



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110931754 A

(43)申请公布日 2020.03.27

(21)申请号 201911273937.5

(22)申请日 2019.12.12

(71)申请人 宁德新能源科技有限公司

地址 352100 福建省宁德市蕉城区漳湾镇
新港路1号

(72)发明人 张成波 鲁宇浩 谢远森

(74)专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事
务所(普通合伙) 11413

代理人 张函 王春伟

(51) Int. Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/38(2006.01)

H01M 4/48(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

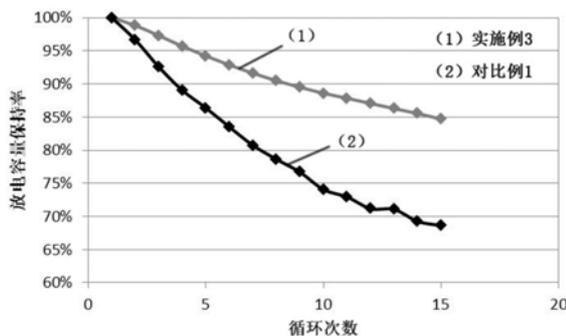
权利要求书1页 说明书10页 附图3页

(54)发明名称

一种负极材料、其制备方法、负极极片及电
化学装置

(57)摘要

本申请提供了一种负极材料、其制备方法、
负极极片及电化学装置。所述负极材料包含硅基
材料和金属硫化物;其中,所述金属硫化物的粒
径范围为 $0.05\ \mu\text{m}\leq D_{50}\leq 10\ \mu\text{m}$ 。本申请提供的
负极材料可以有效地改善循环性能。另外,本申
请提供的负极材料制备方法,操作简便,易于工
业化。此外,本申请提供的负极极片、电化学装置
具有良好的循环性能。



1. 一种负极材料,其包含硅基材料和金属硫化物;其中,所述金属硫化物的粒径范围为 $0.05\mu\text{m}\leq D_{50}\leq 10\mu\text{m}$ 。
2. 根据权利要求1所述的负极材料,其中,所述金属硫化物满足如下至少一项特征:
所述金属硫化物包括硫化锌、硫化铜、硫化亚铜、硫化铁、硫化亚铁、硫化锰、硫化钾、硫化钠、硫化镁、硫化钙、硫化锶、硫化钡或硫化锡中的至少一种;
以所述负极材料的总重量为基准,所述金属硫化物的含量为0.5-12重量%;
以所述负极材料的总重量为基准,金属元素的含量为0.1-8重量%;
以所述负极材料的总重量为基准,硫元素的含量为0.1-6重量%。
3. 根据权利要求1所述的负极材料,其中,所述硅基材料包括硅氧化物、硅、硅碳复合材料或硅合金中的至少一种。
4. 根据权利要求3所述的负极材料,其中,所述硅基材料满足如下至少一项特征:
所述硅氧化物表面具有含碳材料;
所述硅氧化物的粒径范围为 $1\mu\text{m}\leq D_{50}\leq 10\mu\text{m}$;比表面积小于 $10\text{m}^2/\text{g}$;
所述硅包括硅微米颗粒、硅纳米颗粒、硅纳米线或硅纳米薄膜中的至少一种;
所述硅合金包括硅铁合金、硅铝合金、硅镍合金或硅铁铝合金中的至少一种。
5. 根据权利要求3所述的负极材料,其中,所述硅基材料为硅氧化物 SiO_x ,其中, $0<x<2$ 。
6. 根据权利要求1所述的负极材料,其中,所述硅基材料表面具有金属硫化物。
7. 权利要求1-6中任一项所述的负极材料的制备方法,其包括将硅基材料与金属硫化物进行混合。
8. 一种负极极片,其包含集流体和涂覆在所述集流体的至少一个表面上的负极活性物质膜;所述负极活性物质膜包含权利要求1-6中任一项所述的负极材料。
9. 一种电化学装置,其包含权利要求8所述的负极极片。
10. 一种电子设备,其包含权利要求9所述的电化学装置。

一种负极材料、其制备方法、负极极片及电化学装置

技术领域

[0001] 本申请涉及锂离子电池技术领域,特别是涉及一种负极材料、其制备方法、负极极片及电化学装置。

背景技术

[0002] 锂离子电池现在被广泛用作移动电子设备,如智能手机、笔记本电脑等,并且在电网储能、电动汽车领域具有巨大的市场。

[0003] 负极材料是锂离子电池中的重要组成部分,传统上广泛使用碳材料作为负极材料,但最近市场上要求进一步提高电池容量。为了提高电池容量,使用硅作为负极材料正在得到广泛研究。原因在于硅基负极材料的理论容量达到4200mAh/g,远高于碳材料的理论容量(372mAh/g),因此可以期待大幅度提高锂离子电池的电池容量。但是硅基负极材料在脱/嵌锂反应过程中会发生剧烈的体积膨胀(高达300%),会导致负极材料的结构破坏与粉化,造成循环寿命缩短等问题。

发明内容

[0004] 本申请的目的在于提供一种负极材料,以改善硅基负极材料的循环性能。进一步地,本申请还提供了所述负极材料的制备方法、负极极片、电化学装置及电子设备。

[0005] 本申请第一方面提供了一种负极材料,其包含硅基材料和金属硫化物;其中,所述金属硫化物的粒径范围为 $0.05\mu\text{m}\leq D_{50}\leq 10\mu\text{m}$,优选为 $1\mu\text{m}\leq D_{50}\leq 8\mu\text{m}$;更优选为 $2\mu\text{m}\leq D_{50}\leq 6\mu\text{m}$ 。

