



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112968159 A

(43) 申请公布日 2021.06.15

(21) 申请号 202110310501.X

(22) 申请日 2017.05.03

(62) 分案原申请数据

201710307595.9 2017.05.03

(71) 申请人 溧阳天目先导电池材料科技有限公司

地址 213300 江苏省常州市溧阳市昆仑街
道上上路87号15栋办公楼3层

(72) 发明人 刘柏男 陆浩 褚赓 罗飞
郑杰允 李泓

(74) 专利代理机构 北京慧诚智道知识产权代理
事务所(特殊普通合伙)
11539

代理人 李楠

(51) Int.Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/48 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

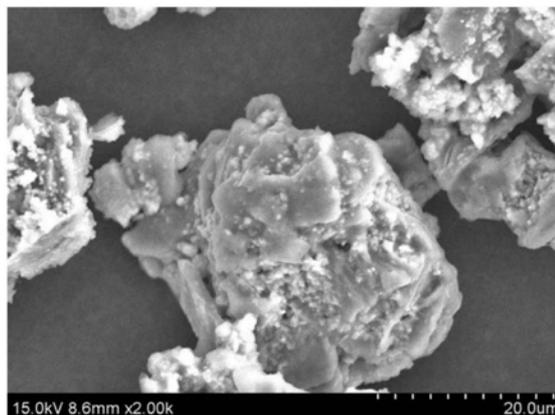
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

一种硅基复合材料及其制备方法、负极材料和锂电池

(57) 摘要

本发明涉及一种硅基复合材料及其制备方法、负极材料和锂电池。所述制备方法包括以下步骤:步骤(1)在碳材料的表面均匀气相沉积硅基材料;步骤(2)对步骤(1)所得材料进行碳包覆;步骤(3)对步骤(2)所得材料进行物理除磁处理,得到所述硅基复合材料;本发明还涉及包含所述硅基复合材料的锂离子电池负极材料和锂电池。本发明的硅基复合材料的制备方法解决了硅基材料的制备与均匀分散两个问题,且具有流程简单、易于规模化生产等优点,所得复合材料用于锂离子电池负极材料表现出优异的循环性能。



1. 一种硅基复合材料的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括:

步骤(1)在碳材料的表面均匀气相沉积硅基材料;

步骤(2)对步骤(1)所得材料进行碳包覆;

步骤(3)对步骤(2)所得材料进行物理除磁处理,得到所述硅基复合材料;

其中,所述硅基材料由硅和二氧化硅,和/或氧化亚硅,以及选自B、Al、Na、Mg、Ca、Ba、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Mo、Ge、Sn中的一种或几种的复合元素或其氧化物复合形成;

所述硅基材料的微观结构为1-50nm的硅微晶或者硅基合金微晶弥散分布于金属氧化物和/或复合氧化物母相之中;

其中,所述步骤(1)在碳材料的表面均匀气相沉积硅基材料具体为:在真空条件下,将硅和二氧化硅,和/或氧化亚硅,以及任选的选自B、Al、Na、Mg、Ca、Ba、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Mo、Ge、Sn中的一种或几种的复合元素或其氧化物混合均匀后,加热至1000-2000摄氏度,沉积在温度为200-700摄氏度的碳材料上;

所述步骤(2)对步骤(1)所得材料进行碳包覆具体为:在气相沉积过程中,通入气体碳源中的一种或多种,在700-1100摄氏度下碳化;或者,在气相沉积后,将得到的材料与液体或者固体碳源,通过固相或者液相均匀混合后,在700-1100摄氏度下进行热处理。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)得到的材料的比表面积为2-20m²/g,平均粒径为2-40μm,形状为球形、椭球形、鹅卵石形和/或无规则的多边形;

所述硅基复合材料中,碳材料的质量分数为10%-90%,硅基材料的质量分数为1%-80%,碳包覆层的质量分数为5%-30%;

所述硅基材料中,硅元素的质量分数为40%-80%,氧元素的质量分数为10%-60%;复合元素的质量分数为0%-40%;

所述硅基复合材料作为锂离子电池负极材料时,其充电比容量为400-1500mAh/g。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述加热的温度为1000-1600摄氏度。

4. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)得到在碳材料上沉积有20-2000nm的氧化亚硅或改性氧化亚硅的颗粒或薄膜的材料;

所述气体碳源为甲苯、甲烷和乙炔中的一种或多种;

所述液体或者固体碳源为糖、沥青或聚合物前躯体。

5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述糖为葡萄糖,所述沥青为石油沥青或中间相沥青,所述聚合物前躯体为酚醛树脂或聚丙烯腈。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述碳材料包括:软碳、硬碳、中间相碳微球、石墨化中间相碳微球、天然石墨、改性天然石墨、人造石墨和多孔石墨中的一种或几种的组合;所述碳材料的平均粒径为1-40微米。

7. 一种权利要求1至6任一所述的制备方法制备得到的硅基复合材料。

8. 一种锂离子电池负极材料,其特征在于,所述锂离子电池负极材料包括权利要求1至6任一项所述的制备方法制备得到的硅基复合材料,或者包括权利要求7所述的硅基复合材料;

其中,所述硅基复合材料在所述锂离子电池负极材料中的质量百分比大于2%。

9. 一种锂电池,包括权利要求1至6中任一项所述的制备方法制备的硅基复合材料,或者包括权利要求7所述的硅基复合材料,或者包括权利要求8所述的锂离子电池负极材料。

一种硅基复合材料及其制备方法、负极材料和锂电池

[0001] 本申请是2017.05.03提出的申请号为201710307595.9,发明名称为《一种硅基复合材料及其制备方法、负极材料和锂电池》的专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及材料技术领域,尤其涉及一种硅基复合材料及其制备方法、负极材料和锂电池。

背景技术

[0003] 锂离子电池自上世纪90年代由SONY公司商业化以来,已逐步占据了便携式消费类电子市场,在电动汽车,储能领域也有广阔的发展前景。

[0004] 随着技术的发展,人们对锂离子电池的体积能量密度和质量能量密度提出越来越高的要求。然而,锂离子电池自面世以来,碳材料就一直是负极材料的首选,而石墨材料的理论容量仅为372mAh/g,目前各大型负极材料厂家的高端产品容量均已十分接近该理论容量,因此,开发新型负极材料已成为目前产业的大势所趋。

[0005] 在诸多候选材料中,硅材料由其高比容量,低成本,合适的脱嵌锂电位,丰富的资源被广泛的认为是下一代锂离子负极材料,然而,其在脱嵌锂过程中接近300%的体积应变严重影响其循环性能。为解决该问题,人们开发出两条技术路线,一种是用碳材料吸收硅应变的硅碳复合路线,另一种是将1-10nm的硅微晶分散于氧化硅基体中的氧化亚硅路线。值得注意的是,许多研究证明,硅材料颗粒越小,就越有利于缓和其应力应变,然而,纳米材料同时也带来了制备,分散,以及比表面积过大的难题。

发明内容

[0006] 本发明的目的是针对负极材料的现状,提供一种硅基复合材料及其制备方法、负极材料和锂电池,所述制备方法一步解决了纳米材料的制备与均匀分散两个问题,且具有流程简单,易于规模化生产的特点,所得硅基复合材料用于锂离子电池负极材料表现出优异的循环性能。

[0007] 第一方面,本发明实施例提供了一种硅基复合材料的制备方法,所述制备方法包括:

[0008] 步骤(1)在碳材料的表面均匀气相沉积硅基材料;

[0009] 步骤(2)对步骤(1)所得材料进行碳包覆;

[0010] 步骤(3)对步骤(2)所得材料进行物理除磁处理,得到所述硅基复合材料;

[0011] 其中,所述硅基材料由硅和二氧化硅,和/或氧化亚硅,以及选自B、Al、Na、Mg、Ca、Ba、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Mo、Ge、Sn中的一种或几种的复合元素或其氧化物复合形成;

[0012] 所述硅基材料的微观结构为1-50nm的硅微晶或者硅基合金微晶弥散分布于金属氧化物和/或复合氧化物母相之中;

