



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106058232 A

(43)申请公布日 2016. 10. 26

(21)申请号 201610587179.4

(22)申请日 2016.07.22

(71)申请人 中国科学院宁波材料技术与工程研究所

地址 315201 浙江省宁波市镇海区庄市大道519号

(72)发明人 傅儒生 杨正东 张可利 夏永高
刘兆平

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 赵青朵

(51)Int.Cl.

H01M 4/48(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

权利要求书2页 说明书10页 附图3页

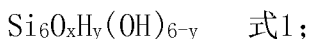
(54)发明名称

一种硅氧烯材料、硅基氧化物的制备方法
及负极材料

(57)摘要

本发明提供了一种硅氧烯材料,具有式1所示化学式: $\text{Si}_6\text{O}_x\text{H}_y(\text{OH})_{6-y}$ 式; $1 \leq x \leq 6, 1 \leq y \leq 6$;所述硅氧烯材料具有Si-O-Si键、Si-H键和Si-OH键。本发明中的硅氧烯材料制备工艺简单,易于规模化制备,采用本发明中的硅氧烯材料制得的负极材料具有较高的循环稳定性、较高的首次库伦效率和良好的倍率性能。实验结果表明,本发明中的负极材料,150mA/g条件下首次脱锂容量为845~1329mAh/g,首次库伦效率为65.2~84.1%,循环200圈后的容量保持率为75.0~85.3%,1.5A/g条件下容量保持率为71.1~86.0%。本发明还提供一种硅基氧化物的制备方法和负极材料。

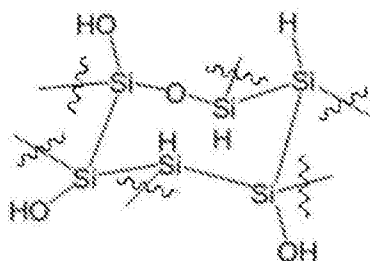
1. 一种硅氧烯材料, 具有式1所示化学式:



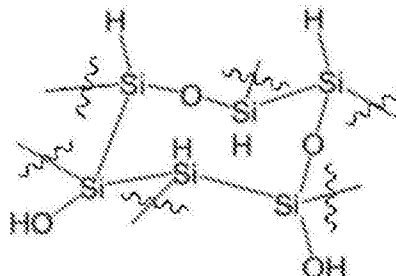
$$1 \leq x \leq 6, 1 \leq y \leq 6;$$

所述硅氧烯材料具有Si-O-Si键、Si-H键和Si-OH键。

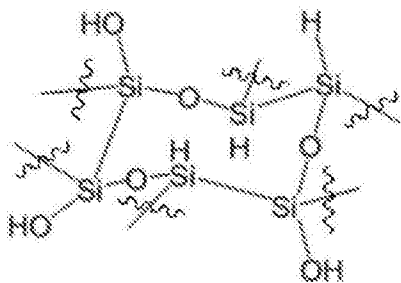
2. 根据权利要求1所述的硅氧烯材料, 其特征在于, 所述硅氧烯材料具有式1-1~式1-4所示结构,



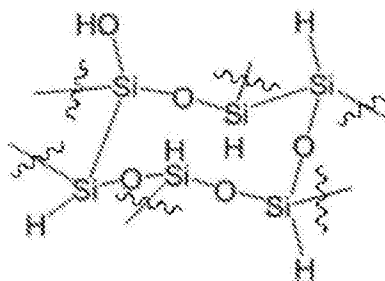
式 1-1;



式 1-2;



式 1-3;



式 1-4。

3. 一种硅基氧化物的制备方法, 包括以下步骤:

将硅化钙在酸溶液中反应, 得到硅氧烯;

将硅氧烯在300~1100℃下热处理0.5~6小时, 得到硅基氧化物;

所述硅氧烯为权利要求1或2中的硅氧烯材料。

4. 根据权利要求3所述的制备方法, 其特征在于, 所述酸溶液包括酸和溶剂, 所述酸包括盐酸、硝酸、硫酸、磷酸、硼酸、草酸和有机羧酸中的一种或几种;

所述溶剂包括水和/或醇;

所述酸溶液的摩尔浓度为0.1~10mol/L。

5. 根据权利要求4所述的制备方法, 其特征在于, 所述有机羧酸为C1~8的羧酸。

6. 根据权利要求5所述的制备方法, 其特征在于, 所述有机羧酸包括甲酸、冰乙酸、丙酸、2-丙酸、戊酸、正己酸、酪酸、三氯乙酸、三氟乙酸和2-甲基丙酸中的一种或几种。

7. 根据权利要求4所述的制备方法, 其特征在于, 所述醇包括C1~6的脂肪族醇;

所述醇和水的体积比为(0.1~1):1。

8. 根据权利要求7所述的制备方法, 其特征在于, 所述醇包括甲醇、乙醇、异丙醇、甘油、丁醇、戊醇、正己醇、2-甲氧基乙醇和2-乙氧基乙醇中的一种或几种。

9. 一种负极材料, 由包括硅基材料和碳材料的物料制成;

所述硅基材料包括硅氧烯材料和/或硅基氧化物;

所述硅氧烯材料为权利要求1或2所述的硅氧烯材料; 所述硅基氧化物为权利要求3~8任意一项所述的制备方法制得的硅基氧化物。

10. 根据权利要求9所述的负极材料,其特征在于,所述负极材料中含有碳,所述碳的质量分数为5~60%。

一种硅氧烯材料、硅基氧化物的制备方法及负极材料

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池技术领域,尤其涉及一种硅氧烯材料、硅基氧化物的制备方法及负极材料。

背景技术

[0002] 锂离子电池是便携式电子设备、电动汽车及储能系统的理想能源,开发高比能量、高功率、安全性好以及成本低廉的新型电极材料是锂离子电池研究领域的核心问题,新型负极材料的研究对新一代锂离子电池的研制具有重要意义。

