



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114497522 A

(43) 申请公布日 2022.05.13

(21) 申请号 202210337601.6

(22) 申请日 2022.04.01

(71) 申请人 深圳索理德新材料科技有限公司  
地址 518000 广东省深圳市光明区凤凰街  
道东坑社区科能路中集低轨卫星物联  
网产业园F座302

(72) 发明人 慈立杰 钟辉

(74) 专利代理机构 深圳市千纳专利代理有限公  
司 44218  
专利代理师 袁燕清

(51) Int. Cl.

H01M 4/48 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

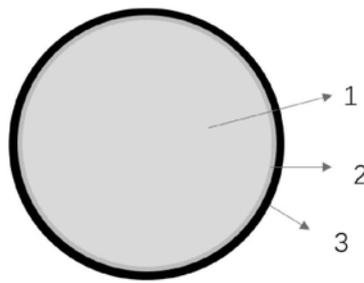
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种锂离子电池硅氧复合负极材料及其制备方法

(57) 摘要

一种锂离子电池硅氧复合负极材料及其制备方法,本发明属于锂离子电池负极材料领域,为提高硅氧负极材料的电导率和SEI膜的稳定性,本发明提供的硅氧复合负极材料,包括化学式为 $\text{SiO}_x$  ( $0.6 \leq x \leq 1.1$ )的硅氧粉末内核、快离子导体层和导电碳层三部分。本发明的有益效果为:本发明的硅氧复合负极材料中的硅氧颗粒表面有两层壳,第一层壳为快离子导体,快离子导体是连续相,能够对颗粒的膨胀起到束缚的作用,该层壳能抑制材料的膨胀和收缩,从而稳定硅氧复合负极材料颗粒表面的SEI膜;第二层壳为导电碳层,该层壳能保证硅氧复合负极材料颗粒具有良好的电接触活性。



1. 一种锂离子电池硅氧复合负极材料,其特征在于,所述的硅氧复合负极材料包括硅氧粉末内核、包覆在所述的硅氧粉末内核外的快离子导体层和包覆在所述的快离子导体层外的导电碳层,所述的快离子导体层和所述的导电碳层都为连续相;所述快离子导体层占硅氧复合负极材料的重量比为0.5%-10%,所述导电碳层占硅氧复合负极材料的重量比为1%-10%。

2. 如权利要求1所述的锂离子电池硅氧复合负极材料,其特征在于,所述的硅氧粉末的化学式为 $\text{SiO}_x$ ,  $0.6 \leq x \leq 1.1$ 。

3. 如权利要求1所述的锂离子电池硅氧复合负极材料,其特征在于,所述的硅氧复合负极材料的粒径范围为0.5 $\mu\text{m}$ -20 $\mu\text{m}$ ,中值粒径范围为4-8 $\mu\text{m}$ 。

4. 如权利要求1所述的锂离子电池硅氧复合负极材料,其特征在于,所述快离子导体为氧化铝、氧化硅、偏铝酸锂中的一种以上。

5. 如权利要求1-4任一权利要求所述的锂离子电池硅氧复合负极材料的制备方法,其特征在于,所述的制备方法包括如下步骤:

(1) 将氧化亚硅原料进行粉碎,得到硅氧粉末,所述的氧化亚硅原料的粒径分布为1mm-60 $\mu\text{m}$ ,硅氧粉末的粒径范围为0.5 $\mu\text{m}$ -20 $\mu\text{m}$ ;

(2) 将硅氧粉末进行快离子导体层包覆,得到产物2;

(3) 将产物2进行表面碳包覆,得到产物3;

(4) 将产物3进行除磁、过筛,得到氧化亚硅复合负极材料。

6. 如权利要求1所述的锂离子电池硅氧复合负极材料的制备方法,其特征在于,步骤(2)中快离子导体包覆方法为球磨法、水热法、液相法或溅射法。

7. 如权利要求1所述的锂离子电池硅氧复合负极材料的制备方法,其特征在于,步骤(3)中表面碳包覆采用的方法为化学气相沉积法。

8. 如权利要求7所述的锂离子电池硅氧复合负极材料的制备方法,其特征在于,化学气相沉积法采用的碳源为 $\text{C}_x\text{H}_{x+2}$ ,其中 $x \leq 3$ ,沉积温度为700 $^{\circ}\text{C}$  -1100 $^{\circ}\text{C}$ ,所述化学气相沉积法的沉积时间为10分钟-300分钟,所述化学气相沉积法的沉积环境气压为50Pa-120000Pa。

