

负极材料及其制备方法和应用以及含有其的锂离子电池

技术领域

整体而言，本公开涉及锂离子电池领域。更具体地说，本公开涉
5 及包含含磷包覆层的硅基负极材料及其制备方法和其在锂离子电池中的
应用，还涉及包含该硅基负极材料的锂离子电池。

背景技术

近年来，市场对于高能量密度锂离子电池的需求日益增长。目前
10 商业化的锂离子电池负极材料主要为含碳材料。碳的理论比容量仅为
372mAh/g，根本无法实现对高能量密度锂离子电池的需求。硅的理论
比容量为4200mAh/g，理应成为最有前景的锂离子电池负极材料。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
15 中Li离子在界面处会不断生成固体电解质（SEI）薄膜。形成不可逆的
SEI大量消耗了电解液和正极材料脱出的Li离子。因此，通常硅基负极
材料的首次库伦效率（可简称为“首效”）仅在65-85%之间。另外，
硅的电导率和锂离子扩散速度均低于石墨，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，已经提出通过掺杂、纳米化、表面改性、预锂
20 化等工艺来提高硅基负极材料的性能。在已公开工艺中，纳米化、包
覆、合金化是硅基负极改性研发的重点。纳米化可以降低硅基材料在
充放电过程中的体积形变，显著提升材料的循环稳定性。然而，纳米
化的硅比表面积大，极易团聚，无法均匀的分布在多孔基体中，导致
材料的循环稳定性和一致性较差。包覆是指在硅材料表面包裹一定厚
25 度的保护层，既可以缓解硅的体积膨胀，又能够抑制硅材料与电解液
之间的副反应，提升材料的首次库伦效率和循环稳定性。目前，常用
的包覆手段是固相球磨、喷雾包覆、液相包覆等。但所述工艺获得的
包覆层厚度、均匀性很难准确控制，在提升材料循环稳定性的同时，
会不同程度的降低材料的可逆充电容量和倍率循环稳定性能。合金化
30 是近年来新兴的一种改性工艺，通常情况下是将硅与铝、镁、铜等金
属前驱体反应，制备Si-Al、Si-Mg、Si-Cu合金，既能够缓冲体积膨胀，
又能提升硅材料的导电率，改善负极材料的某些电性能。但硅合金也

存在可逆充电容量低、部分合金水氧敏感等缺点，短期内尚无法满足商业化需求。由此可见，目前的制备工艺很难完全解决硅基负极循环稳定性差、首次库伦效率低、倍率循环稳定性能欠佳的缺陷。

CN108172775A 报道了一种磷掺杂的硅基负极材料。其实施例中
5 磷掺杂的硅基负极的比容量为 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。CN101179126B
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、铟和磷中至少一种元素，硅基负极材料的首效得到提升。
CN101179126B 在制备过程中需要进行高真空氩弧熔融焊接，反应温度
10 高（> 1000℃），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。CN103400971A 报道了硅酸锂掺
杂的硅碳负极材料。其中，Si 添加量为 50%，Li₂SiO₃ 添加量为 35%
时，材料的比容量为 1156.2mAh/g，首效为 88.2%。

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
15 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
有优良的可逆充电比容量、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、可逆充电比容量、循环充电容量保留率和导
20 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

为解决一个或多个现有技术中的上述问题，本公开提供一种包含
25 含磷包覆层的硅基负极材料、该负极材料的制备方法和该负极材料在
锂离子电池中的应用以及包含该负极材料的锂离子电池。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。

在一个实施方案中，本公开涉及一种负极材料，所述负极材料包
30 含含硅材料和在所述含硅材料外周的含磷包覆层，其中所述含磷包覆
层包含具有稠环芳烃结构片段的聚合物。

在一个实施方案中，本公开涉及一种制备负极材料的方法，其中

所述负极材料包含含硅材料和在所述含硅材料外周的含磷包覆层，所述含磷包覆层包含具有稠环芳烃结构片段的聚合物，并且所述方法包括：

(1) 在30-80℃使含硅材料、磷源和溶剂接触，从而使磷源分布在含硅材料外周；和

(2) 进行程序升温焙烧，使在含硅材料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，

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。

在一个实施方案中，本公开涉及由上述方法制备的负极材料。

在一个实施方案中，本公开涉及上述负极材料在锂离子电池中的应用。

在一个实施方案中，本公开涉及一种锂离子电池，所述锂离子电池包含具有上述负极材料的负极、正极、隔膜和电解液。

具体地说，本发明可以体现为以下项：

1、一种电池负极材料，所述负极材料包括聚合物锂盐、磷源和活性组分，所述活性组分含有硅元素。

2、第1项的负极材料，其中，所述聚合物锂盐的重均分子量为2000-5000000，优选为80000-240000；

优选地，所述聚合物锂盐的分子链上具有-C(O)-OLi基团；

优选地，所述聚合物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。

3、第1或2项的负极材料，其中，以所述负极材料的总量为基准，聚合物锂盐的含量为1-15重量%，磷源的含量为10-60重量%，活性组分的含量为25-75重量%；

优选地，以所述负极材料的总量为基准，聚合物锂盐的含量为3-15重量%，磷源的含量为14-45重量%，活性组分的含量为40-75重量%。

4、第1-3项中任意一项的负极材料，其中，所述磷源通过化学键与硅元素连接，优选所述化学键为P(O)-O-Si；

优选地，所述磷源为多元磷酸，进一步优选为植酸；

优选地, 所述磷源包覆在所述硅元素的表面。

5、第 1-4 项中任意一项的负极材料, 其中, 所述负极材料中还含有导电剂;

5 优选地, 所述导电剂选自碳纳米管、乙炔黑和导电炭黑中的至少一种;

优选地, 以所述负极材料的总量为基准, 所述导电剂的含量为 1-10 重量%。

6、一种电池负极材料的制备方法, 该制备方法包括:

- (1) 将硅源、磷源和溶剂混合;
- 10 (2) 将步骤 (1) 混合得到的物料进行干燥;
- (3) 将所述干燥得到的固体物质与聚合物锂盐混合。

7、第 6 项的制备方法, 其中, 所述硅源包括硅粉;

优选地, 所述磷源为多元磷酸, 优选为植酸;

15 优选地, 所述溶剂为有机溶剂, 优选选自甲苯、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。

8、第 6 项的制备方法, 其中, 步骤 (1) 所述混合包括:

将所述磷源和溶剂混合, 然后加入硅源;

优选地, 所述磷源和硅源的质量比为 0.1-2: 1, 进一步优选为 0.5-1: 1;

20 优选地, 步骤 (1) 混合得到的物料的固含量为 5-40 重量%。

9、第 6-8 项中任意一项的制备方法, 其中, 步骤 (3) 中, 所述干燥得到的固体物质与聚合物锂盐的质量比为 1: (0.03-0.15), 优选为 1: (0.08-0.13);

25 优选地, 所述聚合物锂盐的重均分子量为 2000-5000000, 优选为 80000-240000;

优选地, 所述聚合物锂盐的分子链上具有 -C(O)-OLi 基团;

优选地, 所述聚合物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, 步骤 (3) 所述混合在水的存在下进行;

30 优选地, 该方法还包括在步骤 (3) 中引入导电剂;

优选地, 所述导电剂选自碳纳米管、乙炔黑和导电炭黑中的至少一种;

