



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115159527 B

(45) 授权公告日 2024.04.12

(21) 申请号 202210527511.3

CN 105489855 A, 2016.04.13

(22) 申请日 2022.05.16

CN 106058181 A, 2016.10.26

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 107331847 A, 2017.11.07

申请公布号 CN 115159527 A

JP 2012134050 A, 2012.07.12

(43) 申请公布日 2022.10.11

KR 20160078720 A, 2016.07.05

(73) 专利权人 广东马车动力科技有限公司

KR 20180072274 A, 2018.06.29

地址 510799 广东省广州市黄埔区镇东路

KR 20220052629 A, 2022.04.28

202号自编A栋3楼301单元

US 2010133467 A1, 2010.06.03

(72) 发明人 王坤 成小康 苏威同 田冰冰

US 2014302396 A1, 2014.10.09

李真棠

US 2019326601 A1, 2019.10.24

(74) 专利代理机构 深圳市君胜知识产权代理事

US 2021371288 A1, 2021.12.02

务所(普通合伙) 44268

US 2021399290 A1, 2021.12.23

专利代理师 徐凯凯 庄敏芳

CN 111029554 A, 2020.04.17

(51) Int. Cl.

CN 108172785 A, 2018.06.15

C01B 33/027 (2006.01)

Tong Shen等.Encapsulating silicon nanoparticles into mesoporous carbon forming pomegranate-structured

C01B 32/05 (2017.01)

microspheres as a high-performance anode for lithium ion batteries.《Journal of

H01M 4/36 (2006.01)

Materials Chemistry A》.2017,第11197-11203

H01M 4/38 (2006.01)

页. (续)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

审查员 孔维

(56) 对比文件

CN 105470459 A, 2016.04.06

权利要求书1页 说明书7页 附图1页

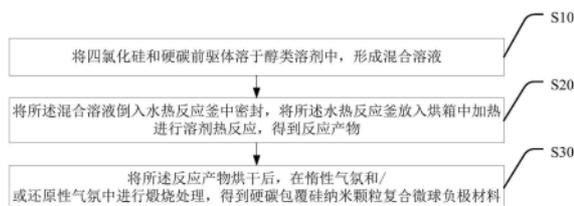
(54) 发明名称

一种硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料及其制备方法与应用

粒与电解液直接接触,提高纳米硅负极材料首次库伦效率并降低循环过程中因SEI持续生长而引起的活性锂损失,显著改善循环稳定性;另外,硬碳球体导电性优于硅负极材料,大大提高硅负极材料倍率性能。

(57) 摘要

本发明公开一种硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料及其制备方法与应用,制备方法包括步骤:将四氯化硅和硬碳前驱体溶于醇类溶剂中,形成混合溶液;将混合溶液倒入水热反应釜中密封,将水热反应釜放入烘箱中加热进行溶剂热反应,得到反应产物;将反应产物烘干后,在惰性气氛和/或还原性气氛中进行煅烧处理,得到硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料。在本发明中,硬碳球体可以缓冲硅锂化过程中的体积膨胀,硅纳米颗粒被硬碳球体包裹,防止硅纳米颗



CN 115159527 B

[接上页]

(56) 对比文件

吴卓彦等.一步法高效制备纳米Si/C复合材

料及其在高性能锂离子电池中的应用.《高等学校化学学报》.2021,第2500~2508页.

