐包括有机锂盐或无机锂盐中的至少一种。在一些实施方式中,所述锂盐包括,但不限于:六氟磷酸锂(LiPF_6)、四氟硼酸锂(LiBF_4)、二氟磷酸锂(LiPO_2F_2)、双三氟甲烷磺酰亚胺锂 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (LiTFSI)、双(氟磺酰)亚胺锂 $\text{Li}(\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2)$ (LiFSI)、双草酸硼酸锂 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (LiBOB)或二氟草酸硼酸锂 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ (LiDFOB)。在一些实施例中,所述电解液中锂盐的浓度为:约0.5mol/L至3mol/L、约0.5mol/L至2mol/L或约0.8mol/L至1.5mol/L。

[0063] 在一些实施方式中,溶剂可选自碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸甲丙酯(MPC)、碳酸乙丙酯(EPC)、碳酸亚丁酯(BC)、氟代碳酸亚乙酯(FEC)、甲酸甲酯(MF)、乙酸甲酯(MA)、乙酸乙酯(EA)、乙酸丙酯(PA)、丙酸甲酯(MP)、丙酸乙酯(EP)、丙酸丙酯(PP)、丁酸甲酯(MB)、丁酸乙酯(EB)、1,4-丁内酯(GBL)、环丁砜(SF)、二甲砜(MSM)、甲乙砜(EMS)及二乙砜(ESE)中的一种或几种。

[0064] 在一些实施方式中,电解液中还可选地包括添加剂。例如添加剂可以包括负极成膜添加剂,也可以包括正极成膜添加剂,还可以包括能够改善电池某些性能的添加剂,例如改善电池过充性能的添加剂、改善电池高温性能的添加剂、改善电池低温性能的添加剂等。

[0065] 本申请的二次电池还包括隔离膜。在一些实施方式中,正极与负极之间设有隔离膜以防止短路。可用于本申请的实施例中使用的隔离膜的材料和形状没有特别限制,其可为任何现有技术中公开的技术。在一些实施方式中,隔离膜包括由对本申请的电解液稳定的材料形成的聚合物或无机物等。

[0066] 例如,隔离膜可包括基材层和表面处理层。基材层为具有多孔结构的无纺布、膜或复合膜,基材层的材料包括聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚酰亚胺中的至少一种。具体地,可选用聚丙烯多孔膜、聚乙烯多孔膜、聚丙烯无纺布、聚乙烯无纺布或聚丙烯-聚乙烯-聚丙烯多孔复合膜。

[0067] 基材层的至少一个表面上设置有表面处理层,表面处理层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。

[0068] 无机物层包括无机颗粒和粘结剂,无机颗粒包括氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化钛、二氧化铅、氧化锡、二氧化铈、氧化镍、氧化锌、氧化钙、氧化锆、氧化钪、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。粘结剂包括聚偏氟乙烯、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。

[0069] 聚合物层中包含聚合物,聚合物的材料包括聚酰胺、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。

[0070] 根据本申请的一些实施方式,所述二次电池为锂金属二次电池。在一些实施例中,锂金属二次电池包括,但不限于:锂金属二次电池、锂离子二次电池、锂聚合物二次电池或锂离子聚合物二次电池。

[0071] 根据本申请的一些实施方式,二次电池可包括外包装,所述外包装可以是硬壳,例如硬塑料壳、铝壳、钢壳等。二次电池的外包装也可以是软包,例如袋式软包。软包的材质可以是塑料,如聚丙烯(PP)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)等中的一

种或几种。

[0072] 根据本申请的一些实施方式,所述二次电池的形状没有特别的限制,其可以是圆柱形、方形或其他任意的形状。

[0073] 在一些实施方式中,本申请还提供了一种电池模块。该电池模块包括上述的二次电池。本申请的电池模块采用了上述二次电池,因此至少具有与上述二次电池相同的优势。本申请的电池模块所含二次电池的数量可以为多个,具体数量可根据电池模块的应用和容量来调节。

