



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106935801 A

(43)申请公布日 2017. 07. 07

(21)申请号 201511015599.7

(22)申请日 2015.12.31

(71)申请人 比亚迪股份有限公司

地址 518118 广东省深圳市坪山新区比亚迪路3009号

(72)发明人 乔飞燕 王圣 黄荣刚 钟海敏
任建新

(51)Int.Cl.

H01M 4/134(2010.01)

H01M 4/1395(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

H01M 10/0567(2010.01)

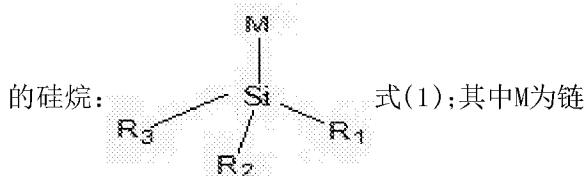
权利要求书2页 说明书10页

(54)发明名称

一种锂离子电池非水电解液、锂离子电池负极及包含该负极的锂离子电池

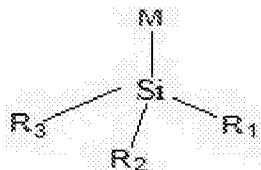
(57)摘要

本发明提出了一种硅负极锂离子电池非水电解液、锂离子电池负极及包含该负极的锂离子电池,所述非水电解液包括锂盐、非水溶剂以及成膜添加剂,所述成膜添加剂为式(1)所示结构的硅烷:



状的烷基- $C_{n1}H_{2n1+1}$, $R1, R2, R3$ 相同,为- Cl 、- F 、链状烷氧基- $C_{n2}H_{2n2+1}O$ 、氨基- $H_2N(CH_2)_n$ 中的一种;或M为链状的氨基- $H_2N(CH_2)_{n1'}$, $R1, R2, R3$ 相同,为- Cl 、- F 、链状烷氧基- $C_{n2}H_{2n2+1}O$ 中的一种;其中, $1 \leq n1 \leq 20$, $3 \leq n1' \leq 20$, $1 \leq n2 \leq 4$, $2 \leq n3 \leq 15$ 。本申请通过在电解液中添加上述结构的硅烷成膜添加剂,解决了现有锂离子电池中由于硅负极的体积膨胀效应而发生膜破裂的问题。

1. 一种硅负极锂离子电池非水电解液, 包括锂盐、非水溶剂以及成膜添加剂, 其特征在于, 所述成膜添加剂为式(1)所示结构的硅烷:



式(1); 其中M为链状的烷基- $C_{n1}H_{2n1+1}$, R_1 、 R_2 、 R_3 相同, 为-Cl、-F、链状烷氧基- $C_{n2}H_{2n2+1}O$ 、链状氨基- $H_2N(CH_2)_{n3}$ 中的一种; 或M为链状的氨基- $H_2N(CH_2)_{n1'}$, R_1 、 R_2 、 R_3 相同, 为-Cl、-F、链状烷氧基- $C_{n2}H_{2n2+1}O$ 中的一种; 其中, $1 \leq n1 \leq 20$, $3 \leq n1' \leq 20$, $1 \leq n2 \leq 4$, $2 \leq n3 \leq 15$ 。

2. 根据权利要求1所述的非水电解液, 其特征在于, M为链状的烷基- $C_{n1}H_{2n1+1}$, R_1 、 R_2 、 R_3 相同, 为-Cl或链状烷氧基- $C_{n2}H_{2n2+1}O$ 中的一种, 其中, $3 \leq n1 \leq 20$, $1 \leq n2 \leq 4$ 。

3. 根据权利要求2所述的非水电解液, 其特征在于, M为链状的烷基- $C_{n1}H_{2n1+1}$, R_1 、 R_2 、 R_3 相同, 为-Cl或链状烷氧基- $C_{n2}H_{2n2+1}O$ 中的一种, 其中, $3 \leq n1 \leq 10$, $1 \leq n2 \leq 4$ 。

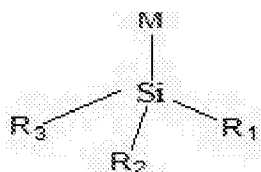
4. 根据权利要求3所述的非水电解液, 其特征在于, 所述成膜添加剂为六烷基三氯硅烷、十烷基三氯硅烷、十八烷基三氯硅烷、十六烷基三甲氧基硅烷、十八烷基三乙氧基硅烷中的一种或多种。

5. 根据权利要求1所述的非水电解液, 其特征在于, M为链状的氨基- $H_2N(CH_2)_{n1'}$, R_1 、 R_2 、 R_3 相同, 为链状烷氧基- $C_{n2}H_{2n2+1}O$, 其中, $3 \leq n1' \leq 20$, $1 \leq n2 \leq 4$ 。

6. 根据权利要求5所述的非水电解液, 其特征在于, 所述成膜添加剂为3-氨基丙基三甲氧基硅烷或11-氨基十一烷基三甲氧基硅烷中的一种或两种。

7. 根据权利要求1所述的非水电解液, 其特征在于, 以所述非水电解液的总重量为基准, 所述成膜添加剂的含量为0.1%~10%。

8. 一种硅负极, 包括负极集流体和位于负极集流体表面的硅负极材料层, 其特征在于, 还包括位于硅负极材料层表面的成膜添加剂自组装单分子膜层, 所述成膜添加剂为式(1)所示结构的硅烷:



式(1); 其中M为链状的烷基- $C_{n1}H_{2n1+1}$, R_1 、 R_2 、 R_3 相同, 为-Cl、-F、链状烷氧基- $C_{n2}H_{2n2+1}O$ 、链状氨基- $H_2N(CH_2)_{n3}$ 中的一种; 或M为链状的氨基- $H_2N(CH_2)_{n1'}$, R_1 、 R_2 、 R_3 相同, 为-Cl、-F、链状烷氧基- $C_{n2}H_{2n2+1}O$ 中的一种; 其中, $1 \leq n1 \leq 20$, $3 \leq n1' \leq 20$, $1 \leq n2 \leq 4$, $2 \leq n3 \leq 15$ 。

9. 根据权利要求8所述的硅负极, 其特征在于, M为链状的烷基- $C_{n1}H_{2n1+1}$, R_1 、 R_2 、 R_3 相同, 为-Cl或链状烷氧基- $C_{n2}H_{2n2+1}O$ 中的一种, 其中, $3 \leq n1 \leq 20$, $1 \leq n2 \leq 4$ 。

10. 根据权利要求9所述的负极, 其特征在于, M为链状的烷基- $C_{n1}H_{2n1+1}$, R_1 、 R_2 、 R_3 相同, 为-Cl或链状烷氧基- $C_{n2}H_{2n2+1}O$ 中的一种, 其中, $3 \leq n1 \leq 10$, $1 \leq n2 \leq 4$ 。

11. 根据权利要求10所述的负极, 其特征在于, 所述成膜添加剂为六烷基三氯硅烷、十烷基三氯硅烷、十八烷基三氯硅烷、十六烷基三甲氧基硅烷、十八烷基三乙氧基硅烷中的一种或多种。

12. 根据权利要求8所述的负极, 其特征在于, M为链状的氨基 $-\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{n1'}$, R1、R2、R3相同, 为链状烷氧基 $-\text{C}_{n2}\text{H}_{2n2+1}\text{O}$, 其中, $3 \leq n1' \leq 20$, $1 \leq n2 \leq 4$ 。

13. 根据权利要求12所述的负极, 其特征在于, 所述成膜添加剂为3-氨基丙基三甲氧基硅烷或11-氨基十一烷基三甲氧基硅烷中的一种或两种。

14. 一种硅负极的制备方法, 包括:

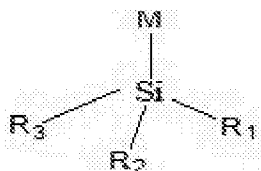
(1) 在负极集流体表面形成硅负极材料层;

(2) 将权利要求1-7任意一项所述的非水电解液与硅负极材料层表面接触, 接触的温度为 $20 \sim 50^\circ\text{C}$, 接触时间为 $24\text{h} \sim 96\text{h}$ 。

15. 一种硅负极, 其特征在于, 该硅负极由权利要求14所述的方法制备得到。

16. 一种硅负极锂离子电池, 包括壳体和容纳于壳体内的电芯、非水电解液, 电芯包括正极、负极和介于正极与负极之间的隔膜, 其特征在于, 所述负极为权利要求8-15任意一项提供的硅负极。

17. 根据权利要求16所述的硅负极锂离子电池, 其特征在于, 所述非水电解液中含有成膜添加剂, 所述成膜添加剂为式(1)所示结构的硅烷:



式(1); 其中M为链状的烷基 $-\text{C}_{n1}\text{H}_{2n1+1}$, R1、R2、R3相同, 为 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{F}$ 、链状烷氧基 $-\text{C}_{n2}\text{H}_{2n2+1}\text{O}$ 、氨基 $-\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{n3}$ 中的一种; 或M为链状的氨基 $-\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{n1'}$, R1、R2、R3相同, 为 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{F}$ 、链状烷氧基 $-\text{C}_{n2}\text{H}_{2n2+1}\text{O}$ 中的一种; 其中, $1 \leq n1 \leq 20$, $3 \leq n1' \leq 20$, $1 \leq n2 \leq 4$, $2 \leq n3 \leq 15$ 。

一种锂离子电池非水电解液、锂离子电池负极及包含该负极的锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池领域,尤其涉及一种硅负极锂离子电池非水电解液、锂离子电池负极及包含该负极的锂离子电池。

背景技术

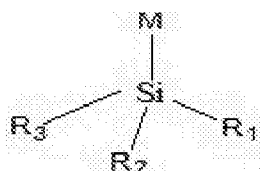
[0002] 现有技术中,硅基材料(硅、硅合金和硅碳复合材料)因在室温下具有超高的理论比容量和合适的操作电压,因此,硅负极因为有可能在下一代锂离子电池中取代石墨负极而备受关注;另一方面,硅电极与石墨电极相比,硅电极在充放电过程中体积变化更大,且硅表面与电解液的反应性更强,电池在经过首次充放电循环后,硅电极的表面上仍会发生电解液的还原反应,因此,电极表面在没有 SEI 钝化膜或 SEI 钝化膜覆盖不完全的情况下,这些反应会加剧电极比容量的损失。

[0003] 而根据进一步的研究发现,若采用硅作为负极活性物质,硅与电解液中的锂盐的阴离子(如 PF_6^-)之间的反应比其与锂电池电解液中的有机溶剂(如碳酸亚乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)等)之间的反应性更强;硅与电解液中的锂盐的阴离子(如 PF_6^-)之间反应会生成稳定的磷氟化合物,而被这些磷氟化合物覆盖的硅电极便不能再与锂反应,从而造成了电池比容量的下降;因此,为了防止硅电极与电解液之间的直接反应,对电极/有机电解液界面之间 SEI 层的改性显得尤为必要。

