



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 117438587 B

(45) 授权公告日 2024.04.16

(21) 申请号 202311743233.6

H01M 4/38 (2006.01)

(22) 申请日 2023.12.19

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 117438587 A

(43) 申请公布日 2024.01.23

(73) 专利权人 深圳市本征方程石墨烯技术股份有限公司

地址 518000 广东省深圳市坪山新区锦绣中路2号

(72) 发明人 刘剑洪 张黔玲 黎烈武 黄少鑫 熊威 杜保荣

(74) 专利代理机构 北京高沃律师事务所 11569 专利代理师 霍苗

(51) Int. Cl.

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

(56) 对比文件

US 2011097627 A1, 2011.04.28

US 2014057176 A1, 2014.02.27

CN 116741973 A, 2023.09.12

CN 108899517 A, 2018.11.27

JP H10302770 A, 1998.11.13

WO 2015125784 A1, 2015.08.27

S. S. Lokesh Vendra, et al..New insights into the electrochemical performance of precursor derived Si(Nb)OC composites as anode materials for batteries.《RSC Advances》.2023,第27887-27897页.

审查员 王蓉

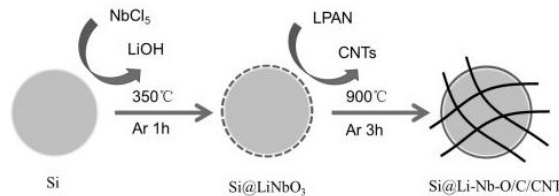
权利要求书1页 说明书10页 附图10页

(54) 发明名称

一种硅基负极材料及其制备方法和应用、锂离子电池

(57) 摘要

本发明涉及电极材料技术领域,尤其涉及一种硅基负极材料及其制备方法和应用、锂离子电池。本发明提供了一种硅基负极材料的制备方法,包括以下步骤:将纳米硅、铌盐和氢氧化锂混合,进行第一烧结,得到Si@LiNbO₃;将所述Si@LiNbO₃、碳纳米管和液态聚丙烯腈混合进行球磨后,进行第二烧结,得到所述硅基负极材料。利用本发明所述制备方法制备得到的硅基负极材料具有较高的电子电导率,有利于锂离子快速扩展和长循环稳定性。



1. 一种硅基负极材料的制备方法,其特征在于,步骤为:

将纳米硅、铌盐和氢氧化锂混合,进行第一烧结,得到 Si@LiNbO_3 ;所述纳米硅、铌盐和氢氧化锂的质量比为 $2:(0.055\sim 0.22):(0.009\sim 0.36)$;

将所述 Si@LiNbO_3 、碳纳米管和液态聚丙烯腈混合进行球磨后,进行第二烧结,得到所述硅基负极材料;所述 Si@LiNbO_3 、碳纳米管和液态聚丙烯腈的质量比为 $2:(0.04\sim 0.1):(0.1\sim 0.2)$;

所述硅基负极材料包括Si和由内到外依次包覆在所述Si表面的Li-Nb-O和碳;所述碳包括液态聚丙烯腈衍生无定型碳和CNTs,所述无定型碳和CNTs之间的结构关系为液态聚丙烯腈衍生无定型碳在CNTs表面原位生长,形成包覆结构。

2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述第一烧结在保护气氛中进行;

所述第一烧结的温度为 $250\sim 450^\circ\text{C}$,保温时间为 $0.5\sim 3\text{h}$ 。

3. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述球磨的球料比为 $(10\sim 30):1$,转速为 $100\sim 300\text{r/min}$,时间为 $1\sim 6\text{h}$ 。

4. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述第二烧结在保护气氛中进行;

所述第二烧结的温度为 $800\sim 1000^\circ\text{C}$,时间为 $1\sim 6\text{h}$,升温速率为 $2\sim 10^\circ\text{C/min}$ 。

5. 权利要求1~4任一项所述的制备方法制备得到的硅基负极材料。

6. 权利要求5所述的硅基负极材料在锂离子电池中的应用。

7. 一种锂离子电池,其特征在于,所述锂离子电池的负极中包括硅基负极材料;

所述硅基负极材料为权利要求5所述的硅基负极材料。

一种硅基负极材料及其制备方法和应用、锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及电极材料技术领域,尤其涉及一种硅基负极材料及其制备方法和应用、锂离子电池。

背景技术

[0002] 锂离子电池作为绿色二次装置,以其能量密度高、循环稳定性好、绿色环保和宽工作温度范围等特点,成功替代了市场上高污染的传统电池(如铅酸电池、镍氢电池或镍镉电池)。自1990年索尼将第一款以 LiCoO_2 为正极、以石油焦油为负极的商用锂离子电池推向市场以来,近30年的发展,锂离子电池的市场规模从无到有,取得了巨大的发展。如今,锂离子电池广泛应用于消费电子产品(如手机、蓝牙耳机、平板电脑、笔记本电脑和无人机)、电动交通领域(如赛车、小型物流车或电动车)以及储能系统(小型家用和大型电站)。高能量密度锂离子电池将为电动汽车和便携式电子设备的蓬勃发展提供动力,发挥越来越重要的作用。硅负极因其自然界存在广泛、对环境友好、比容量高($3579\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$)、低工作电位($\sim 0.4\text{V vs. Li}^+/\text{Li}$)等被认为是下一代锂离子电池最有潜力的负极材料之一。然而,其在锂离子电池中的商业应用主要受阻于循环过程中巨大的体积膨胀(约300%)引起的颗粒粉碎,这导致了导电网络的破坏;同时,硅活性纳米粒子由于表面能极高,在充放电过程中容易团聚降低表面自由能,加速容量衰减。此外,硅纳米粒子的大表面积增加了活性物质与电解液的直接接触,消耗了大量的锂离子,导致副反应和不可逆容量增加,降低了库伦效率。因此,当务之急是开发高稳定性的硅基负极材料。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于提供一种硅基负极材料及其制备方法和应用、锂离子电池,利用本发明所述制备方法制备得到的硅基负极材料具有较高的电子电导率,有利于锂离子快速扩展和长循环稳定性。

[0004] 为了实现上述发明目的,本发明提供以下技术方案:

[0005] 本发明提供了一种硅基负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0006] 将纳米硅、铌盐和氢氧化锂混合,进行第一烧结,得到 Si@LiNbO_3 ;

[0007] 将所述 Si@LiNbO_3 、碳纳米管和液态聚丙烯腈混合进行球磨后,进行第二烧结,得到所述硅基负极材料。

[0008] 优选的,所述纳米硅、铌盐和氢氧化锂的质量比为 $2:(0.055\sim 0.22):(0.009\sim 0.36)$ 。

[0009] 优选的,所述第一烧结在保护气氛中进行;

[0010] 所述第一烧结的温度为 $250\sim 450^\circ\text{C}$,保温时间为 $0.5\sim 3\text{h}$ 。

[0011] 优选的,所述 Si@LiNbO_3 、碳纳米管和液态聚丙烯腈的质量比为 $2:(0.04\sim 0.1):(0.1\sim 0.2)$ 。

[0012] 优选的,所述球磨的球料比为 $(10\sim 30):1$,转速为 $100\sim 300\text{r}/\text{min}$,时间为 $1\sim 6\text{h}$ 。

- [0013] 优选的,所述第二烧结在保护气氛中进行;
- [0014] 所述第二烧结的温度为800~1000℃,时间为1~6h,升温速率为2~10℃/min。
- [0015] 本发明还提供了上述技术方案所述的制备方法制备得到的硅基负极材料。
- [0016] 本发明还提供了上述技术方案所述硅基负极材料在锂离子电池中的应用。
- [0017] 本发明还提供了一种锂离子电池,所述锂离子电池的负极中包括硅基负极材料;
- [0018] 所述硅基负极材料为上述技术方案所述的硅基负极材料。
- [0019] 本发明提供了一种硅基负极材料的制备方法,包括以下步骤:将纳米硅、铌盐和氢氧化锂混合,进行第一烧结,得到Si@LiNbO₃;将所述Si@LiNbO₃、碳纳米管和液态聚丙烯腈混合进行球磨后,进行第二烧结,得到所述硅基负极材料。本发明所述制备方法研发了一种原位包覆策略,通过离子导体包覆可以有效的改善硅负极锂离子扩散速率慢的问题,并且可以减少硅表面与电解液直接接触减少副反应产生;电子导体用于提升硅负极的导电性能,很好的解决了SEI反复再生、导电性能差以及体积膨胀的问题。同时,本发明首次将Li-Nb-O离子导体应用于硅负极材料中,显著提升复合材料的倍率性能。采用液态丙烯腈作为碳源,经过高温烧结后原位形成具有一定空隙空间的石墨烯包覆层不仅可以为纳米硅的膨胀提供空间,还可以形成良好的导电网络;利用上述制备方法制备得到的硅基负极材料具有优异的初始库伦效率(87%),表现出较高的初始放电容量2848 mA·h·g⁻¹、突出的倍率性能(2 A·g⁻¹时为1259 mA·h·g⁻¹),以及出色的长循环性能(1 A·g⁻¹循环400次后可逆容量为1000 mA·h·g⁻¹)。实验结果表明,原位形成的离子/电子双导体包覆层可以有效提升电子电导率、促进锂离子快速扩散,有助于解决硅基负极SEI再生以及导电性差等问题。

附图说明

- [0020] 图1为本发明所述硅基负极材料的制备流程示意图;
- [0021] 图2为实施例1~3所述硅基负极材料制备得到的锂离子扣式半电池在电流密度为0.5 A·g⁻¹的条件下的循环性能曲线;
- [0022] 图3为实施例1~3所述的硅基负极材料制备得到的锂离子扣式半电池的首次充放电电压曲线;
- [0023] 图4为实施例1~3所述的硅基负极材料制备得到的锂离子扣式半电池的倍率性能曲线和交流阻抗图;
- [0024] 图5为实施例2、4、5所述的硅基负极材料制备得到的锂离子扣式半电池在电流密度为0.5 A·g⁻¹的条件下的循环图和倍率循环图,其中(a)为循环图,(b)为倍率循环图;
- [0025] 图6为实施例2、4、5所述的硅基负极材料制备得到的锂离子扣式半电池的电化学阻抗图;
- [0026] 图7为实施例2所述的硅基负极材料制备得到的锂离子扣式半电池在0.5A·g⁻¹下循环性能以及库伦效率曲线图;
- [0027] 图8为实施例2所述的硅基负极材料的SEM图和TEM图,其中(a)和(b)为不同放大倍数下的SEM图,(c)为TEM图;
- [0028] 图9为实施例2所述的硅基负极材料的元素mapping图;
- [0029] 图10为实施例2制备得到的硅基负极材料和Si@LiNbO₃的X射线光电子能谱图;
- [0030] 图11为Si、Si@LiNbO₃和实施例2制备得到的Si@Li-Nb-O/C/CNTs硅基负极材料的

TEM图;

[0031] 图12为Si、CNTs和实施例2制备得到的Si@Li-Nb-0/C/CNTs硅基负极材料的XRD图和Raman谱图;

[0032] 图13为Si、Si@LiNbO₃、Si/C/CNTs和实施例2制备得到的Si@Li-Nb-0/C/CNTs和硅基负极材料制备得到的扣式半电池的循环性能曲线;

[0033] 图14为实施例2制备得到的Si@Li-Nb-0/C/CNTs硅基负极材料制备得到的锂离子扣式半电池的首次库充放电曲线和在0.3A·g⁻¹的电流密度下的循环性能和库伦效率图;

[0034] 图15为Si、Si/C/CNTs、实施例2制备得到的Si@Li-Nb-0/C/CNTs硅基负极材料制备得到的扣式半电池在0.1A·g⁻¹至2A·g⁻¹的电流密度下的倍率性能;

