

(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
2018 年 5 月 31 日 (31.05.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/094783 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/48 (2010.01) *C01G 19/02* (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2016/109594

(22) 国际申请日: 2016 年 12 月 13 日 (13.12.2016)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201611037303.6 2016 年 11 月 23 日 (23.11.2016) CN

(71) 申请人: 清华大学(TSINGHUA UNIVERSITY) [CN/
CN]; 中国北京市海淀区清华园 1 号,
Beijing 100084 (CN)。

(72) 发明人: 邱新平(QIU, Xinping); 中国北京市海淀区
清华园 1 号, Beijing 100084 (CN)。 马天翼(MA,
Tianyi); 中国北京市海淀区清华园 1 号, Beijing

100084 (CN)。 余向南(YU, Xiangnan); 中国北京
市海淀区清华园 1 号, Beijing 100084 (CN)。

(74) 代理人: 北京金信知识产权代理有限公司
(KINGSOUND & PARTNERS); 中国北京市海
淀区紫竹院路 116 号嘉豪国际中心 B 座
11 层, Beijing 100097 (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,
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,

(54) Title: SILICON-BASED AND TIN-BASED COMPOSITE PARTICLE FOR LITHIUM ION BATTERY, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND NEGATIVE ELECTRODE AND LITHIUM ION BATTERY HAVING SAME

(54) 发明名称: 锂离子电池用硅基锡基复合颗粒、其制备方法、包含其的负极和锂离子电池



图 1

(57) Abstract: A silicon-based and tin-based composite particle for lithium ion battery, a preparation method therefor, and a negative electrode and lithium ion battery having same. The silicon-based and tin-based composite particle comprises: a hollow tin particle or hollow tin oxide particle, and a silicon layer coated on the outer surface of the hollow tin particle or hollow tin oxide particle. Also provided are a negative electrode comprising the composite particle and used for a lithium ion secondary battery, and a lithium ion secondary battery comprising the negative electrode. The preparation method for the composite particle is simple, and because the composite particle is of a hollow structure, the particle is able to effectively tolerate the volume expansion of a silicon-based and tin-based material in the lithium intercalation process, thereby keeping an electrode structure stable. Moreover, an external silicon-based material is able to effectively stop aggregation of nano tin particles and keep a tin-based material stable, thereby obtaining a composite material, having high specific capacity and good cyclicity, for a negative electrode of a lithium ion battery.

(57) 摘要: 一种锂离子电池用硅基锡基复合颗粒、其制备方法、包含其的负极和锂离子电池。所述硅基锡基复合颗粒包括: 中空的锡颗粒或中空的锡的氧化物颗粒, 以及在中空的锡颗粒或中空的锡的氧化物颗粒的外表面包覆的硅层。还提供了包含所述复合颗粒的用于锂离子二次电池的负极和包含该负极的锂离子二次电池。该复合颗粒的制备方法简单, 由于其中空结构, 该颗粒能够有效的容纳硅基和锡基材料在嵌锂过程中的体积膨胀, 从而保持电极结构的稳定。而且, 外部硅基材料能够有效阻止纳米锡颗粒的团聚, 保持锡基材料的稳定, 从而可以获得比容量高, 循环性能好的锂离子电池负极复合材料。

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)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

锂离子电池用硅基锡基复合颗粒、其制备方法、包含其的负极和锂离子电池

技术领域

本公开涉及一种锂离子电池用硅基锡基复合颗粒，其制备方法，包含该材料的负极和锂离子电池，具体而言，本公开涉及一种锂离子电池用中空复合颗粒，其制备方法，包含该复合颗粒的负极和锂离子电池。

背景技术

锂离子电池的工作原理是锂以离子的形式在电池正负极之间转移，使电池完成充放电的过程，因此锂离子电池又被称为“摇椅电池”。锂离子电池正极负极材料的选择对于电池的能量密度和循环寿命有着至关重要的影响。目前，在各种碳材料中，具有片层状结构的石墨类碳材料是最适宜作为商业化的锂离子电池负极材料。但随着电动汽车和大规模储能的发展，石墨材料已经不能满足锂离子电池发展的需要。

硅是地壳中第二丰富的元素，构成地壳总质量的 25.7%，丰富的储量使其原料来源充足。硅的理论比容量(4212 mAh/g)很高，相比传统的石墨负极材料，硅负极材料具有明显的比容量优势。但硅负极的问题在于，在电化学储锂过程中，平均每个硅原子结合 4.4 个锂原子得到 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 合金相，同时材料的体积变化达到 300%以上。如此巨大的体积效应产生的机械作用力会使电极活性物质与集流体之间逐渐脱开，并且硅活性相自身也会粉化，从而丧失与集流体的电接触，造成电极循环性能迅速下降。另外，硅本身是半导体材料，本征电导率低，仅有 $6.7 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ ，需加入导电剂以提高电极的电子电导。

锡基储锂材料具有比容量较高、制备方便、价格便宜等优点，氧化亚锡(SnO)、氧化锡(SnO_2)以及锡单质的理论容量分别为 875mAh/g 和 782mAh/g 和 990mAh/g。锡基材料的主要问题为：材料结构不稳定，首次循环库仑效率低，以至于在用作电池负极材料时循环性能较差。材料的纳米化可使问题有所缓解，但其较大的比表面积使得材料在制备过程中容易产生团聚。

仍然需要一种具有高比容量、循环性能良好的负极材料。

发明内容

针对现有硅基、锡基复合材料的体积膨胀、锡团聚、电极结构不稳定以及循环性能差的问题，本公开提供了一种高性能硅锡复合锂离子电池负极材料。

具体而言，本公开提供了一种纳米级硅包覆锡的中空材料。所述材料以金属氧化物作为模板，在其上包覆锡基材料，并通过去模板法制备锡基纳米中空材料。再通过化学气相沉积、液相原位沉积的方法在锡基纳米中空材料表面包覆硅基负极材料层，形成硅锡复合纳米中空结构。所述中空结构能够有效的容纳硅基和锡基材料在嵌锂过程中的体积膨胀，从而保持电极结构的稳定。而且，外部硅基材料能够有效阻止纳米锡颗粒的团聚，保持锡基材料的稳定，从而可以获得比容量高，循环性能好的锂离子电池负极复合材料。