[0004] 目前大多数研究人员依然通过在电解液中添加碳酸亚乙烯酯(VC)或其他的成膜添加剂作为硅负极成膜添加剂,而此类成膜添加剂的成膜原理大致相同,均是通过在一定电位下发生还原反应并在在负极形成一层保护膜;该方法存在一个较大的问题,因为硅负极在锂离子的嵌脱过程中会发生很明显的体积膨胀,这就使得在负极表面形成的保护膜因硅的体积膨胀而发生破裂,在锂电池进行下一次的充放电过程中,保护膜破裂的地方会与电解液发生副反应而消耗电解液,以此形成恶性循环。

发明内容

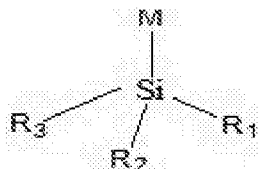
[0005] 本发明针对上述技术问题,本申请提出了一种硅负极锂离子电池非水电解液包括锂盐、非水溶剂以及成膜添加剂,其特征在于,所述成膜添加剂为式(1)所示结构的硅烷:



式(1);其中M为链状的烷基- $\text{C}_{n1}\text{H}_{2n1+1}$, R_1 、 R_2 、 R_3 相同,为-Cl、-F、1链状烷氧基- $\text{C}_{n2}\text{H}_{2n2+1}\text{O}$ 、链状氨基- $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{n3}$ 中的一种;或M为链状的氨基- $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{n1'}$, R_1 、 R_2 、 R_3 相同,为-Cl、-F、链状烷氧基- $\text{C}_{n2}\text{H}_{2n2+1}\text{O}$ 中的一种;其中, $1 \leq n1 \leq 20$, $3 \leq n1' \leq 20$, $1 \leq n2 \leq 4$, $2 \leq n3 \leq 15$ 。

[0006] 本申请通过在电解液中添加本申请所述结构的硅烷成膜添加剂,该结构的硅烷成膜添加剂属于一种长链大分子,且极易吸附在硅负极材料层表面,该种结构的硅烷中的Si-R₁、Si-R₂、Si-R₃键极易发生水解而形成Si-H键;与此同时,硅负极材料层在空气中时易发生羟基化,在表面形成Si-OH键,当表面形成大量Si-OH键硅负极材料层与本申请所述的非水电解液接触时,本申请所述结构的硅烷成膜添加剂吸附在硅负极材料层的表面,经水解后的硅烷成膜添加剂分子中的Si-H键与羟基化后的硅负极材料层表面的Si-OH键发生缩聚反应形成Si-O-Si键键合连接,该硅烷成膜添加剂分子中的Si-R₁、Si-R₂、Si-R₃键被Si-O-Si键代替,从而在硅负极材料层表面形成紧密排列、二维有序且热力学稳定的硅烷自组装单分子膜层;该单分子膜层能够有效阻止溶剂分子通过,并将溶剂分子隔绝在硅负极附近,从而阻止溶剂分子在负极表面发生还原反应;并且,当硅负极发生体积膨胀效应时,该单分子膜层能够在硅负极表面保持完好状态,有效地阻碍硅负极与电解液的接触,解决了现有技术中普通成膜添加剂在硅负极表面成膜后由于硅负极的体积膨胀效应而发生膜破裂的问题。

[0007] 本申请进一步提供一种硅负极,包括负极集流体和位于负极集流体表面的硅负极材料层,其特征在于,还包括位于硅负极材料层表面的成膜添加剂自组装单分子膜层,所述成膜添加剂为式(1)所示结构的硅烷:



式(1);其中M为链状的烷基-C_{n1}H_{2n1+1}, R₁、R₂、R₃相同,为-Cl、-F、链状烷氧基-C_{n2}H_{2n2+1}O、链状氨基-H₂N(CH₂)_{n3}中的一种;或M为链状的氨基-H₂N(CH₂)_{n1'}, R₁、R₂、R₃相同,为-Cl、-F、链状烷氧基-C_{n2}H_{2n2+1}O中的一种;其中,1≤n₁≤20, 3≤n_{1'}≤20, 1≤n₂≤4, 2≤n₃≤15。

[0008] 该结构的硅烷成膜添加剂吸附在硅负极材料层表面,在硅负极材料层表面形成紧密排列、二维有序且热力学稳定的硅烷自组装单分子膜层,能够在硅负极发生体积膨胀效应时,使硅负极表面保持完好状态,防止由于硅负极的体积膨胀效应而发生膜破裂的问题。

[0009] 本发明进一步提出了一种硅负极的制备方法,包括:

(1) 在负极集流体表面形成硅负极材料层;

(2) 将本申请上述的非水电解液与硅负极材料层表面接触,接触的温度为20~50℃,接触时间为24h~96h。

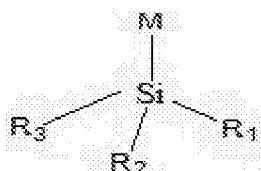
[0010] 本发明进一步提出了一种由上述硅负极制备方法制备得到的硅负极。通过该方法制备得到的硅负极,能够有效地在硅负极的表面形成一层稳定的本申请所述结构的硅烷成膜添加剂自组装单分子膜层,该单分子膜层不仅能够有效地将电解液中的溶剂分子隔绝在负极附近,以阻止溶剂分子与负极表面发生副反应,同时,该单分子膜层不会因为硅负极的体积膨胀效应而发生破裂的问题,在硅负极发生体积膨胀效应时,该单分子膜层能依然保持完好的状态,以有效阻止溶剂分子在在硅负极表面发生还原反应而影响电池性能。

