



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114792809 A

(43) 申请公布日 2022. 07. 26

(21) 申请号 202110093881.6

H01M 10/0525 (2010.01)

(22) 申请日 2021.01.25

(71) 申请人 兰溪致德新能源材料有限公司

地址 321100 浙江省金华市兰溪经济开发区兰江街道城郊西路17号

(72) 发明人 肖旦 贺劲鑫 陈青华 房冰

(74) 专利代理机构 北京久诚知识产权代理事务所(特殊普通合伙) 11542

专利代理师 余罡

(51) Int. Cl.

H01M 4/70 (2006.01)

H01M 4/75 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/1395 (2010.01)

H01M 4/134 (2010.01)

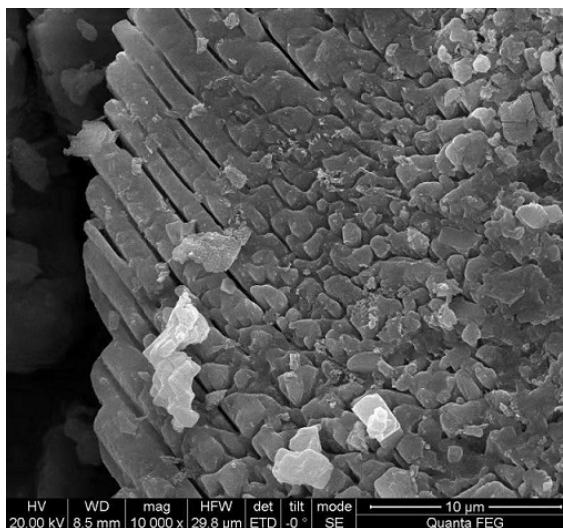
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种定向排列的低膨胀负极活性材料及负极片

(57) 摘要

本发明公开一种定向排列的低膨胀负极活性材料,所述负极活性材料包括选自硅、硅和氧的化合物、元素M掺杂的硅和氧的化合物、以及它们组合中的至少一种的硅基材料;所述硅基材料为长条状,且呈定向排列。该硅基材料具有特定的长条状形态,在集流体上形成特定取向的排列方式,可有效控制其厚度方向的体积膨胀,同时该硅基材料由片状硅材料叠加形成,且片状材料之间存在一定的孔隙,可缓冲水平方向的体积膨胀,从而使得极片在充放电过程中的膨胀率在可控范围内,避免电池鼓胀、活性物质脱离等问题,延长电池使用寿命。



1. 一种定向排列的低膨胀负极活性材料,其特征在于,所述负极活性材料包括选自硅、硅和氧的化合物、元素M掺杂的硅和氧的化合物、以及它们组合中的至少一种的硅基材料;所述硅基材料为长条状,且呈定向排列。

2. 如权利要求1所述的负极活性材料,其特征在于,所述硅基材料的长为 l ,直径为 d ,满足 $2 \leq l/d \leq 10$ 。

3. 如权利要求2所述的负极活性材料,其特征在于,所述硅基材料由片状硅材料堆叠形成。

4. 如权利要求3所述的负极活性材料,其特征在于,所述硅基材料为多孔结构,孔隙率为 P , $1\% \leq P \leq 80\%$ 。

5. 如权利要求1所述的负极活性材料,其特征在于,所述元素M包括Li、Mg、Al、Na、K、Ca、Ti、Fe、Co、Ni、Zn、Cu、Sn、B、P、S、N元素中的至少一种。

6. 如权利要求1所述的负极活性材料,其特征在于,所述硅基材料表面还有包覆层,所述包覆层包括导电碳层、快离子导体层或是它们的组合。

7. 一种负极片,包括权利要求1~6中任一项所述的负极活性材料以及集流体,其特征在于,所述负极活性材料以定向排列的方式承载在所述集流体上。

8. 如权利要求7所述的负极片,其特征在于,所述硅基材料长度方向与集流体水平面之间的角度为 θ ,满足: $0^\circ \leq \theta < 10^\circ$ 。