优选地，所述干燥得到的固体物质与导电剂的质量比为 1: (0.01-0.12)，优选为 1: (0.06-0.1)。

10、第 6-9 项中任意一项的制备方法制得的电池负极材料。

11、第 1-5 和 10 项中任意一项的电池负极材料在锂离子电池中的
5 应用。

12、一种锂离子电池，所述锂离子电池包括第 1-5 和 10 项中任意一项的电池负极材料、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。

10 本公开提供的负极材料具有以下优势：

(1) 本公开的负极材料具有含磷包覆层。在程序升温过程的高温下，一些磷元素可扩散进入硅中形成占位掺杂，由此改善硅基负极材料的导电性；

(2) 本公开的含磷包覆层包含具有稠环芳烃结构片段的聚合物，
15 意味着该含磷包覆层具有致密的结构。一方面，致密结构的包覆层可以抵抗硅基负极材料在充放电过程常发生的体积膨胀，保证了电池的结构完整性和安全性。另一方面，致密结构的包覆层更有效地隔绝了锂离子接近硅基负极材料的通道，降低和避免了不可逆SEI的形成，相应缓解和消除了由此对电性能（例如，首效、可逆充电容量和循环充
20 电容量保留率）的不利影响；

(3) 本公开的含磷包覆层通过高温处理获得。高温处理将脱除包覆层表面上的至少部分极性基团。因此，一方面，本公开的负极材料虽然具有很小的粒径，中值粒径甚至可以在纳米范围，但是不易于发生团聚，从而具有优异的储存稳定性和分散性。另外，本公开的负极
25 材料更方便进行进一步的表面改性，从而具有优异的可加工性。

附图说明

附图用以辅助对本发明的进一步理解，并且构成说明书的一部分，与下面的具体实施方式一起用于说明本发明，但并不构成对本发明的
30 限制。在附图中：

图1 显示在对比例1和实施例1-3中涉及的含磷包覆层的中间体的透射电子显微镜（TEM）图；

图2 显示实施例1获得的负极材料P1的元素线扫描分布图；

图3 显示实施例1获得的负极材料P1和对比例2获得的负极材料cP2的 ^{13}C -NMR图；

图4 显示实施例1获得的负极材料P1的 ^{29}Si -NMR谱图；

5 图5 显示利用实施例1的负极材料P1的锂离子电池的首次充放电曲线；

图6 显示利用实施例1的负极材料P1的锂离子电池的倍率循环稳定性测试曲线；

图7 显示利用实施例1的负极材料P1的锂离子电池的循环稳定性
10 测试曲线；

图8显示利用对比例2的负极材料cP2的锂离子电池的倍率循环稳定性测试曲线；和

图9显示利用对比例2的负极材料cP2的锂离子电池的循环稳定性测试曲线。

15

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
20 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，参数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。

25 在本说明书中，所述中值粒径（或 D_{50} ），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。

在一个实施方案中，本公开涉及一种负极材料，所述负极材料包含含硅材料和在所述含硅材料外周的含磷包覆层，其中所述含磷包覆层包含具有稠环芳烃结构片段的聚合物。

30 在本公开的负极材料中，含磷包覆层厚度很薄，并且厚度的均一性高。通常，含磷包覆层厚度的厚度为2-6纳米。

含硅材料选自单质硅、 SiO_x 和含硅合金中的至少一种，其中

0.6<x<1.5。优选，含硅材料为单质硅。通常以硅粉的形式使用单质硅。
优选硅粉的中值粒径为0.05-10 μ m。

含硅材料可以通过商购得到，也可以通过已知方法制备得到。

优选地，含硅合金选自硅-铝合金、硅-镁合金、硅-锆合金和硅-硼
5 合金中的至少一种。对含硅合金中硅的含量没有特别限定，其选择范围较宽。例如，以含硅合金的总量为基准，硅的含量可以为10-50重量%。对含硅合金的制备方法也没有特别的限定。举例来说，在此提供一种硅-铝合金的制备方法，所述方法包括以下步骤：1) 将铝粉、硅粉在惰性气氛保护下，球磨30min；和2) 将上述混合物在900℃下高温处理
10 10h。

在一个变体中，具有稠环芳烃结构片段的聚合物由选自有机多元磷酸及其酯或盐，优选为植酸的磷源形成。

具有稠环芳烃结构片段的聚合物的稠环芳烃结构片段可以通过
13C-NMR来表征。在一个变体中，具有稠环芳烃结构片段的聚合物的
15 13C-NMR谱图在110 ppm-140 ppm的位置存在信号，从而显示了稠环芳烃结构片段的
存在。13C-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 13C
NMR of Graphene and Graphitic Carbons[J]. Chem. Mater. 2015, 27, 9,
20 3299-3305，在此将其全文引入作为参考。

在一个变体中，含硅材料外周的含磷包覆层中的磷和含硅材料中的硅通过化学键连接，优选所述化学键为P(O)-O-Si。通过化学键连接，含硅材料和其外周的含磷包覆层更紧密连接起来。磷与硅通过P(O)-O-Si 连接可以通过29Si-NMR谱图来表征。

25 任选地，负极材料可以进一步包含碳层，其位于含磷包覆层外周。碳层可以形成负极材料的外壳，其中容纳含硅材料和在所述含硅材料外周的含磷包覆层。碳层可以是多孔结构。对多孔结构的孔径分布没有特别的限定。

任选地，负极材料可以进一步包含聚合物锂盐，优选聚合物锂盐
30 的分子链上具有-C(O)-OLi基团。该基团可以通过全反射傅里叶变换吸收红外光谱表征获得。

在负极材料中引入聚合物锂盐，可补偿负极材料在充放电过程中

损失的锂，由此可提高负极材料的可逆充电容量和首效。

聚合物锂盐优选选自聚丙烯酸锂、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。

对聚合物锂盐的分子量没有特别的限定，选择范围较宽。优选地，
5 所述聚合物锂盐的重均分子量为2000-5000000，优选为80000-240000。

聚合物锂盐可以通过商购得到，也可以通过已知方法制备得到。
例如，所述聚丙烯酸锂可以通过聚丙烯酸和锂源（优选为氢氧化锂）
在溶剂（例如，水）存在下反应得到。所述聚甲基丙烯酸锂可以通过
聚甲基丙烯酸和锂源（优选为氢氧化锂）在溶剂（例如，水）存在下
10 反应得到。所述聚马来酸锂可以通过聚马来酸和锂源（优选为氢氧化
锂）在溶剂（例如，水）存在下反应得到。所述聚富马酸锂可以通过
聚富马酸和锂源（优选为氢氧化锂）在溶剂（例如，水）存在下反应
得到。所述羧甲基纤维素锂可以通过羧甲基纤维素和/或其盐（例如钠
盐）和锂源（优选为氢氧化锂和/或氧化锂）在溶剂（例如，水）存在
15 下反应得到。所述海藻酸锂可以通过海藻酸和/或其盐（例如钠盐）和
锂源（优选为氢氧化锂和/或氧化锂）在溶剂（例如，水）存在下反应
得到。对具体的反应过程，可以按照本领域常规反应进行，在此不再
赘述。

聚合物锂盐可以包含在含磷包覆层中，也可以包含在碳层中。优
20 选的是，聚合物锂盐包含在碳层中，更优选聚合物锂盐的至少一部分
锂离子插层在多孔碳层中。

对于负极材料中聚合物锂盐的含量没有特别的限定，选择范围较
宽。优选地，以所述负极材料的总量为基准，所述聚合物锂盐的含量
为0-34重量%，更优选为10-30重量%。

