



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115312780 A

(43) 申请公布日 2022. 11. 08

(21) 申请号 202211231104.4

(22) 申请日 2022.10.10

(71) 申请人 宁德新能源科技有限公司

地址 352100 福建省宁德市蕉城区漳湾镇
新港路1号

(72) 发明人 胡光武

(74) 专利代理机构 北京市竞天公诚律师事务所

11770

专利代理师 王彩霞 陈伟

(51) Int. Cl.

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

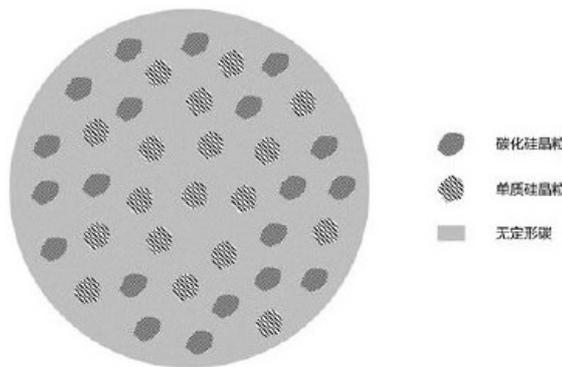
权利要求书1页 说明书14页 附图2页

(54) 发明名称

负极材料、二次电池和电子装置

(57) 摘要

本申请提供了一种负极材料、二次电池和电子装置。本申请的负极材料包括硅碳复合颗粒，该硅碳复合颗粒包括单质硅、碳化硅和碳材料，其中，硅碳复合颗粒的第一区域中碳化硅晶粒的数量为a，第二区域中碳化硅晶粒的数量为b， $5 \leq a/b \leq 10$ ，其中，第一区域是指从硅碳复合颗粒表面到硅碳复合颗粒中心方向50nm的区域，第二区域是指从硅碳复合颗粒中心到硅碳复合颗粒表面方向100nm的区域。本申请的负极材料具有高的克容量和低的体积膨胀，进而使得包含该负极材料的二次电池具有较高的能量密度和优异的循环性能。



1. 一种负极材料,其包括硅碳复合颗粒,所述硅碳复合颗粒包括单质硅、碳化硅和碳材料,其中,所述硅碳复合颗粒的第一区域中碳化硅晶粒的数量为 a ,第二区域中碳化硅晶粒的数量为 b , $5 \leq a/b \leq 10$,

其中,所述第一区域是指从硅碳复合颗粒表面到硅碳复合颗粒中心方向50nm的区域,所述第二区域是指从硅碳复合颗粒中心到硅碳复合颗粒表面方向100nm的区域。

2. 根据权利要求1所述的负极材料,其中, $6 \leq a/b \leq 8$;和/或所述硅碳复合颗粒的球形度不低于0.9。

3. 根据权利要求1所述的负极材料,其中,所述硅碳复合颗粒满足如下条件(i)至(iii)中的至少一者:

(i) 所述硅碳复合颗粒的球形度不低于0.93;

(ii) $5 \leq a \leq 35$;

(iii) $1 \leq b \leq 5$ 。

4. 根据权利要求1所述的负极材料,其中,所述硅碳复合颗粒满足如下条件(iv)至(vi)中的至少一者:

(iv) 基于所述硅碳复合颗粒的质量,所述碳化硅的质量含量为 c ,所述单质硅的质量含量为 d ,其中, $0.15 \leq c/d \leq 1$;

(v) 基于所述硅碳复合颗粒的质量,所述碳化硅的质量含量为 c , $8\% \leq c \leq 40\%$;

(vi) 基于所述硅碳复合颗粒的质量,所述碳材料的质量含量为15%至30%。

5. 根据权利要求1所述的负极材料,其中,所述硅碳复合颗粒满足如下条件(vii)至(ix)中的至少一者:

(vii) 所述单质硅的粒径为5nm至50nm;

(viii) 所述硅碳复合颗粒的 D_{v50} 为200nm至2000nm;

(ix) 所述硅碳复合颗粒的比表面积为 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至 $5\text{m}^2/\text{g}$ 。

6. 根据权利要求1所述的负极材料,其中,所述硅碳复合颗粒的制备方法包括以下步骤:

S1: 提供硅氧碳材料;

S2: 在氯化盐存在的条件下,对硅氧碳材料和镁粉进行热处理,得到热处理后的复合物;

S3: 对所述热处理后的复合物进行酸洗,得到所述硅碳复合颗粒。

7. 根据权利要求6所述的负极材料,其中,S1中提供硅氧碳材料包括:使有机硅源进行水解、缩合得到聚倍半硅氧烷,对所述聚倍半硅氧烷进行碳化处理,得到所述硅氧碳材料;和/或

S2中,所述硅氧碳材料与所述氯化盐的质量比为1:(5-15),所述氯化盐为氯化钠。

8. 一种二次电池,其包括负极,所述负极包括负极活性材料层,所述负极活性材料层包括权利要求1-7中任一项所述的负极材料。

9. 根据权利要求8所述的二次电池,其中,在25°C下、以1 C充电、0.5 C放电、0.025C截止的循环制度进行循环100圈,所述负极活性材料层中氧元素的质量含量 $\leq 15\%$ 。

10. 一种电子装置,包括权利要求8或9所述的二次电池。

负极材料、二次电池和电子装置

技术领域

[0001] 本申请涉及储能领域。具体地,本申请涉及一种负极材料、二次电池和电子装置。

背景技术

[0002] 随着传统能源的持续消耗,以及对大规模存储、电动汽车和便携式电子设备的迫切需求,开发更高能量密度的能源储存设备成为当务之急。锂离子电池因无记忆效应、长循环寿命、绿色环保等优点,广泛应用在如今生活的各个方面。近年来,锂离子电池更是在新能源汽车和大规模储能领域得到了迅猛发展。然而,石墨作为传统商品化锂离子电池的负极材料,较低的容量(372 mAh/g)以及锂枝晶安全隐患阻碍了其进一步应用。开发高能量密度和高安全性的锂离子电池负极材料是目前锂电技术发展的重点。和石墨等碳基材料相比,单质硅由于超高的理论比容量($\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, 3579 mAh/g)和合适的工作电压($< 0.5 \text{ V vs. Li/Li}^+$)等特点,被认为是可以替代石墨的最有前途的锂电负极材料。然而,低的导电性以及合金化/去合金化过程中巨大的体积膨胀,严重制约了单质硅在锂离子电池中的大规模应用。

[0003] 为了解决以上问题,现有技术多采用硅纳米化、多孔硅、硅碳复合以及引入过渡金属氧化物等方法。硅纳米化和多孔硅虽然在一定程度上可以缓冲单质硅的体积膨胀,但是高的比表面积、低的振实密度限制了它们的大规模应用;硅碳复合以及过渡金属氧化物的引入虽然也可以降低硅的体积膨胀,但由于碳以及金属氧化物的机械性能和化学稳定性并不突出,因而也不是良好的缓冲介质。

发明内容

[0004] 鉴于现有技术存在的上述问题,本申请提供一种负极材料及包括该负极材料的二次电池,以提高负极材料的比容量、导电性以及降低充放电过程中的体积膨胀,进而提高二次电池的能量密度和循环性能。

