



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115377397 B

(45) 授权公告日 2024. 05. 17

(21) 申请号 202211229049.5

(22) 申请日 2022.10.09

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 115377397 A

(43) 申请公布日 2022.11.22

(73) 专利权人 江苏正力新能电池技术有限公司

地址 215500 江苏省苏州市常熟市东南街
道新安江路68号

(72) 发明人 唐文 刘娇 黄双福 江柯成

(74) 专利代理机构 北京超凡宏宇知识产权代理
有限公司 11463

专利代理师 刘建荣

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/583 (2010.01)

H01M 4/133 (2010.01)

H01M 4/1393 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 107293701 A, 2017.10.24

CN 109786665 A, 2019.05.21

CN 113461016 A, 2021.10.01

KR 20090109225 A, 2009.10.20

审查员 刘田元

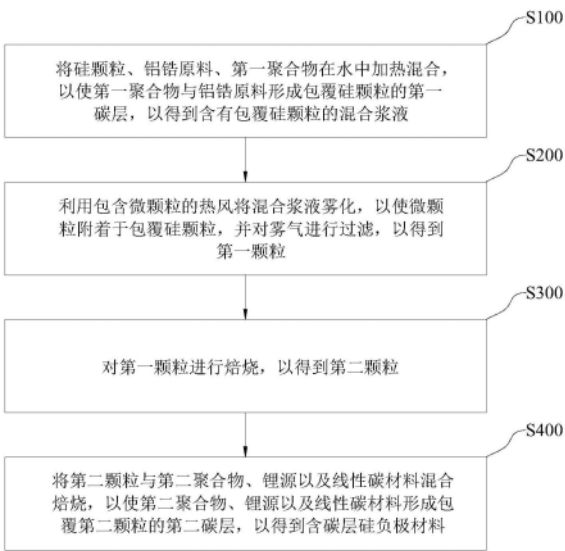
权利要求书2页 说明书13页 附图2页

(54) 发明名称

含碳层硅负极材料的制备方法、负极极片及
其制作方法和锂离子电池

(57) 摘要

本申请公开了一种含碳层硅负极材料的制
备方法、负极极片及其制作方法和锂离子电池。
含碳层硅负极材料的制备方法包括利用硅颗粒、
铝锆原料、第一聚合物制备含有包覆硅颗粒的混
合浆液；使微颗粒附着于包覆硅颗粒，以得到第
一颗粒；对第一颗粒进行焙烧，以得到第二颗粒；
将第二颗粒与第二聚合物、锂源以及线性碳材料
混合焙烧，以得到含碳层硅负极材料。制得的含
碳层硅负极材料中，形成双层的碳层，第一碳层
和第二碳层可抑制硅晶体体积膨胀以及提高电
极材料间的电导率。本申请提供的含碳层硅负极
材料具有较强的抗膨胀能力，提高负极极片的寿
命。本申请提供的负极极片中使用了上述的含碳
层硅负极材料。本申请提供锂离子电池包括了上
述的负极极片。



1. 一种含碳层硅负极材料的制备方法,其特征在于,包括:

将硅颗粒、铝锆原料、第一聚合物在水中加热混合,以使所述第一聚合物与所述铝锆原料形成包覆所述硅颗粒的第一碳层,以得到含有包覆硅颗粒的混合浆液,所述铝锆原料为氯化铝、氯化锆、硝酸铝、硝酸锆、偏铝酸锆、三甲酸铝中的至少一种;

利用包含微颗粒的热风将所述混合浆液雾化,以使所述微颗粒附着于所述包覆硅颗粒,并对雾气进行过滤,以得到第一颗粒;

对所述第一颗粒进行焙烧,以得到第二颗粒;

将所述第二颗粒与第二聚合物、锂源以及线性碳材料混合焙烧,以使所述第二聚合物、所述锂源以及所述线性碳材料形成包覆所述第二颗粒的第二碳层,以得到所述含碳层硅负极材料;

所述第二聚合物与所述第一聚合物的选材相同。

2. 根据权利要求1所述的含碳层硅负极材料的制备方法,其特征在于,将硅颗粒、铝锆原料、第一聚合物在水中加热混合,以使所述第一聚合物与所述铝锆原料形成包覆所述硅颗粒的第一碳层,以得到含有包覆硅颗粒的混合浆液的步骤,包括:

将所述硅颗粒、所述铝锆原料在水中混合、搅拌,调节pH值不大于7;

加入所述第一聚合物,并加热至70~240℃。

3. 根据权利要求1所述的含碳层硅负极材料的制备方法,其特征在于,利用包含微颗粒的热风将所述混合浆液雾化,以使所述微颗粒附着于所述包覆硅颗粒,并对雾气进行过滤,以得到第一颗粒的步骤,包括:

将所述混合浆液置于干燥机中,向所述干燥机内通入含有所述微颗粒的热风进行雾化;

令雾气通过滤网,以使所述滤网收集所述第一颗粒。

4. 根据权利要求1所述的含碳层硅负极材料的制备方法,其特征在于,将所述第二颗粒与第二聚合物、锂源以及线性碳材料混合焙烧,以使所述第二聚合物、所述锂源以及所述线性碳材料形成包覆所述第二颗粒的第二碳层,以得到所述含碳层硅负极材料的步骤,包括:

将所述第二聚合物、所述锂源以及所述线性碳材料混合均匀并加热,以得到混合料;

将所述第二颗粒与所述混合料混合均匀并加热,然后在惰性气体氛围下焙烧;

焙烧产物降温后,对其依次进行球磨、除磁、水洗,以得到所述含碳层硅负极材料。

5. 根据权利要求1-4中任一项所述的含碳层硅负极材料的制备方法,其特征在于,所述硅颗粒为纳米硅材料、微米硅材料、 SiO_x 材料、硅纳米线、硅微米线中的至少一种。

6. 根据权利要求1-4中任一项所述的含碳层硅负极材料的制备方法,其特征在于,所述第一聚合物为间苯二酚甲醛、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙二醇、聚乙烯醇、聚乳酸中的至少一种。

7. 根据权利要求1-4中任一项所述的含碳层硅负极材料的制备方法,其特征在于,所述微颗粒为石墨微粉。

8. 根据权利要求7所述的含碳层硅负极材料的制备方法,其特征在于,所述微颗粒的粒径不大于 $1.2\mu\text{m}$ 。

9. 根据权利要求1-4中任一项所述的含碳层硅负极材料的制备方法,其特征在于,所述锂源为丁基锂、氯化锂、醋酸锂、草酸锂、氟化锂、溴化锂、苯基锂中的至少一种。

10. 根据权利要求1-4中任一项所述的含碳层硅负极材料的制备方法,其特征在于,所

述线性碳材料为碳纤维、碳线、碳管、石墨纤维、石墨线、石墨管中至少一种。

11. 根据权利要求10所述的含碳层硅负极材料的制备方法, 其特征在于, 所述线性碳材料的长度为2~100nm。

12. 一种负极极片, 其特征在于, 包括负极集流体与涂覆于所述负极集流体的负极活性材料, 所述负极活性材料包含权利要求1-10中任一项所述的制备方法制得的含碳层硅负极材料。