[0035] 图16为实施例2制备得到的硅基负极材料制备得到的锂离子扣式半电池在1A·g⁻¹的电流密度下的循环性能曲线;

[0036] 图17为实施例2所述Si@Li-Nb-0/C/CNTs电极与NCM523组装扣式全电池,将Si@Li-Nb-0/C/CNTs电极组装扣式半电池进行电化学预锂化在0.1A·g⁻¹的电流密度下循环2圈后拆开与NCM523制备扣式全电池的循环性能测试结果;

[0037] 图18为Si和实施例2所述Si@Li-Nb-0/C/CNTs电极片在循环前后截面的SEM图;

[0038] 图19为Si和实施例2所述Si@Li-Nb-0/C/CNTs电极片在循环前后表面的SEM图;

[0039] 图20为Si和实施例2所述Si和Si@Li-Nb-0/C/CNTs电极颗粒在循环后的TEM图。

具体实施方式

[0040] 如图1所示,本发明提供了一种硅基负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0041] 将纳米硅、铌盐和氢氧化锂混合,进行第一烧结,得到Si@LiNbO₃;

[0042] 将所述Si@LiNbO₃、碳纳米管和液态聚丙烯腈混合进行球磨后,进行第二烧结,得到所述硅基负极材料。

[0043] 在本发明中,若无特殊说明,所有制备原料均为本领域技术人员熟知的市售产品。

[0044] 本发明将纳米硅、铌盐和氢氧化锂混合,进行第一烧结,得到Si@LiNbO₃。

[0045] 在本发明中,所述混合优选为:

[0046] 将纳米硅和乙醇混合,进行超声,得到纳米硅分散液;

[0047] 将铌盐和乙醇混合,得到铌盐分散液;

[0048] 将氢氧化锂和去离子水混合,得到氢氧化锂溶液;

[0049] 将所述铌盐分散液和纳米硅分散液混合,搅拌,加入所述氢氧化锂溶液,干燥。

[0050] 本发明将纳米硅和乙醇混合,进行超声,得到纳米硅分散液。在本发明中,所述纳米硅和乙醇的用量比优选为2g:(10~40)mL,更优选为2g:(20~30)mL,最优选为2g:25mL;本发明对所述超声的过程没有任何特殊的限定,采用本领域技术人员熟知的过程进行即可。

[0051] 本发明将铌盐和乙醇混合,得到铌盐分散液。在本发明中,所述铌盐和乙醇的用量比优选为(0.055~0.22)g:5mL,更优选为(0.1~0.16)g:5mL,最优选为0.11g:5mL。本发明对所述混合的过程没有任何特殊的限定,采用本领域技术人员熟知的过程进行即可。在本发明中,所述铌盐优选包括氯化铌或硫酸四氧铌,更优选包括氯化铌。

[0052] 本发明将氢氧化锂和去离子水混合,得到氢氧化锂溶液。在本发明中,所述氢氧化锂和去离子水的用量比优选为(0.009~0.36)g:5mL,更优选为(0.01~0.2)g:5mL,最优选为

(0.018~0.1)g:5mL。本发明对所述混合的过程没有任何特殊的限定,采用本领域技术人员熟知的过程进行即可。

[0053] 得到纳米硅分散液、铌盐分散液和氢氧化锂溶液后,本发明将所述铌盐分散液和纳米硅分散液混合,搅拌,加入所述氢氧化锂溶液,干燥。本发明对所述混合的过程没有任何特殊的限定,采用本领域技术人员熟知的过程进行即可。在本发明中,所述搅拌的时间优选为5~20min,更优选为8~15min,最优选为10min;本发明对所述搅拌的转速没有任何特殊的限定,采用本领域技术人员熟知的转速进行即可。在本发明中,所述干燥的方式优选为搅拌,本发明对所述搅拌的过程没有任何特殊的限定,采用本领域技术人员熟知的过程进行即可。

[0054] 在本发明中,所述纳米硅、铌盐和氢氧化锂的质量比优选为2:(0.055~0.22):(0.009~0.36),更优选为2:(0.1~0.16):(0.01~0.2),最优选为2:0.11:(0.018~0.1)。

[0055] 在本发明中,所述第一烧结优选在保护气氛中进行,所述保护气氛优选为氩气气氛;所述第一烧结的温度优选为250~450℃,更优选为300~400℃,最优选为350℃;保温时间优选为0.5~3h,更优选为0.8~2h,最优选为1h。

[0056] 得到Si@LiNbO₃后,本发明将所述Si@LiNbO₃、碳纳米管和液态聚丙烯腈混合进行球磨后,进行第二烧结,得到所述硅基负极材料。

[0057] 在本发明中,所述Si@LiNbO₃、碳纳米管和液态聚丙烯腈的质量比优选为2:(0.04~0.1):(0.1~0.2),更优选为2:(0.05~0.08):(0.12~0.18),最优选为2:(0.06~0.07):(0.14~0.16)。

[0058] 在本发明中,所述球磨优选为湿法球磨,所述湿法球磨的球磨介质优选为乙醇,所述乙醇和Si@LiNbO₃的用量比优选为(10~30)mL:2g,更优选为(15~25)mL:2g,最优选为20mL:2g。在本发明中,所述球磨的球料比优选为(10~30):1,更优选为(15~25):1,最优选为20:1;转速优选为100~300r/min,更优选为200~300r/min,最优选为250r/min;时间优选为1~6h,更优选为2~4h,最优选为3h。在本发明中,所述球磨优选在ZQM-P2型行星式球磨机中进行。

[0059] 所述球磨后,本发明还优选包括干燥,本发明对所述干燥的过程没有任何特殊的限定,采用本领域技术人员熟知的过程进行即可。

[0060] 在本发明中,所述第二烧结优选在保护气氛中进行,所述保护气氛优选为氩气气氛;所述第二烧结的温度优选800~1000℃,更优选为850~950℃,最优选为900℃;时间优选为1~6h,更优选为2~5h,最优选为3~4h;升温速率优选为2~10℃/min,更优选为3~8℃/min,最优选为5℃/min。

[0061] 本发明还提供了上述技术方案所述的制备方法制备得到的硅基负极材料。

[0062] 在本发明中,所述硅基负极材料包括Si和由内到外依次包覆在所述Si表面的Li-Nb-O和碳;所述碳包括液态聚丙烯腈衍生无定型碳(C)和CNTs,所述C和CNTs之间的结构关系优选为液态聚丙烯腈衍生无定型碳在CNTs表面原位生长,形成包覆结构。

[0063] 在本发明中,所述Si、Li-Nb-O、液态聚丙烯腈衍生无定型碳和CNT的质量比优选为100:(1~5):(2.5~7.5):(3~5),更优选为100:(2~4):7.5:(3.5~4.5),最优选为100:3:7.5:4。

[0064] 本发明还提供了上述技术方案所述硅基负极材料在锂离子电池中的应用。

[0065] 本发明还提供了一种锂离子电池,所述锂离子电池的负极中包括硅基负极材料;

[0066] 所述硅基负极材料为上述技术方案所述的硅基负极材料。

[0067] 在本发明中,所述锂离子电池优选包括依次设置的负极壳、弹片、垫片、负极、隔膜、正极、垫片和正极壳。所述负极优选包括硅基负极材料;所述正极优选为三元NCM523正极;所述三元NCM523正极优选购自合肥科晶材料技术有限公司。

[0068] 本发明对所述锂离子电池的制备过程没有任何特殊的限定,采用本领域技术人员熟知的过程在水氧值低于0.1ppm的手套箱中进行组装后,采用电池封装机采用50MPa的压力进行封装,然后在室温下静置24h。

[0069] 下面结合实施例对本发明提供的硅基负极材料及其制备方法和应用、锂离子电池进行详细的说明,但是不能把它们理解为对本发明保护范围的限定。

[0070] 实施例中的液态聚丙烯腈购自本征方程石墨烯技术股份有限公司,其他原料均购自阿拉丁。

[0071] 实施例1

[0072] 将2g纳米硅和25mL乙醇混合,进行超声,得到纳米硅分散液;将0.055g氯化铌和5mL乙醇混合,得到铌盐分散液;将0.09g $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和5mL去离子水混合,得到氢氧化锂溶液;将所述铌盐分散液和纳米硅分散液混合,搅拌10min,加入所述氢氧化锂溶液,搅拌至干燥后,在氩气气氛中350℃烧结1h,得到 Si@LiNbO_3 ;

[0073] 将2g所述 Si@LiNbO_3 、80mg碳纳米管、150mg液态聚丙烯腈和20mL乙醇加入到聚四氟乙烯球磨罐中,置于ZQM-P2型行星式球磨机中,球磨3h,所述球磨的球料比为20:1,转速为250r/min,干燥,在氩气气氛中,以5℃/min的升温速率升温至900℃烧结3h,得到硅基负极材料(其中 LiNbO_3 的添加量为1%,CNTs的添加量为4%;所述硅基负极材料包括Si和由内到外依次包覆在所述Si表面的Li-Nb-O和碳,所述碳包括CNTs和在所述CNTs表面原位生长包覆的液态聚丙烯腈无定型碳;所述Si、Li-Nb-O、液态聚丙烯腈衍生无定型碳和CNT的质量比为100:1:2.5:4)。

[0074] 实施例2

[0075] 将2g纳米硅和25mL乙醇混合,进行超声,得到纳米硅分散液;将0.11g氯化铌和5mL乙醇混合,得到铌盐分散液;将0.018g $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和5mL去离子水混合,得到氢氧化锂溶液;将所述铌盐分散液和纳米硅分散液混合,搅拌10min,加入所述氢氧化锂溶液,搅拌至干燥后,在氩气气氛中350℃烧结1h,得到 Si@LiNbO_3 ;

[0076] 将2g所述 Si@LiNbO_3 、80mg碳纳米管、150mg液态聚丙烯腈和20mL乙醇加入到聚四氟乙烯球磨罐中,置于ZQM-P2型行星式球磨机中,球磨3h,所述球磨的球料比为20:1,转速为250r/min,干燥,在氩气气氛中,以5℃/min的升温速率升温至900℃烧结3h,得到硅基负极材料(其中 LiNbO_3 的添加量为3%,CNTs的添加量为4%;所述硅基负极材料包括Si和由内到外依次包覆在所述Si表面的Li-Nb-O和碳,所述碳包括CNTs和在所述CNTs表面原位生长包覆的液态聚丙烯腈无定型碳;所述Si、Li-Nb-O、液态聚丙烯腈衍生无定型碳和CNT的质量比为100:3:2.5:4)。

[0077] 实施例3

[0078] 将2g纳米硅和25mL乙醇混合,进行超声,得到纳米硅分散液;将0.22g氯化铌和5mL乙醇混合,得到铌盐分散液;将0.36g $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和5mL去离子水混合,得到氢氧化锂溶液;

将所述铌盐分散液和纳米硅分散液混合,搅拌10min,加入所述氢氧化锂溶液,搅拌至干燥后,在氩气气氛中350℃烧结1h,得到Si@LiNbO₃;

[0079] 将2g所述Si@LiNbO₃、80mg碳纳米管、150mg液态聚丙烯腈和20mL乙醇加入到聚四氟乙烯球磨罐中,置于ZQM-P2型行星式球磨机中,球磨3h,所述球磨的球料比为20:1,转速为250r/min,干燥,在氩气气氛中,以5℃/min的升温速率升温至900℃烧结3h,得到硅基负极材料(其中LiNbO₃的添加量为5%,CNTs的添加量为4%;所述硅基负极材料包括Si和由内到外依次包覆在所述Si表面的Li-Nb-O和碳,所述碳包括CNTs和在所述CNTs表面原位生长包覆的液态聚丙烯腈无定型碳;所述Si、Li-Nb-O、液态聚丙烯腈衍生无定型碳和CNT的质量比为100:5:2.5:4。

