

负极材料及其制备方法和应用以及锂离子电池

技术领域

本发明涉及锂离子电池领域，具体涉及具有核壳结构的负极材料
5 及其制备方法和应用以及锂离子电池。

背景技术

硅的理论比容量为 4200mAh/g，是目前克容量最高的电池负极材料，一旦成功应用，能显著提升锂电池的能量密度，使得一次充电续航 1000 公里成为可能。然而，硅的充放电机理和石墨的充放电机理不同，充放电过程中 Si 与电解液中 Li^+ 在界面处会不断生成固体电解质 (SEI) 薄膜，不可逆 SEI 的形成大量消耗了电解液和正极材料脱出的 Li，导致硅基负极材料首次库伦效率（可以简称“首效”）仅在 65-85 % 之间，造成极大的容量损失。另一方面，硅的电导率、锂离子扩散
10 速度均低于石墨，这将限制硅在大电流大功率条件下的性能表现。

为解决上述问题，科研人员采用掺杂、纳米化等工艺来提高硅基负极材料的综合电性能。公开号为 CN101179126B 的中国专利报道了一种用于锂离子电池的掺杂型硅基负极材料，其通过掺杂硼、铝、镓、锑和磷中至少一种元素，材料的首次库伦效率得到提升。
20 CN101179126B 在制备过程中需要进行高真空氩弧熔融焊接，反应温度高 ($>1000^\circ\text{C}$)，反应工艺复杂（涉及熔融焊接、低温吹炼、快速冷却，行星球磨等操作），成本较高。CN108172775A 报道了一种磷掺杂的硅基负极材料，实施例中磷掺杂的硅基负极比容量为 610.1mAh/g 时，首效为 91.7%。CN108172775A 制备过程需要喷雾干燥，产量低成本高。
25 CN103400971A 报道了硅酸锂掺杂的负极材料，Si 添加量为 50%， Li_2SiO_3 添加量为 35% 时，材料的比容量为 1156.2mAh/g，首效为 88.2%，该材料的循环稳定性和首次库伦效率仍有待提高。CN111653738A 报道了无定型碳包覆的硅碳负极材料，所述材料具有核壳结构，当可逆充电容量为 1765.54mAh/g 时，首效为 84.38%，50 次循环的充电容量保留率为 82.24%，仍有待提高。
30

如上所述，虽然硅基负极材料的改造已经获得了一些进步，但是通常仅能提升硅基负极材料的一个性能，而不是提升其综合电性能。

而在可操作地用于高能量密度锂离子电池时，却希望负极材料同时具有优良的可逆充电容量、首效和循环充电容量保留率，特别是同时具有优良的首效和循环充电容量保留率。鉴于以上情况，仍然需要开发同时具有改善的首效、可逆充电容量、循环充电容量保留率和导电性的硅基负极材料。另外，还需要一种操作简单的制备硅基负极材料的方法。

发明内容

本发明的目的是为了克服现有技术存在的硅基负极材料可逆充电容量低、首次库伦效率低的问题，提供一种具有核壳结构的负极材料、该负极材料的制备方法和该制备方法制得的负极材料以及一种锂离子电池。本公开提供的负极材料具有提高的可逆充电容量（也称为“可逆充电比容量”）和首次库伦效率，特别适用于锂离子电池。

为了实现上述目的，本发明第一方面提供一种负极材料，其具有核壳结构，所述核中包括含硅物质，所述壳中包括有机锂盐和多孔碳膜，其中至少一部分锂离子插层在多孔碳膜之中。

优选地，所述有机锂盐选自聚丙烯酸锂、聚甲基丙烯酸锂、聚马来酸锂、聚富马酸锂、羧甲基纤维素锂和海藻酸锂中的至少一种。

本发明第二方面提供一种负极材料的制备方法，包括以下步骤：

- (1) 将硅源与碳源混合，然后焙烧；
- (2) 将步骤(1)得到的焙烧产物与有机锂盐混合；
- (3) 将步骤(2)混合得到的物料进行真空冷冻干燥。

优选地，所述碳源为沥青，优选选自石油沥青、煤焦沥青、天然沥青和改性沥青中的至少一种。

本发明第三方面提供上述制备方法制得的负极材料。

本发明第四方面提供上述负极材料在锂离子电池中的应用。

本发明第五方面提供一种锂离子电池，所述锂离子电池包括本发明提供的所述的负极材料、含有锂元素的正极材料、隔膜和电解液。

具体地说，本发明可以体现为以下项：

- 1、一种硅碳负极材料，其特征在于，所述硅碳负极材料具有核壳结构，所述核中包括含硅物质，所述壳中包括有机锂盐和多孔碳膜。
- 2、第1项的硅碳负极材料，其中，所述核的外表面包覆有多孔碳

膜, 所述有机锂盐存在于所述多孔碳膜之中。

3、第1项的硅碳负极材料, 其中, 以所述硅碳负极材料的总量为基准, 所述有机锂盐的含量为5-34重量%, 含硅物质的含量为65-90重量%, 多孔碳膜的含量为1-10重量%;

5 优选地, 以所述硅碳负极材料的总量为基准, 所述有机锂盐的含量为10-30重量%, 含硅物质的含量为68-86重量%, 多孔碳膜的含量为1-6重量%;

优选地, 所述硅碳负极材料中还含有石墨; 进一步优选地, 所述石墨存在于所述核和/或壳中;

10 优选地, 含硅物质、有机锂盐和多孔碳膜的总量与石墨的质量比为1: 1-10, 进一步优选为1: 1-5。

4、第1项的硅碳负极材料, 其中, 所述硅碳负极材料的中值粒径为0.1-20 μm 。

5、第1-4项中任意一项的硅碳负极材料, 其中, 所述有机锂盐选自
15 聚丙烯酸锂、聚甲基丙烯酸锂、聚马来酸锂、聚富马酸锂、羧甲基纤维素锂和海藻酸锂中的至少一种;

优选地, 所述含硅物质选自单质硅、 SiO_x 和含硅合金中的至少一种,

其中, $0.6 < x < 1.5$; 优选地, 所述含硅合金选自硅-铝合金、硅-镁合
20 金、硅-锆合金和硅-硼合金中的至少一种。

6、一种硅碳负极材料的制备方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

(1) 将硅源与碳源混合, 然后焙烧;

(2) 将步骤(1)得到的焙烧产物与有机锂盐混合;

(3) 将步骤(2)混合得到的物料进行真空冷冻干燥。

25 7、第6项的制备方法, 其中, 所述硅源选自单质硅、 SiO_x 和含硅合金中的至少一种, 其中, $0.6 < x < 1.5$; 优选地, 所述含硅合金选自硅-铝合金、硅-镁合金、硅-锆合金和硅-硼合金中的至少一种;

优选地, 所述碳源选自石油沥青、煤焦沥青、天然沥青和改性沥青中的至少一种;

30 优选地, 所述硅源与所述碳源的质量比为1: (0.04-0.12)。

8、第6项的制备方法, 其中, 步骤(1)所述混合包括:

将硅源、碳源加入有机溶剂中, 然后进行超声搅拌, 优选超声搅

拌的时间为10-100min;

优选地,所述有机溶剂选自N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺和N-甲基吡咯烷酮中的至少一种;

优选地,所述焙烧的条件包括:在惰性气氛下,温度为600-1000
5 °C,优选为700-900°C;时间为10-240min,优选为20-60min。

9、第6-8项中任意一项的制备方法,其中,所述有机锂盐选自聚丙烯酸锂、聚甲基丙烯酸锂、聚马来酸锂、聚富马酸锂、羧甲基纤维素
10 锂和海藻酸锂中的至少一种;

优选地,相对于1重量份的硅源,所述有机锂盐的用量为0.05-0.5
10 重量份,优选为0.1-0.4重量份;

优选地,步骤(2)所述混合包括:将步骤(1)得到的焙烧产物、
有机锂盐加入溶剂中,搅拌4-48h。

10、第6-9项中任意一项的制备方法,其中,步骤(3)

所述真空冷冻干燥的条件包括:温度不高于-65°C,真空度不高于
15 120pa,时间为4-48h。

11、第6-10项中任意一项的制备方法,其中,该制备方法还包括在
步骤(1)和/或步骤(2)引入石墨。

12、第6-10项中任意一项的制备方法,其中,该制备方法还包括步
骤(4),所述步骤(4)包括:将步骤(3)真空冷冻干燥得到的产物
20 与石墨混合;

