



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112018367 A

(43) 申请公布日 2020.12.01

(21) 申请号 202011191260.3

H01M 4/13 (2010.01)

(22) 申请日 2020.10.30

H01M 10/0525 (2010.01)

(71) 申请人 安普瑞斯(南京)有限公司

C01B 25/34 (2006.01)

地址 210006 江苏省南京市雨花台区凤展路30号3幢1层101、102、103、104室

C01B 25/30 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

(72) 发明人 罗姝 李喆 查道松 张和宝
王岑

(74) 专利代理机构 北京律和信知识产权代理事
务所(普通合伙) 11446

代理人 武玉琴 王月春

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/48 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

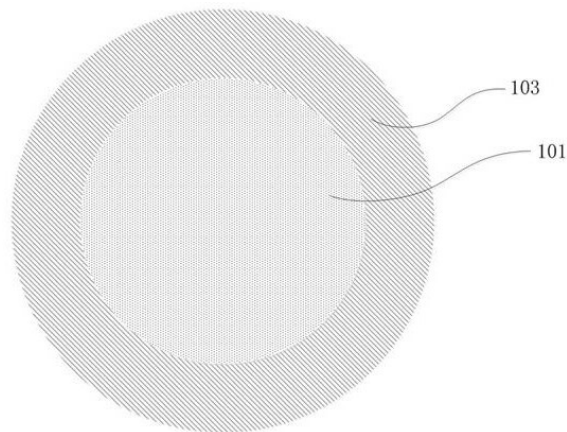
权利要求书2页 说明书14页 附图6页

(54) 发明名称

用于电池的负极活性材料及其制备方法、电
池负极、电池

(57) 摘要

本申请提供一种用于电池的负极活性材料,包含负极活性物质颗粒,该负极活性物质颗粒包括:硅氧化物颗粒,硅氧化物颗粒包含单质纳米硅和锂元素;复合氧化物包覆层,部分或全部覆盖硅氧化物颗粒,复合氧化物包覆层包含M金属和磷的复合氧化物,其中所述M金属包括锂元素和非锂金属元素。利用该种负极活性材料具有良好耐水性,利用该种负极活性材料制成的电池具有良好循环性能、高能量密度、高库伦效率、良好的倍率性能等优势。



1. 一种用于电池的负极活性材料,包含负极活性物质颗粒,其特征在于,所述负极活性物质颗粒包括:

硅氧化合物颗粒,包含单质纳米硅和锂元素;

复合氧化物包覆层,部分或全部覆盖所述硅氧化合物颗粒,所述复合氧化物包覆层包含M金属和磷的复合氧化物,其中所述M金属包括锂元素和非锂金属元素。

2. 根据权利要求1所述的负极活性材料,其特征在于,所述复合氧化物包覆层为M金属和磷的复合氧化物的原位生长层。

3. 根据权利要求1所述的负极活性材料,其特征在于,所述硅氧化合物颗粒中锂元素含量为0.1~20wt%,优选为2~18wt%,更优选为4~15wt%。

4. 根据权利要求3所述的负极活性材料,其特征在于,所述硅氧化合物颗粒包含 Li_4SiO_4 、 Li_2SiO_3 、 $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 Li_8SiO_6 及 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 中的至少一种化合物。

5. 根据权利要求1所述的负极活性材料,其特征在于,所述硅氧化合物颗粒的中值粒径为0.2~20微米,优选为1~15微米,更优选为2~10微米。

6. 根据权利要求1所述的负极活性材料,其特征在于,所述单质硅纳米颗粒的中值粒径为0.1~35纳米,优选为0.5~20纳米,更优选为1~15纳米。

7. 根据权利要求1所述的负极活性材料,其特征在于,所述负极活性物质颗粒中硅元素含量为30~80wt%,优选为35~65wt%,更优选为40~65wt%。

8. 根据权利要求1所述的负极活性材料,其特征在于,所述复合氧化物包覆层用化学式 $\text{Li}_x\text{NyP}_z\text{O}_w$ 表示,其中N为非锂金属元素,同时满足 $x>0$, $y>0$, $z>0$, $w>0$ 。

9. 根据权利要求8所述的负极活性材料,其特征在于,所述复合氧化物包覆层中还包括: $\text{Li}_{x_1}\text{P}_{y_1}\text{O}_{z_1}$ 和/或 $\text{N}_{x_2}\text{P}_{y_2}\text{O}_{z_2}$,其中N为非锂金属元素,同时满足 $x_1>0$, $x_2>0$, $y_1>0$, $z_1>0$, $y_2>0$, $z_2>0$ 。

10. 根据权利要求1所述的负极活性材料,其特征在于,所述复合氧化物包覆层中同时含有 $\text{Li}_{x_3}\text{P}_{y_3}\text{O}_{z_3}$ 和 $\text{N}_{x_4}\text{P}_{y_4}\text{O}_{z_4}$,其中N为非锂金属元素,同时满足 $x_3>0$, $x_4>0$, $y_3>0$, $z_3>0$, $y_4>0$, $z_4>0$ 。

11. 根据权利要求1所述的负极活性材料,其特征在于,所述复合氧化物包覆层的质量占比为:

小于所述负极活性物质颗粒的10wt%,优选小于5wt%,更优选小于3wt%。

12. 根据权利要求1所述的负极活性材料,其特征在于,所述复合氧化物包覆层中包含锂离子的快离子导体组分,所述锂离子的快离子导体是指室温下对于锂离子的离子电导率大于 10^{-8} S/cm。

13. 根据权利要求1所述的负极活性材料,其特征在于,所述非锂金属元素包括:钛、镁、铝、锆、钙、锌中的一种或多种。

14. 根据权利要求1所述的负极活性材料,其特征在于,所述非锂金属元素的质量占比为:

小于所述负极活性物质颗粒的3wt%,优选小于1.5wt%,更优选小于1wt%。

15. 根据权利要求1所述的负极活性材料,其特征在于,所述负极活性物质颗粒还包括:碳膜层,位于所述硅氧化合物颗粒与所述复合氧化物包覆层之间,部分或全部包覆所述硅氧化合物颗粒。

16. 根据权利要求15所述的负极活性材料,其特征在于,所述碳膜层的厚度为0.001~5微米,优选为0.005~2微米,更优选为0.01~1微米。

17. 根据权利要求15所述的负极活性材料,其特征在于,所述碳膜层的质量占比为:所述负极活性物质颗粒的0.01~20wt%,优选为0.1~15wt%,更优选为1~12wt%。

18. 一种制备负极活性材料的方法,其特征在于,包括以下步骤:

准备硅氧化合物颗粒;嵌入锂元素于所述硅氧化合物颗粒中;

在所述硅氧化合物颗粒表面原位生长复合氧化物包覆层,所述复合氧化物包覆层部分或全部覆盖所述硅氧化合物颗粒,且所述复合氧化物包覆层包含M金属和磷的复合氧化物,其中所述M金属包括锂元素和非锂金属元素。

19. 根据权利要求18所述的方法,其特征在于,在所述硅氧化合物颗粒表面原位生长复合氧化物包覆层之前,包括:

形成碳膜层,在所述硅氧化合物颗粒表面包覆碳膜层,形成具有碳膜层的硅氧化合物颗粒。

20. 根据权利要求19所述的方法,其特征在于,所述硅氧化合物颗粒包覆碳膜层之后,再嵌入锂元素于所述具有碳膜层的硅氧化合物颗粒。

21. 一种电池负极,其特征在于,包括如权利要求1~17中任一项所述的负极活性材料,所述负极活性材料由如权利要求18~20中任一项所述的方法制备而成。

22. 一种电池,其特征在于,包括如权利要求21所述的电池负极。

用于电池的负极活性材料及其制备方法、电池负极、电池

技术领域

[0001] 本申请涉及电池领域,具体地,涉及一种用于电池的负极活性材料及其制备方法、电池负极和电池。

背景技术

[0002] 近年来,随着各种便携式电子装置和电动汽车的不断发展,其对于能量密度高、循环寿命长的电池的需求日益迫切。目前商业化的锂离子电池的负极活性材料主要为石墨,但由于理论容量低(372mAh/克),限制了电池能量密度的进一步提高。而单质硅负极活性材料则具有很高的容量优势(室温下嵌锂态为 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$,理论储锂容量约3600mAh/克),是目前商业石墨负极活性材料理论容量的10倍左右,具有其它负极活性材料无法匹敌的高容量优势,因此成为了学术界和产业界多年来的研发热点,并逐渐从实验室研发走向商业应用。目前针对硅负极活性材料的开发主要有三种,一是单质硅(包括纳米硅、多孔硅、非晶硅等)及其同碳材料的复合材料;二是硅与其它金属(如铁、锰、镍、铬、镉、锡、铜等)、非金属(碳、氮、磷、硼等)成分组合而成的合金材料;三是硅氧化物及其同碳材料的复合材料。以上三种结构中,单质硅材料的理论容量最高,因此理论能量密度也最高。然而,单质硅负极活性材料在嵌脱锂过程中存在严重的体积效应,体积变化率约为300%,会造成电极材料粉化以及电极材料与集流体分离。另外,由于硅负极活性材料在电池充放电过程中不断地膨胀收缩而持续破裂,产生的新鲜界面暴露于电解液中会形成新的SEI膜,从而持续消耗电解液,降低了电极材料的循环性能。上述缺陷严重限制了单质硅负极的商业化应用。

[0003] 硅氧化物由于具有较多的非活性物质,导致其容量低于单质硅负极活性材料;然而同时,由于这些非活性组分的存在,硅在循环过程中的膨胀被非活性相有效抑制,因此其循环稳定性具有明显优势。背景技术部分的内容仅仅是申请人所知晓的技术,并不代表本领域的现有技术。

发明内容

[0004] 本申请提供一种电池的负极活性材料,其具有良好耐水性,利用该种负极活性材料制成的电池具有良好循环性能、高能量密度、高库伦效率、良好的倍率性能等优势。

[0005] 根据本申请一个方面,所述用于电池的负极活性材料,包含负极活性物质颗粒,所述负极活性物质颗粒包括:硅氧化物颗粒,所述硅氧化物颗粒包含单质纳米硅和锂元素;复合氧化物包覆层,部分或全部覆盖所述硅氧化物颗粒,所述复合氧化物包覆层包含M金属和磷的复合氧化物,所述M金属包括锂元素和非锂金属元素。

