



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115207331 A

(43) 申请公布日 2022.10.18

(21) 申请号 202211033788.7

(22) 申请日 2022.08.26

(71) 申请人 北京理工大学

地址 100081 北京市海淀区中关村南大街5号

(72) 发明人 谭国强 覃先富 王敬 吴锋

(74) 专利代理机构 四川省方圆智云知识产权代理
事务所(普通合伙) 51368

专利代理师 严晓玲

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/587 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

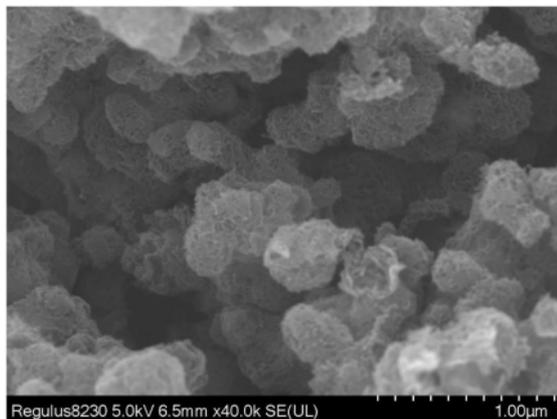
权利要求书1页 说明书8页 附图3页

(54) 发明名称

多孔核壳结构的硅基负极材料及其制备方法
与锂离子电池

(57) 摘要

本发明公开了一种多孔核壳结构的硅基负极材料及其制备方法
与锂离子电池。所述制备方法包括将纳米硅粉与锂的混合物在惰
性气体保护下,与碳源进行300~900℃的加热处理的过程,其中,
碳源选自CO₂、CS₂、CF₄、CCl₄中的一种或多种。本发明制备得
到的硅基负极材料为具有碳包覆层的多孔核壳结构,其可显著提
升材料的导电性和结构稳定性、充放电过程中循环稳定性,有效
解决传统的硅负极材料在应用过程中的体积膨胀问题,提高锂电
池的倍率与循环性能。



1. 多孔核壳结构的硅基负极材料的制备方法,其特征在于,其包括以下步骤:
 - (1) 在惰性气体下,将锂和纳米硅粉进行研磨混合和/或熔融混合,得到混合物;
 - (2) 将所述混合物在惰性气体保护下,与碳源进行300~900℃的加热处理,得到所述多孔核壳结构的硅基负极材料;
其中,所述碳源选自CO₂、CS₂、CF₄、CCl₄中的一种或多种。
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,其还包括:
将经所述加热处理得到的产物在室温下洗涤、真空烘干,得到所述硅基负极材料,其中,所述真空烘干的温度为60~90℃。
3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述加热处理的过程包括:以2-10℃/min的速率升温至300~900℃后保温1~10h。
4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,其中,所述锂为锂粉,所述锂粉与纳米硅粉的质量比为1:10~1:1;所述纳米硅粉的粒径为20-500nm,所述锂粉的粒径为1-5um。
5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述碳源选自CO₂,且在步骤(2)中,CO₂在惰性气体与CO₂形成的混合气体中的体积分数为10%。
6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述碳源选自CO₂,且在步骤(2)中,所述加热处理的过程包括:以2-10℃/min的速率升温至300~900℃后保温1~10h。
7. 根据权利要求1-6中任一项所述的制备方法制备得到的所述多孔核壳结构的硅基负极材料。
8. 一种锂离子电池,其含有权利要求7所述的硅基负极材料。

多孔核壳结构的硅基负极材料及其制备方法与锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池用负极材料的技术领域,特别涉及锂离子电池用硅基负极材料的技术领域。

背景技术

[0002] 石墨作为商用锂离子电池最常用的负极材料,理论比容量只有372mAh/g,严重限制了整个电池能量密度的提升,因此研发新型高比容量负极材料至关重要。

[0003] 硅基材料具有极高的理论比容量(4200mAh/g),电压平台较低,且自然储量十分丰富,开发成本低,因此被视为替代石墨的下一代锂离子电池负极材料的首选,但其存在如下的一些问题:硅材料的导电率很低,会阻碍其进行大电流的充放电;硅在锂的嵌入过程中会发生严重的体积膨胀(可高达300%),导致结构崩溃或粉化,使活性粒子与固体电解质界面(SEI)分离和破碎,并在多个循环过程中,因SEI的不断破坏和生成,产生锂源和电解液的持续消耗,导致电池容量迅速衰减。以上问题都使硅负极材料难以商业化应用。

[0004] 现有技术中针对硅材料体积效应大和导电性差等瓶颈问题,提出了对硅基负极材料进行纳米化、多孔化和复合化处理,以改善其容量性能和循环稳定性等的方式。其中,纳米化、多孔化处理可有效克服硅体积效应的负面影响,再结合复合化,可进一步提高硅材料的电子导电性,复合结构也可有效提高材料的抗机械形变能力,保持电极结构和导电环境的稳定性,提升循环性能。