[0003] 目前成熟的锂离子电池负极材料主要为石墨类材料,其比容量仅为372mAh/g,无法满足未来锂离子电池对高能量密度的需求。硅作为一种新兴的锂离子电池负极材料,理论嵌锂容量为4200mAh/g,被认为是非常具有前景的锂离子负极材料。但是,巨大储锂能力,导致了硅在脱嵌锂过程中产生巨大的体积变化(>300%),多次循环后硅的内部应力堆积,硅颗粒粉化,活性成分与导电剂,粘结剂的接触变差;同时活性成分硅的巨大体积膨胀与收缩,将导致电极表面的SEI膜不稳定,SEI膜破裂与再生,不断消耗电解液,影响硅负极材料的循环稳定性。

[0004] 纯硅材料中引入部分氧形成硅氧化物,硅氧化物材料具有相对较高的理论容量(>2000mAh/g),较低的储锂电压平台,且脱嵌锂过程中体积变化率相对较小(<200%),被认为是一种更有实际应用价值的负极材料。Suh等人采用Si与SiO₂在高温条件下(T>5000℃)蒸发冷凝,通过控制O₂、H₂O和Ar的比例制备不同氧含量的硅氧化物。硅氧化物颗粒尺寸为微米级,0.1C循环100周容量保持率仅78%[Electrochemical behavior of SiO_x anodes with variation of oxygen ratio for Li-ion batteries,Electrochimica Acta,2014,148,111.],但是该方法能耗高,设备要求高,难以大量化生产且制备的硅氧化物首效底,循环性能差。

[0005] 因此,有必要发展一种新的,成本低廉的的硅氧化物制备工艺,使得硅氧化物负极材料可有效抑制硅的体积膨胀问题,兼具较高的首次库伦效率,较好的循环稳定性及良好的倍率性能。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种硅氧烯材料、硅基氧化物制备方法及负极材料,以本发明中的硅基氧化物为原料制成的负极材料具有较好的循环稳定性。

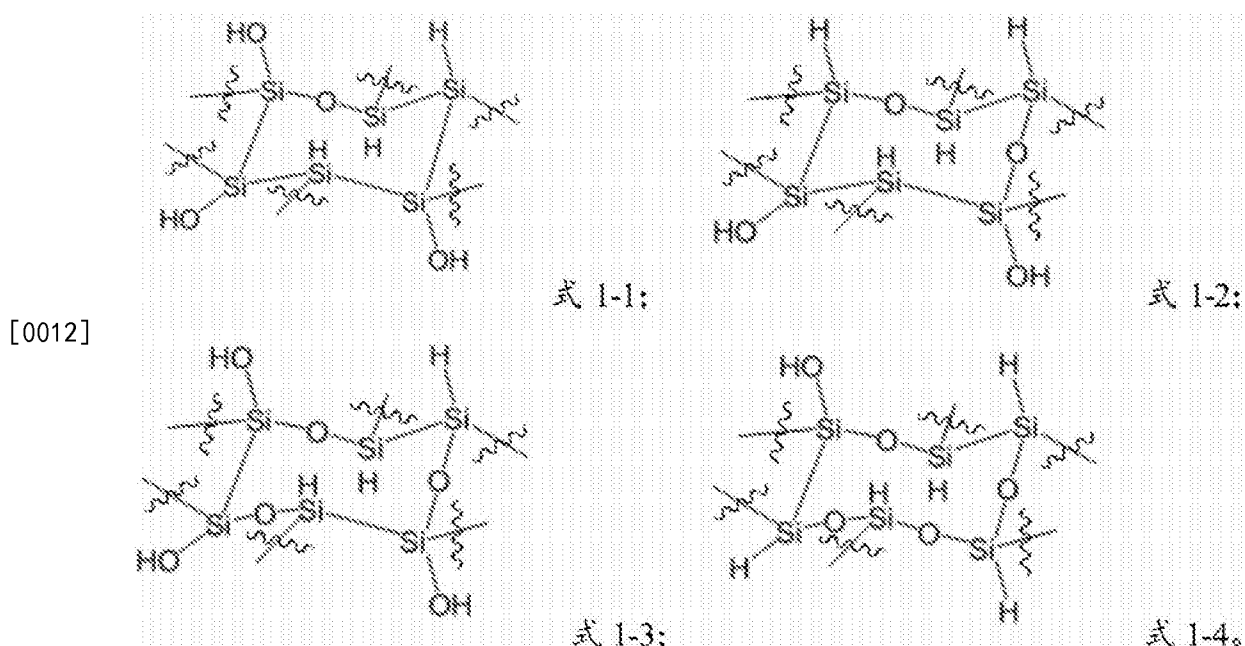
[0007] 本发明提供一种硅氧烯材料,具有式1所示化学式:

[0008] Si₆O_xH_y(OH)_{6-y} 式1;

[0009] 1≤x≤6,1≤y≤6;

[0010] 所述硅氧烯材料具有Si-O-Si键、Si-H键和Si-OH键。

[0011] 优选的,所述硅氧烯材料具有式1-1~式1-4所示结构,



[0013] 本发明提供一种硅基氧化物的制备方法,包括以下步骤:

[0014] 将硅化钙在酸溶液中反应,得到硅氧烯;

[0015] 将硅氧烯在300~1100℃下热处理0.5~6小时,得到硅基氧化物;

[0016] 所述硅氧烯为上文中的硅氧烯材料。

[0017] 优选的,所述酸溶液包括酸和溶剂,所述酸包括盐酸、硝酸、硫酸、磷酸、硼酸、草酸和有机羧酸中的几种或几种;

[0018] 所述溶剂包括水和/或醇;

[0019] 所述酸溶液的摩尔浓度为0.1~10mol/L。

[0020] 优选的,所述有机羧酸为C1~8的羧酸。

[0021] 优选的,所述有机羧酸包括甲酸、冰乙酸、丙酸、2-丙酸、戊酸、正己酸、酪酸、三氯乙酸、三氟乙酸和2-甲基丙酸中的一种或几种。

[0022] 优选的,所述醇包括C1~6的脂肪族醇;