[0006] 根据本申请一些实施例,所述复合氧化物包覆层为M金属和磷的复合氧化物的原位生长层。所述原位生长层是指,通过一定方法(如液相法或气相法)在硅氧化物颗粒表面原位成核、生长,并在硅氧化物颗粒表面形成连续的膜状包覆层或不连续的部分包覆层。因此,所述原位生长层紧密附着于硅氧化物颗粒的表面,相比非原位生长层,形成更为致密或晶格匹配的界面层。

[0007] 根据本申请一些实施例,所述复合氧化物包覆层中包含磷酸根或偏磷酸根或焦磷酸根。

[0008] 根据本申请一些实施例,所述硅氧化合物颗粒中锂元素含量为0.1~20wt%,优选为2~18wt%,更优选为4~15wt%。

[0009] 根据本申请一些实施例,所述硅氧化合物颗粒包含 Li_4SiO_4 、 Li_2SiO_3 、 $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 Li_8SiO_6 及 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 中的至少一种化合物。

[0010] 根据本申请一些实施例,所述硅氧化合物颗粒的中值粒径为0.2~20微米,优选为1~15微米,更优选为2~10微米。

[0011] 根据本申请一些实施例,所述硅氧化合物颗粒中硅和氧元素化学计量比为1:0.4~1:2,优选为1:0.6~1:1.5,进一步优选为1:0.8~1:1.2。

[0012] 根据本申请一些实施例,所述单质硅纳米颗粒的中值粒径为0.1~35纳米,优选为0.5~20纳米,更优选为1~15纳米。

[0013] 根据本申请一些实施例,所述负极活性物质颗粒中硅元素含量为30~80wt%,优选为35~65wt%,更优选为40~65wt%。

[0014] 根据本申请一些实施例,所述复合氧化物包覆层可以用化学式 $\text{Li}_x\text{N}_y\text{P}_z\text{O}_w$ 表示,其中N为非锂金属元素,同时满足 $x>0, y>0, z>0, w>0$ 。

[0015] 根据本申请一些实施例,所述复合氧化物包覆层中还包括 $\text{Li}_{x1}\text{P}_{y1}\text{O}_{z1}$ 和/或 $\text{N}_{x2}\text{P}_{y2}\text{O}_{z2}$,其中N为非锂金属元素,同时满足 $x1>0, x2>0, y1>0, z1>0, y2>0, z2>0$ 。

[0016] 根据本申请一些实施例,所述复合氧化物包覆层中同时含有 $\text{Li}_{x3}\text{P}_{y3}\text{O}_{z3}$ 和 $\text{N}_{x4}\text{P}_{y4}\text{O}_{z4}$,其中N为非锂金属元素,同时满足 $x3>0, x3>0, y3>0, z3>0, y4>0, z4>0$ 。

[0017] 根据本申请一些实施例,所述复合氧化物包覆层的质量占比为:小于所述负极活性物质颗粒的10wt%,优选小于5wt%,更优选小于3wt%。

[0018] 根据本申请一些实施例,所述复合氧化物包覆层中包含锂离子的快离子导体组分,所述锂离子的快离子导体是指室温下对于锂离子的离子电导率大于 10^{-8} S/cm,进一步地,还具有可忽略的电子电导率。

[0019] 根据本申请一些实施例,所述非锂金属元素包括:钛、镁、铝、锆、钙、锌中的一种或多种。

[0020] 根据本申请一些实施例,所述非锂金属元素的质量占比为:小于所述负极活性物质颗粒的3wt%,优选小于1.5wt%,更优选小于1wt%。

[0021] 根据本申请一些实施例,所述负极活性物质颗粒还包括:碳膜层,位于所述硅氧化合物颗粒与所述复合氧化物包覆层之间,部分或全部包覆所述硅氧化合物颗粒。

[0022] 根据本申请一些实施例,所述碳膜层的厚度为0.001~5微米,优选为0.005~2微米,更优选为0.01~1微米。

[0023] 根据本申请一些实施例,所述碳膜层的质量占比为:所述负极活性物质颗粒的0.01~20wt%,优选为0.1~15wt%,更优选为1~12wt%。

[0024] 根据本申请另一方面,还提供一种制备负极活性材料的方法,包括以下步骤:准备硅氧化合物颗粒;嵌入锂元素于所述硅氧化合物颗粒中;在所述硅氧化合物颗粒表面原位生长复合氧化物包覆层,所述复合氧化物包覆层部分或全部覆盖所述硅氧化合物颗粒,且所述复合氧化物包覆层包含M金属和磷的复合氧化物,其中所述M金属包括锂元素和非锂金

属元素。

[0025] 根据本申请一些实施例,在所述准备硅氧化合物颗粒之后形成碳膜层,在所述硅氧化合物颗粒表面包覆碳膜层。

[0026] 根据本申请一些实施例,所述硅氧化合物颗粒包覆碳膜层之后,再嵌入锂元素于所述具有碳膜层的硅氧化合物颗粒。随后,原位生长所述复合氧化物包覆层。

[0027] 根据本申请又一方面,还提供一种电池负极,包括如上所述的负极活性材料,所述负极活性材料由上述的方法制备而成。

[0028] 根据本申请另一方面,还提供一种电池,包括如上述的电池负极。

[0029] 根据一些实施例,本申请所提供用于电池的负极活性材料使用时具有容量高、库伦效率高、循环性能好的电化学特性。另一方面,本申请所提供的制备该种负极活性材料的方法简单、成本低、重复性好。该种负极活性材料具有良好耐水性,利用该种负极活性材料制备的电池具有良好循环性能、能量密度高、倍率性能好等特性。

附图说明

[0030] 构成本申请的一部分的附图用来提供对本申请的进一步理解,本申请的示意性实施例及其说明用于解释本申请,并不构成对本申请的不当限定。在附图中:

图1为根据本申请示例性实施例的负极活性材料的剖面示意图;

图2为根据本申请另一实施例的负极活性材料的剖面示意图;

图3为根据本申请示例性实施例的负极活性材料的制备方法流程图;

图4为根据本申请示例性实施例1的负极活性材料的20000倍扫描电镜照片;

图5为根据本申请示例性实施例2的负极活性材料的20000倍扫描电镜照片;

图6为根据本申请示例性实施例3的负极活性材料的50000倍扫描电镜照片;

图7为根据本申请示例性实施例8的负极活性材料的20000倍扫描电镜照片;

图8A为根据实施例2的负极活性材料EDX元素面扫描图;

图8B为根据实施例3的负极活性材料EDX元素面扫描图;

图9为根据本申请示例性实施例的负极活性材料全电池的循环性能图。

具体实施方式

[0031] 有鉴于上述背景技术,硅氧化合物也存在其特定的问题。该材料在首次嵌锂时,颗粒表面由于与电解液发生较多副反应,往往会生成较厚的SEI膜;同时,颗粒内部会生成硅酸锂和氧化锂等无法可逆脱锂的物质,造成电池内锂离子的不可逆损失。上述两类不可逆反应导致含硅氧化合物负极的锂离子电池首次库伦效率较低,从而限制了全电池能量密度的提升。此外,硅氧化合物还存在离子和电子导电率较低、电池循环过程中库伦效率较低等问题。基于上述问题,科研人员进行了以下方面的改进。

[0032] 具体而言,为了改善硅氧化合物的导电性,以获得高容量和更好的循环保持率,可在硅氧化合物表层包覆碳膜等导电材料。为了提高首次充放电效率,可对硅氧化合物嵌入锂元素,包括将硅氧化合物与锂金属进行高温混炼,或使用电化学方法对硅氧化合物嵌入锂元素,或利用高能机械混合使得硅氧化合物与作为锂化剂的金属锂或有机锂化合物混合的同时原位发生反应,亦或是使含锂化合物与硅氧化合物高温下发生反应,实现对硅氧

化合物嵌入锂元素。由于含锂化合物的存在,该类材料往往呈现较强的碱性,导致材料的耐水性较低。因此,在实际电池生产的水系匀浆过程中,若使用含有此类含硅氧锂化合物的负极活性材料,则浆料由于材料碱性较高容易发生变性;同时,由于含硅氧锂化合物的耐水性较差,容易与水发生反应,导致浆料涂布时的质量较差和成品率较低。

[0033] 有鉴于此,本申请提供一种新型的负极活性材料。

[0034] 下面参考具体实施例,对本申请进行说明。

[0035] 【负极活性材料】

图1为根据本申请示例性实施例的负极活性材料的剖面示意图。

[0036] 参见图1,根据示例性实施例,本申请提供一种用于电池的负极活性材料,该种材料包含负极活性物质颗粒,其中负极活性物质颗粒包括硅氧化合物颗粒101、锂元素及非锂金属元素和磷的复合氧化物包覆层103。在一些实施例中,硅氧化合物颗粒101含有硅氧化合物、单质纳米硅及锂元素。硅氧化合物颗粒101表面至少一部分附着有锂元素及非锂金属元素和磷的复合氧化物包覆层103。

[0037] 如图1所示,根据示例性实施例,硅氧化合物颗粒101包括含量为0.1~20wt%的锂元素。根据一些实施例,这些锂元素可以 Li_4SiO_4 、 Li_2SiO_3 、 $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 Li_8SiO_6 及 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 中的至少一种形式存在于硅氧化合物颗粒101中。该种含锂元素的负极活性物质颗粒的中值粒径为0.2~20微米,优选为1~15微米,更优选为2~10微米。

