



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115117327 A

(43) 申请公布日 2022.09.27

(21) 申请号 202211024175.7

H01M 10/0525 (2010.01)

(22) 申请日 2022.08.25

(71) 申请人 溧阳天目先导电池材料科技有限公司

地址 213300 江苏省常州市溧阳市昆仑街
道上上路87号15栋办公楼3层

(72) 发明人 王静 罗飞

(74) 专利代理机构 北京慧诚智道知识产权代理
事务所(特殊普通合伙)
11539

专利代理师 戴燕

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/48 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

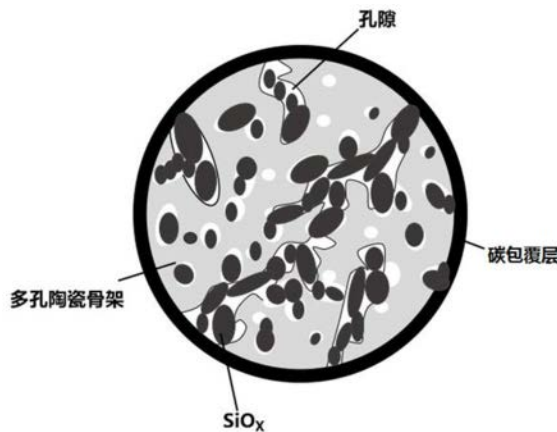
权利要求书2页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称

一种低膨胀硅基复合材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种低膨胀硅基复合材料及其制备方法和应用,低膨胀硅基复合材料包括:多孔陶瓷和氧化亚硅;其中,氧化亚硅的化学式为 SiO_x , $0 < x < 1.6$;低膨胀硅基复合材料以多孔陶瓷作为骨架,氧化亚硅分布在多孔陶瓷的孔隙内;低膨胀硅基复合材料的振实密度在 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 之间;多孔陶瓷包括:多孔SiC、多孔氮化硅、多孔氮化镓、多孔氮化钛、多孔氮化硼中的一种或多种;多孔陶瓷的粒径 D_{v50} 在 20nm - $100\mu\text{m}$ 之间;多孔陶瓷的孔隙的孔径在 1nm - $20\mu\text{m}$ 之间;多孔陶瓷的孔隙率在 50% - 90% 之间;本发明的低膨胀硅基复合材料制备的锂电池具有低体积膨胀率和高循环性能。



1. 一种低膨胀硅基复合材料,其特征在于,所述低膨胀硅基复合材料包括:多孔陶瓷和氧化亚硅;

其中,氧化亚硅的化学式为 SiO_x , $0 < x < 1.6$;

所述低膨胀硅基复合材料以所述多孔陶瓷作为骨架,所述氧化亚硅分布在所述多孔陶瓷的孔隙内;

所述低膨胀硅基复合材料的振实密度在 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 之间;

所述多孔陶瓷包括:多孔SiC、多孔氮化硅、多孔氮化镓、多孔氮化钛、多孔氮化硼中的一种或多种;

所述多孔陶瓷的粒径 D_{v50} 在20nm-100 μm 之间;

所述多孔陶瓷的孔隙的孔径在1nm-20 μm 之间;

所述多孔陶瓷的孔隙率在50%-90%之间。

2. 根据权利要求1所述的低膨胀硅基复合材料,其特征在于,所述氧化亚硅占所述低膨胀硅基复合材料总质量的百分比为50%-90%;

所述多孔陶瓷占所述低膨胀硅基复合材料总质量的百分比为10%-50%。

3. 根据权利要求1所述的低膨胀硅基复合材料,其特征在于,所述低膨胀硅基复合材料还包括碳包覆层;所述碳包覆层的质量占所述低膨胀硅基复合材料总质量的百分比为0-20%。

4. 一种上述权利要求1-3任一所述的低膨胀硅基复合材料的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括:

将多孔陶瓷和氧化亚硅进行复合,得到低膨胀硅基复合材料;

其中,所述复合的方法包括:液相法或固相法;

所述多孔陶瓷包括:多孔SiC、多孔氮化硅、多孔氮化镓、多孔氮化钛、多孔氮化硼中的一种或多种;所述多孔陶瓷的粒径 D_{v50} 在20nm-100 μm 之间;所述多孔陶瓷的孔隙的孔径在1nm-20 μm 之间;所述多孔陶瓷的孔隙率在50%-90%之间;

所述氧化亚硅占所述低膨胀硅基复合材料总质量的百分比为50%-90%;

所述多孔陶瓷占所述低膨胀硅基复合材料总质量的百分比为10%-50%。

5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述液相法包括:将所述氧化亚硅均匀分散于有机溶剂中,得到预混溶液;

将所述多孔陶瓷加入到所述预混溶液中,继续均匀分散,得到混合溶液;

将所述混合溶液置于高温炉内,升温至 700°C - 1000°C ,保温2小时-5小时,出料后进行粉碎和筛分,得到所述低膨胀硅基复合材料;

其中,所述有机溶剂包括:甲苯、无水乙醇、异丙醇、二甲基甲酰胺、环丁砜、乙二醇二甲醚、四氢呋喃、丙酮中的一种或多种;

所述均匀分散的设备包括:球磨机、分散机或超声搅拌机中的一种。

6. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述固相法包括:将所述多孔陶瓷和所述氧化亚硅置于球磨机中,在氩气或氮气气氛下,球磨混合10小时-48小时,使所述氧化亚硅均匀分散于多孔陶瓷的孔隙中,得到前驱体材料;