[0080] 测试例1

[0081] 分别将实施例1~3所述的硅基负极材料按照负极壳、弹片、垫片、对电极(锂金属电极)、隔膜(种类为Celgard 2500)、负极(负极材料为实施例1~3所述硅基负极材料)、垫片和正极壳的顺序,组装成锂离子扣式半电池。具体过程为:使用实验室自制的极片作为半电池的电极,直径为15.4 mm的锂片为对电极,隔膜为多孔聚丙烯隔膜,隔膜两侧的电解液均为40 μL。电解液中的溶剂为EC/DEC(v/v=1:1),锂盐为1 mol/L的LiPF₆,添加剂为5wt%的FEC。使用电池封装机采用50MPa的压力进行封装得到制备完成的CR2032型扣式半电池。整个组装过程在水氧值低于0.1ppm的手套箱内进行,封装完好的半电池在室温下静置24h后使用LAND电池测试仪在常温下进行测试;将所述锂离子扣式半电池在电流密度为0.5 A·g⁻¹的条件下进行循环性能测试,测试结果如图2所示,由图2可知,实施例2所述硅基负极材料制备得到的锂离子扣式半电池经过200圈的充放电循环后容量最高,循环性能最佳;

[0082] 图3为实施例1~3所述的硅基负极材料制备得到的锂离子扣式半电池的首次充放电电压曲线,由图3可知,实施例1所述硅基负极材料制备得到的锂离子扣式半电池的首次库伦效率为78.7%,实施例2所述硅基负极材料制备得到的锂离子扣式半电池的首次库伦效率为84.4%,实施例3所述硅基负极材料制备得到的锂离子扣式半电池的首次库伦效率为78.7%;较硅负极材料制备得到的锂离子全电池的首次库伦效率为75.6%,说明LiNbO₃的加入可以提高复合材料的首次库伦效率,促进形成稳定的SEI;

[0083] 图4为实施例1~3所述的硅基负极材料制备得到的锂离子扣式半电池的倍率性能曲线和交流阻抗图,其中(a)为倍率性能曲线,(b)为交流阻抗图;由图4可知,实施例2制得的样品倍率性能优异,在2 A·g⁻¹的大电流密度下循环10圈,平均容量仍有922 mA·h·g⁻¹,并且当电流密度变为0.1 A·g⁻¹时容量仍有1980 mA·h·g⁻¹的容量,表明复合材料的可逆性良好。对三种样品进行EIS测试结果如图4中(b)的实施例1、实施例2、实施例3制得的样品拟合后的阻抗分别为197 Ω、164.5 Ω和146.6 Ω,随着LiNbO₃的提升复合材料的电荷转移阻抗逐步降低,表明LiNbO₃高离子电导率可以降低Li⁺在表面迁移的阻抗。综上,结合半电池性能测试结果得出3%的LiNbO₃添加量为最佳加入量;

[0084] 实施例4

[0085] 将2g纳米硅和25mL乙醇混合,进行超声,得到纳米硅分散液;将0.11g氯化铌和5mL乙醇混合,得到铌盐分散液;将0.018g LiOH·H₂O和5mL去离子水混合,得到氢氧化锂溶液;将所述铌盐分散液和纳米硅分散液混合,搅拌10min,加入所述氢氧化锂溶液,搅拌至干燥后,在氩气气氛中350℃烧结1h,得到Si@LiNbO₃;

[0086] 将2g所述Si@LiNbO₃、60mg碳纳米管、150mg液态聚丙烯腈和20mL乙醇加入到聚四氟乙烯球磨罐中,置于ZQM-P2型行星式球磨机中,球磨3h,所述球磨的球料比为20:1,转速为250r/min,干燥,在氩气气氛中,以5°C/min的升温速率升温至900°C烧结3h,得到硅基负极材料(Si@Li-Nb-O/C/CNTs-3%,其中CNTs的添加量为3%;所述硅基负极材料包括Si和由内到外依次包覆在所述Si表面的Li-Nb-O和碳,所述碳包括CNTs和在所述CNTs表面原位生长包覆的液态聚丙烯腈无定型碳;所述Si、Li-Nb-O、液态聚丙烯腈衍生无定型碳和CNT的质量比为100:3:2.5:3。

[0087] 实施例5

[0088] 将2g纳米硅和25mL乙醇混合,进行超声,得到纳米硅分散液;将0.11g氯化铌和5mL乙醇混合,得到铌盐分散液;将0.018g LiOH·H₂O和5mL去离子水混合,得到氢氧化锂溶液;将所述铌盐分散液和纳米硅分散液混合,搅拌10min,加入所述氢氧化锂溶液,搅拌至干燥后,在氩气气氛中350°C烧结1h,得到Si@LiNbO₃;

[0089] 将2g所述Si@LiNbO₃、100mg碳纳米管、150mg液态聚丙烯腈和20mL乙醇加入到聚四氟乙烯球磨罐中,置于ZQM-P2型行星式球磨机中,球磨3h,所述球磨的球料比为20:1,转速为250r/min,干燥,在氩气气氛中,以5°C/min的升温速率升温至900°C烧结3h,得到硅基负极材料(Si@Li-Nb-O/C/CNTs-3%,其中CNTs的添加量为5%;所述硅基负极材料包括Si和由内到外依次包覆在所述Si表面的Li-Nb-O和碳,所述碳包括CNTs和在所述CNTs表面原位生长包覆的液态聚丙烯腈无定型碳;所述Si、Li-Nb-O、液态聚丙烯腈衍生无定型碳和CNT的质量比为100:3:2.5:5。

[0090] 测试例2

[0091] 分别将实施例2、4、5所述的硅基负极材料按照负极壳、弹片、垫片、对电极(锂金属电极)、隔膜(种类为Celgard 2500)、负极(负极材料为实施例1~3所述硅基负极材料)、垫片和正极壳的顺序,组装成锂离子扣式半电池。扣式半电池具体过程为:使用实验室自制的极片作为半电池的电极,直径为15.4 mm的锂片为对电极,隔膜为多孔聚丙烯隔膜,隔膜两侧的电解液均为40 μL。电解液中的溶剂为EC/DEC(v/v=1:1),锂盐为1 mol/L的LiPF₆,添加剂为5wt%的FEC。使用电池封装机采用50MPa的压力进行封装得到制备完成的CR2032型扣式半电池。整个组装过程在水氧值低于0.1ppm的手套箱内进行,封装完好的半电池在室温下静置24h后使用LAND电池测试仪在常温下进行测试;

[0092] 扣式全电池具体过程为:使用实验室自制的极片作为半电池的负极,直径为15.4 mm的三元NCM523为正极,隔膜为多孔聚丙烯隔膜,隔膜两侧的电解液均为40 μL。电解液中的溶剂为EC/DEC(v/v=1:1),锂盐为1 mol/L的LiPF₆,添加剂为5wt%的FEC。使用电池封装机采用50MPa的压力进行封装得到制备完成的CR2032型扣式半电池。整个组装过程在水氧值低于0.1ppm的手套箱内进行,封装完好的半电池在室温下静置24h后使用LAND电池测试仪在常温下进行测试;

[0093] 图5为实施例2、4、5所述的硅基负极材料制备得到的锂离子扣式半电池在电流密度为0.5 A·g⁻¹的条件下的循环图和倍率循环图,其中(a)为循环图,(b)为倍率循环图,由图5中的(a)可知,实施例4所述的硅基负极材料制备得到的锂离子全电池循环200圈后的容量保持率为23.4%,实施例5所述的硅基负极材料制备得到的锂离子全电池循环200圈后的容量保持率为56.0%,实施例2所述的硅基负极材料制备得到的锂离子全电池循环200圈后

的容量保持率为66.4%；同时，3%的CNTs添加量（实施例4）制备得到的电极容量持续下降，表面碳纳米管的量太少不能形成均匀的导电网络，在硅电极发生膨胀后脱离体系变成死硅，使得容量逐渐降低；5%添加量（实施例5）制备的电极循环保持率良好但容量较低；4%的碳纳米管添加量（实施例2）表现出最佳效果；由图5中的（b）可知，4%的碳纳米管添加量在 $0.1\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $0.2\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $0.5\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $1.0\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $2.0\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电比容量分别为 $2785\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $2080\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $1725\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $2785\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $1264\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $1107\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。值得注意的是复合材料在 $1.0\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $2.0\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电比容量比较接近表明复合材料的倍率性能优异；

[0094] 图6为实施例2、4、5所述的硅基负极材料制备得到的锂离子扣式半电池的电化学阻抗图，由图6可知，频区的斜线代表Warburg阻抗(R_w)，与材料的锂离子扩散系数有关，斜率越大锂离子扩散系数越大。对交流阻抗进行拟合得到实施例4、实施例5、实施例2制备得到的样品组装电池的阻抗值分别为 185.5Ω 、 164.5Ω 、 195.5Ω ，表明4%的碳纳米管添加量为最佳；

[0095] 图7为实施例2所述的硅基负极材料制备得到的扣式半电池在 $0.5\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下循环性能以及库伦效率曲线图，由图7可知，实施例2所述的硅基负极材料制备得到的锂离子全电池在 $0.5\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下进行200个循环后容量几乎没有衰减，原因在于碳纳米管均匀包覆在材料表面构建三维导电网络，Li-Nb-O层提升锂离子传导速率并在首次嵌锂时为体系提供 Li^+ 降低对锂离子的消耗，提升首次库伦效率；

[0096] 图8为实施例2所述的硅基负极材料的SEM图和TEM图，其中（a）和（b）为不同放大倍数下的SEM图，（c）为TEM图；由图8可知，实施例2所述硅基负极材料中碳纳米管分散良好，均匀的缠绕在硅表面形成三维导电网络；

[0097] 图9为实施例2所述的硅基负极材料的元素mapping图，由图9可知，硅颗粒表面均匀包覆了碳层以及Li-Nb-O层，形成的三维导电网络可以增强复合材料的电子电导率，而Li-Nb-O层有助于锂离子的快速扩散降低材料的电荷转移阻抗；

[0098] 图10为实施例2制备得到的硅基负极材料和 Si@LiNbO_3 的X射线光电子能谱图，由图10可知， Si@LiNbO_3 的2p光谱在98.8 eV、99.4 eV处的峰为单晶硅。 Si@LiNbO_3 的Nb 3d光谱在207.5 eV、210.0 eV出峰，对应 Nb^{5+} 证明经过350℃烧结后硅颗粒表面存在 LiNbO_3 。同时发现在碳的催化作用下表面的硅会与铌发生氧化还原反应。纳米硅表面比较活泼，引入氧之后表面的硅颗粒与氧接触形成Li-Si-O层，所以 Si@Li-Nb-O/C/CNTs 中 Si^{4+} 含量增多，Nb元素也从单独 Nb^{5+} 变为 Nb^{5+} 、 Nb^{4+} 、 Nb^{3+} 三种价态共存。Li-Nb-O具有多个氧化还原电位（ $\text{Nb}^{5+}/\text{Nb}^{4+}$ ， $\text{Nb}^{4+}/\text{Nb}^{3+}$ ）并且膨胀系数较低，有利于锂离子的快速扩散。此外，硅表面形成的Li-Si-O是一种快离子导体也有助于传导 Li^+ 。

[0099] 图11为Si、 Si@LiNbO_3 和实施例2制备得到的 Si@Li-Nb-O/C/CNTs 硅基负极材料的TEM图，由图11可知， LiNbO_3 的（113）晶面。再次经过900℃高温烧结在硅颗粒表面形成均匀的Li-Nb-O包覆层，厚度约为2 nm。硅活性纳米粒子由于表面能极高，在充放电过程中容易团聚降低表面自由能，加速容量衰减。此外，硅纳米粒子的大表面积增加了活性物质与电解液的直接接触，消耗了大量的锂离子，导致副反应和不可逆容量增加，降低了库伦效率。经过铌氧化物包覆后表面形成Li-Nb-O离子导体层。Li-Nb-O具有多个氧化还原电位（ $\text{Nb}^{5+}/\text{Nb}^{4+}$ ， $\text{Nb}^{4+}/\text{Nb}^{3+}$ ）并且膨胀系数较低，有利于锂离子的快速扩散。此外，硅表面形成的微量Li-