[0038] 根据一些实施例,硅氧化合物颗粒101中的硅元素含量为30~80wt%,优选为35~65wt%,更优选为40~65wt%。

[0039] 如图1所示,根据一些实施例,M金属和磷的复合氧化物包覆层103的质量占比小于硅氧化合物颗粒101的10wt%,优选为5wt%,更优选为3wt%。

[0040] 根据示例性实施例,复合氧化物包覆层103可用化学式 $\text{Li}_x\text{N}_y\text{P}_z\text{O}_w$ 表示,其中N为非锂金属元素,同时满足 $x>0, y>0, z>0, w>0$ 。根据另一些实施例,复合氧化物包覆层103中包含 $\text{Li}_x\text{N}_y\text{P}_z\text{O}_w$,还可以包括: $\text{Li}_x\text{P}_y\text{O}_z$ 和/或 $\text{N}_x\text{P}_y\text{O}_z$,其中N为非锂金属元素,同时满足 $x_1>0, x_2>0, y_1>0, z_1>0, y_2>0, z_2>0$ 。

[0041] 根据示例性实施例,复合氧化物包覆层103中可以同时含有 $\text{Li}_x\text{P}_y\text{O}_z$ 和 $\text{N}_x\text{P}_y\text{O}_z$,其中N为非锂金属元素,同时满足 $x_3>0, x_4>0, y_3>0, z_3>0, y_4>0, z_4>0$ 。

[0042] 锂元素及非锂金属元素和磷的复合氧化物包覆层103含有锂离子的快离子导体。根据示例性实施例,快离子导体可以视为固体电解质,在室温下,本申请负极活性材料中含有的锂离子快离子导体包覆层对于锂离子的离子电导率大于 10^{-8} S/cm,同时具有可忽略的电子电导率。

[0043] 根据示例性实施例,锂元素及非锂金属元素和磷的复合氧化物包覆层103中所包含的非锂金属元素包括钛、镁、铝、锆、钙、锌中的一种或多种,非锂金属元素的质量占比小于负极活性物质颗粒的3wt%,优选为1.5wt%,更优选为1wt%。此外,根据一些实施例,锂元素及非锂金属元素和磷的复合氧化物包覆层103含有磷酸根或偏磷酸根或焦磷酸根。

[0044] 图2为根据本申请另一实施例的负极活性材料的剖面示意图。

[0045] 参见图2,根据示例性实施例,本申请的负极活性材料包括硅氧化合物颗粒201、碳膜层203及锂元素及非锂金属元素和磷的复合氧化物包覆层205。根据一些实施例,锂元素及非锂金属元素和磷的复合氧化物包覆层205为原位包覆层。

[0046] 如图2所示,根据一些实施例,硅氧化合物颗粒201中锂元素含量为2~18wt%,更为可选地,锂元素含量为4~15wt%。并且硅氧化合物颗粒201的中值粒径为1~15微米,更为可选地,为2~10微米。通过向所述硅氧化合物预嵌入锂离子,其与传统的硅氧化合物负极材料相比,含锂硅氧化合物的首次库伦效率和循环保持率得到明显的提高。

[0047] 此外,如图2所示,根据示例性实施例,硅氧化合物颗粒201中还包括单质硅纳米颗粒207,分散于硅氧化合物颗粒201内。根据一些实施例,单质硅纳米颗粒207的中值粒径为0.1~35纳米,可选地为0.5~20纳米,更为可选地为1~15纳米,该颗粒在经历锂离子嵌入脱出的循环时,颗粒发生的膨胀较小且不易破裂,使得使用该材料的锂离子二次电池的循环膨胀小且循环稳定。

[0048] 根据一些实施例,负极活性物质颗粒中的硅含量为35~65wt%。更为可选地,负极活性物质颗粒中的硅元素含量为40~65wt%。

[0049] 如图2所示,根据示例性实施例,碳膜层203位于硅氧化合物颗粒201和锂元素及非锂金属元素和磷的复合氧化物包覆层205之间,包覆在硅氧化合物颗粒201表面。该碳膜层203的厚度范围在0.001~0.5微米之间。根据一些实施例,可选地,碳膜层厚度为0.005~2微米,更为可选地,碳膜层的厚度为0.1~1微米。此外,碳膜层的质量占比可以为负极活性物质颗粒的0.01~20wt%,可选地为0.1~15wt%,更为可选地为1~12wt%。碳膜层的存在可以有效提高颗粒的电导率,降低负极极片中颗粒之间、负极极片和集流体的接触电阻,从而提高材料的脱嵌锂效率,降低锂离子电池的极化并促进其循环稳定性。

[0050] 如图2所示,根据示例性实施例,锂元素及非锂金属元素和磷的复合氧化物包覆层205的质量占比小于硅氧化合物颗粒201的5wt%,更为可选地,质量占比小于硅氧化合物颗粒201的3wt%。在本实施例中,锂元素及非锂金属元素和磷的复合氧化物包覆层205的质量占比小于硅氧化合物颗粒201的2wt%。

[0051] 根据一些实施例,负极活性材料中锂元素及非锂金属元素和磷的复合氧化物包覆层205中的非锂金属质量占比小于负极活性物质颗粒的1.5wt%,可选地为1wt%。在本实施例中,非锂金属质量占比小于负极活性物质颗粒的0.5wt%。

[0052] 根据一些实施例,本申请所提供的负极活性材料包含原位生长的锂元素及非锂金属元素和磷的复合氧化物包覆层,该包覆层具有锂离子的快离子导体特性,可以在电解液和硅氧化合物颗粒之间搭建锂离子的快速传输通道,提升电化学反应的动力学,降低负极活性材料的极化,提高其快速充放电性能和高倍率下的能量密度。

[0053] 此外,该原位生长的复合氧化物包覆层还能起到人造SEI的作用,将硅氧化合物内部的硅纳米颗粒与外界电解液隔绝,减少其与电解液发生的副反应,极大提高材料在电池充放电循环过程中的库伦效率和容量稳定性。

[0054] 此外,由于锂元素及非锂金属元素和磷的复合氧化物包覆层不溶于水,因此该包覆层可大大提高含锂硅氧化合物的稳定性,有效阻隔颗粒内部与外界水分的接触,避免了水系匀浆过程中材料与水发生反应造成活性成分的损失;同时,所述包覆层可以抑制含锂硅氧化合物碱性的释放,降低材料的pH值,提高水系浆料的稳定性,因此有效避免了涂布过程中因产气、浆料流变性和稳定性恶化造成的极片针孔、凹坑、面密度不均、粘接差等极片质量问题。

[0055] 【负极活性材料的制备方法】

图3为根据本申请示例性实施例的负极活性材料的制备方法流程图。

[0056] 根据一些实施例,在S301中,准备硅氧化合物颗粒。制备的具体过程可采用如下所述步骤进行。首先,在惰性气体氛围或者减压条件下,将金属硅粉末与二氧化硅粉末的混合物在900℃~1600℃的温度范围内加热,从而产生氧化硅气体。由原料加热反应产生的气体会沉积在吸附板上。在将反应炉内温度降低到100℃以下时取出沉积物,使用球磨机、气流粉碎机等设备进行粉碎和粉末化,得到硅氧化合物颗粒备用。然后转入S303中。

[0057] 根据示例性实施例,负极活性物质颗粒包括上述硅氧化合物颗粒。硅氧化合物颗粒包括氧化硅材料。在本实施例中,硅氧化合物颗粒中的硅氧化学计量比为1:0.4~1:2,可选地为1:0.6~1:1.5,更为可选地为1:0.8~1:1.2,除硅氧之外还有其他微量的杂质元素。

[0058] 在S303中,嵌入锂元素于硅氧化合物颗粒中。

[0059] 根据一些实施例,在S303嵌入锂元素之前,包括在硅氧化合物颗粒表面包覆碳膜层。

[0060] 根据示例性实施例,硅氧化合物可以是未经歧化的硅氧化合物,也可以经过歧化热处理的硅氧化合物,其中,歧化热处理温度包括600~1100℃,可选地为700~1000℃。

[0061] 碳膜层可通过化学气相沉积(CVD)的方式直接得到,CVD所采用的碳源为碳氢化合物气体,所述碳氢化合物气体的分解温度可以为600~1100℃,优选为750~950℃。所述碳膜层也可以通过先进行碳反应包覆再在非氧化气氛中进行热处理碳化的方式得到。所述碳反应包覆方法可以采用机械融合机、VC混合机、包覆釜、喷雾干燥、砂磨机或高速分散机中的任意一种,包覆时选用的溶剂是水、甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、乙二醇、乙醚、丙酮、N-甲基吡咯烷酮、甲基丁酮、四氢呋喃、苯、甲苯、二甲苯、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、三氯甲烷中的一种或多种的组合。所述碳反应源可以是煤沥青、石油沥青、聚乙烯醇、环氧树脂、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、葡萄糖、蔗糖、聚丙烯酸、聚乙烯吡咯烷酮中的一种或多种的组合。所述热处理碳化所用设备可以为回转炉、钢包炉、辊道窑、推板窑、气氛箱式炉或管式炉中的任意一种。所述热处理碳化的温度可以为600~1100℃,优选为700~1000℃,保温时间为0.5~24小时。所述非氧化气氛可以由下述至少一种气体提供:氮气、氩气、氢气或氦气。

[0062] 根据一些实施例,硅氧化合物颗粒可以是完全、部分也可以是完全不包覆有碳膜层。

[0063] 根据一些实施例,在形成碳膜层之后,嵌入锂元素于硅氧化合物颗粒。硅氧化合物颗粒的掺杂(嵌入锂元素)可采用电化学掺杂、液相掺杂和热掺杂等方式。锂元素的掺杂气氛为非氧化性气氛,该非氧化性气氛由氮气、氩气、氢气或氦气中的至少一种构成。

[0064] 嵌入锂元素方法(锂掺杂改性法):

1、电化学法

提供一个电化学池,其中包含浴槽、阳极电极、阴极电极和电源四个部件,而阳极电极和阴极电极分别连接电源的两端。同时,阳极电极接通锂源,而阴极电极接通包含有硅氧化合物颗粒的容器。在浴槽中填充有机溶剂,使锂源(阳极电极)和包含有硅氧化合物颗粒的容器(阴极电极)浸没于有机溶剂中。接通电源后,由于电化学反应的发生,锂离子嵌入硅氧化合物结构中,得到锂掺杂改性的硅氧化合物颗粒。上述有机溶剂可采用碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、氟代碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、乙酸乙酯、