将所述前驱体材料置于加热炉内,在氩气或氮气气氛下,升温至 600°C - 1000°C ,保温3小时-10小时,进行高温热处理,出料后进行粉碎和筛分,得到所述低膨胀硅基复合材料;

其中,所述加热炉包括:箱式加热炉或管式加热炉。

7.根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述制备方法还包括:对所述低膨胀硅基复合材料进行碳包覆;

所述碳包覆的方法包括:气相包覆、液相包覆或固相包覆中的一种;

所述低膨胀硅基复合材料的碳包覆层的质量占所述低膨胀硅基复合材料总质量的百分比为0-20%。

8.一种负极极片,其特征在于,所述负极极片包括上述权利要求1-3任一所述的低膨胀硅基复合材料。

9.一种锂电池,其特征在于,所述锂电池包括上述权利要求8所述的负极极片。

一种低膨胀硅基复合材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池材料技术领域,特别涉及一种低膨胀硅基复合材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 近年来,由于下游需求的不断增加,我国锂电池负极材料的出货量逐年增加。据统计及预测,2021年全球硅基负极材料市场销售额达到了3.7亿美元,预计2028年将达到18亿美元,年复合增长率(CAGR)为28.2%(2022-2028),2021年我国锂电池负极材料出货量为72万吨,同比2020年增长97%左右,而中国作为全球最大的市场,会给硅基负极材料带来巨大的发展空间。

[0003] 石墨作为目前商业化应用最广的锂离子电池负极材料,其实际比容量已接近理论比容量极限372mAh/g,在对能量密度要求逐步提升的行业背景下,硅基负极材料作为目前发现的理论克容量最高的负极材料,其中作为硅基负极中一类主要的负极材料—氧化亚硅,因具有较高的理论比容量(2680mAh/g)和相对较低的体积膨胀率(~160%),逐步成为产业关注焦点。虽然氧化亚硅的体积膨胀率远远小于硅负极的300%,但仍比石墨体积膨胀率的高10%,随着锂离子的嵌入和脱出,较大的体积膨胀率会导致硅材料粉化并与集流体脱离,使得负极导电性变差,影响锂离子电池的循环性能。

发明内容

[0004] 本发明提供了一种低膨胀硅基复合材料及其制备方法和应用,目的是解决氧化亚硅负极材料的较大的体积膨胀率和电池循环性能差的问题,通过将多孔陶瓷和氧化亚硅通过液相或固相的方式进行复合,得到以多孔陶瓷为骨架,氧化亚硅在多孔陶瓷孔隙之中的硅基复合材料。因多孔陶瓷骨架具有较高的机械强度和硬度,当锂离子嵌入时,多孔陶瓷骨架结构可以有效抑制氧化亚硅的体积膨胀,保持材料的结构稳定,从而实现电池的低体积膨胀率和高循环性能。本发明制备的低膨胀硅基复合材料的振实密度在 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 之间,有利于锂电池的加工工艺。

[0005] 第一方面,本发明实施例提供了一种低膨胀硅基复合材料,所述低膨胀硅基复合材料包括:多孔陶瓷和氧化亚硅;

其中,氧化亚硅的化学式为 SiO_x , $0 < x < 1.6$;

所述低膨胀硅基复合材料以所述多孔陶瓷作为骨架,所述氧化亚硅分布在所述多孔陶瓷的孔隙内;

所述低膨胀硅基复合材料的振实密度在 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 之间;

所述多孔陶瓷包括:多孔SiC、多孔氮化硅、多孔氮化镓、多孔氮化钛、多孔氮化硼中的一种或多种;

所述多孔陶瓷的粒径 D_{v50} 在20nm-100 μm 之间;

所述多孔陶瓷的孔隙的孔径在1nm-20 μm 之间;

所述多孔陶瓷的孔隙率在50%-90%之间。

[0006] 优选的,所述氧化亚硅占所述低膨胀硅基复合材料总质量的百分比为50%-90%;
所述多孔陶瓷占所述低膨胀硅基复合材料总质量的百分比为10%-50%。

[0007] 优选的,所述低膨胀硅基复合材料还包括碳包覆层;所述碳包覆层的质量占所述低膨胀硅基复合材料总质量的百分比为0-20%。

[0008] 第一方面,本发明实施例提供了一种上述第一方面所述的低膨胀硅基复合材料的制备方法,所述制备方法包括:

将多孔陶瓷和氧化亚硅进行复合,得到低膨胀硅基复合材料;

其中,所述复合的方法包括:液相法或固相法;

所述多孔陶瓷包括:多孔SiC、多孔氮化硅、多孔氮化镓、多孔氮化钛、多孔氮化硼中的一种或多种;所述多孔陶瓷的粒径 D_{v50} 在20nm-100 μ m之间;所述多孔陶瓷的孔隙的孔径在1nm-20 μ m之间;所述多孔陶瓷的孔隙率在50%-90%之间;

所述氧化亚硅占所述低膨胀硅基复合材料总质量的百分比为50%-90%;

所述多孔陶瓷占所述低膨胀硅基复合材料总质量的百分比为10%-50%。

[0009] 优选的,所述液相法包括:将所述氧化亚硅均匀分散于有机溶剂中,得到预混溶液;

将所述多孔陶瓷加入到所述预混溶液中,继续均匀分散,得到混合溶液;

将所述混合溶液置于高温炉内,升温至700 $^{\circ}$ C-1000 $^{\circ}$ C,保温2小时-5小时,出料后进行粉碎和筛分,得到所述低膨胀硅基复合材料;

其中,所述有机溶剂包括:甲苯、无水乙醇、异丙醇、二甲基甲酰胺、环丁砜、乙二醇二甲醚、四氢呋喃、丙酮中的一种或多种;