[0013] 其中,所述步骤(1)在碳材料的表面均匀气相沉积硅基材料具体为:在真空条件下,将硅和二氧化硅,和/或氧化亚硅,以及任选的选自B、Al、Na、Mg、Ca、Ba、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Mo、Ge、Sn中的一种或几种的复合元素或其氧化物混合均匀后,加热至1000-2000摄氏度,沉积在温度为200-700摄氏度的碳材料上;

[0014] 所述步骤(2)对步骤(1)所得材料进行碳包覆具体为:在气相沉积过程中,通入气体碳源中的一种或多种,在700-1100摄氏度下碳化;或者,在气相沉积后,将得到的材料与液体或者固体碳源,通过固相或者液相均匀混合后,在700-1100摄氏度下进行热处理。

[0015] 优选的,所述步骤(2)得到的材料的比表面积为2-20m²/g,平均粒径为2-40μm,形状为球形、椭球形、鹅卵石形和/或无规则的多边形;

[0016] 所述硅基复合材料中,碳材料的质量分数为10%-90%,硅基材料的质量分数为1%-80%,碳包覆层的质量分数为5%-30%;

[0017] 所述硅基材料中,硅元素的质量分数为40%-80%,氧元素的质量分数为10%-60%;复合元素的质量分数为0%-40%;

[0018] 所述硅基复合材料作为锂离子电池负极材料时,其充电比容量为400-1500mAh/g。

[0019] 优选的,所述加热的温度为1000-1600摄氏度。

[0020] 优选的,所述步骤(1)得到在碳材料上沉积有20-2000nm的氧化亚硅或改性氧化亚硅的颗粒或薄膜的材料;

[0021] 所述气体碳源为甲苯、甲烷和乙炔中的一种或多种;

[0022] 所述液体或者固体碳源为糖、沥青或聚合物前躯体。

[0023] 进一步优选的,所述糖为葡萄糖,所述沥青为石油沥青或中间相沥青,所述聚合物前躯体为酚醛树脂或聚丙烯腈。

[0024] 优选的,所述碳材料包括:软碳、硬碳、中间相碳微球、石墨化中间相碳微球、天然石墨、改性天然石墨、人造石墨和多孔石墨中的一种或几种的组合;所述碳材料的平均粒径为1-40微米。

[0025] 第二方面,本发明实施例提供了一种第一方面所述的的制备方法制备得到的硅基复合材料。

[0026] 第三方面,本发明实施例提供了一种锂离子电池负极材料,包括上述第一方面所述的制备方法制备得到的硅基复合材料,或者包括上述第二方面所述的硅基复合材料;

[0027] 其中,所述硅基复合材料在所述锂离子电池负极材料中的质量百分比大于2%。

[0028] 第四方面,本发明实施例提供了一种锂电池,包括上述第一方面所述的制备方法制备得到的硅基复合材料,或者包括上述第二方面所述的硅基复合材料,或者包括上述第三方面所述的锂离子电池负极材料。

[0029] 本发明在碳材料上均匀沉积硅基复合材料,利用碳材料缓和硅基复合材料在循环过程中的应力应变,同时,沉积过程也有利于增加两者之间的界面结合力,而且更重要的是,本发明的气相沉积过程相比于现有技术中的先粉碎后固相或者液相混合能够保证硅基复合材料的均匀分散,从而可以更好地利用其纳米级别的尺寸带来的种种特性。根据本发明制备的硅基复合材料综合了硅碳复合和氧化亚硅路线的优点,一方面硅基材料内部1-50nm的微晶弥散分布的结构能够极大地抑制硅的膨胀,而碳材料可以为硅基材料整体提供另一个缓冲,而材料表面的碳包覆层也能有效的抑制硅基材料与电解液之间的副反应。

[0030] 本发明提供了一种硅基复合材料及其制备方法、负极材料和锂电池。该制备方法简单易行、安全性高、易于大规模生产,该方法制备出来的硅基复合材料与碳材料混合后作为锂离子电池负极,具有循环性能优异的优点。

附图说明

[0031] 下面通过附图和实施例,对本发明实施例的技术方案做进一步详细描述。

[0032] 图1为实施例1中制得硅基复合材料的电镜图;