9. 如权利要求7所述的锂离子电池硅氧复合负极材料的制备方法,其特征在于,化学气相沉积法采用的设备为回转炉或流化床。

## 一种锂离子电池硅氧复合负极材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池负极材料领域,尤其涉及一种锂离子电池硅氧复合负极材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 随着消费不断升级,人们越来越追求电子产品(手机、便携式电子产品等)和电动工具(智能家居、电动自行车、电动汽车等)在使用时的体验感,充电后的工作时间越长,给用户带来的体验感越好,这就需要所用的锂离子电池能量密度越来越高。目前,使用硅基负极材料被认为是一种非常有效提高锂离子电池能量密度的方法,其原因是硅的理论容量(3580mAh/g)要远远高于现有石墨负极材料的理论容量(372mAh/g)。硅基负极材料的不足之处在于循环过程中膨胀/收缩较大,导致材料和极片的稳定性较差,活性物质容易粉化和失去电接触活性,最终导致循环性能差。

[0003] 硅氧负极材料由于其特殊的结构,充放电时产生的膨胀/收缩幅度相对较低,能一定程度上获得相对较好的循环性能,是一种非常适合产业化的硅基负极材料,但由于其膨胀导致表面SEI膜不稳定,且硅氧材料电导率较低,一定程度上制约了氧化亚硅在锂离子电池中的应用。

[0004] CN 111048756 A 公开了一种高导电率硅氧负极材料及其应用。该硅氧负极材料由硅基内核以及在硅基内核表面的包覆层组成,包覆层包括碳和快离子导体,且两者混合在一起。该包覆层虽能提高电导率,但由于快离子导体呈非连续相,对表面SEI膜的稳定并不能起到明显作用,因而并不能提升硅氧负极材料的性能。CN 109728259 A 公开了一种硅基复合负极材料及其制备方法和储能器件。该硅基复合负极材料是在硅基内核材料表面依次包覆氧化物固态电解质层和含氟碳层,但氧化物固态电解质只有在一定温度下才能成为快离子导体,比如60℃以上,这就限制了用该硅基复合负极材料锂离子电池的应用环境。

### 发明内容

[0005] 本发明旨在提供一种锂离子电池硅氧复合负极材料及其制备方法,要解决的技术问题是通过在硅氧材料表面依次引入快离子导体包覆层和碳包覆层,提高硅氧负极材料的电导率和SEI膜的稳定性,从而获得循环性能优异的硅氧复合负极材料。

[0006] 本发明采用以下技术方案:硅氧复合负极材料,包括化学式为 $\text{SiO}_x$  ( $0.6 \leq x \leq 1.1$ )的硅氧粉末内核、快离子导体层和导电碳层三部分。所述硅氧复合负极材料为核壳结构,化学式为 $\text{SiO}_x$  ( $0.6 \leq x \leq 1.1$ )的硅氧粉末为核部分,快离子导体为第一层壳,导电碳层为第二层壳,快离子导体位于硅氧粉末和导电碳层之间;所述的快离子导体层和所述的导电碳层都为连续相;所述快离子导体为氧化铝、氧化硅、偏铝酸锂中的一种或一种以上,快离子导体层占硅氧复合负极材料的重量比例为0.5%-10%;所述导电碳层占硅氧复合负极材料的重量比例为1%-10%。所述硅氧复合负极材料剖面的结构示意图如图1所示,但不仅限于此。

[0007] 所述硅氧复合负极材料的粒径范围为0.5 $\mu\text{m}$ -20 $\mu\text{m}$ ,中值粒径范围为4-8 $\mu\text{m}$ 。

[0008] 制备一种锂离子电池硅氧复合负极材料的方法,包括以下步骤:

- (1) 将氧化亚硅原料进行粉碎,得到产物1;
- (2) 将产物1进行快离子导体包覆,得到产物2;
- (3) 将产物2进行表面碳包覆,得到产物3;
- (4) 将产物3进行除磁、过筛,得到氧化亚硅复合负极材料。