[0005] 但以上方法中,常用的纳米多孔硅及其复合材料的制备方法如化学气相沉积法、磁控溅射法、等离子体加工法以及镁热还原法等往往需要昂贵的设备,且加工工艺较复杂,材料产量低、成本高,也难以实现硅基负极材料的商业化规模化应用。

发明内容

[0006] 针对现有技术的缺陷,本发明的目的在于提供一种可用作锂离子电池负极材料的新型硅基复合材料及其制备方法,所得硅基复合材料具有多孔核壳结构,可有效解决现有的硅负极材料的体积膨胀问题,同时其具有良好的导电性和循环稳定性,并能通过碳包覆结构使电池结构更加稳定,提高电池的倍率与循环性能。

[0007] 本发明的技术方案如下:

[0008] 多孔核壳结构的硅基负极材料的制备方法,其包括以下步骤:

[0009] (1) 在惰性气体下,将锂和纳米硅粉进行研磨混合和/或熔融混合,得到混合物;

[0010] (2) 将所述混合物在惰性气体保护下,与碳源进行300~900℃的加热处理,得到所述多孔核壳结构的硅基负极材料;

[0011] 其中,所述碳源选自CO₂、CS₂、CF₄、CCl₄中的一种或多种。

[0012] 根据本发明的一些优选实施方式,所述制备方法还包括:

[0013] 将经所述加热处理得到的产物在室温下洗涤、真空烘干,得到所述硅基负极材料,其中,所述真空烘干的温度为60~90℃。

[0014] 根据本发明的一些优选实施方式,所述加热处理的过程包括:以2-10°C/min的速率升温至300~900°C后保温1~10h。

[0015] 根据本发明的一些优选实施方式,所述锂为锂粉。

[0016] 根据本发明的一些优选实施方式,所述锂粉与纳米硅粉的质量比为1:10~1:1。

[0017] 根据本发明的一些优选实施方式,所述纳米硅粉的粒径为20-500nm。

[0018] 根据本发明的一些优选实施方式,所述锂粉的粒径为1-5 μ m。

[0019] 根据本发明的一些优选实施方式,所述碳源选自CO₂,且在步骤(2)中,CO₂在惰性气体与CO₂形成的混合气体中的体积分数为10%。

[0020] 根据本发明的一些优选实施方式,所述碳源选自CO₂,且在步骤(2)中,所述加热处理的过程包括:以2-10°C/min的速率升温至300~900°C后保温1~10h。

[0021] 根据以上制备方法,可进一步得到一种多孔核壳结构的硅基负极材料。

[0022] 该硅基负极材料一方面具有多孔结构,孔隙率高、孔径大可为硅的体积膨胀提供合适的缓冲空间,改善了硅的结构破裂问题;另一方面具有原位生成的碳包覆的核壳结构,借助于碳良好的导电性和Si与碳壳间的空隙,能够提高复合材料的导电性以及结构稳定性。

[0023] 根据以上制备方法,可进一步得到含有所述多孔核壳结构的硅基负极材料的锂离子电池。

[0024] 本发明的制备方法可通过锂热还原机制(Li+CO₂→Li₂O+C, Li+CS₂→Li₂S+C, Li+CF₄→LiF+C, Li+CCl₄→LiCl+C),构筑得到多孔碳包覆硅(Si@C)核壳结构。其中多孔结构是通过水洗/酸洗去除反应生成的Li₂O/Li₂S/LiF/LiCl副产物获得;核壳结构是通过锂热还原反应原位生成的碳包覆在硅的表面所形成的,材料成分为硅和碳,复合结构中硅与碳的结合方式为物理结合,并无其他化学键的作用。

[0025] 本发明具备以下有益效果:

[0026] 本发明的制备方法所用原料价格低廉、过程简单,适于工业化应用。

[0027] 本发明的制备方法可通过锂热还原反应自发生成碳包覆在硅颗粒表面,形成核壳结构,使电池结构更加稳定,显著提升电池在充放电过程中的导电性和循环稳定性。

[0028] 本发明制备得到的硅基负极材料具有多孔核壳结构,可显著降低硅负极的体积膨胀,提升材料的电化学性能。

附图说明

[0029] 图1为实施例1制得的硅基负极材料的扫描电子显微镜(SEM)图像。

[0030] 图2为实施例1制得的硅基负极材料的低倍率的透射电子显微镜(TEM)图。

[0031] 图3为实施例1制得的硅基负极材料的高倍率的透射电子显微镜(TEM)图。

[0032] 图4为实施例1制得的硅基负极材料和纯硅的X射线衍射(XRD)谱图。

[0033] 图5为实施例1制得的硅基负极材料与纯硅材料在截止电压为0.01-1.5V范围内,0.5C(1C=1000mA/g)倍率下循环100周的放电比容量变化曲线图。

[0034] 图6为实施例1制得的硅基负极材料的氮气吸脱附曲线(BET)图。

具体实施方式

[0035] 以下结合实施例和附图对本发明进行详细描述,但需要理解的是,所述实施例和附图仅用于对本发明进行示例性的描述,而并不能对本发明的保护范围构成任何限制。所有包含在本发明的发明宗旨范围内的合理的变换和组合均落入本发明的保护范围。