所述均匀分散的设备包括:球磨机、分散机或超声搅拌机中的一种。

[0010] 优选的,所述固相法包括:将所述多孔陶瓷和所述氧化亚硅置于球磨机中,在氩气或氮气气氛下,球磨混合10小时-48小时,使所述氧化亚硅均匀分散于多孔陶瓷的孔隙中,得到前驱体材料;

将所述前驱体材料置于加热炉内,在氩气或氮气气氛下,升温至600 $^{\circ}$ C-1000 $^{\circ}$ C,保温3小时-10小时,进行高温热处理,出料后进行粉碎和筛分,得到所述低膨胀硅基复合材料;

其中,所述加热炉包括:箱式加热炉或管式加热炉。

[0011] 优选的,所述制备方法还包括:对所述低膨胀硅基复合材料进行碳包覆;

所述碳包覆的方法包括:气相包覆、液相包覆或固相包覆中的一种;

所述低膨胀硅基复合材料的碳包覆层的质量占所述低膨胀硅基复合材料总质量的百分比为0-20%。

[0012] 第三方面,本发明实施例提供了一种负极极片,所述负极极片包括上述第一方面所述的低膨胀硅基复合材料。

[0013] 第四方面,本发明实施例提供了一种锂电池,所述锂电池包括上述第三方面所述的负极极片。

[0014] 本发明提供了一种低膨胀硅基复合材料,通过将多孔陶瓷和氧化亚硅通过液相或固相的方式进行复合,得到以多孔陶瓷为骨架,氧化亚硅均匀分布在多孔陶瓷孔隙之中的

硅基复合材料。因多孔陶瓷骨架具有较高的机械强度和硬度,当锂离子嵌入时,多孔陶瓷骨架结构可以有效抑制氧化亚硅的体积膨胀,保持材料的结构稳定,从而实现电池的低体积膨胀率和高循环性能。本发明制备的低膨胀硅基复合材料的振实密度在 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 之间,有利于锂电池的加工工艺。

附图说明

- [0015] 下面通过附图和实施例,对本发明实施例的技术方案做进一步详细描述。
- [0016] 图1是本发明实施例提供的液相法制备低膨胀硅基复合材料的制备方法流程图。
- [0017] 图2是本发明实施例提供的固相法制备低膨胀硅基复合材料的制备方法流程图。
- [0018] 图3 是本发明实施例1提供的含碳包覆层的低膨胀硅基复合材料结构示意图。
- [0019] 图4是本发明实施例7提供的低膨胀硅基复合材料的组装的电池和对比例1的硅基负极材料组装的电池循环曲线图。

具体实施方式

[0020] 下面通过附图和具体的实施例,对本发明进行进一步的详细说明,但应当理解为这些实施例仅仅是用于更详细说明之用,而不应理解为用以任何形式限制本发明,即并不意于限制本发明的保护范围。

[0021] 本发明提供了一种低膨胀硅基复合材料,包括:多孔陶瓷和氧化亚硅;其中,氧化亚硅的化学式为 SiO_x , $0 < x < 1.6$;低膨胀硅基复合材料以多孔陶瓷作为骨架,氧化亚硅分布在多孔陶瓷的孔隙内;低膨胀硅基复合材料的振实密度在 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 之间。

[0022] 多孔陶瓷包括:多孔SiC、多孔氮化硅、多孔氮化镓、多孔氮化钛、多孔氮化硼中的一种或多种;多孔陶瓷的粒径 D_{v50} 在 20nm - $100\mu\text{m}$ 之间;多孔陶瓷的孔隙的孔径在 1nm - $20\mu\text{m}$ 之间;孔陶瓷的孔隙率在 50% - 90% 之间。

[0023] 氧化亚硅的粒径 D_{v50} 在 1nm - $10\mu\text{m}$ 之间,氧化亚硅占低膨胀硅基复合材料总质量的百分比为 50% - 90% ;多孔陶瓷占低膨胀硅基复合材料总质量的百分比为 10% - 50% 。

[0024] 在可选的方案中,低膨胀硅基复合材料还包括碳包覆层;碳包覆层的质量占低膨胀硅基复合材料总质量的百分比为 0 - 20% 。

[0025] 本发明实施例提供了一种上述低膨胀硅基复合材料的制备方法,制备方法包括:
将多孔陶瓷和氧化亚硅进行复合,得到低膨胀硅基复合材料;其中,复合的方法包括:液相法或固相法。

[0026] 当制备方法采用液相法时,制备过程如图1所示,具体包括以下步骤。

[0027] 步骤110,将氧化亚硅均匀分散于有机溶剂中,得到预混溶液。

[0028] 其中,氧化亚硅的粒径 D_{v50} 在 1nm - $10\mu\text{m}$ 之间;

有机溶剂包括:甲苯、无水乙醇、异丙醇、二甲基甲酰胺、环丁砜、乙二醇二甲醚、四氢呋喃、丙酮中的一种或多种。

[0029] 均匀分散的设备包括:球磨机、分散机或超声搅拌机中的一种。

[0030] 步骤120,将多孔陶瓷加入到预混溶液中,继续均匀分散,得到混合溶液。

[0031] 其中,多孔陶瓷包括:多孔SiC、多孔氮化硅、多孔氮化镓、多孔氮化钛、多孔氮化硼中的一种或多种;多孔陶瓷的粒径 D_{v50} 在 20nm - $100\mu\text{m}$ 之间;多孔陶瓷的孔隙的孔径在 1nm -