[0011] 本发明进一步提出了一种硅负极锂离子电池,包括壳体和容纳于壳体内的电芯、非水电解液,电芯包括正极、负极和介于正极与负极之间的隔膜,其特征在于,所述负极为上述任意一种所提供的硅负极。本申请提供的锂离子电池负极,具有良好的循环性能及较高的充放电效率。

[0012] 本发明的硅负极可以是上述电解液应用于电池后,成膜添加剂与负极接触后形成附着自组装单分子膜层的硅负极,也可以电池外部等直接制备的形成有自组装单分子膜层的硅负极,后应用于电池,本发明保护的是一种具有特殊结构的成膜添加剂于含有硅负极的电池中的应用。

具体实施方式

[0013] 本发明提出了一种硅负极锂离子电池非水电解液,包括锂盐、非水溶剂以及成膜添加剂,所述成膜添加剂为式(1)所示结构的硅烷:



式(1);其中M为链状的烷基- $\text{C}_{n1}\text{H}_{2n1+1}$, R_1 、 R_2 、 R_3 相同,为-Cl、-F、链状烷氧基- $\text{C}_{n2}\text{H}_{2n2+1}\text{O}$ 、链状氨基- $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{n3}$ 中的一种;或M为链状的氨基- $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{n1'}$, R_1 、 R_2 、 R_3 相同,为-Cl、-F、链状烷氧基- $\text{C}_{n2}\text{H}_{2n2+1}\text{O}$ 中的一种;其中, $1 \leq n1 \leq 20$, $3 \leq n1' \leq 20$, $1 \leq n2 \leq 4$, $2 \leq n3 \leq 15$ 。

[0014] 根据本发明提出的非水电解液,优选地,上述结构式中的M为链状的烷基- $\text{C}_{n1}\text{H}_{2n1+1}$, R_1 、 R_2 、 R_3 相同,为-Cl或链状烷氧基- $\text{C}_{n2}\text{H}_{2n2+1}\text{O}$ 中的一种,其中, $3 \leq n1 \leq 20$, $1 \leq n2 \leq 4$ 。

[0015] 根据本发明提出的非水电解液,优选地,上述结构式中的M为链状的烷基- $\text{C}_{n1}\text{H}_{2n1+1}$, R_1 、 R_2 、 R_3 相同,为-Cl或链状烷氧基- $\text{C}_{n2}\text{H}_{2n2+1}\text{O}$ 中的一种,其中, $3 \leq n1 \leq 10$, $1 \leq n2 \leq 4$ 。

[0016] 根据本发明提出的非水电解液,优选地,所述成膜添加剂为六烷基三氯硅烷、十烷基三氯硅烷、十八烷基三氯硅烷、十六烷基三甲氧基硅烷、十八烷基三乙氧基硅烷中的一种或多种。

[0017] 根据本发明提出的非水电解液,优选地,M为链状的氨基- $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{n1'}$, R_1 、 R_2 、 R_3 相同,为链状烷氧基- $\text{C}_{n2}\text{H}_{2n2+1}\text{O}$,其中, $3 \leq n1' \leq 20$, $1 \leq n2 \leq 4$ 。

[0018] 根据本发明提出的非水电解液,优选地,所述成膜添加剂为3-氨基丙基三甲氧基硅烷或11-氨基十一烷基三甲氧基硅烷中的一种或两种。

[0019] 根据本发明提出的非水电解液,优选地,以所述非水电解液的总重量为基准,所述成膜添加剂的含量为0.1%~10%;本申请的发明人通过无数次实验发现,当所述成膜添加剂占非水电解液的总质量的0.1%~10%时,形成自组装单分子膜层效果优异,且不会对电池的其他性能造成影响。

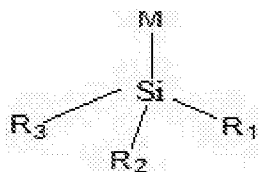
[0020] 根据本发明提出的锂离子电池非水电解液,在本发明所述的锂离子电池非水电解液中,对非水溶剂没有特殊限制,可以采用本领域技术人员常用的各种非水溶剂即可,例如可以选自羧酸酯类溶剂、碳酸酯类溶剂、腈类溶剂或酮类溶剂中的至少一种;优选情况下,所述非水溶剂选自碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸丁烯酯(BC)、亚硫酸乙烯酯(ES)、亚硫酸丙烯酯(PS)、亚硫酸二乙酯(DES)、 γ -丁内酯(BL)、二甲基亚砜(DMSO)、乙酸乙酯、乙酸甲酯中的一种或多种;进一步优选地,所述非水溶剂选自碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)等碳

酸酯中的一种或多种;优选地,所述非水溶剂为碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)三者的混合,且各物质的质量比满足碳酸甲乙酯(EMC):碳酸二甲酯(DMC):碳酸二乙酯(DEC)=2:1:3~2:3:1。

[0021] 根据本发明提出的锂离子电池非水电解液,所述锂盐为本领域技术人员常用的各种锂盐,例如可以选自六氟磷酸锂(LiPF_6)、氯酸锂(LiClO_4)、四氟硼酸锂(LiBF_4)、六氟砷酸锂(LiAsF_6)、高氯酸锂、六氟硅酸锂(LiSiF_6)、四氯铝酸锂(LiAlCl_4)、双乙二草酸硼酸锂(LiBOB)、二氟草酸硼酸锂(LiODFB)、氯化锂(LiCl)、溴化锂(LiBr)、碘化锂(LiI)、三氟甲烷磺酸锂(LiCF_3SO_3)、双(三氟乙酰基)亚胺盐($\text{Li}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{N}$)、双(三氟甲基磺酰)亚胺锂($\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$)或双(五氟乙基磺酰)亚胺锂($\text{Li}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{N}$)中的一种或多种,锂盐的浓度为技术领域常规的浓度,以重量百分计,锂盐的重量为所述电解液总重量的8.5~18.5wt%,优选情况下,本发明采用 LiPF_6 作为锂盐,其浓度为8.5~18.5wt%,优选为10~16wt%。