根据本公开的一个技术方案，其提供了一种锂离子电池用硅基锡基复合颗粒，其包括：

中空的锡颗粒或中空的锡的氧化物颗粒，以及

在中空的锡颗粒或中空的锡的氧化物颗粒的外表面包覆的硅层。

优选地，所述硅基锡基复合颗粒的粒径在 15 nm 至 250 nm 之间，所述中空的锡颗粒或中空的锡的氧化物颗粒的中空直径在 5 nm-200 nm 之间。

优选地，所述硅基锡基复合颗粒可以是球形，多面体形，或棒状，其为棒状时，长径比可以为 2: 1 至 10: 1。

优选地，所述包覆的硅层的厚度是 10 nm 至 50 nm，更优选 10 nm 至 20 nm。

根据本公开的另一个技术方案，其提供了一种锂离子电池用硅基锡基复合颗粒的制备方法，包括如下步骤：

(1) 通过水解法、溶胶-凝胶法和分解法中的任何一种制备氧化物模板或者直接采用纳米颗粒作为氧化物模板；

(2) 通过原位沉积法对步骤 (1) 中所述氧化物模板包覆锡基材料；

(3) 在碱液中去掉步骤 (2) 得到的材料中的模板，并经过非必须的还原过程以得到中空的锡的氧化物颗粒或者中空的锡颗粒；

(4) 通过化学气相沉积法或原位沉积法在步骤 (3) 所得的中空颗粒的表面包覆硅层以形成所述硅基锡基中空复合颗粒。

优选地，该方法包括以下步骤：

(1) 制备模版

通过水解法或溶胶-凝胶法和分解法中的任何一种制备氧化物模板或者直接采用纳米颗粒作为氧化物模板。

水解法制备过程为：将水、醇和碱液按照 (5~40): (94~55): (1~5) 的体积比例混合，加入水解前驱体，在 5-50℃ 下反应 10min~3h 后，得到的悬浊液经离心分离，水洗后获得颗粒模板。

溶胶-凝胶法制备过程为：将含金属离子的盐溶液加入一定量有机溶剂中，制备成浓度为 1~3mol/L 的溶液，然后在 60~80 度下滴加凝胶剂和表面活性剂，形成凝胶，将凝胶保温陈化 2~24h 后，在 600~800 度下热处理 1~3h，得到颗粒模板；

分解法制备过程为：在惰性气氛中对纳米级金属盐在 600~800 度下热处理 1~3h，得到氧化物模板。

(2) 包覆锡基材料

通过原位沉积法对步骤(1)中的氧化物模板包覆锡基材料，具体步骤为：将步骤 (1) 获得的颗粒模板分散在 50~100ml 去离子水中，加入 50~100ml 的 0.5~2mol/L 的锡酸盐，在 60 度到 80 度温度范围内反应 1-5 小时，将产物离心水洗后得到锡的氧化物包覆的颗粒。

(3) 除去模板

配制 0.5~3mol/L 的碱液，将步骤 (2) 的产物在 70 度到 90 度下在碱液中反应 0.5~2h，离心水洗后得到中空的锡的氧化物颗粒，在所述中空的复合颗粒中包括中空的锡颗粒时，通过镁热反应或氢气还原的方法将中空的锡的氧化物颗粒还原为中空的锡颗粒。

(4) 包覆硅层

通过化学气相沉积法和原位沉积法将硅包覆在步骤 (3) 所得的中空颗粒的表面。

化学气相沉积法步骤为：取 0.1~1g 的步骤 (3) 制备的中空颗粒，通过硅烷气裂解或硅氯化物加氢的方法在其表面沉积硅。

硅的原位沉积法步骤为：将步骤 (3) 制备的中空颗粒在反应釜中通过液相硅氯化物加氢的方法在其表面沉积硅。

步骤 (1) 所述醇为甲醇、乙醇、丙醇、丁醇或戊醇；所述水解前驱体为硅酸酯，如硅酸丁酯、硅酸甲酯、硅酸乙酯、硅酸二乙酯中的一种或几种。所述碱液为尿素、氨水中的一种或几种。所述金属离子的盐为 Al、Mg、Ca、

Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn 或 Zr 的硝酸盐、硫酸盐、磷酸盐、碳酸盐、硅酸盐或氯酸盐。所述有机溶剂包含乙二醇甲醚和乙二醇乙醚中的一种或几种。所述表面活性剂包括十二烷基磺酸钠，硬脂酸，卵磷脂中的一种或几种。所述凝胶剂包含钛酸丁酯和硅酸乙酯中的一种或几种。所形成的氧化物模板颗粒包括氧化铝 Al_2O_3 、氧化镁 MgO 、氧化钙 CaO 、二氧化钛 TiO_2 、氧化锰 MnO 和二氧化锰 MnO_2 、氧化亚铁 FeO 、四氧化三铁 Fe_3O_4 、氧化钴 CoO 、四氧化三钴 Co_3O_4 、氧化镍 NiO 、氧化亚铜 Cu_2O 、氧化铜 CuO 、氧化锌 ZnO 和氧化锆 ZrO_2 。优选地，合成的氧化物模板粒径在 5nm~200nm 之间。

步骤（2）所述锡酸盐包括锡酸钠、锡酸钾、锡酸镁、锡酸钙。所述锡的氧化物包括氧化亚锡 SnO 和二氧化锡 SnO_2 。

步骤（3）所采用的碱液包括氢氧化钾和氢氧化钠。优选地，形成的中空的锡颗粒或中空的锡的氧化物颗粒的中空直径在 5nm~200nm 之间。

步骤（4）所得中空的复合颗粒的粒径在 15nm~250nm 之间。优选地，所述包覆的硅层的厚度是 10 nm 至 50 nm，更优选 10 nm 至 20 nm。

根据本公开的另一个技术方案，其提供了根据所述制备方法制备的硅基锡基复合颗粒。

根据本公开的另一个技术方案，其提供了一种用于锂离子二次电池的负极，其包括上述的硅基锡基复合颗粒。优选地，所述负极还包括导电剂、粘结剂；其中，所述导电剂为炭黑、乙炔黑、天然石墨、碳纳米管、石墨烯、碳纤维中的至少一种或混合物；所述粘结剂为聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚氨酯、聚丙烯酸、聚酰胺、聚丙烯、聚乙烯基醚、聚酰亚胺、苯乙烯-丁二烯共聚物、羧甲基纤维素钠中的至少一种或混合物；优选地，负极活性材料、导电剂、粘结剂的比例为：负极活性材料的质量分数为 50 ~ 99.5 wt%，导电剂为 0.1 ~ 40 wt%，粘结剂为 0.1 ~ 40 wt%。

根据本公开的另一个技术方案，其提供了一种二次电池，其包括上述的负极；优选地，所述二次电池还包括正极、隔膜、电解液；其中，所述正极为常用的锂电池正极，其中包含的活性材料的非限制性例子包括：钴酸锂、锰酸锂、镍酸锂、磷酸铁锂、钛酸锂、镍-钴-锰三元体系、或锂的复合金属氧化物等；所述隔膜包括芳纶隔膜、无纺布隔膜、聚乙烯微孔膜、聚丙烯膜、聚丙烯聚乙烯双层或三层复合膜及其陶瓷涂覆层隔膜中的一种；所述电解液包含电解质和溶剂；电解质为 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 LiBOB 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 中的至少一种或者混合物；溶剂包

括丙烯碳酸酯(PC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)、1,2-二甲氧基乙烷(DME)、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸二乙酯、碳酸甲丙酯、乙腈、乙酸乙酯、亚硫酸乙烯酯中的至少一种或几种混合物。