[0005] 本申请的第一方面提供了一种负极材料,其包括硅碳复合颗粒,该硅碳复合颗粒包括单质硅、碳化硅和碳材料,其中,硅碳复合颗粒的第一区域中碳化硅晶粒的数量为a,第二区域中碳化硅晶粒的数量为b, $5 \leq a/b \leq 10$,其中,第一区域是指从硅碳复合颗粒表面到硅碳复合颗粒中心方向50nm的区域,第二区域是指从硅碳复合颗粒中心到硅碳复合颗粒表面方向100nm的区域。本申请硅碳复合颗粒的第一区域(表面区域)中碳化硅晶粒的数量较多可以有效隔绝电解液的渗入,避免电解液与硅碳复合颗粒中心区域的单质硅有过多接触,减少副反应。第二区域(中心区域)中碳化硅晶粒的数量较少,相应地单质硅的含量升高,能够有效提升负极材料的比容量。同时,刚性缓冲物质碳化硅(SiC)还可以减轻Si在充放电过程中因活性离子嵌入/脱出而引起的体积膨胀,提升负极材料的循环性能。

[0006] 在一些实施方式中, $6 \leq a/b \leq 8$ 。a/b的值过低时,影响负极材料的循环性能;过高时,会降低负极材料的比容量。

[0007] 在一些实施方式中, $5 \leq a \leq 35$ 。在一些实施方式中, $1 \leq b \leq 5$ 。

[0008] 在一些实施方式中,硅碳复合颗粒的球形度不低于0.9。在一些实施方式中,硅碳复合颗粒的球形度不低于0.93。高球形度的硅碳复合颗粒有利于提升负极材料的压实密度,进而提升二次电池的能量密度。

[0009] 在一些实施方式中,基于硅碳复合颗粒的质量,碳化硅的质量含量为 c ,单质硅的质量含量为 d ,其中, $0.15 \leq c/d \leq 1$ 。 c/d 的值过低时,影响负极材料的循环性能;过高时,降低负极材料的比容量。

[0010] 在一些实施方式中,基于硅碳复合颗粒的质量,碳化硅的质量含量为 c , $8\% \leq c \leq 40\%$ 。碳化硅的质量含量过高时,负极材料表现出较低的比容量;过低时,影响负极材料的循环性能。

[0011] 在一些实施方式中,基于硅碳复合颗粒的质量,碳材料的质量含量为15%至30%。硅碳复合颗粒中的碳材料尤其是导电碳不仅在一定程度上缓冲了硅的体积膨胀,还增强了硅碳复合颗粒的导电性。

[0012] 在一些实施方式中,单质硅的粒径为5nm至50nm。单质硅的粒径在上述范围内,可以缓冲负极材料在充放电过程中的形变应力,提高负极材料的结构稳定性。

[0013] 在一些实施方式中,硅碳复合颗粒的 Dv_{50} 为200nm至2000nm。硅碳复合颗粒的 Dv_{50} 在上述范围内,不仅可以避免颗粒粒径过小所带来的比表面积过大、电解液消耗量增多以及材料压实密度低的缺陷,而且还可以防止颗粒粒径过大所引起的离子电导率低、倍率性能差的问题。

[0014] 在一些实施方式中,硅碳复合颗粒的比表面积为 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至 $5\text{m}^2/\text{g}$ 。比表面积过大时,硅碳复合颗粒表面反应活性较高,易与电解液发生反应,会对二次电池的循环性能等产生不利影响。

[0015] 在一些实施方式中,硅碳复合颗粒的制备方法包括以下步骤:

S1:提供硅氧碳材料;

S2:在氯化盐存在的条件下,对硅氧碳材料和镁粉进行热处理,得到热处理后的复合物;

S3:对热处理后的复合物进行酸洗,得到硅碳复合颗粒。

[0016] 本申请中,硅氧碳(SiO_xC)材料在氯化盐尤其是氯化钠存在的条件下发生镁热还原,氯化盐能够发生熔融吸收大量的镁粉燃烧放出的热量,进而控制反应体系的温度恒定在 800°C 左右。一方面在 800°C 的温度下, Mg 就能够将 SiO_xC 中的氧原子夺走,同时 Si 和 C 也会原位生成 SiC ,得到 $\text{Si}/\text{SiC}/\text{MgO}/\text{SiO}_x/\text{C}$ 硅碳复合颗粒, $\text{Si}/\text{SiC}/\text{MgO}/\text{SiO}_x/\text{C}$ 硅碳复合颗粒经过酸洗后,除去 MgO 和 SiO_x ,即可得到本申请的 $\text{Si}/\text{SiC}/\text{C}$ 硅碳复合颗粒,制备方法简单,易于大规模生产。另一方面,反应体系的温度恒定有利于得到形貌较好的硅碳复合颗粒,尤其是球形度高的硅碳复合颗粒,进而提升负极材料的压实密度。

[0017] 在一些实施方式中,S2中,硅氧碳材料与氯化盐的质量比为1:(5-15)。氯化盐的含量过高时,反应体系的导热效果不佳,材料均匀性变差;过低时,反应体系的瞬时温度会失控,易造成材料中 SiC 过量,导致其表现出较低的比容量。在一些实施方式中,氯化盐为氯化钠。

[0018] 在一些实施方式中,S1中提供硅氧碳材料包括:使有机硅源进行水解、缩合得到聚倍半硅氧烷,对聚倍半硅氧烷进行碳化处理,得到硅氧碳材料。本申请中,先使有机硅源进

行水解、缩合得到聚倍半硅氧烷,再对聚倍半硅氧烷粉末进行碳化处理得到硅氧碳材料能够在保证产品性能的基础上进一步节约成本,易于大规模生产。

[0019] 本申请的第二方面提供了一种二次电池,包括负极,该负极包括负极活性材料层,该负极活性材料层包括第一方面的负极材料。

[0020] 在一些实施方式中,在25℃下、以1 C充电、0.5C放电、0.025C截止的循环制度进行循环100圈,负极活性材料层中氧元素的质量含量 $\leq 15\%$ 。循环后负极活性材料层粉末高的氧元素含量有利于提高电极材料的循环性能,但氧元素含量过高时,硅碳复合材料的克容量会降低。

[0021] 本申请的第三方面提供了一种电子装置,其包括第二方面的二次电池。

[0022] 本申请通过控制硅碳复合颗粒的第一区域和第二区域中碳化硅晶粒的数量,第一区域中多的碳化硅晶粒的数量可以有效隔绝电解液的渗入,减少副反应,第二区域(中心区域)中碳化硅晶粒的数量较少,相应地单质硅的含量升高,能够有效提升负极材料的比容量。同时,刚性缓冲物质碳化硅(SiC)还可以减轻Si在充放电过程中因活性离子嵌入/脱出而引起的体积膨胀,提升负极材料的循环性能,进而使得包含该硅碳复合颗粒具有高的能量密度和优异的循环性能。此外,本申请涉及的硅碳复合颗粒的制备方法简单,易于操作和控制,适用于工业化生产。