乙酸丙酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、二甲基亚砷等溶剂。另外,该有机溶剂中还含有电解质锂盐,可采用六氟磷酸锂(LiPF₆)、四氟硼酸锂(LiBF₄)、高氯酸锂(LiClO₄)等。上述锂源(阳极电极)可采用锂箔,或锂化合物,如碳酸锂、氧化锂、氢氧化锂、钴酸锂、磷酸铁锂、锰酸锂、磷酸钒锂、镍酸锂等。

[0065] 2、液相掺杂法

将金属锂、电子转移催化剂、硅氧化合物颗粒加入醚基溶剂中,在非氧化气氛中持续搅拌并加热保持恒温反应,直至溶液中的金属锂完全消失。在电子转移催化剂的作用下,金属锂可以溶解于醚基溶剂中,并形成锂离子的配位化合物,具有较低的还原电势,因此可与硅氧化合物发生反应,锂离子进入硅氧化合物结构中。所述电子转移催化剂包括联苯、萘等。所述醚基溶剂包括甲基丁基醚、乙二醇丁醚、四氢呋喃、乙二醇二甲醚等。所述恒温反应温度为25~200℃。所述非氧化性气氛由下述至少一种气体提供:氮气、氩气、氢气或氦气。

[0066] 3、热掺杂法

将硅氧化合物颗粒与含锂化合物均匀混合,然后在非氧化气氛中进行热处理。所述含锂化合物包括氢氧化锂、碳酸锂、氧化锂、过氧化锂、氢化锂、硝酸锂、醋酸锂、草酸锂等。所述混合方法采用高速分散机、高速搅拌磨、球磨机、锥形混合机,螺旋混合机,搅拌式混合机或VC混合机中的任意一种。所述热处理所用设备为回转炉、钢包炉、内胆炉、辊道窑、推板窑、气氛箱式炉或管式炉中的任意一种。所述热处理的温度为400~900℃,优选为550~850℃,保温时间为0.1~12小时,升温速度大于0.1℃每分钟,小于20℃每分钟。所述非氧化性气氛由下述至少一种气体提供:氮气、氩气、氢气或氦气。

[0067] S303嵌入锂元素的步骤在包覆碳膜层之后进行,可以抑制热处理过程中硅氧化合物内硅晶粒的长大。由此,纳米级的单质硅颗粒均匀分散并被固定在硅酸锂化合物或者硅氧化合物基体内,可以有效抑制硅纳米颗粒的膨胀,并阻止硅颗粒在充放电过程中逐渐融并成更大尺寸的颗粒,从而降低电池在循环过程中的膨胀变形和减少硅材料的电学失效,使得使用该材料的锂离子二次电池的循环膨胀小且循环稳定。此外,包覆碳膜层的步骤在嵌入锂元素之前进行,有利于得到质量更好、包覆更完整的碳膜层。

[0068] 完成嵌入锂元素之后,转入S305中。

[0069] 在S305中,根据示例性实施例,在硅氧化合物颗粒表面原位生长复合氧化物包覆层,在硅氧化合物颗粒表面原位生长锂元素及非锂金属元素和磷的复合氧化物。根据一些实施例,锂元素及非锂金属元素和磷的复合氧化物包覆层可以完全覆盖或部分覆盖含锂元素的硅氧化合物颗粒表面。

[0070] 原位生长包覆层的步骤中,可以通过液相法或气相法在含锂硅氧化合物颗粒表面原位生长锂元素及非锂金属元素和磷的复合氧化物包覆层。其中,通过液相法原位包覆时,将水溶性或醇溶性的非锂金属盐、磷酸盐或偏磷酸盐配成一定浓度的溶液,可选的,一定浓度的溶液还包括水溶性或醇溶性的锂盐,然后通过溶液法在硅氧化合物颗粒表面原位生长锂元素及非锂金属元素和磷的复合氧化物包覆层。

[0071] 进一步地,根据一些实施例,在上述原位生长锂元素及非锂金属元素和磷的复合氧化物包覆层之后,可以包含热处理步骤,在热处理步骤中,所述包覆层中所含有的磷酸根可能转换为偏磷酸根。热处理步骤工艺参数包括:温度为150~900℃,保温时间为0.1~12小时,气氛可以选择真空或非氧化性气氛。其中非氧化性气氛包括氮气、氩气、氢气或氦气中

的至少一种。此外,所述热处理温度不得高于嵌入锂元素的热处理温度。

[0072] 【负极活性材料的表征方法】:

1、材料检测:采用以下设备对各个实施例及对比例所制备的负极活性材料进行表征:采用丹东百特BetterSize 2000型激光粒度仪测试负极活性材料的粒径分布。采用Hitachi SU8010型扫描电子显微镜观察负极活性材料的表面形貌。采用EDX元素测试仪对负极活性材料进行元素成分分析。

[0073] 2、匀浆及极片制作:取上述负极活性材料18份,人造石墨77份,导电添加剂2.5份,粘结剂2.5份,在水性体系下进行匀浆涂布,然后烘干、碾压,得到含有本申请负极活性材料的负极极片。

[0074] 3、产气监测:取部分上述水系匀浆浆料做耐水性测试和稳定性测试。

[0075] 取30g上述水系匀浆浆料保存于65℃,并确认上述浆料在此条件下何时开始产气。在常规水系匀浆过程中,浆料温度一般维持在25~30℃。因此,本专利所采用的浆料稳定性的评测方法,严苛程度已远超越实际水系匀浆涂布生产过程的条件。在本评测方法下,若浆料可坚持24小时不产气,则可认为该浆料中的负极活性材料耐水性强,稳定性好,可用于大规模的水系匀浆。

[0076] 3、半电池评估:将上述含有本申请负极活性材料的负极极片与隔膜、锂片、不锈钢垫片依次叠放并滴加200μL电解液后封口制成2016式锂离子半电池。用武汉市蓝电电子股份有限公司的小(微)电流量程设备测试容量及放电效率。测得含有本申请负极活性材料的负极的半电池的首圈嵌锂比容量和效率。

[0077] 4、全电池评估:将各实施例及对比例所制备获得负极活性材料的负极片经过分切、真空烘烤、与配对正极片和隔膜一起进行卷绕并装进相应大小的铝塑壳中,注入一定量电解液并除气封口,化成后得到一个约3.2Ah的锂离子全电池。用深圳市新威尔电子有限公司的电池测试仪测试该全电池在0.2C和3C下的容量、能量和恒流充入比,在0.7C倍率下充放电循环500次得到容量保持率。

[0078] 下面结合具体实施例对本申请做进一步说明。

[0079] 实施例1

准备500克中值粒径为5微米且硅氧原子比为1:1的硅氧化合物颗粒。在相对湿度低于30%的干燥间内,将500克上述硅氧化合物粉末、70克金属锂带和联苯加入一个可密封玻璃容器中,然后加入甲基丁基醚并在氩气气氛下搅拌反应。随后,将容器内的甲基丁基醚去除后,烘干,将得到的粉末置于氩气氛围下进行热处理,300℃保温2小时,自然冷却后可得到锂掺杂的硅氧化合物粉末。

[0080] 取500克上述步骤后得到的材料,将其加入磷酸二氢锂水溶液中,随后将含有水溶性镁盐的水溶液匀速滴加到上述分散液中。上述反应结束后,利用抽滤的方式将粉末与溶液分离,烘干后得到表面包覆有磷酸锂(Li₃P₀4)及磷酸镁(Mg₃(P₀4)₂)共沉淀的复合包覆层的含锂硅氧化合物颗粒。通过称重分析,材料增重了7wt%,其中镁元素的质量占含锂硅氧化合物颗粒的2wt%。图4所示为实施例1的最终产品的扫描电子显微镜照片,可以明显看到含锂硅氧化合物颗粒表面原位生长了一层完整的复合包覆层。

[0081] 取上述负极活性材料18份,人造石墨77份,导电添加剂2.5份,粘结剂2.5份,在水性体系下进行匀浆,取部分水系匀浆浆料做耐水性和稳定性测试,其他浆料用于涂布,然后

烘干、碾压,得到含硅负极极片。

[0082] 取约30克上述匀浆浆料保存于65℃恒温水浴并监测其开始产气时间。在此苛刻条件下,上述浆料可坚持一周以上不产气。

[0083] 在本实施例中,负极活性材料的18%半电池评估结果为:首次可逆嵌锂比容量为566.4mAh/克,首次充放电效率为88%。

[0084] 在本实施例中,负极活性材料全电池评估结果为:在0.2C倍率下的体积能量密度为764.7Wh/L,在3C倍率下的体积能量密度为在0.2C倍率下的体积能量密度的89.30%,500次充放电循环后容量保持率为79.3%。

[0085] 实施例2

称取1000克中值粒径为5微米的氧化亚硅颗粒,置于CVD炉中。以乙炔为碳源,在950℃下进行包覆反应,得到包覆有完整碳膜层的硅氧化物颗粒。

[0086] 取500克上述具有碳膜层的硅氧化物颗粒,利用类似实施例1的方式对所得具有碳膜层的硅氧化物颗粒嵌入锂元素,其中金属锂带的添加量为60克,后续的热处理温度为550℃保温2小时,得到包覆碳膜的含锂硅氧化物颗粒。

[0087] 取500克上述嵌入锂元素的硅氧化物颗粒,利用喷雾干燥包覆工艺形成锂元素及非锂金属元素和磷的复合氧化物包覆层。

[0088] 将上述含锂硅氧化物颗粒、水溶性磷酸盐、水溶性锂盐、水溶性锌盐和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)在去离子水中高速分散后,将浆料进行喷雾干燥处理。随后将得到的粉末在氩气氛围下,400℃加热4小时,得到表面包覆有锂锌磷的复合氧化物包覆层的含锂硅氧化物颗粒,所述包覆层同时含有偏磷酸锂和偏磷酸锌。根据SEM照片(如图5所示)分析,可以明显看到含锂硅氧化物颗粒表面原位生长了一层复合包覆层。通过称重分析,发现经过该步骤包覆改性后,材料增重了2wt%,其中锌元素的质量占含锂硅氧化物颗粒的0.5wt%。并通过EDX元素mapping图可以看出包覆层含有锌元素及磷元素,如图8A所示。