优选地,相对于1重量份的步骤(3)真空冷冻干燥得到的产物,
所述石墨的用量为1-15重量份,优选为1-5重量份。

13、第6-12项中任意一项的制备方法制得的硅碳负极材料。

14、第1-5和13项中任意一项的硅碳负极材料在锂离子电池中的应
25 用。

15、一种锂离子电池,所述锂离子电池包括第1-5和13项中任意一
项的硅碳负极材料、含有锂元素的正极材料、隔膜和电解液;

优选地,所述锂离子电池为液态锂离子电池、半固态锂离子电池
或者全固态锂离子电池。

30 本发明提供的具有核壳结构的负极材料中含有锂元素,并且至少
一部分锂元素以离子形式插层在多孔碳膜之中,不但可以解决传统硅
基负极可逆充电容量低、首次库伦效率低的问题,还能够抑制传统硅

基负极在充放电过程中由于“体积效应”引发的电极材料粉化、SEI膜不可控增长等问题。本发明所提供的负极材料在使用过程中无需进行预锂化处理，大幅提高了负极材料的可逆充电容量，可显著提高电池的能量密度。

5

附图说明

图 1 是实施例 1 制得的负极材料 S-1 的 TEM 照片，其中 A 为纳米硅核，B 为壳；

图 2 是实施例 1 制得的负极材料 S-1 的 X 射线光电电子能谱的全谱分析图；

图 3 是实施例 1 制得的负极材料 S-1 的 X 射线光电电子能谱的 Li 1s 谱分析图；

图 4 是实施例 1 制得的负极材料 S-1 的首次充放电曲线；

图 5 是实施例 1 制得的负极材料 S-1 的循环稳定测试曲线；

图 6 是对比例 1 中制得的负极材料 D-1 的首次充放电曲线；

图 7 是对比例 1 中制得的负极材料 D-1 的循环稳定测试曲线；和

图 8 是对比例 2 中制得的负极材料 D-2 的 X 射线光电电子能谱的 Li 1s 谱分析图。

具体实施方式

在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围应被视为在本文中具体公开。除了在实施例外，在本文中的所有数值都应理解为在所有情况下均由术语“约”修饰，无论“约”是否实际上出现在该数值之前。

在本说明书中，所述核壳结构，是指一种材料（如本发明中的碳源和有机锂盐）通过化学键或者其他作用力将另一种材料（如本发明中的硅源）均匀的包裹并形成的组装结构。优选地，本发明的具有核壳结构的负极材料具有纳米尺度。

在本说明书中，所述中值粒径，是指累计粒度分布百分数达到 50%

时所对应的粒径，中值粒径常用来表示粉体的平均粒度。在本发明中，无特殊说明情况下，所述负极材料的中值粒径可以通过动态光散射表征获得。

本发明第一方面提供一种负极材料，所述负极材料具有核壳结构，所述核中包括含硅物质，所述壳中包括有机锂盐和多孔碳膜，其中至少一部分锂离子插层在多孔碳膜之中。

采用该种实施方式既有利于提升锂离子的传输速率，又能够显著提高材料的首次库伦效率。根据本发明，优选地，所述负极材料还含有含磷包覆层。所述含磷包覆层位于所述核与所述壳之间。所述含磷包覆层包含具有稠环芳烃结构片段的聚合物。在一个变体中，具有稠环芳烃结构片段的聚合物的 ^{13}C -NMR 谱图在 110ppm-140ppm 的位置存在信号峰，从而显示了稠环芳烃结构片段的的存在。 ^{13}C -NMR 谱图中涉及稠环芳烃的化学位移公开在以下文献中：Harris, K. J., Reeve Z. E. M., et al. Electrochemical Changes in Lithium-Battery Electrodes Studied Using ^7Li NMR and Enhanced ^{13}C NMR of Graphene and Graphitic Carbons[J]. Chem. Mater. 2015, 27, 9, 3299–3305，在此将其全文引入作为参考。所述含磷包覆层中的磷和所述含硅物质中的硅通过化学键连接，优选所述化学键为 $\text{P}(\text{O})\text{-O-Si}$ 。磷与硅通过 $\text{P}(\text{O})\text{-O-Si}$ 连接可以通过 X 射线光电子能谱图来表征，或通过 ^{29}Si -NMR 谱图来表征。

根据本发明，优选地，所述负极材料中还含有石墨。尽管碳的理论容量远低于硅，但是在负极材料引入石墨可以补偿硅的较低导电率，同时还可以大幅度改善循环充电容量保留率。使用石墨也不存在硅负极材料在充放电时所经历的体积膨胀问题。本发明对于石墨的存在位置没有特别的限定，在制备过程中，由于制备方法的不同，其可以存在于核中，也可以存在于壳中，还可以同时存在于核中和壳中。

根据本发明的一种优选实施方式，所述石墨存在于所述核和/或壳中。

根据本发明，优选地，所述含硅物质选自单质硅、 SiO_x 和含硅合金中的至少一种，其中， $0.6 < x < 1.5$ 。所述含硅物质可以通过商购得到，也可以通过现有方法制备得到。

优选地，所述含硅合金选自硅-铝合金、硅-镁合金、硅-锆合金和硅-硼合金中的至少一种。本发明对所述含硅合金中硅的含量选择范围

较宽,例如,以所述含硅合金的总量为基准,硅的含量为 10-50 重量%。

本发明对含硅合金的制备方法没有特别的限定,现提供一种含硅合金的具体制备方法,本发明并不限于此。例如,硅-铝合金的制备方法优选包括以下步骤:1)将铝粉、硅粉在惰性气氛保护下,球磨 30min;2)

5 将上述混合物在 900℃下高温处理 10h。

根据本发明,所述有机锂盐优选为含有机酸官能团(优选为羧基)的化合物与含锂的碱性化合物形成的一类盐。优选地,所述有机锂盐选自聚丙烯酸锂、聚甲基丙烯酸锂、聚马来酸锂、聚富马酸锂、羧甲基纤维素锂和海藻酸锂中的至少一种。本发明对上述有机锂盐的分子
10 量选择范围较宽,优选地,所述有机锂盐的重均分子量为 2000-5000000,进一步优选为 80000-300000。

根据本发明,对于负极材料中,各组分的含量选择范围较宽,优选地,以所述负极材料的总量为基准,所述有机锂盐的含量为 5-34 重量%,含硅物质的含量为 65-90 重量%,多孔碳膜的含量为 1-10 重量%;
15 更优选地,以所述负极材料的总量为基准,所述有机锂盐的含量为 10-30 重量%,含硅物质的含量为 68-86 重量%,多孔碳膜的含量为 1-6 重量%。

根据本发明的一种优选实施方式,所述负极材料中还含有石墨;进一步优选地,所述石墨存在于所述核和/或壳中,更优选存在于所述
20 壳中。

本发明对所述石墨的含量选择范围较宽,优选地,含硅物质、有机锂盐和多孔碳膜的总量与石墨的质量比为 1:1-10,进一步优选为 1:1-5。

根据本发明,优选地,所述负极材料的中值粒径为 0.1-20 μm ,例如为 0.1 μm 、0.5 μm 、1 μm 、10 μm 、15 μm 、20 μm ,以及这些数值中的任意两个所构成的范围中的任意值。
25

本发明第二方面提供一种负极材料的制备方法,包括以下步骤:

(1) 将硅源与碳源混合,然后焙烧;

(2) 将步骤(1)得到的焙烧产物与有机锂盐混合;

30 (3) 将步骤(2)混合得到的物料进行真空冷冻干燥。

根据本发明,优选地,所述硅源为上述的含硅物质,或者为通过所述焙烧能够转化为上述的含硅物质的含硅前体,进一步优选地,所

述硅源为上述的含硅物质，其具体种类的选择如上所述，本发明在此不再赘述。

根据本发明，优选地，所述碳源为沥青，优选选自石油沥青、煤焦沥青、天然沥青和改性沥青中的至少一种。采用该种优选实施方式，
5 更有利于多孔碳的形成，更有利于进一步提高制得的负极材料的电化学性能。

本发明所述石油沥青、煤焦沥青、天然沥青和改性沥青具有本领域人员常规理解的含义，可以商购得到。

根据本发明，所述碳源的加入量与所述硅源的用量相关，优选地，
10 所述硅源与所述碳源的质量比为 1: (0.04-0.12)，例如为 1: 0.04、1: 0.05、1: 0.06、1: 0.07、1: 0.08、1: 0.09、1: 0.10、1: 0.11、1: 0.12，以及这些数值中的任意两个所构成的范围中的任意值。