一种定向排列的低膨胀负极活性材料及负极片

技术领域

[0001] 本发明属于电池技术领域,具体涉及一种定向排列的低膨胀负极活性材料及负极片。

背景技术

[0002] 近年来,随着电子设备的小型化、轻量化、便携化等发展需求,人们对电子设备电池的高能量密度话的要求越来越高。锂离子电池由于其高能量密度、长循环寿命、高安全性等特点而备受关注。研究表明,在锂电池体系中,硅负极材料可显著提升电池能量密度,但硅材料单位嵌锂量大,在充放电过程中体积膨胀显著,造成材料结构的破坏和机械粉碎,从而导致电极表现出较差的循环性能。

发明内容

[0003] 为解决硅材料的体积膨胀问题,本发明提供了一种具有定向排列方式的低膨胀负极活性材料及其负极片,用于锂离子二次电池时,可有效控制硅材料的体积膨胀,从而延长电池使用寿命。

[0004] 在一个实施例中,本申请提供了一种定向排列的低膨胀负极活性材料,所述负极活性材料包括选自硅、硅和氧的化合物、元素M掺杂的硅和氧的化合物、以及它们组合中的至少一种的硅基材料;所述硅基材料为长条状,且呈定向排列。

[0005] 在另一个实施例中,本发明提供了一种负极片,所述负极片包括上述负极活性材料以及集流体,所述负极活性材料以定向排列的方式承载在集流体上。

[0006] 本申请的有益效果:

本申请提供的负极活性材料,以硅基材料作为主要活性物质,可确保电池的高比能量特性。该硅基材料具有特定的长条状形态,在集流体上形成特定取向的排列方式,可有效控制其厚度方向的体积膨胀,同时该硅基材料由片状硅材料叠加形成,且片状材料之间存在一定的孔隙,可缓冲水平方向的体积膨胀,从而使得极片在充放电过程中的膨胀率在可控范围内,避免电池鼓胀、活性物质脱离等问题,延长电池使用寿命。

[0007] 本申请实施例的额外层面及优点将部分地在后续说明中描述和显示,或是经由本申请实施例的实施而阐释。

附图说明

[0008] 图1 为本申请一实施例的负极极片截面结构示意图;

图2为本申请实施例1所制得的负极材料的SEM图;

图3为本申请实施例1所制得的负极材料解理后的SEM图。

具体实施方式

[0009] 本申请的实施例将会被详细的描述在下文中。本申请的实施例不应该被解释为对

本申请的限制。

[0010] 本实施例提供了一种定向排列的低膨胀负极活性材料,所述负极活性材料包括选自硅(如金属Si,非金属Si)、硅和氧的化合物(如 SiO_x ,其中 $0 < x < 2$)、金属元素M掺杂的硅和氧的化合物、以及它们组合中的至少一种的硅基材料;所述硅基材料为长条状,具体的可以是棒状、针状、条状、纤维状、柱状中的至少一种,所述硅基材料沿一定方向定向排列。

[0011] 在一些实施例中,所述硅基材料的长 l 与直径 d 的比值,即长径比,满足关系: $2 \leq l/d \leq 20$,优选地为 $5 \leq l/d \leq 15$,具体的可以是: $l/d=5, l/d=6, l/d=7, l/d=8, l/d=9, l/d=10$,将长径比控制在此范围内,硅基材料的体积膨胀效应最小,电池性能最佳。

[0012] 尽管长条状的硅基材料的长度 l 和直径 d 没有特别限定,但为防止在充电过程中硅基材料体积膨胀过大导致活性物质脱离以及硅基材料比表面积过大与电解接触副反应严重导致容量降低,硅基材料的长度 l 优选为 $5 \sim 50 \mu\text{m}$,更优选地为 $10 \sim 20 \mu\text{m}$,硅基材料的直径 d 优选为 $2 \sim 10 \mu\text{m}$,更优选地为 $4 \sim 6 \mu\text{m}$ 。

[0013] 硅基材料的长度 l 可按照如下方法测量计算,任意选 $5 \sim 10$ 个硅基材料,测定其长度,并计算平均值。

[0014] 硅基材料的直径 d 可按照如下方法测量计算,任意选 $5 \sim 10$ 个硅基材料,测定其长度中间处的直径(在垂直于长度方向上的直径),并计算平均值。