[0006] 在本申请的一些实施方式中,所述金属硫化物包括硫化锌、硫化铜、硫化亚铜、硫化铁、硫化亚铁、硫化锰、硫化钾、硫化钠、硫化镁、硫化钙、硫化锶、硫化钡或硫化锡中的至少一种。

[0007] 在本申请的一些实施方式中,以所述负极材料的总重量为基准,所述金属硫化物的含量为0.5-12重量%,优选为1-10重量%,更优选为3-8重量%。

[0008] 在本申请的一些实施方式中,以所述负极材料的总重量为基准,金属元素的含量为0.1-8重量%,优选为2-6重量%。

[0009] 在本申请的一些实施方式中,其中,以所述负极材料的总重量为基准,硫元素的含量为0.1-6重量%,优选为1-4重量%。

[0010] 在本申请的一些实施方式中,所述硅基材料可以包括硅氧化物、硅、硅碳复合材料或硅合金中的至少一种。

[0011] 在本申请的一些实施方式中,其中,所述硅氧化物表面具有含碳材料。

[0012] 在本申请的一些实施方式中,硅氧化物为以 SiO_x 表示的材料,其中 $0 < x < 2$,优选 $0.5 \leq x \leq 1.6$ 。

[0013] 在本申请的一些实施方式中,所述纯硅包括硅微米颗粒、硅纳米颗粒、硅纳米线或硅纳米薄膜中的至少一种;

- [0014] 所述硅合金包括硅铁合金、硅铝合金、硅镍合金或硅铁铝合金中的至少一种。
- [0015] 在本申请的一些实施方式中,硅氧化物的粒径范围为: $1\mu\text{m}\leq D50\leq 10\mu\text{m}$ 。
- [0016] 在本申请的一些实施方式中,硅氧化物的比表面积小于 $10\text{m}^2/\text{g}$ 。
- [0017] 在本申请的一些实施方式中,所述硅基材料表面具有金属硫化物。
- [0018] 在本申请的一些实施方式中,所述硅基材料为非多孔结构。
- [0019] 本申请第二方面还提供了前述第一方面提供的负极材料的制备方法,其包括将硅基材料与金属硫化物进行混合。
- [0020] 在本申请的一些实施方式中,其中所述混合通过球磨进行。
- [0021] 本申请第三方面还提供了一种负极极片,其包括集流体以及涂覆在所述集流体的至少一个表面上的负极活性物质膜,所述负极活性物质膜包含上述负极材料。
- [0022] 本申请第四方面还提供了一种电化学装置,其包含上述负极极片。
- [0023] 本申请第五方面还提供了一种电子设备,其包含上述电化学装置。
- [0024] 本申请中所用的术语一般为本领域技术人员常用的术语,如果与常用术语不一致,以本申请中的术语为准。
- [0025] 本文中,术语“硅碳复合材料”是指由硅和碳复合而成的材料,尤指颗粒状材料。其中硅可以是任意形貌的硅,碳可以是软碳或硬碳或石墨或其组合。复合后的硅碳材料形貌不受限制,可以是多孔的、球型的或无规则颗粒状的。
- [0026] 本文中,术语“硅合金”是指由硅与至少一种金属所形成的合金组合物;包括但不限于硅铁合金、硅铝合金、硅镍合金或硅铁铝合金等。
- [0027] 本文中,术语“硅微米颗粒”是指粒径在微米级的硅颗粒,尤其是指粒径在 $1-100\mu\text{m}$ 范围内的硅颗粒。
- [0028] 本文中,术语“硅纳米颗粒”是指粒径在纳米级的硅颗粒,尤其是指粒径在 $1-1000\text{nm}$ 范围内的硅颗粒;
- [0029] 本文中,术语“硅纳米球”是指形貌接近于球型的硅纳米颗粒。
- [0030] 本文中,术语“硅纳米线”是指具有一维线性结构的硅纳米材料,其线体直径一般在 $1-1000\text{nm}$ 范围内。
- [0031] 本文中,术语“硅纳米薄膜”是指由大量的硅纳米颗粒构成的具有二维平面结构的硅纳米材料。
- [0032] 本文中,术语“D50”表示颗粒累积分布为50%的粒径;即小于此粒径的颗粒体积含量占全部颗粒的50%。所述粒径用激光粒度仪进行测定。
- [0033] 本文中,术语“包覆”可以理解为至少部分包覆,也即可以部分包覆,也可以是全部包覆;例如,当描述硅基材料的外表面可以包覆有金属硫化物时,应理解为硅基材料的外表面可以部分包覆有金属硫化物,也可以完全包覆有金属硫化物。
- [0034] 有益效果
- [0035] 如前所述,本申请提供的负极材料,通过引入金属硫化物,可以提高负极材料的循环性能。另外,本申请提供的负极材料制备方法,操作简便,易于工业化。此外,本申请提供的负极极片、电化学装置具有良好的循环性能。