[0033] 图2为实施例1中制得硅基复合材料的全电池容量保持图。

具体实施方式

[0034] 下面通过附图和具体的实施例,对本发明进行进一步的说明,但应当理解为这些实施例仅仅是用于更详细说明之用,而不应理解为用以任何形式限制本发明,即并不意于限制本发明的保护范围。

[0035] 本发明具体实施例中所用的商品石墨材料A购自江西紫宸科技有限公司,商品软碳材料B购自江西紫宸科技有限公司。

[0036] 实施例1

[0037] 制备方法包括如下步骤(1)-(3):

[0038] (1)在真空条件下,将硅和二氧化硅按照摩尔比1:1均匀混合后加热至1400摄氏度,将温度为600摄氏度的天然石墨作为沉积基材按照质量比1:5沉积氧化亚硅;

[0039] (2)将得到的材料按照质量比8:2与石油沥青混合后在850℃下进行热处理2小时;

[0040] (3)将得到材料进行物理除磁处理。

[0041] 通过马尔文激光粒度仪测定材料的粒径,通过氮气吸附法测定材料的比表面积。

[0042] 得到材料的平均粒径为20微米,比表面积为 $5\text{m}^2/\text{g}$ 。其中碳材料的质量分数为70%,硅基材料的质量分数为14%,余下为碳包覆层,所述硅基材料中硅的质量分数为60%,氧为40%。

[0043] 将制得材料与商品石墨A按照质量比1:1均匀混合后作为锂离子电池负极材料,将得到负极材料与质量比为2%的炭黑,2%的纤维素酸钠,3%的丁苯橡胶在水溶剂中均匀混合成电池浆料,涂敷在铜箔上,烘干后裁成 $8*8\text{mm}$ 的方片,在110摄氏度下真空干燥12小时后在手套箱中对锂片组装半电池,评价其电化学性能。测试结果见表1。

[0044] 将所得负极材料按照上述比例涂敷在铜箔上后,以钴酸锂为正极组装为1Ah的软包电池,测试其0.5C下的循环性能。

[0045] 图1为本实施例制得硅基复合材料的电镜图片,可以看出氧化亚硅均匀分布于石墨材料表面。

[0046] 本实施例制得硅基复合材料的容量保持性能十分优异,100周接近98%。图2为本实施例中制得硅基复合材料的全电池容量保持图。

[0047] 实施例2

[0048] 本实施例意于说明碳包覆方式对材料的影响。

[0049] 制备方法包括如下步骤(1)-(2):

[0050] (1)在真空条件下,将硅和二氧化硅按照摩尔比1:1均匀混合后加热至1400摄氏

度,将温度为600摄氏度的天然石墨作为沉积基材按照质量比1:5沉积氧化亚硅;沉积完成后按照质量比向腔体内送入甲苯,同时升温至900度,保温2小时;

[0051] (2) 将得到材料进行物理除磁处理。

[0052] 得到材料的平均粒径为20微米,比表面积为 $2\text{m}^2/\text{g}$ 。其中碳材料的质量分数为70%,硅基材料的质量分数为14%,余下为碳包覆层,所述硅基材料中硅的质量分数为60%,氧的质量分数为40%。

[0053] 将得到硅基复合材料与商品石墨材料A按照质量比1:1混合后作为锂离子电池负极材料,按照实施例1所述测试其半电池电化学性能。测试结果见表1。

[0054] 实施例3

[0055] 本实施例意于说明改变硅和二氧化硅的比例对材料的影响。

[0056] 制备方法包括如下步骤(1)-(3):

[0057] (1) 在真空条件下,将硅和二氧化硅按照摩尔比1.2:1均匀混合后加热至1400摄氏度,将温度为600摄氏度的天然石墨作为沉积基材按照质量比1:5沉积氧化亚硅;

[0058] (2) 将得到的材料按照质量比8:2与石油沥青混合后在850℃下进行热处理2小时;

[0059] (3) 将得到材料进行物理除磁处理。

[0060] 得到材料的平均粒径为20微米,比表面积为 $5\text{m}^2/\text{g}$ 。其中碳材料的质量分数为70%,硅基材料的质量分数为14%,余下为碳包覆层,所述硅基材料中硅的质量分数为65%,氧的质量分数为35%。