[0022] 本发明提供的锂离子电池非水电解液的制备方法,为本领域技术人员的常用方法,即将各组分(包括锂盐、非水溶剂和成膜添加剂)混合均匀即可,对混合的方式和顺序本发明均没有特殊限定;优选情况下,各组分(包括锂盐、非水溶剂、各种添加剂)的混合在氩气手套中进行;本发明优选的方法是于氩气手套箱中将锂盐溶解于非水溶剂中,然后加入本发明所述的第一添加剂或第一添加剂与第二添加剂的混合,即得到非水电解液。

[0023] 本发明进一步提出了一种硅负极,包括负极集流体和位于负极集流体表面的硅负极材料层,其特征在于,还包括位于硅负极材料层表面的成膜添加剂自组装单分子膜层,所述成膜添加剂为式(1)所示结构的硅烷:



式(1);其中M为链状的烷基 $-\text{C}_{n1}\text{H}_{2n1+1}$, R_1 、 R_2 、 R_3 相同,为 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{F}$ 、链状烷氧基 $-\text{C}_{n2}\text{H}_{2n2+1}\text{O}$ 、链状氨基 $-\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{n3}$ 中的一种;或M为链状的氨基 $-\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{n1'}$, R_1 、 R_2 、 R_3 相同,为 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{F}$ 、链状烷氧基 $-\text{C}_{n2}\text{H}_{2n2+1}\text{O}$ 中的一种;其中, $1 \leq n1 \leq 20$, $3 \leq n1' \leq 20$, $1 \leq n2 \leq 4$, $2 \leq n3 \leq 15$ 。

[0024] 根据本发明,优选地,上述硅负极中,M为链状的烷基 $-\text{C}_{n1}\text{H}_{2n1+1}$, R_1 、 R_2 、 R_3 相同,为 $-\text{Cl}$ 或链状烷氧基 $-\text{C}_{n2}\text{H}_{2n2+1}\text{O}$ 中的一种,其中, $3 \leq n1 \leq 20$, $1 \leq n2 \leq 4$;进一步优选地,上述硅负极锂离子电池负极中,M为链状的烷基 $-\text{C}_{n1}\text{H}_{2n1+1}$, R_1 、 R_2 、 R_3 相同,为 $-\text{Cl}$ 或链状烷氧基 $-\text{C}_{n2}\text{H}_{2n2+1}\text{O}$ 中的一种,其中, $3 \leq n1 \leq 10$, $1 \leq n2 \leq 4$;更进一步优选地,所述成膜添加剂为六烷基三氯硅烷、十烷基三氯硅烷、十八烷基三氯硅烷、十六烷基三甲氧基硅烷、十八烷基三乙氧基硅烷中的一种或多种。

[0025] 根据本发明,优选地,上述硅负极中,M为链状的氨基 $-\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{n1'}$, R_1 、 R_2 、 R_3 相同,为链状烷氧基 $-\text{C}_{n2}\text{H}_{2n2+1}\text{O}$,其中, $3 \leq n1' \leq 20$, $1 \leq n2 \leq 4$;优选地,所述成膜添加剂为3-氨基丙基三甲氧基硅烷或11-氨基十一烷基三甲氧基硅烷中的一种或两种。

[0026] 本发明还提出了一种硅负极的制备方法,包括:

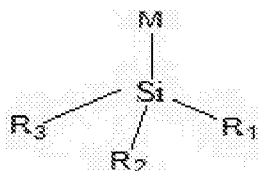
- (1) 在负极集流体表面形成硅负极材料层;
- (2) 将本申请上述的非水电解液与硅负极材料层表面接触,接触的温度为20~50℃,接触时间为24h~96h。

[0027] 该硅负极的制备方法中,步骤(1)中在负极集流体表面形成硅负极材料层的方法,为现有常规的在负极集流体表面制备硅负极材料层的方法,本申请没有特殊限定,包括将负极活性物质硅、负极导电剂、负极粘结剂及有机溶剂混合得到负极浆料,将负极浆料涂覆于负极集流体表面,在负极集流体表面形成硅负极材料层;本申请对负极活性物质硅、负极导电剂、负极粘结剂均没有特殊要求,为本领域常规的负极活性物质硅、负极导电剂、负极粘结剂;例如,负极活性物质硅可以为本领域常规的硅负极;负极粘结剂可以为本领域常规使用的负极粘结剂;负极导电剂可以为本领域常规使用的负极导电剂;负极集流体为本领域技术人员公知的负极集流体,例如为铜箔;制备得到的硅负极材料层为本领域常规的硅负极材料层,无需经过特殊处理;硅负极材料层置于空气中时,易发生羟基化在表面形成大量的Si-OH键;上述步骤(2)中将步骤(1)中的硅负极材料层与本申请所述的非水电解液接触的过程中,只要保证温度在20~50℃,以及接触时间为24h~96h即可,接触方式只要是满足可以将本申请非水电解液与硅负极材料层表面充分接触即可,例如可以是将正极片、负极片及电池隔膜封装在电池壳体中,在壳体中注入本申请所述的非水电解液后,得到电池后进行陈化,陈化温度为20~50℃,优选为35℃,陈化时间为24h~96h,此过程中完成本申请所述的非水电解液与硅负极材料层表面的充分接触。本申请所述的非水电解液中含有本申请所述结构的硅烷成膜添加剂,在将本申请所述的非水电解液注入电池壳体中后,此时硅负极材料层表面已形成有大量的Si-OH键,而非水电解液中含有的本申请所述结构的硅烷成膜添加剂中的Si-R₁、Si-R₂、Si-R₃键极易发生水解而形成Si-H键,电池壳体中注入非水电解液后,非水电解液与硅负极材料层表面充分接触,非水电解液中的硅烷成膜添加剂吸附在硅负极材料层的表面,硅烷成膜添加剂分子中的经水解后的Si-H键与硅负极材料层表面的Si-OH键发生缩聚反应形成Si-O-Si键键合连接,该硅烷成膜添加剂分子中的Si-R₁、Si-R₂、Si-R₃键被Si-O-Si键代替,因而该种结构的硅烷成膜添加剂分子能在硅负极表面形成紧密排列、二维有序且热力学稳定的单分子自组装膜层;该单分子膜层能够有效阻止溶剂分子通过,并将溶剂分子隔绝在硅负极附近,从而阻止溶剂分子在负极表面发生还原反应;并且,当硅负极发生体积膨胀效应时,该单分子膜层能够在硅负极表面保持完好状态,有效地阻碍硅负极与电解液的接触,解决了现有技术中普通成膜添加剂在硅负极表面成膜后由于硅负极的体积膨胀效应而发生膜破裂的问题。