[0009] 所述氧化亚硅原料的粒径分布为1mm-60mm,所述氧化亚硅原料的化学式为 $\text{SiO}_x$  ( $0.6 \leq x \leq 1.1$ )。

[0010] 所述粉碎采用的设备为行星球磨机、颚破机、辊破机、低温粉碎机、气流粉碎机中的一种或一种以上。

[0011] 所述产物1的粒径范围为0.5um-20um。

[0012] 所述快离子导体为氧化铝、氧化硅、偏铝酸锂中的一种或一种以上。

[0013] 所述快离子导体包覆方法为:球磨法、水热法、液相法、溅射法中的一种。

[0014] 所述表面碳包覆采用的方法为化学气相沉积法;

所述化学气相沉积法采用的碳源为 $\text{C}_x\text{H}_{x+2}$  ( $x \leq 3$ ),所述化学气相沉积法的沉积温度为 $700^\circ\text{C}$  - $1100^\circ\text{C}$ ,所述化学气相沉积法的沉积时间为10分钟-300分钟,所述化学气相沉积法的沉积环境气压为50Pa-120000Pa。

[0015] 所述化学气相沉积法采用的设备为回转炉、流化床中的一种。

[0016] 本发明采用的硅氧原料 $\text{SiO}_x$ ,其中 $0.6 \leq x \leq 1.1$ ,不能太大也不能太小,如果X太小,材料中硅含量过高,会导致膨胀比较大,不利于获得长寿命,如果X太大,材料中氧含量过高,会导致材料的容量很低。相比现有技术,本发明的有益效果为:本发明的硅氧复合负极材料中的硅氧颗粒表面有两层壳,第一层壳为快离子导体,快离子导体是连续相,能够对颗粒的膨胀起到束缚的作用,该层壳能抑制材料的膨胀和收缩,从而稳定硅氧复合负极材料颗粒表面的SEI膜;第二层壳为导电碳层,该层壳能保证硅氧复合负极材料颗粒具有良好的电接触活性。因此,本发明提供的硅氧复合负极材料在锂离子电池中应用时具有优异的循环性能。本发明提供的技术方案在常温的环境即可应用。

## 附图说明

[0017] 图1为本发明硅氧复合负极材料剖面的结构示意图,图中1为 $\text{SiO}_x$  ( $0.6 \leq x \leq 1.1$ ); 2为快离子导体层;3为导电碳层;

图2为实施例1所制得硅氧复合负极材料的EDS图谱。

## 具体实施例

[0018] 下面结合实施例对本发明的技术方案做进一步的说明,但本发明不受其限制。

[0019] 实施例1

(1) 将500g块状硅氧原料先经颚破机处理,再用气流粉碎机进行气碎,获得粒度范围为0.5um-20um的硅氧粉末;

(2) 将300g硅氧粉末900g乙醇溶液中,搅拌,加入pH缓冲剂将溶液pH值调至4.5,升温至60度,加入30g硫酸铝,搅拌2h,将溶液进行离心并用纯水进行清洗,得到的固体物质置于真空干燥设备中100度10h,得到产物2;

(3)将产物2置于回转炉中,升温至950℃,充入甲烷,甲烷流量为1L/分钟,恒温90分钟后,停止充入甲烷,降至室温,得到产物3;

(4)将产物3进行除磁处理,再用325目筛网进行筛分,制得硅氧复合负极材料。

[0020] 图2为实施例1制得的硅氧复合负极材料的SEM图以及对应的EDS图谱,从图谱可知,A1和C均匀分布在硅氧材料表面。

[0021] 实施例1制得的氧化亚硅复合负极材料的首周可逆容量为1588 mAh/g,首周库伦效率为75.2%。

[0022] 实施例1制得的硅氧复合负极材料的循环性能和膨胀率测试由表1可知,循环50周后容量保持85.4%,具有优异的循环性能;循环50周后极片膨胀150%,极片膨胀相对较低。具体而言,采用实施例1制得的硅氧复合负极材料,与HCNTs2、LA133、导电剂Super-P按照89.9:0.1:5:5的重量比混合,加入适量的去离子水作为分散剂调成浆料,涂敷在铜箔上,并经真空干燥、辊压、冲片,制备成极片,对电极采用金属锂片,电解液采用1.2mol/L LiPF<sub>6</sub>的三组分混合溶剂EC:DMC:FEC=4:5.5:0.5(体积比),隔膜采用聚丙烯微孔膜,组装成CR2016扣式电池,循环性能测试使用150mA/g的电流密度进行恒流放电至0.01V,0.01V恒压至电流15mA/g,再150mA/g恒流充电至1.5V。