根据本发明，优选地，步骤 (1) 所述混合包括：将硅源、碳源加入有机溶剂中，然后进行超声搅拌。采用该种优选实施方式，更有利于
15 于碳源均匀地包覆在硅表面。

根据本发明，对所述超声搅拌的时间选择范围较宽，以硅源与碳源能够分散于所述有机溶剂中为准，优选地，所述超声搅拌的时间为 10-100min，进一步优选为 20-60min。

根据本发明，所述有机溶剂可为本领域常规使用的有机溶剂，优选为 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺和 N-甲基吡咯烷酮中的至少一种。
20

本发明对有机溶剂的加入量选择范围较宽，例如混合得到的浆液的固含量为 10-35 重量%。

根据本发明的一种具体实施方式，该方法还包括在步骤 (1) 所述
25 混合之后，对混合得到的物料进行分离，将分离得到的固体进行所述焙烧。所述分离可以为本领域常规分离方法，例如离心分离。优选地，该方法还包括对所述分离得到的固体进行干燥，然后进行所述焙烧。本发明对所述干燥的条件选择范围较宽，优选地，温度为 80-150℃，时间为 1-10h。

30 根据本发明，优选地，所述焙烧的条件包括：在惰性气氛下，温度为 600-1000℃，优选为 700-900℃；时间为 10-240min，优选为 20-60min。所述惰性气氛可以由氮气、氦气、氩气和氙气中的至少一种

提供，本发明实施例部分以氮气为例进行示例性说明，本发明并不限于此。

本发明对所述焙烧的升温速率没有特别的限定，例如，可以为 1-10 °C/min。本发明实施例中以 5 °C/min 为例进行示例性说明，本发明并不
5 限于此。

根据本发明的一种具体实施方式，该方法包括待步骤（1）得到的焙烧产物降温（优选降至 50 °C 以下，例如室温 25 °C）后进行所述步骤（2）。所述降温可以为自然降温。

根据本发明，所述有机锂盐的种类选择如上所述，本发明在此不
10 再赘述。

根据本发明，优选地，相对于 1 重量份的硅源，所述有机锂盐的用量为 0.05-0.5 重量份，优选为 0.1-0.4 重量份。

本发明对步骤（2）所述的步骤（1）得到的焙烧产物和有机锂盐的混合的具体方式没有特别的限定，优选地，步骤（2）所述混合包括：
15 将步骤（1）得到的焙烧产物、有机锂盐加入溶剂中，搅拌 4-48h。本发明对溶剂的加入量选择范围较宽，例如混合得到的浆液的固含量为 10-35 重量%。优选地，所述溶剂为水。

本发明步骤（3）所述真空冷冻干燥可以保证步骤（1）焙烧得到的多孔碳的结构，并且至少一部分锂离子插层在多孔碳膜之中。

20 理论上，真空冷冻干燥的温度和真空度越低越好，但随着温度和真空度的降低，能耗会增大，且真空冷冻干燥设备也具有设备极限，从能耗和效果两方面考虑，优选地，步骤（3）所述真空冷冻干燥的条件包括：温度不高于 -65 °C，优选为 -80 °C 至 -65 °C；真空度不高于 120pa，优选为 90-120pa。

25 本发明对于所述真空冷冻干燥的时间选择范围较宽，优选地，所述真空冷冻干燥的时间为 4-48h，优选为 8-32h。

根据本发明，该方法还优选包括，在步骤（1）之前，形成含磷包覆层，例如通过以下方法：（a）在 30-80 °C 使含硅物质、磷源和溶剂接触，从而使磷源分布在含硅物质外周；和（b）进行程序升温焙烧，
30 使在含硅物质外周的磷源转化为包含具有稠环芳烃结构片段的聚合物，其中所述程序升温焙烧包括：

以第一升温速率升温到 400-500 °C 的第一温度，

以第二升温速率升温到 600-800℃的第二温度，其中第二升温速率低于第一升温速率，和

在所述第二温度下保温。

所述磷源为可以转化为包含稠环芳烃结构片段的聚合物的任何含磷的前体，例如通过缩聚进行转化。优选磷源选自有机多元磷酸及其酯或盐，优选的有机多元磷酸为植酸。在步骤（a）中，优选所述溶剂为甲苯、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺和 N-甲基吡咯烷酮中的至少一种。优选溶剂的加入量使得，在步骤（a）中的物料的固含量为 5-40 重量%。优选地，所述程序升温焙烧包括：以 1-10℃/min，优选 5-10℃/min 的第一升温速率升温至 450-500℃的第一温度，例如 480℃；再以 1-5℃/min，优选 1-3℃/min 的第二升温速率升温至 600-650℃的第二温度，例如 620℃；在所述第二温度下保温 1-8h，优选 2-4h。

根据本发明，该方法还优选包括引入石墨的步骤。所述石墨可以在步骤（1）和/或步骤（2）中引入，也可以在步骤（3）之后引入。

根据本发明的一种优选实施方式，该制备方法还包括在步骤（1）和/或步骤（2）引入石墨。具体地，在步骤（1）中引入的具体实施方式包括但不限于将硅源、碳源和石墨混合，然后焙烧。具体地，在步骤（2）中引入的具体实施方式包括但不限于将步骤（1）得到的焙烧产物、有机锂盐与石墨混合。

根据本发明的另一种优选实施方式，该制备方法还包括步骤（4），所述步骤（4）包括：将步骤（3）真空冷冻干燥得到的产物与石墨混合。

根据本发明，优选所述石墨在步骤（4）引入。采用该种优选实施方式更易于调整制得的负极材料的可逆充电容量。

根据本发明的一种优选实施方式，相对于 1 重量份的步骤（3）真空冷冻干燥得到的产物，所述石墨的用量为 1-15 重量份，优选为 1-5 重量份。

本发明第三方面提供上述制备方法制得的负极材料。所述负极材料的结构和组成特征如上所述，在此不再赘述。

本发明第四方面提供上述负极材料在锂离子电池中的应用。与传统纯石墨负极材料相比，上述负极材料由于含有理论容量更高的硅，从而可逆充电容量显著提升，因此在将上述负极材料用于锂离子电池

中时，可以提高锂电池的能量密度。

本发明第五方面提供一种锂离子电池，所述锂离子电池包括本发明提供的负极材料、含有锂元素的正极材料、隔膜和电解液。

根据本发明提供的锂离子电池的结构可以为本领域技术人员所公知，一般来说，隔膜位于正极片和负极片之间。正极片上含有所述正极材料，负极片含有所述负极材料。本发明对所述含有锂元素的正极材料的具体组成没有特别的限定，可以为本领域常规使用的含有锂元素的正极材料。

根据本发明提供的锂离子电池，所述隔膜可以选自本领域技术人员公知的锂离子电池中所用的各种隔膜，例如聚丙烯微孔膜、聚乙烯毡、玻璃纤维毡或超细玻璃纤维纸。

根据本发明提供的锂离子电池，所述电解液可为各种常规的电解液，例如非水电解液。所述非水电解液为电解质锂盐在非水溶剂中形成的溶液，可以使用本领域技术人员已知的常规的非水电解液。比如电解质可以选自六氟磷酸锂（ LiPF_6 ）、高氯酸锂（ LiClO_4 ）、四氟硼酸锂（ LiBF_4 ）、六氟砷酸锂（ LiAsF_6 ）和六氟硅酸锂（ LiSiF_6 ）中的至少一种。非水溶剂可以选自链状酸酯、环状酸酯或其混合物。链状酸酯可以为碳酸二甲酯（DMC）、碳酸二乙酯（DEC）、碳酸甲乙酯（EMC）、碳酸甲丙酯（MPC）和碳酸二丙酯（DPC）中的至少一种。环状酸酯可以为碳酸乙烯酯（EC）、碳酸丙烯酯（PC）和碳酸亚乙烯酯（VC）中的至少一种。

以下将通过实施例对本发明进行详细描述。实施例旨在描述而非以任何方式限制本发明。

测试方法

1. 材料的确认

1.1 透射电子显微镜图（TEM）

采用透射电子显微镜对负极材料样品的形貌进行表征，具体地，所述透射电子显微镜为日本电子株式会社的型号为 JEM-2100 的透射电子显微镜，测试条件：加速电压 160KV，样品置于铜支持网后插入电镜进行观察，所述观察时使用 80 万倍的放大倍率。