[0028] 本发明进一步提出了一种由上述硅负极制备方法制备得到的锂离子电池硅负极,由上述方法制备得到的硅负极锂离子电池硅负极,能够有效地在硅负极材料层的表面形成一层稳定的本申请所述结构的硅烷成膜添加剂自组装单分子膜层,有效的解决硅负极因体积膨胀发生破裂的问题。

[0029] 本申请进一步提出了一种硅负极锂离子电池,包括壳体和容纳于壳体内的电芯、非水电解液,电芯包括正极、负极和介于正极与负极之间的隔膜,所述负极为本申请提出的任何一种硅负极。

[0030] 根据本发明,进一步地,所述非水电解液中含有成膜添加剂,所述成膜添加剂为式(1)所示结构的硅烷:



式(1);其中M为链状的烷基 $-C_{n1}H_{2n1+1}$, R_1 、 R_2 、 R_3 相同,为 $-Cl$ 、 $-F$ 、链状烷氧基 $-C_{n2}H_{2n2+1}O$ 、氨基 $-H_2N(CH_2)_{n3}$ 中的一种;或M为链状的氨基 $-H_2N(CH_2)_{n1'}$, R_1 、 R_2 、 R_3 相同,为 $-Cl$ 、 $-F$ 、链状烷氧基 $-C_{n2}H_{2n2+1}O$ 中的一种;其中, $1 \leq n_1 \leq 20$, $3 \leq n_1' \leq 20$, $1 \leq n_2 \leq 4$, $2 \leq n_3 \leq 15$ 。

[0031] 本申请对锂离子电池的其他组成和结构没有特殊的限制,其中的正极包括正极集流体以及位于正极集流体表面的正极材料,所述正极材料包括正极活性物质、正极导电剂、正极粘结剂,所述正极活性物质、正极导电剂、正极粘结剂可以为本领域常规使用的正极活性物质、正极导电剂、正极粘结剂,优选地,所述正极活性物质为 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 、 $LiNi_{1-x}Mn_xO_2$ 、 $LiNi_{1-x}Co_xO_2$ 、 $LiNi_{1-y-z}Co_yMn_zO_2$ 、 $LiNi_{1-y-z}Co_yAl_zO_2$ 中的一种或多种,其中, $0 \leq x \leq 1$, $y \geq 0$, $z \geq 0$, $y+z \leq 1$;所述正极导电剂为乙炔黑、碳纳米管中的一种或多种,所述正极粘结剂为聚偏氟乙烯;负极为本申请所提供的任何一种负极;所述隔膜层为本领域常规使用的隔膜层。

[0032] 本发明的锂离子电池的制备方法为本领域公知的制备锂电池的方法,例如包括将所述制备好的正极和负极(该负极指未在硅负极材料层表面形成硅烷成膜添加剂自组装单分子膜层的负极)之间设置隔膜,卷绕或者折叠后构成电芯,将该电芯容纳在电池壳中,注入本申请所述的非水电解液,然后将电池壳密封陈化即可制得锂离子电池,将本申请所述的非水电解液注入电池壳体并密封陈化后即完成本申请所述的非水电解液与硅负极材料层表面的接触,此过程中,本申请所述结构的硅烷成膜添加剂吸附在硅负极材料层的表面形成自组装单分子膜层;锂离子电池的陈化的方法和步骤均为本领域技术人员公知,在此不作赘述,锂离子电池陈化的温度为 $20 \sim 50^\circ C$,优选为 $35^\circ C$,陈化的时间为48h;陈化过程中,非水电解液中的硅烷成膜添加剂吸附在硅负极材料层表面并形成硅烷自组装单分子膜层,该种单分子膜层紧密排列、二维有序且热力学稳定,能够有效缓解硅负极因体积膨胀引发的问题以及隔绝硅负极与电解液之间的接触;