在本公开中，除非另有限定，所述的数值范围包括其中的任意子范围，并且可以认为是公开了其中的任意数值。

在本公开中，所述复合颗粒可以是球形，多面体颗粒形，或棒状，其为棒状时，其长径比可以为 2:1 至 10:1。在本公开中，所述复合颗粒的粒径，以及所述中空的锡颗粒或中空的锡的氧化物颗粒的中空直径是通过电镜分析、氮气吸附孔体积分析或激光粒度分析测量或计算得出的。

本公开制备的硅基锡基复合颗粒，制备方法简单，材料来源丰富。而且由于其中空结构，该颗粒能够有效的容纳硅基和锡基材料在嵌锂过程中的体积膨胀，从而保持电极结构的稳定。而且，外部硅基材料能够有效阻止纳米锡颗粒的团聚，保持锡基材料的稳定，从而可以获得比容量高，循环性能好的锂离子电池负极复合材料。

附图说明

图 1 为本公开制备的硅基锡基复合颗粒的结构示意图。

图 2 为本公开制备的球形纳米颗粒的制备方法，其中 a 表示制备的模板，b 表示包覆了锡基材料的模板，c 表示去除模板的中空锡基材料，d 表示去除模板的中空复合颗粒。

图 3 为本公开的球形中空复合颗粒嵌锂和脱锂时的变化的示意图，其中左侧为原始状态，中间为嵌锂后的状态，右侧为脱锂后的状态。

图 4 和图 5 为本公开的实施例 1 制备的中空复合颗粒的扫描电子显微镜照片。

图 6 为本公开的实施例 1 制备的中空复合颗粒作为负极材料时的循环性能图，其中圆形点表示充电比容量，方块点表示放电比容量，三角形点表示库伦效率。

图 7 为本公开的实施例 2 制备的中空复合颗粒的透射电子显微镜照片。

图 8 为本公开的实施例 2 制备的中空复合颗粒作为负极材料时的循环性能图，其中实心点表示放电比容量，空心点表示库伦效率。

图 9 为本公开的实施例 3 制备的中空复合颗粒的透射电子显微镜照片。

图 10 为本公开的实施例 3 制备的中空复合颗粒作为负极材料时循环性能图，其中上方的数据点表示库伦效率，下方的数据点表示放电比容量。

图 11 为本公开的实施例 4 制备的中空复合颗粒的透射电子显微镜照片。

图 12 为本公开的实施例 4 制备的中空复合颗粒作为负极材料时循环性能图，其中三角形的数据点表示库伦效率，圆形的数据点表示放电比容量。

图 13 为本公开的对比实施例 1 制备的实心硅/二氧化锡复合颗粒作为负极材料时循环性能图，其中上方的实心方块数据点表示库伦效率，下方的圆形和空心方块的数据点分别表示充电和放电比容量。

图 14 为本公开的对比实施例 2 制备的二氧化锡空心球作为负极材料时的循环性能图，其中，圆形和方块数据点分别表示充电和放电比容量。

具体实施方式

以下将通过具体实施方式详细描述本公开，但应注意的是，以下实施方式仅用于理解本公开，而不是为了限制本公开的范围。

图 1 显示出本公开的示例性的颗粒结构，从左到右分别为球形、多面体型、棒状，其中外层表示硅层，中间表示锡基材料，内部是中空的。

图 2 和图 3 以球形中空复合材料为例，显示出其制备方法，其他形状的材料的制作方法与之类似，在此不再赘述。

图 4 是本公开的球形中空复合颗粒嵌锂和脱锂时的变化的示意图，其中左侧为原始状态，中间为嵌锂后的状态，右侧为脱锂后的状态，其他形状的材料嵌锂和脱锂时的变化与之类似，在此不再赘述。由图 4 可以看出，本公开的中空复合颗粒在嵌锂和脱锂（即充放电过程）时体积变化小。

以下通过实施例详细描述复合材料的制备过程，本领域技术人员能够根据以下制备过程得到本公开的方案。

实施例 1

(1) 在烧杯中混合 60ml 去离子水，150ml 乙醇和 15ml 的 25% 的氨水，加入 10ml 正硅酸乙酯并在室温下搅拌 50min。离心并用去离子水洗涤得到粒径为 130nm 的二氧化硅模板。

(2) 将 1g 步骤(1)中的产物加入到 100ml 去离子水中，超声分散 30min。加入 1mol/L 的锡酸钠溶液 50ml，搅拌并在 70 度下反应 2h。离心并用去离子水洗涤得到产物。

(3) 配制 1.5mol/L 的氢氧化钾溶液，加入步骤 (2) 中的产物，搅拌并在 75 度下反应 1h。离心并用去离子水洗涤得到粒径为 150nm 的二氧化锡中空球。

(4) 将步骤 0.5g 步骤 (3) 的产物放到管式炉中，在氩气保护下通过硅烷气裂解法以 100sccm 的流量在 450 度反应 2h。得到粒径为 170nm 的硅/二氧化锡中空球。

将所制备的活性物质、导电炭黑及粘结剂聚丙烯酸按 85: 10: 5 的质量比混合均匀，以去离子水为溶剂制得负极浆料，将其涂于铜箔上制成负极片，并在 60 °C 下真空隔夜干燥。电化学测试使用 CR2025 型纽扣电池进行，对电极为分析纯的金属锂片，电解液为 1M LiPF_6 的碳酸乙烯酯 (EC) /碳酸二甲酯 (DMC) (体积比为 1: 1) 溶液，电池隔膜为 Celgard-2320 (微孔聚丙烯膜)。在充满氩气的手套箱中进行电池的装配，如图 6 所示，此方法制备的材料化成后在 600mA/g 的电流密度下容量稳定在约 900mAh/g，100 次循环下的容量保持率约 81%。

实施例 2

(1) 以乙二醇甲醚为溶剂，配置 2mol/L 的硝酸铁溶液 100ml。搅拌并在 70 度下分别加入 10ml 的十二烷基磺酸钠、钛酸丁酯和硅酸乙酯。形成均匀、稳定的棕色溶胶后，在 70 度下陈化溶胶 2h，并在 90 度下减压干燥 3h。取出产物，在马弗炉中 600 度下煅烧 3h，得到粒径为 50nm 的三氧化二铁的纳米块状颗粒。

(2) 将 2g 步骤 (1) 中的产物加入到 100ml 去离子水中，超声分散 30min。加入 1mol/L 的锡酸钾溶液 30ml，搅拌并在 60 度下反应 2h。离心并用去离子水洗涤得到产物。

(3) 配制 1mol/L 的氢氧化钾溶液，加入步骤 (2) 中的产物，搅拌并在 80 度下反应 2h。离心并用去离子水洗涤得到粒径为 60nm 的二氧化锡中空颗粒。将中空颗粒与镁粉混合，置于管式炉中，在惰性气体氛围下 700 度反应 3h，用醋酸除去氧化镁，离心并用去离子水洗涤后得到粒径为 60nm 的锡中空颗粒。

(4) 将步骤 1g 步骤 (3) 的产物放到反应釜中，以四氯化硅为硅源，通过催化加氢的方法沉积硅在二氧化锡中空颗粒表面，形成粒径为 80nm 的硅/锡复合中空颗粒。