[0061] 将得到材料与商品石墨材料A按照质量比1:1混合后作为锂离子电池负极材料,按照实施例1所述测试其半电池电化学性能。测试结果见表1。

[0062] 实施例4

[0063] 本实施例意于说明沉积温度对材料的影响。

[0064] 制备方法包括如下步骤(1)-(3):

[0065] (1) 在真空条件下,将硅和二氧化硅按照摩尔比1:1均匀混合后加热至1400摄氏度,将温度为400摄氏度的天然石墨作为沉积基材按照质量比1:5沉积氧化亚硅;

[0066] (2) 将得到的材料按照质量比8:2与石油沥青混合后在850℃下进行热处理2小时;

[0067] (3) 将得到材料进行物理除磁处理。

[0068] 得到材料的平均粒径为20微米,比表面积为 $6\text{m}^2/\text{g}$ 。其中碳材料的质量分数为70%,硅基材料的质量分数为14%,余下为碳包覆层,所述硅基材料中硅的质量分数为60%,氧为40%。

[0069] 将得到材料与商品石墨材料A按照质量比1:1混合后作为锂离子电池负极材料,按照实施例1所述测试其半电池电化学性能。测试结果见表1。

[0070] 实施例5

[0071] 本实施例意于说明硅基材料质量比对材料的影响。

[0072] 制备方法包括如下步骤(1)-(3):

[0073] (1) 在真空条件下,将硅和二氧化硅按照摩尔比1:1均匀混合后加热至1400摄氏度,将温度为400摄氏度的天然石墨作为沉积基材按照质量比1:3沉积氧化亚硅;

[0074] (2) 将得到的材料按照质量比8:2与石油沥青混合后在850℃下进行热处理2小时;

[0075] (3) 将得到材料进行物理除磁处理。

[0076] 得到材料的平均粒径为23微米,比表面积为 $10\text{m}^2/\text{g}$ 。其中碳材料的质量分数为63%,硅基材料的质量分数为21%,余下为碳包覆层,所述硅基材料中硅的质量分数为60%,氧为40%。

[0077] 将得到材料与商品石墨材料A按照质量比1:2混合后作为锂离子电池负极材料,按照实施例1所述测试其半电池电化学性能。测试结果见表1。

[0078] 实施例6

[0079] 本实施例意于说明基底材料对材料的影响。

[0080] 制备方法包括如下步骤(1)-(3):

[0081] (1) 在真空条件下,将硅和二氧化硅按照摩尔比1:1均匀混合后加热至1400摄氏度,将温度为400摄氏度的软碳材料作为沉积基材按照质量比1:5沉积氧化亚硅;

[0082] (2) 将得到的材料按照质量比8:2与石油沥青混合后在850℃下进行热处理2小时;

[0083] (3) 将得到材料进行物理除磁处理。

[0084] 得到材料的平均粒径为20微米,比表面积为 $5\text{m}^2/\text{g}$ 。其中碳材料的质量分数为70%,硅基材料的质量分数为14%,余下为碳包覆层,所述硅基材料中硅的质量分数为52%,氧的质量分数为45%,硼的质量分数为3%。

[0085] 将得到材料与商品软碳材料B按照质量比1:1混合后作为锂离子电池负极材料,按照实施例1所述测试其半电池电化学性能。测试结果见表1。

[0086] 实施例7

[0087] 本实施例意于说明使用改性氧化亚硅对材料的影响。

[0088] 制备方法包括如下步骤(1)-(3):

[0089] (1) 在真空条件下,将硅,二氧化硅,氧化硼,按照摩尔比2:1:1均匀混合后加热至1400摄氏度,将温度为600摄氏度的天然石墨作为沉积基材按照质量比1:5沉积硅基材料;

[0090] (2) 将得到的材料按照质量比8:2与石油沥青混合后在850℃下进行热处理2小时;