1.2 X 射线光电子能谱的全谱分析图

采用美国 ThermoFisher Scientific 公司的 ESCALAB 250Xi 型 X 射

线光电电子能谱测试仪对负极材料样品进行表征，测试条件包括：室温 25℃，真空度小于 5×10^{-10} mba，工作电压 15KV，采用 Al K α 作为射线源，全谱通过能 100eV，步长 1.0eV。

1.3 X 射线光电电子能谱的 Li 1s 谱分析图

- 5 采用美国 ThermoFisher Scientific 公司的 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电电子能谱测试仪对负极材料样品进行表征，测试条件包括：室温 25℃，真空度小于 5×10^{-10} mba，工作电压 15KV，采用 Al K α 作为射线源，窄谱通过能 30eV，步长 0.05eV，束斑是 500 μ m。

1.4 中值粒径 (D_{50})

- 10 参照 GB/T 19077-2016，通过动态光散射表征获得中值粒径。

2. 材料的电性能

- 将以下实施例和对比例中制备的负极材料组装成锂离子电池样品，采用武汉蓝电电池测试系统 (CT2001B) 对装配得到的锂离子电池样品的电化学性能进行测试。测试条件包括：电压范围 0.005V-3V。每个
- 15 负极材料样品组装 10 个纽扣电池形式的样品，在同样的电压和电流下测试样品的电池性能，取平均值作为测量值。

2.1 首次充放电曲线

- 在 0.05V-3V 的电压范围，以及 0.1C 倍率下，对组装的锂离子电池样品进行首次充放电，获得其首次充放电曲线。电池测试系统
- 20 (CT2001B) 将给出测试电池样品的首次放电容量和首次充电容量。首次放电容量为所用负极材料的比容量，首次充电容量为所用负极材料的可逆充电容量。通过两者可以计算出首次库伦效率 (简称为“首效”)：

首次库伦效率 = 负极材料的可逆充电容量 / 负极材料的比容量。

- 25 2.2 循环稳定性测试

在 0.2C 的倍率下，对组装的锂离子电池样品进行选定次数，例如 20、50 或 100 次充放电循环，测量每次循环时样品的可逆充电容量，并由此计算各个循环的循环充电容量保留率，其中：

- 循环充电容量保留率 = 相应循环序号下的可逆充电容量 / 首次充电
- 30 时的可逆充电容量 $\times 100\%$

以循环次数为横坐标和循环充电容量保留率为纵坐标作图得到循环稳定性测试曲线。

3. 试剂

以下实施例和对比例中,石油沥青商购自泰普克公司,牌号为PMA。
煤焦沥青商购自隆鑫物贸有限公司,牌号为低温沥青(100-115)。

聚丙烯酸锂通过自行制备得到,具体包括:取重均分子量 240000
5 的聚丙烯酸 10g 加入到 40g 去离子水中,配制质量分数为 20%的聚丙烯酸溶液。称取 3.4g 氢氧化锂,加入到上述聚丙烯酸溶液中,于 40℃ 下加热搅拌直至所有固体全部溶解,100℃干燥 4h,得聚丙烯酸锂。

聚甲基丙烯酸锂通过自行制备得到,具体包括:取重均分子量
240000 的聚甲基丙烯酸 10g 加入到 40g 去离子水中,配制质量分数为
10 20%的聚甲基丙烯酸溶液。称取 3.4g 氢氧化锂,加入到上述聚甲基丙烯酸溶液中,于 40℃ 下加热搅拌直至所有固体全部溶解,100℃干燥 4h,得聚甲基丙烯酸锂。

聚马来酸锂通过自行制备得到,具体包括:取重均分子量 240000
的聚马来酸 10g 加入到 40g 去离子水中,配制质量分数为 20%的聚马
15 来酸溶液。称取 3.4g 氢氧化锂,加入到上述聚马来酸溶液中,于 40℃ 下加热搅拌直至所有固体全部溶解,100℃干燥 4h,得聚马来酸锂。

聚富马酸锂通过自行制备得到,具体包括:取重均分子量 240000
的聚富马酸 10g 加入到 40g 去离子水中,配制质量分数为 20%的聚富
20 马酸溶液。称取 3.4g 氢氧化锂,加入到上述聚富马酸溶液中,于 40℃ 下加热搅拌直至所有固体全部溶解,100℃干燥 4h,得聚富马酸锂。

羧甲基纤维素锂通过自行制备得到,具体包括:取重均分子量
120000 的羧甲基纤维素钠 10g 加入到 40g 去离子水中,配制质量分数
为 20%的羧甲基纤维素钠溶液。称取 3.1g 氢氧化锂,加入到上述羧甲
基纤维素钠溶液中,于 40℃ 下加热搅拌直至所有固体全部溶解,100
25 ℃干燥 4h,得羧甲基纤维素锂。

海藻酸锂通过自行制备得到,具体包括:取重均分子量 80000 的
海藻酸钠 10g 加入到 40g 去离子水中,配制质量分数为 20%的海藻酸
钠溶液。称取 1.2g 氢氧化锂,加入到上述海藻酸钠溶液中,于 40℃ 下
加热搅拌直至所有固体全部溶解,100℃干燥 4h,得海藻酸锂。

30 其中,聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚马来酸、聚富马酸、羧甲基纤维素钠和海藻酸钠商购自阿拉丁试剂公司。

以下实施例和对比例中,所述室温是指 25℃。

实施例 1

(1) 取 D50 为 120nm 的硅粉 1g 和 0.12g 石油沥青, 加入到 10g 的 N,N-二甲基甲酰胺中, 超声搅拌 40 分钟。

(2) 搅拌结束后, 将上述浆料转移至 50mL 离心管内, 以 5000rpm 5 转速, 离心 5 分钟, 收集下层固体, 干燥 (100℃, 4h)。

(3) 将步骤 (2) 所得沥青包覆硅置于管式炉中, 以 5℃/min 速率升温至 800℃, 并在氮气气氛下保温 30 分钟, 结束后自然冷却至室温, 即得碳包覆硅。

(4) 取聚丙烯酸锂 0.125g, 与步骤 (3) 中所得碳包覆硅共同置 10 于 3mL 去离子水中, 室温下搅拌 12h。随后, 将搅拌好的浆料置于冷阱温度 -80℃、腔体真空度 100pa 的冷冻真空干燥箱中, 干燥 12h 即得含锂的负极材料 S-1。含锂的负极材料 S-1 的中值粒径以及各组分的含量列于表 1 中。

对含锂的负极材料 S-1 进行取样, 并如上所述进行材料的确定。图 15 1 是所述含锂的负极 S-1 的 TEM 照片。从图中可以看出纳米硅颗粒被均匀的包裹, 具有核壳结构, 所述核的外表面包覆有多孔碳膜。图 2 是所述含锂的负极材料 S-1 的 X 射线光电子能谱的全谱分析图, 从图中可以看出所述负极材料中含有锂、碳、硅元素。图 3 为所述含锂的负极材料 S-1 的 Li1s 谱图。如图 3 所示, 在结合能为 64.1eV 处出现显 20 著的信号峰。该信号峰对应于 LiC_6 复合物。 LiC_6 复合物的形成意味着, 有 Li^+ 迁移入多孔碳膜中碳原子片层之间, 即锂离子插层在所述多孔碳膜之中。

分别以实施例 1 所得含锂的负极材料 S-1、金属锂片为正极、负极, 使用 1mol/L 的 LiPF_6 溶液 (碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯以 3: 7 体积比混 25 合作为溶剂) 为电解液, 聚丙烯微孔膜为隔膜, 组装为 CR2016 纽扣电池形式的样品, 如上所述测定电池样品的电性能, 以表征实施例 1 的所述含锂的负极材料 S-1 的电学性能。

图 4 为基于实施例 1 的所述含锂的负极材料 S-1 的纽扣电池的首次充放电曲线。如图所示, 实施例 1 所述含锂的负极材料 S-1 的可逆充电 30 容量为 3000mAh/g, 首次库伦效率为 86.9%。