[0036] 根据本发明的技术方案,所述多孔核壳结构的硅基负极材料的制备方法的一些具体实施方式,包括以下步骤:

[0037] (1) 在惰性气体下,将纳米硅粉和锂进行研磨混合和/或熔融混合,得到混合物;

[0038] (2) 将混合物在惰性气体保护下,与碳源以2-10°C/min的速率升温至300~900°C后保温加热,得到所述硅基负极材料;

[0039] 其中,碳源选自CO₂、CS₂、CF₄、CCl₄中的一种或多种。其中CO₂、CF₄为气态,通过Ar/CO₂、Ar/CF₄混合气瓶把气体输送到管式炉中加热;CS₂、CCl₄为液态,常温下易挥发,添加其进入连接有氩气瓶和管式炉的洗气瓶中,氩气流动输送洗气瓶中挥发的CS₂、CCl₄到管式炉中加热。

[0040] 优选的,所述保温加热的时间为1~10h。

[0041] 在上述步骤下,一些优选实施方式如:

[0042] 将保温加热后得到的生成物在室温下洗涤、离心处理、烘干,得到所述硅基负极材料。

[0043] 更优选的,所述洗涤为室温低速水洗/酸洗搅拌4±2h。

[0044] 更优选的,所述离心处理为转速为10000±2000rpm的高速离心处理。

[0045] 更优选的,所述烘干为真空烘干,其温度为60~90°C,烘干时间为24h。

[0046] 锂粉与纳米硅粉的质量比为1:10~1:1,更优选的,锂粉和纳米硅粉的质量比为1:4~1:1。

[0047] 硅粉的粒径为20-500nm,更优选为40-60nm,锂粉的粒径为1-5μm。

[0048] 所述碳源选自CO₂,其在惰性气体与CO₂的混合气体中的体积分数为10%。

[0049] 所述碳源选自CO₂,且在步骤(2)中,所述保温加热为:以2-10°C/min的速率升温至300~900°C并保温1~10h。

[0050] 惰性气体选自氩气。

[0051] 在步骤(1)为熔融混合的情况下,所述锂可选择锂粉和/或锂片。

[0052] 以下结合具体实施例对本发明的技术方案做进一步的展示。

[0053] 以下实施例中,所用到的测试分析方法包括:

[0054] 扫描电子显微镜(SEM)测试:扫描电子显微镜,型号FEI Quanta,荷兰;

[0055] 透射电子显微镜(TEM)测试:透射电子显微镜,型号JEOL 2100F,日本;

[0056] X射线衍射(XRD)测试:X射线衍射仪,型号Rigaku Ultima IV,日本;

[0057] 比表面积及孔隙度分析(BET)测试:物理吸附仪,型号ASAP 2460,美国;

[0058] CR2032纽扣电池的组装及测试:将负极材料、乙炔黑、聚丙烯酸(PAA)按照6:2:2的质量比制成浆料并涂覆在铜箔上,用裁片机将烘干的负载浆料的铜箔裁成直径约为1cm的小圆片用作电极材料,以金属锂片作为对电极,Celgard2500为隔膜、二次电解液(1.0M LiPF₆ in EC:DEC=1:1Vol%with 10.0%FEC,1.0%VC),在氩气氛围手套箱内组装成CR2032纽扣电池。使用充放电测试仪型号是进行充放电测试,型号是Land CT2100A,中国。

[0059] 实施例1

[0060] 通过以下步骤制备硅基负极材料:

[0061] (1) 在充有氩气的手套箱中将锂粉和纳米硅粉按照质量比1:2在研钵中充分研磨均匀形成混合物A,其中锂粉100mg,硅粉200mg;

[0062] (2) 将混合物A从研钵中转移至氧化铝瓷舟,并将氧化铝瓷舟置于管式炉中,在氩气气氛下以5°C/min的速率升温至500°C,然后在CO₂/Ar混合气氛下保温5h,得到产物B;

[0063] (3) 将产物B加入含有200ml去离子水的烧杯中,室温下水洗搅拌4h,然后在10000rpm转速下离心8min,反复此离心操作5次至完全把杂质清洗干净,然后把离心过后的材料在80°C的烘箱中抽真空烘24h,得到产物C,即所述硅基负极材料。

[0064] 对实施例1制备的硅基负极材料进行扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、表征X射线衍射(XRD)和物理吸附测试(BET),其结果如附图1~5所示。从图1所示的SEM图像中可以看出,产物C的球形颗粒表面有很多褶皱,并且颗粒表面的孔洞大小适中,分布均匀。从图2和图3所示的TEM图像可以看出,纳米硅的表面有一层薄薄的包覆层,并且硅颗粒和包覆层中存在部分空隙,构筑出了一种多孔核壳结构。从图4所示的XRD图像可以看出,产物C仍然保持了本体硅材料的晶体结构。从图6的BET图像可以看出,产物C的氮气吸脱附曲线是典型的IV型曲线,氮气吸附曲线和脱附曲线不完全重合,表明多孔结构的存在,并且孔径分布曲线显示产物C主要存在大量的介孔,孔径分布范围为15~20nm。