[0089] 含有该材料的水系匀浆浆料在65℃加速实验下,可坚持一周以上不产气。

[0090] 同理于上述实施例,制备含有本申请制得负极活性材料的负极极片。

[0091] 在本实施例中,负极活性材料的18%半电池评估结果为:首次可逆嵌锂比容量为587.9mAh/克,首次充放电效率为89.3%。

[0092] 在本实施例中,负极活性材料全电池评估结果为:在0.2C倍率下的体积能量密度为801.9Wh/L,在3C倍率下的体积能量密度为在0.2C倍率下的体积能量密度的93%,500次充放电循环后容量保持率为84.8%。

[0093] 实施例3

称取1000克中值粒径为5微米的氧化亚硅颗粒,置于CVD炉中。以乙炔为碳源,在950℃下进行包覆反应,得到包覆有完整碳膜层的硅氧化物颗粒。

[0094] 接下来采用热掺杂法进行锂金属掺杂,具体而言:取500克上述颗粒混合68.4克氢氧化锂,将混合粉末置于氩气氛围下进行热处理,650℃保温6小时,自然冷却后得到包覆碳膜的含锂硅氧化物。

[0095] 取500克上述完成嵌入锂元素的硅氧化物颗粒,利用和实施例2类似的喷雾干燥包覆工艺形成锂元素及非锂金属元素和磷的复合氧化物包覆层。其中,所用前驱体为水溶性磷酸盐、水溶性锂盐和钛酸四丁酯。喷雾干燥后的热处理工艺为650℃保温4小时,得到包

覆有锂钛磷复合包覆层的含锂硅氧化合物颗粒。根据SEM照片(图6)分析,可以明显看到含锂硅氧化合物颗粒表面原位生长了一层复合包覆层。通过称重分析,发现经过该步骤包覆改性后,材料增重了1wt%,其中钛元素的质量占含锂硅氧化合物颗粒的0.25wt%。并通过EDX元素面扫描图(图8B)可以看出包覆层含有钛元素及磷元素。

[0096] 含有该材料的水系匀浆浆料在65℃加速实验下,可坚持一周以上不产气。

[0097] 同理于上述实施例,制备含有本申请制得负极活性材料的负极极片。

[0098] 在本实施例中,负极活性材料的18%半电池评估结果为:首次可逆嵌锂比容量为578.6mAh/克,首次充放电效率为91.2%。

[0099] 在本实施例中,负极活性材料全电池评估结果为:在0.2C倍率下的体积能量密度为818Wh/L,在3C倍率下的体积能量密度为在0.2C倍率下的体积能量密度的95.1%,在3C充电倍率下的恒流充入比为84.8%,500次充放电循环后容量保持率为85.7%(如图9所示)。

[0100] 实施例4

将1000g中值粒径为5微米的氧化亚硅颗粒和50g煤沥青粉末干法混合均匀后,加热搅拌得到煤沥青包覆的硅氧化合物材料。将上述材料在氮气氛围下加热至1000℃使煤沥青碳化。将冷却后得到的材料过500目筛网,得到碳膜包覆的硅氧化合物粉末。

[0101] 接下来采用类似实施例3的热掺杂法进行锂金属掺杂,但将氢化锂的量调整为45.6g,并将热处理工艺调整为850℃保温3小时,得到包覆碳膜的含锂硅氧化合物。

[0102] 随后采用类似实施例3的喷雾干燥包覆工艺形成锂钛磷复合包覆层。其中,喷雾干燥后的热处理工艺为850℃保温2小时,所得到的复合包覆层为磷酸钛锂(LiTi₂(PO₄)₃)。

[0103] 通过称重分析,发现经过该步骤包覆改性后,材料增重了3wt%,其中钛元素的质量占含锂硅氧化合物颗粒的0.75wt%。

[0104] 含有该材料的水系匀浆浆料在65℃加速实验下,可坚持一周以上不产气。

[0105] 同理于上述实施例,制备含有本申请制得负极活性材料的负极极片。

[0106] 在本实施例中,负极活性材料的18%半电池评估结果为:首次可逆嵌锂比容量为554.8mAh/克,首次充放电效率为90.8%。

[0107] 在本实施例中,负极活性材料全电池评估结果为:在0.2C倍率下的体积能量密度为784.9Wh/L,在3C倍率下的体积能量密度为在0.2C倍率下的体积能量密度的92.8%,500次充放电循环后容量保持率为80.6%。

[0108] 实施例5

相比实施例4,本实施例采用相同的原料和包覆碳膜工艺。随后采用电化学预锂的方法对上述硅氧化合物进行锂金属掺杂,锂金属的掺杂量占硅氧化合物质量的7%。

[0109] 随后取500克上述步骤得到的材料,将其加入磷酸盐水溶液中。随后,将含有水溶性镁盐的水溶液匀速滴加到上述分散液中。上述反应结束后,利用抽滤的方式将粉末与溶液分离,烘干后得到表面包覆有锂镁磷复合包覆层的含锂硅氧化合物颗粒。

[0110] 通过称重分析,发现经过该步骤包覆改性后,材料增重了5wt%,其中镁元素的质量占含锂硅氧化合物颗粒的1wt%。

[0111] 含有该材料的水系匀浆浆料在65℃加速实验下,可坚持一周以上不产气。

[0112] 同理于上述实施例,制备含有本申请制得负极活性材料的负极极片。

[0113] 在本实施例中,负极活性材料的18%半电池评估结果为:首次可逆嵌锂比容量为

585mAh/克,首次充放电效率为86.8%。

[0114] 在本实施例中,负极活性材料全电池评估结果为:在0.2C倍率下的体积能量密度为771.1Wh/L,在3C倍率下的体积能量密度为在0.2C倍率下的体积能量密度的90.6%,500次充放电循环后容量保持率为81.8%。

[0115] 实施例6

称取1000克中值粒径为5微米的氧化亚硅颗粒,采用和实施例2一样的包覆碳膜工艺,得到包碳的硅氧化合物。随后利用类似实施例2的方式掺杂锂元素,其中金属锂带的添加量为50克,后续在管式炉中的热处理温度为600℃保温2小时,得到包覆碳膜的含锂硅氧化合物颗粒。

[0116] 然后取500克上述步骤得到的材料,将其加入含有磷酸盐的水溶液中。随后,将溶解了铝盐的水溶液匀速滴加到上述分散液中。上述反应结束后,利用抽滤的方式将粉末与溶液分离,烘干后得到表面包覆有锂铝磷复合包覆层的含锂硅氧化合物颗粒。

[0117] 通过称重分析,发现经过该步骤包覆改性后,材料增重了0.2wt%,其中铝元素的质量占含锂硅氧化合物颗粒的0.03wt%。

[0118] 含有该材料的水系匀浆浆料在65℃加速实验下,可坚持36小时不产气。

[0119] 同理于上述实施例,制备含有本申请制得负极活性材料的负极极片。

[0120] 在本实施例中,负极活性材料的18%半电池评估结果为:首次可逆嵌锂比容量为599.8mAh/克,首次充放电效率为89.2%。

[0121] 在本实施例中,负极活性材料全电池评估结果为:在0.2C倍率下的体积能量密度为806.2Wh/L,在3C倍率下的体积能量密度为在0.2C倍率下的体积能量密度的95.4%,500次充放电循环后容量保持率为86.3%。

[0122] 实施例7

称取1000克中值粒径为5微米的氧化亚硅颗粒,采用和实施例4一样的包覆碳膜的工艺,得到包碳的硅氧化合物颗粒。

[0123] 接下来采用热掺杂法进行锂金属掺杂,具体而言:取500克上述颗粒混合85.7克氢氧化锂,将混合粉末放置于管式炉中,在氩气氛围下进行热处理,以10℃/min的升温速率升温至900℃后保持3小时,自然冷却后将材料从管式炉中取出并过500目筛网,得到包覆碳膜的含锂硅氧化合物。

[0124] 取上述完成嵌入锂元素的硅氧化合物颗粒,利用和实施例4类似的喷雾干燥包覆工艺形成锂钛磷复合氧化物包覆层。喷雾干燥后的热处理工艺为850℃保温2小时,得到包覆有锂钛磷复合包覆层的含锂硅氧化合物颗粒。

[0125] 通过称重分析,发现经过该步骤包覆改性后,材料增重了6wt%,其中钛元素的质量占含锂硅氧化合物颗粒的1.5wt%。

[0126] 含有该材料的水系匀浆浆料在65℃加速实验下,可坚持一周以上不产气。

[0127] 同理于上述实施例,制备含有本申请制得负极活性材料的负极极片。

[0128] 在本实施例中,负极活性材料的18%半电池评估结果为:首次可逆嵌锂比容量为537.9mAh/克,首次充放电效率为90.4%。

[0129] 在本实施例中,负极活性材料全电池评估结果为:在0.2C倍率下的体积能量密度为768Wh/L,在3C倍率下的体积能量密度为在0.2C倍率下的体积能量密度的88.8%,500次充

放电循环后容量保持率为76.3%。

[0130] 实施例8

类似于实施例3,称取1000克中值粒径为5微米的氧化亚硅颗粒并采用相同的包覆碳膜工艺以及锂掺杂工艺,得到包覆碳膜的含锂硅氧化合物粉末。

[0131] 取500克上述完成嵌入锂元素的硅氧化合物颗粒、5克磷酸钛锂(LiTi₂(PO₄)₃)粉末、及溶剂进行混合。搅拌分散后,利用抽滤去除溶剂,并在100℃下真空干燥,使磷酸钛锂亚微米粉末分散附着于硅氧化合物颗粒表面,得到表面包覆有磷酸钛锂颗粒和碳膜层的含锂硅氧化合物(如图7所示)。