[0023] 膨胀率测试方法:膨胀率=(循环50周后极片的厚度-循环前极片的厚度)/(循环前极片的厚度-铜箔的厚度)\*100%。

[0024] 实施例2

(1)将1kg块状原料先经行星球磨机处理,再用气流粉碎机进行气碎,获得粒度范围为0.5um-20um的硅氧粉末;

(2)将500g硅氧粉末和10g偏铝酸锂依次加入球磨罐中,球料重量比20:1,球磨90分钟,用325目筛网对球磨物料进行筛分,得到产物2;

(3)将产物2置于回转炉中,升温至970℃,充入乙炔,乙炔流量为1L/分钟,恒温120分钟后,停止充入乙炔,降至室温,得到产物3;

(4)将产物3进行除磁处理,再用325目筛网进行筛分,制得硅氧复合负极材料。

[0025] 采用与实施例1相同的扣式电池制作工艺,对实施例2制得的硅氧复合负极材料制作扣式电池,实施例2制得的硅氧复合负极材料的循环测试由表1可知,循环50周后容量保持率为85.1%,具有优异的循环性能;循环50周后极片膨胀153%,极片膨胀相对较低。

[0026] 实施例3

(1)将500g毫米级的硅氧原料经气流粉碎机进行气碎,获得粒度范围为0.5um-20um的硅氧粉末;

(2)将50g硅氧粉末置于磁控溅射设备中,在硅氧粉末颗粒表面溅射一层氧化铝层,得到产物2;

(3)将产物2置于回转炉中,升温至900℃,充入乙烯,乙烯流量为0.5L/分钟,恒温150分钟后,停止充入乙烯,降至室温,得到产物3;

(4)将产物3进行除磁处理,再用325目筛网进行筛分,制得硅氧复合负极材料。

[0027] 采用与实施例1相同的扣式电池制作工艺,对实施例3制得的硅氧复合负极材料制作扣式电池,实施例3制得的硅氧复合负极材料的循环测试由表1可知,循环50周后容量保持率为86.8%,具有优异的循环性能;循环50周后极片膨胀142%,极片膨胀相对较低。

**[0028] 实施例4**

(1) 将1kg块状的硅氧原料依次经颚破机、辊破机和气流粉碎机进行处理,获得粒度范围为0.5um-20um的硅氧粉末;

(2) 将500g硅氧粉末加入2kg乙醇溶液中,再加入10g三聚磷酸硅,室温搅拌5小时,离心过滤,100度真空箱内干燥10小时,得到产物2;

(3) 将产物2置于回转炉中,升温至970℃,充入1L/分钟甲烷,恒温150分钟后,停止充入甲烷,降至室温,得到产物3;

(4) 将产物3进行除磁处理,再用325目筛网进行筛分,制得硅氧复合负极材料。

[0029] 采用与实施例1相同的扣式电池制作工艺,对实施例4制得的硅氧复合负极材料制作扣式电池,实施例4制得的硅氧复合负极材料的循环测试由表1可知,循环50周后容量保持率为85.8%,具有优异的循环性能;循环50周后极片膨胀151%,极片膨胀相对较低。

**[0030] 实施例5**

(1) 将2kg块状原料先经行星磨机处理,再用气流粉碎机进行气碎,获得粒度范围为0.5um-20um的硅氧粉末;

(2) 将1kg硅氧粉末和60g氧化铝依次加入球磨罐中,球料重量比20:1,球磨60分钟,用325目筛网对球磨物料进行筛分,得到产物2;

(3) 将产物2置于回转炉中,升温至850℃,充入乙炔,乙炔流量为1.5L/分钟,恒温60分钟后,停止充入乙炔,降至室温,得到产物3;

(4) 将产物3进行除磁处理,再用325目筛网进行筛分,制得硅氧复合负极材料。

[0031] 采用与实施例1相同的扣式电池制作工艺,对实施例5制得的硅氧复合负极材料制作扣式电池,实施例5制得的硅氧复合负极材料的循环测试由表1可知,循环50周后容量保持率为85.5%,具有优异的循环性能;循环50周后极片膨胀152%,极片膨胀相对较低。