附图说明

- [0036] 图1示出实施例3制备的负极材料的SEM图；
[0037] 图2示出实施例3制备的负极材料中的硅元素的SEM-EDS图；
[0038] 图3示出实施例3制备的负极材料中的硫元素的SEM-EDS图；
[0039] 图4示出实施例3制备的负极材料中的锌元素的SEM-EDS图；
[0040] 图5示出实施例3和对比例1的嵌锂比容量曲线；
[0041] 图6示出实施例3和对比例1的脱锂比容量曲线；
[0042] 图7示出实施例3和对比例1的循环容量保持率对比曲线。

具体实施方式

[0043] 以下对本申请的实施方式进行详细说明。

[0044] 负极材料

[0045] 本申请的负极材料是用于电化学元件制造的负极材料，主要用于锂离子电池、双电层电容器等电化学元件。本申请一个实施方式的负极材料包含硅基材料和金属硫化物；其中，金属硫化物的粒径范围为 $0.05\mu\text{m}\leq D_{50}\leq 10\mu\text{m}$ ，优选为 $1\mu\text{m}\leq D_{50}\leq 8\mu\text{m}$ ；更优选为 $2\mu\text{m}\leq D_{50}\leq 6\mu\text{m}$ 。

[0046] 本申请的发明人发现，通过在硅基材料中引入金属硫化物，可以有效地改善负极材料的循环性能。由于硅基材料在作为负极材料时，嵌锂脱锂过程中的膨胀收缩很大，在充放电过程中导致硅基材料的损坏，从而导致循环性能差。引入金属硫化物后，循环性能明显提高。不限于任何理论，可以认为，在首次嵌锂过程中，金属硫化物与锂离子反应产生金属单质和硫化锂。其中，硫化锂作为缓冲介质可以起到缓解负极嵌锂膨胀的作用；金属元素单质的存在可以增强负极活性膜片的导电性和导离子性，从而改善负极活性膜片的导电网络，进而改善负极的循环性能。

[0047] 另外，本申请的发明人发现，当金属硫化物的粒径较大时，负极材料的放电比容量和循环性能会有所降低。而当金属硫化物的粒径过小时，会给负极材料的制备带来困难。

[0048] 在本申请的一些实施方式中，金属硫化物包括硫化锌、硫化铜、硫化亚铜、硫化铁、硫化亚铁、硫化锰、硫化钾、硫化钠、硫化镁、硫化钙、硫化锶、硫化钡或硫化锡中的至少一种。其中，金属硫化物可以单独使用，也可以两种以上组合使用。

[0049] 本申请的发明人还发现，随着金属硫化物含量增大，首次库伦效率增大，达到峰值后开始减小。以硫化锌为例，当硫化锌含量为5重量%附近时出现该峰值。不限于任何理论，可以认为，这是由于金属硫化物的加入可以在一定程度上减小极化，详见图5和图6，尤其是在一定程度上减小脱锂过程中的极化，这在一定程度上可以提升脱锂容量，从而使首次库伦效率提高。

[0050] 综合考虑硅负极的循环性能和首次库伦效率，应当控制金属硫化物的含量。在本申请的一些实施方式中，以负极材料的总重量为基准，金属硫化物的含量可以为0.5-12重量%，优选为1-10重量%，更优选为3-8重量%。金属硫化物的含量在上述范围内，电池循环特性明显得到改善。

[0051] 在本申请的一些实施方式中，以负极材料的总重量为基准，金属元素的含量可以为0.1-8重量%，优选为2-6重量%。

[0052] 在本申请的一些实施方式中,以负极材料的总重量为基准,硫元素的含量可以为0.1-6重量%,优选为1-4重量%。

[0053] 通过将金属硫化物含量以及金属元素含量和硫元素含量限定在上述范围内,所得的负极材料能够明显改善电池循环性能,并提高首次库伦效率。

[0054] 在本申请的一些实施方式中,硅基材料可以包括硅氧化物、硅、硅碳复合材料或硅合金中的至少一种。这些硅基材料可以单独使用,也可以两种以上组合使用。

[0055] 本申请所采用的硅基材料均为本领域已知的材料;可以根据现有技术来制备或者通过商业途径获得。

[0056] 在本申请的一些实施方式中,所采用的硅基材料优选为非多孔结构。采用非多孔结构的硅基材料,可以提高所制成的负极极片的密度,可以进一步提高结构稳定性,耐受外界较大压力。

[0057] 在本申请的一些实施方式中,硅氧化物为以 SiO_x 表示的材料,其中 $0 < x < 2$,优选 $0.5 \leq x \leq 1.6$ 。

[0058] 在本申请的一些实施方式中,硅氧化物表面具有碳材料,硅氧化物可以用碳部分包覆的或全部包覆的。碳包覆可以提高硅氧化物的导电性,改善其电性能。碳包覆的硅氧化物为本领域已知的材料;可以根据现有技术来制备或者通过商业途径获得。

[0059] 在本申请的一些实施方式中,硅氧化物的粒径范围优选为 $1\mu\text{m} \leq D50 \leq 10\mu\text{m}$ 。

[0060] 在本申请的一些实施方式中,硅氧化物的比表面积优选小于 $10\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0061] 此外,硅可以包括硅微米颗粒、硅纳米颗粒、硅纳米线或硅纳米薄膜中的至少一种,这些硅可以单独使用,也可以两种以上组合使用。