[0132] 通过称重分析,发现经过该步骤包覆改性后,材料增重了1wt%,其中钛元素的质量占含锂硅氧化合物颗粒的0.25wt%。

[0133] 含有该材料的水系匀浆浆料在65℃加速实验下,12小时左右开始产气。

[0134] 同理于上述实施例,制备含有本申请制得负极活性材料的负极极片。

[0135] 在本实施例中,负极活性材料的18%半电池评估结果为:首次可逆嵌锂比容量为560mAh/克,首次充放电效率为88.2%。

[0136] 在本实施例中,负极活性材料全电池评估结果为:在0.2C倍率下的体积能量密度为778.5Wh/L,在3C倍率下的体积能量密度为在0.2C倍率下的体积能量密度的86.3%,在3C充电倍率下的恒流充入比为78.82%,500次充放电循环后容量保持率为72.5%。

[0137] 对比例1

类似于实施例2,区别在于没有形成锂元素及非锂金属元素和磷的复合氧化物包覆层的工艺过程,因此产品为包覆碳膜的含锂硅氧化合物。

[0138] 含有该材料的水系匀浆浆料在65℃加速实验下,1小时内已开始剧烈产气。由于浆料稳定性太差,导致匀浆涂布过程中出现产气和流变性变差的问题,涂布出来的极片质量较差,出现较多凹坑、粘接性差、掉粉等问题,大大影响了电池的性能。

[0139] 在本实施例中,负极活性材料的18%半电池评估结果为:首次可逆嵌锂比容量为580.7mAh/克,首次充放电效率为85.1%。

[0140] 在本实施例中,负极活性材料全电池评估结果为:在0.2C倍率下的体积能量密度为759.5Wh/L,在3C倍率下的体积能量密度为在0.2C倍率下的体积能量密度的82.8%,电池在不到350次循环时保持率开始迅速衰减,500次充放电循环后容量保持率为50%。

[0141] 对比例2

类似于实施例6,区别在于利用溶液法形成锂和磷的复合氧化物包覆层时,没有添加铝盐溶液,通过称重分析,发现经过该步骤包覆改性后,材料增重了0.2wt%。产品为包覆有锂磷氧化物包覆层和碳膜的含锂硅氧化合物颗粒。

[0142] 含有该材料的水系匀浆浆料在65℃加速实验下,6小时内已开始产气,且浆料流变性发生变化,因此涂布出来的极片出现少量凹坑、粘接性差、掉粉等问题,影响了电池的性能。

[0143] 在本实施例中,负极活性材料的18%半电池评估结果为:首次可逆嵌锂比容量为561mAh/克,首次充放电效率为87.7%。

[0144] 在本实施例中,负极活性材料全电池评估结果为:在0.2C倍率下的体积能量密度为774.3Wh/L,在3C倍率下的体积能量密度为在0.2C倍率下的体积能量密度的88.6%,500次

充放电循环后容量保持率为67.1%。

[0145] 对比例3

称取1000克中值粒径为5微米的氧化亚硅颗粒,置于CVD炉中。以乙炔为碳源,在950℃下进行包覆反应,得到包覆有完整碳膜层的硅氧化合物颗粒。接下来采用热掺杂法进行锂金属掺杂,具体而言:取500克上述颗粒混合68.4克氯化锂,放置于氩气氛围下进行热处理,700℃保温3小时,自然冷却后将材料从管式炉中取出并过500目筛网,得到包覆碳膜的含锂硅氧化合物。

[0146] 取500克上述完成嵌入锂元素的硅氧化合物颗粒、铝磷复合氧化物、及溶剂进行混合,搅拌30分钟。溶剂使用纯水,纯水为硅氧化合物颗粒的5倍。铝磷复合氧化物选用磷酸铝(AlPO_4)粉末与偏磷酸铝($\text{Al}(\text{PO}_3)_3$)粉末物的混合物。磷酸铝包含55.46%五氧化二磷,44.54%的三氧化二铝。偏磷酸铝中包含77.82%的五氧化二磷以及22.18%的三氧化二铝。铝磷复合氧化物的中值粒径为0.8微米。搅拌分散后,利用抽滤去除溶剂,并在100℃下真空干燥。使铝磷复合氧化物以五氧化二磷和三氧化二铝质量比为1:70的方式附着于硅氧化合物颗粒表面。

[0147] 通过称重分析,发现经过该步骤包覆改性后,材料增重了1.5wt%。

[0148] 含有该材料的水系匀浆浆料在65℃加速实验下,3小时内已开始产气,且浆料流变性发生变化,因此涂布出来的极片出现凹坑、粘接性差、掉粉等问题,影响了电池的性能。

[0149] 同理于上述实施例,制备含有本申请制得负极活性材料的负极极片。

[0150] 在本实施例中,负极活性材料的18%半电池评估结果为:首次可逆嵌锂比容量为556.4mAh/克,首次充放电效率为86.7%。

[0151] 在本实施例中,负极活性材料全电池评估结果为:在0.2C倍率下的体积能量密度为767.4Wh/L,在3C倍率下的体积能量密度为在0.2C倍率下的体积能量密度的79.5%电池在不到400次循环时保持率开始迅速衰减,500次充放电循环后容量保持率为64.3%。

[0152] 对比例4

类似于实施例1,该对比例采用相同的硅氧化合物原料和锂掺杂工艺,得到含锂硅氧化合物粉末。

[0153] 取500克上述步骤后得到的材料,将其加入磷酸二氢锂水溶液中。随后,将含有可溶性镁盐的水溶液匀速滴加到上述分散液中。上述反应结束后,利用抽滤的方式将粉末与溶液分离,烘干后得到表面包覆有磷酸锂及磷酸镁共沉淀的复合包覆层的含锂硅氧化合物颗粒。

[0154] 通过称重分析,发现经过该步骤包覆改性后,材料增重了14wt%,其中镁元素的质量占含锂硅氧化合物颗粒的4wt%。

[0155] 含有该材料的水系匀浆浆料在65℃加速实验下,可坚持一周以上不产气。

[0156] 同理于上述实施例,制备含有本申请制得负极活性材料的负极极片。

[0157] 在本实施例中,负极活性材料的18%半电池评估结果为:首次可逆嵌锂比容量为524mAh/克,首次充放电效率为84.2%。

[0158] 在本实施例中,负极活性材料全电池评估结果为:在0.2C倍率下的体积能量密度为721.3Wh/L,在3C倍率下的体积能量密度为在0.2C倍率下的体积能量密度的72.1%电池在不到350次循环时保持率开始迅速衰减,500次充放电循环后容量保持率为59.3%。

[0159] 根据一些实施例,本申请中的负极活性材料表面具有原位生长的锂元素及非锂金属元素和磷的复合氧化物包覆层,其中金属元素同时含有锂元素和非锂金属,锂元素及非锂金属元素和磷的复合氧化物包覆层为锂离子的快离子导体组分,因此该锂元素及非锂金属元素和磷的复合氧化物包覆层不会阻碍锂离子的传输,反而会成为锂离子的良导体,有利于降低负极活性材料的极化,提高其快速充放电性能和高倍率下的能量密度。

[0160] 根据一些实施例,本申请中的负极活性材料表面具有不溶于水的锂元素及非锂金属元素和磷的复合氧化物包覆层。锂元素及非锂金属元素和磷的复合氧化物包覆层可大大提高含锂硅氧化合物的稳定性,有效阻隔颗粒内部与外界水分的接触,避免了水系匀浆过程中材料与水发生反应造成活性成分的损失;同时,锂元素及非锂金属元素和磷的复合氧化物包覆层可以抑制含锂硅氧化物碱性的释放,提高水系浆料的稳定性,因此有效避免了涂布过程中因产气、浆料流变性和稳定性恶化造成的极片针孔、凹坑、面密度不均、粘接差等极片质量问题。

[0161] 根据一些实施例,上述锂元素及非锂金属元素和磷的复合氧化物包覆层还能起到人造SEI的作用,将硅氧化物内部的硅纳米颗粒与外界电解液隔绝,减少其与电解液发生的副反应,极大提高材料在电池充放电循环过程中的库伦效率和容量稳定性。

[0162] 根据一些实施例,含锂硅氧化物颗粒内部的硅纳米晶粒尺寸小,且均匀分散并被固定在硅酸锂系化合物或者硅氧化物基体内,该基体可以有效抑制和缓冲硅纳米颗粒的膨胀,并阻止硅颗粒在充放电过程中逐渐融并成更大尺寸的颗粒,防止融并后的大尺寸硅颗粒造成更大的膨胀和部分硅材料的失效。因此使用本申请提供的负极活性材料所制备的锂离子二次电池,具有循环膨胀小、循环稳定性好、能量密度高等优点。

[0163] 显然,上述实施例仅是为清楚地说明本申请所作的举例,而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引申出的显而易见的变化或变动仍处于本申请的保护范围之内。