[0074] 在一些实施方式中,本申请还提供了一种电池包、其包括上述电池模块。所述电池包所含电池模块的数量可以根据电池包的应用和容量进行调节。

[0075] 在一些实施例中,本申请的电化学装置包括,但不限于:所有种类的一次电池、二次电池、燃料电池、太阳能电池或电容。

[0076] 四、装置

[0077] 本申请还提供了一种装置,所述装置包括上述二次电池、电池模块或电池包中的至少一种。

[0078] 在一些实施方式中,所述装置包括,但不限于:电动车辆、混合动力电动车辆、插电式混合动力电动车辆、蓄电系统等。为了满足该装置对二次电池的高功率和高能量密度的需求,可以采用电池包或电池模块。

[0079] 在另一些实施方中,装置可以是手机、平板电脑、笔记本电脑等。该装置通常要求轻薄化,可以采用二次电池作为电源。

[0080] 实施例及对比例

[0081] 本发明的多孔硅材料的制备方法如下:

[0082] 称取一定质量的硅铝合金(硅含量为质量百分比计为10%,粉末粒径:5 μ m-5 μ m),分批次加入过量的HCl或H₂SO₄(分析纯)水溶液中(质量百分数浓度5%-20%),并用磁力搅拌器不断地搅拌。反应产物经去离子水清洗后置于HF溶液(质量百分数浓度1%-10%)中搅拌1小时。再分别用去离子水、无水乙醇洗涤多次。最后置于真空烘箱中,在80℃下烘干,得到多孔纳米硅粉末。

[0083] 对比例1

[0084] 上述多孔硅材料

[0085] 对比例2

[0086] 称取0.93g五水合硫酸铜、1.47g柠檬酸钠、1.59g次亚磷酸钠分别溶于水中。将已完全溶解的五水合硫酸铜在不断搅拌下,加入到柠檬酸钠溶液中,静止约5分钟后,将已完全溶解的次亚磷酸钠缓慢加入到上述溶液中,用氨水调节pH值至8~9,定容至2000mL容量瓶后摇匀制得化学镀液。

[0087] 配制50mL质量浓度为1%的AgNO₃水溶液,加入氨水制成银氨溶液。将40g多孔硅材料加入新配制的银氨溶液中,搅拌1小时,抽滤,去离子水洗涤,80℃烘干,得到银氨溶液处理后的多孔硅材料。再将上述银氨溶液处理后的多孔硅材料加入到新配制的化学镀液中,在80℃下机械搅拌2h后抽滤分离,经水洗、醇洗后烘干,即制得纳米银和铜包覆的硅基负极材料。

[0088] 实施例1

[0089] 称取0.93g五水合硫酸铜、1.47g柠檬酸钠、1.59g次亚磷酸钠分别溶于水中。将已完全溶解的五水合硫酸铜在不断搅拌下,加入到柠檬酸钠溶液中,静止约5分钟后,将已完全溶解的次亚磷酸钠缓慢加入到上述溶液中,用氨水调节pH值至8~9,定容至2000mL容量瓶后摇匀制得化学镀液。

[0090] 将40g多孔硅材料分散在500mL质量浓度为0.5%的3-氨基丙基三乙氧基硅烷的乙醇溶液中,50℃下搅拌约1小时后水洗,乙醇洗,滤饼在100℃下烘干,得到硅烷偶联剂处理后的多孔硅材料。配制50mL质量浓度为1%的AgNO₃水溶液,加入氨水制成银氨溶液。将上述硅烷偶联剂处理后的多孔硅材料加入新配制的银氨溶液中,搅拌1小时,抽滤,去离子水洗涤,80℃烘干,得到银氨溶液处理后多孔硅材料。将上述银氨溶液处理后的多孔硅材料加入到新配制的化学镀液中,在80℃机械搅拌2h后抽滤分离,经水洗、醇洗后烘干,即制得纳米银和铜包覆的硅基负极材料。

[0091] 实施例2至实施例7

[0092] 实施例2至实施例7的硅基负极材料制备及其余参数与实施例1一致,不同之处仅在于通过调整硅烷偶联剂溶液的浓度来调整连接层的厚度,通过调整化学镀液的浓度来调整金属层的厚度。具体地,各实施例中硅烷偶联剂种类、溶液浓度和化学镀液中金属盐的种类和镀液组成如下表1。