[0065] 对所得硅基负极材料及作为对比的纯硅材料进行CR2032钮扣电池的组装及测试,其结果如附图5所示,结果表明,在0.5C(1C=1000mA/g),0.01-1.5V条件下,纯硅材料的电池在100次循环后的比容量达373.5mAh/g;而实施例1所制备的复合电极材料在0.5C(1C=1000mA/g),0.01-1.5V条件下循环100次后比容量达1033.4mAh/g,显示出良好的循环稳定性。

[0066] 实施例2

[0067] 通过以下步骤制备硅基负极材料:

[0068] (1) 在充有氩气的手套箱中将锂粉和纳米硅粉按照质量比1:1在研钵中充分研磨均匀形成混合物A,其中锂粉200mg,硅粉200mg;

[0069] (2) 同实施例1;

[0070] (3) 同实施例1。

[0071] 通过SEM测试表明实施例2制备的硅基负极材料具有丰富的孔洞结构;通过TEM测试可知硅的表面形成了一层碳包覆层,表明具有核壳结构;通过BET测试可知制备的硅基负极材料相对于原始硅粉比表面积增大,且存在大量的介孔。

[0072] 通过电池恒流充放电测试结果表明,实施例2所制备的复合电极材料在0.5C(1C=1000mA/g),0.01-1.5V条件下循环100次后比容量达921.4mAh/g,显示出良好的循环稳定性。

[0073] 实施例3

[0074] 通过以下步骤制备硅基负极材料:

[0075] (1) 在充有氩气的手套箱中将锂粉和纳米硅粉按照质量比1:4在研钵中充分研磨均匀形成混合物A,其中锂粉50mg,硅粉200mg;

[0076] (2) 同实施例1;

[0077] (3) 同实施例1。

[0078] 通过SEM测试表明实施例3制备的硅基负极材料具有丰富的孔洞结构;通过TEM测试可知硅的表面形成了一层碳包覆层,表明具有核壳结构;通过BET测试可知制备的硅基负极材料相对于原始硅粉比表面积增大,且存在大量的介孔。

[0079] 通过电池恒流充放电测试结果表明,实施例3所制备的复合电极材料在0.5C (1C=1000mA/g), 0.01-1.5V条件下循环100次后比容量达843.7mAh/g,显示出较好的循环稳定性。

[0080] 实施例4

[0081] 通过以下步骤制备硅基负极材料:

[0082] (1) 同实施例1;

[0083] (2) 将混合物A从研钵中转移至氧化铝瓷舟,并将氧化铝瓷舟置于管式炉中,在氩气气氛下,以5°C/min的升温速率继续保持升温至300°C,在CO₂/Ar混合气氛下保温5h,得到产物B;

[0084] (3) 同实施例1。

[0085] 通过SEM测试表明实施例4制备的硅基负极材料具有丰富的孔洞结构;通过TEM测试可知硅的表面形成了一层碳包覆层,表明具有核壳结构;通过BET测试可知制备的硅基负极材料相对于原始硅粉比表面积增大,且存在大量的介孔。

[0086] 通过电池恒流充放电测试结果表明,实施例4所制备的复合电极材料在0.5C (1C=1000mA/g), 0.01-1.5V条件下循环100次后比容量达786.4mAh/g,显示出较好的循环稳定性。

[0087] 实施例5

[0088] 通过以下步骤制备硅基负极材料:

[0089] (1) 同实施例1;

[0090] (2) 将混合物A从研钵中转移至氧化铝瓷舟,并将氧化铝瓷舟置于管式炉中,在氩气气氛下,以5°C/min的升温速率继续保持升温至900°C,在CO₂/Ar混合气氛下保温5h,得到产物B;

[0091] (3) 同实施例1。

[0092] 通过SEM测试表明实施例5制备的硅基负极材料具有丰富的孔洞结构;通过TEM测试可知硅的表面形成了一层碳包覆层,表明具有核壳结构;通过BET测试可知制备的硅基负极材料相对于原始硅粉比表面积增大,且存在大量的介孔。

[0093] 通过电池恒流充放电测试结果表明,实施例5所制备的复合电极材料在0.5C (1C=1000mA/g), 0.01-1.5V条件下循环100次后比容量达812.3mAh/g,显示出较好的循环稳定性。

[0094] 实施例6

[0095] 通过以下步骤制备硅基负极材料:

[0096] (1) 同实施例1;

[0097] (2) 将混合物A从研钵中转移至氧化铝瓷舟,并将氧化铝瓷舟置于管式炉中,在氩气气氛下,以2°C/min的升温速率继续保持升温至500°C,在CO₂/Ar混合气氛下保温5h,得到产物B;

[0098] (3) 同实施例1。

[0099] 通过SEM测试表明实施例6制备的硅基负极材料具有丰富的孔洞结构;通过TEM测试可知硅的表面形成了一层碳包覆层,表明具有核壳结构;通过BET测试可知制备的硅基负极材料相对于原始硅粉比表面积增大,且存在大量的介孔。