25 任选地，负极材料进一步包含石墨。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。

任选地，负极材料进一步包含导电剂。导电剂优选选自碳纳米管、
30 乙炔黑和导电炭黑中的至少一种。所述碳纳米管、乙炔黑和导电炭黑
具有本领域技术人员常规理解的含义，并可以商购得到。

优选地，以所述负极材料的总量为基准，所述导电剂的含量为1-10

重量%，更优选为1-6重量%。

本公开的负极材料呈现颗粒形式。当未在负极材料中引入石墨时，负极材料具有小的中值粒径（D50），一般为0.1-20微米，并且粒径分布更窄。优选负极材料呈现纳米颗粒形式。负极材料纳米化进一步改
5 善了综合电性能。当在负极材料中引入石墨时，负极材料的尺寸增加。例如，含有石墨时，负极材料的中值粒径可以为1-25微米。

在一个实施方案中，本公开涉及一种制备负极材料的方法，其中所述负极材料包含含硅材料和在所述含硅材料外周的含磷包覆层，所述含磷包覆层包含稠环芳烃结构片段，并且所述方法包括：

10 （1）在30-80℃使含硅材料、磷源和溶剂接触，从而使磷源分布在含硅材料外周；和

（2）进行程序升温焙烧，使在含硅材料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，

15 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。

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
20 盐，优选为植酸。

在步骤（1）中，磷源和含硅材料的质量比为0.1-2: 1，优选为0.5-1: 1。可以选择该范围中任意值，例如为0.1: 1、0.5: 1、1: 1、1.5: 1、2: 1。

步骤（1）中使用的溶剂可以为本领域常规使用的有机溶剂，优选
25 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。溶剂的加入量使得，在步骤（1）中的物料的固含量为5-40重量%，优选为5-30重量%。

步骤（1）可以通过如下操作进行：先将磷源和溶剂混合，然后加入含硅材料，升温到30-80℃并保留0.5-4小时；或者先将含硅材料和溶
30 剂混合，然后加入磷源，升温到30-80℃并保留0.5-4小时。优选先将磷源和溶剂混合，然后加入含硅材料，升温到30-80℃并保留1-4小时。

通过步骤（1），磷源均匀分布在含硅材料外周，形成含磷包覆层

的中间体。发明人意外地发现，通过在升温（例如30-80℃），而不是在室温下进行步骤（1），得到的含磷包覆层的中间体的厚度降低，并且厚度的均一性更高。通常，含磷包覆层的中间体的厚度为3-15纳米，优选为4-10纳米。

- 5 在步骤（2）的程序升温焙烧中，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。

10 通过在高温下进行程序升温焙烧，有助于磷源转化为包含具有稠环芳烃结构片段的聚合物。同时，高温操作也促进了磷掺杂到硅中，并脱除包覆层表面上的至少部分极性基团（例如通过脱除磷酸酯基团）。不希望束缚于任何理论，发明人认为，磷掺杂硅改善了硅基负极材料的导电性。具有稠环芳烃结构片段的聚合物赋予含磷包覆层致密的结构。由此可以抵抗硅基负极材料在充放电过程常发生的体积膨胀，保证了电池的结构完整性和安全性。同时，致密结构的包覆层更有效地隔绝了锂离子接近硅基负极材料的通道，降低和避免了不可逆SEI的形成，相应缓解和消除了由此对电性能的不利影响。另外，高温操作也脱除了包覆层表面上的至少部分极性基团，使得到的负极材料具有优异的储存稳定性、分散性和可加工性。

- 20 在一个实施方案中，本公开涉及由上述方法制备的负极材料。

在一个实施方案中，本公开涉及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，从而可逆充电比容量显著提升，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。

- 25 在一个实施方案中，本公开涉及一种锂离子电池，所述锂离子电池包含具有上述负极材料的负极、正极、隔膜和电解液。

根据本公开的实施方案的锂离子电池具有本领域技术人员所公知的结构。一般来说，隔膜位于正极和负极之间。并且，正极含有正极材料。对所述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锂基正极材料。

- 30 隔膜可以为锂离子电池中常用的各种隔膜，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。

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。适用形成非水电解液的锂盐可以选自六氟磷酸锂（LiPF₆）、高氯酸锂（LiClO₄）、四氟硼酸锂（LiBF₄）、六氟砷酸锂（LiAsF₆）和六氟硅酸锂（LiSiF₆）中的至少一种。适合的非水溶剂可以选自链状酸酯和环状酸酯及其混合物，其中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亚乙酯（EC）、碳酸亚丙酯（PC）和碳酸亚丁酯（BC）中的至少一种。

10

实施例

通过以下实施例使本发明的特点和优点显而易见。实施例旨在描述而非以任何方式限制本发明。

测试方法

15

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，

20 所述观察时使用80 万倍的放大倍率。

1.2 元素线扫描分布图

采用球差透射电镜对材料包覆层中的元素进行表征。具体地，所述透射电子显微镜为美国FEI公司的型号为Titan Cubed Themis G2 300型号的透射电子显微镜，测试条件：加速电压300KV，HAADF探测器收集信号，接收角为52-200mrad。样品置于超薄碳膜上进行观察，样品的成分分析由电镜配备的X射线能谱仪（Aztec X-max 100TLE）完成。

25

1.3 碳核磁共振（¹³C-NMR）图

采用日本电子株式会社JNMNR-500型固体核磁共振波谱仪对材料微观结构进行表征。测试条件：8mm二氧化锆转子，转速5000-6000。¹³C的共振频率为125.72MHz，化学位移参考值为四甲基硅烷。采用高功率去耦合和交叉极化的测试方案，扫描次数5000次。

30

1.4 硅核磁共振（²⁹Si-NMR）图

采用日本电子株式会社JNMR-500型固体核磁共振波谱仪对材料微观结构进行表征。测试条件：8mm二氧化锆转子，转速5000-6000。²⁹Si的共振频率为79.49MHz，化学位移参考值为四甲基硅烷。采用高功率去耦合和交叉极化的测试方案，扫描次数5000次。

5 2. 材料的电性能

将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0.05V-2V。每个负极材料组装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-2V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(CT2001B)将给出测试电池的首次放电容量和首次充电容量。首次放电容量为负极材料的比容量，首次充电容量为负极材料的可逆充电比容量。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比容量/负极材料的比容量。

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次、50次或100次充放电循环，测量每次循环时样品的可逆充电比容量，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比容量/首次充电时的可逆充电比容量×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。

2.3 倍率循环稳定性测试

分别在1/3C、1/2C、1C、2C、3C和5C的充放电倍率下，对所述样品进行5次充放电循环，测量每次循环时样品的可逆充电比容量，并如上所述计算各个循环的循环充电容量保留率。

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倍率循环稳定性测试曲线。

通常情况下，在相同倍率下，负极材料的循环充电容量保留率与

其导电率呈正相关性。也就是说，导电性越好的负极材料，在同一倍率下的循环充电容量保留率越高。因此，可以用倍率循环稳定性来反映负极材料的导电率。

3. 试剂

- 5 聚丙烯酸锂通过自行制备得到。具体地说，取重均分子量240000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，并在100℃干燥4h，得聚丙烯酸锂。其他试剂通过商购获得。