13. 一种负极极片的制作方法, 其特征在于, 包括:

在负极集流体上涂覆导电层;

将负极活性材料、粘结剂、导电剂与水制成浆料, 其中, 所述负极活性材料包含由权利要求1-11中任一项所述的制备方法制得的含碳层硅负极材料;

将所述浆料涂覆于所述导电层, 并干燥。

14. 根据权利要求13所述的负极极片的制作方法, 其特征在于, 在负极集流体上涂覆导电层的步骤, 包括:

将铜粉导电胶涂覆于所述负极集流体上, 并进行辊压。

15. 根据权利要求14所述的负极极片的制作方法, 其特征在于, 所述铜粉导电胶中掺有石墨微粉。

16. 一种锂离子电池, 其特征在于, 包括权利要求11所述的负极极片或者权利要求13-15中任一项所述的制作方法制得的负极极片。

含碳层硅负极材料的制备方法、负极极片及其制作方法和锂离子电池

技术领域

[0001] 本申请涉及电池技术领域,具体而言,涉及含碳层硅负极材料的制备方法、负极极片及其制作方法和锂离子电池。

背景技术

[0002] 目前,锂离子电池已实现工业量产化,被广泛应用于便携式电子设备、电动车辆和混合动力电动车辆等热门行业。锂离子电池可以使用硅(Si)制成的负极,理论容量高达4200毫安时每克。它是石墨负极理论容量的十倍以上,而受到极大关注。由于硅在锂化和脱锂过程中体积变化很大,因此硅很难循环,体积的不断变化会导致覆盖在电极表面的SEI膜破裂,并在裸露的硅颗粒表面不断形成新的SEI膜,消耗电解质中大量锂离子,并阻止部分电子传导,加剧容量衰减。将硅设计成蛋黄外壳、层状结构、多孔形等,可以减少应力并防止膜片断裂、减缓容量衰减,它们比纯硅颗粒更实用,其循环寿命比单纯的硅负极要长。然而,这些硅纳米微米结构具有较低的初始库仑效率,电极材料的电导率较低,这会导致不可逆锂损失和低振实密度,进而导致电解质的渗透,电化学性能降低。

[0003] 鉴于此,特提出本申请。

发明内容

[0004] 本申请的目的在于提供含碳层硅负极材料的制备方法、负极极片及其制作方法和锂离子电池,其中的含碳层硅负极材料具有较好的抗膨胀能力,并能够提高电极材料间的电导率,使得锂离子电池具有较佳的性能。

[0005] 本申请是这样实现的:

[0006] 第一方面,本申请提供一种含碳层硅负极材料的制备方法,包括:

[0007] 将硅颗粒、铝锆原料、第一聚合物在水中加热混合,以使第一聚合物与铝锆原料形成包覆硅颗粒的第一碳层,以得到含有包覆硅颗粒的混合浆液;

[0008] 利用包含微颗粒的热风将混合浆液雾化,以使微颗粒附着于包覆硅颗粒,并对雾气进行过滤,以得到第一颗粒;

[0009] 对第一颗粒进行焙烧,以得到第二颗粒;

[0010] 将第二颗粒与第二聚合物、锂源以及线性碳材料混合焙烧,以使第二聚合物、锂源以及线性碳材料形成包覆第二颗粒的第二碳层,以得到含碳层硅负极材料。

[0011] 在可选的实施方式中,将硅颗粒、铝锆原料、第一聚合物在水中加热混合,以使第一聚合物与铝锆原料形成包覆硅颗粒的第一碳层,以得到含有包覆硅颗粒的混合浆液的步骤,包括:

[0012] 将硅颗粒、铝锆原料在水中混合、搅拌,调节pH值不大于7;

[0013] 加入第一聚合物,并加热至70~240℃。

[0014] 在可选的实施方式中,利用包含微颗粒的热风将混合浆液雾化,以使微颗粒附着

于包覆硅颗粒,并对雾气进行过滤,以得到第一颗粒的步骤,包括:

[0015] 将混合浆液置于干燥机中,向干燥机内通入含有微颗粒的热风进行雾化;

[0016] 令雾气通过滤网,以使滤网收集第一颗粒。

[0017] 在可选的实施方式中,将第二颗粒与第二聚合物、锂源以及线性碳材料混合焙烧,以使第二聚合物、锂源以及线性碳材料形成包覆第二颗粒的第二碳层,以得到含碳层硅负极材料的步骤,包括:

[0018] 将第二聚合物、锂源以及线性碳材料混合均匀并加热,以得到混合料;

[0019] 将第二颗粒与混合料混合均匀并加热,然后在惰性气体氛围下焙烧;

[0020] 焙烧产物降温后,对其依次进行球磨、除磁、水洗,以得到含碳层硅负极材料。

[0021] 在可选的实施方式中,硅颗粒为纳米硅材料、微米硅材料、 SiO_x 材料、硅纳米线、硅微米线中的至少一种。

[0022] 在可选的实施方式中,铝锆原料为氯化铝、氯化锆、硝酸铝、硝酸锆、偏铝酸锆、三甲酸铝中的至少一种。

[0023] 在可选的实施方式中,第一聚合物为间苯二酚甲醛、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙二醇、聚乙烯醇、聚乳酸中的至少一种。

[0024] 在可选的实施方式中,微颗粒为石墨微粉。

[0025] 在可选的实施方式中,微颗粒的粒径不大于 $1.2\mu\text{m}$ 。

[0026] 在可选的实施方式中,锂源为丁基锂、氯化锂、醋酸锂、草酸锂、氟化锂、溴化锂、苯基锂中的至少一种。

[0027] 在可选的实施方式中,线性碳材料为碳纤维、碳线、碳管、石墨纤维、石墨线、石墨管中至少一种。

[0028] 在可选的实施方式中,线性碳材料的长度为 $2\sim 100\text{nm}$ 。

[0029] 第二方面,本申请提供一种负极极片,包括负极集流体与涂覆于负极集流体的负极活性材料,负极活性材料包含前述实施方式中任一项的制备方法制得的含碳层硅负极材料。

[0030] 第三方面,本申请提供一种负极极片的制作方法,包括:

[0031] 在负极集流体上涂覆导电层;

[0032] 将负极活性材料、粘结剂、导电剂与水制成浆料,其中,负极活性材料包含由前述第一方面提供的实施方式中任一项的制备方法制得的含碳层硅负极材料;

[0033] 将浆料涂覆于导电层,并干燥。

[0034] 在可选的实施方式中,在负极集流体上涂覆导电层的步骤,包括:

[0035] 将铜粉导电胶涂覆于负极集流体上,并进行辊压。

[0036] 在可选的实施方式中,铜粉导电胶中掺有石墨微粉。

[0037] 第四方面,本申请提供一种锂离子电池,包括前述实施方式的负极极片或者前述实施方式的制作方法制得的负极极片。

[0038] 本申请具有以下有益效果:

[0039] 本申请提供的含碳层硅负极材料的制备方法包括利用硅颗粒、铝锆原料、第一聚合物制备含有包覆硅颗粒的混合浆液,包覆硅颗粒为第一碳层包裹硅颗粒;使微颗粒附着于包覆硅颗粒,以得到第一颗粒;对第一颗粒进行焙烧,以得到第二颗粒;将第二颗粒与第

二聚合物、锂源以及线性碳材料混合焙烧,以使第二聚合物、锂源以及线性碳材料形成包覆第二颗粒的第二碳层,以得到含碳层硅负极材料。制得的含碳层硅负极材料中,第一碳层含铝/锆,可降低膨胀系数,第二碳层含锂和线性碳材料,第一碳层和第二碳层可抑制硅晶体体积膨胀以及提高电极材料间的电导率。第一碳层表面附着的微颗粒能够对第一碳层起到缓冲作用,即吸收一定的膨胀量。第二碳层中的锂能够补偿形成SEI膜消耗的锂,从而降低不可逆容量损失,提高所制得的锂离子电池的首次库伦效率。第二碳层中的线性碳材料,提高了负极材料的抗膨胀能力,能够提高后续制得的负极极片的机械性能、抗拉强度和弹性。本申请实施例提供的含碳层硅负极材料具有较强的抗膨胀能力,尽量减少硅与电解液之间直接接触,减少含硅层体积变化以及与电解液的反应,提高负极极片的寿命。

[0040] 本申请提供的负极极片中使用了上述的含碳层硅负极材料。在负极极片的制作方法中,首先在负极集流体上涂覆导电层,然后在导电层涂覆负极活性材料、粘结剂、导电剂与水制成的浆料,其中,负极活性材料中包含含碳层硅负极材料。先铺设的导电层能够提高负极活性材料层与负极集流体之间的导电性。由于负极活性材料中使用了含碳层硅负极材料,所以能够在导电层上形成具有较低膨胀系数的低膨胀层,在后续负极极片干燥时,负极活性材料层不容易因体积变化而从负极极片脱离。

[0041] 本申请提供锂离子电池包括了上述的负极极片。

附图说明

[0042] 为了更清楚地说明本申请实施例的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,应当理解,以下附图仅示出了本申请的某些实施例,因此不应被看作是对范围的限定,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他相关的附图。

[0043] 图1为本申请一种实施例中含碳层硅负极材料的制备方法的流程图;

[0044] 图2为本申请一种实施例中含碳层硅负极材料的示意图;

[0045] 图3为本申请一种实施例中负极极片的制作方法流程图。

[0046] 主要元件符号说明:100-含碳层硅负极材料;110-硅颗粒;120-第一碳层;130-微颗粒;140-第二碳层;150-线性碳材料。

具体实施方式

[0047] 为使本申请实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0048] 图1为本申请一种实施例中含碳层硅负极材料的制备方法的流程图。

[0049] 如图1所示,本申请实施例提供一种含碳层硅负极材料的制备方法,包括:

[0050] 步骤S100,将硅颗粒、铝锆原料、第一聚合物在水中加热混合,以使第一聚合物与铝锆原料形成包覆硅颗粒的第一碳层,以得到含有包覆硅颗粒的混合浆液。

[0051] 在本实施例中,硅颗粒可选为纳米硅材料、微米硅材料、 SiO_x 材料、硅纳米线、硅微米线中的至少一种。硅颗粒可以含碳或不含碳,或者将含碳的硅颗粒与不含碳的硅颗粒混

用。

[0052] 铝锆原料为可溶于水的铝盐和/或锆盐,具体可选为氯化铝、氯化锆、硝酸铝、硝酸锆、偏铝酸锆、三甲酸铝中的至少一种。第一聚合物为可溶于水的聚合物,可选为间苯二酚甲醛、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙二醇、聚乙烯醇、聚乳酸中的至少一种。其中第一聚合物相当于碳源,是第一碳层的主要物质来源。而铝和/或锆能够掺杂于第一碳层中来降低膨胀系数,因此第一碳层即为铝锆碳层。

[0053] 在可选的实施例中,步骤S100可以包括:

[0054] 将硅颗粒、铝锆原料在水中混合、搅拌,调节pH值不大于7;加入第一聚合物,并加热至70~240℃。

[0055] 具体的,可以通过加入盐酸来调节pH值,通过调节pH值不大于7,能够防止铝和/或锆与二氧化碳生成沉淀。通过加热至70~240℃,能够使第一聚合物包覆硅颗粒。在加热的过程中,可以进行搅拌,使其混合均匀,以得到混合浆液。混合浆液中的包覆硅颗粒悬浮于水中,形成悬浮液。包覆硅颗粒包括硅颗粒和其外包覆的第一碳层,第一碳层中具有铝和/或锆。

[0056] 进一步的,硅颗粒、铝锆原料、第一聚合物的质量比可以为(100~1000):(1~60):(1~100)。

[0057] 步骤S200,利用包含微颗粒的热风将混合浆液雾化,以使微颗粒附着于包覆硅颗粒,并对雾气进行过滤,以得到第一颗粒。

[0058] 在本实施例中,微颗粒可选为石墨微粉。微颗粒能够降低材料整体的膨胀系数,并能够在第一碳层与第二碳层(见后文介绍)之间提供缓冲,即吸收第一碳层、第二碳层的一部分膨胀量;石墨微粉作为微颗粒,还能够提高导电性能。

[0059] 在可选的实施例中,步骤S200可包括:将混合浆液置于干燥机中,向干燥机内通入含有微颗粒的热风进行雾化;令雾气通过滤网,以使滤网收集第一颗粒。可以理解,雾化后形成的雾气由大量的小液滴组成,而小液滴中则含有包覆硅颗粒以及附着在其外表面的微颗粒。微颗粒的尺寸显著小于包覆硅颗粒,二者所形成的新的颗粒结构即第一颗粒,会被拦截于滤网。

[0060] 进一步的,微颗粒的粒径不大于1.2μm。

[0061] 步骤S300,对第一颗粒进行焙烧,以得到第二颗粒。

[0062] 可选的,步骤S300中的焙烧温度为400~900℃,降温后能够得到附着微颗粒的黑色颗粒(因第一碳层和其上的石墨微粉颗粒而呈黑色)。

[0063] 步骤S400,将第二颗粒与第二聚合物、锂源以及线性碳材料混合焙烧,以使第二聚合物、锂源以及线性碳材料形成包覆第二颗粒的第二碳层,以得到含碳层硅负极材料。

[0064] 其中,第二聚合物可以与第一聚合物的选材相同或者不同,加入第二聚合物的目的是为第二碳层的形成提供碳源。

[0065] 锂源可选为丁基锂、氯化锂、醋酸锂、草酸锂、氟化锂、溴化锂、苯基锂中的至少一种。线性碳材料为碳纤维、碳线、碳管、石墨纤维、石墨线、石墨管中至少一种。进一步的,线性碳材料的长度为2~100nm。