[0091] (3) 将得到材料进行物理除磁处理。

[0092] 得到材料的平均粒径为20微米,比表面积为 $5\text{m}^2/\text{g}$ 。其中碳材料的质量分数为70%,硅基材料的质量分数为14%,余下为碳包覆层,所述硅基材料中硅的质量分数为52%,氧的质量分数为45%,硼的质量分数为3%。

[0093] 将得到材料与商品软碳材料B按照质量比1:1混合后作为锂离子电池负极材料,按照实施例1所述测试其半电池电化学性能。测试结果见表1。

[0094] 实施例8

[0095] 本实施例意于说明使用改性氧化亚硅对材料的影响。

[0096] 制备方法包括如下步骤(1)-(3):

[0097] (1) 在真空条件下,将硅,二氧化硅,锰硅合金,按照摩尔比2:0.5:1均匀混合后加热至1400摄氏度,将温度为600摄氏度的天然石墨作为沉积基材按照质量比1:3沉积硅基材料;

[0098] (2) 将得到的材料按照质量比8:2与石油沥青混合后在850℃下进行热处理2小时;

[0099] (3) 将得到材料进行物理除磁处理。

[0100] 得到材料的平均粒径为30微米,比表面积为 $8\text{m}^2/\text{g}$ 。其中碳材料的质量分数为63%,硅基材料的质量分数为21%,余下为碳包覆层,所述硅基材料中硅的质量分数为

60%，氧的质量分数为10%，硼的质量分数为30%。

[0101] 将得到材料与商品软碳材料B按照质量比1:2混合后作为锂离子电池负极材料，按照实施例1所述测试其半电池电化学性能。测试结果见表1。

[0102] 实施例9

[0103] 本实施例意于说明使用改性氧化亚硅对材料的影响。

[0104] 制备方法包括如下步骤(1) - (3)：

[0105] (1) 在真空条件下，将硅，二氧化硅，氧化铝，按照摩尔比2:1:1均匀混合后加热至1400摄氏度，将温度为600摄氏度的天然石墨作为沉积基材按照质量比1:5沉积硅基材料；

[0106] (2) 将得到的材料按照质量比8:2与石油沥青混合后在850℃下进行热处理2小时；

[0107] (3) 将得到材料进行物理除磁处理。

[0108] 得到材料的平均粒径为20微米，比表面积为6m²/g。其中碳材料的质量分数为70%，硅基材料的质量分数为14%，余下为碳包覆层，所述硅基材料中硅的质量分数为40%，氧的质量分数为35%，铝的质量分数为25%。

[0109] 将得到材料与商品石墨材料A按照质量比1:1混合后作为锂离子电池负极材料，按照实施例1所述测试其半电池电化学性能。测试结果见表1。

[0110] 实施例10

[0111] 本实施例意于说明使用改性氧化亚硅对材料的影响。

[0112] 制备方法包括如下步骤(1) - (3)：

[0113] (1) 在真空条件下，将硅，二氧化硅，金属锡，按照摩尔比2:1.5:0.5均匀混合后加热至1400摄氏度，将温度为600摄氏度的天然石墨作为沉积基材按照质量比1:5沉积硅基材料；

[0114] (2) 将得到的材料按照质量比8:2与石油沥青混合后在850℃下进行热处理2小时；

[0115] (3) 将得到材料进行物理除磁处理。

[0116] 得到材料的平均粒径为20微米，比表面积为2m²/g。其中碳材料的质量分数为70%，硅基材料的质量分数为14%，余下为碳包覆层，所述硅基材料中硅的质量分数为48%，氧的质量分数为23%，锡的质量分数为29%。

