



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106784763 A

(43)申请公布日 2017. 05. 31

(21)申请号 201611097828.9

(22)申请日 2016.12.03

(71)申请人 合肥国轩高科动力能源有限公司  
地址 230011 安徽省合肥市新站区岱河路  
599号

(72)发明人 王春雷 刘兴亮 汪伟伟

(74)专利代理机构 合肥天明专利事务所(普通  
合伙) 34115

代理人 金凯

(51) Int. Cl.

H01M 4/38(2006.01)

H01M 4/62(2006.01)

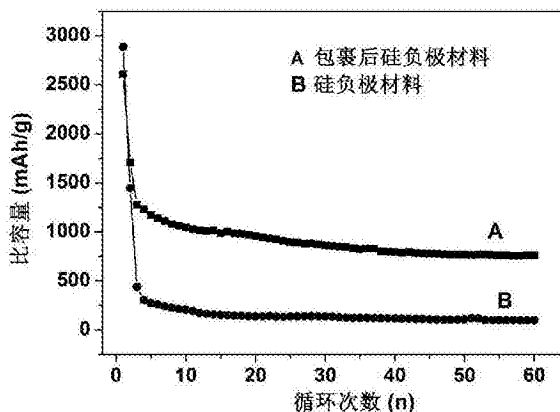
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种多孔氧化物包裹电池硅负极材料的制备方法

(57)摘要

本发明提供一种多孔氧化物包裹电池硅负极材料的制备方法,涉及锂离子电池负极材料制备技术领域。本发明制备方法包括硅负极材料烘干处理;用乙醇对硅负极材料进行表面钝化处理;再在气相原子层沉积腔体进行设定的循环周期沉积,即得到多孔氧化物包裹电池硅负极材料。本发明制备方法简单,重复性好,制备的锂离子电池硅负极材料既具有大比容量,又能够抑制锂离子电池充放电过程中硅负极材料的膨胀,使得本发明锂离子电池硅负极材料的具有良好的充放电循环性能。



1. 一种多孔氧化物包裹电池硅负极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
  - S1、将硅负极材料放入温度为60-75℃的烘箱中烘6-10h,再放入试剂瓶中封口备用;
  - S2、将步骤S1得到的硅负极材料放入气相原子层沉积腔体中,腔体温度为120-150℃,以乙醇为脉冲前驱体,以高纯氮气为载气,乙醇的脉冲时间为30-50s,再用高纯氮气吹掉多余的乙醇,得到表面钝化处理的硅负极材料;
  - S3、将载有表面钝化处理的硅负极材料的气相原子层沉积腔体升温至200-300℃,加入与氧化物对应的第一前驱体、第二前驱体,分别设定与第一前驱体、第二前驱体对应的加热温度,设定循环周期m,得到一个循环周期沉积的氧化物包裹硅负极材料,且第一前驱体的脉冲时间为50-100s、吹扫时间为90-110 s,第二前驱体的脉冲时间为30-60s、吹扫时间为90-110s;
  - S4、按照设定循环周期,开始循环沉积,继续完成m-1个循环周期,即可。
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤S3所述氧化物为三氧化二镓、五氧化二铌、五氧化二钽中的一种。
3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:所述三氧化二镓对应的第一前驱体为三甲基镓、第二前驱体为氧气。
4. 据权利要求3所述的制备方法,其特征在于:所述三甲基镓和氧气对应的加热温度均为室温。
5. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:所述五氧化二铌对应的第一前驱体为五乙氧基铌、第二前驱体为去离子水。
6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于:所述五乙氧基铌对应的加热温度为130℃,所述去离子水对应的加热温度为室温。
7. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:所述五氧化二钽对应的第一前驱体为五乙氧基钽、第二前驱体为去离子水。
8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于:所述五乙氧基钽对应的加热温度为135℃,所述去离子水对应的加热温度为室温。

## 一种多孔氧化物包裹电池硅负极材料的制备方法

[0001]

### 技术领域

本发明涉及锂离子电池负极材料制备技术领域,涉及一种多孔氧化物包裹电池硅负极材料的制备方法。

### 背景技术

[0002] 目前市场上锂离子电池常用的负极材料主要是石墨类材料,如天然石墨、人造石墨、硬碳、中间相碳微球等,但是碳负极材料理论容量仅为372 mAh/g;并且,这种材料的嵌锂电位主要集中在0~0.1V范围内,非常接近金属锂的沉积电势,不利于电池的安全性,而钛酸锂负极材料最大的问题就是理论容量较低,容易产生胀气,不符合动力电池发展趋势。