**[0032] 对比例1**

(1) 将500g块状硅氧原料先经颚破机处理,再用气流粉碎机进行气碎,获得粒度范围为0.5um-20um的硅氧粉末;

(2) 将300g硅氧粉末置于回转炉中,升温至950℃,充入甲烷,甲烷流量为1L/分钟,恒温90分钟后,停止充入甲烷,降至室温,得到产物3;

(3) 将产物3进行除磁处理,再用325目筛网进行筛分,制得硅氧复合负极材料。

[0033] 采用与实施例1相同的扣式电池制作工艺,对对比例1制得的硅氧复合负极材料制作扣式电池,对比例1制得的硅氧复合负极材料的循环测试由表1可知,循环50周后容量保持率为74.5%,循环性能较差;循环50周后极片膨胀185%,膨胀率相对较高。

**[0034] 对比例2**

(1) 将1kg块状原料先经行星磨机处理,再用气流粉碎机进行气碎,获得粒度范围为0.5um-20um的硅氧粉末;

(2) 将500g硅氧粉末、10g偏铝酸锂和30g沥青依次加入球磨罐中,球料重量比20:1,球磨90分钟,用325目筛网对球磨物料进行筛分,得到产物2;

(3) 将产物2置于回转炉中,升温至950℃,充入氮气,氮气流量为0.5L/分钟,恒温120分钟后,降至室温,得到产物3;

(4) 将产物3进行除磁处理,再用325目筛网进行筛分,制得硅氧复合负极材料。

[0035] 采用与实施例1相同的扣式电池制作工艺,对比例2制得的氧化亚硅复合负极材料制作扣式电池,对比例2制得的氧化亚硅复合负极材料的循环测试由表1可知,循环50周后容量保持率为75.4%,循环性能较差;循环50周后极片膨胀178%,膨胀率相对较高。

[0036] 对比例3

(1)将2kg块状硅氧材料( $\text{SiO}_x, x=0.3$ )先经行星磨机处理,再用气流粉碎机进行气碎,获得粒度范围为0.5 $\mu\text{m}$ -20 $\mu\text{m}$ 的硅氧粉末;

(2)将1kg硅氧粉末和60g氧化铝依次加入球磨罐中,球料重量比20:1,球磨60分钟,用325目筛网对球磨物料进行筛分,得到产物2;

(3)将产物2置于回转炉中,升温至850 $^{\circ}\text{C}$ ,充入乙炔,乙炔流量为1.5L/分钟,恒温60分钟后,停止充入乙炔,降至室温,得到产物3;

(4)将产物3进行除磁处理,再用325目筛网进行筛分,制得硅氧复合负极材料。

[0037] 采用与实施例1相同的扣式电池制作工艺,对比例3制得的硅氧复合负极材料制作扣式电池,对比例3制得的硅氧复合负极材料的循环测试由表1可知,循环50周后容量保持率为53.2%,循环性能较差;循环50周后极片膨胀214%,极片膨胀相对较高。

[0038] 对比例4

(1)将2kg块状硅氧材料( $\text{SiO}_x, x=1.5$ )先经行星磨机处理,再用气流粉碎机进行气碎,获得粒度范围为0.5 $\mu\text{m}$ -20 $\mu\text{m}$ 的硅氧粉末;

(2)将1kg硅氧粉末和60g氧化铝依次加入球磨罐中,球料重量比20:1,球磨60分钟,用325目筛网对球磨物料进行筛分,得到产物2;

(3)将产物2置于回转炉中,升温至850 $^{\circ}\text{C}$ ,充入乙炔,乙炔流量为1.5L/分钟,恒温60分钟后,停止充入乙炔,降至室温,得到产物3;

(4)将产物3进行除磁处理,再用325目筛网进行筛分,制得硅氧复合负极材料。

[0039] 采用与实施例1相同的扣式电池制作工艺,对比例4制得的硅氧复合负极材料制作扣式电池,对比例4制得的硅氧复合负极材料的循环测试由表1可知,首周可逆容量仅为623mAh/g,可逆容量较低,循环50周后容量保持率为92.6%,具有优异的循环性能;循环50周后极片膨胀93%,极片膨胀相对较低。