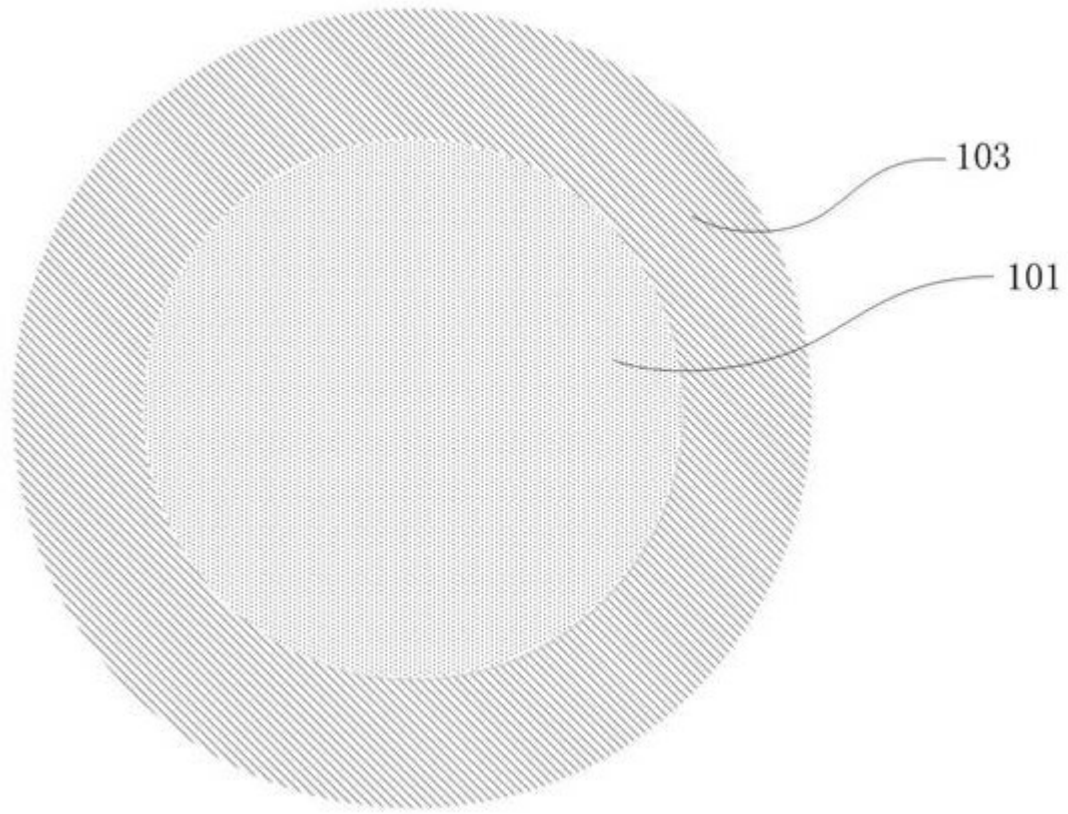


图1

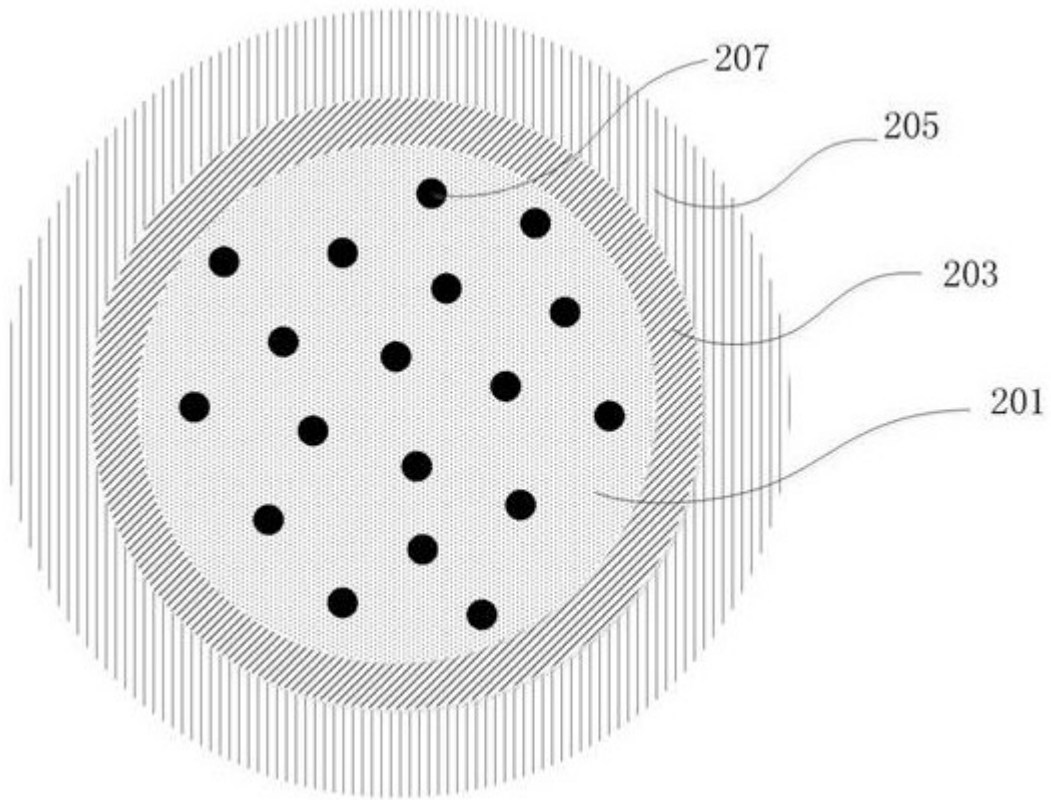


图2

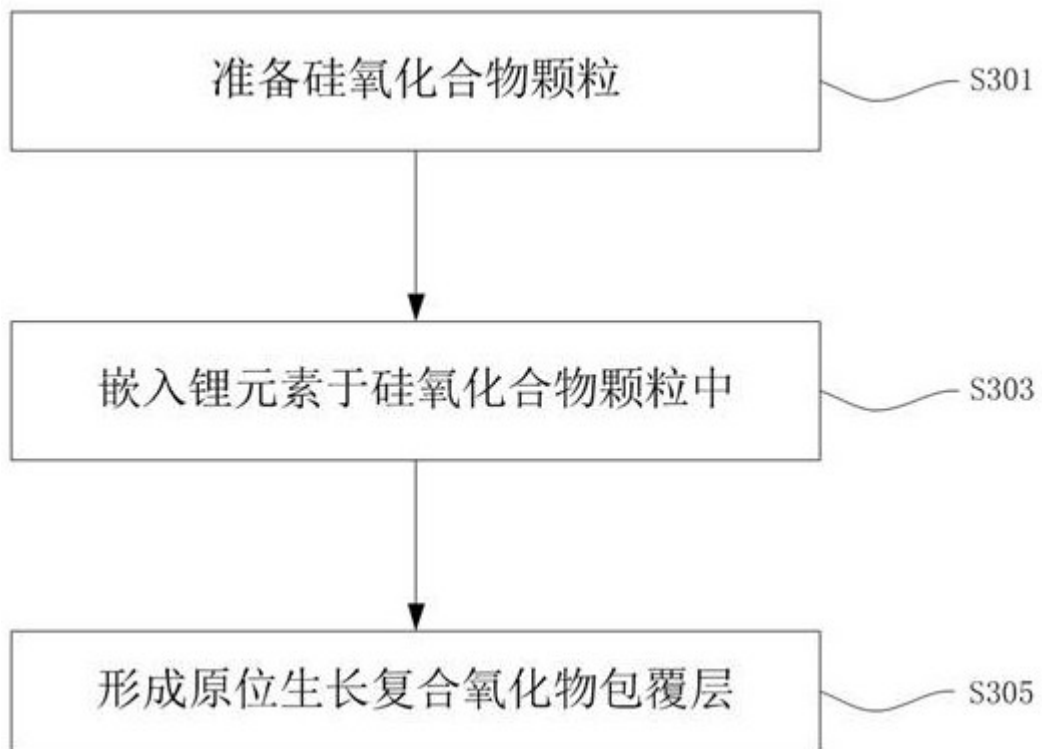


图3

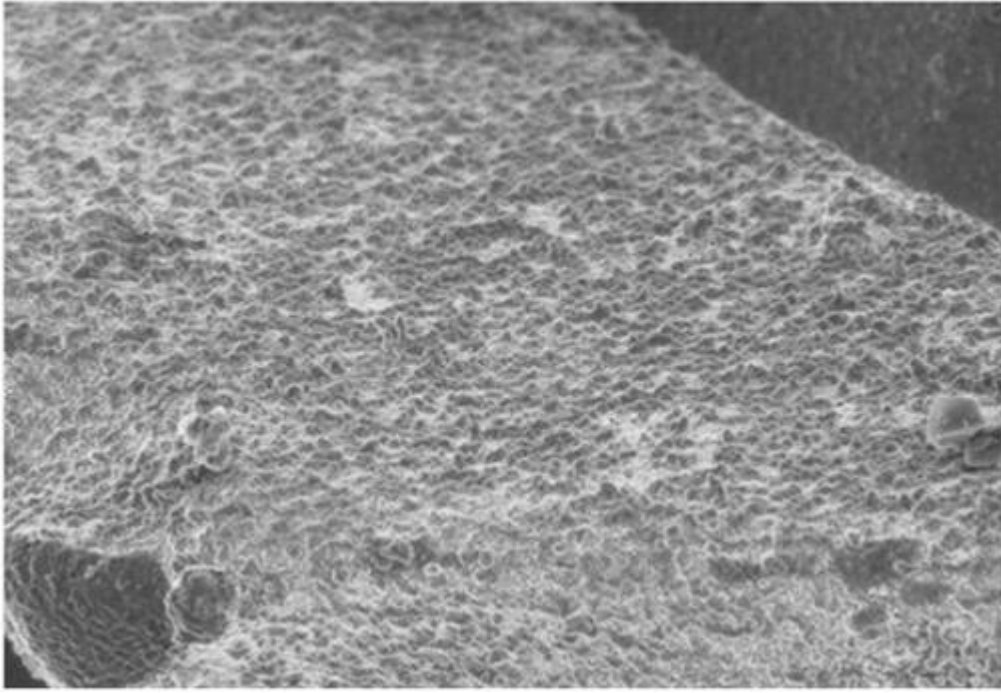


图4

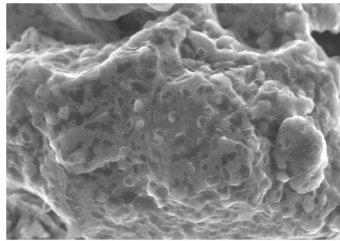


图5