图 5 为基于实施例 1 的所述含锂的负极材料 S-1 的纽扣电池的循环稳定性测试曲线。如图所示, 实施例 1 的所述含锂的负极材料 S-1 在

0.2C 的充放电倍率下，经 20 次循环后，充电容量保留率约为 92%。

对比例 1

(1) 取 D50 为 120nm 的硅粉 1g 和 0.12g 石油沥青，加入到 10g 的 N,N-二甲基甲酰胺中，超声搅拌 40 分钟。

5 (2) 搅拌结束后，将上述浆料转移至 50mL 离心管内，以 5000rpm 转速，离心 5 分钟，收集下层固体，干燥 (100℃, 4h)。

(3) 将步骤 (2) 所得沥青包覆硅置于管式炉中，以 5℃/min 速率升温至 800℃，并在氮气气氛下保温 30 分钟，结束后自然冷却至室温，即得碳包覆硅，将其作为负极材料 D-1。

10 按照实施例 1 的方法组装电池并进行电学性能测试，不同的是，将含锂的负极材料 S-1 替换为对比例 1 制得的负极材料 D-1。

图 6 为基于对比例 1 的负极材料 D-1 的纽扣电池的首次充放电曲线。如图所示，对比例 1 的负极材料的可逆充电容量为 908mAh/g，首次库伦效率为 38.9%。

15 图 7 为基于对比例 1 的负极材料的纽扣电池的循环稳定性测试曲线。如图所示，对比例 1 的负极材料在 0.2C 的充放电倍率下，经 12 次循环后，充电容量保留率为 6%。

对比例 2

按照实施例 1 的方法，不同的是，将搅拌好的浆料置于空气中进行干燥 (温度为 100℃)，干燥 12h 即得含锂的负极材料 D-2。

20 对含锂的负极材料 D-2 进行取样，并如上所述进行材料的确定。图 8 为所述含锂的负极材料 D-2 的 Li1s 谱图。如图 8 所示，在结合能为 56.3eV 处出现信号峰，此处归属于有机锂盐 (聚丙烯酸锂) 的信号峰，而在对应于 LiC₆ 复合物的结合能为 64.1eV 处，没有发现显著的信号峰。这意味着，未发生锂离子插层在所述多孔碳膜之中。

25 按照实施例 1 的方法组装电池并进行电学性能测试，不同的是，将含锂的负极材料 S-1 替换为对比例 2 制得的材料。测试结果表明，对比例 2 所述材料的可逆充电容量为 795mAh/g，首次库伦效率为 36.3%，所述材料在 0.2C 的充放电倍率下，经 20 次循环后，充电容量保留率约为 30%。

对比例 3

按照实施例 1 的方法，不同的是，将聚丙烯酸锂替换为等质量的

碳酸锂，得到含锂的负极材料 D-3。

按照实施例 1 的方法组装电池并进行电学性能测试，不同的是，将含锂的负极材料 S-1 替换为对比例 3 制得的材料。测试结果表明，对比例 3 所述材料的可逆充电容量为 820mAh/g，首次库伦效率为 31%，所述材料在 0.2C 的充放电倍率下，经 10 次循环后，充电容量保留率约为 10%。

实施例 2

(1) 取 D50 为 120nm 的硅粉 1g 和 0.04g 石油沥青，加入到 10g 的 N,N-二甲基甲酰胺中，超声搅拌 40 分钟。

10 (2) 搅拌结束后，将上述浆料转移至 50mL 离心管内，以 5000rpm 转速，离心 5 分钟，收集下层固体，干燥 (100℃，4h)。

(3) 将步骤 (2) 所得沥青包覆硅置于管式炉中，以 5℃/min 速率升温至 800℃，并在氮气气氛下保温 30 分钟，结束后自然冷却至室温，即得碳包覆硅。

15 (4) 取聚丙烯酸锂 0.15g，与步骤 (3) 中所得碳包覆硅共同置于 3mL 去离子水中，室温下搅拌 12h。随后，将搅拌好的浆料置于冷阱温度 -80℃、腔体真空度 100pa 的冷冻真空干燥箱中，干燥 12h 即得含锂的负极材料 S-2。含锂的负极材料 S-2 的中值粒径以及各组分的含量列于表 1 中。

20 含锂的负极材料 S-2 的 TEM 图、X 射线光电子能谱的全谱分析图和 X 射线光电子能谱的 Li1s 谱分析图分别与图 1-图 3 相似，说明制得的含锂的负极材料 S-2 具有核壳结构，所述核的外表面包覆有多孔碳膜，并且锂离子插层在所述多孔碳膜之中。

按照实施例 1 的方法组装电池并进行电学性能测试，不同的是，将含锂的负极材料 S-1 替换为实施例 2 制得的材料。测试结果表明，实施例 2 所述材料的可逆充电容量为 2812mAh/g，首次库伦效率为 87.6%，所述材料在 0.2C 的充放电倍率下，经 15 次循环后，充电容量保留率约为 90%。

实施例 3

30 (1) 取 D50 为 120nm 的硅粉 1g 和 0.08g 石油沥青，加入到 10g 的 N,N-二甲基甲酰胺中，超声搅拌 40 分钟。

(2) 搅拌结束后，将上述浆料转移至 50mL 离心管内，以 5000rpm

转速，离心 5 分钟，收集下层固体，干燥（100℃，4h）。

（3）将步骤（2）所得沥青包覆硅置于管式炉中，以 5℃/min 速率升温至 700℃，并在氮气气氛下保温 30 分钟，结束后自然冷却至室温，即得碳包覆硅。

- 5 （4）取聚丙烯酸锂 0.3g，与步骤（3）中所得碳包覆硅共同置于 3mL 去离子水中，室温下搅拌 12h。随后，将搅拌好的浆料置于冷阱温度 -80℃、腔体真空度 100pa 的冷冻真空干燥箱中，干燥 12h 即得含锂的负极材料 S-3。含锂的负极材料 S-3 的中值粒径以及各组分的含量列于表 1 中。

- 10 含锂的负极材料 S-3 的 TEM 图、X 射线光电子能谱的全谱分析图和 X 射线光电子能谱的 Li1s 谱分析图分别与图 1-图 3 相似，说明制得的含锂的负极材料 S-3 具有核壳结构，所述核的外表面包覆有多孔碳膜，并且锂离子插层在所述多孔碳膜之中。

- 按照实施例 1 的方法组装电池并进行电学性能测试，不同的是，
15 将含锂的负极材料 S-1 替换为实施例 3 制得的材料。测试结果表明，实施例 3 所述材料的可逆充电容量为 2760mAh/g，首次库伦效率为 89.3%，所述材料在 0.2C 的充放电倍率下，经 15 次循环后，充电容量保留率约为 85%。

实施例 4

- 20 （1）取 D50 为 300nm 的硅粉 1g 和 0.08g 石油沥青，加入到 10g 的 N,N-二甲基甲酰胺中，超声搅拌 40 分钟。

（2）搅拌结束后，将上述浆料转移至 50mL 离心管内，以 5000rpm 转速，离心 5 分钟，收集下层固体，干燥（100℃，4h）。

- （3）将步骤（2）所得沥青包覆硅置于管式炉中，以 5℃/min 速率
25 升温至 900℃，并在氮气气氛下保温 30 分钟，结束后自然冷却至室温，即得碳包覆硅。

- （4）取海藻酸锂 0.32g，与步骤（3）中所得碳包覆硅共同置于 3mL 去离子水中，室温下搅拌 12h。随后，将搅拌好的浆料置于冷阱温度 -80℃、腔体真空度 100pa 的冷冻真空干燥箱中，干燥 12h 即得含锂的
30 负极材料 S-4。含锂的负极材料 S-4 的中值粒径以及各组分的含量列于表 1 中。

含锂的负极材料 S-4 的 TEM 图、X 射线光电子能谱的全谱分析图

和 X 射线光电子能谱的 Li/s 谱分析图分别与图 1-图 3 相似,说明制得的含锂的负极材料 S-4 具有核壳结构,所述核的外表面包覆有多孔碳膜,并且锂离子插层在所述多孔碳膜之中。

按照实施例 1 的方法组装电池并进行电学性能测试,不同的是,
5 将含锂的负极材料 S-1 替换为实施例 4 制得的材料。测试结果表明,实施例 4 所述材料的可逆充电容量为 2720mAh/g ,首次库伦效率为 87.9% ,所述材料在 0.2C 的充放电倍率下,经 15 次循环后,充电容量保留率约为 85% 。