[0023] 所述醇和水的体积比为(0.1~1):1。

[0024] 优选的,所述醇包括甲醇、乙醇、异丙醇、甘油、丁醇、戊醇、正己醇、2-甲氧基乙醇和2-乙氧基乙醇中的一种或几种。

[0025] 本发明提供一种负极材料,由包括硅基材料和碳材料的物料制成;

[0026] 所述硅基材料包括硅氧烯材料和/或硅基氧化物;

[0027] 所述硅氧烯材料为上文所述的硅氧烯材料;所述硅基氧化物为上文所述的制备方法制得的硅基氧化物。

[0028] 优选的,所述负极材料中含有碳,所述碳的质量分数为5~60%。

[0029] 本发明提供了一种硅氧烯材料,具有式1所示化学式: $\text{Si}_6\text{O}_x\text{H}_y(\text{OH})_{6-y}$ 式; $1 \leq x \leq 6, 1 \leq y \leq 6$;所述硅氧烯材料具有Si-O-Si键、Si-H键和Si-OH键。本发明中的硅氧烯材料同时具有Si-O-Si键、Si-H键和Si-OH键,并且制备工艺简单,易于规模化制备,采用本发明中的硅氧烯材料制得的负极材料能够有效抑制硅的体积膨胀问题,使负极材料具有较高的循环稳定性、较高的首次库伦效率和良好的倍率性能。实验结果表明,本发明中的硅基氧化物制成

的负极材料,150mA/g条件下首次脱锂容量为845~1329mAh/g,首次库伦效率为65.2~84.1%,循环200圈后的容量保持率为75.0~85.3%,1.5A/g条件下容量保持率为71.1~86.0%。

附图说明

[0030] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的实施例,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,还可以根据提供的附图获得其他的附图。

[0031] 图1为本发明实施例1中硅氧烯的红外图;

[0032] 图2为本发明实施例1得到的硅氧烯材料和硅基氧化物与碳复合负极材料的XRD图;

[0033] 图3为本发明实施例1得到的负极材料的TEM图;

[0034] 图4为本发明实施例1得到的负极材料的SAD图;

[0035] 图5为本发明实施例1中负极材料高倍率第100圈充放电曲线;

[0036] 图6为本发明实施例1中负极材料高倍循环性能图。

具体实施方式

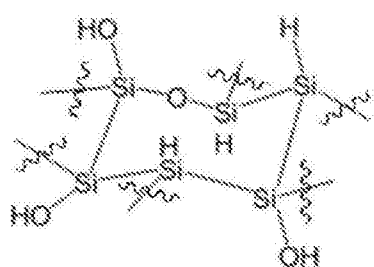
[0037] 本发明提供了一种硅氧烯材料,具有式1所示化学式:

[0038] $\text{Si}_6\text{O}_x\text{H}_y(\text{OH})_{6-y}$ 式1;

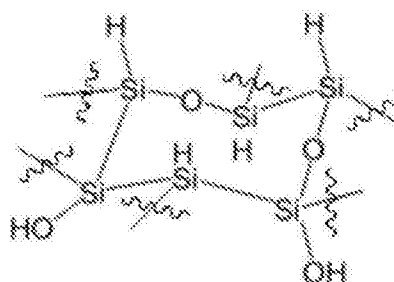
[0039] $1 \leq x \leq 6, 1 \leq y \leq 6$;

[0040] 所述硅氧烯材料具有Si-O-Si键、Si-H键和Si-OH键。

[0041] 在本发明中,x优选为1,2,3或4;y优选为3,4或5;具体的,所述硅氧烯材料具有式1-1~式1-4所示的结构:

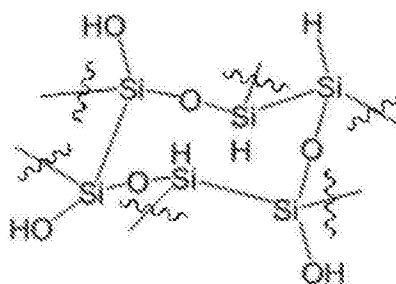


式 1-1;

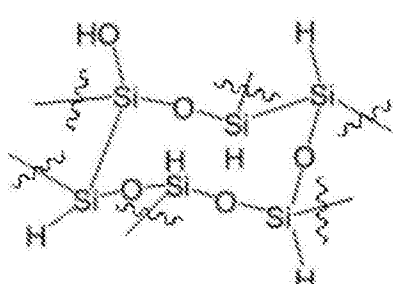


式 1-2;

[0042]



式 1-3;



式 1-4。

[0043] 本发明优选按照以下步骤制备上述硅氧烯材料,包括以下步骤:

[0044] 将硅化钙在酸溶液中反应,得到硅氧烯。

[0045] 在本发明中,所述硅化钙(CaSi_2)优选为层状的硅化钙,所述层状硅化钙在酸溶液中发生化学反应,剥离钙元素后进行分离,制得硅氧烯材料。

[0046] 在本发明中,所述酸溶液包括酸和溶剂,所述酸包括无机酸和/或有机酸,所述无机酸包括盐酸、硝酸、硫酸、磷酸、硼酸和草酸中的一种或几种,更优选包括盐酸和/或硝酸;所述有机酸优选为有机羧酸,更优选为C1~8的有机羧酸,最优选为甲酸、冰乙酸、丙酸、2-丙酸、戊酸、正己酸、酪酸、三氯乙酸、三氟乙酸和2-甲基丙酸中的一种或几种;具体的,在本发明的实施例中,可以是甲酸和冰乙酸,甲酸和丙酸,丙酸和2-丙酸,戊酸和正己酸,正己酸和酪酸,酪酸和三氯乙酸,三氯乙酸和三氟乙酸,三氟乙酸和2-甲基丙酸,甲酸、冰乙酸和丙酸,丙酸、2-丙酸、戊酸或正己酸。