20 μm 之间;孔陶瓷的孔隙率在50%-90%之间。

步骤130,将混合溶液置于高温炉内,升温至700 $^{\circ}\text{C}$ -1000 $^{\circ}\text{C}$,保温2小时-5小时,出料后进行粉碎和筛分,得到低膨胀硅基复合材料。

[0032] 当制备方法采用液相法时,制备过程如图2所示,具体包括以下步骤。

[0033] 步骤210,将多孔陶瓷和氧化亚硅置于球磨机中,在氩气或氮气气氛下,球磨混合10小时-48小时,使氧化亚硅均匀分散于多孔陶瓷的孔隙中,得到前驱体材料。

[0034] 步骤220,将前驱体材料置于加热炉内,在氩气或氮气气氛下,升温至600 $^{\circ}\text{C}$ -1000 $^{\circ}\text{C}$,保温3小时-10小时,进行高温热处理,出料后进行粉碎和筛分,得到低膨胀硅基复合材料。

[0035] 其中,加热炉包括:箱式加热炉或管式加热炉。

[0036] 在可选的方案中,制备方法还包括:对低膨胀硅基复合材料进行碳包覆,然后分级除磁;碳包覆的方法包括:气相包覆、液相包覆或固相包覆中的一种;低膨胀硅基复合材料的碳包覆层的质量占低膨胀硅基复合材料总质量的百分比为0-20%。

[0037] 本发明实施例提供低膨胀硅基复合材料可用于负极极片中作为负极活性材料,该负极极片可应用于锂电池中。

[0038] 为更好的理解本发明提供的技术方案,下述以多个具体实例分别说明本发明低膨胀硅基复合材料的制备过程及特性。

[0039] 实施例1

本实施例提供了一种低膨胀硅基复合材料的制备过程及性能测试,采用固相法,具体制备过程如下。

[0040] 1)将900g多孔氮化硅和2kg氧化亚硅混合均匀,置于球磨机内,在氩气气氛下,设置转速为700r/min,正转加反转,球磨20小时,使氧化亚硅分散于多孔氮化硅的孔隙中,得到前驱体材料,其中多孔氮化硅的粒径Dv50为30 μm ,孔径分布在100nm-2 μm 之间,孔隙率为62%。

[0041] 2)将前驱体材料置于高温炉内,在氮气气氛下,升温至800 $^{\circ}\text{C}$,保温4小时,进行高温热处理,出料后进行粉碎和筛分,得到低膨胀硅基复合材料。

[0042] 对本实施例制备得到的低膨胀硅基复合材料进行碳包覆:将1kg低膨胀硅基复合材料置于回转炉中,在保护气氛条件下升温至800 $^{\circ}\text{C}$,按体积比1:1通入氩气和乙炔气体进行气相包覆,保温1小时后关闭有机气源,降至室温后出料分级,即得到含碳包覆层的低膨胀硅基复合材料,测试振实密度为0.8g/cm³。

[0043] 本发明制备的含碳包覆层的低膨胀硅基复合材料结构示意图,如图3所示。

[0044] 使用本实施例制备的含碳包覆层的低膨胀硅基复合材料制备负极极片,并组装扣式半电池和全电池进行测试。

[0045] 扣式半电池的制备方法和测试:将含碳包覆层的低膨胀硅基复合材料、导电添加剂炭黑、粘接剂(质量比为1:1的羧甲基纤维素钠和丁苯橡胶),按照质量比95%:2%:3%称量,用打浆机进行浆料制备,之后涂布、烘干、裁片,在手套箱中装配成扣式半电池。使用充放电仪对制备的扣式半电池进行恒流充放电模式测试,放电截止电压为0.005V,充电截止电压为2V,第一周充放电测试0.1C电流密度下进行,测试数据见表1。

[0046] 全电池的制备方法和测试:负极极片的制备:将含碳包覆层的低膨胀硅基复合材

料与石墨配置成比容量为450mAh/g的复合体,与导电添加剂,粘接剂,按比例95%:2%:3%称取并混合;在室温下,将混合后的材料和溶剂去离子水放入打浆机中,制备浆料;将制备好的浆料均匀涂布于铜箔上,在涂布速度为2.2m/min-3.5m/min之间,涂布机烘道温度为70-100℃之间;经涂布机双面烘干后得到负极极片。

[0047] 正极极片的制备:按96%:2%:2%比例称取镍钴锰酸锂(NMC)三元正极材料、导电添加剂和粘结剂并混合;在室温下,将混合后的材料和溶剂N-甲基吡咯烷酮放入打浆机中,制备浆料;将制备好的浆料均匀涂布于铝箔上,涂布速度在2.0m/min-3.0m/min之间,涂布机烘烤轨道温度为90-120℃之间;经涂布机双面涂布烘干后得到正极极片。

[0048] 电池的制备:将正极片正极使用铝极耳作为外露极耳,负极片的负极使用铜镀镍极耳作为外露极耳,将制备好的正、负极片与隔膜卷绕成裸体电芯,再通过热封工艺采用铝塑膜将电芯封装,高温真空烘烤去除电池中的水分,再注入1摩尔电解液,电解液是LiPF₆与碳酸乙烯酯/碳酸二甲酯(EC/DMC)的混合溶液,制成电芯,真空封口后,制备得到电池。

[0049] 测试:使用充放电仪进行恒流充放电模式测试,放电截止电压为2.75V,充电截止电压为4.2V,第一周之后的放电测试均在1C电流密度下进行。

[0050] 极片的膨胀率测试:在1C下,分别在电池300圈和600圈满电状态时,对5组电池进行拆除,取其负极极片,用测厚仪分别测量每组极片的10处不同区域的厚度,取平均值。在同样测试条件下,得到极片初始状态下的厚度平均值。