将所制备的活性物质、导电炭黑及粘结剂聚丙烯酸按 85: 10: 5 的质量比混合均匀,以去离子水为溶剂制得负极浆料,将其涂于铜箔上制成负极片,并在 60 °C 下真空隔夜干燥。电化学测试使用 CR2025 型纽扣电池进行,对电极为分析纯的金属锂片,电解液为 1M LiPF_6 的碳酸乙烯酯 (EC) /碳酸二甲酯 (DMC) (体积比为 1: 1) 溶液,电池隔膜为 Celgard-2320 (微孔聚丙烯膜)。在充满氩气的手套箱中进行电池的装配,如图 8 所示,此方法制备的材料化成后在 600mA/g 的电流密度下容量稳定在约 1300mAh/g, 100 次循环下的容量保持率约 83%。

实施例 3

(1) 以乙二醇甲醚为溶剂,配置 2mol/L 的硝酸锌溶液 100ml。搅拌并在 80 度下分别加入 20ml 的十二烷基磺酸钠、钛酸丁酯和硅酸乙酯。形成均匀、稳定的棕色溶胶后,在 80 度下陈化溶胶 2h,并在 90 度下减压干燥 3h。取出产物,在马弗炉中 600 度下煅烧 3h,得到粒径为 100nm 的氧化锌的纳米球状颗粒。

(2) 将 3g 步骤(1)中的产物加入到 100ml 去离子水中,超声分散 30min。加入 1mol/L 的锡酸钠溶液 40ml,搅拌并在 60 度下反应 0.5h。离心并用去离子水洗涤得到产物。

(3) 配制 2mol/L 的氢氧化钾溶液,加入步骤(2)中的产物,搅拌并在 80 度下反应 2h。离心并用去离子水洗涤得到粒径为 120nm 的氧化亚锡中空球。

(4) 将 1g 步骤(3)的产物放到反应釜中,以四氯化硅为硅源,通过催化加氢的方法沉积硅在二氧化锡中空颗粒表面,形成粒径为 150nm 的硅/氧化亚锡复合中空球。

将所制备的活性物质、导电炭黑及粘结剂聚丙烯酸按 85: 10: 5 的质量比混合均匀,以去离子水为溶剂制得负极浆料,将其涂于铜箔上制成负极片,并在 60 °C 下真空隔夜干燥。电化学测试使用 CR2025 型纽扣电池进行,对电极为分析纯的金属锂片,电解液为 1M LiPF_6 的碳酸乙烯酯 (EC) /碳酸二甲酯 (DMC) (体积比为 1: 1) 溶液,电池隔膜为 Celgard-2320 (微孔聚丙烯膜)。在充满氩气的手套箱中进行电池的装配,如图 10 所示,此方法制备的材料化成后在 600mA/g 的电流密度下容量稳定在约 900mAh/g, 100 次循环下的容量保持率约 90%。

实施例 4

(1) 取 3g 粒径为 80nm 的氧化铝颗粒加入到 100ml 去离子水中，超声分散 30min。加入 1mol/L 的锡酸钾溶液 50ml，搅拌并在 70 度下反应 2h。离心并用去离子水洗涤得到产物。

(3) 配制 2mol/L 的氢氧化钾溶液，加入步骤 (2) 中的产物，搅拌并在 80 度下反应 2h。离心并用去离子水洗涤得到粒径为 100nm 的二氧化锡中空球。

(4) 将步骤 (3) 的产物放到管式炉中，在氩气保护下通过硅烷气裂解法以 200sccm 的流量在 450 度反应 1.5h。得到粒径为 140nm 的硅/二氧化锡中空球。

将所制备的活性物质、导电炭黑及粘结剂聚丙烯酸按 85: 10: 5 的质量比混合均匀，以去离子水为溶剂制得负极浆料，将其涂于铜箔上制成负极片，并在 60 °C 下真空隔夜干燥。电化学测试使用 CR2025 型纽扣电池进行，对电极为分析纯的金属锂片，电解液为 1M LiPF_6 的碳酸乙烯酯 (EC) /碳酸二甲酯 (DMC) (体积比为 1: 1) 溶液，电池隔膜为 Celgard-2320 (微孔聚丙烯膜)。在充满氩气的手套箱中进行电池的装配，如图 12 所示，此方法制备的材料化成后在 600mA/g 的电流密度下容量稳定在约 850mAh/g，100 次循环下的容量保持率约 77%。

对比实施例 1

除了不进行步骤 (1) 和 (3) 以外，按照与实施例 1 相同的制备颗粒的方法得到实心硅/二氧化锡颗粒，并根据与实施例 1 相同的制备电池的方法制备电池并测试其电化学性能，结果如图 13 所示。从图 13 可以看出，由于缺乏容纳膨胀的空间，材料破碎，循环性能差，在 600mA/g 的电流密度下 100 次循环后，电池比容量从大约 600 mAh/g 下降到大约 100 mAh/g，100 次循环下的容量保持率仅为约 16.7%。

对比实施例 2

除了不进行步骤 (4) 以外，按照与实施例 1 相同的制备颗粒的方法得到空心二氧化锡颗粒，并根据与实施例 1 相同的制备电池的方法制备电池并测试其电化学性能，结果如图 14 所示。从图 14 中可以看出，由于锡在循环过程中团聚，失去空心结构，在 600mA/g 的电流密度下的电池的循环性能从大约 800 mAh/g 下降到大约 400 mAh/g，100 次循环下的容量保持率仅为约 50%。

根据图 6-14 可以看出，根据本公开提供的中空复合颗粒的初始比容量、100 次循环后的比容量和 100 次循环后的容量保持率都大大高于对比实施例中的相应值。

根据以上的实验结果可以看出，本公开提供的中空复合颗粒能够有效的容纳硅基和锡基材料在嵌锂过程中的体积膨胀，从而保持电极结构的稳定，并获得比容量高，循环性能好的锂离子电池负极复合材料。