[0062] 进一步的,硅纳米颗粒可以为硅纳米球。

[0063] 硅合金可以包括硅铁合金、硅铝合金、硅镍合金或硅铁铝合金中的至少一种。这些硅合金可以单独使用,也可以两种以上组合使用。

[0064] 在本申请的一些实施方式中硅基材料表面具有金属硫化物,部分或全部金属硫化物可以是包覆在硅基材料的至少一部分表面上的。

[0065] 在本申请的一些实施方式中,混合物中的硅基材料与金属硫化物处于彼此均匀分散的状态。在本申请的另一一些实施方式中,至少部分的硅基材料的外表面可以包覆有金属硫化物;进一步地,不排除硅基材料与包覆的金属硫化物会产生化学反应。

[0066] 负极材料的制备方法

[0067] 本申请还提供了上述负极材料的制备方法,包括将硅基材料与金属硫化物进行混合,得到本申请提供的上述负极材料。

[0068] 上述制备方法中的混合,可以用本领域技术人员已知的任何方法进行,没有特别限定,只要能将本申请的硅基材料和金属硫化物混合均匀即可,例如各种干法混合或湿法混合。混合可以用本领域技术人员已知的任何混合设备进行,没有特别限定,例如,可以采用球磨机、行星式球磨机、V型混料机、三维混料机、气流混料机或卧式搅拌机 etc 本领域公知的混合设备进行混合。优选采用球磨机或行星式球磨机进行混合。在一些实施方式中,可以先用V型混料机、三维混料机、气流混料机或卧式搅拌机进行干法预混合,然后进行球磨。

[0069] 在发明的一些实施方式中,混合时间没有特别限定,只要可以把本申请的负极材料混合均匀即可。

[0070] 本申请提供的负极材料的制备方法,简便易行,易于工业化。

[0071] 负极极片

[0072] 本申请提供了一种负极极片,其包括集流体以及涂覆在集流体的至少一个表面上的负极活性物质膜,负极活性物质膜包含本申请提供上述负极材料。

[0073] 针对集流体没有特别限定,可以采用本领域技术人员公知的任何集流体。具体而言,例如,可以使用由铁、铜、铝、镍、不锈钢、钛、钽、金或铂等形成的集流体。其中,作为负极集流体,特别优选铜箔或铜合金箔。上述材料可以单独使用一种,也可以将两种以上以任意比例组合使用。

[0074] 在本申请的一些实施方式中,负极活性物质膜还可以包含导电剂。针对导电剂没有特别限定,可以是本领域技术人员公知的任何导电剂或其组合,例如,可以采用零维导电剂、一维导电剂及二维导电剂中的至少一种。优选地,导电剂可以包括炭黑、导电石墨、碳纤维、碳纳米管、VGCF(气相法生长碳纤维)或石墨烯中的至少一种。导电剂的用量没有特别限定,可以根据本领域公知常识进行选择。上述导电剂可以单独使用一种,也可以将两种以上以任意比例组合使用。

[0075] 在本申请的一些实施方式中,负极活性物质膜还可以包含粘合剂。针对粘合剂没有特别限定,可以是本领域技术人员公知的任何粘合剂或其组合,例如可以使用聚乙烯醇、羧甲基纤维素、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。这些粘合剂可以单独使用一种,也可以将两种以上以任意比例组合使用。

[0076] 负极极片的制备

[0077] 负极极片的制备对于本领域技术人员来说是熟知的;在本申请中,负极极片的制备过程包括:将本申请提供的负极材料、导电剂和粘结剂按一定的质量比分散于溶剂中充分搅拌混合均匀后,涂覆于集流体上,经过烘干、冷压,得到负极极片。所采用的溶剂没有特别的限定,例如,可以采用N-甲基吡咯烷酮,丙酮或水等。这些溶剂可以单独使用一种,也可以将两种以上以任意比例组合使用。

[0078] 电化学装置

[0079] 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。一种典型的电化学装置就是锂离子电池,其是一种二次电池。电化学装置,例如锂离子电池一般包含有负极极片、正极极片、隔膜及电解液。

[0080] 本申请提供的电化学装置,其负极极片采用本申请提供的负极极片;而其它的部分,包括正极极片、隔膜及电解液等,没有特别的限定。示例性地,正极极片所包含的正极材料可以包括但不限于钴酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂等。隔膜的材质可以包括但不限于玻璃纤维、聚酯、聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯或其组合。电解液一般包括有机溶剂、锂盐和添加剂。有机溶剂可以包括但不限于碳酸亚乙酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸亚丙酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二甲酯或丙酸乙酯中的至少一种。锂盐可以包括有机锂盐或无机锂盐中的至少一种。具体地,锂盐可以包括六氟磷酸锂(LiPF₆)、四氟硼酸锂(LiBF₄)、二氟磷酸锂(LiPO₂F₂)、双三氟甲烷磺酰亚胺锂LiN(CF₃SO₂)₂(LiTFSI)、双(氟磺酰)亚胺锂Li(N(SO₂F)₂)(LiFSI)、双草酸硼酸锂LiB(C₂O₄)₂(LiBOB)或二氟草酸硼酸锂LiBF₂(C₂O₄)(LiDFOB)中的至