[0051] 计算公式为:极片满电膨胀率=(极片不同圈数满电时的平均厚度-极片初始平均厚度)/极片初始平均厚度;即可得测试负极极片的膨胀率,测试数据详见表1。

[0052] 本实施例制备的半电池的初始效率、0.1C可逆容量,全电池1C倍率下300圈的循环保持率测试和300圈、600圈满电的极片膨胀率的测试结果详见表1。

[0053] 实施例2

本实施例提供了一种低膨胀硅基复合材料的制备过程及性能测试,采用液相法,具体制备过程如下。

[0054] 1)将2.3kg氧化亚硅和15L无水乙醇溶液,置于分散机中,设置分散机的分散盘转速为1300r/min,室温下充分搅拌4小时,得到预混溶液。

[0055] 2)将700g多孔SiC加入到预混溶液中,设置转速为1300r/min,在分散机中继续分散18小时,得到混合溶液,其中多孔SiC的粒径Dv50为40μm,孔径分布在500nm-4μm之间,孔隙率为80%。

[0056] 3)将混合溶液置于管式炉内,升温至1000℃,保温2小时,出料后进行粉碎和筛分,得到低膨胀硅基复合材料。

[0057] 对本实施例制备得到的低膨胀硅基复合材料进行碳包覆:将1kg低膨胀硅基复合材料置于回转炉中,在保护气氛下升温至900℃,按体积比1:2通入氩气与乙炔和丙烷混合气体进行气相包覆,其中乙炔和丙烷体积比为1:1,保温90min后关闭有机气源,降至室温后出料分级,即得到含碳包覆层的低膨胀硅基复合材料,测试振实密度为0.95g/cm³。

[0058] 使用本实施例制备的含碳包覆层的低膨胀硅基复合材料制备负极极片并组装电池进行测试,具体过程同实施例1。测试数据详见表1。

[0059] 实施例3

本实施例提供了一种低膨胀硅基复合材料的制备过程及性能测试,采用固相法,

具体制备过程如下。

[0060] 1) 将1kg多孔氮化硼和2.2kg氧化亚硅混合均匀,置于球磨机内,在氩气气氛下,设置转速为1000r/min,正转加反转,球磨26小时,使氧化亚硅分散于多孔氮化硼的孔隙中,得到前驱体材料,其中多孔氮化硼的粒径 D_{v50} 为25 μm ,孔径分布在50nm-1 μm 之间,孔隙率为70%。

[0061] 2) 将前驱体材料置于高温炉内,在氩气气氛下,升温至600 $^{\circ}\text{C}$,保温8小时,进行高温热处理,出料后进行粉碎和筛分,得到低膨胀硅基复合材料。

[0062] 对本实施例制备得到的低膨胀硅基复合材料进行碳包覆:将1kg低膨胀硅基复合材料与沥青乳液按照13:1的质量比进行混合,搅拌6小时形成均匀浆料,将浆料烘干后置于回转炉中,在保护气氛下升温至900 $^{\circ}\text{C}$ 保温1.5小时,降温出料分级后,即得到含碳包覆层的低膨胀硅基复合材料,测试振实密度为0.95g/cm³。

[0063] 使用本实施例制备的含碳包覆层的低膨胀硅基复合材料制备负极极片并组装电池进行测试,具体过程同实施例1。测试数据详见表1。

[0064] 实施例4

本实施例提供了一种低膨胀硅基复合材料的制备过程及性能测试,采用液相法,具体制备过程如下。

[0065] 1) 将2.1kg氧化亚硅和21L丙酮溶液共同置于砂磨机内,在氩气气氛下,设置线速度为12m/s,砂磨4小时,得到预混溶液。

[0066] 2) 将800g多孔氮化镓加入到预混溶液中,继续在砂磨机中均匀分散12小时,得到混合溶液,其中多孔氮化镓的粒径 D_{v50} 为17 μm ,孔径分布在20nm-500nm之间,孔隙率为85%。

[0067] 3) 将混合溶液置于箱式炉内,升温至700 $^{\circ}\text{C}$,保温5时,出料后进行粉碎和筛分,得到低膨胀硅基复合材料。

[0068] 对本实施例制备得到的低膨胀硅基复合材料进行碳包覆:将1.5kg物料与石墨烯按照15:1的比例溶于异丙醇,搅拌10小时形成均匀浆料,将浆料烘干置于回转炉中,在保护气氛中升温至950 $^{\circ}\text{C}$,保温1.5小时,降温出料分级后,即得到含碳包覆层的低膨胀硅基复合材料,测试振实密度为1.1g/cm³。

[0069] 使用本实施例制备的含碳包覆层的低膨胀硅基复合材料制备负极极片并组装电池进行测试,具体过程同实施例1。测试数据详见表1。

[0070] 实施例5

本实施例提供了一种低膨胀硅基复合材料的制备过程及性能测试,采用固相法,具体制备过程如下。

[0071] 1) 将700g多孔SiC和2kg氧化亚硅混合均匀,置于球磨机内,在氮气气氛下,设置转速为2000r/min,正转加反转,球磨19小时,使氧化亚硅分散于多孔SiC的孔隙中,得到硅基复合前驱体材料,其中多孔SiC的粒径 D_{v50} 为50 μm ,孔径分布在600nm-5 μm 之间,孔隙率为90%。