本申请中,电池的制备方法还可以是先制备得到已在硅负极材料层表面形成硅烷成膜添加剂自组装单分子膜层的负极,具体方法是在负极集流体例如铜箔的表面形成硅负极材料层后,然后将本申请所述的非水电解液溶液与硅负极材料层充分接触即可,具体接触温度为 $20 \sim 50^\circ C$,优选为 $35^\circ C$,接触时间为24h~96h,优选为48h;接触方法可以是任何的使得本申请所述结构的硅烷成膜添加剂吸附在硅负极材料层表面的方法,例如可以将涂覆有硅负极材料层的负极集流体浸泡于本申请所述的非水电解液中,将浸泡温度为 $20 \sim 50^\circ C$,浸泡时间为24h~96h;也可以是将涂覆有硅负极材料层的负极集流体浸泡于其他含有本申请所述结构的硅烷成膜添加剂的液体中,或是其他使得本申请所述结构的硅烷成膜添加剂吸附在硅负极材料层表面形成硅烷自组装单分子膜层而不影响硅负极材料层其他性能的方法,本申请不作特殊限定,只要是使得本申请所述结构的硅烷成膜添加剂吸附在硅负极材料层表面并形成自组装单分子膜层,而且该过程不对硅负极材料层的其他性能造成影响。然后将已在硅负极材料层表面形成本申请所述结构的硅烷成膜添加剂自组装单分子膜层的负极、正极之间设置隔膜,卷绕或者折叠后构成电芯,将该电芯容纳在电池壳中,在电池壳体

中注入本领域公知的任意非水电解液即可,该非水电解液即可以是本申请所述的非水电解液,也可以是不含本申请所述结构的硅烷成膜添加剂的非水电解液,只要是能够用于锂离子电池中的非水电解液即可。

[0033] 本申请提供的锂离子电池负极,具有良好的循环性能及较高的充放电效率。

[0034] 以下结合实施例对本发明的锂离子电池非水电解液及含有该非水电解液的锂离子电池作进一步说明。

[0035] 实施例1

(1) 非水电解液的制备:

在氩气手套箱中将碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯按配比2:1:3配成100重量份非水溶剂,然后将12重量份的 LiPF_6 溶解于上述配好的非水溶剂中,然后加入3重量份的链状的六烷基三氯硅烷(其中M为链状六烷基, R_1 、 R_2 、 R_3 相同,为 $-\text{C}_1$);得到本实施例的锂离子电池非水电解液,记为C1;

(2) 硅负极锂离子电池的制备:

将负极活性物质硅、缩甲基纤维素(CMC)、丁苯橡胶(SBR)按配比100:3:2混合均匀后压制于铜箔上,形成表面具有硅负极材料层的铜箔集流体,将该表面具有硅负极材料层的铜箔集流体作为负极片;将金属锂片作为正极片;以PE/PP复合隔膜为离子交换膜,采用本实施例的非水电解液C1,采用本领域常规方法做成扣式电池S1。

[0036] 实施例2

采用与实施例1相同的步骤制备非水电解液和扣式电池,不同之处在于:步骤(1)中用3重量份的十烷基三氯硅烷成膜添加剂(其中M为链状十烷基, R_1 、 R_2 、 R_3 相同,为 $-\text{C}_1$)代替链状的六烷基三氯硅烷,制备得到锂离子电池非水电解液C2以及扣式电池S2。

[0037] 实施例3

采用与实施例1相同的步骤制备非水电解液和扣式电池,不同之处在于:步骤(1)中用3重量份的十八烷基三氯硅烷成膜添加剂(其中M为链状十八烷基, R_1 、 R_2 、 R_3 相同,为 $-\text{C}_1$)代替链状的六烷基三氯硅烷,制备得到锂离子电池非水电解液C3以及扣式电池S3。

[0038] 实施例4

采用与实施例1相同的步骤制备非水电解液和扣式电池,不同之处在于:步骤(1)中用3重量份的3-氨基丙基三甲氧基硅烷成膜添加剂(其中M为链状3-氨基丙基, R_1 、 R_2 、 R_3 相同,为 CH_3O)代替链状的六烷基三氯硅烷,制备得到锂离子电池非水电解液C4以及扣式电池S4。

[0039] 实施例5

(1) 硅负极的制备

配制非水电解液溶液:在氩气手套箱中将碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯按配比2:1:3配成100重量份非水溶剂,然后将12重量份的 LiPF_6 溶解于上述配好的非水溶剂中,然后加入3重量份的链状的六烷基三氯硅烷(其中M为链状六烷基, R_1 、 R_2 、 R_3 相同,为 $-\text{C}_1$),得到非水电解液溶液;将负极活性物质硅、缩甲基纤维素(CMC)、丁苯橡胶(SBR)按配比100:3:2混合均匀后压制于铜箔上,形成表面具有硅负极材料层的铜箔集流体;将该表面具有硅负极材料层的铜箔集流体浸泡于上述非水电解液溶液中,浸泡时间为48h,浸泡温度为35℃,制备得到硅负极锂离子电池负极片A1;

(2) 非水电解液的制备

在氩气手套箱中将碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯按配比2:1:3配成100重量份非水溶剂,然后将12重量份的LiPF₆溶解于上述配好的非水溶剂中,得到本实施例的锂离子电池非水电解液,记为C11;

(3)以步骤(1)中的A1为负极片、将金属锂片作为正极片;以PE/PP复合隔膜为离子交换膜,采用本实施例的非水电解液C11,采用本领域常规方法做成扣式电池S11。

[0040] 实施例6

采用与实施例7相同的步骤制备非水电解液和扣式电池,不同之处在于:步骤(1)中用3重量份的十烷基三氯硅烷成膜添加剂(其中M为链状十烷基, R1、R2、R3相同,为-C1)代替链状的六烷基三氯硅烷,制备得到硅负极锂离子电池负极片A2以及扣式电池S12。