[0066] 加入锂源能够实现补锂的效果,即补充极片形成SEI膜时所消耗的锂。而加入线性碳材料能够提高材料的强度,降低膨胀系数,并增加导电性。

[0067] 在可选的实施方式中,步骤S400具体可以包括:将第二聚合物、锂源以及线性碳材料混合均匀并加热,以得到混合料;将第二颗粒与混合料混合均匀并加热,然后在惰性气体氛围下焙烧;焙烧产物降温后,对其依次进行球磨、除磁、水洗,以得到含碳层硅负极材料。

[0068] 其中,第二颗粒与混合料的质量比可选为 $(100 \sim 1000) : (1 \sim 100)$ 。混合料中第二聚合物、锂源以及线性碳材料的质量比可选为 $100 : (0.01 \sim 12) : (0.01 \sim 5)$ 。形成混合料时的加热温度为 $70 \sim 240^{\circ}\text{C}$ 。

[0069] 图2为本申请一种实施例中含碳层硅负极材料100的示意图。如图2所示,含碳层硅负极材料100的粉体包括硅颗粒110、第一碳层120、微颗粒130、第二碳层140以及线性碳材料150。第一碳层120包裹硅颗粒110,第二碳层140包裹于第一碳层120外侧,微颗粒130位于第一碳层120和第二碳层140之间的界面上。线性碳材料150埋在第二碳层140内部。第一碳层120即为铝锆碳层,其厚度在 $3 \sim 150\text{nm}$,进一步可选为 $5 \sim 40\text{nm}$;第二碳层140的厚度可选为 $3 \sim 150\text{nm}$,进一步可选为 $5 \sim 40\text{nm}$ 。

[0070] 含碳层硅负极材料100的粒度可选为 $2 \sim 50\mu\text{m}$,碳含量在 $8 \sim 95\%$,pH值在 $8.2 \sim 12.5$,铝和锆总含量不高于 $16\text{wt}\%$ 。含碳层硅负极材料100粉末的振实密度在 $1.05 \sim 1.65\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0071] 应理解,图2中的含碳层硅负极材料100以硅颗粒110为圆球状进行展示,在可选的其他实施例中,硅颗粒110也可以为块状、管状、线状、棒状、柱状、椭圆、长方体、片状,在这种情况下,第一碳层120、第二碳层140的形状也应当适应性地变化。

[0072] 本申请实施例提供的负极极片(图中未示出),包括负极集流体与涂覆于负极集流体的负极活性材料,负极活性材料包含本申请上述实施例中制备方法制得的含碳层硅负极材料。

[0073] 图3为本申请一种实施例中负极极片的制作方法的流程图。如图3所示,本申请实施例还提供一种负极极片的制作方法,包括:

[0074] 步骤S10,在负极集流体上涂覆导电层。

[0075] 在可选的实施方式中,步骤S10包括将铜粉导电胶涂覆于负极集流体上,并进行辊压,以形成导电层。

[0076] 进一步的,铜粉导电胶中可掺有石墨微粉,以提高导电性。可选的,石墨微粉的质量占铜粉导电胶质量的 $1 \sim 20\%$ 。导电层的厚度可选为 $2 \sim 30\mu\text{m}$ 。

[0077] 步骤S20,将负极活性材料、粘结剂、导电剂与水制成浆料,其中,负极活性材料包含含碳层硅负极材料。

[0078] 在本申请实施例中,负极活性材料中的含碳层硅负极材料即为本申请前述实施方式中获得的含碳层硅负极材料,其具有较佳的结构强度、较低的膨胀系数以及较好的导电性,并且能够实现补锂。

[0079] 进一步的,负极活性材料、粘结剂、导电剂的质量比为 $(85 \sim 110) : (0.2 \sim 12) : (0.1 \sim 10)$ 。负极活性材料中除了包含上述的含碳层硅负极材料,还包含石墨负极材料,甚至可以进一步包含上述实施方式中制备得到的第二颗粒。

[0080] 可选的,在一种实施例中,负极活性材料由含碳层硅负极材料与石墨负极材料按质量比 $(1 \sim 200) : (5 \sim 200)$ 混合得到。进一步的,浆料的粘度调为 $1.2 \sim 8.5\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

[0081] 步骤S30,将浆料涂覆于导电层,并干燥。

[0082] 包含有负极活性材料的浆料在导电层上形成了负极活性材料层(或者负极活性材料层的一部分),而负极活性材料中包含有含碳层硅负极材料,因此所形成的层结构具有较低的膨胀系数,可认为包含有含碳层硅负极材料的负极活性材料与粘结剂、导电剂一起形成了低膨胀层。

[0083] 进一步的,负极活性材料层不仅包括低膨胀层,还可以包括高膨胀层,高膨胀层相对于低膨胀层具有较高的膨胀系数。高膨胀层不直接接触导电层。高膨胀层的制作方式与低膨胀层的方式相似,也是由负极活性材料、粘结剂、导电剂所制成的浆料涂覆而形成,不同之处在于高膨胀层制作所使用的负极活性材料是由硅颗粒与石墨负极材料按照一定比例混合得到的。可选的,高膨胀层中硅颗粒与石墨负极材料的质量比为(1~200):(5~200)。

[0084] 在本申请实施例中,负极集流体上先涂覆一层导电层,一方面提高集流体与负极活性材料层之间的导电性,避免影响负极极片整体电子传导能力;另一方面,利用铜粉导电胶可粘连负极集流体与负极活性材料层,提高稳定性。此外,后续负极极片干燥时,铜粉导电胶中的粘结性胶将随温度差向上层迁移,因此部分粘结性胶将迁移至上层的低膨胀层或者高膨胀层上,增加负极活性材料层的剥离强度,避免负极活性材料层脱落。

[0085] 进一步的,负极活性材料中使用的石墨负极材料可选为天然石墨块、天然石墨球、天然石墨片、针状焦、沥青焦、沥青,或者为人造石墨块、人造石墨球、人造石墨片经表面包覆、氧化、卤化、元素掺杂等处理得到。

[0086] 进一步的,低膨胀层和高膨胀层可以有一层或者多层。

[0087] 可选的,铜粉导电胶的质量不大于负极活性材料层质量的12%。

[0088] 进一步的,负极集流体上的负极活性材料层(包含低膨胀层,或者包含低膨胀层和高膨胀层)的总厚度为25~850 μm 。

[0089] 可选的,粘结剂为聚偏氟乙烯(PVDF)、壳聚糖(CS)、阿拉伯胶(GA)、黄原胶粘结剂(XG)、瓜耳胶(GG)、羧甲基纤维素(钠)(CMC)、羧甲基纤维素锂(LCMC)、苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)、聚丙烯酸(PAA)、聚苯胺(PANI)、海藻酸钠(SA)、聚乙二醇(PEG)中的一种,或上述多种粘结剂混合、交联或共聚得到的粘结剂。