Si-O^[107]是一种快离子导体也有助于传导Li⁺;

[0100] 图12为Si、CNTs和实施例2制备得到的Si@Li-Nb-O/C/CNTs硅基负极材料的XRD图和Raman谱图,由图12可知,Si、CNTs、Si@Li-Nb-O/C/CNTs三种材料的XRD以及拉曼谱图.Si@Li-Nb-O/C/CNTs与单晶硅的XRD衍射峰匹配良好,并与PDF#77-2111完全吻合。

[0101] 图13为Si、Si/C/CNTs(将2g所述Si、80mg碳纳米管、150mg液态聚丙烯腈和20mL乙醇加入到聚四氟乙烯球磨罐中,置于ZQM-P2型行星式球磨机中,球磨3h,所述球磨的球料比为20:1,转速为250r/min,干燥,在氩气气氛中,以5°C/min的升温速率升温至900°C烧结3h,得到硅基负极材料(其中LiNbO₃的添加量为0%,CNTs的添加量为4%))、Si@LiNbO₃和实施例2制备得到的硅基负极材料制备得到的锂离子扣式半电池(扣式电池的组装过程为使用实验室自制的负极片(负极制备:按80:10:10的比例将活性材料、粘结剂(聚丙烯酸)和导电剂(Super P)称量并研磨混合均匀后置入搅拌脱泡盒,再加入适量的去离子水,密封后放入A-310搅拌脱泡机中以2000 r min⁻¹的速率搅拌20分钟,再将浆料均匀涂布至铜箔表面,并在70 °C的真空干燥箱中干燥10 h以上;将干燥后的铜箔裁剪为直径14 mm的圆片即制得测试所需电极片,用塑料自封袋密封后置于手套箱中保存)作为半电池的电极,直径为15.4 mm的锂片为对电极,隔膜为多孔聚丙烯隔膜,隔膜两侧的电解液(溶剂为EC/DEC(v/v=1:1),锂盐为1 mol/L的LiPF₆)均为40 μL,在气氛为氩气的手套箱中组装纽扣电池,并静置24 h化成后待用)的循环性能曲线(测试条件:在0.01~2V的电压范围内进行长循环以及倍率测试,前两圈使用0.1A·g⁻¹进行活化,在0.5A·g⁻¹电流密度下进行长循环测试),由图13可知,双重包覆的复合材料表现出最佳循环性能200个循环后几乎没有容量衰减,在离子导体以及三维导电网络的作用下Si@Li-Nb-O/C/CNTs电极的首次库伦效率高达87%,并且在8个循环后库伦效率达到99%,之后一直保持在99.3%以上。证明铌酸锂作为良好的离子导体,可以提升硅电极的首次库伦效率.Si@Li-Nb-O/C/CNTs的首次放电容量为2838 mA·h·g⁻¹,单纯硅电极放电容量高达3382 mA·h·g⁻¹,但50个循环后容量衰减为0,因为硅负极储锂过程中体积膨胀高达360%。离子、电子双导体包覆层以及三维导电网络为硅的体积膨胀提供了缓冲,有效抑制体积膨胀,提升材料的循环稳定性;

[0102] 图14为实施例2制备得到的Si@Li-Nb-O/C/CNTs硅基负极材料制备得到的锂离子扣式半电池的首次库伦效率和在0.3A·g⁻¹的电流密度下的循环性能图,如图14可知,硅基材料具有较低的锂化电位可以有效抑制锂枝晶的生成,并且锂铌氧化物包覆层在首次充放电提供锂离子,有效提升首次库伦效率.Si@Li-Nb-O/C/CNTs复合材料制备的锂金属半电池在0.3 A·g⁻¹电流密度下容量保持在1600 mA·h·g⁻¹以上;

[0103] 图15为Si、Si/C/CNTs(将2g所述Si、80mg碳纳米管、150mg液态聚丙烯腈和20mL乙醇加入到聚四氟乙烯球磨罐中,置于ZQM-P2型行星式球磨机中,球磨3h,所述球磨的球料比为20:1,转速为250r/min,干燥,在氩气气氛中,以5°C/min的升温速率升温至900°C烧结3h,得到硅基负极材料(其中LiNbO₃的添加量为0%,CNTs的添加量为4%))、Si@LiNbO₃和实施例2制备得到的Si@Li-Nb-O/C/CNTs硅基负极材料制备得到的扣式半电池在0.1A·g⁻¹至2A·g⁻¹的电流密度下的倍率性能,由图15可知,经过包覆后Si@Li-Nb-O/C/CNTs复合材料表现出最佳的倍率性能在0.1、0.2、0.5、1和2A·g⁻¹循环时,Si@Li-Nb-O/C/CNTs电极的平均可逆放电容量分别为2303、1773、1377、1263和1259 mA·h·g⁻¹。锂铌氧化物具有较高的倍率性能,经过包覆后复合材料在大电流密度下平均容量几乎一致,并且具有良好的可逆性;

[0104] 图16为实施例2制备得到的硅基负极材料制备得到的锂离子扣式半电池在 $1\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下的循环性能曲线,由图16可知,400次循环后仍保持 $1000.3\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高比容量,容量保持率为80%。证明锂铌氧化物以及碳纳米管双重包覆结构具有较强的结构稳定性;

[0105] 将实施例2所述Si@Li-Nb-O/C/CNTs电极与NCM523组装全电池,将Si@Li-Nb-O/C/CNTs电极组装半电池进行电化学预锂化在 $0.1\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下循环2圈后拆开与NCM523制备全电池的循环性能测试结果如图17,由图17可知,NCM523//Si@Li-Nb-O/C/CNTs在0.1C的电流密度下循环,首次库伦效率为85%,循环35圈后容量保持率为66%;

[0106] 图18为Si和实施例2所述Si@Li-Nb-O/C/CNTs电极片在循环前后截面的SEM图,其中(a)为Si电极在循环前的截面SEM图,(c)为Si电极在循环后的截面SEM图,(b)为实施例2所述Si@Li-Nb-O/C/CNTs电极在循环前的截面SEM图,(d)为实施例2所述Si@Li-Nb-O/C/CNTs电极在循环后的截面SEM图;图19为Si和实施例2所述Si@Li-Nb-O/C/CNTs电极片在循环前后截面的SEM图,其中(a)为Si电极在循环前的表面SEM图,(b)为Si电极在循环后的表面SEM图,(c)为实施例2所述Si@Li-Nb-O/C/CNTs电极在循环前的截面SEM图,(d)为实施例2所述Si@Li-Nb-O/C/CNTs电极在循环后的截面SEM图;图20为Si和实施例2所述Si@Li-Nb-O/C/CNTs电极在循环后的TEM图;由图18可知,Si@Li-Nb-O/C/CNTs电极在100个循环后体积膨胀仅有4%,而Si电极体积膨胀率高达139%证明双重包覆结构具有良好的结构稳定性。出色的电化学性能归功于离子/电子双涂层以及三维导电网络,包覆结构可以促进锂离子的快速扩散,增强电子电导性;所述Si@Li-Nb-O/C/CNTs电极100次循环后仍能保持完整的颗粒状态,而Si电极表面生成了较厚的SEI层表明锂铌氧化物以及碳纳米管双层包覆可以有效抑制SEI的反复再生提升电化学稳定性,使电极具有优异的循环性能。为进一步验证复合材料的结构稳定性,使用TEM对循环后极片进行测试,结果显示在100次循环后Si电极观察不到完整的硅颗粒,这是因为反复循环后巨大的体积膨胀导致更多的新鲜表面暴露,并导致循环能力衰减。由图19可知,图19中的(b)显示,100次循环后,Si电极表面形成了各种断开的裂纹(图19中的(a)是循环测试前Si电极的表面SEM图像),然而,Si@Li-Nb-O/C/CNTs电极在循环测试之前(图19中的(c))和之后(图19中的(d))没有明显的形态变化,该结果进一步证明锂铌氧化物包覆层以及碳纳米管构建的三维导电网络具有良好的结构稳定性;由图20可知,双导体包覆层和CNTs网络的存在有效抑制了硅的体积膨胀,即使在100次循环后依旧可以观察到完整的颗粒说明锂铌氧化物包覆层以及三维导电网络,为Si颗粒的膨胀提供了缓冲使电极具有出色的长循环稳定性。

[0107] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原来的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