少一种。

[0081] 电化学装置的制备过程为本领域技术人员所熟识的,本申请没有特别的限定。例如二次电池可以通过以下过程制造:将正极和负极经由间隔件重叠,并根据需要将其卷绕、折叠等操作后放入电池容器,将电解液注入电池容器并封口,其中所用的负极为本申请提供的上述负极极片。此外,也可以根据需要将防过电流元件、导板等置于电池容器中,从而防止电池内部的压力上升、过充放电。

[0082] 本申请还提供了一种电子设备,其包含本申请提供的电化学装置。

[0083] 进一步,电化学装置可以是本申请提供的锂离子电池。

[0084] 下面将结合本申请实施例中的附图,对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本申请一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本申请中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本申请保护的范围。

[0085] 实施例1

[0086] 原料

[0087] 实施例中所使用的 SiO_x ($x=0.8$), D50为 $6\mu\text{m}$,比表面积为 $2\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0088] 实施例中所用的金属硫化物的D50为 $3\mu\text{m}$ 。

[0089] 负极材料的制备

[0090] 将99重量份的 SiO_x 与1重量份的硫化锌加入到行星式球磨机中球磨6小时,得到负极材料。

[0091] 负极极片的制备

[0092] 将负极材料:导电剂SuperP:羧甲基纤维素按8:1:1的重量比混合,加入水并混合作为分散介质,得到固相含量为40%的负极浆料。然后将上述负极浆料涂覆涂布在 $10\mu\text{m}$ 的铜集流体上,使干燥后的膜厚为 $38\mu\text{m}$;然后在 110°C 下烘干;然后使用辊式压制机压延,得到负极活性物质膜厚度为 $30\mu\text{m}$ 负极极片。

[0093] 半电池的组装

[0094] 以金属锂作为对电极进行扣式半电池组装。

[0095] 将锂盐 LiPF_6 与非水有机溶剂按重量比8:92配制而成的溶液作为锂离子电池的电解液,其中,非水有机溶剂是重量比为碳酸亚乙酯(EC):碳酸二乙酯(DEC):碳酸亚丙酯(PC):丙酸丙酯(PP):碳酸亚乙烯酯(VC)=20:30:20:28:2的混合物。

[0096] 隔离膜采用陶瓷涂覆的聚乙烯(PE)材料隔离膜。

[0097] 将锂片、隔离膜、负极极片按顺序叠好,使隔离膜处于正负极中间起到隔离的作用。将电极组件置于包装壳中,注入电解液并封装。对组装后的电池进行化成,然后充放电实验。

[0098] 充放电比容量测试

[0099] 以0.05C的倍率恒流放电至5mV,静止5分钟后,改为50uA的电流继续放电至5mV,再静止5分钟后,改用10uA的电流继续放电至5mV;再以0.05C的倍率恒流充电至2V,静止30分钟后即完成充放电比容量测试。结果列于表1。

[0100] 首次库伦效率

[0101] 首次库伦效率=首次放电比容量/首次充电比容量。

[0102] 循环测试

[0103] 以0.05C的倍率恒流放电至5mV,静止5分钟后,改为50uA的电流继续放电至5mV,再静止5分钟后,改用10uA的电流继续放电至5mV;再以0.05C的倍率恒流充电至2V,静止30分钟后即完成1个充放电循环。重复进行上述充放电循环测试以测试锂离子电池的循环性能。表1列出了经过15个充放电循环后的容量保持率。

[0104] 实施例2

[0105] 将实施例1中的材料比例变成97重量份SiO_x和3重量份硫化锌,其余与实施例1相同。

[0106] 实施例3

[0107] 将实施例1中的材料比例变成95重量份SiO_x和5重量份硫化锌,其余与实施例1相同。

[0108] 图1示出了实施例3的负极材料的扫描电子显微镜照片,图2-4分别示出了图1区域中的硅元素、硫元素和锌元素的扫描电子显微镜能谱图。从图2-4中可以看出,硅基材料和硫化锌形成了均匀混合的材料。

[0109] 实施例4

[0110] 将实施例1中的材料比例变成92重量份SiO_x和8重量份硫化锌,其余与实施例1相同。

[0111] 实施例5

[0112] 将实施例1中的材料比例变成90重量份SiO_x和10重量份硫化锌,其余与实施例1相同。

[0113] 实施例6

[0114] 将99重量份SiO_x与1重量份硫化锌置于搅拌罐中干混1小时,得到负极材料。然后按负极材料:导电剂SuperP:粘结剂羧甲基纤维素为8:1:1的比例称量配料,加水混合得到负极浆料,其固体含量为40重量%。将上述负极浆料涂覆在铜集流体上,进行烘干并进行滚压,得到负极极片。与金属锂作为对电极进行扣式半电池组装,对组装后的电池进行充放电实验;其余与实施例1相同。