[0003] 硅基材料因具有较高的理论容量而受瞩目,其理论储锂容量为4200mAh/g,接近碳负极材料的十倍,是目前发现理论容量较高的负极材料,但是其在嵌脱锂的过程中会造成严重的体积膨胀和收缩,体积膨胀率大于300%,造成电池循环性能非常差。为抑制其体积膨胀改善循环性能,目前研究比较多的是,通过对硅基材料表面进行不定型碳或氧化物包覆来抑制充放电过程中的体积效应。

[0004] 现有技术中,普遍采用液相方法对硅基材料进行氧化物的包裹,但是液相方法产生的包裹层厚度比较厚,影响锂离子的嵌入和脱出,造成硅基材料的实际使用比容量下降。目前也有报道通过气相原子层沉积(ALD)的方法对硅基材料进行氧化物包裹修饰的报道,ALD的特点是可以精细调控包裹层的厚度,但是包裹层如果太厚会使得包裹层比较致密,影响硅基材料实际比容量的发挥;如果包裹层的厚度太薄,抑制硅基材料膨胀的力学性能较低,起不到控制充放电过程中硅基材料膨胀的问题。因此需要一种方法既能实现很厚的包裹层抑制硅负极材料充放电过程中的膨胀,又不影响锂离子在硅上面的嵌入和脱出,充分发挥材料的大比容量。

### 发明内容

[0005] 针对现有技术不足,本发明提供一种多孔氧化物包裹电池硅负极材料的制备方法,解决了现有技术中锂离子电池硅负极材料充放电过程中的膨胀控制和硅负极材料的大比容量不能兼顾的技术问题。

[0006] 为实现以上目的,本发明通过以下技术方案予以实现:

一种多孔氧化物包裹电池硅负极材料的制备方法,包括以下步骤:

S1、将硅负极材料放入温度为60-75℃的烘箱中烘6-10h,再放入试剂瓶中封口备用;

S2、将步骤S1得到的硅负极材料放入气相原子层沉积腔体中,腔体温度为120-150℃,以乙醇为脉冲前驱体,以高纯氮气为载气,乙醇的脉冲时间为30-50s,再用高纯氮气吹掉多余的乙醇,得到表面钝化处理的硅负极材料;

S3、将载有表面钝化处理的硅负极材料的气相原子层沉积腔体升温至200-300℃,加入

与氧化物对应的第一前驱体、第二前驱体,分别设定与第一前驱体、第二前驱体对应的加热温度,设定循环周期 $m$ ,得到一个循环周期沉积的氧化物包裹硅负极材料,且第一前驱体的脉冲时间为50-100s、吹扫时间为90-110 s,第二前驱体的脉冲时间为30-60s、吹扫时间为90-110s;

S4、按照设定循环周期,开始循环沉积,继续完成 $m-1$ 个循环周期,即可。

[0007] 优选的,步骤S3所述氧化物为三氧化二镓、五氧化二铌、五氧化二钽中的一种。

[0008] 优选的,所述三氧化二镓对应的第一前驱体为三甲基镓、第二前驱体为氧气。

[0009] 优选的,所述三甲基镓和氧气对应的加热温度均为室温。

[0010] 优选的,所述五氧化二铌对应的第一前驱体为五乙氧基铌、第二前驱体为去离子水。

[0011] 优选的,所述五乙氧基铌对应的加热温度为130℃,所述去离子水对应的加热温度为室温。

[0012] 优选的,所述五氧化二钽对应的第一前驱体为五乙氧基钽、第二前驱体为去离子水。

[0013] 优选的,所述五乙氧基钽对应的加热温度为135℃,所述去离子水对应的加热温度为室温。

[0014] 本发明提供一种多孔氧化物包裹电池硅负极材料的制备方法,与现有技术相比优点在于:

本发明基于气相原子层沉积技术,通过对硅基极材料表面进行钝化处理来控制硅基材料表面活性物种的数目,再通过原子层沉积技术对硅基材料表面进行不同厚度的氧化物包裹,氧化物在硅基材料表面的生长首先是沿着硅基材料表面的活性物种生长,进而降低硅基材料表面的活性物种数目,本发明制备方法所生长的氧化物包裹层为纳米多孔级,纳米多孔级可以提供锂离子嵌入和脱出的孔道,同时包裹层又能抑制硅材料充放电过程中的膨胀,增加电池的循环性能。而常规ALD氧化物包裹的方法,在一定周期包裹之后,往往包裹层会变得比较致密,影响锂离子的嵌入,使得材料的比容量发挥降低;

本发明制备方法简单,重复性好,制备的锂离子电池硅负极材料既具有大比容量,又能够抑制锂离子电池充放电过程中硅负极材料的膨胀,使得本发明锂离子电池硅负极材料的具有良好的充放电循环性能。

## 附图说明

[0015] 图1为本发明硅负极材料的低倍率TEM电镜图;

图2为本发明多孔氧化物包裹电池硅负极材料的高倍率TEM电镜图;

图3为本发明利用硅负极材料和多孔氧化物包裹的硅负极材料所制得电池在0.1 C 倍率下的充放电循环性能曲线图。

## 具体实施方式

[0016] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面结合本发明实施例对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创

造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0017] 实施例1:

本实施例多孔氧化物包裹电池硅负极材料的制备方法,本实施例制备多孔三氧化二镓包裹电池硅负极材料,包括以下步骤:

S1、将硅负极材料放入温度为70℃的烘箱中烘8h,再放入试剂瓶中封口备用;

S2、将步骤S1得到的硅负极材料放入气相原子层沉积腔体中,腔体温度为120℃,以乙醇为脉冲前驱体,以高纯氮气为载气,乙醇的脉冲时间为30s,再用高纯氮气吹掉多余的乙醇,得到表面钝化处理的硅负极材料;

S3、将载有表面钝化处理的硅负极材料的气相原子层沉积腔体升温至200℃,加入三甲基镓和氧气,都保持在室温,设定循环周期50,得到一个循环周期沉积的氧化物包裹硅负极材料,且第一前驱体的脉冲时间为50s、吹扫时间为100 s,第二前驱体的脉冲时间为30s、吹扫时间为100s;

S4、按照设定循环周期,开始循环沉积,继续完成49个循环周期,即可得到多孔三氧化二镓包裹电池硅负极材料。

[0018] 将本实施例使用的硅负极材料做低倍率TEM电镜图,结果如图1所示;将本实施例50周期循环沉积制得的多孔三氧化二镓包裹的电池硅负极材料做高倍率TEM电镜图,如图2所示,图中箭头所指即为三氧化二镓氧化物包裹层;

电化学性能测试:将本实施例制备的多孔三氧化二镓包裹电池硅负极材料多孔三氧化二镓包裹的电池硅负极材料,在扣式锂离子电池中进行电化学循环性能测试。结果如图3所示,从图中可以看出,60次循环之后,包裹前后硅负极材料的容量分别为 97.7和761.2 mAh/g,容量保持率分别为3.4%和29.2%,包裹之后的硅负极材料容量经过60次循环之后仍然较高,且容量保持率明显高于包裹之前,这说明多孔氧化物包裹能够抑制硅材料的膨胀,同时可以提供锂离子嵌入和脱出的通道。

[0019] 实施例2:

本实施例多孔氧化物包裹电池硅负极材料的制备方法,本实施例制备五氧化二铌包裹电池硅负极材料,包括以下步骤:

S1、将硅负极材料放入温度为60℃的烘箱中烘6h,再放入试剂瓶中封口备用;

S2、将步骤S1得到的硅负极材料放入气相原子层沉积腔体中,腔体温度为130℃,以乙醇为脉冲前驱体,以高纯氮气为载气,乙醇的脉冲时间为30s,再用高纯氮气吹掉多余的乙醇,得到表面钝化处理的硅负极材料;

S3、将载有表面钝化处理的硅负极材料的气相原子层沉积腔体升温至200℃,加入五乙氧基铌和去离子水,所对应的五乙氧基铌加热温度为130℃,去离子水对应的加热温度室温,设定循环周期50,得到一个循环周期沉积的氧化物包裹硅负极材料,且第一前驱体的脉冲时间为50s、吹扫时间为90 s,第二前驱体的脉冲时间为30s、吹扫时间为90s;