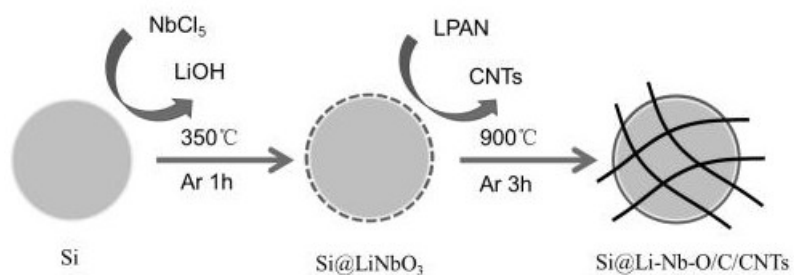


图 1

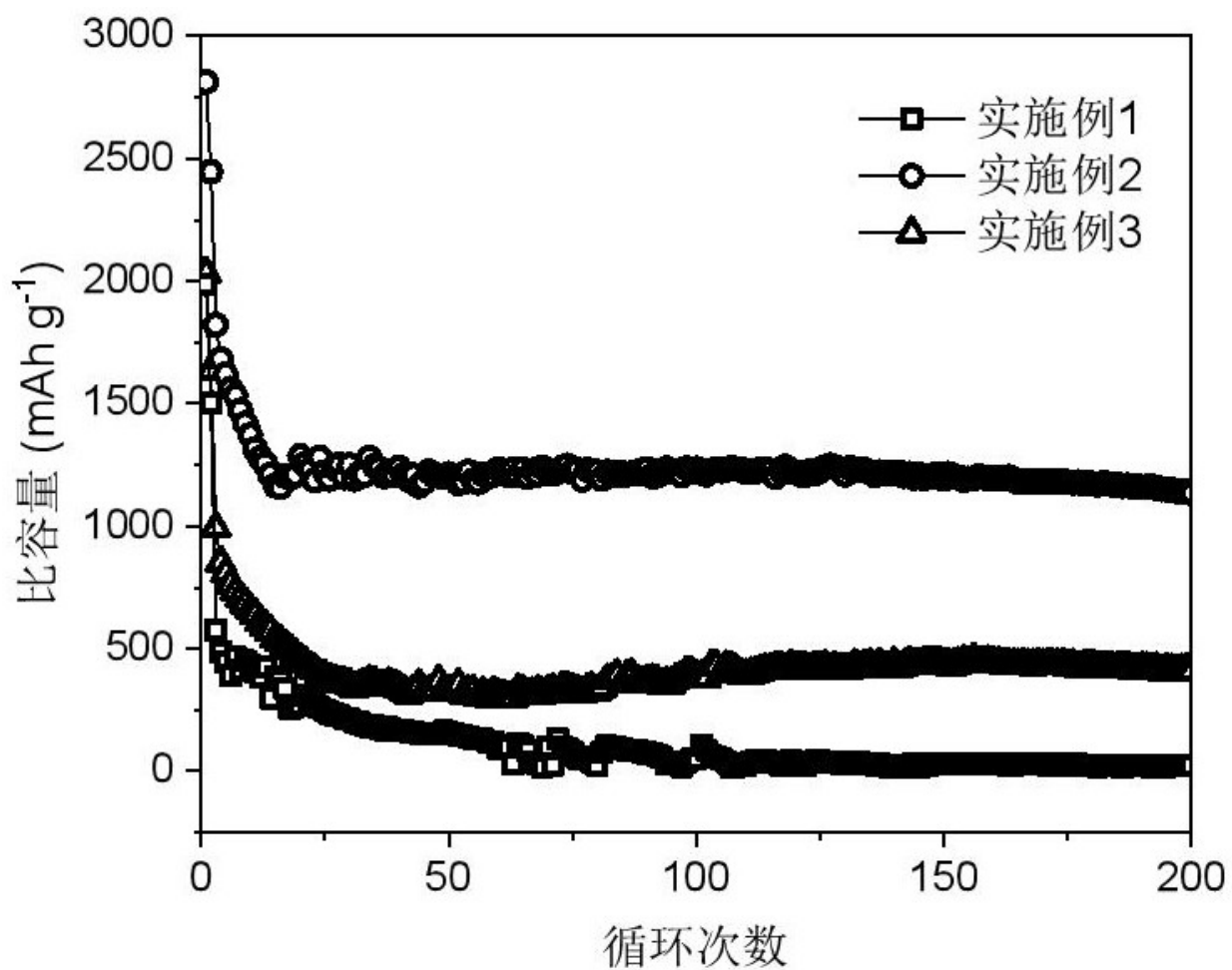


图 2

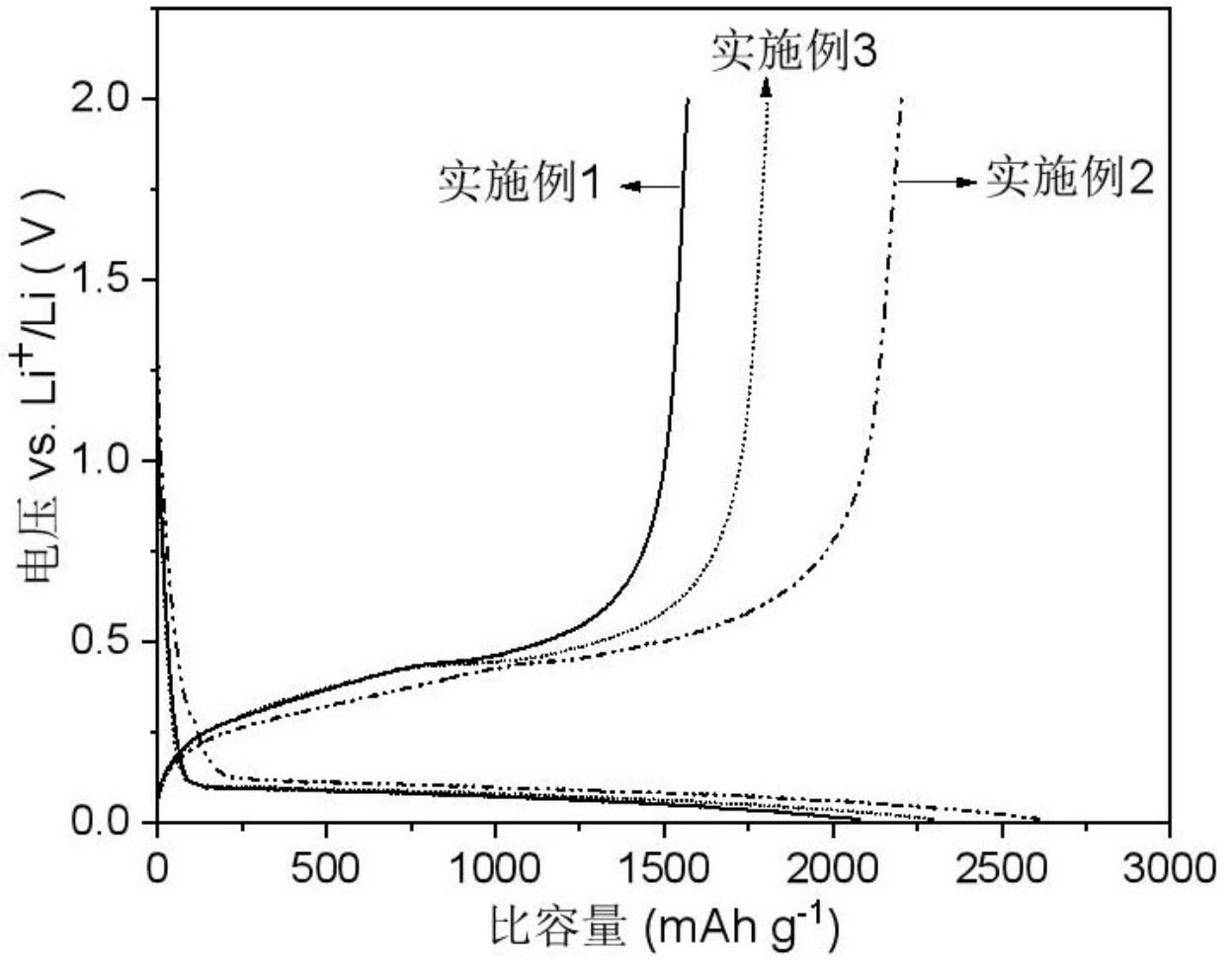


图 3

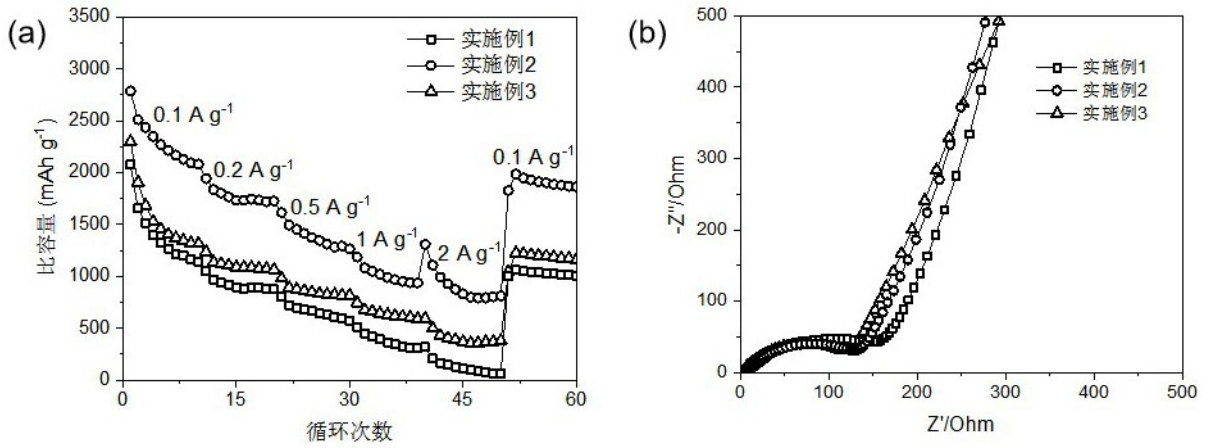


图 4

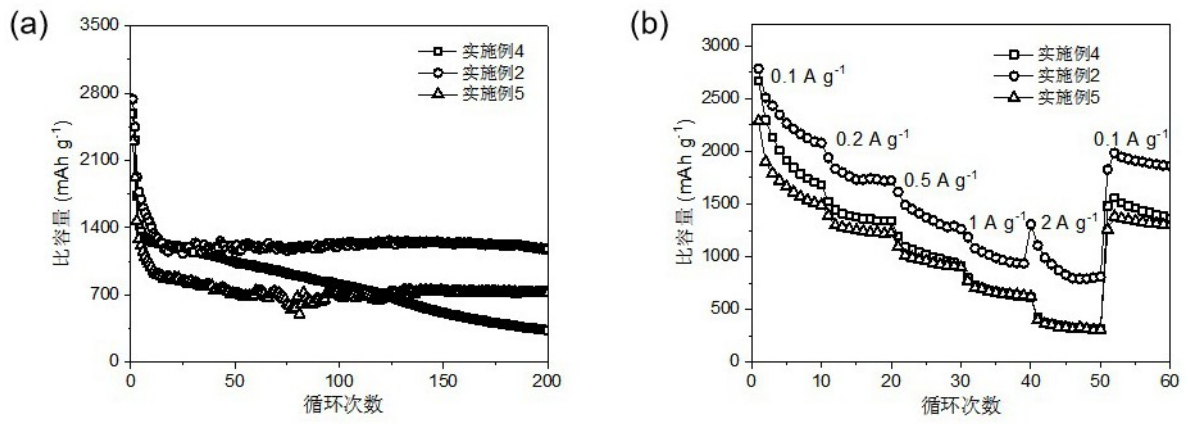


图 5