[0100] 通过电池恒流充放电测试结果表明,实施例6所制备的复合电极材料在0.5C (1C=1000mA/g),0.01-1.5V条件下循环100次后比容量达978.3mAh/g,显示出良好的循环稳定性。

[0101] 实施例7

[0102] 通过以下步骤制备硅基负极材料:

[0103] (1) 同实施例1;

[0104] (2) 将混合物A从研钵中转移至氧化铝瓷舟,并将氧化铝瓷舟置于管式炉中,在氩气气氛下,以10°C/min的升温速率继续保持升温至500°C,在CO₂/Ar混合气氛下保温5h,得到产物B;

[0105] (3) 同实施例1。

[0106] 通过SEM测试表明实施例7制备的硅基负极材料具有丰富的孔洞结构;通过TEM测试可知硅的表面形成了一层碳包覆层,表明具有核壳结构;通过BET测试可知制备的硅基负极材料相对于原始硅粉比表面积增大,且存在大量的介孔。

[0107] 通过电池恒流充放电测试结果表明,实施例7所制备的复合电极材料在0.5C (1C=1000mA/g),0.01-1.5V条件下循环100次后比容量达818.9mAh/g,显示出较好的循环稳定性。

[0108] 实施例8

[0109] 通过以下步骤制备硅基负极材料:

[0110] (1) 同实施例1;

[0111] (2) 将混合物A从研钵中转移至氧化铝瓷舟,并将氧化铝瓷舟置于管式炉中,在氩气气氛下,以5°C/min的升温速率继续保持升温至500°C,在CO₂/Ar混合气氛下保温1h,得到产物B;

[0112] (3) 同实施例1。

[0113] 通过SEM测试表明实施例8制备的硅基负极材料具有丰富的孔洞结构;通过TEM测试可知硅的表面形成了一层碳包覆层,表明具有核壳结构;通过BET测试可知制备的硅基负极材料相对于原始硅粉比表面积增大,且存在大量的介孔。

[0114] 通过电池恒流充放电测试结果表明,实施例8所制备的复合电极材料在0.5C (1C=1000mA/g),0.01-1.5V条件下循环100次后比容量达852.6mAh/g,显示出较好的循环稳定性。

[0115] 实施例9

[0116] 通过以下步骤制备硅基负极材料:

[0117] (1) 同实施例1;

[0118] (2) 将混合物A从研钵中转移至氧化铝瓷舟,并将氧化铝瓷舟置于管式炉中,在氩气气氛下,以5°C/min的升温速率继续保持升温至500°C,在CO₂/Ar混合气氛下保温10h,得到产物B;

[0119] (3) 同实施例1。

[0120] 通过SEM测试表明实施例9制备的硅基负极材料具有丰富的孔洞结构;通过TEM测试可知硅的表面形成了一层碳包覆层,表明具有核壳结构;通过BET测试可知制备的硅基负极材料相对于原始硅粉比表面积增大,且存在大量的介孔。

[0121] 通过电池恒流充放电测试结果表明,实施例9所制备的复合电极材料在0.5C (1C=1000mA/g),0.01-1.5V条件下循环100次后比容量达1012.5mAh/g,显示出良好的循环稳定性。

[0122] 实施例10

[0123] 通过以下步骤制备硅基负极材料:

[0124] (1) 在充有氩气的手套箱中将锂粉和纳米硅粉按照质量比1:2加入钢瓶中,后放置加热台上进行熔融混合均匀形成混合物A,其中锂粉100mg,硅粉200mg;

[0125] (2) 待钢瓶中的混合物A完全冷却后,将其转移至氧化铝瓷舟,并将氧化铝瓷舟置于管式炉中,在氩气气氛下,以5°C/min的升温速率继续保持升温至500°C,在CO₂/Ar混合气氛下保温5h,得到产物B;

[0126] (3) 同实施例1。

[0127] 通过SEM测试表明实施例10制备的硅基负极材料具有丰富的孔洞结构;通过TEM测试可知硅的表面形成了一层碳包覆层,表明具有核壳结构;通过BET测试可知制备的材料相对于原始硅粉比表面积增大,且存在大量的介孔。

[0128] 通过电池恒流充放电测试结果表明,实施例10所制备的复合电极材料在0.5C (1C=1000mA/g),0.01-1.5V条件下循环100次后比容量达983.2mAh/g,显示出良好的循环稳定性。

[0129] 实施例11

[0130] 通过以下步骤制备硅基负极材料:

[0131] (1) 同实施例1;

[0132] (2) 将混合物A从研钵中转移至氧化铝瓷舟,并将氧化铝瓷舟置于管式炉中,在氩气气氛下,以5°C/min的升温速率继续保持升温至500°C,在CF₄/Ar混合气氛下保温5h,得到产物B;