[0090] 可选的,导电剂为导电炭黑、导电石墨、导电石墨烯、导电碳复合粉、导电复合碳纳米纤维、导电复合碳微米纤维等的一种或几种的混合物。

[0091] 本申请实施例还提供一种锂离子电池,包括上述实施例提供的负极极片。具体的,锂离子电池可以通过以下方式制得:

[0092] 将负极极片、隔膜、正极极片卷绕得到卷芯,将卷芯装入电池壳、注电解液,即得锂离子电池。

[0093] 可选的,隔膜为聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺纤维、聚丙烯腈、玻璃纤维、陶瓷纤维、聚偏氟乙烯基膜,或者涂覆三氧化二铝、二氧化锆、二氧化硅、陶瓷、聚多巴胺的复合聚乙烯、复合聚酰胺纤维、复合聚丙烯、复合聚丙烯腈、复合聚偏氟乙烯隔膜中的一种。

[0094] 正极极片中的正极活性材料可选为:钴酸锂、锰酸锂、富锂锰酸锂、富钴锰酸锂、钴锰酸锂、钴镍酸锂、锰镍酸锂、镍钴铝酸锂、富锰镍钴铝酸锂、镍钴锰酸锂、磷酸铁锂、磷酸锰铁锂中的一种或多种。

[0095] 以下结合实施例对本申请的特征和性能作进一步的详细描述。

[0096] 实施例1:

[0097] 本实施例中的含碳层硅负极材料的制备方法:

[0098] (1) 制备混合液: 5L水中加入纳米硅颗粒、铝锆原料(选用氯化铝和/或氯化锆), 搅拌、混合均匀, 加入盐酸调至 $\text{pH} \leq 7$, 然后加入第一聚合物(选用聚乙烯醇), 145°C 加热、搅拌、混合均匀得到混合浆液, 其中, 硅颗粒、铝锆原料、第一聚合物加入质量分别为500g、2g、30g;

[0099] (2) 制备第二颗粒: 将混合浆液送至干燥机, 通入约 122°C 含微颗粒(石墨微粉)的热风进行雾化(1kg混合浆液喷入30g的石墨微粉), 产生的小液滴组成的雾气在抽泵的风力推送下通过滤网收集, 得到第一颗粒; 第一颗粒在 420°C 的加热炉中焙烧, 然后降温, 得到附着石墨微粉的黑色颗粒, 即第二颗粒;

[0100] (3) 制备含碳层硅负极材料: 将500g第二颗粒与20g混合料搅拌均匀、加热, 注入惰性气体至热炉中, 在 860°C 下焙烧、降温、球磨、除磁、水洗, 得到含碳层硅负极材料。含碳层硅负极材料的单颗粉体中, 从内到外依次为硅颗粒、附着有微颗粒的第一碳层, 以及第二碳层。

[0101] 本实施例中, 第一聚合物为聚乙烯醇。混合料由第二聚合物(聚乙烯醇)、锂源(氯化锂)、线性碳材料(长度在2~30nm碳管)按照100:15:2质量比混合, 170°C 下加热得到。

[0102] 本实施例提供的负极极片包括负极集流体(掺镍铜箔)以及涂覆于负极集流体的负极活性材料层, 负极活性材料层中包含上述的含碳层硅负极材料。

[0103] 本实施例中的负极极片的制作方法, 包括:

[0104] (1) 将铜粉导电胶(含有5wt%的石墨微粉)涂覆于负极集流体上、辊压, 得到 $11\mu\text{m}$ 的导电层;

[0105] (2) 负极活性材料(由含碳层硅负极材料与含碳的人造石墨球负极材料按照质量比1:9混合得到)、粘结剂(96%羧甲基纤维素钠+4%苯乙烯丁二烯橡胶)、导电剂(导电碳纳米纤维)按照96:2.5:1.5质量比混合、搅拌, 加水调粘度在 $2.8\text{Pa} \cdot \text{s}$, 得到制备低膨胀层的浆料;

[0106] (3) 负极活性材料(由含碳微米硅与含碳的人造石墨球负极材料按照质量比1:9混合得到)、粘结剂(96%羧甲基纤维素钠+4%苯乙烯丁二烯橡胶)、导电剂(导电碳纳米纤维)按照96:2.5:1.5质量比混合、搅拌, 加水调粘度在 $3.3\text{Pa} \cdot \text{s}$, 得到制备高膨胀层的浆料;

[0107] (4) 将上述的浆料涂覆于负极集流体上、在 $95^\circ\text{C}/90^\circ\text{C}/65^\circ\text{C}$ 三段烘箱中干燥、然后辊压, 得到负极极片。负极极片的负极活性材料层的结构为低膨胀层/高膨胀层/低膨胀层, 高膨胀层位于两个低膨胀层之间, 三层总厚度为 $145\mu\text{m}$ 。

[0108] 本实施例中锂离子电池的制作方法, 包括:

[0109] 将负极极片、隔膜、正极极片卷绕得到卷芯, 将卷芯装入电池壳、注电解液, 即得锂离子电池。其中, 隔膜为涂覆三氧化二铝的聚乙烯膜, 所述正极极片正极活性材料包含镍钴锰酸锂(高镍 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.07}\text{O}_2$)。

[0110] 实施例2:

[0111] 本实施例中的含碳层硅负极材料的制备方法:

[0112] (1) 制备混合液: 5L水中加入纳米硅颗粒、铝锆原料(选用氯化铝和/或氯化锆), 搅拌、混合均匀, 加入盐酸调至 $\text{pH} \leq 7$, 然后加入第一聚合物(选用聚乙二醇), 145°C 加热、搅

拌、混合均匀得到混合浆液,其中,硅颗粒、铝锆原料、第一聚合物加入质量分别为500g、2g、30g;

[0113] (2) 制备第二颗粒:将混合浆液送至干燥机,通入约122℃含微颗粒(石墨微粉)的热风进行雾化(1kg混合浆液喷入30g的石墨微粉),产生的小液滴组成的雾气在抽泵的风力推送下通过滤网收集,得到第一颗粒;第一颗粒在420℃的加热炉中焙烧,然后降温,得到附着石墨微粉的黑色颗粒,即第二颗粒;

[0114] (3) 制备含碳层硅负极材料:将500g第二颗粒与20g混合料搅拌均匀、加热,注入惰性气体至热炉中,在860℃下焙烧、降温、球磨、除磁、水洗,得到含碳层硅负极材料。含碳层硅负极材料的单颗粉体中,从内到外依次为硅颗粒、附着有微颗粒的第一碳层,以及第二碳层。

[0115] 本实施例中,第一聚合物为聚乙二醇。混合料由第二聚合物(聚乙二醇)、锂源(氯化锂)、线性碳材料(长度在2~30nm碳管)按照100:15:2质量比混合,170℃下加热得到。

[0116] 本实施例提供的负极极片包括负极集流体(掺镍铜箔)以及涂覆于负极集流体的负极活性材料层,负极活性材料层中包含上述的含碳层硅负极材料。

[0117] 本实施例中的负极极片的制作方法,包括:

[0118] (1) 将铜粉导电胶(含有5wt%的石墨微粉)涂覆于负极集流体上、辊压,得到11μm的导电层;

[0119] (2) 负极活性材料(由含碳层硅负极材料与含碳的人造石墨球负极材料按照质量比1:9混合得到)、粘结剂(96%羧甲基纤维素钠+4%苯乙烯丁二烯橡胶)、导电剂(导电碳纳米纤维)按照94:4:2质量比混合、搅拌,加水调粘度在2.8Pa·s,得到制备低膨胀层的浆料;

[0120] (3) 负极活性材料(由含碳微米硅与含碳的人造石墨球负极材料按照质量比1:9混合得到)、粘结剂(96%羧甲基纤维素钠+4%苯乙烯丁二烯橡胶)、导电剂(导电碳纳米纤维)按照94:4:2质量比混合、搅拌,加水调粘度在3.1Pa·s,得到制备高膨胀层的浆料;

[0121] (4) 将上述的浆料涂覆于负极集流体上、在95℃/90℃/65℃三段烘箱中干燥、然后辊压,得到负极极片。负极极片的负极活性材料层的结构为低膨胀层/高膨胀层/低膨胀层,高膨胀层位于两个低膨胀层之间,三层总厚度为140μm。

[0122] 本实施例中锂离子电池的制作方法,包括:

[0123] 将负极极片、隔膜、正极极片卷绕得到卷芯,将卷芯装入电池壳、注电解液,即得锂离子电池。其中,隔膜为涂覆三氧化二铝的聚乙烯膜,所述正极极片的正极活性材料包含镍钴锰酸锂(高镍 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.07}\text{O}_2$)。

[0124] 实施例3:

[0125] 本实施例中的含碳层硅负极材料的制备方法:

[0126] (1) 制备混合液:5L水中加入纳米硅颗粒、铝锆原料(选用氯化铝和/或氯化锆),搅拌、混合均匀,加入盐酸调至 $\text{pH} \leq 7$,然后加入第一聚合物(选用聚乙烯醇),145℃加热、搅拌、混合均匀得到混合浆液,其中,硅颗粒、铝锆原料、第一聚合物加入质量分别为500g、2g、30g;

[0127] (2) 制备第二颗粒:将混合浆液送至干燥机,通入约122℃含微颗粒(石墨微粉)的热风进行雾化(1kg混合浆液喷入30g的石墨微粉),产生的小液滴组成的雾气在抽泵的风力推送下通过滤网收集,得到第一颗粒;第一颗粒在420℃的加热炉中焙烧,然后降温,得到附

着石墨微粉的黑色颗粒,即第二颗粒;

[0128] (3) 制备含碳层硅负极材料:将500g第二颗粒与20g混合料搅拌均匀、加热,注入惰性气体至热炉中,在860℃下焙烧、降温、球磨、除磁、水洗,得到含碳层硅负极材料。含碳层硅负极材料的单颗粉体中,从内到外依次为硅颗粒、附着有微颗粒的第一碳层,以及第二碳层。

[0129] 本实施例中,第一聚合物为聚乙烯醇。混合料由第二聚合物、锂源(氯化锂)、线性碳材料(石墨纤维)按照100:15:2质量比混合,170℃下加热得到。

[0130] 本实施例提供的负极极片包括负极集流体(掺镍铜箔)以及涂覆于负极集流体的负极活性材料层,负极活性材料层中包含上述的含碳层硅负极材料。

[0131] 本实施例中的负极极片的制作方法,包括:

[0132] (1) 将铜粉导电胶(含有5wt%的石墨微粉)涂覆于负极集流体上、辊压,得到11μm的导电层;

[0133] (2) 负极活性材料(由含碳层硅负极材料与含碳的人造石墨球负极材料按照质量比1:9混合得到)、粘结剂(96%羧甲基纤维素钠+4%苯乙烯丁二烯橡胶)、导电剂(导电碳纳米纤维)按照92:5:3质量比混合、搅拌,加水调粘度在2.9Pa·s,得到制备低膨胀层的浆料;

[0134] (3) 负极活性材料(由含碳微米硅与含碳的人造石墨球负极材料按照质量比1:9混合得到)、粘结剂(96%羧甲基纤维素钠+4%苯乙烯丁二烯橡胶)、导电剂(导电碳纳米纤维)按照92:5:3质量比混合、搅拌,加水调粘度在3.2Pa·s,得到制备高膨胀层的浆料;

[0135] (4) 将上述的浆料涂覆于负极集流体上、在95℃/90℃/65℃三段烘箱中干燥、然后辊压,得到负极极片。负极极片的负极活性材料层的结构为低膨胀层/高膨胀层/低膨胀层,高膨胀层位于两个低膨胀层之间,三层总厚度为140μm。

[0136] 本实施例中锂离子电池的制作方法,包括:

[0137] 将负极极片、隔膜、正极极片卷绕得到卷芯,将卷芯装入电池壳、注电解液,即得锂离子电池。其中,隔膜为涂覆三氧化二铝的聚乙烯膜,所述正极极片正极活性材料包含镍钴锰酸锂(高镍 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.07}\text{O}_2$)。

[0138] 实施例4:

[0139] 本实施例中的含碳层硅负极材料的制备方法:

[0140] (1) 制备混合液:5L水中加入纳米硅颗粒、铝锆原料(选用氯化铝和/或氯化锆),搅拌、混合均匀,加入盐酸调至 $\text{pH} \leq 7$,然后加入第一聚合物(选用聚乙烯醇),145℃加热、搅拌、混合均匀得到混合浆液,其中,硅颗粒、铝锆原料、第一聚合物加入质量分别为500g、2g、30g;

[0141] (2) 制备第二颗粒:将混合浆液送至干燥机,通入约122℃含微颗粒(石墨微粉)的热风进行雾化(1kg混合浆液喷入30g的石墨微粉),产生的小液滴组成的雾气在抽泵的风力推送下通过滤网收集,得到第一颗粒;第一颗粒在420℃的加热炉中焙烧,然后降温,得到附着石墨微粉的黑色颗粒,即第二颗粒;

[0142] (3) 制备含碳层硅负极材料:将500g第二颗粒与20g混合料搅拌均匀、加热,注入惰性气体至热炉中,在860℃下焙烧、降温、球磨、除磁、水洗,得到含碳层硅负极材料。含碳层硅负极材料的单颗粉体中,从内到外依次为硅颗粒、附着有微颗粒的第一碳层,以及第二碳层。

[0143] 本实施例中,第一聚合物为聚乙烯醇。混合料由第二聚合物(聚乙烯醇)、锂源(氯化锂)、线性碳材料(石墨纤维)按照100:15:2质量比混合,170℃下加热得到。

[0144] 本实施例提供的负极极片包括负极集流体(掺镍铜箔)以及涂覆于负极集流体的负极活性材料层,负极活性材料层中包含上述的含碳层硅负极材料。

[0145] 本实施例中的负极极片的制作方法,包括:

[0146] (1)将铜粉导电胶(含有5wt%的石墨微粉)涂覆于负极集流体上、辊压,得到11μm的导电层;

