



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104409709 A

(43) 申请公布日 2015. 03. 11

(21) 申请号 201410704358. 2

(22) 申请日 2014. 11. 27

(71) 申请人 中航锂电(洛阳)有限公司

地址 471003 河南省洛阳市高新技术开发区
滨河北路 66 号

(72) 发明人 赵晓锋 刘吉云 李萍 王腾

(74) 专利代理机构 郑州睿信知识产权代理有限
公司 41119

代理人 牛爱周

(51) Int. Cl.

H01M 4/38(2006. 01)

H01M 4/62(2006. 01)

H01M 10/0525(2010. 01)

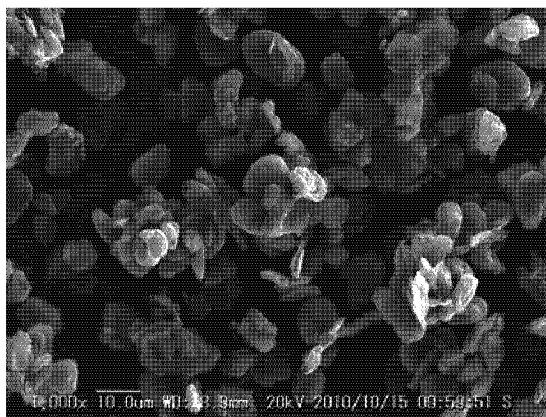
权利要求书1页 说明书8页 附图2页

(54) 发明名称

一种锂离子电池负极材料、制备方法和锂离子电池

(57) 摘要

本发明公开了一种锂离子电池负极材料、制备方法和锂离子电池,属于锂离子电极材料制备领域。本发明锂离子电池负极材料,具有空心内核三层包覆结构,其中空心内核包覆层材料为聚苯胺/碳纳米管复合材料,中间包覆层材料为硅/石墨复合材料,外层包覆层材料为石墨。本发明制备的锂离子电池负极材料的克容量高、首次效率高、吸液能力强、循环性能佳、反弹率低,适用于制备储能领域锂离子电池。本发明锂离子电池负极材料制备方法,操作简便,适用于工业化推广应用。



1. 一种锂离子电池负极材料,其特征在于,所述的负极材料具有空心内核的三层包覆结构;其中内层包覆层材料为聚苯胺/碳纳米管复合材料;中间层包覆层材料为硅/石墨复合材料;外层包覆层材料为石墨。

2. 如权利要求1所述的锂离子电池负极材料,其特征在于,所述空心内核的直径为 $0.2 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 。

3. 如权利要求1所述的锂离子电池负极材料,其特征在于,所述内层包覆层厚度为 $0.2 \sim 1.0 \mu\text{m}$;中间层包覆层厚度为 $10.0 \sim 50.0 \mu\text{m}$;外层包覆层厚度为 $5.0 \sim 20.0 \mu\text{m}$ 。

4. 一种如权利要求1所述的锂离子电池负极材料的制备方法,其特征在于,具体操作步骤如下:将空心聚苯胺/碳纳米管复合材料加入硅/石墨混合液中,分散,加入沥青,融合,得到石墨化前驱体,将上述石墨化前驱体石墨化后得到具有空心内核的三层包覆结构的锂离子电池负极材料。

5. 如权利要求4所述的锂离子电池负极材料的制备方法,其特征在于,所述融合的具体方法为:在 $30 \sim 2000\text{r/min}$ 的转速,融合温度为 $20 \sim 100^\circ\text{C}$ 的条件下融合 $200 \sim 400\text{min}$ 。

6. 如权利要求4所述的锂离子电池负极材料的制备方法,其特征在于,所述空心聚苯胺/碳纳米管复合材料、硅的质量比为 $1:0.1 \sim 0.4$;所述空心聚苯胺/碳纳米管复合材料、石墨的质量比为 $1:9 \sim 40$;所述空心聚苯胺/碳纳米管复合材料、沥青的质量比为 $1:5 \sim 20$ 。

7. 如权利要求4所述的锂离子电池负极材料的制备方法,其特征在于,所述空心聚苯胺/碳纳米管复合材料的制备方法为:将 Fe_3O_4 、碳纳米管、苯胺混合分散在水中,在 $0 \sim 4^\circ\text{C}$ 条件下加入氧化剂反应 $12 \sim 24\text{h}$,然后加入盐酸中,静置 $12 \sim 24\text{h}$,过滤出固体产物,洗涤,干燥,即得空心聚苯胺/碳纳米管复合材料。