[0015] 在一些实施例中,所述硅基材料由片状硅材料堆叠而成,即所述片状硅材料以叠片的形式形成长条状的硅基材料。

[0016] 在一些实施例中,所述硅基材料为多孔结构,孔隙主要存在于片状硅材料之间,为适应硅材料在充放电过程中的体积变化,孔隙率为 P 控制为 $1\% \leq P \leq 80\%$,优选地为 $10\% \leq P \leq 30\%$ 。

[0017] 所述孔隙率可通过压汞仪进行测量。

[0018] 在一些实施例中,所述元素M包括Li、Mg、Al、Na、K、Ca、Ti、Fe、Co、Ni、Zn、Cu、Sn、B、P、S、N中的至少一种,掺杂元素的掺杂主要是为了消耗硅材料中的氧原子,减少不可逆锂离子的消耗,从而提高材料的首次充放电效率,所述掺杂元素M优选Li、Mg或它们的组合。

[0019] 在一些实施例中,所述硅基材料表面还有包覆层,所述包覆层包括导电碳层、快离子导体层或是它们的组合。具体的,所述负极活性材料由内到外可以包括硅基材料、导电碳层,或硅基材料、快离子导体层,或是硅基材料、导电碳层、快离子导体层,或者硅基材料、快离子导体层、导电碳层。其中,导电碳层可提高材料导电性,导电碳具体的可以是硬碳、软碳、炭黑、石墨、碳纤维、碳纳米管、石墨烯中的至少一种;快离子导体层可提高材料导离子性能,同时可保护硅活性物质,避免硅活性物质与电解液直接接触产生大量不必要的反应,快离子导体具体的可以是氧化铝、二氧化钛、氧化锆、氧化钒、氧化锌、氧化钴、氧化磷、氧化硼、氧化硅、偏磷酸铝、偏磷酸锂、偏磷酸钴、氟化锂、氟化铝、氟化铁、LISICON型固体电解质、NASICON型固体电解质、钙钛矿型固体电解质、石榴石型固体电解质、硫化物固态电解质、PEO基聚合物电解质中的至少一种。

[0020] 本申请还提供了一种负极极片,包括上述负极活性材料以及集流体,所述负极活性材料以定向排列的方式承载在所述集流体上。所述硅基材料在集流体表面的排列具有一定的取向性。

[0021] 对集流体不作具体限定,优选使用的是电解铜箔或电解铜合金箔,更优选地是表

面具有一定粗糙度的电解铜箔或电解铜合金箔,可增强集流体与活性材料的表面结合强度,最优选的是选用具有一定孔隙的电解铜箔或者电解铜合金箔,可在一定程度上缓解硅材料的体积膨胀效应。

[0022] 在一些实施例中,所述硅基材料长度方向与集流体水平面之间的角度为 θ ,满足: $0^\circ \leq \theta < 10^\circ$,优选地是,硅基材料在长度方向与集流体表面接触,即 $\theta=0^\circ$,此时硅基材料与集流体接触面积最大,界面结合强度最佳。

[0023] 硅基材料长度方向与集流体法线方向之间的角度可通过测量5~10个硅基材料测量值的平均值来测定,具体的,可以通过极片横截面的电子扫描电镜(SEM)来测定。硅基材料长度方向与集流体法线方向之间的角度可控制,例如当活性材料通过气相沉积生长时,通过调节在气相沉积的集流体表面与水平面之间的倾斜角度;若是通过涂布方式进行涂覆,可通过控制表面改性剂、浆料粘度、烘烤温度、烘烤气压、烘烤时间、压实工艺(温度、压力、加压方式)等来调整 θ 角度。

[0024] 图1为本申请一实施例的负极极片截面结构示意图,负极活性材料2长度方向与集流体1表面之间可存在一定角度 θ 。

[0025] 以下,示出实施例,更具体说明本申请,但本申请不限于此。

[0026] 实施例1:

将硅粉与二氧化硅粉以一定比例混合均匀后装入升华腔1中进行加热,温度为1000~1400 $^\circ\text{C}$,真空度 $\leq 500\text{Pa}$,加热2h后得到氧化亚硅蒸汽;将氯化镁粉末装入升华腔2中进行加热,温度为1000~1500 $^\circ\text{C}$,真空度 $\leq 500\text{Pa}$,加热2h后得到氯化镁蒸汽;将氧化亚硅蒸汽与氯化镁蒸汽共同引入冷凝室,控制冷凝室温度为200 $^\circ\text{C}$ ~500 $^\circ\text{C}$,冷凝时,氯化镁呈片层晶体状,氧化亚硅以氯化镁片层晶体为模板在其上进行生长,最终形成了片状氯化镁和片状氧化亚硅相间的材料;将得到的材料粉碎、筛分、去离子水清洗,水溶性的氯化镁溶解消失,最后得到长度为20 μm 、直径为4 μm 、长径比为5的长条状多孔硅基材料,该多孔硅基材料的孔隙率为15%;采用气相沉积法对多孔硅基材料进行导电碳包覆,导电碳可选自硬碳、软碳、炭黑、石墨、碳纤维、碳纳米管、石墨烯中的至少一种,包覆温度800~1000 $^\circ\text{C}$;采用液相沉积法在导电碳表面进行快离子导体材料包覆,快离子导体可选自氧化铝、二氧化钛、氧化锆、氧化钒、氧化锌、氧化钴、氧化磷、氧化硼、氧化硅、偏磷酸铝、偏磷酸锂、偏磷酸钴、氟化锂、氟化铝、氟化铁、LISICON型固体电解质、NASICON型固体电解质、钙钛矿型固体电解质、石榴石型固体电解质、硫化物固态电解质、PEO基聚合物电解质中的至少一种,快离子包覆层厚度控制在50~100nm,完成后即得到硅基负极材料。

[0027] 按质量比80:9:1:10将制备得到的负极材料粉末:SP(炭黑):CNT(碳纳米管):PAA(聚丙烯酸)混合,加入适量去离子水作溶剂,用磁力搅拌机连续搅拌8h至糊状。将搅拌好的浆料倒在厚度9 μm 的铜箔上,用实验型涂布机涂布后烘烤,得到负极极片。所述负极极片的涂层厚度 h 为100 μm ,硅基材料长度方向与集流体水平面之间的角度 θ 为 0° 。

[0028] 图2为实施例1所制得的硅负极材料的SEM图,可以看出该负极材料为长条状,且呈定向排列。图3为实施例1所制得的负极材料解理后的SEM图,可以看到解理后的负极材料为片状,说明该负极材料由片状材料堆叠而成。

[0029] 实施例2-1~2-4:

采用与实施例1相同的方法制备负极活性材料,区别在于,通过调整冷凝温度和冷

凝时间来调整材料的长径比,通过调整氯化镁蒸汽与氧化亚硅通入含量比例来调整材料的孔隙率。

[0030] 采用与实施例1相同的方法制备负极极片。

[0031] 实施例3-1~3-3

采用与实施例1相同的方法制备负极活性材料;

采用与实施例1相同的方法制备负极极片,区别在于,通过控制烘烤的温度、真空度和时间来调整 θ 角度。

[0032] 采用以下方法对所制备的负极片进行评测。用冲片机制得直径12mm的圆片,在85℃真空(-0.1MPa)条件下干燥8h,称重并计算活性物质重量。以金属锂片为对电极,聚丙烯微孔膜为隔膜,1mol/L LiPF₆ in EC:DEC=1:1 Vol% with 5.0%FEC为电解液,在手套箱中组装CR2032型扣式电池。

[0033] 极片膨胀率测试:采用上述方法制备CR2032型扣式电池,用蓝电(LAND)电池测试系统对电池进行充放电测试,静置6h后,以0.05C放电至0.005V,再以0.01C放电至0.005V,在手套箱中拆解扣电,然后测量极片的厚度和直径。膨胀率计算方式为:(循环后极片厚度-新鲜极片厚度)/新鲜极片厚度×100%。

[0034] 循环性能测试:用蓝电(LAND)电池测试系统对电池进行充放电测试,静置6h后,以0.05C放电至0.005V,再以0.01C放电至0.005V;静置5min后,0.05C恒流充电至1.5V;静置5min后,重复两次上述步骤;然后采用0.25C放电至0.005V;静置5min后,0.25C恒流充电至1.5V,循环20次,测试电池循环性能,将第20圈的充电容量/第1圈的充电容量×100%,计算得到容量保持率。