S4、按照设定循环周期,开始循环沉积,继续完成49个循环周期,即可得到多孔三氧化二镓包裹电池硅负极材料。

[0020] 实施例3:

本实施例多孔氧化物包裹电池硅负极材料的制备方法,本实施例制备五氧化二钽包裹电池硅负极材料,包括以下步骤:

S1、将硅负极材料放入温度为75℃的烘箱中烘10h,再放入试剂瓶中封口备用;

S2、将步骤S1得到的硅负极材料放入气相原子层沉积腔体中,腔体温度为150℃,以乙醇为脉冲前驱体,以高纯氮气为载气,乙醇的脉冲时间为50s,再用高纯氮气吹掉多余的乙醇,得到表面钝化处理的硅负极材料;

S3、将载有表面钝化处理的硅负极材料的气相原子层沉积腔体升温至300℃,加入五乙氧基钽和去离子水,所对应的五乙氧基钽加热温度为135℃,去离子水对应的加热温度室温,设定循环周期50,得到一个循环周期沉积的氧化物包裹硅负极材料,且第一前驱体的脉冲时间为100s、吹扫时间为110 s,第二前驱体的脉冲时间为60s、吹扫时间为110s;

S4、按照设定循环周期,开始循环沉积,继续完成49个循环周期,即可得到多孔三氧化二镓包裹电池硅负极材料。

#### [0021] 实施例4:

本实施例多孔氧化物包裹电池硅负极材料的制备方法,本实施例制备多孔三氧化二镓包裹电池硅负极材料,包括以下步骤:

S1、将硅负极材料放入温度为65℃的烘箱中烘8h,再放入试剂瓶中封口备用;

S2、将步骤S1得到的硅负极材料放入气相原子层沉积腔体中,腔体温度为130℃,以乙醇为脉冲前驱体,以高纯氮气为载气,乙醇的脉冲时间为40s,再用高纯氮气吹掉多余的乙醇,得到表面钝化处理的硅负极材料;

S3、将载有表面钝化处理的硅负极材料的气相原子层沉积腔体升温至250℃,加入三甲基镓和氧气,都保持在室温,设定循环周期50,得到一个循环周期沉积的氧化物包裹硅负极材料,且第一前驱体的脉冲时间为70s、吹扫时间为100 s,第二前驱体的脉冲时间为50s、吹扫时间为100s;

S4、按照设定循环周期,开始循环沉积,继续完成49个循环周期,即可得到多孔三氧化二镓包裹电池硅负极材料。

[0022] 综上所述,本发明基于气相原子层沉积技术,通过对硅基材料表面进行钝化处理来控制硅基材料表面活性物种的数目,再通过原子层沉积技术对硅基材料表面进行不同厚度的氧化物包裹,氧化物在硅基材料表面的生长首先是沿着硅基材料表面的活性物种生长,进而降低硅基材料表面的活性物种数目,本发明制备方法所生长的氧化物包裹层为纳米多孔级,纳米多孔级可以提供锂离子嵌入和脱出的孔道,同时包裹层又能抑制硅材料充放电过程中的膨胀,增加电池的循环性能。而常规ALD氧化物包裹的方法,在一定周期包裹之后,往往包裹层会变得比较致密,影响锂离子的嵌入,使得材料的比容量发挥降低;

本发明制备方法简单,重复性好,制备的锂离子电池硅负极材料既具有大比容量,又能够抑制锂离子电池充放电过程中硅负极材料的膨胀,使得本发明锂离子电池硅负极材料的具有良好的充放电循环性能。