[0072] 2) 将前驱体材料置于高温炉内,在氮气气氛下,升温至1000 $^{\circ}\text{C}$,保温3小时,进行高温热处理,出料后进行粉碎和筛分,得到低膨胀硅基复合材料。

[0073] 对本实施例制备得到的低膨胀硅基复合材料进行碳包覆:将1kg低膨胀硅基复合材料与酚醛树脂按照21:1的比例溶于四氢呋喃,搅拌7小时形成均匀浆料,将浆料烘干后置

于回转炉中,在保护气氛下升温至900℃保温2小时,降温出料分级后,即得到含碳包覆层的低膨胀硅基复合材料,测试振实密度为1.2g/cm³。

[0074] 使用本实施例制备的含碳包覆层的低膨胀硅基复合材料制备负极极片并组装电池进行测试,具体过程同实施例1。测试数据详见表1。

[0075] 实施例6

本实施例提供了一种低膨胀硅基复合材料的制备过程及性能测试,采用固相法,具体制备过程如下。

[0076] 1)将1kg多孔氮化硅和3kg氧化亚硅混合均匀,置于球磨机内,在氮气气氛下,设置转速为1500r/min,正转加反转,球磨15小时,使氧化亚硅分散于多孔氮化硅的孔隙中,得到硅基复合前驱体材料,其中多孔氮化硅的粒径Dv50为40μm,孔径分布在20nm-1μm之间,孔隙率为75%。

[0077] 2)将前驱体材料置于高温炉内,在氮气气氛下,升温至700℃,保温3小时-10小时,进行高温热处理,出料后进行粉碎和筛分,得到低膨胀硅基复合材料,测试振实密度为0.85g/cm³

对本实施例制备得到的低膨胀硅基复合材料进行碳包覆:将1kg低膨胀硅基复合材料置于回转炉中,在保护气氛条件下升温至950℃,按体积比2.5:1通入氩气和与氩气等量的乙炔和丙烷混合气体进行气相包覆,其中乙炔和丙烷体积比为2.5:1,保温1小时后关闭有机气源,降至室温后出料分级,即得到含碳包覆层的低膨胀硅基复合材料。

[0078] 使用本实施例制备的含碳包覆层的低膨胀硅基复合材料制备负极极片并组装电池进行测试,具体过程同实施例1。测试数据详见表1。

[0079] 实施例7

本实施例提供了一种低膨胀硅基复合材料的制备过程及性能测试,采用液相法,具体制备过程如下。

[0080] 1)将2kg氧化亚硅和10L异丙醇溶液共同置于分散机中,设置分散机的分散盘转速为1400r/min,室温下充分搅拌3小时,得到预混溶液。

[0081] 2)将800g多孔氮化钛加入到预混溶液中,设置转速为1400r/min,在分散机中继续分散18小时,得到混合溶液,其中多孔氮化钛的粒径Dv50为5μm,孔径分布在10nm-300nm之间,孔隙率为87%。

[0082] 3)将混合溶液置于管式炉内,升温至800℃,保温3小时,出料后进行粉碎和筛分,得到低膨胀硅基复合材料,测试振实密度为1.3g/cm³。

[0083] 使用本实施例制备的低膨胀硅基复合材料制备负极极片并组装电池进行测试,具体过程同实施例1。测试数据详见表1。

[0084] 本发明实施例制备的低膨胀硅基复合材料的组装的电池的循环曲线图,如图4所示。

[0085] 实施例8

本实施例提供了一种低膨胀硅基复合材料的制备过程及性能测试,采用液相法,具体制备过程如下。

[0086] 1)将2.2kg氧化亚硅和18L甲苯溶液,置于球磨机中,在氩气气氛下,设置转速为1000r/min,正转加反转,球磨5小时,得到预混溶液。

[0087] 2) 将1.1kg多孔SiC加入到预混溶液中,在球磨机中继续球磨分散,在氩气气氛下,设置转速为1000r/min,正转加反转湿磨24小时,得到混合溶液,其中多孔SiC的粒径Dv50为7 μ m,孔径分布在50nm-500nm之间,孔隙率为76%。

[0088] 3) 将混合溶液置于箱式炉内,升温至750 $^{\circ}$ C,保温4小时,出料后进行粉碎和筛分,得到低膨胀硅基复合材料,测试振实密度为0.83g/cm³。

[0089] 对本实施例制备得到的低膨胀硅基复合材料进行碳包覆:将1kg低膨胀硅基复合材料与石油沥青按照23:1的质量比进行混合,置于高温炉中,在保护气氛下升温至850 $^{\circ}$ C,保温1.5小时,降至室温后出料分级,即得到含碳包覆层的低膨胀硅基复合材料。

[0090] 使用本实施例制备的含碳包覆层的低膨胀硅基复合材料制备负极极片并组装电池进行测试,具体过程同实施例1。测试数据详见表1。

[0091] 实施例9

本实施例提供了一种低膨胀硅基复合材料的制备过程及性能测试,采用液相法,具体制备过程如下。

[0092] 1) 将2.2kg氧化亚硅和20L乙二醇二甲醚溶液,置于超声波机中,设置超声频率为25KHz,超声分散5小时,得到预混溶液。

[0093] 2) 将800g多孔氮化钛加入到预混溶液中,继续在超声机中进行均匀分散,设置超声频率为40KHz,超声分散20小时,得到混合溶液,其中多孔氮化钛的粒径Dv50为300nm,孔径分布在1nm-20nm之间,孔隙率为53%。

[0094] 3) 将混合溶液置于管式炉内,升温至800 $^{\circ}$ C,保温3小时,出料后进行粉碎和筛分,得到低膨胀硅基复合材料,其振实密度为1.1g/cm³。