1. 一种硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料的制备方法,其特征在于,包括步骤:
将四氯化硅和硬碳前驱体溶于醇类溶剂中,形成混合溶液;
将所述混合溶液倒入水热反应釜中密封,将所述水热反应釜放入烘箱中加热进行溶剂热反应,得到反应产物;
将所述反应产物烘干后,在惰性气氛和还原性气氛的混合气氛下进行煅烧处理,所述惰性气氛与还原性气氛的体积比为90-95:5-10,得到硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料;其中,所述硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料由硬碳球体以及镶嵌在所述硬碳球体内部的硅纳米颗粒组成,所述硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料的直径为0.6-1 μ m,所述硅纳米颗粒的粒径为15-20nm,所述硬碳球体占所述硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料的质量比为40.9-66.8%;
所述煅烧处理的温度为800-1000 $^{\circ}$ C,时间为1h;
所述惰性气氛为氮气、氩气和氦气中的一种或多种;
所述还原性气氛为乙炔和氢气中的一种或两种;
所述溶剂热反应的温度为140-160 $^{\circ}$ C,时间为2-10h。
2. 根据权利要求1所述硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料的制备方法,其特征在于,所述硬碳前驱体为葡萄糖、蔗糖、酚醛树脂前驱体溶液、脲醛树脂前驱体溶液、聚丙烯腈、聚苯胺、糠醛和糠醇中的一种或多种。
3. 根据权利要求1所述硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料的制备方法,其特征在于,所述醇类溶剂为乙醇、丙醇、异丙醇和丁醇中的一种或多种。
4. 一种硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料,其特征在于,采用权利要求1-3任一所述硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料的制备方法制得,所述硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料由硬碳球体以及镶嵌在所述硬碳球体内部的硅纳米颗粒组成,所述硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料的直径为0.6-1 μ m,所述硅纳米颗粒的粒径为15-20nm,所述硬碳球体占所述硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料的质量比为40.9-66.8%。
5. 一种如权利要求4所述硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料的应用,其特征在于,将所述硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料用作锂离子电池负极极片上的活性物质。

一种硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及负极材料技术领域,特别涉及一种硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 硅负极材料由于其容量高、脱嵌锂电位低、环境友好、储量丰富、成本低廉等优势,有望取代商业化应用广泛的石墨负极材料。但是硅负极锂化过程中存在严重的体积膨胀,导致硅颗粒破碎粉化,暴露出更多表面并导致SEI膜持续生长消耗活性锂离子,循环性能严重恶化。颗粒破碎后失去电连接、SEI膜越来越厚均会导致电芯内阻增加,恶化电芯循环和动力学性能。同时,硅负极材料本身电导率较石墨负极材料低,严重限制了电芯的倍率性能。

[0003] 硅负极材料纳米化、与碳材料复合以及使用硅的氧化物是改善体积膨胀的常用手段,在一定程度上可以缓解体积膨胀,但容易引入首次库伦效率低、能量密度降低等问题,且改善效果往往不及预期。

[0004] 因此,现有技术还有待于改进和发展。

发明内容

[0005] 鉴于上述现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料及其制备方法与应用,旨在解决现有硅负极材料易发生体积膨胀,导致电芯循环性能、动力学性能以及倍率性能较差的问题。

[0006] 本发明的技术方案如下:

[0007] 一种硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料的制备方法,其中,包括步骤:

[0008] 将四氯化硅和硬碳前驱体溶于醇类溶剂中,形成混合溶液;

[0009] 将所述混合溶液倒入水热反应釜中密封,将所述水热反应釜放入烘箱中加热进行溶剂热反应,得到反应产物;

[0010] 将所述反应产物烘干后,在惰性气氛和/或还原性气氛中进行煅烧处理,得到硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料。

[0011] 所述硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料的制备方法,其中,所述硬碳前驱体为葡萄糖、蔗糖、酚醛树脂前驱体溶液、脲醛树脂前驱体溶液、聚丙烯腈、聚苯胺、糠醛和糠醇中的一种或多种。

[0012] 所述硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料的制备方法,其中,所述醇类溶剂为乙醇、丙醇、异丙醇和丁醇中的一种或多种。

[0013] 所述硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料的制备方法,其中,将所述水热反应釜放入烘箱中加热进行溶剂热反应的步骤中,溶剂热反应的温度为120-200℃,时间为2-10h。