[0117] 将得到材料与商品石墨材料A按照质量比1:1混合后作为锂离子电池负极材料，按照实施例1所述测试其半电池电化学性能。测试结果见表1。

[0118] 对比例1

[0119] 制备方法包括如下步骤(1) - (6)：

[0120] (1) 在真空条件下，将硅和二氧化硅按照摩尔比1:1均匀混合后加热至1400摄氏度，沉积到温度为600摄氏度普通不锈钢衬底上；

[0121] (2) 将得到的氧化亚硅依次经过颚破，粗碎，气流粉碎后至3-5微米；

[0122] (3) 将粉碎后的氧化亚硅经过湿法球磨机粉碎至约200nm；

[0123] (4) 将氧化亚硅浆料按照1:1.5:5的比例混合石油沥青和商品石墨A，之后将浆料烘干；

[0124] (5) 得到的材料在850℃下进行热处理2小时；

[0125] (6) 将得到材料进行物理除磁处理。

[0126] 将得到硅基复合材料与商品石墨材料A按照质量比1:1混合后作为锂离子电池负

极材料,按照实施例1所述测试其半电池电化学性能。

[0127] 测得本对比例中制得硅基复合材料的首周充放电容量与实施例1接近,但100周容量保持率只有92%。并且,其在高倍率下容量发挥性能远差于本发明实施例1。测试结果见表1。

[0128] 对比例2

[0129] 本对比例意于说明现有技术制备的材料水平。

[0130] 制备方法包括如下步骤(1)-(4):

[0131] (1) 在真空条件下,将硅和二氧化硅按照摩尔比1:1均匀混合后加热至1400摄氏度,沉积到温度为600摄氏度普通不锈钢衬底上;

[0132] (2) 将得到的氧化亚硅依次经过颚破,粗碎,气流粉碎后至3-5微米;

[0133] (3) 将粉碎后的氧化亚硅与石油沥青按照1:1.5的比例混合后在850℃下进行热处理2小时;

[0134] (4) 将得到材料进行物理除磁处理。

[0135] 将得到硅基复合材料与商品石墨材料A按照质量比1:5混合后作为锂离子电池负极材料,按照实施例1所述测试其半电池电化学性能。测试结果见表1。

[0136] 下表1中示出了各实施例和对比例制得的硅基复合材料作为负极材料的电化学性能对比。

[0137]

序号	充电比容量	首周效率	100周容量保持
1	470	88%	98%
2	458	87%	98%
3	480	90%	96%
4	450	87%	98%
5	460	88%	98%
6	440	86%	99%
7	470	89%	98%
8	480	89%	97%
9	464	91%	98%
10	462	92%	95%
对比例 1	465	85%	92%
对比例 2	463	85%	87%

[0138] 表1

[0139] 由表1的结果可以看出,采用本发明所述制备方法得到的硅基复合材料普遍首效较高,循环较好。从各实施例的对比可以看出,当使用甲苯进行气相包覆时,一方面进一步简化了制备流程,另一方面首效略有降低,这可能是由于在操作过程中混入少量空气,使制

备出氧化亚硅受氧化所导致；提高硅与氧化硅比例使材料的容量和首效提高，但循环性能略有下降；降低沉积温度使材料的亚稳程度偏高，容易被氧化，导致首效相对偏低；提高硅基材料的比例对材料的性能影响不大；沉积材料首效较低导致整体材料首效较低；选用改性的氧化亚硅可以明显提升首效；而对比例1的流程复杂，且在纳米化的过程材料氧化和团聚严重，因此制备出的材料首效很低，循环较差。对比例2采用现有技术，虽然流程简单，但是采用微米氧化亚硅，导致材料的循环很差。

[0140] 以上所述的具体实施方式，对本发明的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明，所应理解的是，以上所述仅为本发明的具体实施方式而已，并不用于限定本发明的保护范围，凡在本发明的精神和原则之内，所做的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