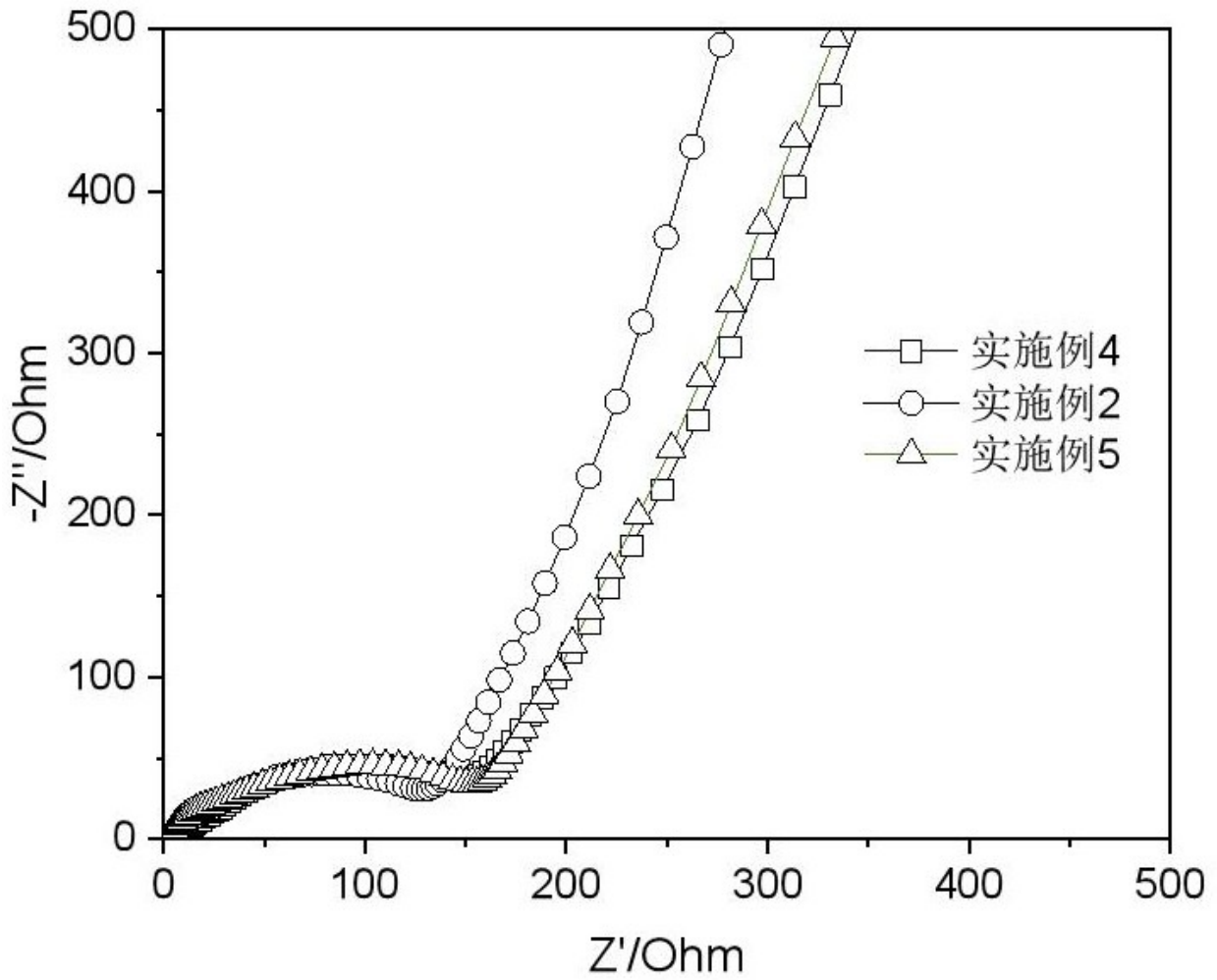


图 6

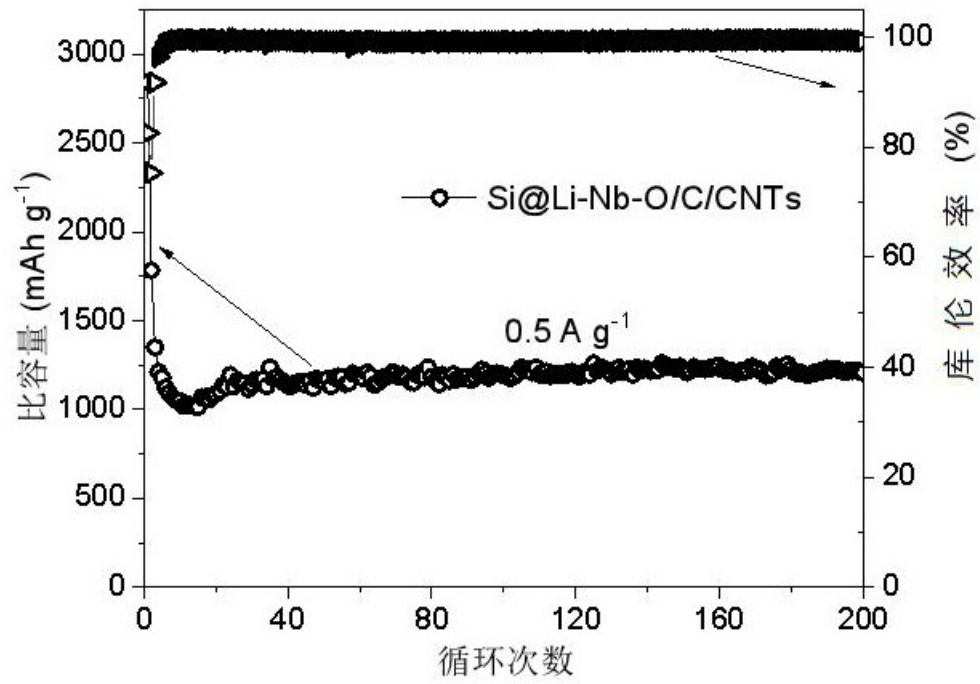


图 7

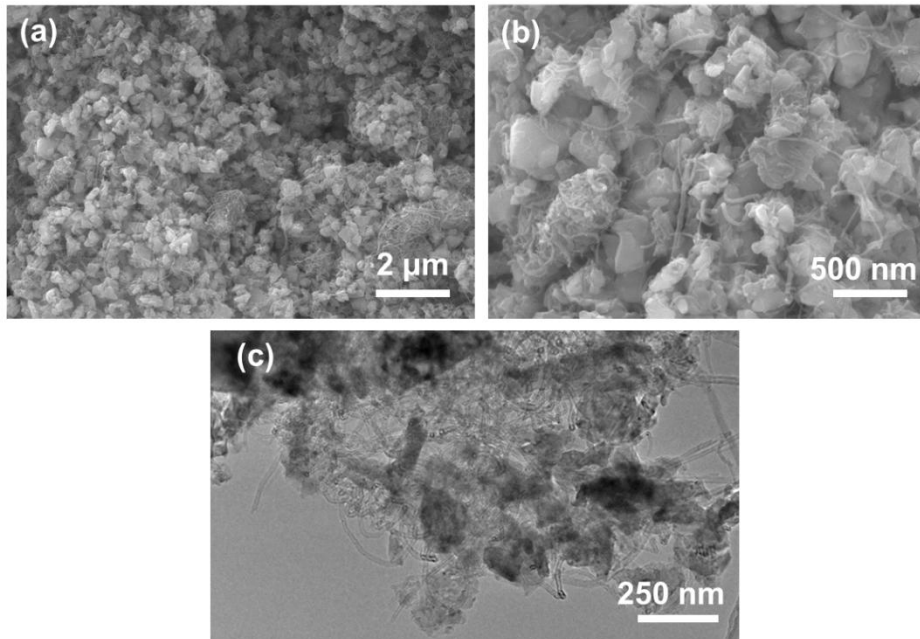


图 8

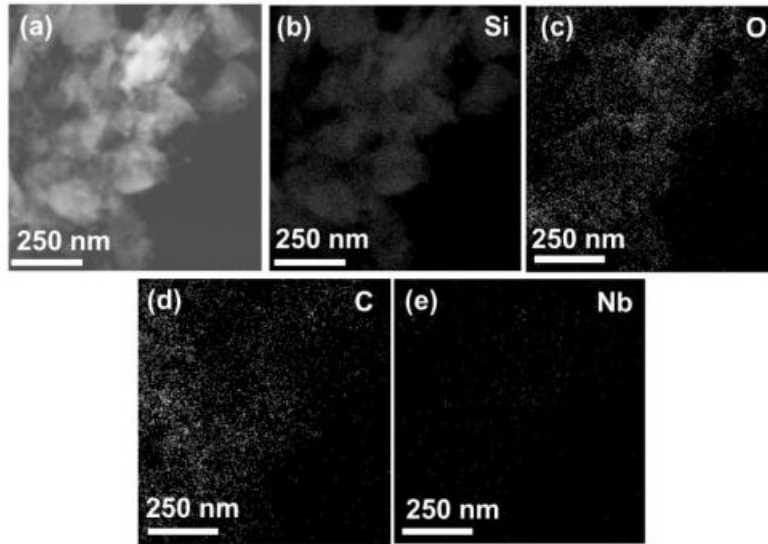


图 9

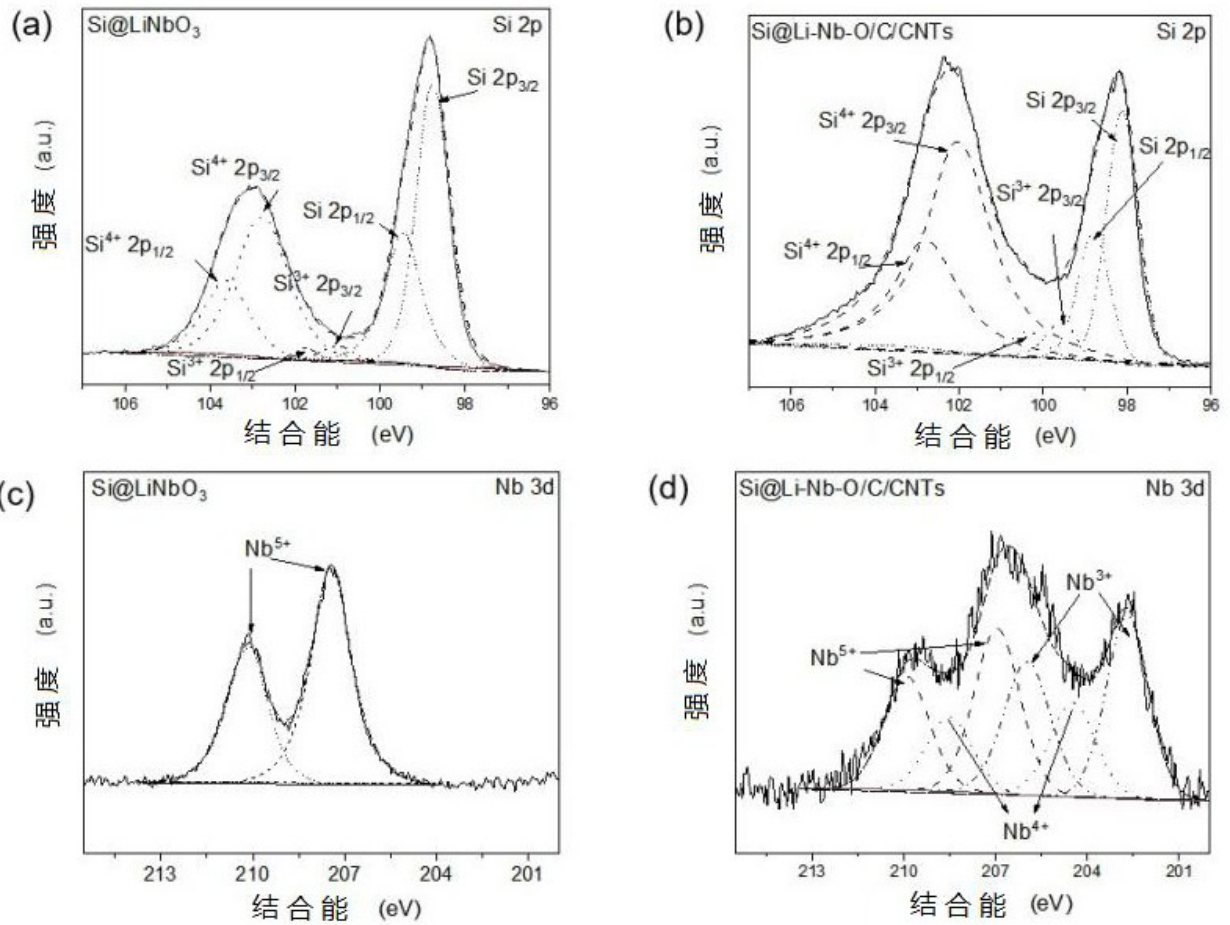


图 10