[0014] 所述硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料的制备方法,其中,将所述反应产物烘干后,在惰性气氛和/或还原性气氛中进行煅烧处理的步骤中,煅烧处理的温度为600-1800℃,时间为0.5-10h。

[0015] 所述硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料的制备方法,其中,所述惰性气氛为氮气、氩气和氦气中的一种或多种;和/或,所述还原性气氛为乙炔和氢气中的一种或两种。

[0016] 一种硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料,其中,采用本发明所述硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料的制备方法制得。

[0017] 所述的硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料,其中,所述硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料由硬碳球体以及镶嵌在所述硬碳球体内部的硅纳米颗粒组成。

[0018] 所述的硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料,其中,所述硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料的直径为0.5-5 μm ,所述硅纳米颗粒的粒径为5-50nm,所述硬碳球体占所述硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料的质量比为20-90%。

[0019] 一种硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料的应用,其中,将所述硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料用作锂离子电池负极极片上的活性物质。

[0020] 有益效果:本发明提供了一种硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料的制备方法,制得的硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料由硬碳球体以及镶嵌在所述硬碳球体内部的硅纳米颗粒组成。与现有技术相比,本发明中硅以尺寸<50nm的纳米颗粒形式存在,体积膨胀显著改善,同时硬碳球体可以缓冲硅锂化过程中的体积膨胀;硅纳米颗粒被硬碳球体包裹,防止硅纳米颗粒与电解液直接接触,提高纳米硅负极材料首次库伦效率并降低循环过程中因SEI持续生长而引起的活性锂损失,显著改善循环稳定性;另外,硬碳球体导电性优于硅负极材料,大大提高硅负极材料倍率性能。

附图说明

[0021] 图1为本发明一种硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料的制备方法较佳实施例的流程图。

[0022] 图2为本发明实施例1制备的硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料的SEM图。

[0023] 图3为本发明实施例1制备的硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料的TEM图。

具体实施方式

[0024] 本发明提供一种硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料及其制备方法与应用,为使本发明的目的、技术方案及效果更加清楚、明确,以下对本发明进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0025] 本发明提供了一种硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料的制备方法,如图1所示,其包括步骤:

[0026] S10、将四氯化硅和硬碳前驱体溶于醇类溶剂中,形成混合溶液;

[0027] S20、将所述混合溶液倒入水热反应釜中密封,将所述水热反应釜放入烘箱中加热进行溶剂热反应,得到反应产物;

[0028] S30、将所述反应产物烘干后,在惰性气氛和/或还原性气氛中进行煅烧处理,得到硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料。

[0029] 本发明提供了一种简单高效易操作的方法来制备硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料,制得的所述硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料由硬碳球体以及镶嵌在所述硬碳球体内部的硅纳米颗粒组成。在本发明中,所述硅纳米颗粒可以以粒径小于50nm的尺寸形式存在,体积膨胀显著改善,同时硬碳球体可以缓冲硅锂化过程中的体积膨胀;硅纳米颗粒被硬碳球体包裹,防止硅纳米颗粒与电解液直接接触,提高纳米硅负极材料首次库伦效率并降低循环过程中因SEI持续生长而引起的活性锂损失,显著改善循环稳定性;另外,硬碳球体导电性优于硅负极材料,大大提高硅负极材料倍率性能。

[0030] 在一些实施方式中,所述硬碳前驱体可以为任意在高温高压下生成球状硬碳前驱体的含碳化合物中的一种或多种,作为举例,所述硬碳前驱体为葡萄糖、蔗糖、酚醛树脂前驱体溶液、脲醛树脂前驱体溶液、聚丙烯腈、聚苯胺、糠醛和糠醇中的一种或多种,但不限于此。