附图说明

[0023] 图1为根据本申请的一些实施方式的硅碳复合颗粒的结构示意图。

[0024] 图2为本申请的实施例1的硅碳复合颗粒的XRD谱图。

[0025] 图3为本申请的实施例1的硅碳复合颗粒的SEM图和EDS mapping图。

[0026] 图4为根据本申请的一些实施方式的沿硅碳复合颗粒中心的截面示意图。

具体实施方式

[0027] 为了简明,本申请仅具体地公开了一些数值范围。然而,任意下限可以与任何上限组合形成未明确记载的范围;以及任意下限可以与其它下限组合形成未明确记载的范围,同样任意上限可以与任意其它上限组合形成未明确记载的范围。此外,每个单独公开的点或单个数值自身可以作为下限或上限与任意其它点或单个数值组合或与其它下限或上限组合形成未明确记载的范围。

[0028] 在本申请的描述中,除非另有说明,“以上”、“以下”包含本数。

[0029] 除非另有说明,本申请中使用的术语具有本领域技术人员通常所理解的公知含义。除非另有说明,本申请中提到的各参数的数值可以用本领域常用的各种测量方法进行测量(例如,可以按照在本申请的实施例中给出的方法进行测试)。

[0030] 术语“中的至少一者”、“中的至少一个”、“中的至少一种”或其他相似术语所连接的项目的列表可意味着所列项目的任何组合。例如,如果列出项目A及B,那么短语“A及B中的至少一者”意味着仅A;仅B;或A及B。在另一实例中,如果列出项目A、B及C,那么短语“A、B及C中的至少一者”意味着仅A;或仅B;仅C;A及B(排除C);A及C(排除B);B及C(排除A);或A、B及C的全部。项目A可包含单个组分或多个组分。项目B可包含单个组分或多个组分。项目C可包含单个组分或多个组分。

[0031] 下面结合具体实施方式,进一步阐述本申请。应理解,这些具体实施方式仅用于说明本申请而不适用于限制本申请的范围。

[0032] 一、负极材料

本申请提供的负极材料包括硅碳复合颗粒,该硅碳复合颗粒包括单质硅、碳化硅和碳材料,其中,硅碳复合颗粒的第一区域中碳化硅晶粒的数量为a,第二区域中碳化硅晶粒的数量为b, $5 \leq a/b \leq 10$,其中,第一区域是指从硅碳复合颗粒表面到硅碳复合颗粒中心方向50nm的区域,第二区域是指从硅碳复合颗粒中心到硅碳复合颗粒表面方向100nm的区域。本申请硅碳复合颗粒的第一区域(表面区域)中碳化硅晶粒的数量较多可以有效隔绝电解液的渗入,避免电解液与硅碳复合颗粒中心区域的单质硅有过多接触,减少副反应,第二区域(中心区域)中碳化硅晶粒的数量较少,相应地单质硅的含量升高,能够有效提升负极材料的比容量。同时,刚性缓冲物质碳化硅(SiC)还可以减轻Si在充放电过程中因活性离子嵌入/脱出而引起的体积膨胀,提升负极材料的循环性能。

[0033] 在一些实施方式中,第一区域是指在沿硅碳复合颗粒中心的截面内,从硅碳复合颗粒表面到硅碳复合颗粒中心方向50nm的区域。在一些实施方式中,第二区域是指在沿硅碳复合颗粒中心的截面内,从硅碳复合颗粒中心到硅碳复合颗粒表面方向100nm的区域。

[0034] 在一些实施方式中,a/b为5.0、5.3、5.5、5.7、5.9、6.0、6.3、6.5、6.7、7.0、7.3、7.5、7.7、7.9、8.0、8.3、8.5、8.7、8.9、9.0、9.3、9.5、9.7、10或这些值中任意两者组成的范围。在一些实施方式中, $6 \leq a/b \leq 8$ 。a/b的值过低时,会影响负极材料的循环性能;过高时,会降低负极材料的比容量。

[0035] 在一些实施方式中, $5 \leq a \leq 35$ 。在一些实施方式中,a为5、7、9、10、13、15、17、20、23、25、27、30、33、35或这些值中任意两者组成的范围。

[0036] 在一些实施方式中, $1 \leq b \leq 5$ 。在一些实施方式中,b为1、1.5、2、2.5、3、3.5、4、4.5、5或这些值中任意两者组成的范围。

[0037] 在一些实施方式中,硅碳复合颗粒包括第一区域、第二区域和第三区域,其中,第一区域是指从硅碳复合颗粒表面到硅碳复合颗粒中心方向50nm的区域,第二区域是指从硅碳复合颗粒中心到硅碳复合颗粒表面方向100nm的区域,第三区域为第一区域和第二区域之外的区域。

[0038] 在一些实施方式中,硅碳复合颗粒包括第一区域、第二区域和第三区域,其中,第一区域为在沿硅碳复合颗粒中心的截面内,从硅碳复合颗粒表面到硅碳复合颗粒中心方向50nm的区域,第二区域为在沿硅碳复合颗粒中心的截面内,从硅碳复合颗粒中心到硅碳复合颗粒表面方向100nm的区域,第三区域为第一区域和第二区域之外的区域。

[0039] 在一些实施方式中,第一区域中碳化硅晶粒的数量>第三区域中碳化硅晶粒的数量>第二区域中碳化硅晶粒的数量。在一些实施方式中,碳化硅晶粒的数量从第一区域至第三区域再至第二区域呈梯度降低。

[0040] 在一些实施方式中,硅碳复合颗粒的球形度不低于0.9。在一些实施方式中,硅碳复合颗粒的球形度为0.91、0.92、0.93、0.94、0.95、0.96、0.97、0.98、0.99或这些值中任意两者组成的范围。在一些实施方式中,硅碳复合颗粒的球形度不低于0.93。高球形度的硅碳复合颗粒有利于提升负极材料的压实密度,进而提升二次电池的能量密度。

[0041] 在一些实施方式中,基于硅碳复合颗粒的质量,碳化硅的质量含量为c,单质硅的

质量含量为d,其中, $0.15 \leq c/d \leq 1$ 。在一些实施方式中,c/d为0.19、0.25、0.3、0.35、0.4、0.45、0.5、0.55、0.6、0.65、0.7、0.75、0.8、0.85、0.9、0.95或这些值中任意两者组成的范围。在一些实施方式中, $0.2 \leq c/d \leq 0.8$ 。c/d的值过低时,影响负极材料的循环性能;过高时,会降低负极材料的比容量。

[0042] 在一些实施方式中,基于硅碳复合颗粒的质量,碳化硅的质量含量为c, $8\% \leq c \leq 40\%$ 。在一些实施方式中,c为10%、12%、14%、16%、18%、20%、22%、24%、26%、28%、30%、32%、34%、36%、38%或这些值中任意两者组成的范围。碳化硅的质量含量过高时,负极材料表现出较低的比容量;过低时,影响负极材料的循环性能。

[0043] 在一些实施方式中,基于硅碳复合颗粒的质量,单质硅的质量含量为d, $40\% \leq d \leq 65\%$ 。在一些实施方式中,d为42%、44%、46%、48%、50%、52%、54%、56%、58%、60%、62%、64%或这些值中任意两者组成的范围。