[0133] (3) 产物B加入含有200mL稀盐酸(浓度为1mol/L)的烧杯中,室温下酸洗搅拌4h,然后在10000rpm转速下离心8min,反复此离心操作5次至完全把杂质清洗干净,然后把离心过后的材料在80°C的烘箱中抽真空烘24h,得到产物C,即所述硅基负极材料。

[0134] 通过SEM测试表明实施例11制备的硅基负极材料具有丰富的孔洞结构;通过TEM测试可知硅的表面形成了一层碳包覆层,表明具有核壳结构;通过BET测试可知制备的材料相对于原始硅粉比表面积增大,且存在大量的介孔。

[0135] 通过电池恒流充放电测试结果表明,实施例11所制备的复合电极材料在0.5C (1C=1000mA/g),0.01-1.5V条件下循环100次后比容量达984.2mAh/g,显示出良好的循环稳定性。

[0136] 实施例12

[0137] 通过以下步骤制备硅基负极材料:

[0138] (1) 同实施例1;

[0139] (2) 将混合物A从研钵中转移至氧化铝瓷舟,并将氧化铝瓷舟置于管式炉中,在氩气气氛下,以5°C/min的升温速率继续保持升温至500°C,往洗气瓶中滴加10ml CS₂液体,在CS₂/Ar混合气氛下保温5h,得到产物B;

[0140] (3) 同实施例1。

[0141] 通过SEM测试表明实施例12制备的硅基负极材料具有丰富的孔洞结构;通过TEM测试可知硅的表面形成了一层碳包覆层,表明具有核壳结构;通过BET测试可知制备的材料相对于原始硅粉比表面积增大,且存在大量的介孔。

[0142] 通过电池恒流充放电测试结果表明,实施例12所制备的复合电极材料在0.5C (1C = 1000mA/g), 0.01-1.5V条件下循环100次后比容量达783.8mAh/g,显示出较好的循环稳定性。

[0143] 实施例13

[0144] 通过以下步骤制备硅基负极材料:

[0145] (1) 同实施例1;

[0146] (2) 将混合物A从研钵中转移至氧化铝瓷舟,并将氧化铝瓷舟置于管式炉中,在氩气气氛下,以5°C/min的升温速率继续保持升温至500°C,往洗气瓶中滴加10ml CCl₄液体,在CCl₄/Ar混合气氛下保温5h,得到产物B;

[0147] (3) 同实施例1。

[0148] 通过SEM测试表明实施例13制备的硅基负极材料具有丰富的孔洞结构;通过TEM测试可知硅的表面形成了一层碳包覆层,表明具有核壳结构;通过BET测试可知制备的材料相对于原始硅粉比表面积增大,且存在大量的介孔。

[0149] 通过电池恒流充放电测试结果表明,实施例13所制备的复合电极材料在0.5C (1C = 1000mA/g), 0.01-1.5V条件下循环100次后比容量达814.2mAh/g,显示出较好的循环稳定性。

[0150] 以上实施例仅是本发明的优选实施方式,本发明的保护范围并不仅限于上述实施例。凡属于本发明思路下的技术方案均属于本发明的保护范围。应该指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下的改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