实施例 5

10 (1) 取 D50 为 300nm 的硅粉 1g 和 0.08g 石油沥青,加入到 10g 的 N,N -二甲基甲酰胺中,超声搅拌 40 分钟。

(2) 搅拌结束后,将上述浆料转移至 50mL 离心管内,以 5000rpm 转速,离心 5 分钟,收集下层固体,干燥 (100°C , 4h)。

(3) 将步骤 (2) 所得沥青包覆硅置于管式炉中,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率
15 升温至 800°C ,并在氮气气氛下保温 30 分钟,结束后自然冷却至室温,即得碳包覆硅。

(4) 取羧甲基纤维素锂 0.42g ,与步骤 (3) 中所得碳包覆硅共同置于 3mL 去离子水中,室温下搅拌 12h 。随后,将搅拌好的浆料置于冷阱温度 -80°C 、腔体真空度 100pa 的冷冻真空干燥箱中,干燥 12h 即
20 得含锂的负极材料 S-5。含锂的负极材料 S-5 的中值粒径以及各组分的含量列于表 1 中。

含锂的负极材料 S-5 的 TEM 图、X 射线光电子能谱的全谱分析图和 X 射线光电子能谱的 Li/s 谱分析图分别与图 1-图 3 相似,说明制得的含锂的负极材料 S-5 具有核壳结构,所述核的外表面包覆有多孔碳膜,
25 并且锂离子插层在所述多孔碳膜之中。

按照实施例 1 的方法组装电池并进行电学性能测试,不同的是,将含锂的负极材料 S-1 替换为实施例 5 制得的材料。测试结果表明,实施例 5 所述材料的可逆充电容量为 2870mAh/g ,首次库伦效率为 86.1% ,所述材料在 0.2C 的充放电倍率下,经 18 次循环后,充电容量保留率
30 约为 91% 。

实施例 6

(1) 取 D50 为 120nm 的硅粉 1g 和 0.08g 石油沥青,加入到 10g

的 N,N-二甲基甲酰胺中, 超声搅拌 40 分钟。

(2) 搅拌结束后, 将上述浆料转移至 50mL 离心管内, 以 5000rpm 转速, 离心 5 分钟, 收集下层固体, 干燥 (100℃, 4h)。

(3) 将步骤 (2) 所得沥青包覆硅置于管式炉中, 以 5℃/min 速率
5 升温至 800℃, 并在氮气气氛下保温 30 分钟, 结束后自然冷却至室温, 即得碳包覆硅。

(4) 取聚丙烯酸锂 0.15g, 与步骤 (3) 中所得碳包覆硅共同置于 3mL 去离子水中, 室温下搅拌 12h。随后, 将搅拌好的浆料置于冷阱温度 -80℃、腔体真空度 100pa 的冷冻真空干燥箱中, 干燥 12h。

10 (5) 将步骤 (4) 干燥得到的产物与人造石墨按照 1: 4 的质量比共混, 得到设计容量为 900mAh/g 的含锂的负极材料 S-6。含锂的负极材料 S-6 的中值粒径以及各组分的含量列于表 1 中。

含锂的负极材料 S-6 的 TEM 图、X 射线光电子能谱的全谱分析图和 X 射线光电子能谱的 Li1s 谱分析图分别与图 1-图 3 相似, 说明制得
15 的含锂的负极材料 S-6 具有核壳结构, 所述核的外表面包覆有多孔碳膜和石墨, 并且锂离子插层在所述多孔碳膜之中。

按照实施例 1 的方法组装电池并进行电学性能测试, 不同的是, 将含锂的负极材料 S-1 替换为实施例 6 制得的材料。测试结果表明, 实施例 6 所述材料的可逆充电容量为 912mAh/g, 首次库伦效率为 90.6%,
20 所述材料在 0.2C 的充放电倍率下, 经 100 次循环后, 充电容量保留率约为 96%。

实施例 7

(1) 取 D50 为 120nm 的硅粉 1g 和 0.08g 石油沥青, 加入到 10g 的 N,N-二甲基甲酰胺中, 超声搅拌 40 分钟。

25 (2) 搅拌结束后, 将上述浆料转移至 50mL 离心管内, 以 5000rpm 转速, 离心 5 分钟, 收集下层固体, 干燥 (100℃, 4h)。

(3) 将步骤 (2) 所得沥青包覆硅置于管式炉中, 以 5℃/min 速率升温至 800℃, 并在氮气气氛下保温 30 分钟, 结束后自然冷却至室温, 即得碳包覆硅。

30 (4) 取聚丙烯酸锂 0.15g, 与步骤 (3) 中所得碳包覆硅共同置于 3mL 去离子水中, 室温下搅拌 12h。随后, 将搅拌好的浆料置于冷阱温度 -80℃、腔体真空度 100pa 的冷冻真空干燥箱中, 干燥 12h。

(5) 将步骤(4)干燥得到的产物与人造石墨按照 1: 5 的质量比共混, 得到设计容量为 700mAh/g 的含锂的负极材料 S-7。含锂的负极材料 S-7 的中值粒径以及各组分的含量列于表 1 中。

含锂的负极材料 S-7 的 TEM 图、X 射线光电子能谱的全谱分析图
5 和 X 射线光电子能谱的 $Li1s$ 谱分析图分别与图 1-图 3 相似, 说明制得的含锂的负极材料 S-7 具有核壳结构, 所述核的外表面包覆有多孔碳膜和石墨, 并且锂离子插层在所述多孔碳膜之中。

按照实施例 1 的方法组装电池并进行电学性能测试, 不同的是, 将含锂的负极材料 S-1 替换为实施例 7 制得的材料。测试结果表明, 实
10 施例 7 所述材料的可逆充电容量为 752mAh/g, 首次库伦效率为 91.2%, 所述材料在 0.2C 的充放电倍率下, 经 150 次循环后, 充电容量保留率约为 96%。

实施例 8

(1) 取 D50 为 120nm 的硅粉 1g 和 0.08g 石油沥青, 加入到 10g
15 的 N,N-二甲基甲酰胺中, 超声搅拌 40 分钟。

(2) 搅拌结束后, 将上述浆料转移至 50mL 离心管内, 以 5000rpm 转速, 离心 5 分钟, 收集下层固体, 干燥 (100℃, 4h)。

(3) 将步骤(2)所得沥青包覆硅置于管式炉中, 以 5℃/min 速率升温至 800℃, 并在氮气气氛下保温 30 分钟, 结束后自然冷却至室温,
20 即得碳包覆硅。

(4) 取聚丙烯酸锂 0.15g, 与步骤(3)中所得碳包覆硅共同置于 3mL 去离子水中, 室温下搅拌 12h。随后, 将搅拌好的浆料置于冷阱温度 -80℃、腔体真空度 100pa 的冷冻真空干燥箱中, 干燥 12h。

(5) 将步骤(4)干燥得到的产物与人造石墨按照 1: 1 的质量比
25 共混, 得到设计容量为 1500mAh/g 的含锂的负极材料 S-8。含锂的负极材料 S-8 的中值粒径以及各组分的含量列于表 1 中。

含锂的负极材料 S-8 的 TEM 图、X 射线光电子能谱的全谱分析图
和 X 射线光电子能谱的 $Li1s$ 谱分析图分别与图 1-图 3 相似, 说明制得的含锂的负极材料 S-8 具有核壳结构, 所述核的外表面包覆有多孔碳膜
30 和石墨, 并且锂离子插层在所述多孔碳膜之中。

按照实施例 1 的方法组装电池并进行电学性能测试, 不同的是, 将含锂的负极材料 S-1 替换为实施例 8 制得的材料。测试结果表明, 实

施例8所述材料的可逆充电容量为1512mAh/g,首次库伦效率为88.9%,所述材料在0.2C的充放电倍率下,经150次循环后,充电容量保留率约为90%。

实施例9

5 (1)取D50为120nm的氧化亚硅粉(SiO_x , $x=1$)1g和0.08g石油沥青,加入到10g的N,N-二甲基甲酰胺中,超声搅拌40分钟。

(2)搅拌结束后,将上述浆料转移至50mL离心管内,以5000rpm转速,离心5分钟,收集下层固体,干燥(100℃,4h)。

10 (3)将步骤(2)所得沥青包覆氧化亚硅置于管式炉中,以5℃/min速率升温至750℃,并在氮气气氛下保温30分钟,结束后自然冷却至室温,即得碳包覆氧化亚硅。