[0023] 以上实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的精神和范围。

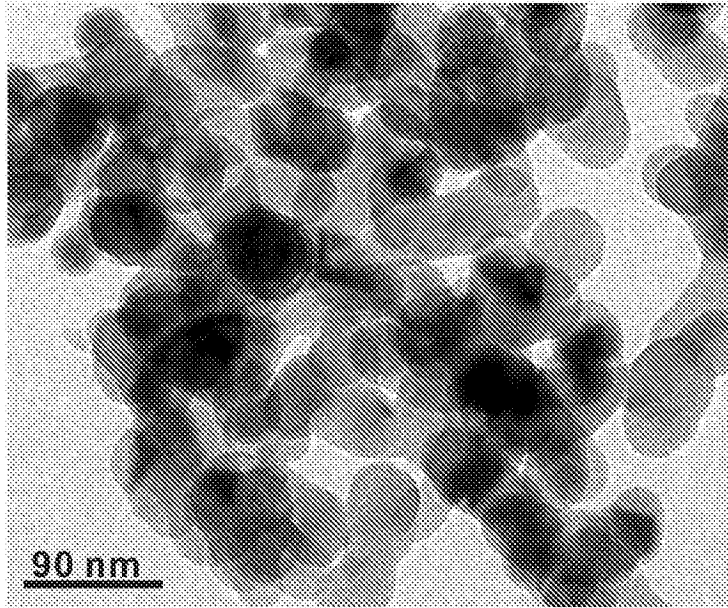


图1

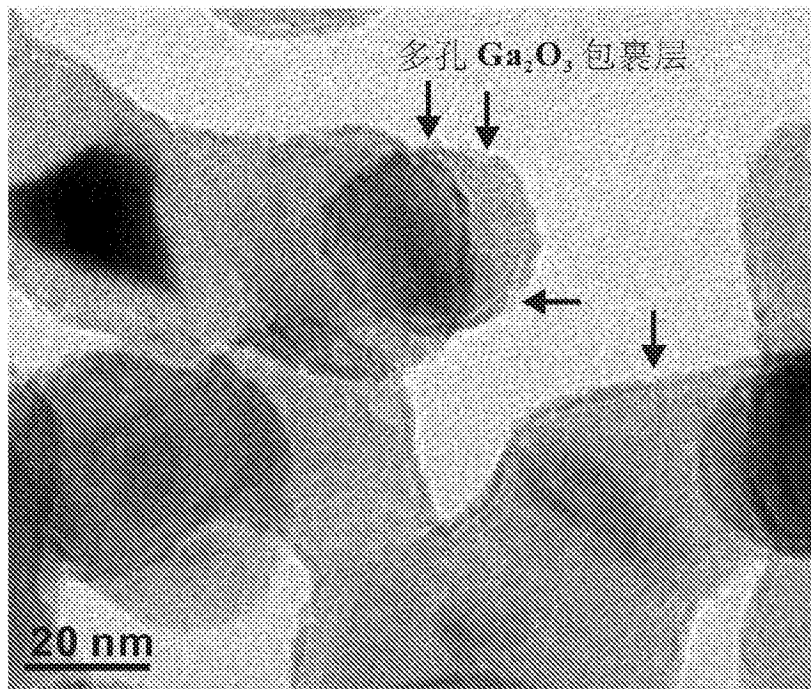


图2

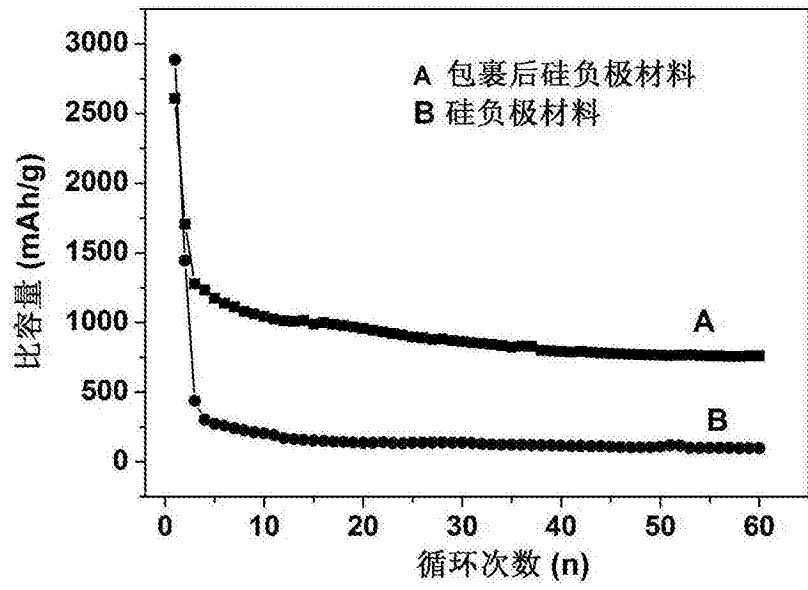


图3