[0044] 在一些实施方式中,基于硅碳复合颗粒的质量,碳材料的质量含量为15%至30%。在一些实施方式中,基于硅碳复合颗粒的质量,碳材料的质量含量为17%、20%、23%、25%、27%、29%或这些值中任意两者组成的范围。硅碳复合颗粒中的碳材料尤其是导电碳不仅在一定程度上缓冲了硅的体积膨胀,还增强了硅碳复合颗粒的导电性。

[0045] 在一些实施方式中,碳材料包括导电碳。在一些实施方式中,导电碳选自无定形碳。在一些实施方式中,如图1所示,硅碳复合颗粒包括单质硅晶粒、碳化硅晶粒和无定形碳。

[0046] 在一些实施方式中,单质硅的粒径为5nm至50nm。在一些实施方式中,单质硅的粒径为5nm、7nm、10nm、13nm、15nm、17nm、20nm、23nm、25nm、27nm、30nm、33nm、35nm、37nm、40nm、43nm、45nm、47nm或这些值中任意两者组成的范围。单质硅的粒径在上述范围内,可以缓冲负极材料在充放电过程中的形变应力,提高负极材料的结构稳定性。

[0047] 在一些实施方式中,硅碳复合颗粒的Dv50为200nm至2000nm。在一些实施方式中,硅碳复合颗粒的Dv50为250nm、300nm、400nm、500nm、600nm、700nm、800nm、900nm、1000nm、1100nm、1200nm、1300nm、1400nm、1500nm、1600nm、1700nm、1800nm、1900nm或这些值中任意两者组成的范围。硅碳复合颗粒的Dv50在上述范围内,不仅可以避免颗粒粒径过小所带来的比表面积过大、电解液消耗量增多以及材料压实密度低的缺陷,而且还可以防止颗粒粒径过大所引起的离子电导率低、倍率性能差的问题。本申请中,Dv50表示硅碳复合颗粒在体积基准的粒度分布中,50%的颗粒粒径小于该值。

[0048] 在一些实施方式中,硅碳复合颗粒的比表面积为 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至 $5\text{m}^2/\text{g}$ 。在一些实施方式中,硅碳复合颗粒的比表面积为 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 、 $2\text{m}^2/\text{g}$ 、 $2.5\text{m}^2/\text{g}$ 、 $3\text{m}^2/\text{g}$ 、 $4\text{m}^2/\text{g}$ 、 $4.5\text{m}^2/\text{g}$ 或这些值中任意两者组成的范围。比表面积过大时,硅碳复合颗粒表面反应活性较高,易与电解液发生反应,会对二次电池的循环性能等产生不利影响。

[0049] 在一些实施方式中,硅碳复合颗粒的压实密度为 $1.65\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $1.80\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0050] 二、硅碳复合颗粒的制备方法

本申请提供的硅碳复合颗粒的制备方法包括以下步骤:

S1:提供硅氧碳材料;

S2:在氯化盐存在的条件下,对硅氧碳材料和镁粉进行热处理,得到热处理后的复合物;

S3:对热处理后的复合物进行酸洗,得到硅碳复合颗粒。

[0051] 本申请中,硅氧碳材料在氯化盐尤其是氯化钠存在的条件下发生镁热还原,氯化盐能够发生熔融吸收大量的镁粉燃烧放出的热量,进而控制反应体系的温度恒定在800℃左右。一方面在800℃的温度下,Mg就能够将SiO₂中的氧原子夺走,同时Si和C也会原位生成SiC,得到Si/SiC/MgO/SiO_x/C硅碳复合颗粒,Si/SiC/MgO/SiO_x/C硅碳复合颗粒经过酸洗后,除去MgO和SiO_x,即可得到本申请的Si/SiC/C硅碳复合颗粒,制备方法简单,易于大规模生产。另一方面,反应体系的温度恒定有利于得到形貌较好的硅碳复合颗粒,尤其是球形度高的硅碳复合颗粒,进而提升负极材料的压实密度。

[0052] 在一些实施方式中,S2中,硅氧碳材料与氯化盐的质量比为1:(5-15)。在一些实施方式中,硅氧碳材料与氯化盐的质量比为1:6、1:7、1:8、1:9、1:10、1:11、1:12、1:13、1:14或这些值中任意两者组成的范围。氯化盐的含量过高时,反应体系的导热效果不佳,材料均匀性变差;过低时,反应体系的瞬时温度会失控,易造成材料中SiC过量,导致其表现出较低的比容量。

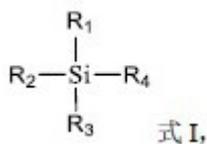
[0053] 在一些实施方式中,氯化盐为氯化钠。在一些实施方式中,氯化盐为氯化钾。

[0054] 在一些实施方式中,S2中,热处理的温度为500℃至700℃,例如550℃、600℃或650℃。在一些实施方式中,S2中,热处理的温度为4h至8h,例如4.5h、5h、5.5h、6h、6.5h、7h或7.5h。在一些实施方式中,S2中,热处理在惰性气氛(例如氮气气氛、氩气气氛或氦气气氛等)下进行。在一些实施方式中,S2中,热处理方式为:在惰性气氛中,以5℃/min-10℃/min的升温速率从室温升温至500℃至700℃后保温4h至8h。

[0055] 在一些实施方式中,S3中,酸洗包括依次进行的第一酸洗和第二酸洗,其中,采用HCl溶液进行第一酸洗,采用HF溶液进行第二酸洗。在一些实施方式中,HCl溶液的浓度为1mol/L至3mol/L。在一些实施方式中,HF溶液的浓度为1mol/L至3mol/L。

[0056] 在一些实施方式中,S1中提供硅氧碳材料包括:使有机硅源进行水解、缩合得到聚倍半硅氧烷,对聚倍半硅氧烷进行碳化处理,得到硅氧碳材料。

[0057] 在一些实施方式中,有机硅源包括式I所示的化合物中的至少一种,



其中,R₁、R₂、R₃、R₄各自独立选自C1-C6烷基、C1-C6烷氧基和C6-C10芳基,且R₁、R₂、R₃、R₄中至少有两个选自C1-C6烷氧基。在一些实施方式中,R₁、R₂、R₃、R₄中至少有三个选自C1-C6烷氧基。在一些实施方式中,C1-C6烷基选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基或正己基。在一些实施方式中,C1-C6烷氧基选自甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、异戊氧基或正己氧基。C6-C10芳基选自苯基、甲基苯基、乙基苯基、异丙基苯基、正丁基苯基、异丁基苯基或叔丁基苯基。

[0058] 在一些实施方式中,有机硅源包括甲基三乙氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、丙基三乙氧基硅烷和苯基三乙氧基硅烷中的至少一种。

[0059] 在一些实施方式中,碳化处理方式为:将聚倍半硅氧烷置于惰性气氛下(包括氮气气氛、氩气气氛以及氦气气氛等)进行热处理。在一些实施方式中,热处理方式为:以5℃/

min-10°C/min的升温速率从室温升温至300°C至400°C后保温2h至5h,随后以1°C/min-5°C/min的升温速率升温至1000°C后保温4h至8h。