[0035] 表1 各实施例所制得负极极片的评测结果

样品	Vd	孔隙率P(%)	θ (°)	极片膨胀率(%)	循环性能
实施例1	5	15%	0	60	95
实施例2-1	2	1%	0	80	93
实施例2-2	20	80%	0	40	91
实施例2-3	25	90%	0	30	90
实施例2-4	1	0	0	100	82
实施例3-1	5	15%	5	60	90
实施例3-2	5	15%	60	90	85
实施例3-3	5	15%	90	110	80

各实施例所制得负极片的评测结果如表1所示。实施例1、实施例2-1~2-4数据结果显示,适当材料调节长径比及孔隙率,确保合适的比表面积,可得到最佳性能。实施例1和实施例3-1~3-3数据结果显示,当负极材料的生长方向与集流体水平面平行时,极片膨胀率较低,极片循环性能较好,适当调整夹角 θ ,可减小极片体积膨胀,从而提高循环性能。

[0036] 根据上述说明书的揭示和教导,本发明所属领域的技术人员还可以对上述实施方式进行了变更和修改。因此,上述说明并非对发明的限制,本发明并不局限于上面揭示和描述的具体实施方式,对发明的一些修改和变更如本技术领域的普通技术人员在实施例的实质范围内对各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等做出的变化、改型、添加或替换等变型,也应当落入本发明的权利要求的保护范围内。