[0115] 实施例7

[0116] 将实施例6中的材料比例变成95重量份SiO_x和5重量份硫化锌,其余与实施例6相同。

[0117] 实施例8

[0118] 将实施例6中的材料比例变成90重量份SiO_x和10重量份硫化锌,其余与实施例6相同。

[0119] 实施例9

[0120] 将实施例3中的硫化锌替换为D50为3μm的硫化铜,其余与实施例3相同。

[0121] 实施例10

[0122] 将实施例3中的硫化锌替换为D50为3μm的硫化铁,其余与实施例3相同。

[0123] 实施例11

[0124] 将实施例3中的硫化锌替换为1:1的D50均为3μm的硫化锌和硫化铜,其余与实施例3相同。

[0125] 实施例12

[0126] 将实施例1中的硅材料更换为硅微米颗粒, D50为4 μm , 比表面积为3 m^2/g , 其余与实施例1相同。

[0127] 实施例13

[0128] 将实施例12中的材料比例变成97重量份硅微米颗粒和3重量份硫化锌, 其余与实施例12相同。

[0129] 实施例14

[0130] 将实施例12中的材料比例变成95重量份硅微米颗粒和5重量份硫化锌, 其余与实施例12相同。

[0131] 实施例15

[0132] 将实施例3中的硫化锌更换为D50为0.5 μm 的硫化锌, 其余与实施例3相同。

[0133] 实施例16

[0134] 将实施例3中的硫化锌更换为D50为6 μm 的硫化锌, 其余与实施例3相同。

[0135] 实施例17

[0136] 将实施例3中的硫化锌更换为D50为10 μm 的硫化锌, 其余与实施例3相同。

[0137] 对比例1

[0138] 直接使用 SiO_x 作为负极材料, 不进行球磨, 其余与实施例1相同。

[0139] 对比例2

[0140] 直接使用 SiO_x 作为负极材料, 并且如实施例1所述进行球磨处理, 其余与实施例1相同。

[0141] 对比例3

[0142] 直接使用硅微米颗粒作为负极材料, 不进行球磨, 其余与实施例1相同。

[0143] 对比例4

[0144] 直接使用硅微米颗粒作为负极材料, 并且如实施例1所述进行球磨处理, 其余与实施例1相同。

[0145] 表1-4列出了各实施例和比较例的成分以及放电比容量、首次库伦效率和容量保持率。

[0146] 表1

样品	硫化锌组份含量 (w/w)	处理方式	锌含量 (w/w)	硫含量 (w/w)	放电比容量 mAh/g	首次库伦效率	15次循环后的容量保持率
实施例 1	1.0%	球磨	0.70%	0.30%	1583	66.9%	73.0%
实施例 2	3.0%	球磨	2.00%	1.00%	1576	67.5%	79.2%
实施例 3	5.0%	球磨	3.35%	1.65%	1560	69.1%	84.7%
实施例 4	8.0%	球磨	5.40%	2.60%	1480	65.0%	84.1%
实施例 5	10.0%	球磨	6.70%	3.30%	1432	63.2%	83.3%
实施例 6	1.0%	干混	0.70%	0.60%	1601	67.1%	69.0%
实施例 7	5.0%	干混	3.34%	1.66%	1523	68.5%	72.0%
实施例 8	10.0%	干混	6.80%	3.20%	1400	62.0%	70.0%
对比例 1	0.0%	无处理	0.00%	0.00%	1617	67.4%	68.6%
对比例 2	0.0%	球磨	0.00%	0.00%	1591	66.5%	68.1%

[0149] 表2

样品	硫化锌组份含量 (w/w)	硫化铜组份含量 (w/w)	硫化铁组份含量 (w/w)	处理方式	放电比容量 mAh/g	首次库伦效率	15 次循环后的容量保持率
实施例 3	5.0%	0.0%	0.0%	球磨	1560	69.1%	84.7%
实施例 9	0.0%	5.0%	0.0%	球磨	1548	68.6%	83.5%
实施例 10	0.0%	0.0%	5.0%	球磨	1531	68.2%	83.1%
实施例 11	2.5%	2.5%	0.0%	球磨	1558	69.0%	84.3%
对比例 1	0.0%	0.0%	0.0%	无处理	1617	67.4%	68.6%

[0151] 表3

样品	硫化锌组份含量 (w/w)	处理方式	锌含量 (w/w)	硫含量 (w/w)	放电比容量 mAh/g	首次库伦效率	15 次循环后的容量保持率
实施例 12	1.0%	球磨	0.70%	0.30%	3320	80.1%	48%
实施例 13	3.0%	球磨	2.00%	1.00%	3210	83.3%	61%
实施例 14	5.0%	球磨	3.35%	1.65%	3105	84.6%	72%
对比例 3	0.0%	无处理	0.00%	0.00%	3505	80.3%	36%
对比例 4	0.0%	球磨	0.00%	0.00%	3436	78.5%	34%

[0153] 表4

样品	硫化锌 D50 (μm)	硫化锌组份含量 (w/w)	处理方式	放电比容量 mAh/g	首次库伦效率	15 次循环后的容量保持率
实施例 3	3	5.0%	球磨	1560	69.1%	84.7%
实施例 15	0.5	5.0%	球磨	1558	68.9%	84.3%
实施例 16	6	5.0%	球磨	1530	68.6%	81.0%
实施例 17	10	5.0%	球磨	1517	68.2%	78.7%

[0155] 从表1可以看出,在实施例1~5中,随着硫化锌含量增大,放电比容量依次降低,并且都低于对比例1和对比例2;首次库伦效率先增大,在硫化锌含量达到5%时最大,然后逐渐降低;与对比例1和对比例2相比,实施例1~5的负极材料的容量保持率显著提高。