[0060] 在一些实施方式中,使有机硅源进行水解、缩合的方式为:将有机硅源与醇水溶液和碱性溶液混合得到混合溶液,使混合溶液进行反应。在一些实施方式中,反应的温度为25°C至80°C,反应时间为2h至10h。在一些实施方式中,醇水溶液中醇水体积比为0.1至10。在一些实施方式中,碱性溶液为氨水,浓度控制为0.1mol/L至2mol/L。在一些实施方式中,混合溶液中,有机硅源的浓度为0.1mol/L至2mol/L。

[0061] 在一些实施方式中,本申请提供的硅碳复合颗粒的制备方法包括以下具体步骤:

S1:将有机硅源与醇水溶液和碱性溶液混合得到混合溶液,使混合溶液进行反应、离心、洗涤、干燥后得到聚倍半硅氧烷粉末,对所述聚倍半硅氧烷粉末进行碳化处理,得到所述硅氧碳材料;

S2:在氯化盐存在的条件下,对硅氧碳材料和镁粉进行热处理,得到热处理后的粉末;

S3:将热处理后的粉末加入HCl溶液中,离心、洗涤、干燥后得到黑色粉末;将所得黑色粉末加入HF溶液中,离心、洗涤、干燥后得到硅碳复合颗粒。

[0062] 三、二次电池

本申请提供的二次电池包括负极,负极包括负极活性材料层,负极活性材料层包括第一方面的负极材料。

[0063] 在一些实施方式中,在25°C下、以1 C充电、0.5C放电、0.025C截止的循环制度进行循环100圈,负极活性材料层中氧元素的质量含量 $\leq 15\%$,例如为8%、10%、12%、13%、14%或这些值中任意两者组成的范围。循环后负极活性材料层粉末高的氧元素含量有利于提高电极材料的循环性能,但氧元素含量过高时,硅碳复合材料的克容量会降低。

[0064] 在一些实施方式中,负极还包括负极集流体,负极集流体包括:铜箔、铝箔、镍箔、不锈钢箔、钛箔、泡沫镍、泡沫铜、覆有导电金属的聚合物基底或其任意组合。

[0065] 在一些实施方式中,负极活性材料层还包括粘结剂和导电剂。在一些实施方式中,粘结剂包括,但不限于:聚乙烯醇、羟丙基纤维素、二乙酰基纤维素、聚氯乙烯、羧化的聚氯乙烯、聚氟乙烯、含亚乙基氧的聚合物、聚乙烯吡咯烷酮、聚氨酯、聚四氟乙烯、聚偏1,1-二氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、丁苯橡胶、丙烯酸(酯)化的丁苯橡胶、环氧树脂或尼龙等。

[0066] 在一些实施方式中,导电剂包括,但不限于:基于碳的材料、基于金属的材料、导电聚合物和它们的混合物。在一些实施例中,基于碳的材料选自天然石墨、人造石墨、碳黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维或其任意组合。在一些实施例中,基于金属的材料选自金属粉、金属纤维、铜、镍、铝或银。在一些实施例中,导电聚合物为聚亚苯基衍生物。

[0067] 本申请的二次电池还包括正极,正极包括正极集流体和正极活性材料层,正极活性材料层包括正极活性材料、粘结剂和导电剂。

[0068] 根据本申请的一些实施方式,正极集流体可以采用金属箔片或复合集流体。例如,可以使用铝箔。复合集流体可以通过将金属材料(铜、铜合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等)形成在聚合物基材上而形成。

[0069] 根据本申请的一些实施方式,正极活性材料包括钴酸锂、镍锰钴酸锂、镍锰铝酸锂、磷酸铁锂、磷酸钒锂、磷酸钴锂、磷酸锰锂、磷酸锰铁锂、硅酸铁锂、硅酸钒锂、硅酸钴锂、

硅酸锰锂、尖晶石型锰酸锂、尖晶石型镍锰酸锂和钛酸锂中的至少一种。在一些实施例中，粘结剂包括粘合剂聚合物，例如聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚烯烃类、羧甲基纤维素钠、羧甲基纤维素锂、改性聚偏氟乙烯、改性SBR橡胶或聚氨酯中的至少一种。在一些实施例中，聚烯烃类粘结剂包括聚乙烯、聚丙烯、聚烯酯、聚烯醇或聚丙烯酸中的至少一种。在一些实施例中，导电剂包括碳基材料，例如天然石墨、人造石墨、炭黑、乙炔黑、科琴黑或碳纤维；金属基材料，例如铜、镍、铝、银等的金属粉或金属纤维；导电聚合物，例如聚亚苯基衍生物；或它们的混合物。

[0070] 本申请的二次电池还包括隔离膜，本申请的二次电池中使用的隔离膜的材料和形状没有特别限制，其可为任何现有技术中公开的技术。在一些实施例中，隔离膜包括由对本申请的电解液稳定的材料形成的聚合物或无机物等。

[0071] 例如隔离膜可包括基材层和表面处理层。基材层为具有多孔结构的无纺布、膜或复合膜，基材层的材料选自聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚酰亚胺中的至少一种。具体的，可选用聚丙烯多孔膜、聚乙烯多孔膜、聚丙烯无纺布、聚乙烯无纺布或聚丙烯-聚乙烯-聚丙烯多孔复合膜。

[0072] 基材层的至少一个表面上设置有表面处理层，表面处理层可以是聚合物层或无机物层，也可以是混合聚合物与无机物所形成的层。无机物层包括无机颗粒和粘结剂，无机颗粒选自氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化钛、二氧化铪、氧化锡、二氧化铈、氧化镍、氧化锌、氧化钙、氧化锆、氧化钇、碳化硅、勃姆石、氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钙和硫酸钡中的至少一种。粘结剂选自聚偏氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯的共聚物、聚酰胺、聚丙烯腈、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯烷氧、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯和聚六氟丙烯中的至少一种。聚合物层中包含聚合物，聚合物的材料选自聚酰胺、聚丙烯腈、丙烯酸酯聚合物、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯烷氧、聚偏氟乙烯、聚(偏氟乙烯-六氟丙烯)中的至少一种。

[0073] 本申请的二次电池还包括电解液。可用于本申请的电解液可以为现有技术中已知的电解液。

[0074] 根据本申请的一些实施方式，电解液包括有机溶剂、锂盐和可选的添加剂。本申请的电解液中的有机溶剂可为现有技术中已知的任何可作为电解液的溶剂的有机溶剂。根据本申请的电解液中使用的电解质没有限制，其可为现有技术中已知的任何电解质。根据本申请的电解液的添加剂可为现有技术中已知的任何可作为电解液添加剂的添加剂。在一些实施例中，有机溶剂包括，但不限于：碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸亚丙酯或丙酸乙酯。在一些实施例中，有机溶剂包括醚类溶剂，例如包括1,3-二氧五环(DOL)和乙二醇二甲醚(DME)中的至少一种。在一些实施例中，锂盐包括有机锂盐或无机锂盐中的至少一种。在一些实施例中，锂盐包括，但不限于：六氟磷酸锂(LiPF₆)、四氟硼酸锂(LiBF₄)、二氟磷酸锂(LiPO₂F₂)、双三氟甲烷磺酰亚胺锂LiN(CF₃SO₂)₂(LiTFSI)、双(氟磺酰)亚胺锂Li(N(SO₂F)₂)(LiFSI)、双草酸硼酸锂LiB(C₂O₄)₂(LiBOB)或二氟草酸硼酸锂LiBF₂(C₂O₄)(LiDFOB)。在一些实施例中，添加剂包括氟代碳酸乙烯酯和己二腈中的至少一种。