10

实施例1

- 将8.425g N,N-二甲基甲酰胺和0.225g 植酸混合形成混合溶液，向该混合溶液中加入0.45g 硅粉(D50=120nm)，在搅拌下升温到40℃并保留50分钟。取样进行透射电子显微镜测试，获得材料的TEM图，结果如图1中的(b)所示。透射电子显微镜测试的数据显示，在硅外周形成了4nm厚度的含磷包覆层的中间体。另外，由于硅属于晶体材料，具有晶格条纹，而含磷包覆层为有机物中间体，属于无定型结构，两者在TEM图中呈现不同图像纹理。因此，通过分辨TEM中晶格条纹与无定型结构质地纹理，绘制了含磷包覆层的中间体的边界，如图1的(b)中的曲线所示。含磷包覆层的中间体的厚度基本上均匀，与透射电子显微镜测试给出的数据相一致。

- 20 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，称为负极材料P1。

- 25 对负极材料P1取样，如上所述进行元素线扫描测试，获得材料的元素线扫描分布图，结果如图2所示。如图2显示，在由核心向外扫描的过程中，硅的含量逐渐减少，磷的含量在15-18.7nm范围内出现高峰。由此可见，在硅外周形成含磷包覆层，其厚度为3.7nm。

- 30 另外，如上所述对样品进行碳核磁共振测试，获得其¹³C-NMR图，结果显示为图3中的在上图形。如图3的在上图形显示，在110-140ppm区域存在信号并且在138 ppm和119 ppm处出现峰，说明在硅外周的含磷包覆层中存在稠环芳烃结构片段。

另外,如上所述对样品进行硅核磁共振测试,获得其 ^{29}Si -NMR图,结果如图4所示。如图4显示,负极材料P1中存在P(O)-O-Si键,说明磷与硅通过P(O)-O-Si键连接。

如下制备用于进行负极材料的电性能测试的锂离子电池样品:取
5 1g 所得的负极材料P1,形成浆料并均匀涂覆在铜箔集流体上,在120℃烘干10h,得到含负极材料P1的负极N1。将负极N1、作为正极的金属锂片、作为电解液的1mol/L LiPF_6 溶液(其中,体积比为3:7的碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯的混合物作为其溶剂),作为隔膜的聚丙烯微孔膜,组装为CR2016纽扣电池。
10 如上所述测试该纽扣电池的性能以表征实施例1所得的负极材料P1的电学性能。

图5为基于实施例1的负极材料P1的纽扣电池的首次充放电曲线。从图5中可知,实施例1的负极材料P1的首次放电容量(比容量)为3858 mAh/g,首次充电容量(可逆充电比容量)为3442 mAh/g,相应的首次
15 库伦效率为89.2%。

图6为基于实施例1的负极材料P1的纽扣电池的倍率循环稳定性测试曲线。由图6可知,实施例1的负极材料P1在1/3C、1/2C、1C、2C、3C和5C的倍率下,循环充电容量保留率分别为100%、92%、81%、63%、37%和6%。

20 图7为基于实施例1的负极材料P1的纽扣电池的循环稳定性测试曲线。如图所示,实施例1的负极材料P1在0.2C的充放电倍率下,经100次循环后,循环充电容量保留率86.7%。

实施例2

25 将8.425g N,N-二甲基甲酰胺和0.225g 植酸混合形成混合溶液,向该混合溶液中加入0.45g 硅粉(D50=120nm),在搅拌下升温到60℃并保留90分钟。取样进行透射电子显微镜测试,获得材料的TEM图,结果如图1中的(c)所示。透射电子显微镜测试的数据显示,在硅外周形成了10nm厚度的含磷包覆层的中间体。另外,如上所述,通过分辨
30 TEM中晶格条纹与无定型结构质地纹理,绘制了含磷包覆层的中间体的边界,如图1的(c)中的曲线所示。含磷包覆层的中间体的厚度基本上均匀,与透射电子显微镜测试给出的数据相一致。

以8℃/min的第一升温速率升温至500℃，再以3℃/min的第二升温速率升温至650℃，在650℃下保温2小时。

冷却到室温后，获得产物，称为负极材料P2。

对负极材料P2取样，如上所述进行元素线扫描测试，获得的元素线扫描分布图，其类似于图2。样品的¹³C-NMR图类似于图3中的在上图形。样品的²⁹Si-NMR图类似于图4。因此负极材料P2具有类似于负极材料P1的形貌。

用负极材料P2替代负极材料P1，重复实施例1所述的制备用于进行负极材料的电性能测试的锂离子电池样品。测试结果表明，实施例2的负极材料P2的可逆充电容量为3208mAh/g，首次库伦效率为87.8%。实施例2的负极材料P2在0.2C的充放电倍率下，经100次循环后，循环充电容量保留率为87.4%。

实施例3

将8.425g N,N-二甲基甲酰胺和0.225g 植酸混合形成混合溶液，向该混合溶液中加入0.45g 硅粉(D50=120nm)，在搅拌下升温到70℃并保留90分钟。取样进行透射电子显微镜测试，获得材料的TEM图，结果如图1中的(d)所示。透射电子显微镜测试的数据显示，在硅外周形成了12nm厚度的含磷包覆层的中间体。另外，如上所述，通过分辨TEM中晶格条纹与无定型结构质地纹理，绘制了含磷包覆层的中间体的边界，如图1的(d)中的曲线所示。含磷包覆层的中间体的厚度基本上均匀，与透射电子显微镜测试给出的数据相一致。

以10℃/min的第一升温速率升温至450℃，再以3℃/min的第二升温速率升温至600℃，在600℃下保温4小时。

冷却到室温后，获得产物，称为负极材料P3。

对负极材料P3取样，如上所述进行元素线扫描测试，获得的元素线扫描分布图，其类似于图2。样品的¹³C-NMR图类似于图3的在上图形。样品的²⁹Si-NMR图类似于图4。因此负极材料P3具有类似于负极材料P1的形貌。

用负极材料P3替代负极材料P1，重复实施例1所述的制备用于进行负极材料的电性能测试的锂离子电池样品。测试结果表明，实施例3的负极材料P3的可逆充电容量为3119mAh/g，首次库伦效率为87.5%。实

实施例3的负极材料P3在0.2C的充放电倍率下，经100次循环后，循环充电容量保留率为87.9%。

对比例1

- 5 将8.425g N,N-二甲基甲酰胺和0.225g 植酸混合形成混合溶液，向该混合溶液中加入0.45g 硅粉（D50=120nm），在搅拌下在室温下保留50分钟。取样进行透射电子显微镜测试，获得材料的TEM图，结果如图1中的（a）所示。透射电子显微镜测试的数据显示，在硅外周形成了具有不均匀厚度的较厚的含磷包覆层的中间体，其厚度在一些部分
10 为20nm而在另一些部分为90nm。另外，如上所述，通过分辨TEM中晶格条纹与无定型结构质地纹理，绘制了含磷包覆层的中间体的边界，如图1的（a）中的曲线所示。含磷包覆层的中间体的厚度不均匀，与透射电子显微镜测试给出的数据相一致。

- 以5℃/min的第一升温速率升温至480℃，再以2℃/min的第二升温
15 速率升温至620℃，在620℃下保温3小时。

冷却到室温后，获得产物，称为负极材料cP1。

对负极材料cP1进行取样。如上所述获得样品的¹³C-NMR图，其类似于图3中的在上图形，意味着负极材料cP1的含磷包覆层中也含有包含稠环芳烃结构片段的聚合物。

- 20 用负极材料cP1替代负极材料P1，重复实施例1所述的制备用于进行负极材料的电性能测试的锂离子电池样品。测试结果表明，对比例1的负极材料cP1的可逆充电容量为2820mAh/g，首次库伦效率为84.3%。对比例1的负极材料cP1在0.2C的充放电倍率下，经100次循环后，循环充电容量保留率为65.9%。