[0047] 在本发明中,所述溶剂包括水和/或醇,所述醇优选包括C1~6的醇,更优选为C1~C6的脂肪族醇,最优选为甲醇、乙醇、异丙醇、甘油、丁醇、戊醇、正己醇、2-甲氧基乙醇和2-乙氧基乙醇中的一种或几种;具体的,在本发明的实施例中,可以是甲醇和乙醇,甲醇和异丙醇,甲醇和甘油,乙醇和丁醇,乙醇和甘油,异丙醇和甘油,甘油和丁醇,甘油和戊醇,丁醇和戊醇,正己醇和2-甲氧基乙醇,2-甲氧基乙醇和2-乙氧基乙醇,甲醇、乙醇和异丙醇,乙醇、异丙醇、甘油和丁醇,戊醇、正己醇、2-甲氧基乙醇或2-乙氧基乙醇。在本发明中,所述醇和水的体积比优选为(0.1~1):1,更优选为(0.2~0.8):1,最优选为(0.4~0.6):1;当所述醇采用多种醇的混合时,本发明对不同醇之间的用量没有特殊的要求,所述溶剂主要还是以水为主,醇的添加只是辅助作用。

[0048] 在本发明中,所述酸溶液中酸的摩尔浓度为0.1~10mol/L,优选为0.5~8mol/L,最优选为2~5mol/L,具体的,在本发明的实施例中,可以是2mol/L、5mol/L或10mol/L。

[0049] 在本发明中,所述反应的温度优选为20~35℃,更优选为25~30℃;所述反应的时间优选为2~25小时,更优选为5~20小时,最优选为10~15小时。本发明优选在有氧气氛条件下进行上述反应。

[0050] 所述硅化钙在酸溶液中完成反应后,本发明优选将反应得到的混合溶液进行固液分离,去除液体,得到硅氧烯,在本发明中,所述固液分离的方法优选为搅拌和/或超声处理后进行离心,所述搅拌的时间优选为2~20小时,更优选为5~15小时,具体的,在本发明的实施例中,可以是2小时、5小时或20小时;所述搅拌优选为磁力搅拌或电动搅拌;所述超声处理的时间优选为2~40小时,更优选为5~20小时;所述超声的频率优选为20~50kHz。更优选为30~40kHz。

[0051] 本发明将离心后得到的固体产品用去离子水反复洗涤至中性,得到硅氧烯水溶液,进一步冷冻干燥、惰性或真空气氛干燥后得到硅氧烯,该硅氧烯此时为粉末状态。

[0052] 本发明还提供了一种硅基氧化物的制备方法,包括以下步骤:

[0053] 将硅化钙在酸溶液中反应,得到硅氧烯

[0054] 将硅氧烯在300~1200℃下热处理0.5~6小时,得到硅基氧化物;

[0055] 所述硅氧烯为上文中的硅氧烯材料。

[0056] 在本发明中,所述硅氧烯材料的制备方法与上文中的制备方法相同,在此不再赘述。

[0057] 具体的,本发明中的硅基氧化物可按照下面两种方法中的任意一种制备得到:

[0058] 1)将所述硅氧烯在300~600℃下热处理0.5~6小时,得到硅基氧化物。

[0059] 在方法1)中,所述热处理的温度优选为300~600℃,更优选为350~550℃,最优选为400~500℃;所述热处理的时间优选为0.5~6小时,更优选为1~5小时,最优选为2~4小时;本发明通过升温实现上述热处理的温度,所述升温的速率优选为2~20℃/min,更优选为3~15℃/min,最优选为5~10℃/min。本发明优选在真空气氛、惰性气氛和还原气氛中的一种或几种的组合气氛下进行上述热处理,具体的,可以是真空气氛、氩气气氛、氢气和氩气的混合气氛、氢气气氛或者是一氧化碳和氮气的混合气氛。在本发明中,所述真空气氛的真空度优选 $\leq 10^{-5}$ Torr。该方法得到的硅基氧化物为无定型硅基氧化物。

[0060] 2)将所述硅氧烯或者方法1)得到的硅基氧化物在600~1100℃下进行热处理0.5~4小时,得到硅基氧化物。

[0061] 在方法2)中,所述热处理的温度优选为600~1100℃,更优选为850~1050℃,最优选为850~950℃;所述热处理的时间优选为0.5~4小时,更优选为1~3.5小时,最优选为2~3小时;本发明通过升温实现上述热处理的温度,所述升温的速率优选为2~20℃/min,更优选为3~15℃/min,最优选为5~10℃/min。本发明优选在真空气氛、惰性气氛和还原气氛中的一种或几种的组合气氛下进行上述热处理,具体的,可以是真空气氛、氩气气氛、氢气和氩气的混合气氛、氢气气氛或者是一氧化碳和氮气的混合气氛。在本发明中,所述真空气氛的真空度优选 $\leq 10^{-5}$ Torr。在800~1200℃的高温下,硅氧烯或者方法1)中的硅基氧化物发生歧化反应,得到的硅基氧化物为硅颗粒均匀分散于无定型的硅氧化物之间的混合物。

[0062] 本发明还提供了一种负极材料,由包括硅基材料和碳材料的物料制成;

[0063] 所述硅基材料包括硅氧烯材料和/或硅基氧化物;

[0064] 所述硅氧烯材料为上文中的硅氧烯材料,所述硅基氧化物为上文所述的硅基氧化物。

[0065] 在本发明中,所述负极材料中包含碳,所述负极材料中碳的质量分数优选为5~60%,更优选为5~50%,最优选为10~50%,具体的,在本发明的实施例中,可以是5%、10%、29%、35%或60%。