[0075] 根据本申请的一些实施方式，本申请的二次电池包括，但不限于：锂离子电池或钠离子电池。在一些实施例中，二次电池包括锂离子电池。

[0076] 四、电子装置

本申请进一步提供了一种电子装置,其包括本申请第三方面的二次电池。

[0077] 本申请的电子设备或装置没有特别限定。在一些实施例中,本申请的电子设备包括但不限于,笔记本电脑、笔输入型计算机、移动电脑、电子书播放器、便携式电话、便携式传真机、便携式复印机、便携式打印机、头戴式立体声耳机、录像机、液晶电视、手提式清洁剂、便携CD机、迷你光盘、收发机、电子记事本、计算器、存储卡、便携式录音机、收音机、备用电源、电机、汽车、摩托车、助力自行车、自行车、照明器具、玩具、游戏机、钟表、电动工具、闪光灯、照相机、家庭用大型蓄电池和锂离子电容器等。

[0078] 在下述实施例及对比例中,所使用到的试剂、材料以及仪器如没有特殊的说明,均可商购获得。

[0079] 实施例及对比例

实施例1

硅碳复合材料的制备

1) 将5mL的甲基三乙氧基硅烷滴加进100mL乙醇和20mL去离子水的醇水混合溶液中,搅拌0.5h后,再加入5mL的氨水溶液(1mol/L),在50℃的条件下搅拌反应6h,经离心、洗涤、干燥后得到白色的甲基聚倍半硅氧烷粉末;

2) 将干燥好的甲基聚倍半硅氧烷粉末放置于管式炉中,在氩气气氛下,以5℃/min的升温速率从室温升温至400℃后保温2h,随后以5℃/min的升温速率升温至1000℃后保温4h,得到黑色的SiOC材料;

3) 取1g的SiOC材料、10g的NaCl和1g镁粉(SiOC材料、NaCl和镁粉添加重量比例为1:10:1)均匀混合,在氩气气氛下,以5℃/min的升温速率从室温升温至600℃后保温6h。将产物加入配制好的HCl溶液(2mol/L),去除MgO,离心、洗涤、干燥后得到黑色粉末;随后将所得黑色粉末加入配制好的HF溶液(2mol/L),去除SiO₂,经离心、洗涤、干燥后得到黑色的硅碳复合材料。

[0080] 本实施例制备的硅碳复合材料的XRD如图2所示,从图2中可以看出硅碳复合材料中包括单质硅、SiC和无定形碳。

[0081] 本实施例制备的硅碳复合材料的SEM如图3中所示,从图3中可以看出硅复合材料的粒径大小约为1000 nm,EDS mapping图则表明硅碳复合材料主要由Si、O和C元素组成。

[0082] 锂离子电池的制备

负极极片的制备:采用上述制备得到的硅碳复合材料作为活性材料,乙炔黑作为导电剂,海藻酸钠作为粘结剂。活性材料、乙炔黑、海藻酸钠的质量比为70:20:10。将活性材料、乙炔黑按比例充分混合后研磨均匀,按比例加入海藻酸钠水溶液并搅拌4 h。最后将混合物浆料均匀涂布在铜箔上,并于70℃真空干燥下真空干燥12h,冲成直径为10mm的圆形电极片。其中活性物质的负载量约为1.0mg/cm²至1.5 mg/cm²。

[0083] 正极极片的制备:采用super-P为导电剂,PVDF为粘结剂,其中活性材料(LiFePO₄)、super-P和PVDF的质量比为70:20:10。将活性材料与super-P按比例充分混合后研磨均匀,按比例加入已制备的10 wt.% PVDF溶液并搅拌4 h。最后将混合物浆料均匀涂布在铝箔上,并于70℃真空干燥下真空干燥12h,冲成直径为10 mm的圆形电极片。其中活性物质的负载量约为4.0mg/cm²至10.0 mg/cm²。

[0084] 以溶于1 mol/L的 LiPF_6 的碳酸乙烯酯/碳酸二甲酯(EC/DMC,体积比为1:1)以及含有5 vol.%的氟代碳酸乙烯酯(FEC)混合液作为电解液,采用Celgard 2400隔膜,分别以锂片和正极极片作为对电极,在手套箱中分别组装成扣式半电池和全电池。

[0085] 实施例2

硅碳复合材料的制备方法与实施例1相似,只是将甲基三乙氧基硅烷替换为乙基三乙氧基硅烷。

[0086] 实施例3

硅碳复合材料的制备方法与实施例1相似,只是将甲基三乙氧基硅烷替换为丙基三乙氧基硅烷。

[0087] 实施例4

硅碳复合材料的制备方法与实施例1相似,只是将甲基三乙氧基硅烷替换为苯基三乙氧基硅烷。

[0088] 实施例5

硅碳复合材料的制备方法与实施例1相似,只是将镁热处理的温度由600°C降低为500°C。

[0089] 实施例6

硅碳复合材料的制备方法与实施例1相似,只是将镁热处理的温度由600°C提高到700°C。

[0090] 实施例7

硅碳复合材料的制备方法与实施例1相似,只是将NaCl替换为KCl。

[0091] 实施例8

硅碳复合材料的制备方法与实施例1相似,只是将SiOC材料、NaCl和镁粉添加重量比例改为1:5:1。

[0092] 实施例9

硅碳复合材料的制备方法与实施例1相似,只是将SiOC材料、NaCl和镁粉添加重量比例改为1:8:1。

[0093] 实施例10

硅碳复合材料的制备方法与实施例1相似,只是将SiOC材料、NaCl和镁粉添加重量比例改为1:15:1。

[0094] 对比例1

硅碳复合材料的制备方法与实施例1相似,只是将SiOC材料、NaCl和镁粉添加重量比例改为1:0:1。

[0095] 对比例2

硅碳复合材料的制备方法与实施例1相似,只是将SiOC材料、NaCl和镁粉添加重量比例改为1:20:1。

[0096] 对比例3

纯Si材料的制备方法与实施例1相似,只是将甲基三乙氧基硅烷替换为无机硅源(四乙氧基硅烷)。

[0097] 对比例4

1) 将5mL的甲基三乙氧基硅烷滴加进100mL乙醇和20mL去离子水的醇水混合溶液中,搅拌0.5h后,再加入5mL的氨水溶液(1 mol/L),在50°C的条件下搅拌反应6h,经离心、洗涤、干燥后得到白色的甲基聚倍半硅氧烷粉末;