(4)取聚丙烯酸锂0.15g,与步骤(3)中所得碳包覆氧化亚硅共同置于3mL去离子水中,室温下搅拌12h。随后,将搅拌好的浆料置于冷阱温度-80℃、腔体真空度100pa的冷冻真空干燥箱中,干燥12h
15 即得含锂的氧化亚硅负极材料S-9。含锂的氧化亚硅负极材料S-9的中值粒径以及各组分的含量列于表1中。

含锂的氧化亚硅负极材料S-9的TEM图、X射线光电子能谱的全谱分析图和X射线光电子能谱的Li1s谱分析图分别与图1-图3相似,说明制得的含锂的氧化亚硅负极材料S-9具有核壳结构,所述核的外表面
20 面包覆有多孔碳膜,并且锂离子插层在所述多孔碳膜之中。

按照实施例1的方法组装电池并进行电学性能测试,不同的是,将含锂的负极材料S-1替换为实施例9制得的材料。测试结果表明,实施例9所述材料的可逆充电容量为1632mAh/g,首次库伦效率为83.1%,所述材料在0.2C的充放电倍率下,经200次循环后,充电容量保留率
25 约为90%。

实施例10

(1)按质量比4:1取D50为100nm的铝粉、D50为120nm的硅粉在氮气气氛保护下,球磨30min,将所得混合物置于氮气管式炉中,900℃焙烧10h,即得硅-铝合金粉(D50=200nm,硅的含量为20重量
30 %)。取上述硅铝合金1g和0.08g石油沥青,加入到10g的N,N-二甲基甲酰胺中,超声搅拌40分钟。

(2)搅拌结束后,将上述浆料转移至50mL离心管内,以5000rpm

转速，离心 5 分钟，收集下层固体，干燥（100℃，4h）。

（3）将步骤（2）所得沥青包覆硅铝合金置于管式炉中，以 5℃/min 速率升温至 750℃，并在氮气气氛下保温 30 分钟，结束后自然冷却至室温，即得碳包覆硅铝合金。

- 5 （4）取聚丙烯酸锂 0.15g，与步骤（3）中所得碳包覆硅铝合金共同置于 3mL 去离子水中，室温下搅拌 12h。随后，将搅拌好的浆料置于冷阱温度-80℃、腔体真空度 100pa 的冷冻真空干燥箱中，干燥 12h 即得含锂的硅铝负极材料 S-10。含锂的硅铝负极材料 S-10 的中值粒径以及各组分的含量列于表 1 中。

- 10 含锂的硅铝负极材料 S-10 的 TEM 图、X 射线光电子能谱的全谱分析图和 X 射线光电子能谱的 $Li1s$ 谱分析图分别与图 1-图 3 相似，说明制得的含锂的硅铝负极材料 S-10 具有核壳结构，所述核的外表面包覆有多孔碳膜，并且锂离子插层在所述多孔碳膜之中。

- 按照实施例 1 的方法组装电池并进行电学性能测试，不同的是，
15 将含锂的负极材料 S-1 替换为实施例 10 制得的材料。测试结果表明，实施例 10 所述材料的可逆充电容量为 721mAh/g，首次库伦效率为 84.1%，所述材料在 0.2C 的充放电倍率下，经 200 次循环后，充电容量保留率约为 90%。

实施例 11

- 20 按照实施例 1 的方法，不同的是，将石油沥青替换为等质量的煤焦沥青。得到含锂的负极材料 S-11。含锂的负极材料 S-11 的中值粒径以及各组分的含量列于表 1 中。

- 含锂的负极材料 S-11 的 TEM 图、X 射线光电子能谱的全谱分析图和 X 射线光电子能谱的 $Li1s$ 谱分析图分别与图 1-图 3 相似，说明制
25 得的含锂的负极材料 S-11 具有核壳结构，所述核的外表面包覆有多孔碳膜，并且锂离子插层在所述多孔碳膜之中。

- 按照实施例 1 的方法组装电池并进行电学性能测试，不同的是，
将含锂的负极材料 S-1 替换为实施例 11 制得的材料。测试结果表明，
实施例 11 所述材料的可逆充电容量为 2932mAh/g，首次库伦效率为
30 88.7%，所述材料在 0.2C 的充放电倍率下，经 30 次循环后，充电容量保留率约为 85%。

实施例 12

按照实施例 1 的方法，不同的是，将聚丙烯酸锂替换为等质量的聚甲基丙烯酸锂。得到含锂的负极材料 S-12。含锂的负极材料 S-12 的中值粒径以及各组分的含量列于表 1 中。

含锂的负极材料 S-12 的 TEM 图、X 射线光电子能谱的全谱分析图分别与图 1-图 3 相似，说明制得的含锂的负极材料 S-12 具有核壳结构，所述核的外表面包覆有多孔碳膜，并且锂离子插层在所述多孔碳膜之中。

按照实施例 1 的方法组装电池并进行电学性能测试，不同的是，将含锂的负极材料 S-1 替换为实施例 12 制得的材料。测试结果表明，实施例 12 所述材料的可逆充电容量为 2895mAh/g，首次库伦效率为 87.1%，所述材料在 0.2C 的充放电倍率下，经 30 次循环后，充电容量保留率约为 85%。

实施例 13

按照实施例 1 的方法，不同的是，将聚丙烯酸锂替换为等质量的聚马来酸锂。得到含锂的负极材料 S-13。含锂的负极材料 S-13 的中值粒径以及各组分的含量列于表 1 中。

含锂的负极材料 S-13 的 TEM 图、X 射线光电子能谱的全谱分析图和 X 射线光电子能谱的 $Li1s$ 谱分析图分别与图 1-图 3 相似，说明制得的含锂的负极材料 S-13 具有核壳结构，所述核的外表面包覆有多孔碳膜，并且锂离子插层在所述多孔碳膜之中。

按照实施例 1 的方法组装电池并进行电学性能测试，不同的是，将含锂的负极材料 S-1 替换为实施例 13 制得的材料。测试结果表明，实施例 13 所述材料的可逆充电容量为 2925mAh/g，首次库伦效率为 86.8%，所述材料在 0.2C 的充放电倍率下，经 30 次循环后，充电容量保留率约为 85%。

实施例 14

按照实施例 1 的方法，不同的是，将聚丙烯酸锂替换为等质量的聚富马酸锂。得到含锂的负极材料 S-14。含锂的负极材料 S-14 的中值粒径以及各组分的含量列于表 1 中。

含锂的负极材料 S-14 的 TEM 图、X 射线光电子能谱的全谱分析图和 X 射线光电子能谱的 $Li1s$ 谱分析图分别与图 1-图 3 相似，说明制得的含锂的负极材料 S-14 具有核壳结构，所述核的外表面包覆有多孔

碳膜，并且锂离子插层在所述多孔碳膜之中。

按照实施例 1 的方法组装电池并进行电学性能测试，不同的是，将含锂的负极材料 S-1 替换为实施例 14 制得的材料。测试结果表明，实施例 14 所述材料的可逆充电容量为 2963mAh/g，首次库伦效率为 86.5%，所述材料在 0.2C 的充放电倍率下，经 30 次循环后，充电容量保留率约为 85%。

实施例 15

1) 取 10g N,N'-二甲基甲酰胺和 0.272g 植酸混合形成混合溶液，向该混合溶液中加入 0.54g 硅粉 (D50=100nm)，在搅拌下升温到 40℃并保持 60min。反应结束后，抽滤洗涤所得固体粉末，并于 80℃下真空干燥 4h。

2) 将上述固体置于管式炉中，并以 5℃/min 的第一升温速率升温至 480℃，再以 2℃/min 的第二升温速率升温至 620℃，在 620℃下保温 3 小时。冷却到室温后，获得产物，称为磷包覆含硅材料 S-15-1。

3) 取 1.5g 磷包覆含硅材料 S-15-1，将其与 0.18g 石油沥青加入到 15g 的 N,N'-二甲基甲酰胺中，超声搅拌 60 分钟。将搅拌结束后获得的浆料转移至离心管内，以 5000rpm 的转速离心 5 分钟。收集下层固体，并在 100℃干燥 4h。得到沥青包覆的 S-15-1。

4) 将沥青包覆的 S-15-1 置于管式炉中，以 5℃/min 的速率升温至 800℃，并在氮气气氛下保温 30 分钟。自然冷却至室温。得到碳包覆的 S-15-1。

5) 取聚丙烯酸锂 0.188g，将其与碳包覆的 S-15-1 共同置于 5mL 去离子水中，并在室温下搅拌 12h。随后，将获得的浆料置于冷阱温度 -80℃、腔体真空度 100pa 的冷冻真空干燥箱中，干燥 12h。得负极材料 S-15。