[0095] 对本实施例制备得到的低膨胀硅基复合材料进行碳包覆:将1kg低膨胀硅基复合材料置于回转炉中,在保护气氛下升温至1000 $^{\circ}$ C,按体积比3:2.5通入氩气和丙烯气体进行气相包覆,保温2小时关闭有机气源,降至室温后出料分级,即得到含碳包覆层的低膨胀硅基复合材料。

[0096] 使用本实施例制备的含碳包覆层的低膨胀硅基复合材料制备负极极片并组装电池进行测试,具体过程同实施例1。测试数据详见表1。

[0097] 为更好的说明本发明实施例的效果,以对比比例同以上实施例进行对比。

[0098] 对比比例1

本对比比例提供了一种传统硅基负极材料的制备过程及性能测试。具体制备过程如下。

[0099] 1) 将1kg硅粉末、1.2kg二氧化硅粉末混合均匀,置于真空高温炉内,抽真空至140Pa,加热升温至1750 $^{\circ}$ C,保温2小时,得到混合气体。

[0100] 2) 将混合气体在不锈钢衬底上冷却沉积,得到沉积物料。

[0101] 3) 将沉积物料粉碎和筛分后,即得到硅基负极材料。

[0102] 对本对比比例制备得到的硅基负极材料进行碳包覆:将1kg硅基负极材料与石油沥青按照24:1的质量比进行混合,置于高温炉中,在氮气气氛下升温至900 $^{\circ}$ C保温2小时,降温出料分级后,即得到含碳包覆层的硅基负极材料。

[0103] 使用本对比比例制备的含碳包覆层的硅基负极材料制作负极极片并组装电池进行测试,具体过程同实施例1。测试数据详见表1。

[0104] 本对比例制备的的硅基负极材料组装的电池循环曲线图,如图4所示。通过图4可以看出,实施例7低膨胀硅基复合材料制备的全电池的循环容量保持率优于对比例1硅基负极材料制备的全电池的循环容量保持率。

[0105] 对实施例1-9以及对比例中的负极材料分别进行扣电的初始效率和可逆容量测试,全电300圈的循环保持率,和300圈、600圈负极极片的膨胀率测试,测试结果如表1 所示。

编号	初始效率%	0.1C,可逆容量(mAh/g)	1C,300圈保持率%	1C,300圈负极极片膨胀率%	1C,600圈负极极片膨胀率%
实施例1	80.5	1758.6	93	16.54	19.37
实施例2	80.4	1752.4	94	17.07	19.83
实施例3	81.5	1744.1	93	16.99	19.8
实施例4	80.9	1751.3	93	16.31	19.03
实施例5	81.4	1741.2	96	15.76	18.91
实施例6	81.7	1736.8	95	16.41	19.23
实施例7	80.8	1749.1	94	16.74	19.17
实施例8	81.1	1743.6	93	17.33	20.97
实施例9	81.3	1728.5	94	17.08	19.42
对比例1	82.8	1885.9	89	40.53	55.32

表1

[0106] 由表1中的测试数据对比可知,在相同测试条件下,实施例1-9负极极片的膨胀率均小于对比例的负极极片的膨胀率,这是因为实施例1-9中多孔陶瓷作为骨架,氧化亚硅分散于多孔陶瓷孔隙内,多孔陶瓷的高强度和高硬度可以有效稳定低膨胀硅基复合材料的结构,在充放电过程中缓冲体积膨胀,抑制合金粉化。

[0107] 本发明提供了一种低膨胀硅基复合材料及其制备方法和应用,目的是解决传统氧化亚硅负极材料的较大的体积膨胀率和电池循环性能差的问题,通过将多孔陶瓷和氧化亚硅通过液相或固相的方式进行复合,得到以多孔陶瓷为骨架,氧化亚硅在多孔陶瓷孔隙之中的硅基复合材料。因多孔陶瓷骨架具有较高的机械强度和硬度,当锂离子嵌入时,多孔陶瓷骨架结构可以有效抑制氧化亚硅的体积膨胀,保持材料的结构稳定,从而实现电池的低体积膨胀率和高循环性能。本发明制备的低膨胀硅基复合材料的振实密度在 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 之间,有利于锂电池的加工工艺。

[0108] 以上所述的具体实施方式,对本发明的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明,所应理解的是,以上所述仅为本发明的具体实施方式而已,并不用于限定本发明的保护范围,凡在本发明的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