[0066] 本发明优选按照以下三种制备方法中的任意一种的制备方法制得所述负极材料。

[0067] a)将所述硅基材料与碳材料混合,进行热处理,得到负极材料。

[0068] 在本方法中,所述碳材料优选包括有机碳源或氧化石墨烯,所述有机碳源优选包括糖类、有机酸、沥青、聚吡咯或聚苯胺中的一种或几种,更优选包括蔗糖、葡萄糖、麦芽糖、柠檬酸、沥青、环氧树脂、酚醛树脂、丙烯酸树脂和糠醛树脂中的一种或几种;具体的,在本发明的实施例中,可以是蔗糖和葡萄糖的混合物,麦芽糖和柠檬酸的混合物,沥青和环氧树脂的混合物,酚醛树脂、丙烯酸和糠醛树脂的混合物,蔗糖、麦芽糖、葡萄糖和柠檬酸的混合物或者是沥青、环氧树脂、酚醛树脂和糠醛树脂的混合物。

[0069] 在方法a)中,本发明对所述碳材料的用量没有特殊的限制,能够保证制备得到的负极材料中的含碳量在5~60%之间即可。

[0070] 在本发明中,所述方法a)中热处理的温度优选为600~1100℃,更优选为700~1000℃,最优选为800~1000℃;所述方法a)中热处理的时间优选为1~8小时,更优选为3~6小时,最优选为4~5小时。

[0071] b)将所述硅基材料与碳纳米材料混合,进行热处理,得到负极材料。

[0072] 在本发明中,所述碳纳米材料优选包括碳纳米管、碳纳米纤维、纳米石墨、石墨烯、炭黑和纳米活性炭中的一种或几种,更优选包括碳纳米管和碳纳米纤维的混合物,纳米石墨和石墨烯的混合物,炭黑、纳米石墨和碳纳米管的混合物或者是碳纳米纤维、纳米石墨、石墨烯、炭黑和纳米活性炭的混合物;所述碳纳米材料可以是粉末状态,也可以是分散在水溶液或有机溶液体系中的碳纳米材料浆料。

[0073] 在方法b)中,本发明对所述碳材料的用量没有特殊的限制,能够保证制备得到的负极材料中的含碳量在5~60%之间即可。在本发明中,方法b)中的混合为机械混合,所述机械混合的方法为本领域技术人员常用的机械混合方法。

[0074] 在本发明中,所述方法b)中热处理的温度优选为80~1100℃,存在两个典型温度范围,80~300℃或600~1100℃,更优选为80~200℃或700~1000℃,最优选为80~150℃或700~970℃;所述方法b)中热处理的时间优选为0.5~12小时,更优选为1~6小时,最优选为1~3小时。

[0075] c)将所述硅基材料与碳源混合,进行化学气相沉积,得到负极材料。

[0076] 在本发明中,所述碳源优选包括C1~6的烷烃,C1~6的烯烃和C1~6的炔烃中的一种或几种,更优选包括甲烷、乙烯和乙炔中的一种或几种。本发明对所述化学气相沉积所用的碳源的用量没有特殊的限制,能够保证制备得到的负极材料中的含碳量在5~60%之间即可。

[0077] 在本发明中,所述化学气相沉积的温度优选为600~1100℃,更优选为700~1050℃,最优选为800~1000℃;所述化学气相沉积的时间优选为30~240min,更优选为40~150min,最优选为40~90min。

[0078] 通过上述化学气相沉积过程后,得到的负极材料外面包覆有碳层。

[0079] 本发明提供了一种硅氧烯材料,具有式1所示化学式: $\text{Si}_6\text{O}_x\text{H}_y(\text{OH})_{6-y}$; $1 \leq x \leq 6$, $1 \leq y \leq 6$;所述硅氧烯材料具有Si-O-Si键、Si-H键和Si-OH键。本发明中的硅氧烯材料同时具有Si-O-Si键、Si-H键和Si-OH键,本发明中的硅氧烯材料制得的负极材料能够有效抑制硅的体积膨胀问题,使负极材料具有较高的循环稳定性、较高的首次库伦效率和良好的倍率性能。实验结果表明,本发明中的硅基氧化物制成的负极材料循环200圈后的容量保持率在74~86%之间,首次库伦效率高达84.1%,150mA/g条件下容量为1329mAh/g。

[0080] 为了进一步说明本发明,以下结合实施例对本发明提供的一种硅氧烯材料、硅基氧化物的制备方法及负极材料进行详细描述,但不能将其理解为对本发明保护范围的限定。

[0081] 实施例1

[0082] 称量2.5g硅化钙粉末,在空气气氛条件下与5mol/L的盐酸水溶液250mL混合,20kHz超声反应20h,然后离心,用去离子水反复洗涤至中性,冷冻干燥后得到硅氧烯粉末。

[0083] 硅氧烯粉末在流量为200sccm的Ar气氛下加热,5℃/min升温至900℃,通入流量为200sccm的乙烯气体,900℃保温45min后,关闭乙烯气体,样品在200sccm Ar气氛下冷却至室温,得到负极材料。

[0084] 本发明对本实施例得到的硅氧烯进行了红外测试,结果如图1所示,图1为本发明实施例1中硅氧烯的红外图,由图1硅氧烯的红外光谱可知,硅氧烯中存在465、807、1060、1180 cm^{-1} 振动峰对应Si-O-Si振动,表明氧嵌入到Si-Si键,643、875、895 cm^{-1} 为Si-H振动峰,

3200-3400、3615 cm^{-1} 为Si-OH振动峰,红外光谱表明本发明实施例1中制备硅氧烯存在Si-O-Si键,同时还存在Si-H和Si-OH,。

[0085] 本发明对本实施例得到的硅氧烯和负极材料进行了XRD测试,结果如图2所示,图2为本发明实施例1得到的硅氧烯和硅基氧化物负极材料的XRD图。由图2可知,制备的硅氧烯和负极材料中硅和石墨的衍射峰较宽,说明硅颗粒的尺寸较小,石墨的结晶性较差,非晶 SiO_x 由于包覆碳量较多而不明显。