[0031] 在一些实施方式中,所述醇类溶剂为乙醇、丙醇、异丙醇和丁醇中的一种或多种,但不限于此。

[0032] 在一些实施方式中,将所述水热反应釜放入烘箱中加热进行溶剂热反应的步骤中,溶剂热反应的温度为120-200℃,例如可以为120℃、130℃、140℃、150℃、160℃、170℃、180℃、190℃、200℃等;溶剂热反应的时间为2-10h,例如可以为2h、3h、4h、5h、6h、7h、8h、9h、10h等。优选地,所述溶剂热反应的温度为140-160℃,时间为4-6h。

[0033] 在一些实施方式中,将所述反应产物烘干后,在惰性气氛和/或还原性气氛中进行煅烧处理的步骤中,煅烧处理的温度为600-1800℃,例如可以为600℃、800℃、1000℃、1200℃、1400℃、1500℃、1600℃、1700℃、1800℃等;煅烧处理的时间为0.5-10h,例如可以为0.5h、2h、4h、5h、6h、7h、8h、9h、10h等。优选地,所述煅烧处理的温度为800-1200℃,时间为1-3h。

[0034] 在一些实施方式中,所述煅烧处理可以在单独的惰性气氛下或还原性气氛下进行,也可以在惰性气氛和还原性气氛的混合气氛下进行。在本实施例中,所述惰性气氛为氮气、氩气和氦气中的一种或多种;所述还原性气氛为乙炔和氢气中的一种或两种。

[0035] 在一些具体的实施方式中,当所述煅烧处理是在惰性气氛和还原性气氛的混合气氛下进行,所述惰性气氛与还原性气氛的体积比为90-95:5-10。在该体积比范围内,煅烧处理的效率更高,能够制得倍率性能更佳以及循环容量保持率更高的硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料。作为举例,所述混合气氛可以为体积比为90:10的氩气和乙炔,也可以为体积比为95:5的氩气和氢气。

[0036] 在一些实施方式中,还提供一种硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料,其中,采用本发明所述硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料的制备方法制得。在本实施例中,所述硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料由硬碳球体以及镶嵌在所述硬碳球体内部的硅纳米颗粒组成,其中,所述硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料的直径为0.5-5μm,所述硅纳米颗粒的粒径为5-50nm,所述硬碳球体占所述硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料的质量比为20-90%。

[0037] 在一些实施方式中,还提供一种硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料的应用,将所述硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料用作锂离子电池负极极片上的活性物质。在本发明中,由于所述硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料中的硅纳米颗粒可以以粒径小

于50nm的尺寸形式存在,体积膨胀显著改善,同时硬碳球体可以缓冲硅锂化过程中的体积膨胀;硅纳米颗粒被硬碳球体包裹,可防止硅纳米颗粒与电解液直接接触,提高纳米硅负极材料首次库伦效率并降低循环过程中因SEI持续生长而引起的活性锂损失,显著改善循环稳定性;另外,硬碳球体导电性优于硅负极材料,大大提高硅负极材料倍率性能。因此,将所述硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料用作锂离子电池负极极片上的活性物质后,制成的锂离子电池具有较佳的倍率性能,且具有较高的首次库伦效率以及循环容量保持率。

[0038] 下面通过具体实施例对本发明做进一步的解释说明:

[0039] 实施例1

[0040] 称取1.2g四氯化硅和2.0g糠醛溶于80mL的乙醇中,在磁力搅拌器上搅拌2h,使溶液混合均匀。将此溶液转移到100mL的水热反应釜内胆中,再将水热反应釜放入水热釜中,加盖密封。将水热反应釜放入140℃的烘箱中保温10h,反应完成后水热反应釜自然冷却至室温。将水热反应釜中沉淀产物取出,用去离子水和乙醇溶液各清洗三次后,放入80℃真空烘箱中干燥12h。将烘干后的产物置于管式炉内,在Ar气氛中加热至800℃,并在800℃下保温1h,自然冷却至室温后获得硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料。