[0147] (2)负极活性材料(由含碳层硅负极材料与含碳的人造石墨球负极材料按照质量比1:9混合得到)、粘结剂(96%羧甲基纤维素钠+4%苯乙烯丁二烯橡胶)、导电剂(导电碳纳米纤维)按照91:6:3质量比混合、搅拌,加水调粘度在2.9Pa·s,得到制备低膨胀层的浆料;

[0148] (3)负极活性材料(由含碳微米硅与含碳的人造石墨球负极材料按照质量比1:9混合得到)、粘结剂(96%羧甲基纤维素钠+4%苯乙烯丁二烯橡胶)、导电剂(导电碳纳米纤维)按照91:6:3质量比混合、搅拌,加水调粘度在3.0Pa·s,得到制备高膨胀层的浆料;

[0149] (4)将上述的浆料涂覆于负极集流体上、在95℃/90℃/65℃三段烘箱中干燥、然后辊压,得到负极极片。负极极片的负极活性材料层的结构为低膨胀层/高膨胀层/低膨胀层,高膨胀层位于两个低膨胀层之间,三层总厚度为130μm。

[0150] 本实施例中锂离子电池的制作方法,包括:

[0151] 将负极极片、隔膜、正极极片卷绕得到卷芯,将卷芯装入电池壳、注电解液,即得锂离子电池。其中,隔膜为涂覆三氧化二铝的聚乙烯膜,所述正极极片正极活性材料包含镍钴锰酸锂(高镍 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.07}\text{O}_2$)。

[0152] 实施例5:

[0153] 本实施例中的含碳层硅负极材料的制备方法:

[0154] (1)制备混合液:5L水中加入纳米硅颗粒、铝锆原料(选用氯化铝和/或氯化锆),搅拌、混合均匀,加入盐酸调至 $\text{pH} \leq 7$,然后加入第一聚合物(选用聚乙烯吡咯烷酮),85℃加热、搅拌、混合均匀得到混合浆液,其中,硅颗粒、铝锆原料、第一聚合物加入质量分别为500g、3g、30g;

[0155] (2)制备第二颗粒:将混合浆液送至干燥机,通入约95℃含微颗粒(石墨微粉)的热风进行雾化(1kg混合浆液喷入50g的石墨微粉),产生的小液滴组成的雾气在抽泵的风力推送下通过滤网收集,得到第一颗粒;第一颗粒在530℃的加热炉中焙烧,然后降温,得到附着石墨微粉的黑色颗粒,即第二颗粒;

[0156] (3)制备含碳层硅负极材料:将500g第二颗粒与40g混合料搅拌均匀、加热,注入惰性气体至热炉中,在780℃下焙烧、降温、球磨、除磁、水洗,得到含碳层硅负极材料。含碳层硅负极材料的单颗粉体中,从内到外依次为硅颗粒、附着有微颗粒的第一碳层,以及第二碳层。

[0157] 本实施例中,第一聚合物为聚乙烯吡咯烷酮。混合料由第二聚合物(聚乙烯吡咯烷酮)、锂源(氯化锂)、线性碳材料(石墨纤维)按照100:20:3质量比混合,170℃下加热得到。

[0158] 本实施例提供的负极极片包括负极集流体(掺镍铜箔)以及涂覆于负极集流体的负极活性材料层,负极活性材料层中包含上述的含碳层硅负极材料。

[0159] 本实施例中的负极极片的制作方法,包括:

[0160] (1) 将铜粉导电胶(含有8wt %的石墨微粉)涂覆于负极集流体上、辊压,得到14 μm 的导电层;

[0161] (2) 负极活性材料(由含碳层硅负极材料与含碳的人造石墨球负极材料按照质量比3:7混合得到)、粘结剂(96%羧甲基纤维素钠+4%苯乙烯丁二烯橡胶)、导电剂(导电碳纳米纤维)按照96:2.5:1.5质量比混合、搅拌,加水调粘度在3.1Pa $\cdot$ s,得到制备低膨胀层的浆料;

[0162] (3) 负极活性材料(由含碳微米硅与含碳的人造石墨球负极材料按照质量比3:7混合得到)、粘结剂(96%羧甲基纤维素钠+4%苯乙烯丁二烯橡胶)、导电剂(导电碳纳米纤维)按照96:2.5:1.5质量比混合、搅拌,加水调粘度在3.3Pa $\cdot$ s,得到制备高膨胀层的浆料;

[0163] (4) 将上述的浆料涂覆于负极集流体上、在95 $^{\circ}\text{C}$ /95 $^{\circ}\text{C}$ /75 $^{\circ}\text{C}$ 三段烘箱中干燥、然后辊压,得到负极极片。负极极片的负极活性材料层的结构为低膨胀层/高膨胀层/低膨胀层,高膨胀层位于两个低膨胀层之间,三层总厚度为172 μm 。

[0164] 本实施例中锂离子电池的制作方法,包括:

[0165] 将负极极片、隔膜、正极极片卷绕得到卷芯,将卷芯装入电池壳、注电解液,即得锂离子电池。其中,隔膜为涂覆三氧化二铝的聚乙烯膜,正极极片正极活性材料包含镍钴锰酸锂(高镍 $\text{LiNi}_{0.78}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.12}\text{O}_2$)。

[0166] 对比例1:

[0167] 与实施例1区别在于在制备第二颗粒时没有喷入微颗粒,因此导致第一碳层缺少微颗粒附着。

[0168] 对比例2:

[0169] 与实施例1区别在于在制备含碳层硅负极材料时没有加入混合料形成第二碳层。

[0170] 对比例3:

[0171] 与实施例1区别在于制作负极极片的过程中只制作了高膨胀层,没有利用含有含碳层硅负极材料的负极活性材料制作低膨胀层。

[0172] 实施例、对比例测试:

[0173] 1、用振实密度仪测定实施例1~5、对比例1~3负极材料粉料的振实密度;用膜片电阻仪实施例1~5、对比例1~3负极材料的粉末电阻;测量辊压后实施例1~5、对比例1~3的负极极片厚度、满充电下负极极片厚度,负极极片满充反弹率=(充满电下负极极片厚度-辊压后负极极片厚度)/辊压后负极极片厚度*100%。

[0174] 2、锂离子电池的电性能检测:

[0175] 常温25 $^{\circ}\text{C}$ 下,在起始、截止电压为2.8V、4.25V,1C充至4.25V,再4.25V恒压充至电流减至0.05C为止,1C放电至2.8V,计算电池充放电的首次库伦效率,计算第100圈、第500圈时的容量保持率。

[0176] 测试结果见表1、表2。

[0177] 表1:

[0178]

	振实密度 (g/cm ³)	粉末电阻 (Ω)	满充反弹率 (%)
实施例 1	1.22	0.151	33.8
实施例 2	1.24	0.158	30.3
实施例 3	1.19	0.162	31.2
实施例 4	1.15	0.128	33.9
实施例 5	1.18	0.140	35.9
对比例 1	1.12	0.139	39.7
对比例 2	0.94	0.237	41.9
对比例 3	1.23	0.152	44.5