[0086] 本发明对本实施例得到的负极材料进行了透射电镜(TEM)测试和电子衍射(SAD)测试,结果如图3~4所示,图3为本发明实施例1得到的负极材料的TEM图;图4为本发明实施例1得到的负极材料的SAD图。TEM图表明,纳米尺度的硅颗粒均匀分散与非晶 SiO_x 中,SAD图表明,结晶性物质为硅纳米颗粒。

[0087] 本发明对本实施例得到的负极材料的循环性能进行了测试,结果如图5~6所示,图5为本发明实施例1中负极材料高倍率第100圈充放电曲线;图6为本发明实施例1中负极材料高倍循环性能图。图5表明,本发明制备的负极材料可以实现锂离子电池的快速充放电,在7.5A/g倍率下,只需约3min实现快速充电和放电,且放电容量近360mAh/g,且200周循环后,容量基本保持不变。图6结果显示,实施例1制备的材料在1.5A/g、3.0A/g和7.5A/g倍率条件下的充电容量分别大749、625和360mAh/g。结果表明,本发明制备的负极材料倍率性能良好,可以实现材料的快速充电和放电。

[0088] 实施例2

[0089] 称量2.5g硅化钙粉末,在空气气氛条件下与10mol/L的盐酸水溶液250mL混合后反应5h,50kHz超声处理10h,然后离心,用去离子水反复洗涤至中性,真空干燥后得到硅氧烯粉末。

[0090] 硅氧烯粉末在流量为200sccm的Ar气氛下加热,5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至850 $^{\circ}\text{C}$,通入流量为100sccm的乙烯气体,850 $^{\circ}\text{C}$ 保温30min后,关闭乙烯气体,样品在200sccm Ar气氛下冷却至室温,得到负极材料。

[0091] 实施例3

[0092] 称量2.5g硅化钙粉末,在空气气氛条件下与0.1mol/L的盐酸水和乙醇的混合溶液250mL混合,其中水和乙醇的体积比为0.1,10Hz超声处理15h,然后离心,用去离子水反复洗涤至中性,Ar气氛中干燥后得到硅氧烯粉末。

[0093] 硅氧烯粉末在流量为100sccm的Ar气氛下加热,10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至850 $^{\circ}\text{C}$,通入流量为200sccm的乙炔气体,600 $^{\circ}\text{C}$ 保温30min后,关闭乙炔气体,样品在200sccm Ar气氛下冷却至室温,得到负极材料。

[0094] 实施例4

[0095] 称量2.5g硅化钙粉末,在空气气氛条件下与5mol/L的盐酸水溶液250mL混合,40kHz超声反应15h,然后离心,用去离子水反复洗涤至中性,冷冻干燥后得到硅氧烯粉末。

[0096] 硅氧烯粉末在流量为200sccm的Ar气氛下加热,15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至1000 $^{\circ}\text{C}$,通入流量为150sccm的甲烷气体,1100 $^{\circ}\text{C}$ 保温40min后,关闭甲烷气体,样品在200sccm Ar气氛下冷却至室温,得到负极材料。

[0097] 实施例5

[0098] 称量2.5g硅化钙粉末,在空气气氛条件下与2mol/L的盐酸水和乙醇的混合溶液

250mL混合,其中水和乙醇的体积比为1,搅拌反应20h,然后离心,用去离子水反复洗涤至中性,真空干燥后得到硅氧烯粉末。

[0099] 硅氧烯粉末在流量为200sccm的N₂气氛下加热,10℃/min升温至900℃,通入流量为20sccm的乙烯气体,900℃保温4h后,关闭乙烯气体,样品在200sccm N₂气氛下冷却至室温,得到负极材料。

[0100] 实施例6~10

[0101] 将实施例1~5中的硅氧烯分别与表1中的碳前驱体混合,然后按照表1中的热处理参数进行热处理,得到负极材料。

[0102] 实施例11~15

[0103] 将实施例1~5中的硅氧烯分别与表1中的碳纳米材料混合,然后按照表1中的热处理参数进行热处理,得到负极材料。

[0104] 表1本发明实施例6~15中负极材料的制备参数

实施例	硅氧烯	碳前驱体	最终碳含量 /wt%	热处理温度 /℃	热处理时间 /h
6	实施例1	蔗糖	5	600	12
7	实施例2	沥青	10	800	6
8	实施例3	聚吡咯	20	1000	4
9	实施例4	蔗糖和酚醛树脂	50	1100	0.5
10	实施例5	麦芽糖和葡萄糖	60	850	4
11	实施例1	石墨烯	5	80	12
12	实施例2	碳纳米管	10	100	3
13	实施例3	氧化石墨烯浆料	6	300	5
14	实施例4	碳黑和活性炭	20	600	6
15	实施例5	石墨烯和碳纳米纤维	15	1100	0.5

[0106] 实施例16~30

[0107] 将实施例1~15中的硅氧烯先按照表2中的热处理参数进行热处理,得到热处理后的硅氧烯,即硅基氧化物;

[0108] 然后将硅基氧化物分别按照实施例1~15中负极材料的制备方法制备得到负极材料,不同的是,将实施例1~15中的硅氧烯依次替换为实施例16~30中的硅基氧化物。

[0109] 表2本发明实施例16~30中硅氧烯的热处理参数

实施例	热处理温度 /℃	热处理时间 /h	升温速率 /℃/min	热处理气氛
16	300	6	2	真空

[0111]

17	400	4	3	Ar
18	500	2	4	N ₂
19	600	0.5	20	H ₂ (5%)+Ar
20	300	3	10	Ar
21	300	6	2	真空
22	400	4	3	Ar
23	500	2	4	N ₂
24	600	0.5	20	H ₂ (5%)+Ar
25	300	3	10	Ar
26	300	6	2	真空
27	400	4	3	Ar
28	500	2	4	N ₂
29	600	0.5	20	H ₂ (5%)+Ar
30	300	3	10	Ar