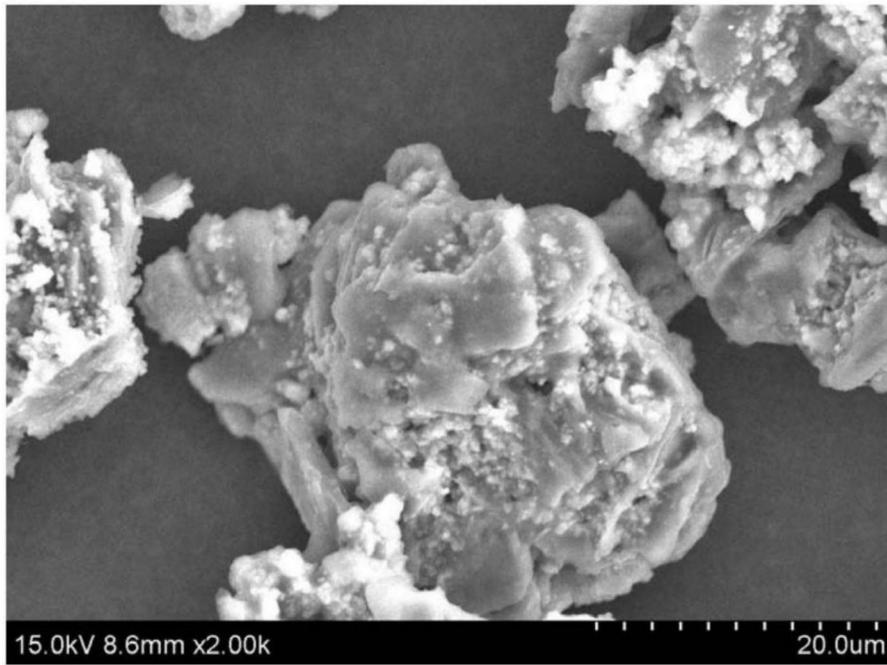


图1

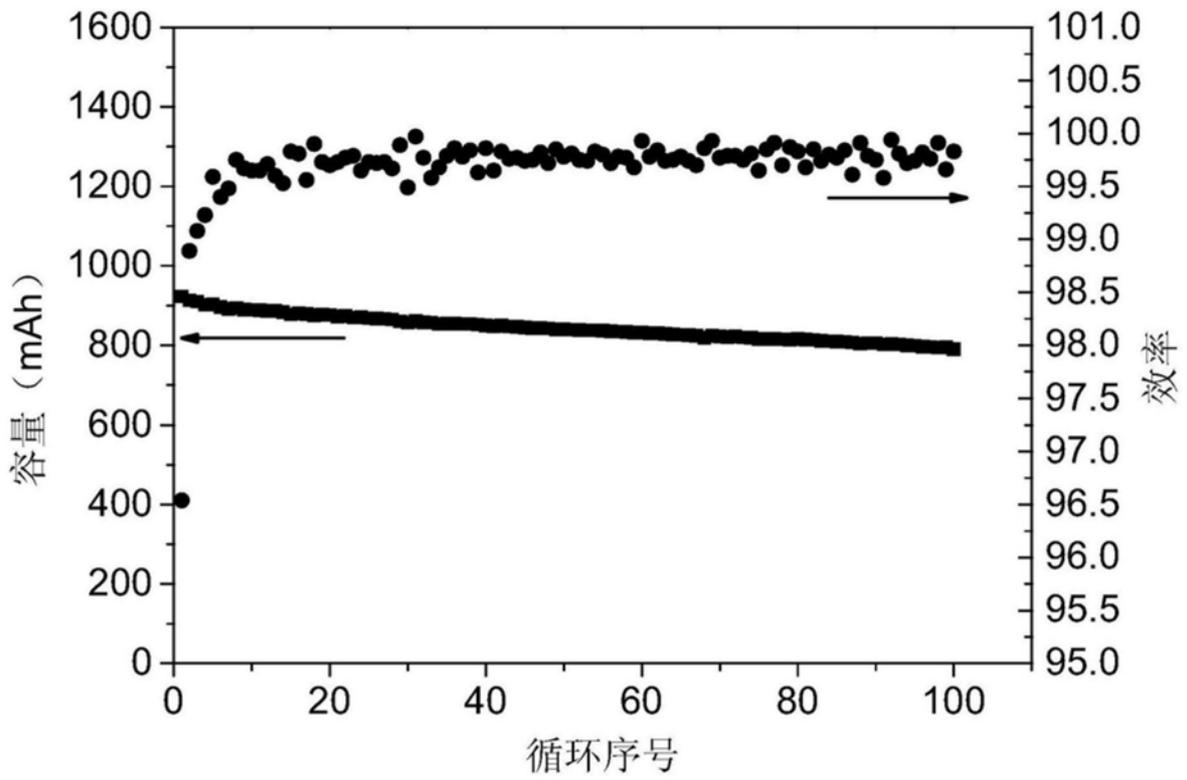


图2