[0179] 表2:

[0180]

	首次库伦效率 (%)	容量保持率 (%)	
		第 100 圈	第 500 圈
实施例 1	89.7	87.2	85.1
实施例 2	90.3	87.1	83.5
实施例 3	89.2	86.9	83.8
实施例 4	91.6	87.3	83.5
实施例 5	91.3	87.0	84.6
对比例 1	88.2	86.4	80.9
对比例 2	84.2	83.3	81.2
对比例 3	88.5	82.9	74.6

[0181] 表1,对比例1、2振实密度较低,对比例2仅为0.94g/cm³,未经加入第二聚合物高温处理的负极材料振实密度最低,且粉末电阻略有增加,从实施例1~5和对比例1~3的负极极片满充反弹率来看,对比例3的负极极片满充反弹率较高,对比例2、对比例3也增加明显,含锂的第二碳层可抑制硅晶体体积膨胀以及提高电极材料间的电导率。负极极片设计低膨胀层和高膨胀层搭配,使得材料具有很强的抗膨胀能力,改善负极片结构性能。

[0182] 表2中实施例1~5的100圈容量保持率在86.6~87.3%之间,对比例1~3的100圈容量保持率在82.9~86.4%,实施例1~5和对比例1~3在100圈容量保持率差别不是很大,但从第500圈来看,对比例1~3电池衰减较快,对比例1~3容量保持率分别降至80.9%、81.2%、74.6%,对比例3电池衰减最快,实施例1~5在第500圈在83.5~85.1%之间,容量保持率较好,而对比例3仅有一层高膨胀层下,容量衰减最明显,循环稳定性最差。总之,本申请实施例提供的含碳层硅负极材料中,具有含铝锆碳的第一碳层以及含锂的第二碳层,可抑制硅晶体体积膨胀以及提高电极材料间的电导率,使得材料具有很强的抗膨胀能力,

尽量减少硅与电解液之间直接接触,减少负极活性材料层体积变化以及与电解液的反应,提高负极活性材料层的寿命。

[0183] 以上仅为本申请的优选实施例而已,并不用于限制本申请,对于本领域的技术人员来说,本申请可以有各种更改和变化。凡在本申请的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本申请的保护范围之内。

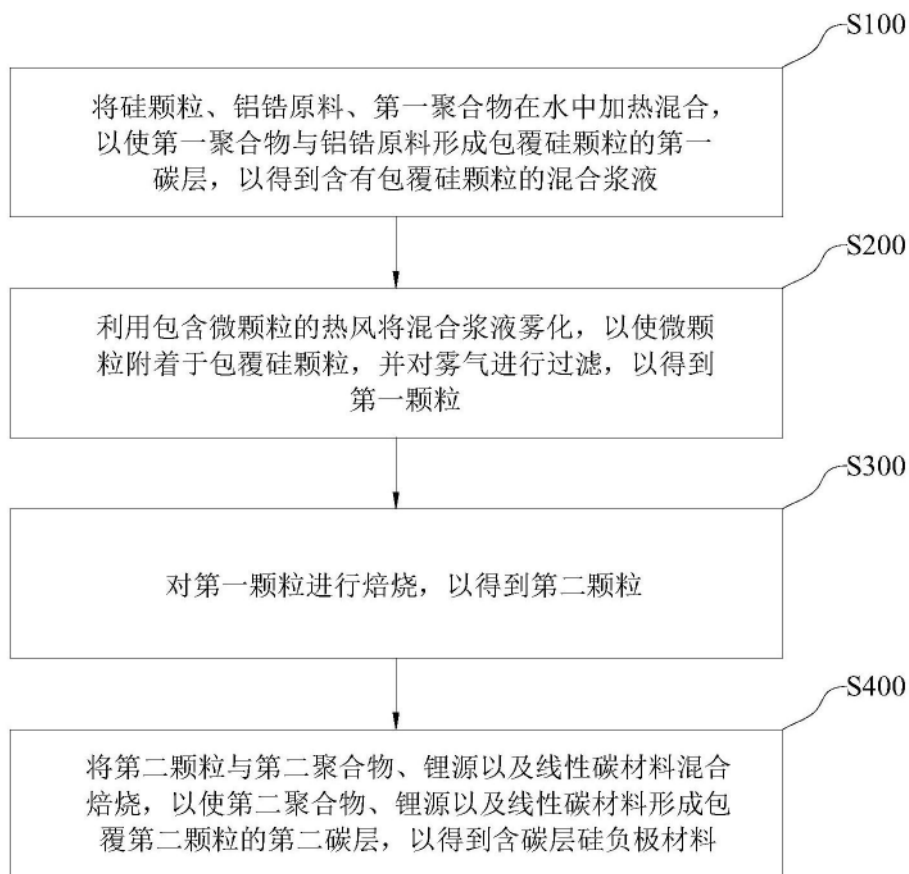


图1

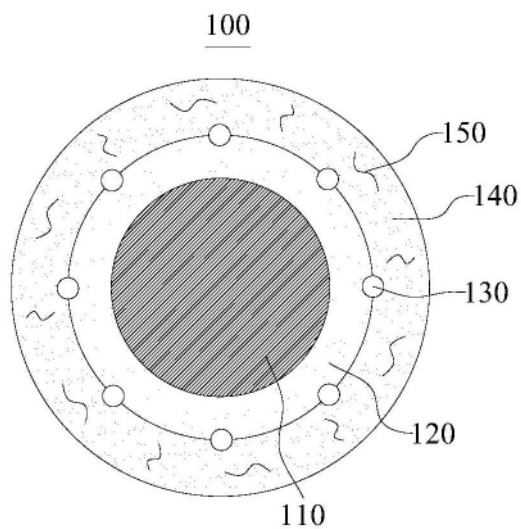


图2

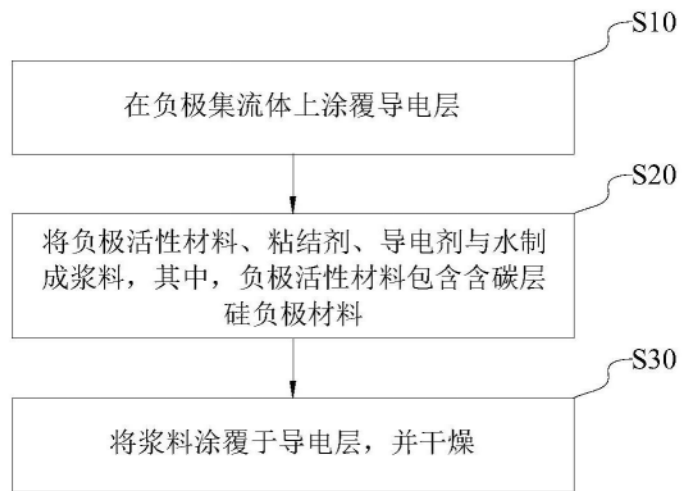


图3