[0041] 实施例2

[0042] 称取1.5g四氯化硅和2.0g糠醛溶于80mL的乙醇中,在磁力搅拌器上搅拌2h,使溶液混合均匀。将此溶液转移到100mL的水热反应釜内胆中,再将水热反应釜放入水热釜中,加盖密封。将水热反应釜放入140℃的烘箱中保温10h,反应完成后水热反应釜自然冷却至室温。将水热反应釜中沉淀产物取出,用去离子水和乙醇溶液各清洗三次后,放入80℃真空烘箱中干燥12h。将烘干后的产物置于管式炉内,在Ar气氛中加热至800℃,并在800℃下保温1h,自然冷却至室温后获得硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料。

[0043] 实施例3

[0044] 称取1.8g四氯化硅和2.0g糠醛溶于80mL的乙醇中,在磁力搅拌器上搅拌2h,使溶液混合均匀。将此溶液转移到100mL的水热反应釜内胆中,再将水热反应釜放入水热釜中,加盖密封。将水热反应釜放入140℃的烘箱中保温10h,反应完成后水热反应釜自然冷却至室温。将水热反应釜中沉淀产物取出,用去离子水和乙醇溶液各清洗三次后,放入80℃真空烘箱中干燥12h。将烘干后的产物置于管式炉内,在Ar气氛中加热至800℃,并在800℃下保温1h,自然冷却至室温后获得硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料。

[0045] 实施例4

[0046] 称取1.2g四氯化硅和2.4g糠醛溶于80mL的乙醇中,在磁力搅拌器上搅拌2h,使溶液混合均匀。将此溶液转移到100mL的水热反应釜内胆中,再将水热反应釜放入水热釜中,加盖密封。将水热反应釜放入140℃的烘箱中保温10h,反应完成后水热反应釜自然冷却至室温。将水热反应釜中沉淀产物取出,用去离子水和乙醇溶液各清洗三次后,放入80℃真空烘箱中干燥12h。将烘干后的产物置于管式炉内,在Ar气氛中加热至800℃,并在800℃下保温1h,自然冷却至室温后获得硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料。

[0047] 实施例5

[0048] 称取1.2g四氯化硅和2.0g糠醛溶于80mL的乙醇中,在磁力搅拌器上搅拌2h,使溶液混合均匀。将此溶液转移到100mL的水热反应釜内胆中,再将水热反应釜放入水热釜中,加盖密封。将水热反应釜放入160℃的烘箱中保温10h,反应完成后水热反应釜自然冷却至

室温。将水热反应釜中沉淀产物取出,用去离子水和乙醇溶液各清洗三次后,放入80℃真空烘箱中干燥12h。将烘干后的产物置于管式炉内,在Ar气氛中加热至800℃,并在800℃下保温1h,自然冷却至室温后获得硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料。

[0049] 实施例6

[0050] 称取1.2g四氯化硅和2.0g糠醛溶于80mL的乙醇中,在磁力搅拌器上搅拌2h,使溶液混合均匀。将此溶液转移到100mL的水热反应釜内胆中,再将水热反应釜放入水热釜中,加盖密封。将水热反应釜放入160℃的烘箱中保温10h,反应完成后水热反应釜自然冷却至室温。将水热反应釜中沉淀产物取出,用去离子水和乙醇溶液各清洗三次后,放入80℃真空烘箱中干燥12h。将烘干后的产物置于管式炉内,在Ar和氢气体积比为95:5组成的混合气氛中加热至800℃,并在1000℃下保温1h,自然冷却至室温后获得硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料。

[0051] 对比例1

[0052] 称取1.2g四氯化硅和1g导电炭黑置于80mL的乙醇中,超声分散30min形成均匀分散的悬浊液。将此悬浊液转移到100mL的水热反应釜内胆中,再将水热反应釜放入水热釜中,加盖密封。将水热反应釜放入140℃的烘箱中保温10h,反应完成后水热反应釜自然冷却至室温。将水热反应釜中沉淀产物取出,用去离子水和乙醇溶液各清洗三次后,放入80℃真空烘箱中干燥12h。将烘干后的产物置于管式炉内,在Ar气氛中加热至800℃,并在800℃下保温1h,自然冷却至室温后获得硅碳复合负极材料。