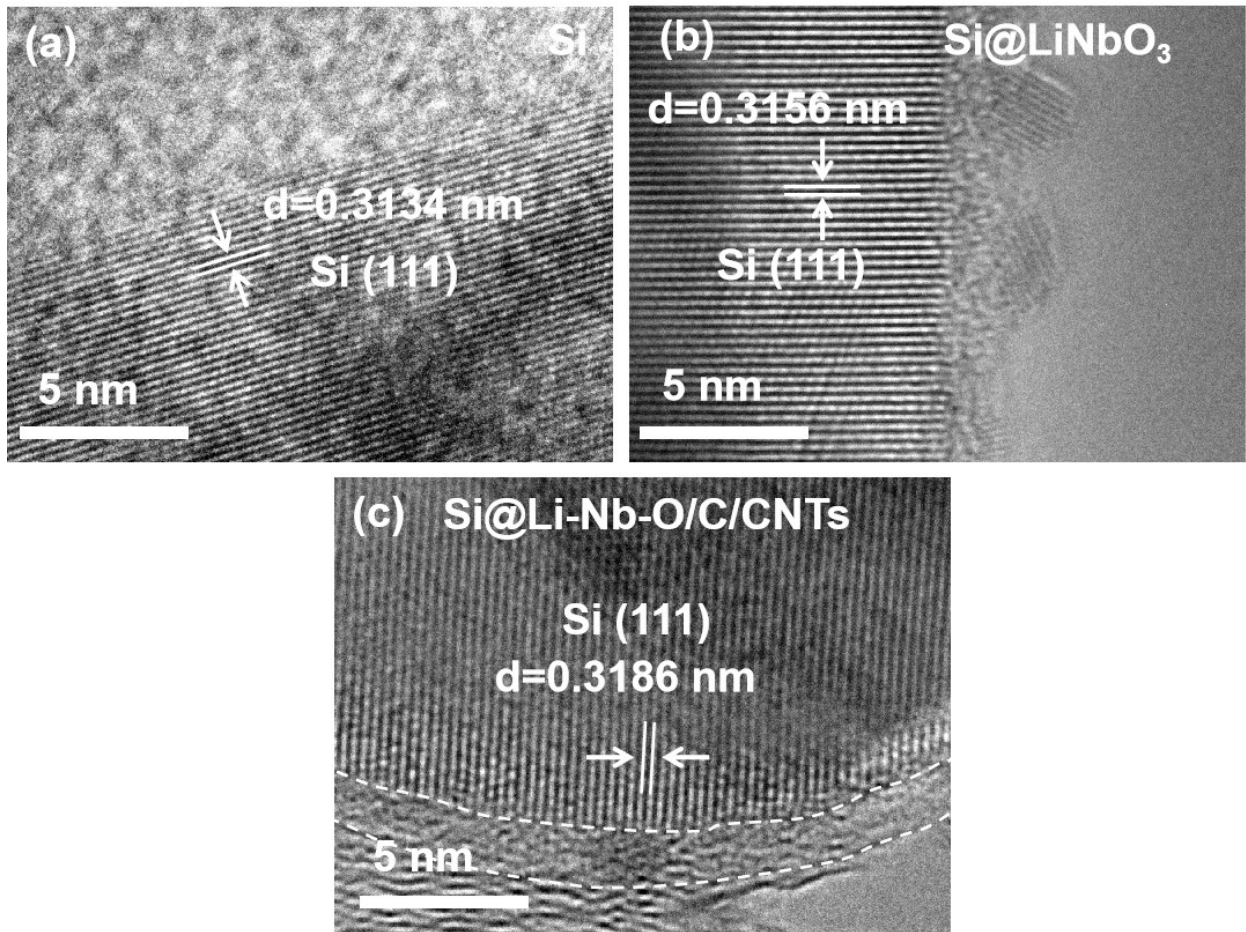


图 11

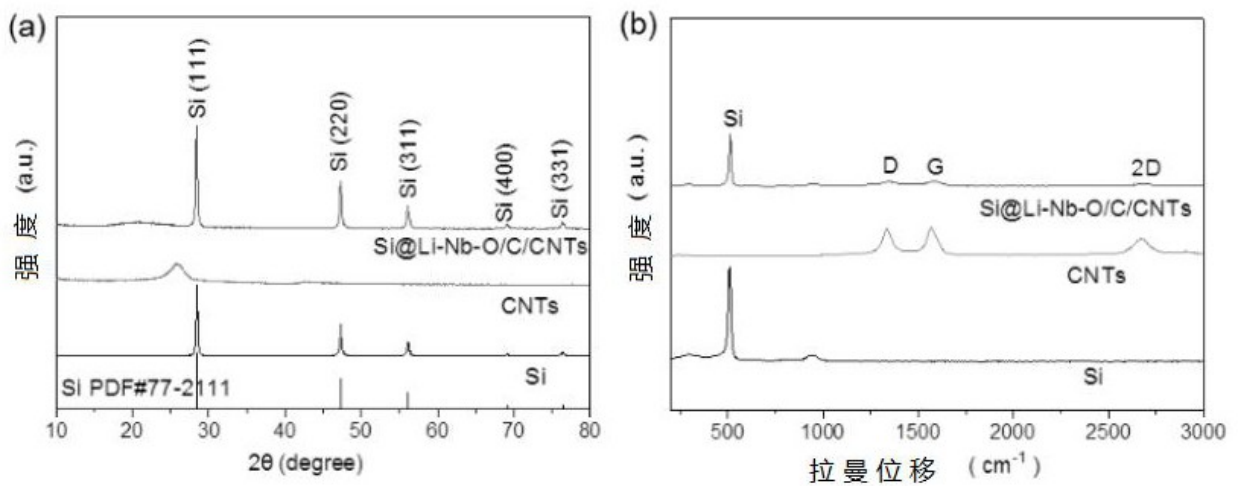


图 12

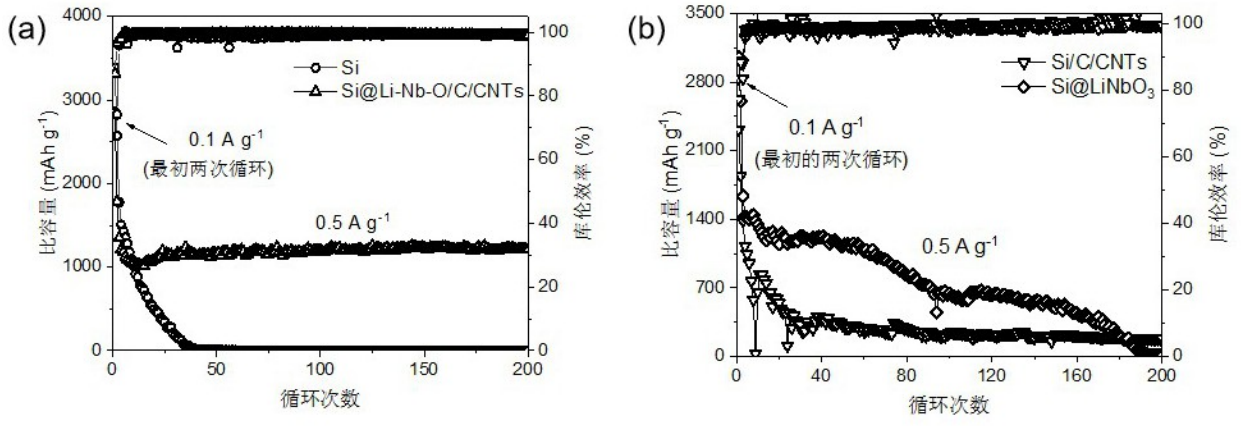


图 13

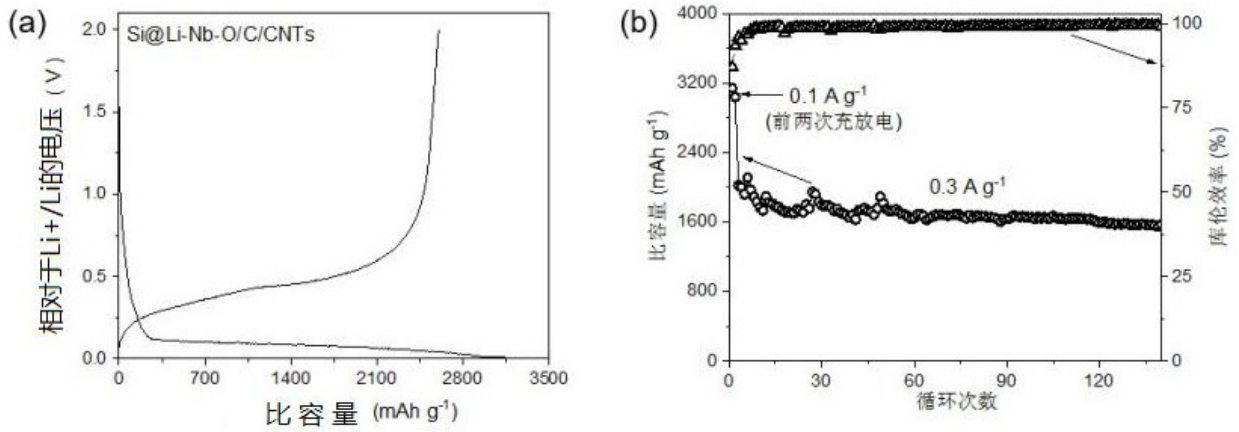


图 14

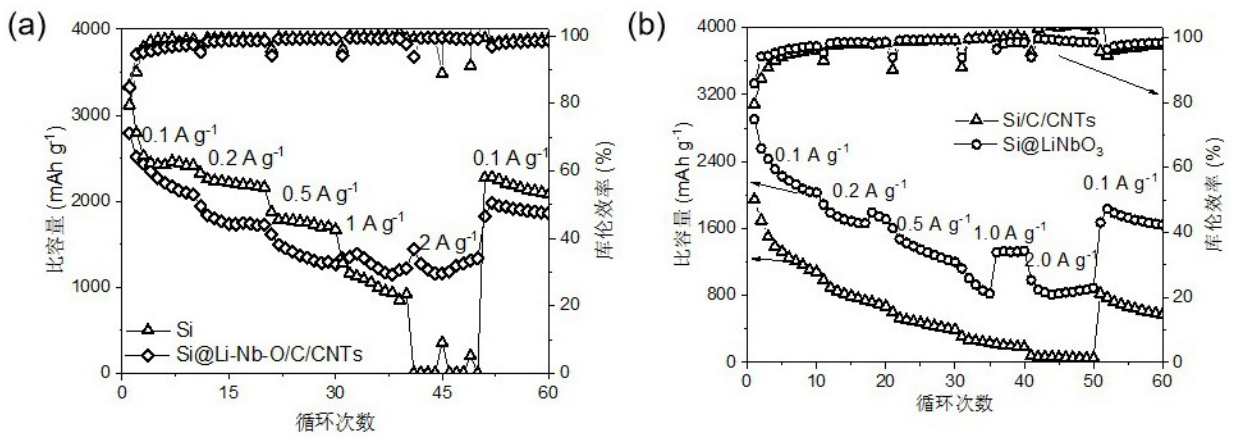


图 15