[0156] 图5示出实施例3和对比例1的嵌锂比容量曲线。从图5可以看出,与对比例1相比,实施例3的初始嵌锂电位高,说明实施例3的嵌锂极化小于对比例1。

[0157] 图6示出实施例3和对比例1的脱锂比容量曲线;从图6可以看出,与对比例1相比,实施例3脱锂静止后的电压降小,说明实施例3的脱锂极化小于对比例1。可见,硫化锌在嵌锂过程中形成的金属锌增加了极片整体的导电性,从而可以在一定程度上减小负极材料的极化,尤其是在一定程度上减小脱锂过程中负极材料的极化,这在一定程度上可以提升脱锂容量,从而使首次库伦效率提高。

[0158] 图7示出使用实施例3和对比例1的循环容量保持率。从图7可以看出,硫化锌的引入可以显著地改善硅基负极材料的循环性。不限于任何理论,可以认为,硫化锌嵌锂过程中形成的硫化锂可以作为缓冲相减缓硅的嵌锂膨胀。硫化锌的引入带来了良好的导电网络(金属锌)及缓冲相,从而可以显著地改善负极极片的循环性能。

[0159] 从表1还可以看出,实施例6,7,8具有相同的放电比容量和首次库伦效率变化规

律。但是,仅经过干混,而没有经过球磨处理的实施例6、7、8的循环性能明显低于经过球磨处理的实施例1-5。不限于任何理论,可以认为,球磨处理会导致材料表面状态的改变,硅基材料外表面的至少一部分被硫化锌包覆,或者在球磨过程中,在机械力的作用下,硅基材料与硫化锌发生某种程度的化学反应,使得硅基材料颗粒的表面结构更加稳定,进一步提高了硅基负极材料的循环性能。

[0160] 从表2的实施例9,10,11还可以看出,与硫化锌类似,硫化铜或硫化铁或硫化锌与硫化铜的组合都能够明显提高硅基负极材料的循环性能。

[0161] 从表3的实施例12,13,14还可以看出,与 SiO_x 类似,硅材料更换为硅微米颗粒,硫化锌也能明显提高其作为负极材料的循环性能。

[0162] 从表4的实施例3,16,17还可以看出,当增大所使用硫化锌的粒径(D50)时,放电比容量和循环性能都有所降低,这是由于硫化锌的颗粒过大会导致其对硅颗粒的表面附着能力变差,从而不能充分起到表面键合作用。而当所使用硫化锌的平均粒径较小时(如实施例15),材料的性能变化不明显,说明继续减小硫化锌的粒径不能持续带来性能的进一步提升,反而可能会由于颗粒过小带来操作上的困难,颗粒过小会发生自身团聚。

[0163] 以上所述仅为本申请的较佳实施例,并非用于限定本申请的保护范围。凡在本申请的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换、改进等,均包含在本申请的保护范围内。