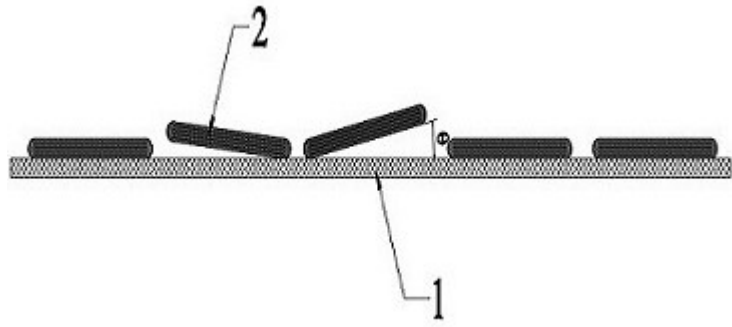


图1

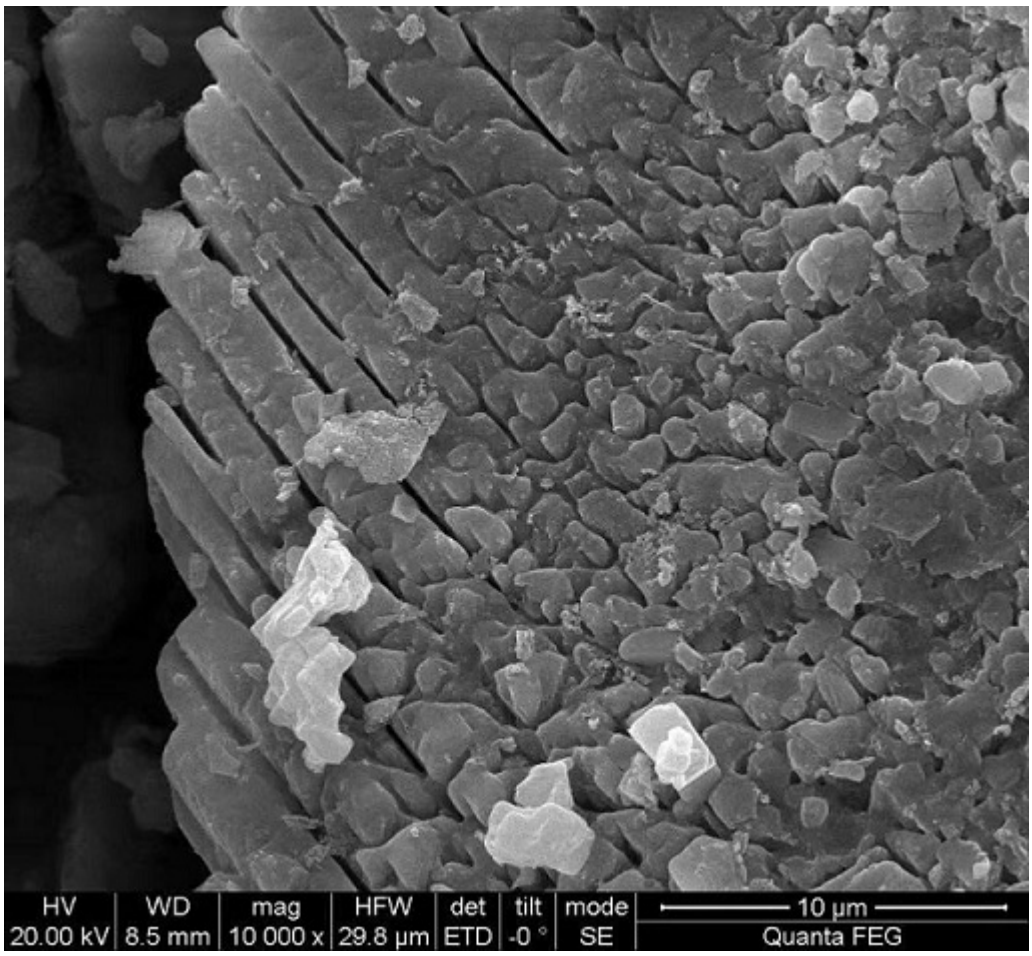


图2

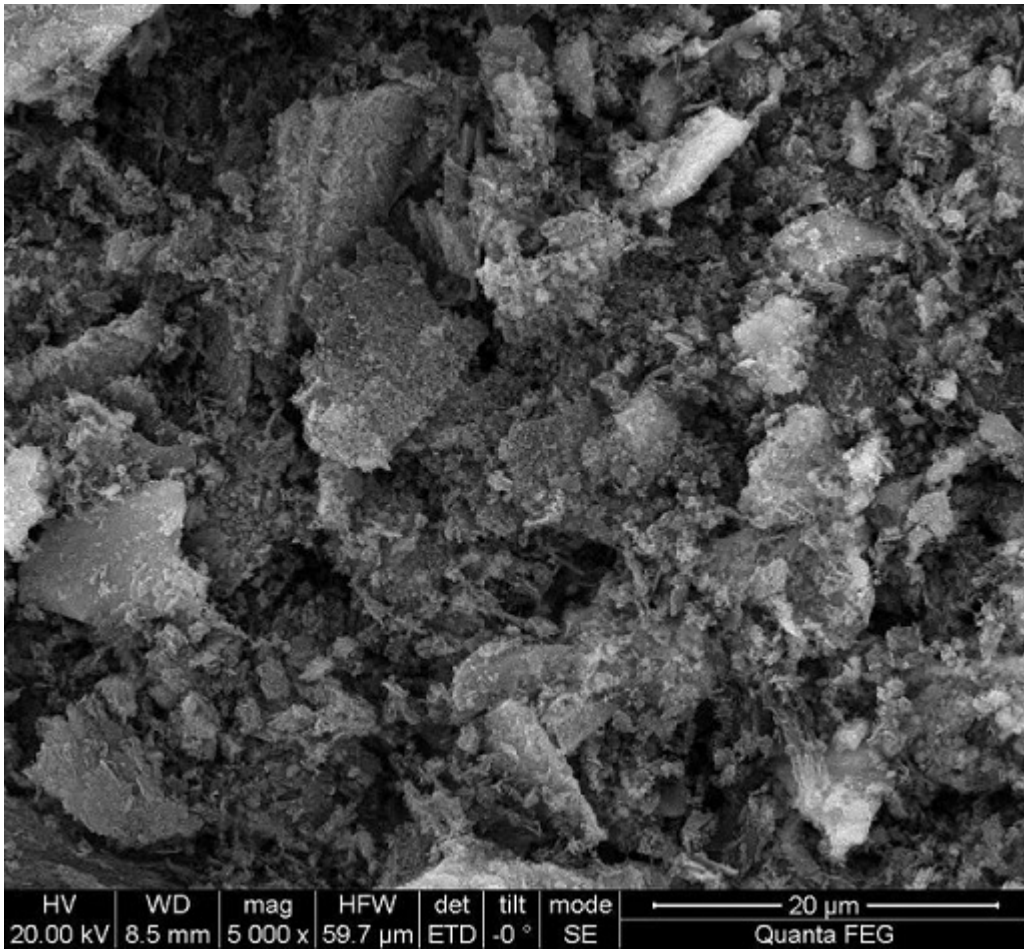


图3