权利要求

1、一种锂离子电池用硅基锡基复合颗粒，其特征在于，所述硅基锡基复合颗粒包括：

中空的锡颗粒或中空的锡的氧化物颗粒，以及

在所述中空的锡颗粒或中空的锡的氧化物颗粒的外表面包覆的硅层。

2、根据权利要求1所述的硅基锡基复合颗粒，其中，

所述硅基锡基复合颗粒的粒径在 15 nm 至 250 nm 之间，所述中空的锡颗粒或中空的锡的氧化物颗粒的空腔的尺寸在 5 nm-200 nm 之间。

3、根据权利要求1所述的硅基锡基复合颗粒，其中，

所述硅基锡基复合颗粒是球形，多面体形，或棒状，其为棒状时，长径比为 2: 1 至 10: 1。

4、根据权利要求1所述的硅基锡基复合颗粒，其中，

所述包覆的硅层的厚度是 10 nm 至 50 nm。

5、一种锂离子电池用硅基锡基复合颗粒的制备方法，包括如下步骤：

(1) 通过水解法、溶胶-凝胶法和分解法中的任何一种制备氧化物模板或者直接采用纳米颗粒作为氧化物模板；

(2) 通过原位沉积法对步骤(1)中所述氧化物模板包覆锡基材料；

(3) 在碱液中去除步骤(2)得到的材料中的模板，并经过非必须的还原过程以得到中空的锡的氧化物颗粒或者中空的锡颗粒；

(4) 通过化学气相沉积法或原位沉积法在步骤(3)所得的中空颗粒的表面包覆硅层以形成所述硅基锡基复合颗粒。

6、根据权利要求5所述的制备方法，包括如下步骤：

(1) 通过水解法、溶胶-凝胶法和分解法中的任何一种制备氧化物模板或者直接采用纳米颗粒作为氧化物模板；

水解法制备过程为：将水、醇和碱液按照 (5~40): (94~55): (1~5) 的体积比混合，加入水解前驱体，在 5-50℃ 下反应 10min~3h 后，得到的悬浊液经离心分离，水洗后获得氧化物模板；

溶胶-凝胶法制备过程为：将含金属离子的盐溶液加入有机溶剂中，制备成浓度为 1~3mol/L 的溶液，然后在 60~80 度下滴加凝胶剂和表面活性剂至形成凝胶，将凝胶保温陈化 2~24h 后，在 600~800 度下热处理 1~3h，得到氧化物模板；

分解法制备过程为：在惰性气氛中对纳米级金属盐在 600~800 度下热处理 1~3h，得到氧化物模板；

(2) 包覆锡基材料

通过原位沉积法对步骤 (1) 中的所述氧化物模板包覆锡基材料，包括：将步骤 (1) 得到的氧化物模板分散在 50~100ml 去离子水中，加入 50~100ml 的 0.5~2mol/L 的锡酸盐，在 60 度到 80 度温度范围内反应 1-5 小时，将产物离心水洗后得到锡的氧化物包覆的颗粒；

(3) 除去模板

配制 0.5~3mol/L 的碱液，将步骤 (2) 得到的锡的氧化物包覆的颗粒在 70 度到 90 度下在碱液中反应 0.5~2h，离心水洗后得到中空的锡的氧化物颗粒，在所述硅基锡基中空复合颗粒中包括中空的锡颗粒时，通过镁热反应或氢气还原的方法将中空的锡的氧化物颗粒还原为所述中空的锡颗粒；

(4) 包覆硅层

通过化学气相沉积法或原位沉积法在步骤 (3) 所得的中空颗粒的表面包覆硅层以形成所述硅基锡基复合颗粒；

化学气相沉积法步骤为：取 0.1~1g 的步骤 (3) 制备的中空颗粒，通过硅烷气裂解或硅氯化物加氢的方法在其表面沉积硅层；

硅的原位沉积法步骤为：将步骤 (3) 制备的中空颗粒在反应釜中通过液相硅氯化物加氢的方法在其表面沉积硅层；

其中，步骤 (1) 所述醇为甲醇、乙醇、丙醇、丁醇或戊醇；所述水解前驱体为硅酸酯，如硅酸丁酯、硅酸甲酯、硅酸乙酯、硅酸二乙酯中的一种或几种；所述碱液为尿素、氨水中的一种或几种；所述金属离子的盐为 Al、Mg、Ca、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn 或 Zr 的硝酸盐、硫酸盐、磷酸盐、碳酸盐、硅酸盐或氯酸盐；所述有机溶剂包含乙二醇甲醚和乙二醇乙醚中的一种或几种；所述表面活性剂包括十二烷基磺酸钠，硬脂酸，卵磷脂中的一种或几种；所述凝胶剂包含钛酸丁酯和硅酸乙酯中的一种或几种；所形成的氧化物模板颗粒包括氧化铝 Al_2O_3 、氧化镁 MgO 、氧化钙 CaO 、二氧化钛 TiO_2 、氧化锰 MnO 和二氧化锰 MnO_2 、氧化亚铁 FeO 、四氧化三铁 Fe_3O_4 、氧化钴 CoO 、四氧化三钴 Co_3O_4 、氧化镍 NiO 、氧化亚铜 Cu_2O 、氧化铜 CuO 、氧化锌 ZnO 和氧化锆 ZrO_2 ；

步骤 (2) 所述锡酸盐包括锡酸钠、锡酸钾、锡酸镁、锡酸钙；所述锡的氧化物包括氧化亚锡 SnO 和二氧化锡 SnO_2 ；

步骤（3）所采用的碱液包括氢氧化钾和氢氧化钠；

步骤（4）所得的硅基锡基复合颗粒的粒径在 15nm~250nm 之间。

7、根据权利要求 5 或 6 所述的制备方法制备的硅基锡基复合颗粒。

8、一种用于锂离子电池的负极，其包括根据权利要求 1-4 或 7 中任一项所述的硅基锡基复合颗粒。

9、根据权利要求 8 所述的用于锂离子电池的负极，所述负极还包括导电剂、粘结剂；其中，所述导电剂为炭黑、乙炔黑、天然石墨、碳纳米管、石墨烯、碳纤维中的至少一种或混合物；所述粘结剂为聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚氨酯、聚丙烯酸、聚酰胺、聚丙烯、聚乙烯基醚、聚酰亚胺、苯乙烯-丁二烯共聚物、羧甲基纤维素钠中的至少一种或混合物；优选地，负极活性材料、导电剂、粘结剂的比例为：负极活性材料的质量分数为 50 ~ 99.5 wt%，导电剂为 0.1 ~ 40 wt%，粘结剂为 0.1 ~ 40 wt%。