25

对比例2

将8.425g N,N-二甲基甲酰胺和0.225g 植酸混合形成混合溶液，向该混合溶液中加入0.45g 硅粉（D50=120nm），在搅拌下升温到40℃并保留6小时。

- 30 冷却到室温后，获得产物，称为负极材料cP2。

对负极材料cP2进行取样和测试。如上所述获得样品的¹³C-NMR图，结果显示为图3中的在下图形。如图3的在下图形显示，在110 ppm-140

ppm内不存在信号，而在70ppm-80ppm处出现两组包峰，判断为植酸的¹³C-NMR信号峰，说明植酸并未发生缩聚，并不存在稠环芳烃结构片段。植酸的¹³C-NMR图可参考文献：JR Zhou, JW Erdman Jr. Phytic acid in health and disease [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 1995, 35(6):495-508，在此将其全文引入作为参考。用负极材料cP2替代负极材料P1，重复实施例1所述的制备用于进行负极材料的电性能测试的锂离子电池样品。测试结果表明，对比例2的负极材料cP2的可逆充电容量为2621mAh/g，首次库伦效率为80.6%。

图8为基于对比例2的负极材料cP2的纽扣电池的倍率循环稳定性测试曲线。对比例2的负极材料cP2在1/3C、1/2C、1C、2C、3C和5C的倍率下，保留率分别为70%、60%、20%、5%、3%和1%。

将附图6与附图8相对比可见，在相同倍率下进行循环时，实施例1的负极材料P1比对比例2的负极材料获得了更好的充电容量保留率，由此显示实施例1的负极材料P1比对比例2的负极材料具有更好的导电率。

图9为基于对比例2的负极材料cP2的纽扣电池的循环稳定性测试曲线。如图9所示，对比例2的负极材料cP2在0.2C的充放电倍率下，经100次循环后，循环充电容量保留率小于18.9%。

实施例4

将实施例1的负极材料P1与石墨按照10: 1的质量比共混，得到负极材料P4。对负极材料P4进行取样，并如上所述进行透射电子显微镜测试。测试结果表明石墨分布在外表面上。

用负极材料P4替代负极材料P1，重复实施例1所述的制备用于进行负极材料的电性能测试的锂离子电池样品。测试结果表明，实施例4的负极材料P4的可逆充电容量为552mAh/g，首次库伦效率为88.5%。实施例4的负极材料P4在0.2C的充放电倍率下，经100次循环后，循环充电容量保留率为89.2%。

实施例5

将实施例1的负极材料P1与聚丙烯酸锂按照10: 1的质量比共混，得到负极材料P4。

用负极材料P5替代负极材料P1，重复实施例1所述的制备用于进行

负极材料的电性能测试的锂离子电池样品。测试结果表明，实施例5的负极材料P5的可逆充电容量为3289mAh/g，首次库伦效率为90.5%。实施例5的负极材料P5在0.2C的充放电倍率下，经100次循环后，循环充电容量保留率为85.5%。

5

实施例6

取1g实施例1的负极材料P1，将其与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。将搅拌结束后获得的浆料转移至50mL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。得到沥青包覆的负极材料P1。将其置于管式炉中，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。得到具有碳层外壳的负极材料P1。取聚丙烯酸锂0.125g，将其与具有碳层外壳的负极材料P1共同置于3mL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。使锂离子插层到具有碳层外壳的负极材料P1的碳层外壳中，得负极材料P6。

用负极材料P6替代负极材料P1，重复实施例1所述的制备用于进行负极材料的电性能测试的锂离子电池样品。测试结果表明，实施例6的负极材料P6的可逆充电容量为3552mAh/g，首次库伦效率为91.3%。实施例6的负极材料P6在0.2C的充放电倍率下，经100次循环后，循环充电容量保留率为90.4%。

实施例7

1) 将0.45g硅粉(D50=120nm)加入到8.65g N,N-二甲基甲酰胺/植酸混合溶液中(8.425g N,N-二甲基甲酰胺和0.225g植酸)，搅拌40min。

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5min，收集下层固体，100℃干燥4h，得到含磷硅粉。

根据所述含磷硅粉的TEM照片，纳米硅粉表面包覆了一层含磷物质，形成了“核-壳”型结构。

根据含磷硅粉的X射线光电谱图，在所述材料中P元素与Si元素通过P(O)-O-Si结合，上述化学键可以保证包覆壳层可以稳定的存在，不受外界环境影响，为材料发挥优异的电性能奠定基础。

3) 将重均分子量240000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, 向上述聚丙烯酸溶液中, 加入3.4g氢氧化锂, 于40℃下加热搅拌直至所有固体全部溶解, 得到含聚丙烯酸锂的浆料。

- 5 4) 取聚丙烯酸锂含量为0.55g的浆料, 依次加入4g含磷硅粉、0.25g导电炭黑, 搅拌2h, 得到含锂负极材料S-1的浆料。含锂负极材料S-1的各组分的含量列于表1中。

根据聚丙烯酸和步骤3) 所得聚丙烯酸锂的全反射傅里叶变换吸收红外光谱可以看出, 与氢氧化锂反应之前, 聚丙烯酸中C=O振动峰出现在1700cm⁻¹, 锂化反应后该峰位置蓝移到1580cm⁻¹, 这表明反应后C(O)-OH转变为了C(O)-OLi。

5) 取1g步骤4) 所得的含锂负极材料S-1的浆料均匀涂覆在铜箔集流体上, 在120℃烘干10h, 得到含锂负极材料S-1极片。

- 分别以步骤5) 所得极片、金属锂片为正极、负极, 使用1mol/L LiPF₆溶液为电解液(碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯以3: 7体积比混合作为溶剂), 聚丙烯微孔膜为隔膜, 组装为CR2016纽扣电池, 表征实施例所述含锂负极材料S-1的电学性能。

获得基于所述含锂负极材料S-1的纽扣电池的首次充放电曲线(测试电压范围0.05-3V, 电流为50mA)。测试结果表明, 所述含锂负极材料S-1的可逆充电容量为3000mAh/g, 首次库伦效率为86.9%。

实施例8

1) 将0.45g硅粉(D50=120nm)加入到8.65g N,N-二甲基甲酰胺/植酸混合溶液中(8.425g N,N-二甲基甲酰胺和0.45g植酸), 搅拌40min。

- 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5min, 收集下层固体, 100℃干燥4h, 得到含磷硅粉。

含磷硅粉的TEM图和X射线光电子能谱图分别和实施例7所述含磷硅粉的相似。

- 3) 将重均分子量2000000的聚丙烯酸10g加入到90g去离子水中, 配制质量分数为10%的聚丙烯酸溶液, 向上述聚丙烯酸溶液中, 加入3.4g氢氧化锂, 于40℃下加热搅拌直至所有固体全部溶解, 得到含聚丙烯酸锂的浆料。

4) 取聚丙烯酸锂含量为0.52g的浆料,依次加入4g含磷硅粉、0.25g导电炭黑,搅拌2h,得到含锂负极材料S-2的浆料。含锂负极材料S-2的各组分的含量列于表1中。

5) 取1g步骤4) 所得的含锂负极材料S-2的浆料均匀涂覆在铜箔集流体上, 120℃烘干10h, 得到含锂负极材料S-2的极片。

按照实施例7的方法组装电池并进行电学性能测试, 不同的是, 将含锂负极材料S-1的极片替换为含锂负极材料S-2制得的极片。测试结果表明, 所述含锂负极材料S-2的可逆充电容量为2720mAh/g, 首次库伦效率为85.2%。