[0053] 对比例2

[0054] 称取1.2g四氯化硅溶于80mL的乙醇中,在磁力搅拌器上搅拌2h,使溶液混合均匀。将此溶液转移到100mL的水热反应釜内胆中,再将水热反应釜放入水热釜中,加盖密封。将水热反应釜放入140℃的烘箱中保温10h,反应完成后水热反应釜自然冷却至室温。将水热反应釜中沉淀产物取出,用去离子水和乙醇溶液各清洗三次后,放入80℃真空烘箱中干燥12h。将烘干后的产物置于管式炉内,在Ar气氛中加热至800℃,并在800℃下保温1h,自然冷却至室温后获得纳米硅负极材料。

[0055] 将上述实施例1制备得到的硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料进行结构和形貌表征:采用扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)观察形貌特征,通过热重测试表征复合材料中碳含量。结果如图2和图3所示,从图2可以看出,所述实施例1制备得到的样品为球形颗粒,颗粒粒径为1微米左右;从图3可以看出,实施例1制备得到的样品内部镶嵌了大量黑色纳米颗粒,HRTEM结果表明黑色颗粒为硅纳米颗粒。

[0056] 将上述实施例1-6与对比例1-2制备的负极材料组装扣电进行电性能表征:将负极材料、导电炭黑和粘结剂聚丙烯酸(PAA,25%水溶液)按照80:10:10比例混合,充分研磨均匀后,置于匀浆机上分散15min,得到粘稠的活性物质浆料。采用刮涂法将浆料均匀涂覆在铜箔上,将涂好的负极极片转移到80℃的真空烘箱中干燥12h。干燥后的极片经过辊压后,将其冲压成直径12mm的圆形极片并称重。称重后极片立即转移到Ar气氛保护的手套箱中装配CR2016型扣电,电解液为1mol/L LiPF_6 溶解于EC:DEC=1:1(体积比)中,按体积比添加10%FEC,金属锂片作为负极,Celgard2300作为隔离膜。采用LAND电池测试系统进行扣电充放电测试,充放电电压范围为0.001-2V,测得结果如表1所示:

[0057] 表1电性能表征结果

实施例	微球 粒径	硅纳米颗 粒粒径	硅纳米颗 粒质量占 比	克容量	首次 库伦 效率	50 循 环容 量保 持率	倍率性 能 1C/0.2 C
实施例 1	1 μm	20nm	41.3%	1578mAh/g	86.6 %	98.5 %	92.4%
实施例 2	1 μm	20nm	48.6%	1830mAh/g	85.5 %	96.9 %	92.0%
[0058] 实施例 3	1 μm	20nm	59.1%	2185mAh/g	86.2 %	96.0 %	91.5%
实施例 4	1 μm	20nm	33.2%	1364mAh/g	86.9 %	99.2 %	93.7%
实施例 5	0.6 μ m	15nm	39.8%	1512mAh/g	86.0 %	98.8 %	92.6%
实施例 6	0.6 μ m	15nm	42.1%	1631mAh/g	85.4 %	99.4 %	92.1%
对比例 1	/	150nm	42.8%	1611mAh/g	72.4	51.7	83.8%
					%	%	
[0059] 对比例 2	/	200nm	100%	2860mAh/g	69.6 %	48.4 %	78.5%

[0060] 通过表1中数据可知,本发明所提供的硬碳包覆硅纳米颗粒复合微球负极材料虽然会降低硅负极克容量,但可以显著改善硅负极材料循环稳定性,使得硅负极材料在循环后期仍能保持较高克容量。同时还可以改善首次库伦效率和倍率性能等问题,满足锂离子电池对高性能负极材料的需求。

[0061] 应当理解的是,本发明的应用不限于上述的举例,对本领域普通技术人员来说,可以根据上述说明加以改进或变换,所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。