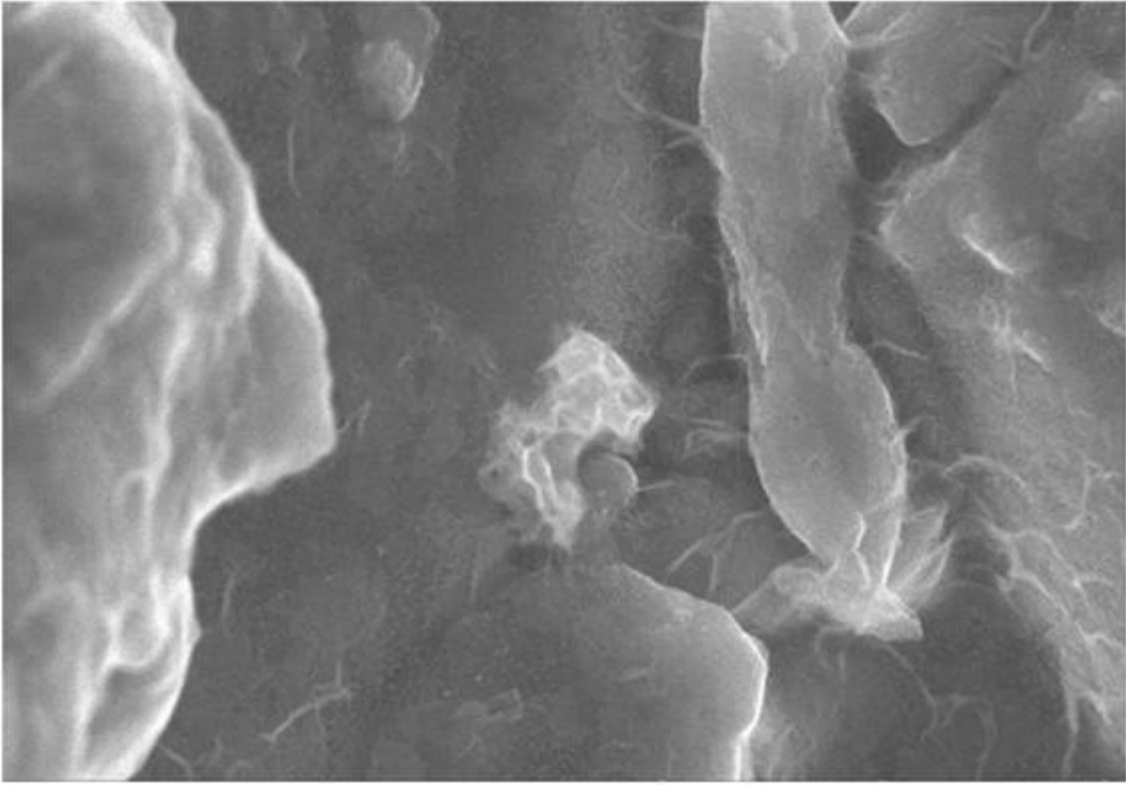


图6

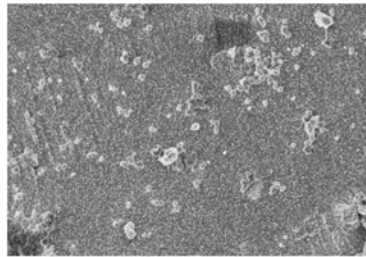


图7

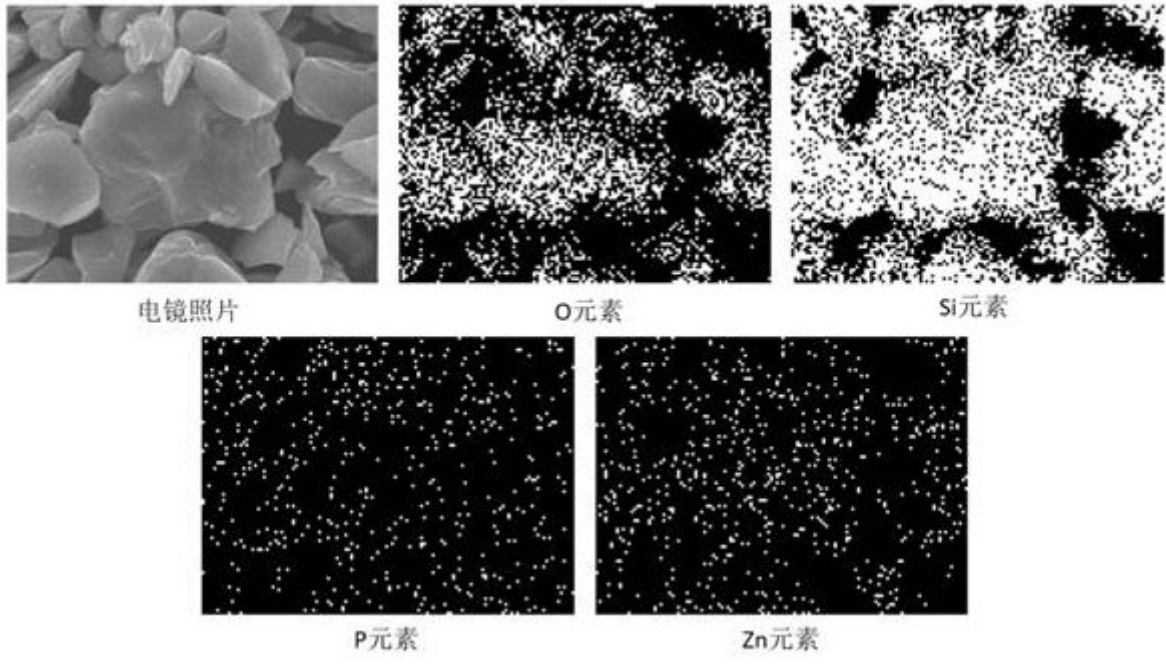


图8A

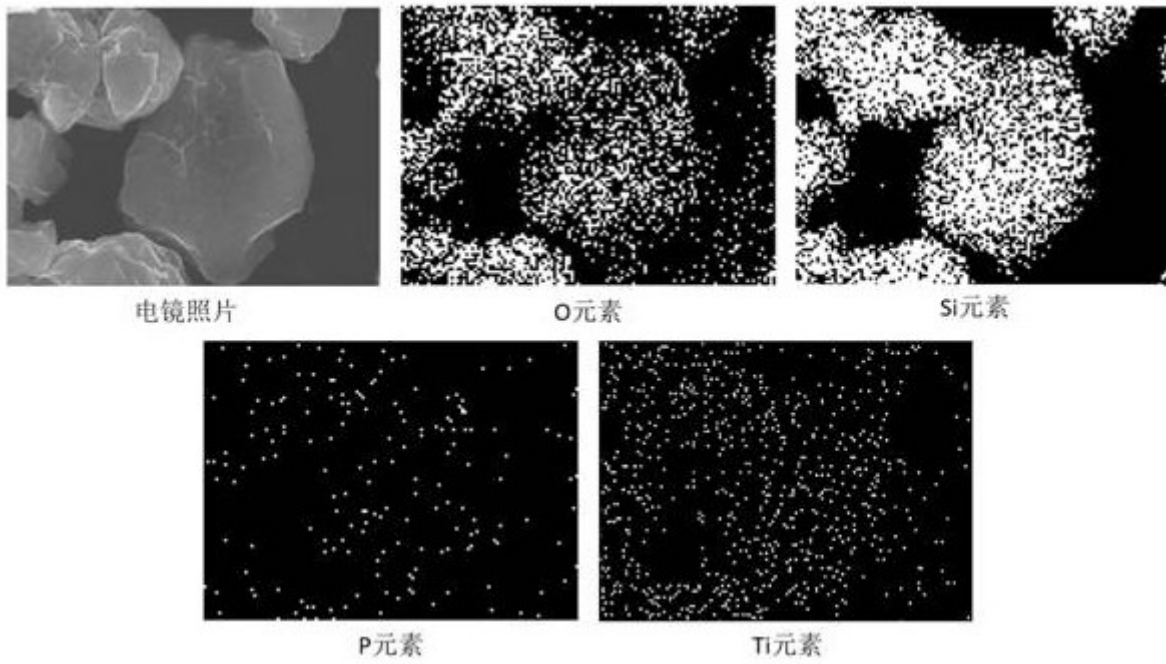


图8B

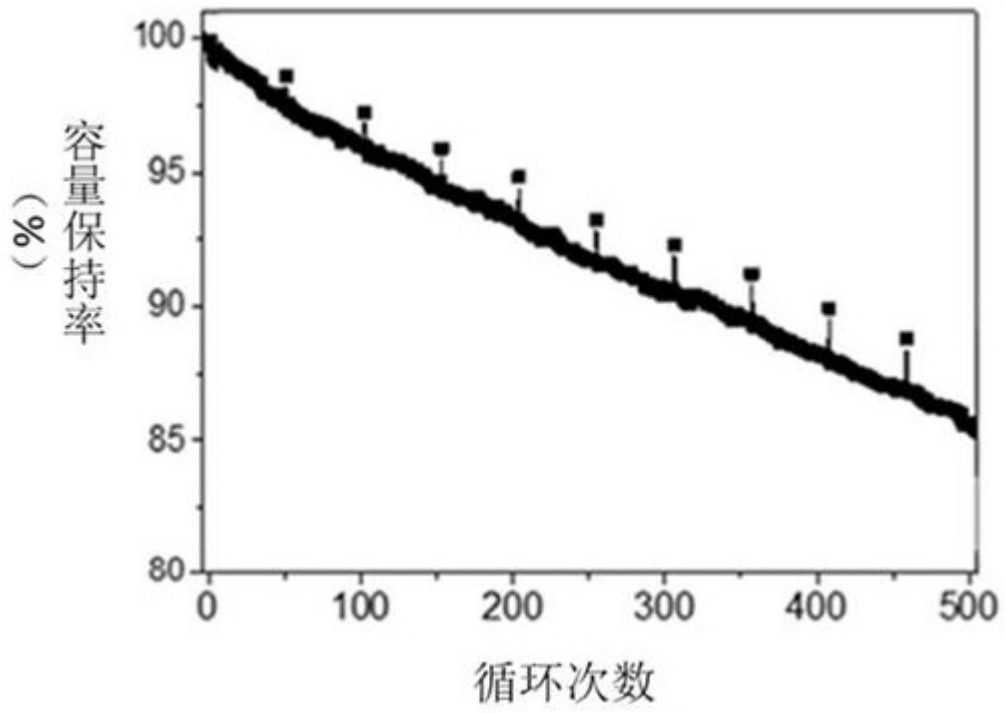


图9