[0112] 本发明对实施例1~30得到的负极材料的电化学性能进行测试,结果如表3所示。

[0113] 表3本发明实施例1~30得到的负极材料的电化学性能

[0114]

实 施 例	碳含 量 (wt%)	150mA/g倍率 下容量C ₁ (mAh/g)	150mA/g倍 率下首效 (%)	1.5A/g倍率下最 大容量C ₂ (mAh/g)	1.5A/g倍率 下循环200周 容量保持率 (%)	不同倍率下 容量保持率 C ₂ /C ₁ (%)
1	50	905	70.6	749	81.1	82.7
2	10	959	72.4	689	79.0	71.8
3	5	950	71.8	694	79.3	73.1
4	40	956	71.4	691	80.2	72.3
5	60	802	84.1	690	85.3	86.0
6	5	947	70.5	672	78.8	71.0
7	10	920	73.2	757	79.5	82.3
8	20	946	72.0	686	78.3	72.5
9	50	920	73.1	754	82.1	82.0

[0115]

10	60	987	68.4	687	77.1	69.6
11	5	1126	67.7	822	75.4	73.0
12	10	943	70.9	755	80.7	80.1
13	6	949	72.0	693	80.3	73.0
14	20	1329	65.2	869	76.5	65.4
15	15	1125	66.4	780	75.0	71.1
16	50	963	69.6	772	81.5	80.2
17	10	856	71.4	606	79.9	70.8
18	5	1050	70.8	746	78.3	71.1
19	40	879	70.4	627	81.2	71.3
20	60	861	73.6	697	82.3	81.0
21	5	1120	68.5	790	78.8	70.5
22	10	994	65.2	708	79.5	71.2
23	20	933	65.0	666	78.7	71.4
24	50	845	67.1	679	81.2	80.3
25	60	842	68.4	679	77.6	80.6
26	5	1126	67.7	832	75.4	73.9
27	10	912	70.9	730	80.7	80.1
28	6	911	72.2	665	80.3	73.0
29	20	847	65.2	639	75.5	75.4
30	15	926	68.4	671	76.0	72.5