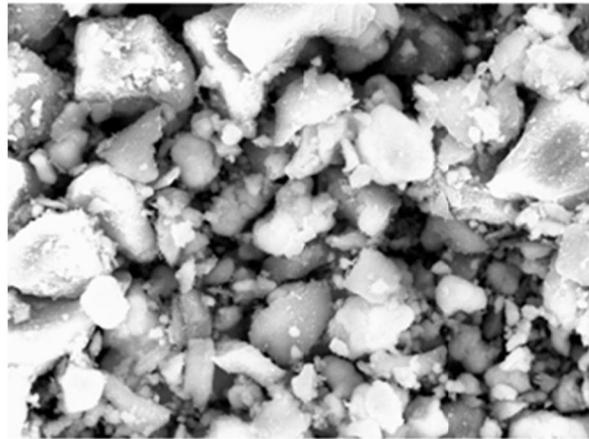


图1

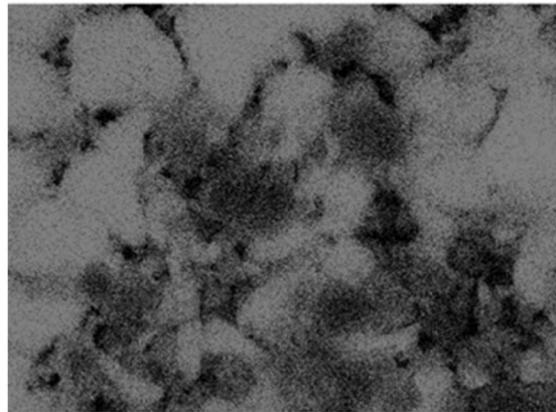


图2

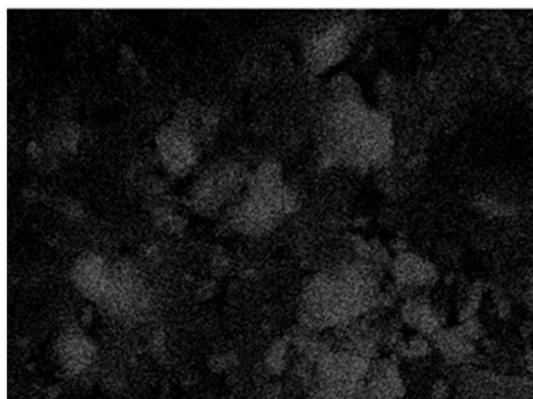


图3

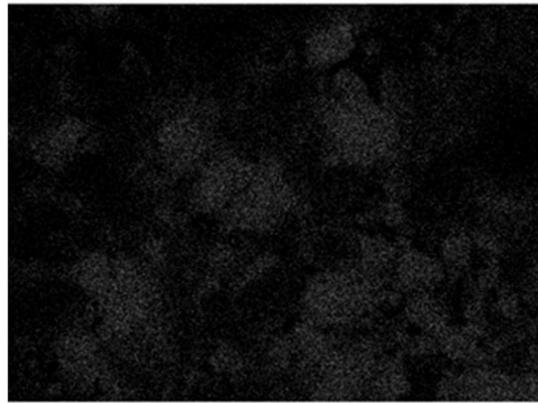


图4

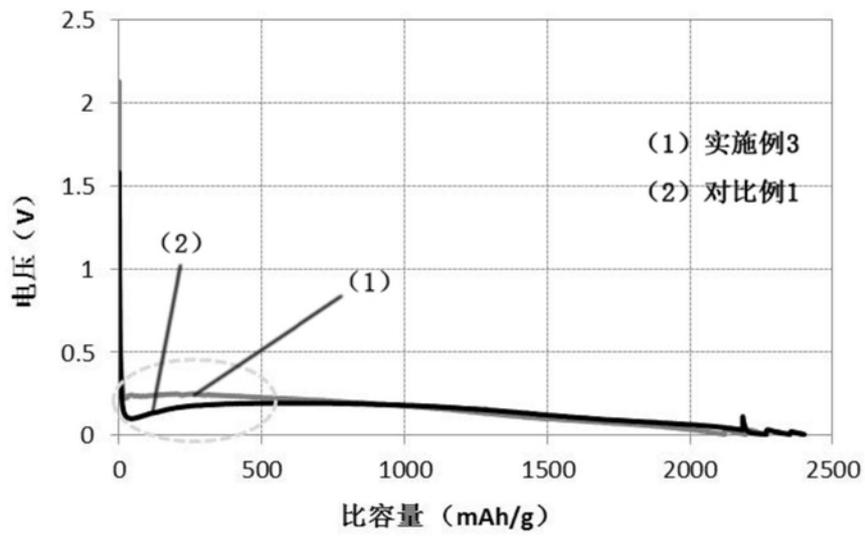


图5

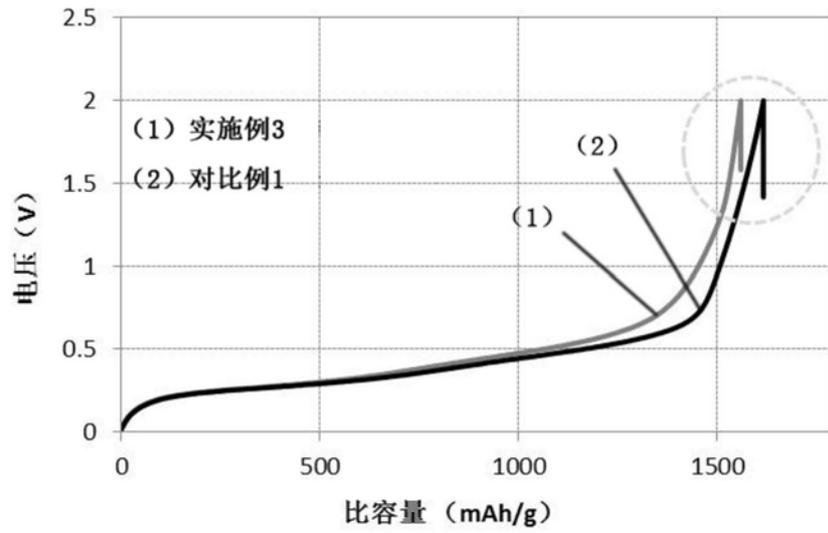


图6

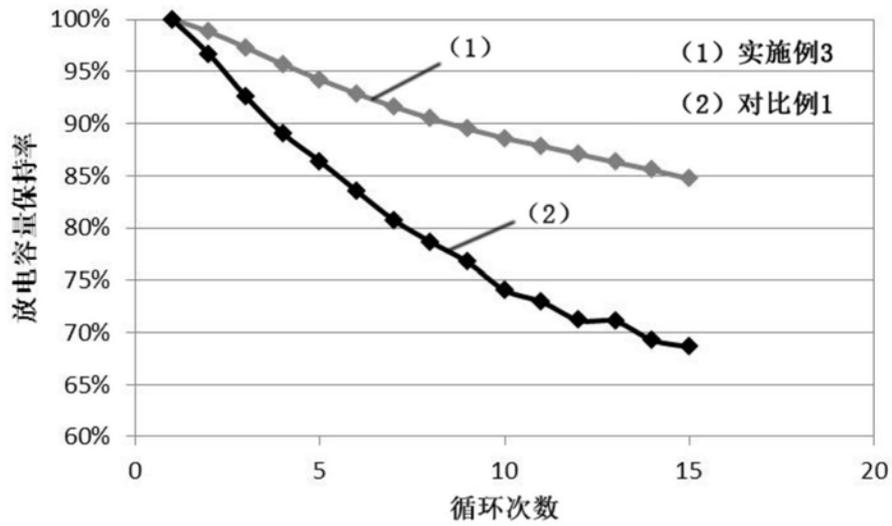


图7