10、一种锂离子电池，其包括根据权利要求 8 或 9 所述的负极。

附图

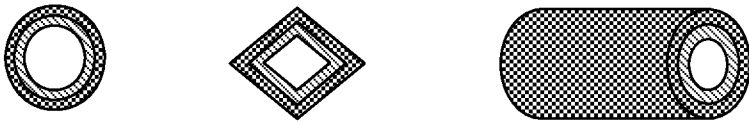


图 1

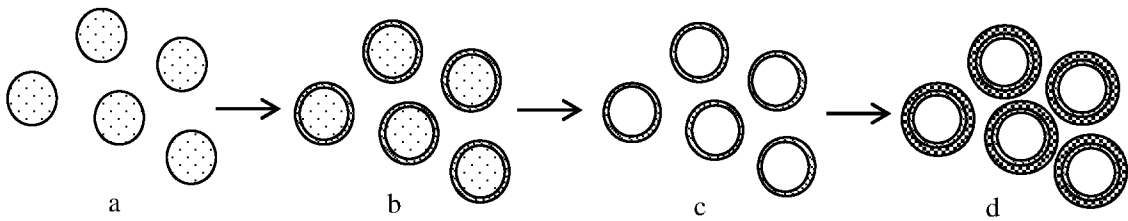


图 2

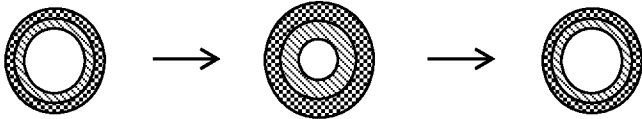


图 3

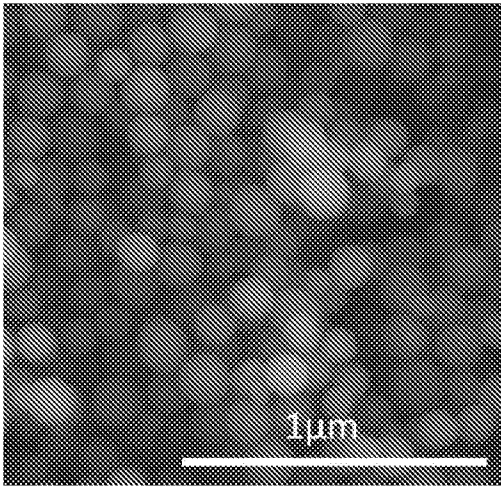


图 4

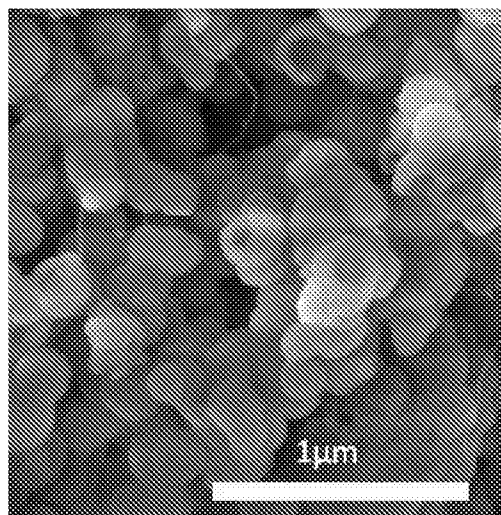


图 5

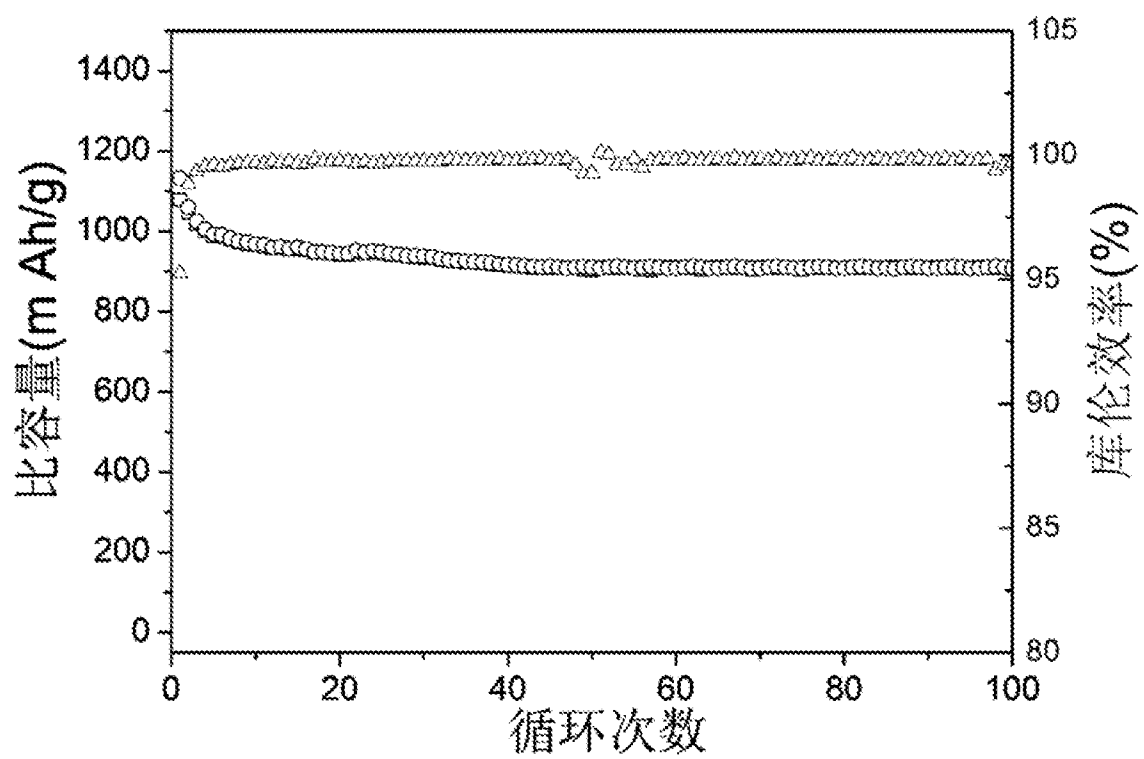


图 6

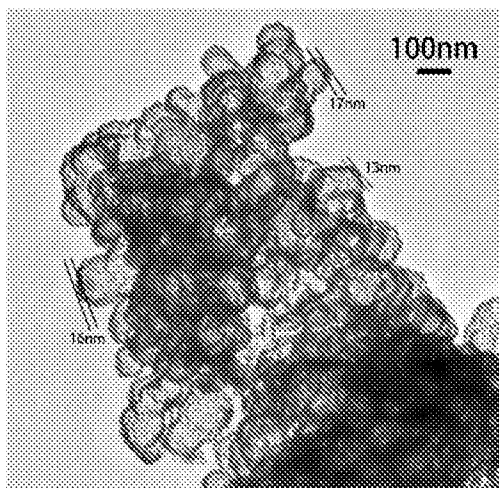


图 7

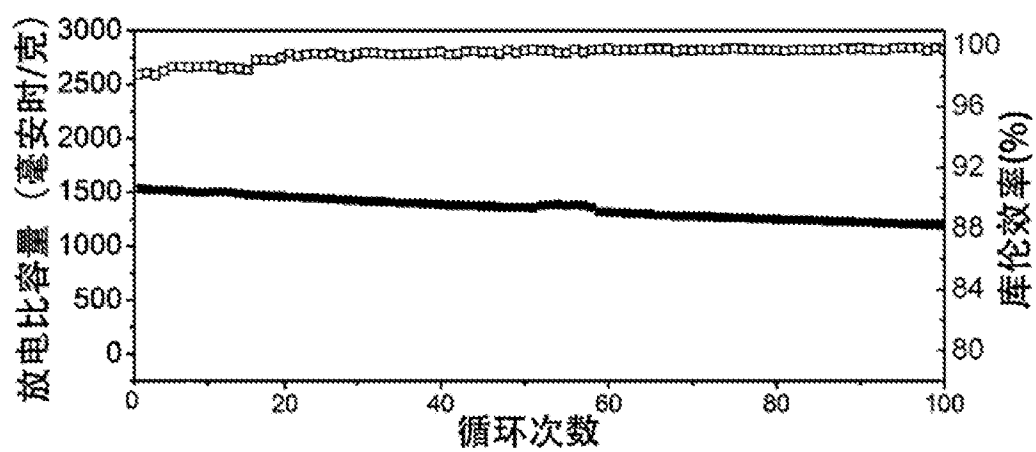


图 8

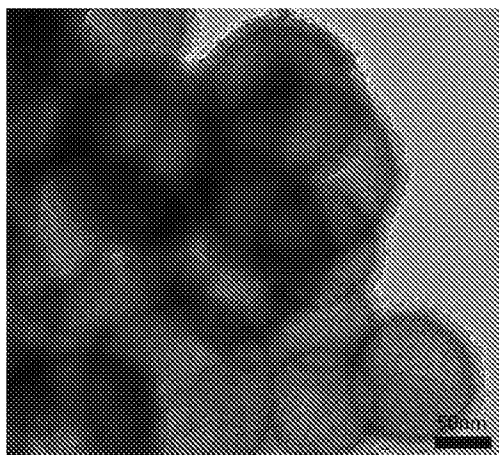


图 9

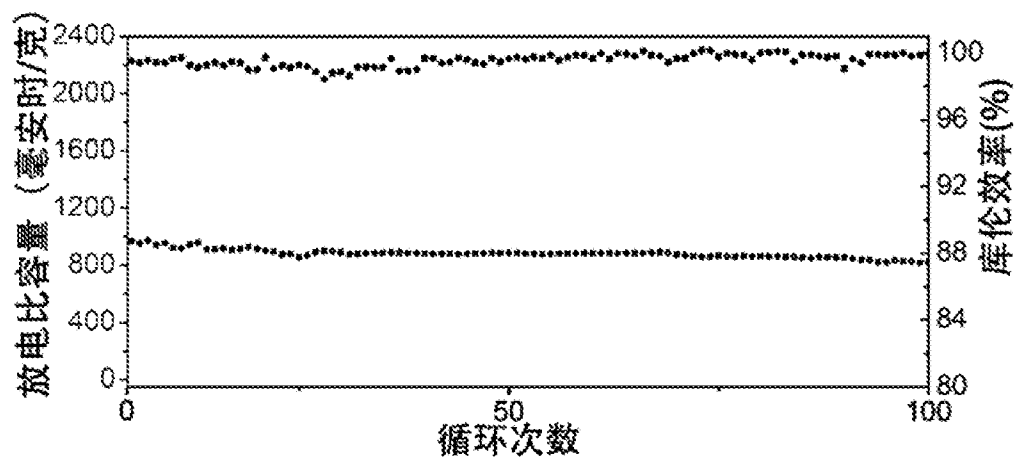


图 10

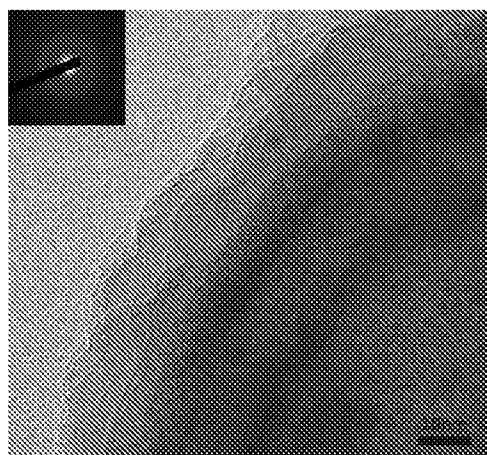


图 11

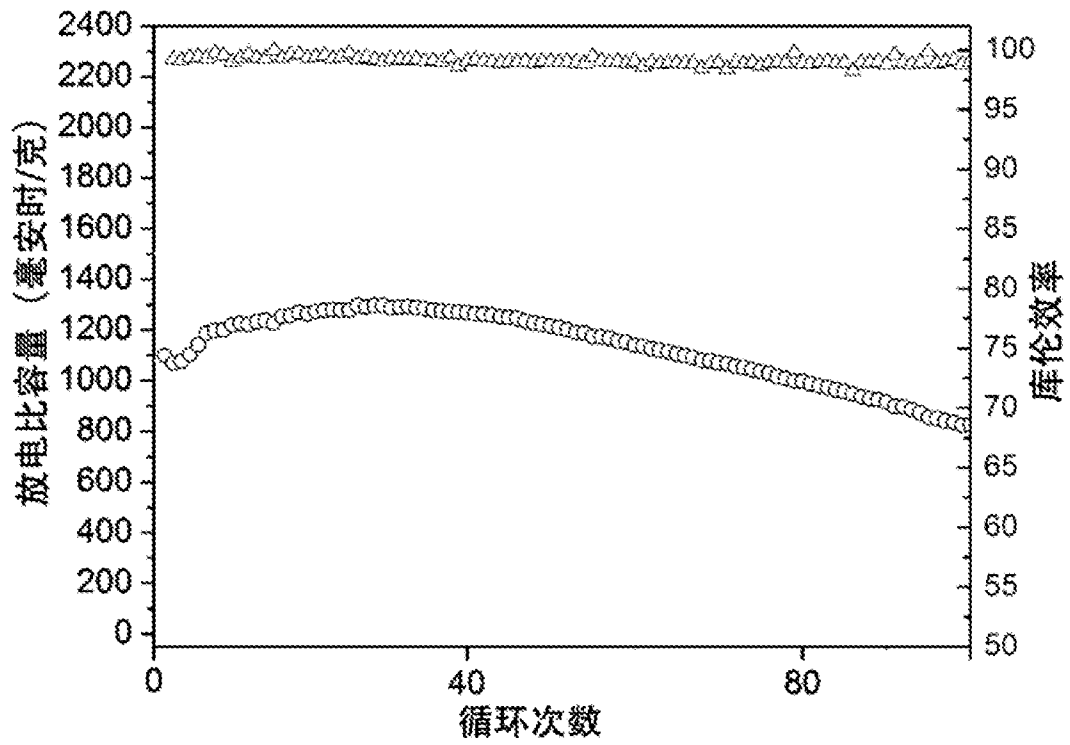


图 12

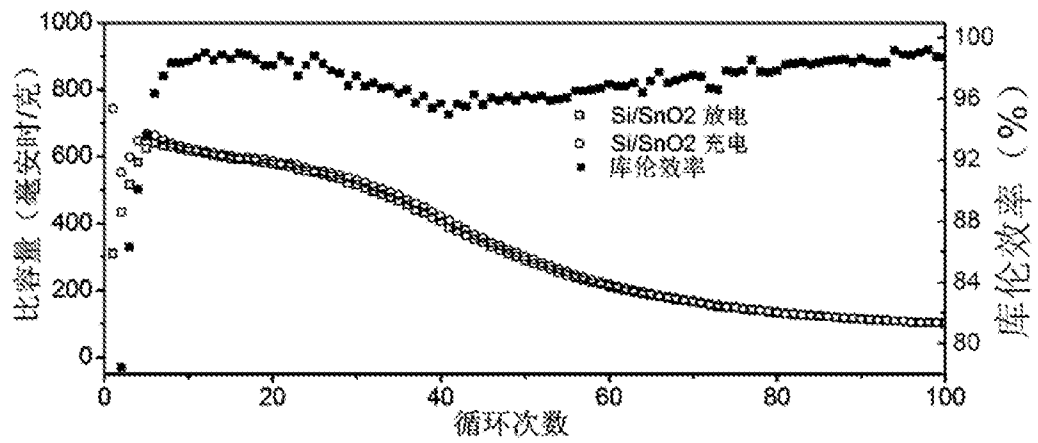


图 13

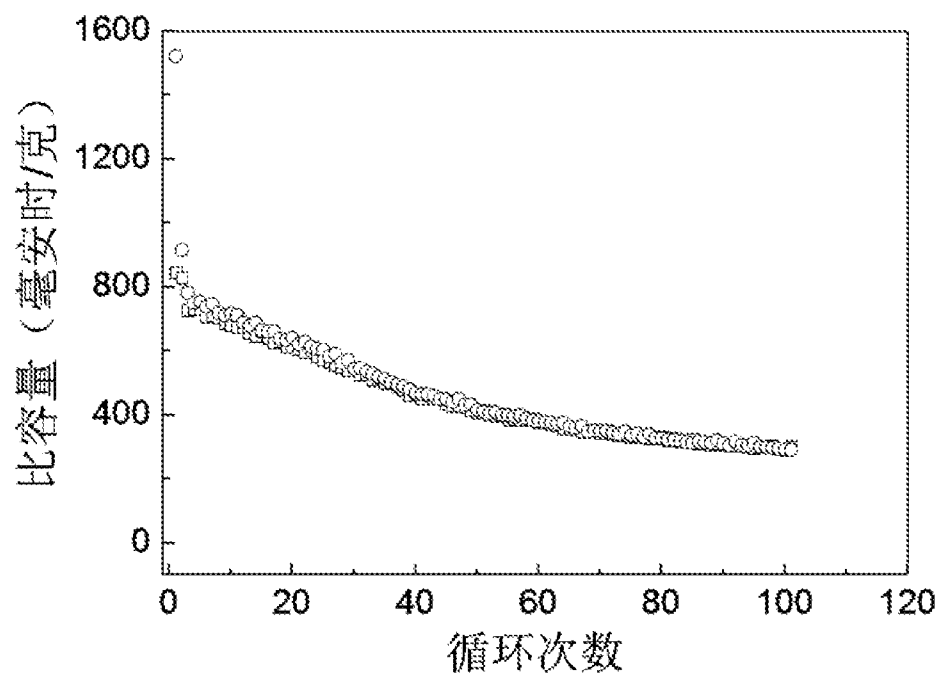


图 14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/109594

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/48 (2010.01) i; H01M 4/38 (2006.01) i; C01G 19/02 (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/-, C01G 19/-

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, WPI, EPODOC, GOOGLE SCHOLAR, Elsevier Science Direct, ISI Web of Knowledge, DUXIU, SUPERSTAR DIGITAL LIBRARY, CHINA ACADEMIC JOURNALS FULL-TEXT DATABASE: 清华大学, 邱新平, 锡, 泡, 壳, 包裹, 包覆, 锂离子电池, 硅, 空心, 中空, stannum, tin, stannic, oxide, coat+, capsule, silicon, silica, hollow, shell, Sn

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 105576207 A (TIANJIN UNIVERSITY), 11 May 2016 (11.05.2016), description, pages 8-23	1-10
Y	CN 103193263 A (NORTHEAST NORMAL UNIVERSITY), 10 July 2013 (10.07.2013), description, paragraphs 7-15	1-10
Y	CN 103346299 A (SHANGHAI UNIVERSITY), 09 October 2013 (09.10.2013), description, paragraphs 6-9	1-10