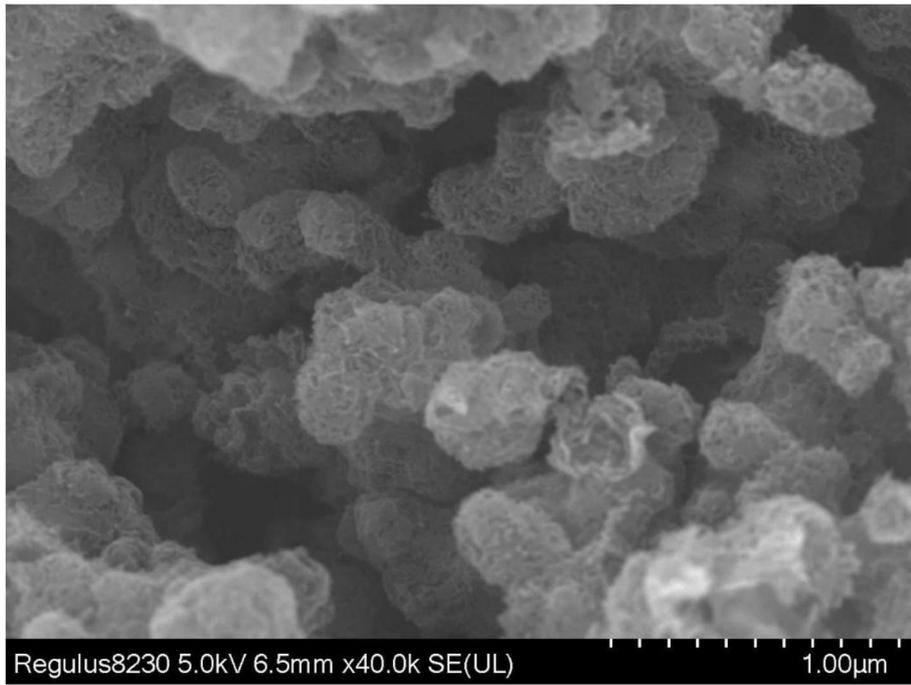


图1

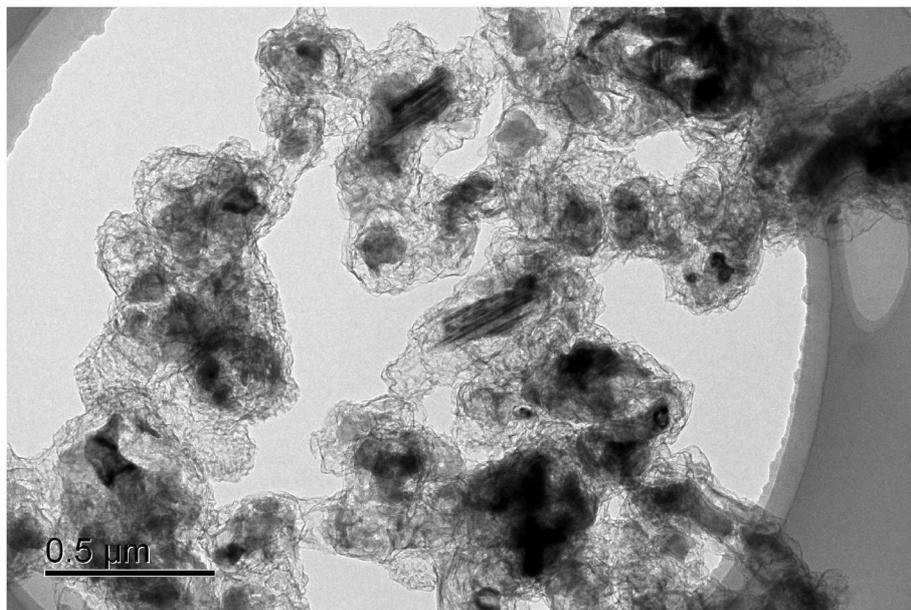


图2

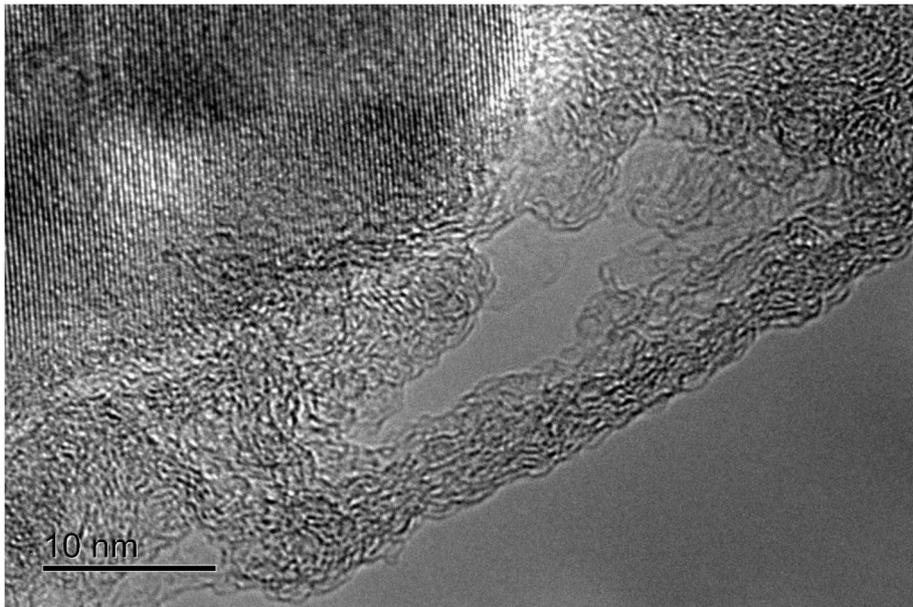


图3