[0116] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

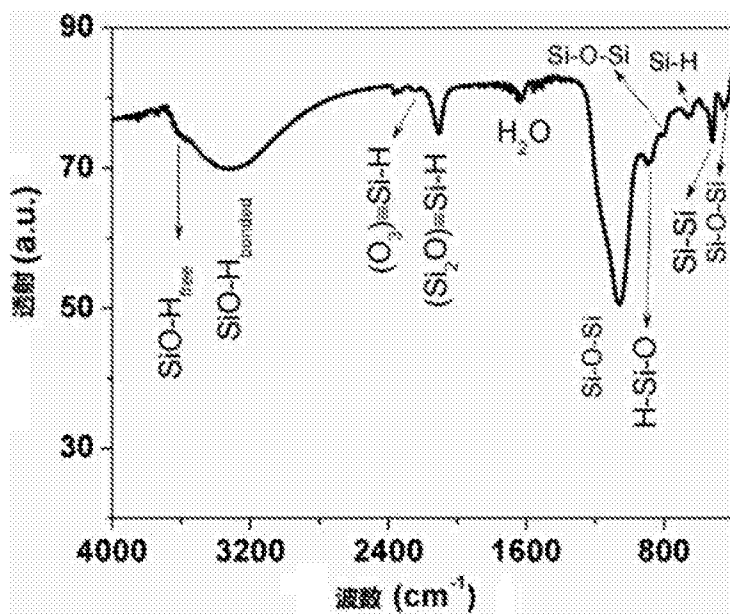


图1

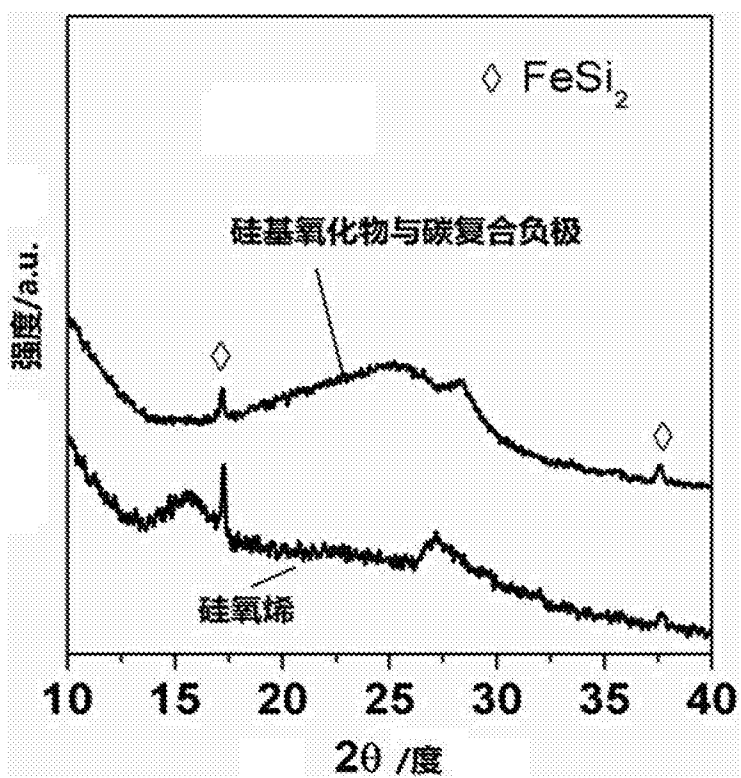


图2

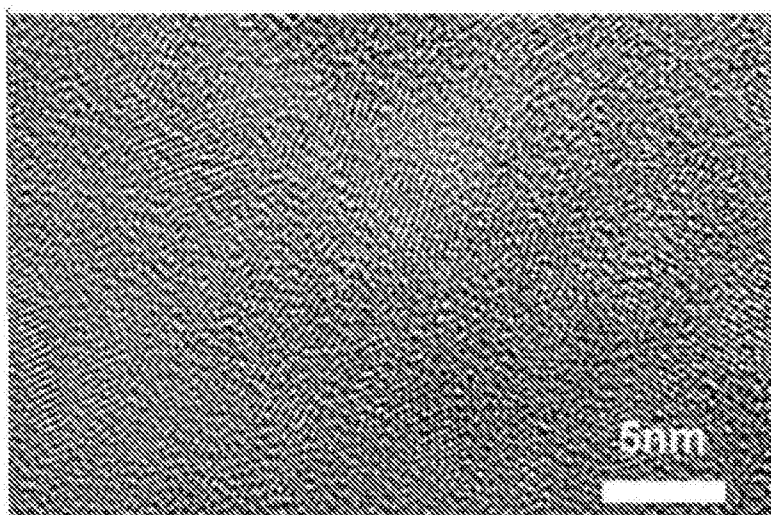


图3

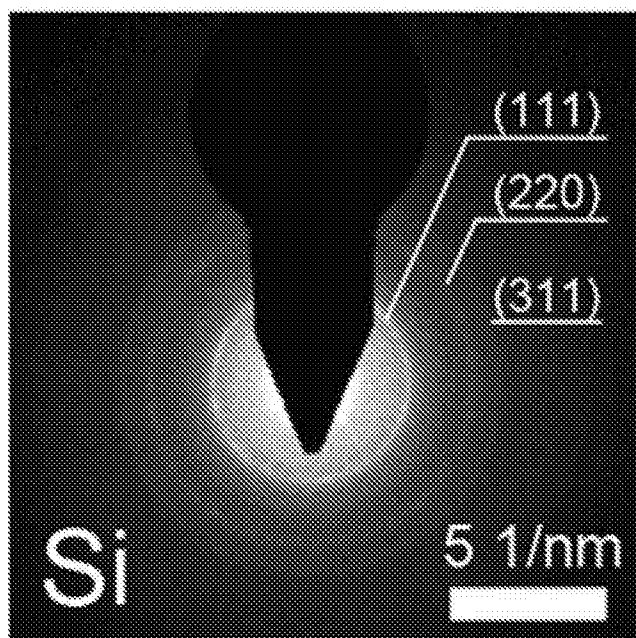


图4

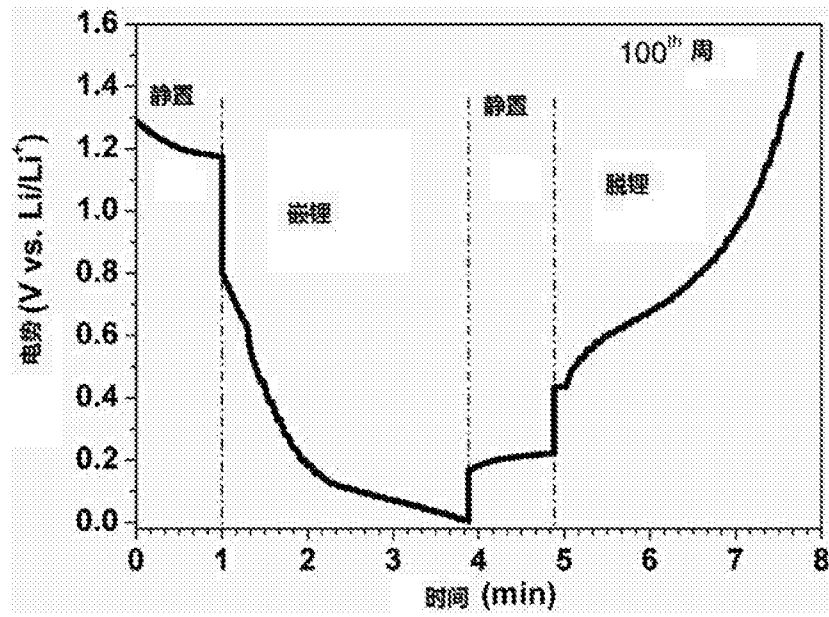


图5

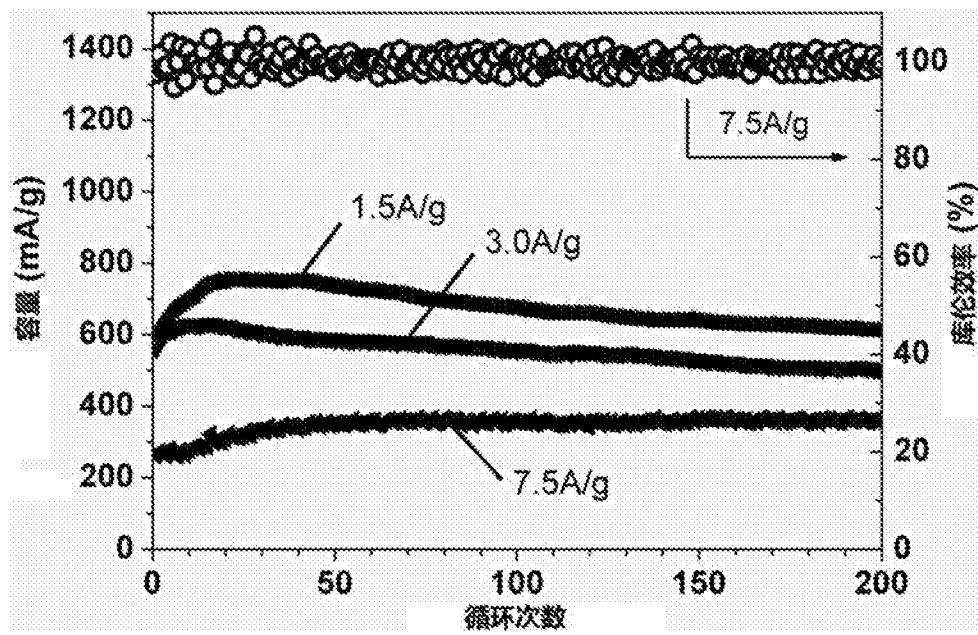


图6