2) 将干燥好的甲基聚倍半硅氧烷粉末放置于管式炉中,在氩气气氛下,以5°C/min的升温速率从室温升温至400°C后保温2 h,随后以5°C/min的升温速率升温至1000°C后保温4h,得到黑色的SiOC材料。

[0098] 对比例5

SiOC材料的制备方法与对比例4相似,只是将甲基三乙氧基硅烷替换为乙基三乙氧基硅烷。

[0099] 对比例6

SiO₂材料的制备方法与对比例4相似,只是将甲基三乙氧基硅烷替换为无机硅源(四乙氧基硅烷)。

[0100] 测试方法

负极材料相关参数测试

取完全放电的锂离子电池,拆解后取出负极用DMC(乙烯碳酸酯)浸泡20 min后,再依次用DMC、丙酮各淋洗一遍,以去除电解液及表层SEI膜,之后将其置于烘箱内,80°C烘烤12h,获得处理后的负极极片。用刮刀刮下负极极片上的粉末,并将刮下的粉末在氩气保护的条件下于管式炉中在400°C下热处理4h,以除去负极材料表面黏附的粘结剂,获得负极材料。对所获得的负极活性材料层及负极材料进行如下测试:

SiC晶粒数量

借助FIB(聚焦离子束)对硅碳复合材料进行切片,再通过HRTEM(高分辨透射电子显微镜)表征,观察在同样的选区范围(500000倍放大倍数)内,从硅碳复合材料颗粒截面的外表面到中心区域SiC晶粒的数量变化。其中,硅碳复合材料颗粒的外表面区域定义为截面边缘沿径向方向50 nm的圆环区域(如图4所示的第一区域),而硅碳复合材料颗粒的中心区域则定义为以截面中心为圆心、直径为100 nm的圆区域(如图4所示的第二区域)。

[0101] 单质Si、SiC、碳含量

借助ICP(电感耦合等离子光谱发生仪)表征手段可以测试出硅碳复合材料中单质Si的含量,记为x(单位为wt.%)。

[0102] 借助EDS(X射线能谱分析)表征手段可以大概测试出硅碳复合材料中Si元素的含量,记为y(单位为wt.%)。则硅碳复合材料中SiC的大致含量(单位为wt.%)为: $(y-x) \times 40/28$ 。

[0103] 借助EDS表征手段可以大概测试出硅碳复合材料中碳元素的含量,记为z(单位为wt.%)。则硅碳复合材料中碳的大致含量(单位为wt.%)为: $z - (y-x) \times 12/28$ 。

[0104] 球形度测试

与物体相同体积球体的表面积和物体表面积之比。球形度是表征颗粒形貌的参数,形貌上越接近球的颗粒,其球形度越接近于1。

[0105] 任意颗粒的球形度公式:
$$\sigma = \frac{4\pi \left(\frac{3V_p}{4\pi}\right)^{\frac{2}{3}}}{S_p}$$

其中, V_p 为颗粒体积, S_p 为颗粒表面积。

[0106] 在本申请中, 球形度通过英国晶格码SHAPE工业图像分析与处理软件测得。

[0107] 氧元素含量

德国Elementar元素分析仪测试上述从负极极片上刮下的粉末即可得到氧元素含量。

[0108] 锂离子电池相关参数测试

半电池首圈放电比容量、次圈放电比容量、50圈容量保持率

在25℃、常压环境下, 将制备的扣式半电池以0.1C倍率恒流放电至0.01V, 再静置5min, 记录此时的放电比容量, 即为首圈放电比容量; 再以0.1C倍率恒流充电至1.5V, 之后恒压充电至电流为0.05C, 之后静置5min, 此为一个循环充放电过程, 记录此时的充电容量, 即为首圈充电比容量。将扣式半电池按照上述方法进行50次循环充放电测试, 记录每次循环的放电比容量。

[0109] 扣式半电池的50圈容量保持率(%) = 第50圈的放电比容量/第2圈放电比容量 × 100%。

[0110] 全电池首圈放电比容量、100圈容量保持率

在25℃、常压环境下, 将制备的扣式全电池以0.1C倍率恒流充电至3.8V, 之后恒压充电至电流为0.05C, 之后静置5min, 记录此时的充电比容量, 即为首圈充电比容量; 再以0.1C倍率恒流放电至2.5V, 再静置5min, 此为一个循环充放电过程, 记录此时的放电容量, 即为首圈放电比容量。将扣式全电池按照上述方法进行100次循环充放电测试, 记录每次循环的放电比容量。

[0111] 扣式全电池的100圈容量保持率(%) = 第100圈的放电比容量/首圈放电比容量 × 100%。

[0112] 测试结果

表1示出了实施例及对比例的硅碳复合材料的结构参数。

表 1

实施例及 对比例	BET m ² /g	Dv50 nm	Si 含量 wt.%	SiC 含量 wt.%	C 含 量 wt.%	球形 度	压实 密度 g/cm ³	第一区 域中 SiC 晶 粒数量 a	第二区 域中 SiC 晶 粒数量 b	a/b
实施例 1	3.5	1880	53.5	11.9	29.3	0.93	1.72	9	1	9
实施例 2	3.7	1854	49.0	18.9	26.2	0.93	1.72	15	2	7.5
实施例 3	3.5	1876	43.3	26.3	25.0	0.94	1.73	22	3	7.3
实施例 4	3.4	1903	42.1	30.4	22.1	0.94	1.73	31	5	6.2
实施例 5	4.5	1743	48.1	8.5	30.0	0.95	1.79	6	1	6
实施例 6	3.1	1897	57.5	19.3	19.2	0.91	1.69	16	3	5.3
实施例 7	3.8	1835	50.3	10.8	34.7	0.93	1.72	7	1	7
实施例 8	2.6	1978	56.4	17.9	22.4	0.91	1.69	13	2	6.5
实施例 9	2.9	1946	54.8	14.7	26.8	0.92	1.70	10	1	11
实施例 10	4.1	1788	46.8	9.2	31.0	0.94	1.73	5	1	5
对比例 1	1.9	4386	26.8	43.5	16.7	0.86	1.62	39	3	13
对比例 2	4.7	1684	44.1	7.9	35.4	0.95	1.78	3	1	3
对比例 3	1.6	5460	91.2	0	0	0.77	1.51	0	0	\
对比例 4	3.3	1891	43.9	0	19.4	0.95	1.78	1	0	\
对比例 5	3.5	1871	36.8	0	31.6	0.95	1.79	2	0	\
对比例 6	3.7	1849	46.7	0	0	0.96	1.79	0	0	\