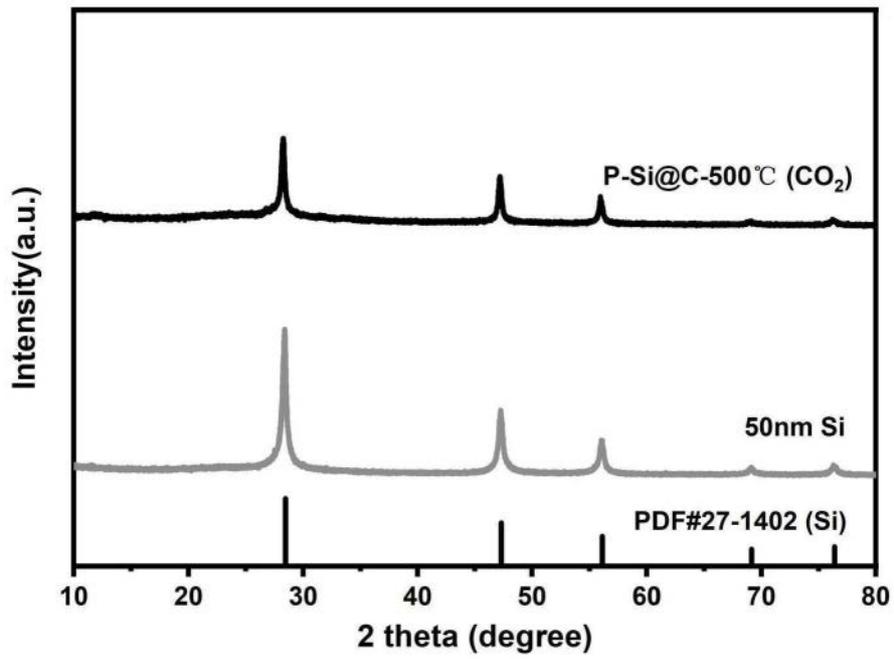


图4

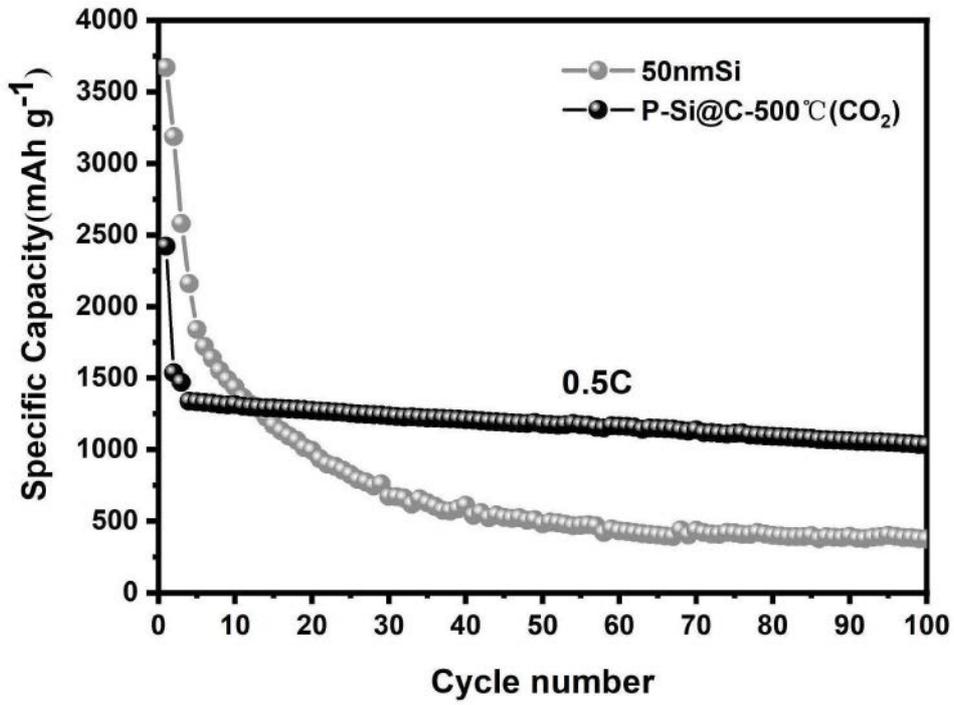


图5

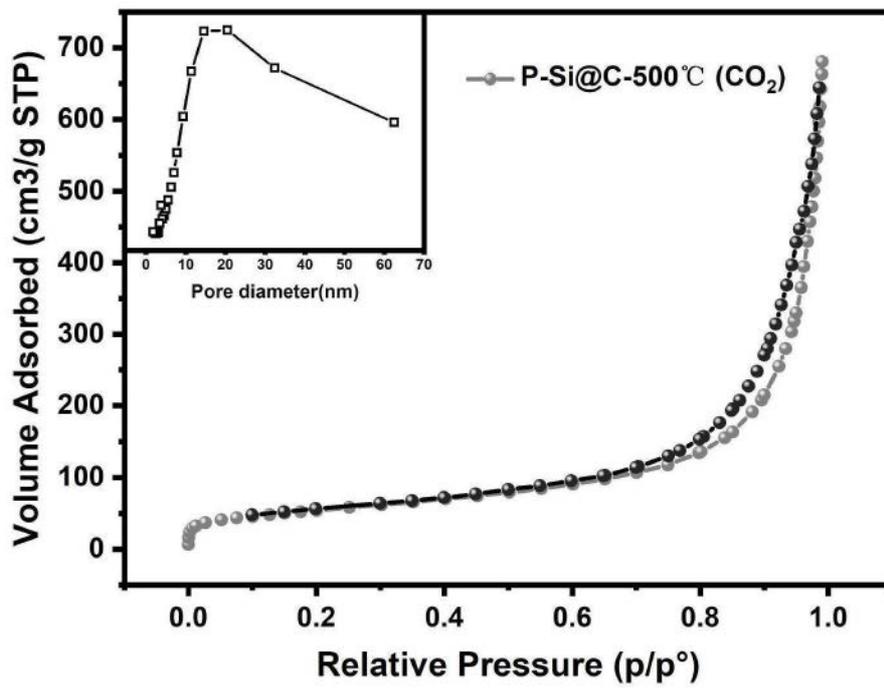


图6