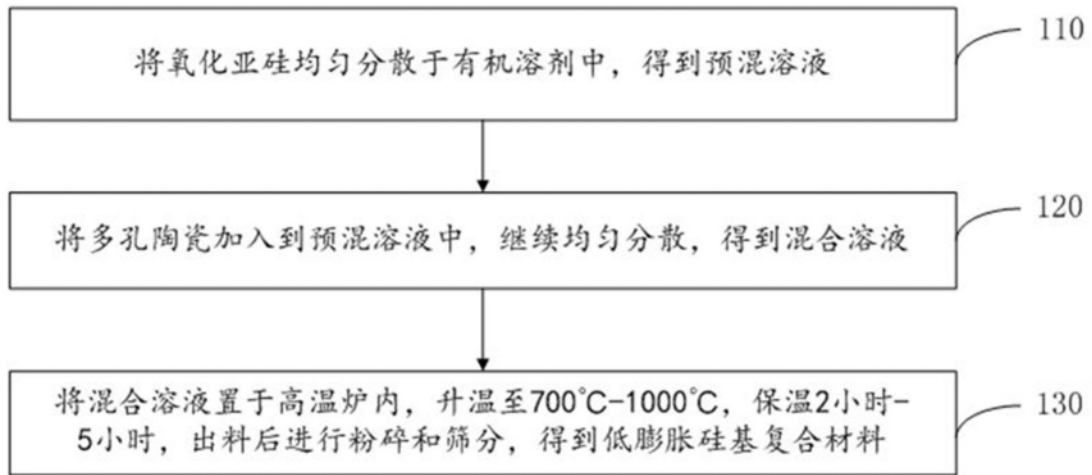


图1

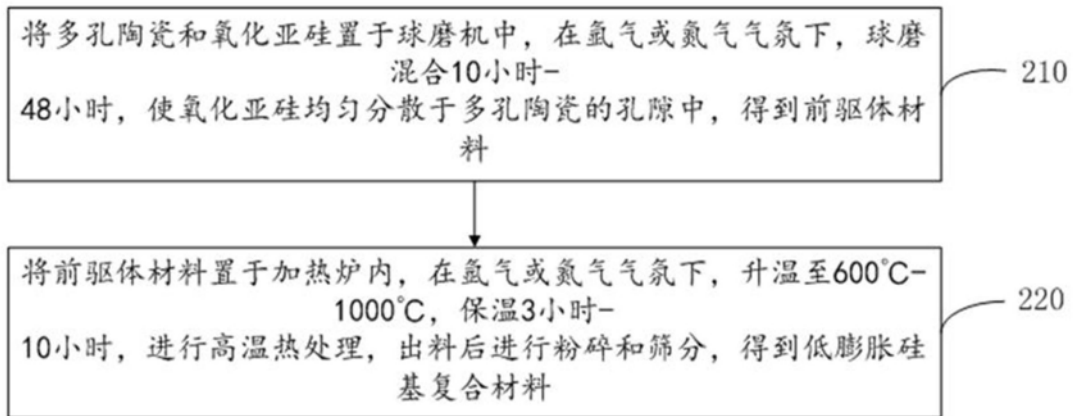


图2

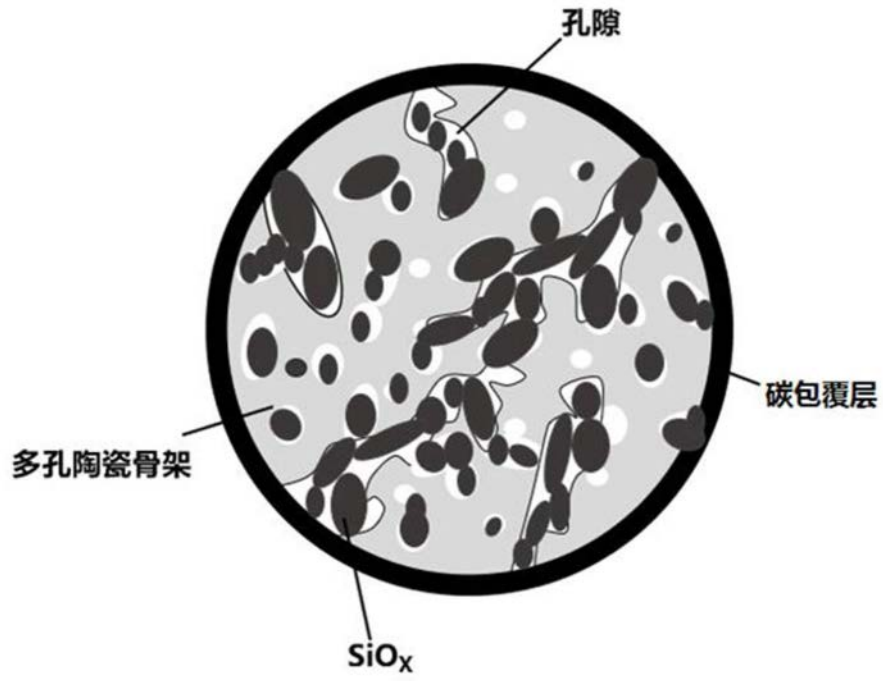


图3

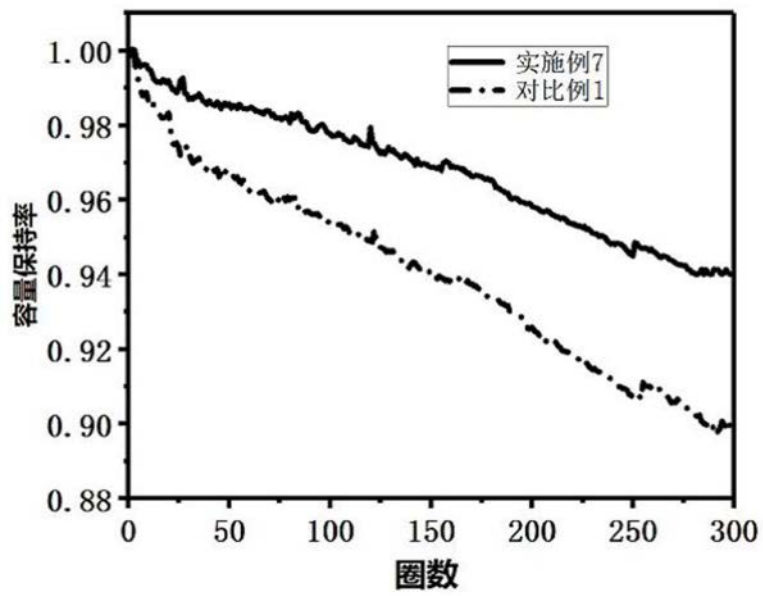


图4