[0041] 实施例7

采用与实施例7相同的步骤制备非水电解液和扣式电池,不同之处在于:步骤(1)中用3%重量份的十八烷基三氯硅烷成膜添加剂(其中M为链状十八烷基, R1、R2、R3相同,为-C1)代替链状的六烷基三氯硅烷,制备得到硅负极锂离子电池负极片A3以及扣式电池S13。

[0042] 实施例8

采用与实施例7相同的步骤制备非水电解液和扣式电池,不同之处在于:步骤(1)中用3重量份的3-氨基丙基三甲氧基硅烷成膜添加剂(其中M为链状3-氨基丙基, R1、R2、R3相同,为CH₃O)代替链状的六烷基三氯硅烷制备得到硅负极锂离子电池负极片A4以及扣式电池S14。

[0043] 实施例9

采用与实施例1相同的步骤制备非水电解液和扣式电池,不同之处在于:步骤(1)中用0.112重量份的十六烷基三甲氧基硅烷代替链状的六烷基三氯硅烷,制备得到锂离子电池非水电解液C5以及扣式电池S5。

[0044] 实施例10

采用与实施例1相同的步骤制备非水电解液和扣式电池,不同之处在于:步骤(1)中用1.12重量份的11-氨基十一烷基三甲氧基硅烷代替链状的六烷基三氯硅烷,制备得到锂离子电池非水电解液C6以及扣式电池S6。

[0045] 实施例11

采用与实施例1相同的步骤制备非水电解液和扣式电池,不同之处在于:步骤(1)中用6重量份的十八烷基三乙氧基硅烷代替链状的六烷基三氯硅烷,制备得到锂离子电池非水电解液C7以及扣式电池S7。

[0046] 对比例1

采用与实施例1相同的步骤制备非水电解液和扣式电池,不同之处在于:步骤(1)中不添加六烷基三氯硅烷,制备得到非水电解液DC1以及扣式电池DS1。

[0047] 对比例2

采用与实施例5相同的步骤制备非水电解液和扣式电池,不同之处在于:步骤(1)中不添加六烷基三氯硅烷,制备得到硅负极锂离子电池负极片DA1以及扣式电池DS11。

[0048] 性能测试

(1)单分子膜层测试

测试原理:单分子膜由于非连接端基均为一类憎水基团,因此可以应用接触角测量仪

进行检测,其原理是通过润湿,通常将固气界面被固液界面所取代的过程成为润湿,具体为将液体滴在固体表面上,由于性质不同,有的会铺展开,有的则黏附在表面成为平凸透状镜,这种现象称为润湿作用,一般情况下用接触角来判断润湿度的大小,其润湿度大,接触角 θ 小,润湿度小,则接触角 θ 大,一般 θ 大于90度则不润湿。如果硅负极表面没有形成一层以憎水集团为端基的自组装单分子膜层,其表面则为憎水的,因此水滴在成膜后的硅负极表面的接触角 θ 应该较之没有成膜的硅负极是增大的;测得各实施例对比例硅负极片的接触角大小见表1。

[0049] (2)电池高压下比容量测试:

将各实验电池S1-S6、S11-S16、DS1-DS2在常温下以0.1C的电流进行恒电流充电至截止电压为4.9V,以相同的电流放电至3.0V,记录充放电容量,结果见表2。

[0050] (3)电池循环测试

将电池S1-S6、S11-S16、DS1-DS2以正确的方法装入二次电池性能测试仪BS-9300上,先以1C恒流恒压充电至4.9V,搁置5分钟,用1C放电至3.0V,再以1C恒流恒压充电至4.9V,就这样循环100次。循环结束后,待电池温度恢复常温,用1C充满电,再用0.2C放电至3.0V,得出剩余容量,将剩余容量除以首次循环容量即得容量保持率,结果见表2。

[0051] 表1

硅负极极片	接触角/ $^{\circ}$
新鲜极片	90
极片(S1 电池)	125
极片(S2 电池)	130
极片(S3 电池)	127
极片(S4 电池)	132
极片(S5 电池)	125
极片(S6 电池)	130
极片(S7 电池)	128
极片(S11 电池)	134
极片(S12 电池)	136
极片(S13 电池)	128
极片(S14 电池)	131
极片(DS1 电池)	92
极片(DS11 电池)	95

[0052] 表2

电池编号	首次充电容量 /mAh	首次放电容量 /mAh	首次充放电效率/%	100 次循环后容量保持率/%
S1	1516	1213	80	70
S2	1523	1248	81.9	71
S3	1525	1235	80.9	70.5
S4	1542	1279	82.9	73
S5	1533	1260	82.1	71.5
S6	1542	1253	81.2	70.9
S7	1523	1223	80.3	70.1
S11	1521	1246	82	74
S12	1544	1246	81.9	72
S13	1539	1235	80.2	71.5
S14	1534	1243	81	72
DS1	1542	1244	80.6	20
DS11	1523	1248	81.4	22

[0053] 由表1可以看出, 未经过任何处理的新鲜的硅负极片对水的接触角为 90° , 对比例中的硅负极片对水的接触角也接近 90° , 而本申请实施例中提供的硅负极片, 对水的接触角远远大于 90° , 说明本申请提供的硅负极片, 本申请所述结构的硅烷成膜添加剂吸附在硅负极材料层的表面形成自组装单分子膜层。

[0054] 由表2可以看出, 将本申请的非水电解液和本申请提供的硅负极应用于锂离子电池, 电池在保持原有充放电容量和充放电效率的情况下, 电池的循环性能获得了很大的提升, 本申请实施例提供的电池在经过100循环后容量保持率最低为70%, 远远大于对比例的22%, 将本申请的非水电解液和本申请提供的硅负极应用于锂离子电池, 能极大地提升电池的循环性能。