[0040] 表1为各实施例所制得硅氧复合负极材料的电化学性能数据表;

表1

实施例	首周可逆容量 (mAh/g)	首周库伦效率 (%)	循环 50 周时 容量保持率 (%)	循环 50 周时 极片膨胀率 (%)
实施例 1	1588	75.2	85.4	150
实施例 2	1578	75.4	85.1	153
实施例 3	1612	75.9	86.8	142
实施例 4	1602	75.7	85.8	151
实施例 5	1598	75.1	85.5	152
对比例 1	1614	75.6	74.5	185
对比例 2	1577	75.0	75.4	178
对比例 3	1987	80.2	53.2	214
对比例 4	623	63.5	92.6	93

从上表可以看出,采用实施例1-5所述的方法制备的硅氧复合负极材料容量保持率更高、膨胀率更低,且具有合适的首周可逆容量和首周库伦效率。

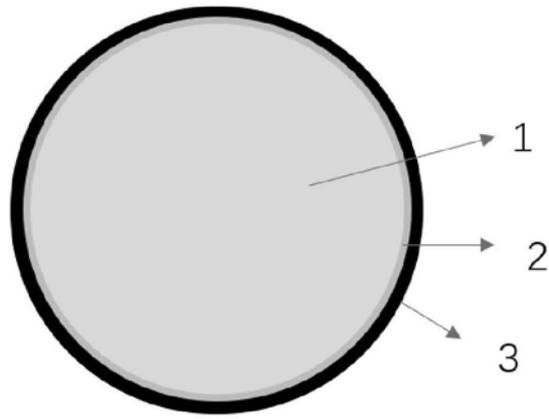


图1

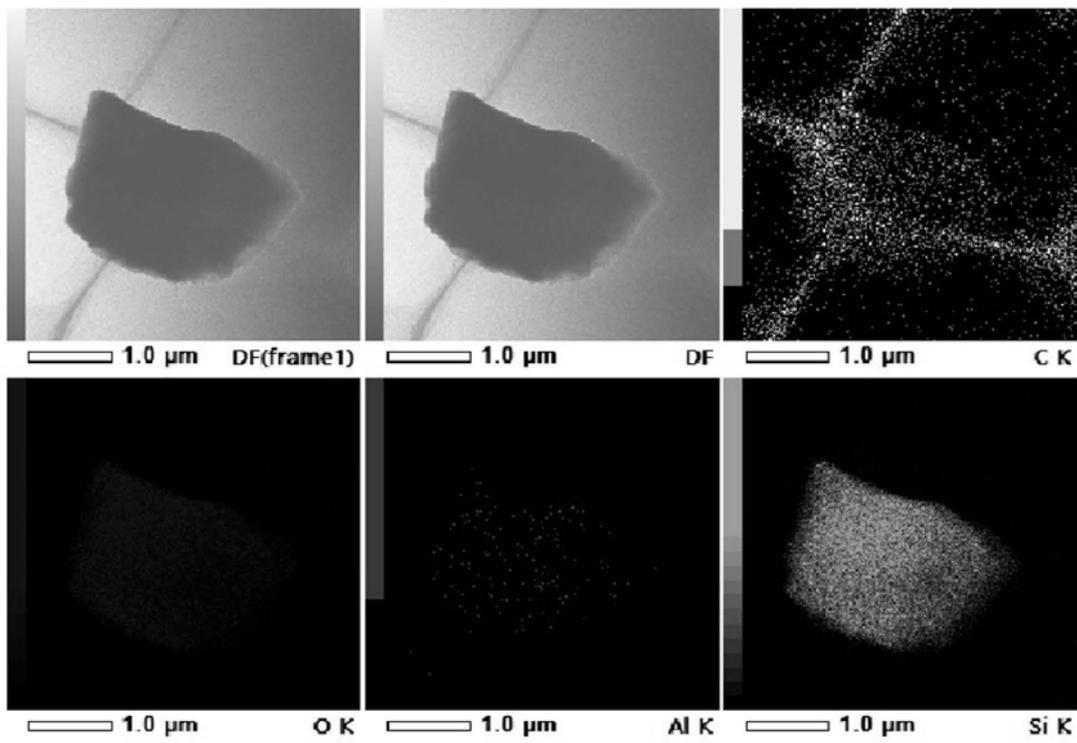


图2