10

实施例9

1) 将0.45g硅粉(D50=120nm)加入到8.65g N,N-二甲基甲酰胺/植酸混合溶液中(8.425g N,N-二甲基甲酰胺和0.09g植酸), 搅拌40min。

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5min, 收集下层固体, 100℃干燥4h, 得到含磷硅粉。

含磷硅粉的TEM图和X射线光电子能谱图分别和实施例7所述含磷硅粉的相似。

3) 将重均分子量100000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, 向上述聚丙烯酸溶液中, 加入3.4g氢氧化锂, 于40℃下加热搅拌直至所有固体全部溶解, 得到含聚丙烯酸锂的浆料。

4) 取聚丙烯酸锂含量为0.46g的浆料,依次加入4g含磷硅粉、0.25g导电炭黑,搅拌2h,得到含锂负极材料S-3的浆料。含锂负极材料S-3的各组分的含量列于表1中。

5) 取1.5g步骤4) 所得的含锂负极材料S-3的浆料均匀涂覆在铜箔集流体上, 120℃烘干10h, 得到含锂负极材料S-3的极片。

按照实施例7的方法组装电池并进行电学性能测试, 不同的是, 将含锂负极材料S-1的极片替换为含锂负极材料S-3制得的极片。测试结果表明, 所述含锂负极材料S-3的可逆充电容量为2978mAh/g, 首次库伦效率为86.1%。

30

实施例10

1) 将0.45g硅粉 (D50=120nm) 加入到8.65g N,N-二甲基甲酰胺/植酸混合溶液中(8.425g N,N-二甲基甲酰胺和0.225g植酸), 搅拌40min。

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5min, 收集下层固体, 100℃干燥4h, 得到含磷硅粉。

5 含磷硅粉的TEM图和X射线光电子能谱图分别和实施例7所述含磷硅粉的相似。

3) 将重均分子量200000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, 向上述聚丙烯酸溶液中, 加入1.2g氢氧化锂, 于40℃下加热搅拌直至所有固体全部溶解, 得到含聚丙烯酸锂的浆料。

4) 取聚丙烯酸锂含量为0.42g的浆料, 依次加入4g含磷硅粉、0.25g导电炭黑, 搅拌2h, 得到含锂负极材料S-4的浆料。含锂负极材料S-4的各组分的含量列于表1中。

5) 取1.5g步骤4) 所得的含锂负极材料S-4的浆料均匀涂覆在铜箔集流体上, 120℃烘干10h, 得到含锂负极材料S-4的极片。

按照实施例7的方法组装电池并进行电学性能测试, 不同的是, 将含锂负极材料S-1的极片替换为含锂负极材料S-4制得的极片。测试结果表明, 所述含锂负极材料S-4的可逆充电容量为2650mAh/g, 首次库伦效率为83.1%。

20

实施例11

1) 将0.45g氧化亚硅粉 (D50=120nm) 加入到8.65g N,N-二甲基甲酰胺/植酸混合溶液中 (8.425g N,N-二甲基甲酰胺和0.9g植酸), 搅拌40min。

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5min, 收集下层固体, 100℃干燥4h, 得到含磷氧化亚硅粉。

含磷氧化亚硅粉的TEM图和X射线光电子能谱图分别和实施例7所述含磷硅粉的相似。

3) 将重均分子量200000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, 向上述聚丙烯酸溶液中, 加入0.35g氢氧化锂, 于40℃下加热搅拌直至所有固体全部溶解, 得到含聚丙烯酸锂的浆料。

30

4)取聚丙烯酸锂含量为0.34g的浆料,依次加入4g含磷氧化亚硅粉、0.25g导电炭黑,搅拌2h,得到含锂负极材料S-5的浆料。含锂负极材料S-5的各组分的含量列于表1中。

5)取1.2g步骤4)所得的含锂负极材料S-5的浆料均匀涂覆在铜箔集流体上,120℃烘干10h,得到含锂负极材料S-5的极片。

按照实施例7的方法组装电池并进行电学性能测试,不同的是,将含锂负极材料S-1的极片替换为含锂负极材料S-5制得的极片。测试结果表明,所述含锂负极材料S-5的可逆充电容量为1650mAh/g,首次库伦效率为73.5%。

10

实施例12

1)将0.45g硅粉(D50=120nm)加入到8.65g N,N-二甲基甲酰胺/植酸混合溶液中(8.425g N,N-二甲基甲酰胺和0.225g植酸),搅拌40min。

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5min,收集下层固体,100℃干燥4h,得到含磷硅粉。

含磷硅粉的TEM图和X射线光电子能谱图分别和实施例7所述含磷硅粉的相似。

3)将重均分子量200000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,向上述聚丙烯酸溶液中,加入2g氧化锂,于40℃下加热搅拌直至所有固体全部溶解,得到含聚丙烯酸锂的浆料。

4)取聚丙烯酸锂含量为0.27g的浆料,依次加入4g含磷硅粉、0.25g导电炭黑,搅拌2h,得到含锂负极材料S-6的浆料。含锂负极材料S-6的各组分的含量列于表1中。

5)取1.2g步骤4)所得的含锂负极材料S-6的浆料均匀涂覆在铜箔集流体上,120℃烘干10h,得到含锂负极材料S-6的极片。

按照实施例7的方法组装电池并进行电学性能测试,不同的是,将含锂负极材料S-1的极片替换为含锂负极材料S-6制得的极片。测试结果表明,所述含锂负极材料S-6的可逆充电容量为3120mAh/g,首次库伦效率为87.2%。

30

实施例13

1) 将0.45g氧化亚硅粉(D50=120nm)加入到8.65g N,N-二甲基甲酰胺/植酸混合溶液中(8.425g N,N-二甲基甲酰胺和0.225g植酸), 搅拌40min。

2) 搅拌结束后, 将上述浆料转移至50mL离心管内, 以5000rpm转
5 速, 离心5min, 收集下层固体, 100℃干燥4h, 得到含磷氧化亚硅粉。

含磷氧化亚硅粉的TEM图和X射线光电子能谱图分别和实施例7所述含磷硅粉的相似。

3) 将重均分子量200000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, 向上述聚丙烯酸溶液中, 加入0.3g
10 氧化锂, 于40℃下加热搅拌直至所有固体全部溶解, 得到含聚丙烯酸锂的浆料。

4) 取聚丙烯酸锂含量为0.21g的浆料, 依次加入4g含磷氧化亚硅粉、0.05g导电炭黑, 搅拌2h, 得到含锂负极材料S-7的浆料。含锂负极材料S-7的各组分的含量列于表1中。

5) 取1.2g步骤4) 所得的含锂负极材料S-7的浆料均匀涂覆在铜箔集流体上, 120℃烘干10h, 得到含锂负极材料S-7的极片。
15

按照实施例7的方法组装电池并进行电学性能测试, 不同的是, 将含锂负极材料S-1的极片替换为含锂负极材料S-7制得的极片。测试结果表明, 所述含锂负极材料S-7的可逆充电容量为1810mAh/g, 首次库伦
20 效率为80.1%。

实施例14

1) 将0.45g硅粉(D50=120nm)加入到8.65g N,N-二甲基甲酰胺/植酸混合溶液中(8.425g N,N-二甲基甲酰胺和0.225g植酸), 搅拌40min。