Y	CN 101428847 A (JILIN UNIVERSITY), 13 May 2009 (13.05.2009), claims 1-5	1-10
Y	CN 103848456 A (TECHNICAL INSTITUTE OF PHYSICS AND CHEMISTRY, CAS), 11 June 2014 (11.06.2014), description, paragraphs 4-20	1-10
Y	WO 2010059749 A1 (UNIV. CORNELL), 27 May 2010 (27.05.2010), description, embodiments, and figures 1-23	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"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	"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
"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)	"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
"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	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 25 July 2017	Date of mailing of the international search report 09 August 2017
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer ZHAO, Nan Telephone No. (86-10) 62414120

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2016/109594

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105576207 A	11 May 2016	None	
CN 103193263 A	10 July 2013	CN 103193263 B	09 July 2014
CN 103346299 A	09 October 2013	CN 103346299 B	12 August 2015
CN 101428847 A	13 May 2009	CN 101428847 B	02 June 2010
CN 103848456 A	11 June 2014	None	
WO 2010059749 A1	27 May 2010	CN 102282704 A	14 December 2011
		US 2015030930 A1	29 January 2015
		US 2011300447 A1	08 December 2011

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2016/109594

A. 主题的分类

H01M 4/48(2010.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; C01G 19/02(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)

H01M4/-, C01G19/-

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, WPI, EPODOC, GOOGLE SCHOLAR, Elsevier Science Direct, ISI Web of Knowledge, 读秀, 超星科技数字图书馆, 中国期刊全文数据库: 清华大学, 邱新平, 锡, 泡, 壳, 包裹, 包覆, 锂离子电池, 硅, 空心, 中空, stannum, tin, stannic, oxide, coat+, capsule, silicon, silica, hollow, shell, Sn

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 105576207 A (天津大学) 2016年 5月 11日 (2016 - 05 - 11) 说明书第8-23页	1-10
Y	CN 103193263 A (东北师范大学) 2013年 7月 10日 (2013 - 07 - 10) 说明书第7-15段	1-10
Y	CN 103346299 A (上海大学) 2013年 10月 9日 (2013 - 10 - 09) 说明书第6-9段	1-10
Y	CN 101428847 A (吉林大学) 2009年 5月 13日 (2009 - 05 - 13) 权利要求1-5	1-10
Y	CN 103848456 A (中国科学院理化技术研究所) 2014年 6月 11日 (2014 - 06 - 11) 说明书第4-20段	1-10
Y	WO 2010059749 A1 (UNIV. CORNELL) 2010年 5月 27日 (2010 - 05 - 27) 说明书实施例, 图1-23	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 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

2017年 7月 25日

国际检索报告邮寄日期

2017年 8月 9日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(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

受权官员

赵楠

电话号码 (86-10)62414120

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/109594

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	105576207	A	2016年 5月 11日	无			
CN	103193263	A	2013年 7月 10日	CN	103193263	B	2014年 7月 9日
CN	103346299	A	2013年 10月 9日	CN	103346299	B	2015年 8月 12日
CN	101428847	A	2009年 5月 13日	CN	101428847	B	2010年 6月 2日
CN	103848456	A	2014年 6月 11日	无			
WO	2010059749	A1	2010年 5月 27日	CN	102282704	A	2011年 12月 14日
				US	2015030930	A1	2015年 1月 29日
				US	2011300447	A1	2011年 12月 8日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)