按照实施例 1 的方法组装电池并进行电学性能测试，不同的是，将含锂的负极材料 S-1 替换为实施例 15 制得的材料 S-15。测试结果表明，实施例 15 所述材料的可逆充电容量为 3480mAh/g，首次库伦效率为 91.2%，所述材料在 0.2C 的充放电倍率下，经 30 次循环后，充电容量保留率为 94.8%。

表 1

实施例 编号	含硅物质， 重量%	有机锂盐， 重量%	多孔碳膜， 重量%	石墨， 重量%	中值粒径， μm
实施例1	84.39	10.55	5.06	0	0.32
对比例1	94.34	0	5.66	0	0.28
对比例2	84.39	10.59	5.02	0	0.32
对比例3	84.39	10.65	4.96	0	0.46
实施例2	85.47	12.83	1.70	0	0.32
实施例3	74.61	22.44	2.95	0	0.75
实施例4	73.53	23.53	2.94	0	2.3
实施例5	68.50	28.77	2.73	0	5.7
实施例6	84.03	12.61	3.36	80	10.8
实施例7	84.02	12.69	3.29	83.3	13.5
实施例8	84.07	12.64	3.29	50	7.3
实施例9	84.04	12.60	3.27	0	0.42
实施例10	84.14	12.61	3.25	0	0.65
实施例11	84.49	10.6	4.91	0	0.48
实施例12	84.49	10.57	4.95	0	0.52
实施例13	84.49	10.62	5.03	0	0.42
实施例14	84.49	10.51	5.05	0	0.45
实施例15	84.39	10.55	5.06	0	0.38

通过上述实施例以及结果可以看出，本发明所提供的负极材料可以提高负极材料的可逆充电容量，应用于锂离子电池中可以提高锂电池的能量密度。更重要的是，本发明所提供的负极材料同时实现了优异的首次充电效率和循环充电容量保留率，特别是在更长的循环周期的优异充电容量保留率。

以上详细描述了本发明的优选实施方式，但是，本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内，可以对本发明的技术方案进行多种简单变型，包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合，这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容，均属于本发明的保护范围。

权 利 要 求

1. 一种负极材料，其特征在于，所述负极材料具有核壳结构，所述核中包括含硅物质，所述壳中包括有机锂盐和多孔碳膜，并且至少一部分锂离子插层在所述多孔碳膜之中。

2. 根据权利要求 1 所述的负极材料，其中，所述负极材料还含有含磷包覆层，其位于核与壳之间；

优选地，所述含磷包覆层含有具有稠环芳烃结构片段的聚合物；

优选地，所述含磷包覆层由植酸制备形成。

3. 根据权利要求 1 所述的负极材料，其中，以所述负极材料的总量为基准，所述有机锂盐的含量为 5-34 重量%，含硅物质的含量为 65-90 重量%，多孔碳膜的含量为 1-10 重量%；

优选地，以所述负极材料的总量为基准，所述有机锂盐的含量为 10-30 重量%，含硅物质的含量为 68-86 重量%，多孔碳膜的含量为 1-6 重量%；

任选地，所述负极材料中还含有石墨；

优选地，所述石墨存在于所述核和/或壳中；

优选地，含硅物质、有机锂盐和多孔碳膜的总量与石墨的质量比为 1: 1-10，进一步优选为 1: 1-5。

4. 根据权利要求 1 所述的负极材料，其中，所述负极材料的中值粒径为 0.1-20 μm 。

5. 根据权利要求 1-4 中任意一项所述的负极材料，其中，所述有机锂盐选自聚丙烯酸锂、聚甲基丙烯酸锂、聚马来酸锂、聚富马酸锂、羧甲基纤维素锂和海藻酸锂中的至少一种；

优选地，所述含硅物质选自单质硅、 SiO_x 和含硅合金中的至少一种，其中， $0.6 < x < 1.5$ ；优选地，所述含硅合金选自硅-铝合金、硅-镁合金、硅-锆合金和硅-硼合金中的至少一种。

6. 一种负极材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

(1) 将硅源与碳源混合，然后焙烧；

(2) 将步骤 (1) 得到的焙烧产物与有机锂盐混合；

(3) 将步骤 (2) 混合得到的物料进行真空冷冻干燥。

7. 根据权利要求 6 所述的制备方法，其中，所述硅源选自单质硅、

SiO_x 和含硅合金中的至少一种, 其中, $0.6 < x < 1.5$; 优选地, 所述含硅合金选自硅-铝合金、硅-镁合金、硅-锆合金和硅-硼合金中的至少一种;

优选地, 所述碳源为沥青, 优选选自石油沥青、煤焦沥青、天然沥青和改性沥青中的至少一种;

5 优选地, 所述硅源与所述碳源的质量比为 1: (0.04-0.12)。

8. 根据权利要求 6 所述的制备方法, 其中, 步骤 (1) 所述混合包括:

将硅源、碳源加入有机溶剂中, 然后进行超声搅拌, 优选超声搅拌的时间为 10-100min;

10 优选地, 所述有机溶剂选自 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺和 N-甲基吡咯烷酮中的至少一种;

优选地, 所述焙烧的条件包括: 在惰性气氛下, 温度为 600-1000℃, 优选为 700-900℃; 时间为 10-240min, 优选为 20-60min。

9. 根据权利要求 6-8 中任意一项所述的制备方法, 其中, 所述有机锂盐选自聚丙烯酸锂、聚甲基丙烯酸锂、聚马来酸锂、聚富马酸锂、
15 羧甲基纤维素锂和海藻酸锂中的至少一种;

优选地, 相对于 1 重量份的硅源, 所述有机锂盐的用量为 0.05-0.5 重量份, 优选为 0.1-0.4 重量份;

20 优选地, 步骤 (2) 所述混合包括: 将步骤 (1) 得到的焙烧产物、有机锂盐加入溶剂中, 搅拌 4-48h。

10. 根据权利要求 6-9 中任意一项所述的制备方法, 其中, 步骤 (3) 所述真空冷冻干燥的条件包括: 温度不高于 -65℃, 真空度不高于 120pa, 时间为 4-48h。

25 11. 根据权利要求 6-10 中任意一项所述的制备方法, 其中, 该制备方法还包括在步骤 (1) 和/或步骤 (2) 引入石墨;

优选地, 该制备方法还包括步骤 (4), 所述步骤 (4) 包括: 将步骤 (3) 真空冷冻干燥得到的产物与石墨混合;

优选地, 相对于 1 重量份的步骤 (3) 真空冷冻干燥得到的产物, 所述石墨的用量为 1-15 重量份, 优选为 1-5 重量份。

30 12. 根据权利要求 6-10 中任意一项所述的制备方法, 其中, 所述方法还包括: 在步骤 (1) 之前, 通过以下方法形成含磷包覆层:

(a) 在 30-80℃ 使含硅物质、磷源和溶剂接触, 从而使磷源分布

在含硅物质外周；和

(b) 进行程序升温焙烧，使在含硅物质外周的磷源转化为包含具有稠环芳烃结构片段的聚合物，其中所述程序升温焙烧包括：

以第一升温速率升温到 400-500℃的第一温度，

5 以第二升温速率升温到 600-800℃的第二温度，其中第二升温速率低于第一升温速率，和

在所述第二温度下保温；

优选地，所述磷源选自有机多元磷酸及其酯或盐，优选为植酸；

10 优选地，所述溶剂为甲苯、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺和 N-甲基吡咯烷酮中的至少一种；

优选地，所述程序升温焙烧包括：

15 以 1-10℃/min，优选 5-10℃/min 的第一升温速率升温至 450-500℃的第一温度，例如 480℃；再以 1-5℃/min，优选 1-3℃/min 的第二升温速率升温至 600-650℃的第二温度，例如 620℃；在所述第二温度下保温 1-8h，优选 2-4h。

13. 权利要求 6-12 中任意一项所述的制备方法制得的负极材料。

14. 权利要求 1-5 和 13 中任意一项所述的负极材料在锂离子电池中的应用。

20 15. 一种锂离子电池，所述锂离子电池包括权利要求 1-5 和 13 中任意一项所述的负极材料、含有锂元素的正极材料、隔膜和电解液；

优选地，所述锂离子电池为液态锂离子电池、半固态锂离子电池或者全固态锂离子电池。