2) 搅拌结束后, 将上述浆料转移至50mL离心管内, 以5000rpm转
25 速, 离心5min, 收集下层固体, 100℃干燥4h, 得到含磷硅粉。

含磷硅粉的TEM图和X射线光电子能谱图分别和实施例7所述含磷硅粉的相似。

3) 将重均分子量200000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, 向上述聚丙烯酸溶液中, 加入4.5g
30 碳酸锂, 于40℃下加热搅拌直至所有固体全部溶解, 得到含聚丙烯酸锂的浆料。

4) 取聚丙烯酸锂含量为0.18g的浆料,依次加入4g含磷硅粉、0.25g导电炭黑,搅拌2h,得到含锂负极材料S-8的浆料。含锂负极材料S-8的各组分的含量列于表1中。

5) 取1g步骤4) 所得的含锂负极材料S-8的浆料均匀涂覆在铜箔集流体上, 120℃烘干10h, 得到含锂负极材料S-8的极片。

按照实施例7的方法组装电池并进行电学性能测试, 不同的是, 将含锂负极材料S-1的极片替换为含锂负极材料S-8制得的极片。测试结果表明, 所述含锂负极材料S-8的可逆充电容量为2950mAh/g, 首次库伦效率为86.1%。

10

实施例15

1) 将0.45g硅粉(D50=120nm)加入到8.65g N,N-二甲基甲酰胺/植酸混合溶液中(8.425g N,N-二甲基甲酰胺和0.225g植酸), 搅拌40min。

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5min, 收集下层固体, 100℃干燥4h, 得到含磷硅粉。

含磷硅粉的TEM图和X射线光电子能谱图分别和实施例7所述含磷硅粉的相似。

3) 将重均分子量120000的海藻酸10g加入到40g去离子水中, 配制质量分数为20%的海藻酸溶液, 向上述海藻酸溶液中, 加入3.2g氢氧化锂, 于40℃下加热搅拌直至所有固体全部溶解, 得到含海藻酸锂的浆料。

4) 取海藻酸锂含量为0.15g的浆料, 依次加入4g含磷硅粉、0.25g导电炭黑, 搅拌2h, 得到含锂负极材料S-9的浆料。含锂负极材料S-9的各组分的含量列于表1中。

5) 取1g步骤4) 所得的含锂负极材料S-9的浆料均匀涂覆在铜箔集流体上, 120℃烘干10h, 得到含锂负极材料S-9的极片。

按照实施例7的方法组装电池并进行电学性能测试, 不同的是, 将含锂负极材料S-1的极片替换为含锂负极材料S-9制得的极片。测试结果表明, 所述含锂负极材料S-9的可逆充电容量为2760mAh/g, 首次库伦效率为83.5%。

30

实施例16

1) 将0.45g硅粉 (D50=120nm) 加入到8.65g N,N-二甲基甲酰胺/植酸混合溶液中(8.425g N,N-二甲基甲酰胺和0.225g植酸), 搅拌40min。

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5min, 收集下层固体, 100℃干燥4h, 得到含磷硅粉。

5 含磷硅粉的TEM图和X射线光电子能谱图分别和实施例7所述含磷硅粉的相似。

3) 将重均分子量10000的羧甲基纤维素10g加入到40g去离子水中, 配制质量分数为20%的羧甲基纤维素溶液, 向上述羧甲基纤维素酸溶液中, 加入2.5g氢氧化锂, 于40℃下加热搅拌直至所有固体全部溶解, 得到含羧甲基纤维素锂的浆料。

4) 取羧甲基纤维素锂含量为0.13g的浆料, 依次加入4g含磷硅粉、0.25g导电炭黑, 搅拌2h, 得到含锂负极材料S-10的浆料。含锂负极材料S-10的各组分的含量列于表1中。

5) 取1.5g步骤4) 所得的含锂负极材料S-10的浆料均匀涂覆在铜箔集流体上, 120℃烘干10h, 得到含锂负极材料S-10的极片。

按照实施例7的方法组装电池并进行电学性能测试, 不同的是, 将含锂负极材料S-1的极片替换为含锂负极材料S-10制得的极片。测试结果表明, 10所述含锂负极材料S-10的可逆充电容量为2632mAh/g, 首次库伦效率为81.4%。

20

实施例17

1) 将0.45g硅粉 (D50=120nm) 加入到8.65g N,N-二甲基甲酰胺/植酸混合溶液中(8.425g N,N-二甲基甲酰胺和0.225g植酸), 搅拌40min。

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5min, 收集下层固体, 100℃干燥4h, 得到含磷硅粉。

含磷硅粉的TEM图和X射线光电子能谱图分别和实施例7所述含磷硅粉的相似。

3) 将重均分子量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20%的聚甲基丙烯酸溶液, 向上述聚甲基丙烯酸溶液中, 加入2.5g氢氧化锂, 于40℃下加热搅拌直至所有固体全部溶解, 得到含聚甲基丙烯酸锂的浆料。

4) 取聚甲基丙烯酸锂含量为0.13g的浆料, 依次加入4g含磷硅粉、

0.25g导电炭黑，搅拌2h，得到含锂负极材料S-11的浆料。含锂负极材料S-11的各组分的含量列于表1中。

5) 取1.5g步骤4) 所得的含锂负极材料S-11的浆料均匀涂覆在铜箔集流体上，120℃烘干10h，得到含锂负极材料S-11的极片。

- 5 按照实施例7的方法组装电池并进行电学性能测试，不同的是，将含锂负极材料S-1的极片替换为含锂负极材料S-11制得的极片。测试结果表明，所述含锂负极材料S-11的可逆充电容量为2753mAh/g，首次库伦效率为83.6%。

10 实施例18

1) 将0.45g硅粉 (D50=120nm) 加入到8.65g N,N-二甲基甲酰胺/植酸混合溶液中 (8.425g N,N-二甲基甲酰胺和0.225g植酸)，搅拌40min。

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5min，收集下层固体，100℃干燥4h，得到含磷硅粉。

- 15 含磷硅粉的TEM图和X射线光电子能谱图分别和实施例7所述含磷硅粉的相似。

3) 将重均分子量80000的聚马来酸10g加入到40g去离子水中，配制质量分数为20%的聚马来酸溶液，向上述聚马来酸溶液中，加入2.5g氢氧化锂，于40℃下加热搅拌直至所有固体全部溶解，得到含聚马来

20 酸锂的浆料。

4) 取聚马来酸锂含量为0.13g的浆料，依次加入4g含磷硅粉、0.25g导电炭黑，搅拌2h，得到含锂负极材料S-12的浆料。含锂负极材料S-12的各组分的含量列于表1中。

- 25 5) 取1.5g步骤4) 所得的含锂负极材料S-12的浆料均匀涂覆在铜箔集流体上，120℃烘干10h，得到含锂负极材料S-12的极片。

按照实施例7的方法组装电池并进行电学性能测试，不同的是，将含锂负极材料S-1的极片替换为含锂负极材料S-12制得的极片。测试结果表明，所述含锂负极材料S-12的可逆充电容量为2695mAh/g，首次库伦效率为82.1%。

30

实施例19

1) 将0.45g硅粉 (D50=120nm) 加入到8.65g N,N-二甲基甲酰胺/

植酸混合溶液中(8.425g N,N-二甲基甲酰胺和0.225g植酸),搅拌40min。

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5min,收集下层固体,100℃干燥4h,得到含磷硅粉。

含磷硅粉的TEM图和X射线光电子能谱图分别和实施例7所述含磷
5 硅粉的相似。

3) 将重均分子量120000的聚富马酸10g加入到40g去离子水中,配制质量分数为20%的聚富马酸溶液,向上述聚富马酸溶液中,加入2.5g氢氧化锂,于40℃下加热搅拌直至所有固体全部溶解,得到含聚富马酸锂的浆料。