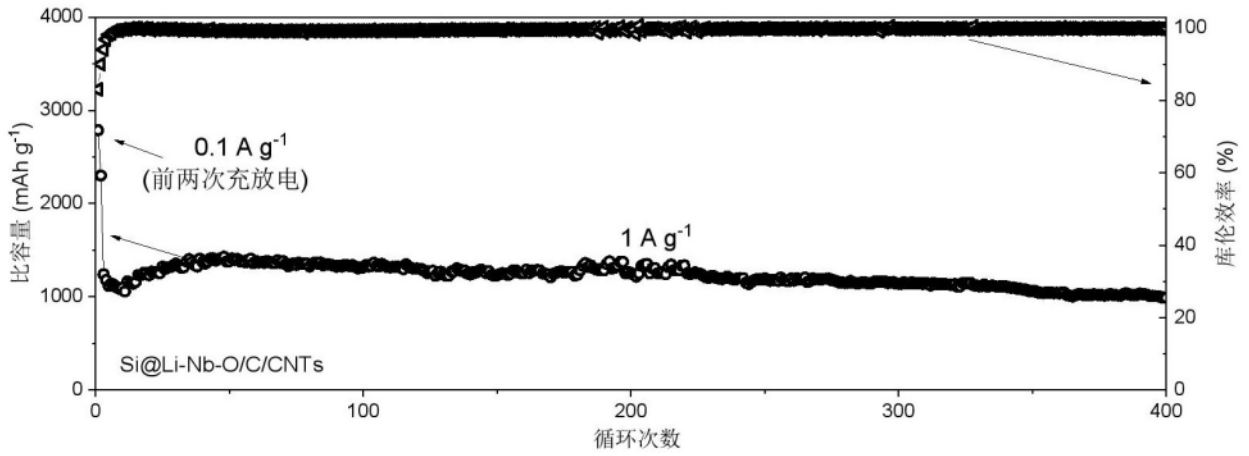


图 16

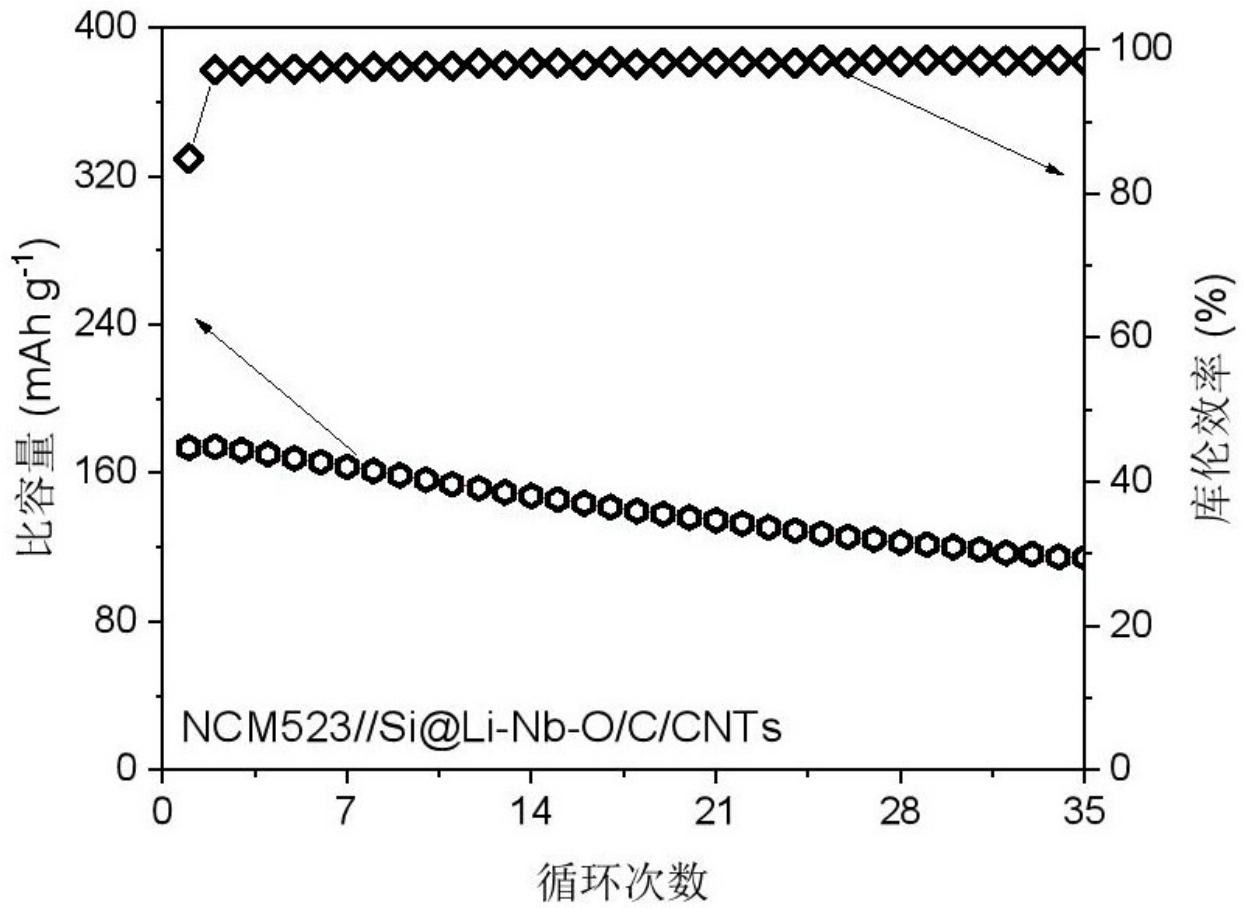


图 17

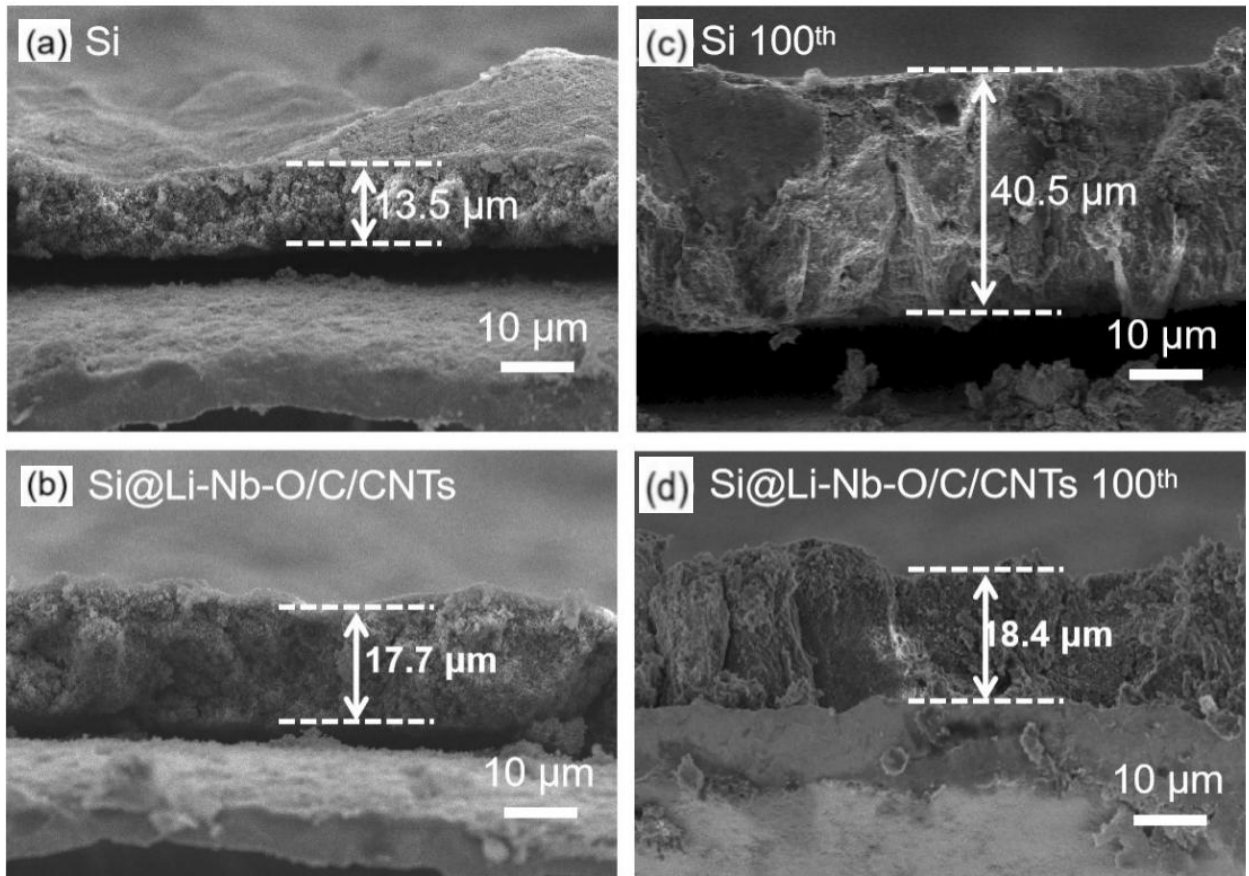


图 18

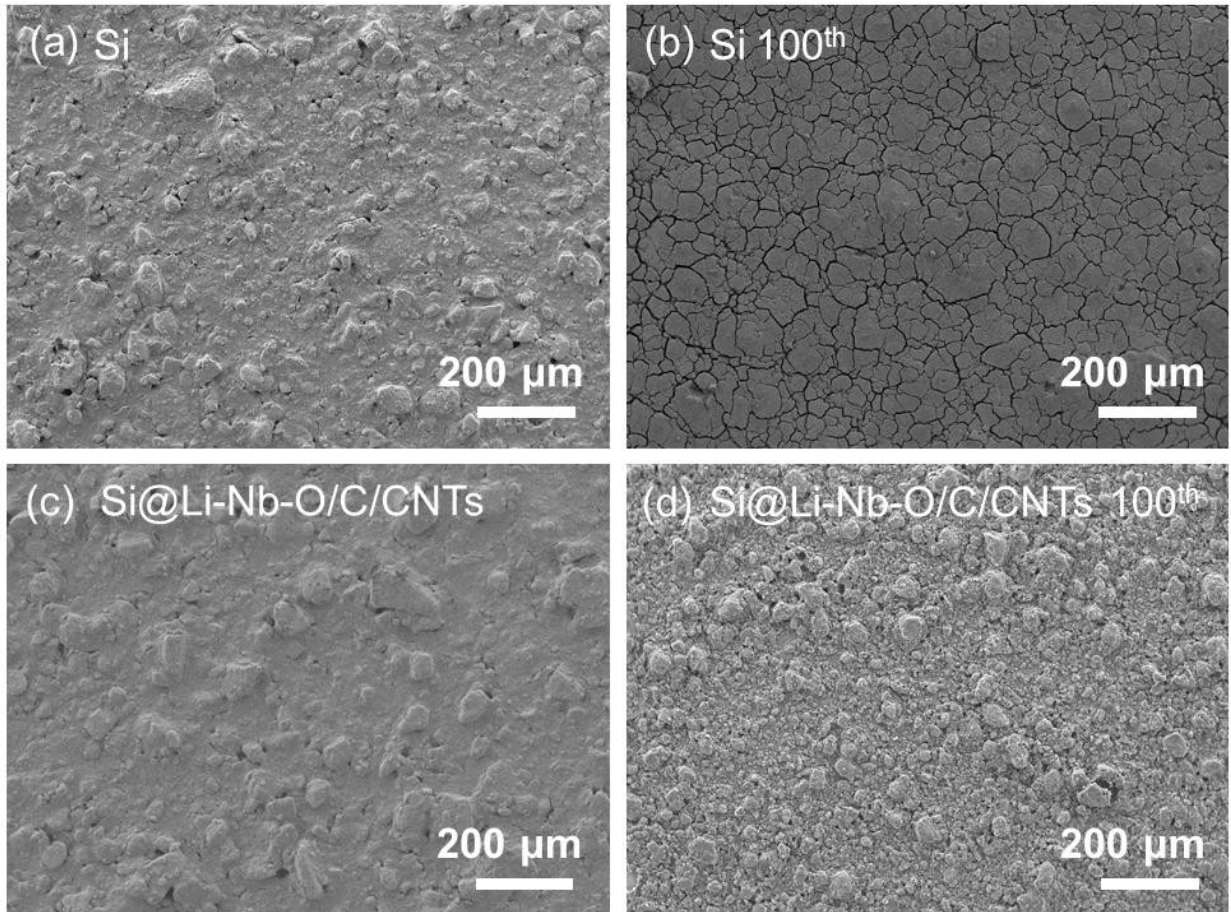


图 19

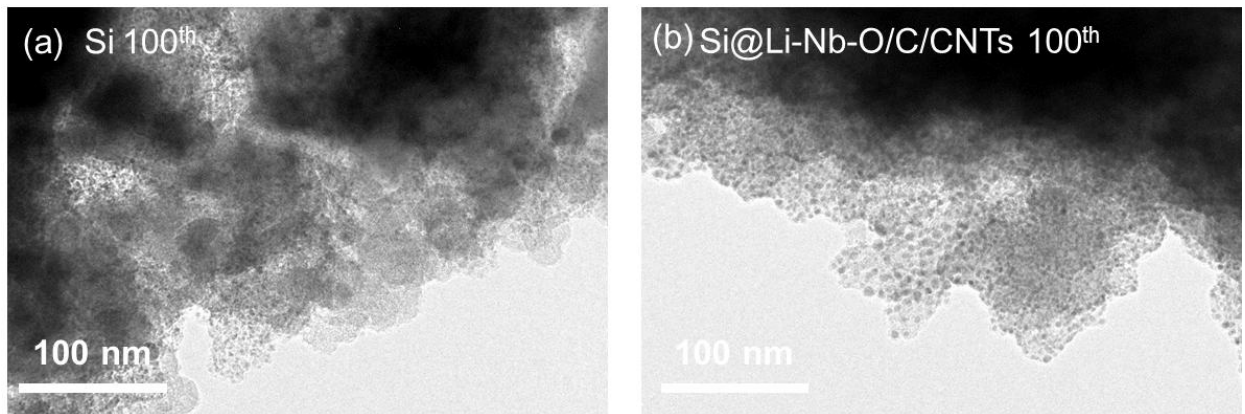


图 20