[0093] 表1

实施例	硅烷偶联剂		化学镀液	
	类型	质量浓度 %	金属盐种类	各组分重量
实施例 2	3-氨基丙基三乙氧基硅烷	2	五水合硫酸铜	0.93g 五水合硫酸铜、 1.47g 柠檬酸钠、 1.59g 次亚磷酸钠
实施例 3	3-氨基丙基三乙氧基硅烷	2	五水合硫酸铜	1.40g 五水合硫酸铜、 2.20g 柠檬酸钠、 2.38g 次亚磷酸钠
实施例 4	3-氨基丙基三乙氧基硅烷	2.2	五水合硫酸铜	2.10g 五水合硫酸铜、 3.30g 柠檬酸钠、 3.57g 次亚磷酸钠
实施例 5	3-氨基丙基三甲氧基硅烷	0.9	五水合硫酸铜	1.51g 五水合硫酸铜、 2.32g 柠檬酸钠、 2.45g 次亚磷酸钠
实施例 6	3-氨基丙基三乙氧基硅烷	1	六水合硫酸镍	1.59g 六水合硫酸镍、 2.40g 柠檬酸钠、 2.52g 次亚磷酸钠
实施例 7	3-氨基丙基三乙氧基硅烷	1	五水合硫酸铜、六水合硫酸镍	0.82g 五水合硫酸铜、 0.73g 五水合硫酸铜、 2.40g 柠檬酸钠、 2.52g 次亚磷酸钠

[0095] 锂离子电池制备:

[0096] 分别将上述实施例和对比例制备的硅基负极材料以20%的质量比例掺混人造石墨作为负极材料,制作成负极浆料后涂布在铜箔上。NCM811作为正极材料,制备成正极浆料后涂布在铝箔上,经过烘干,辊压,分切,模切后分别制备出正负极片。搭配PE隔膜叠片,并以铝塑膜封装,注液电解液(溶剂:EC:EMC:DEC=3:6:1;锂盐:LiPF₆,1.1mol/L;添加剂:体

积比1%VC,体积比10%FEC),并经过化成,抽气,二封等工序制备成3.6Ah左右的小软包电池。

[0097] 其中,负极浆料按96.0:1.0:2.4:0.6的质量比混合上述负极材料、导电碳黑、粘结剂(丁苯橡胶、聚丙烯酸)和羧甲基纤维素钠,分散在去离子水中,得到负极浆料。

[0098] 正极浆料按97.5:1.5:1.0的质量比混合NCM811活性材料、导电碳黑和粘结剂聚偏氯乙烯,分散在N-甲基-2-吡咯烷酮中,得到正极浆料。

[0099] 测试方法

[0100] 1、0.5C下放电容量测试

[0101] 25℃恒温箱静置1小时。0.5C恒流恒压充电至4.2V,0.05C截止。静置30分钟。0.5C恒流放电至2.5V。静置30分钟,记录锂离子电池的0.5C放电容量。

[0102] 2、倍率性能测试

[0103] 25℃恒温箱静置1小时。0.5C恒流恒压充电至4.2V,0.05C截止。静置30分钟。0.5C恒流放电至2.5V。静置30分钟,记录锂离子电池的0.5C放电容量。

[0104] 0.5C恒流恒压充电至4.2V,0.05C截止。静置30分钟。3C恒流放电至2.5V。静置30分钟,记录锂离子电池的3C放电容量。

[0105] 0.5C恒流恒压充电至4.2V,0.05C截止。静置30分钟。5C恒流放电至2.5V。静置30分钟,记录锂离子电池的5C放电容量。

[0106] 3C的放电百分比 = (3C放电容量/0.5C放电容量) × 100%

[0107] 5C的放电百分比 = (5C放电容量/0.5C放电容量) × 100%

[0108] 3、循环容量保持率和膨胀率测试

[0109] 25℃恒温箱静置1小时。将锂离子电池在0.5C恒流恒压充电至4.2V,0.05C截止。静置30分钟。通过MMC测试方法测试锂离子电池三个位置点的厚度,取平均值记为 MMC_0 。然后再1C恒流放电至2.5V。静置30分钟,记录首次循环的放电容量。重复1000次,记录第500圈循环的放电容量,测试第500圈循环的锂离子电池三个位置点的厚度,取平均值 MMC_{500} 。按以下公式计算第500次循环后的容量保持率和膨胀率:

[0110] 500圈循环容量保持率 = (第500圈循环的放电容量/首次循环的放电容量) × 100%,

[0111] 500圈电池膨胀率 = $(MMC_{500}/MMC_0) \times 100\%$ 。

[0112] 测试结果

[0113] 表2

[0114]

实施例及对比例	硅负极材料							锂离子电池				
	偶联剂种类	红外光谱峰			连接层厚度 nm	金属层厚度 nm	金属层金属种类	0.5C下的放电容量 mAh	3C下的放电百分比 %	5C下的放电百分比 %	25℃循环500圈的容量保持率 %	25℃循环500圈的循环膨胀率 %
		2930-2910 cm ⁻¹	800-1300 cm ⁻¹	1590-1650 cm ⁻¹								
对比例1	无	无	无	无	0	0	无	3.58	85	51	89	8
对比例2	无	无	无	无	0	10	银、铜	3.60	90	63	92	7
实施例1	3-氨基丙基三乙氧基硅烷	有	有	有	20	200	银、铜	3.61	92	70	96	4
实施例2	3-氨基丙基三乙氧基硅烷	有	有	有	70	200	银、铜	3.61	91	72	95	4
实施例3	3-氨基丙基三乙氧基硅烷	有	有	有	70	350	银、铜	3.59	92	75	96	4
实施例4	3-氨基丙基三乙氧基硅烷	有	有	有	90	500	银、铜	3.58	90	72	96	3
实施例5	3-氨基丙基三甲氧基硅烷	有	有	有	50	300	银、铜	3.60	91	71	95	4
实施例6	3-氨基丙基三乙氧基硅烷	有	有	有	50	300	银、镍	3.59	90	71	94	5
实施例7	3-氨基丙基三乙氧基硅烷	有	有	有	50	300	银、铜、镍	3.58	90	70	96	3

[0115] 虽然已经说明和描述了本申请的一些示例性实施方式,然而本申请不限于所公开的实施方式。相反,本领域普通技术人员将认识到,在不脱离如所附权利要求中描述的本申请的精神和范围的情况下,可对所描述的实施方式进行一些修饰和改变。

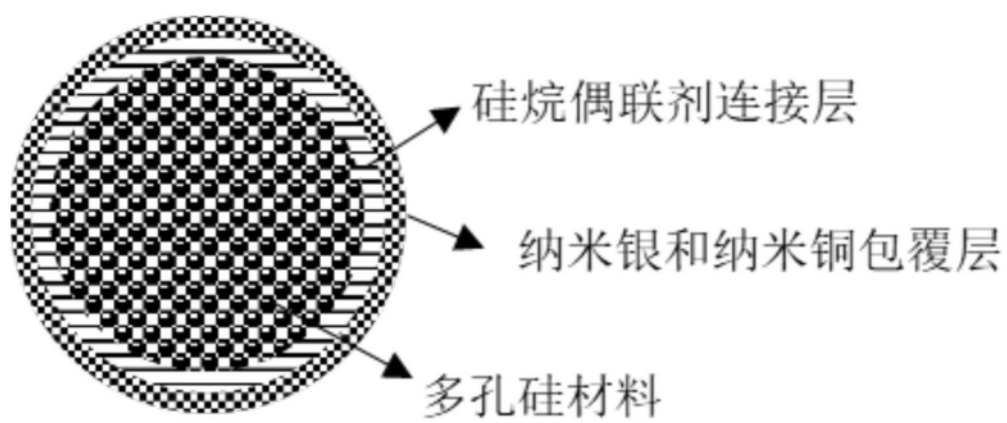


图1