10 4) 取聚富马酸锂含量为0.13g的浆料,依次加入4g含磷硅粉、0.25g导电炭黑,搅拌2h,得到含锂负极材料S-13的浆料。含锂负极材料S-13的各组分的含量列于表1中。

5) 取1.5g步骤4)所得的含锂负极材料S-13的浆料均匀涂覆在铜箔集流体上,120℃烘干10h,得到含锂负极材料S-13的极片。

15 按照实施例7的方法组装电池并进行电学性能测试,不同的是,将含锂负极材料S-1的极片替换为含锂负极材料S-13制得的极片。测试结果表明,所述含锂负极材料S-13的可逆充电容量为2710mAh/g,首次库伦效率为82.5%。

20 对比例a

按照实施例7的方法制得负极材料D-1,不同的是,对比例1步骤3)不添加3.4g氢氧化锂。负极材料D-1的各组分的含量如表1所示。

按照实施例7的方法组装电池并进行电学性能测试,不同的是,将含锂负极材料S-1的极片替换为负极材料D-1制得的极片。

25 获得基于所述负极材料D-1的纽扣电池的首次充放电曲线。所述负极材料D-1的可逆充电容量为908mAh/g,首次库伦效率为38.9%。

对比例b

按照实施例7的方法,不同的是,负极材料制备过程中不加入磷源。

30 具体地:

将重均分子量240000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,向上述聚丙烯酸溶液中,加入3.4g氢

氧化锂，于40℃下加热搅拌直至所有固体全部溶解，得到含聚丙烯酸锂的浆料；

取聚丙烯酸锂含量为0.55g的浆料，依次加入4g硅粉(D50=120nm)、0.25g导电炭黑，搅拌2h，得到含锂负极材料D-2的浆料。含锂负极材料D-2的各组分的含量列于表1中。

取1g所述含锂负极材料D-2的浆料均匀涂覆在铜箔集流体上，120℃烘干10h，得到含锂负极材料D-2的极片。

按照实施例7的方法组装电池并进行电学性能测试，不同的是，将含锂负极材料S-1的极片替换为含锂负极材料D-2制得的极片。测试结果表明，所述含锂负极材料D-2的可逆充电容量为1650mAh/g，首次库伦效率为83.5%。

表1

	聚合物锂盐 重量%	磷源 重量%	活性组分 重量%	导电剂 重量%
实施例 7	11.5	27.8	55.5	5.2
实施例 8	10.9	41.9	41.9	5.2
实施例 9	9.8	14.2	70.7	5.3
实施例 10	9.0	28.5	57.1	5.4
实施例 11	7.4	58.1	29.0	5.5
实施例 12	6.0	29.5	59.0	5.5
实施例 13	4.9	31.3	62.6	1.2
实施例 14	4.1	30.1	60.2	5.7
实施例 15	3.4	30.3	60.6	5.7
实施例 16	3.0	30.4	60.9	5.7
实施例 17	3.0	30.4	60.9	5.7
实施例 18	3.0	30.4	60.9	5.7
实施例 19	3.0	30.4	60.9	5.7
对比例a	0	31.4	62.7	5.9
对比例b	11.5	0	83.3	5.2

通过上述实施例以及结果可以看出，相对于对比例的负极材料，根据本公开的实施方案的负极材料，在用于锂离子电池时，在可逆充电容量、首次库伦效率和循环充电容量保留率，特别是在更长循环周
5 期的充电保留率方面均获得了提高。

以上详细描述了本公开的优选实施方式，但是，本公开并不限于此。在本公开的技术构思范围内，可以对本公开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文所公开的内容，均属于本公开的保护范围。
10

权 利 要 求

1. 一种负极材料，所述负极材料包含含硅材料和在所述含硅材料外周的含磷包覆层，其中所述含磷包覆层包含具有稠环芳烃结构片段的
5 的聚合物。
 2. 根据权利要求1所述的负极材料，其中含硅材料选自单质硅、 SiO_x 和含硅合金中的至少一种，其中 $0.6 < x < 1.5$ ；
优选含硅材料为单质硅；
优选单质硅为中值粒径为 $0.05\text{-}10\mu\text{m}$ 的硅粉的形式。
 - 10 3. 根据权利要求1所述的负极材料，其中具有稠环芳烃结构片段的聚合物的 ^{13}C -NMR谱图在 $110\text{ ppm-}140\text{ ppm}$ 的位置存在信号；和/或
其中含磷包覆层中的磷和含硅材料中的硅通过 $\text{P}(\text{O})\text{-O-Si}$ 键连接。
 4. 根据权利要求1所述的负极材料，其中负极材料进一步包含碳层，其位于含磷包覆层外周；
15 优选碳层形成外壳，其中容纳含硅材料和在所述含硅材料外周的含磷包覆层；
优选碳层是多孔碳层。
 5. 根据权利要求1所述的负极材料，其中负极材料进一步包含聚合物锂盐；
20 优选聚合物锂盐优选选自聚丙烯酸锂、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；
优选所述聚合物锂盐的重均分子量为 $2000\text{-}5000000$ ；
优选聚合物锂盐插层在多孔碳层中；
优选，以所述负极材料的总量为基准，所述聚合物锂盐的含量为
25 $0\text{-}34\%$ 重量%。
 6. 根据权利要求1所述的负极材料，其中负极材料进一步包含石墨；
其中负极材料进一步包含导电剂；
优选导电剂选自碳纳米管、乙炔黑和导电炭黑中的至少一种；
优选，以所述负极材料的总量为基准，所述导电剂的含量为 $1\text{-}10$
30 重量%。
 7. 根据权利要求1所述的负极材料，其中负极材料的中值粒径为 $0.1\text{-}20\mu\text{m}$ 。

8. 一种制备负极材料的方法，其中所述负极材料包含含硅材料和在所述含硅材料外周的含磷包覆层，所述含磷包覆层包含具有稠环芳烃结构片段的聚合物，并且所述方法包括：

5 (1) 在30-80℃使含硅材料、磷源和溶剂接触，从而使磷源分布在含硅材料外周；和

(2) 进行程序升温焙烧，使在含硅材料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，

10 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。

9. 根据权利要求8所述的方法，其中磷源为可转化为包含稠环芳烃结构片段的聚合物的含磷前体；

优选磷源选自有机多元磷酸及其酯或盐；

15 优选磷源为植酸。

10. 根据权利要求8所述的方法，其中在步骤(1)中，磷源和含硅材料的质量比为0.5-1: 1。

11. 根据权利要求8所述的方法，其中溶剂为甲苯、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；

20 优选溶剂的加入量使得，在步骤(1)中的物料的固含量为5-40重量%。

12. 根据权利要求8所述的方法，其中程序升温焙烧包括以1-10℃/min的第一升温速率升温至450-500℃；再以1-5℃/min的第二升温速率升温至600-650℃；在该温度下保温1-8h。

25 优选以5-10℃/min的第一升温速率升温至450-500℃；再以1-3℃/min的第二升温速率升温至600-650℃；在该温度下保温2-4h。

13. 根据权利要求8-12任一项所述的方法制备的负极材料。

14. 根据权利要求1-7任一项或权利要求13所述的负极材料在锂离子电池中的应用。

30 15. 一种锂离子电池，所述锂离子电池包含具有根据权利要求1-7任一项或权利要求13所述的负极材料的负极、正极、隔膜和电解液。