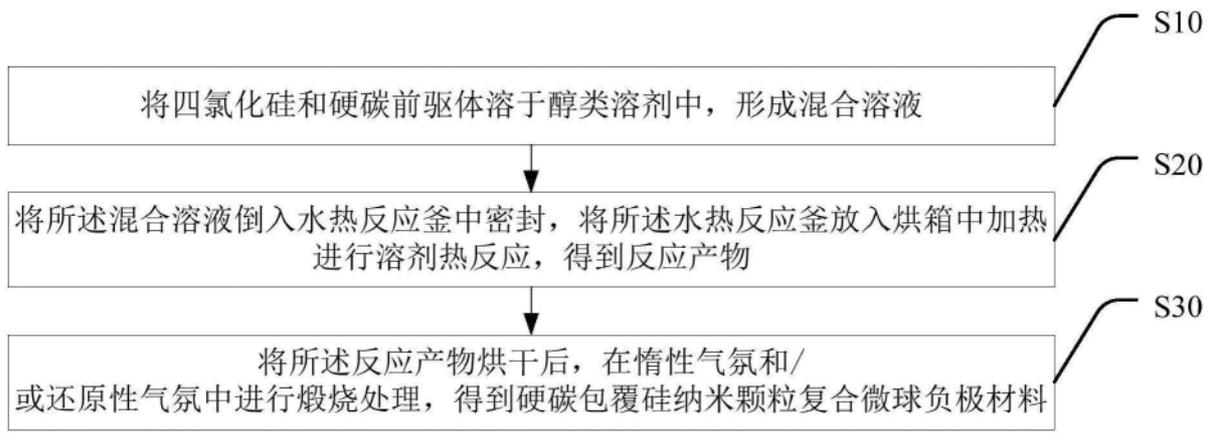


图1

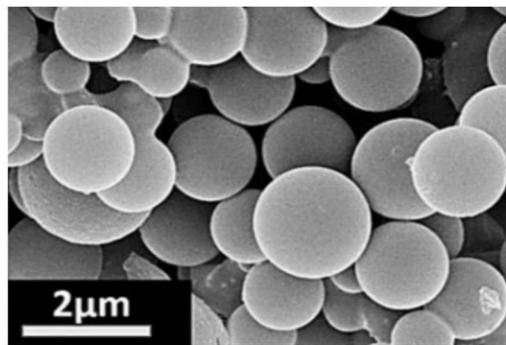


图2

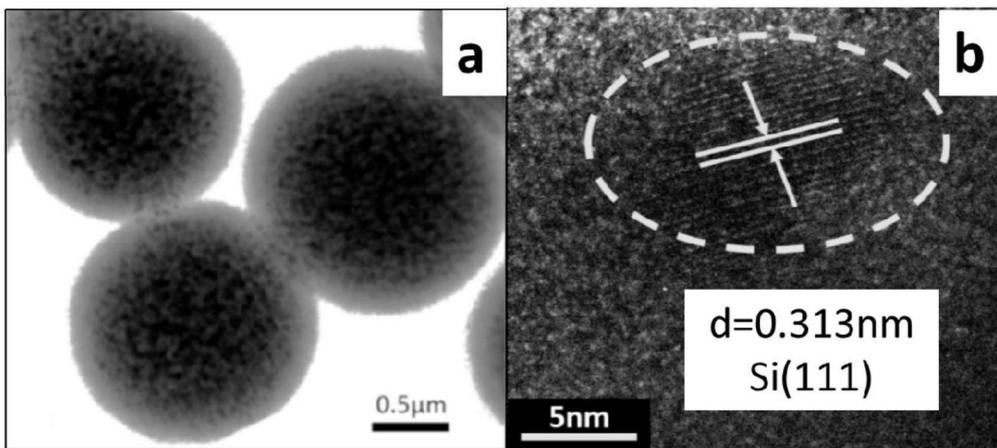


图3