[0113] 表2示出了实施例及对比例的锂离子电池的电化学性能值。

表 2

实施例及 对比例	半电池首 圈放电比 容量 mAh/g	半电池次 圈放电比 容量 mAh/g	半电池 50 圈容量保 持率 %	全电池首 圈放电比 容量 mAh/g	全电池 100 圈容 量保 持率%	循环后负极活性 材料层中氧元素 含量 %
实施例 1	2414.3	1926.6	88.6	141.2	90.0	13.2
实施例 2	2241.5	1755.1	89.3	138.7	90.6	12.4
实施例 3	2022.9	1559.7	89.8	136.9	90.8	11.7
实施例 4	1977.3	1494.8	90.9	135.8	91.3	11.2
实施例 5	1593.5	1174.4	92.4	133.1	92.6	14.6
实施例 6	2568.0	2067.2	84.2	142.6	90.1	12.8
实施例 7	2280.3	1733.7	89.0	138.9	90.3	14.9
实施例 8	2529.8	2006.1	87.3	141.7	88.6	11.3
实施例 9	2466.1	1933.2	87.5	141.4	88.8	12.6
实施例 10	2211.9	1871.7	87.7	138.0	89.0	15.0
对比例 1	1111.6	708.1	87.5	130.2	87.5	12.0
对比例 2	2011.7	1702.3	86.9	136.3	88.9	15.8
对比例 3	3366.4	1937.0	12.4	143.4	19.3	15.1
对比例 4	1412.1	806.4	87.1	131.9	89.1	17.3
对比例 5	1242.6	672.2	88.7	130.1	89.9	16.8
对比例 6	413.7	188.5	93.6	126.8	93.1	18.6

[0114] 通过实施例1至实施例6与对比例1和对比例2的数据可以看出,硅碳复合颗粒的表面区域(第一区域)中SiC晶粒数量a和中心区域(第二区域)中SiC晶粒数量b满足 $5 \leq a/b \leq 10$ 时,包含该硅碳复合材料的锂离子电池在表现出高比容量的同时,也具有优异的循环性能。

[0115] 通过实施例1、实施例8至实施例10的数据可以看出,镁热反应中NaCl盐加入量,会影响硅碳复合材料中Si和SiC的含量,进而影响锂离子电池的放电比容量和循环性能。

[0116] 虽然已经说明和描述了本申请的一些示例性实施方式,然而本申请不限于所公开

的实施方式。相反,本领域普通技术人员将认识到,在不脱离如所附权利要求中描述的本申请的精神和范围的情况下,可对所描述的实施方式进行一些修饰和改变。

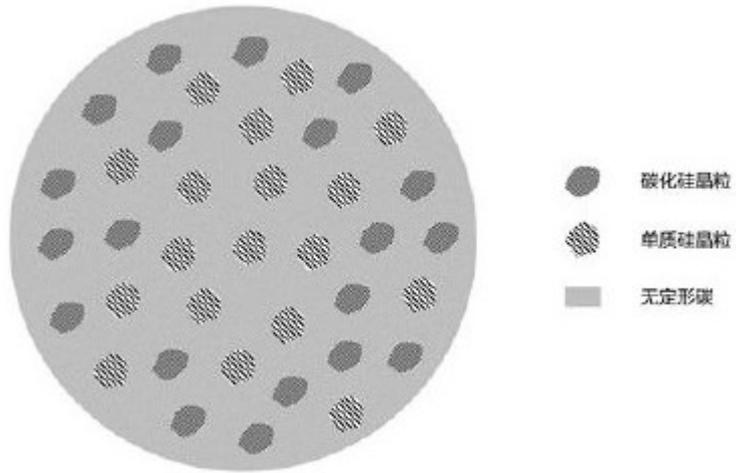


图1

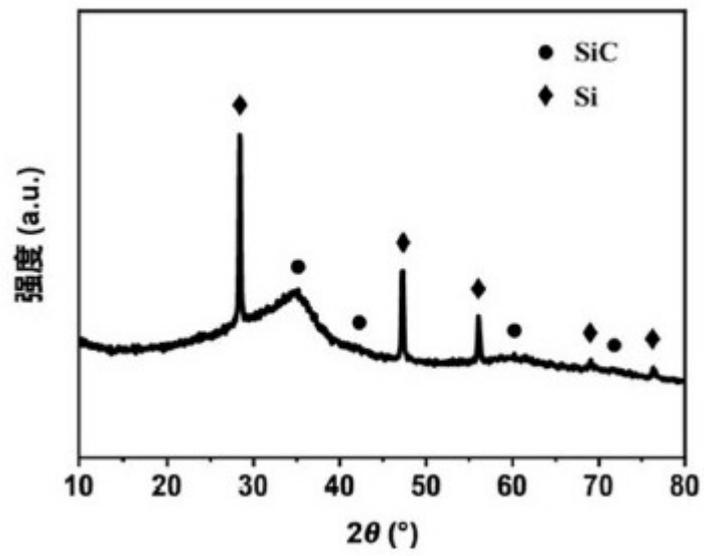


图2

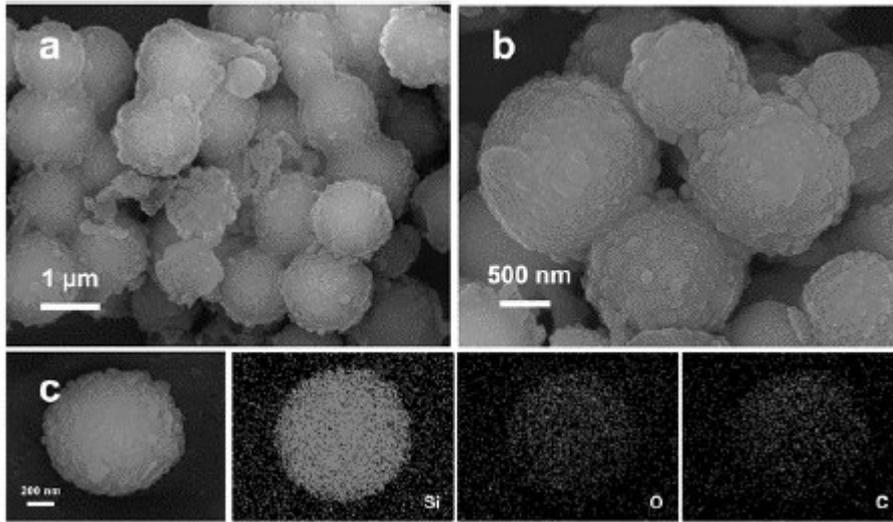


图3

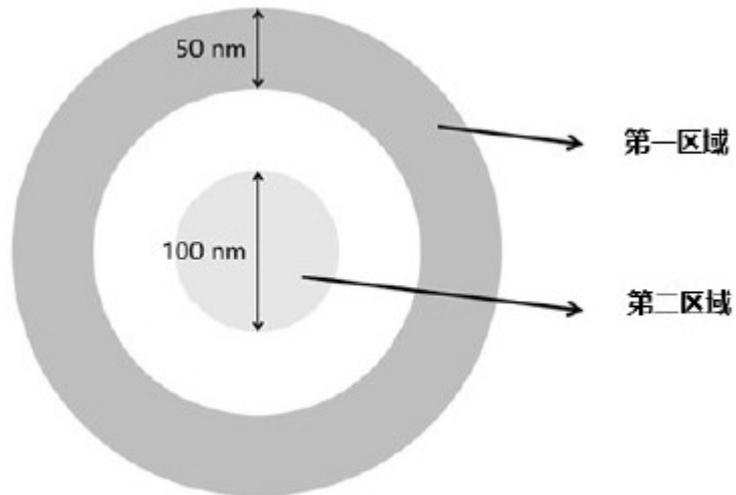


图4