8. 如权利要求7所述的锂离子电池负极材料的制备方法,其特征在于,所述 Fe_3O_4 的粒径为 $50 \sim 200\text{nm}$ 。

9. 如权利要求4所述的锂离子电池负极材料的制备方法,其特征在于,所述硅/石墨混合液的制备方法为:将硅加入到无水乙醇中,并加入分散剂,超声分散,之后加入石墨,分散,即得硅/石墨混合液。

10. 一种使用如权利要求1所述的锂离子电池负极材料制备的锂离子电池。

一种锂离子电池负极材料、制备方法和锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂离子电池负极材料、制备方法和锂离子电池,属于锂离子电池电极材料制备领域。

背景技术

[0002] 目前市场上所用的锂离子电池负极材料以碳系材料为主,其中包括天然石墨与人造石墨,但其较低的理论容量(372mAh/g),已经满足不了数码手机及其储能领域对电池能量密度的要求。因此,人们迫切需要开发一种能够替代石墨材料的高容量型锂离子电池用负极材料。在诸多的可替代材料中,硅材料因具有较高比容量(理论值为4200mAh/g),成为替代天然石墨与人造石墨的极具潜力的一种材料。然而,纯硅材料在电池充放电过程中存在巨大的体积变化,这种巨大的体积变化导致制备的极片粉化、脱落,造成电极活性物质与集流体的分离,从而严重影响了电池的循环性能。因此开发出一种在不降低电池循环性能条件下,提高负极材料克容量成为目前的研究锂电池电极材料的研究重点。

[0003] 硅与石墨复合则可各自发挥自身的优势起到协同作用,同时发挥出硅高容量的特点和石墨强循环性能的优点。比如中国专利 CN103346305A 公开了一种人造石墨为载体的锂电池硅碳复合负极材料,将纳米硅、人造石墨溶于分散剂得到均匀分散液后,再加入有机碳源等过程制备出的负极材料,虽然克容量得到提高,但是循环性能一般,远远满足不了数码领域电池的循环要求。中国专利 CN103022446A 公开了一种锂离子电池硅氧化物/碳负极材料及其制备方法,其材料具有核-壳结构的三层复合材料,采用石墨材料为内核,多孔硅氧化物为中间层,有机热解碳为最外包覆层,制备出的负极材料,克容量虽然得到提高,但是首次效率偏低,循环性能一般,其中间层硅氧化物反应过程中造成体积膨胀,而石墨由于硬度较大,提供膨胀空间较小,使其循环性能一般。

[0004] 目前技术中石墨与硅复合材料过程中,其内核为石墨或硅及其氧化物,且都为实心核,并普遍存在首次效率低,循环性能差,吸液能力差的技术缺陷,因此需要开发出一种兼顾能量密度的同时,提高电池的吸液能力及其循环性能,以满足数码领域对电池的需求。而采用空心纳米核结构的多元包覆层是一种不错的选择,且目前没有报道。

发明内容

[0005] 为了克服现有技术的上述缺陷,本发明的第一个目的在于提供一种具有空心纳米核机构的多元包覆层结构,克容量高、首次效率高、吸液能力强、循环性能佳、反弹率低的锂离子电池负极材料。

[0006] 本发明的第二个目的在于提供一种锂离子电池负极材料的制备方法。

[0007] 本发明的第三个目的在于提供一种锂离子电池。

[0008] 为了实现上述目的,本发明采用的技术方案如下:

[0009] 一种锂离子电池负极材料,该负极材料具有空心内核的三层包覆结构;其中内层包覆层材料为聚苯胺/碳纳米管复合材料;中间层包覆层材料为硅/石墨复合材料;外层

包覆层材料为石墨。

[0010] 所述外层包覆层材料为沥青石墨化所得的改性石墨。

[0011] 所述空心内核的直径为 $0.2\ \mu\text{m} \sim 1.0\ \mu\text{m}$ 。

[0012] 所述内层包覆层的厚度为 $0.2\ \mu\text{m} \sim 1.0\ \mu\text{m}$ 。

[0013] 所述中间层的包覆的厚度为 $10.0\ \mu\text{m} \sim 50.0\ \mu\text{m}$, 包覆质量占整个负极材料的 $50 \sim 70\%$ 。

[0014] 所述外层包覆层的厚度为 $5.0\ \mu\text{m} \sim 20.0\ \mu\text{m}$, 包覆质量占整个负极材料的 $10 \sim 20\%$ 。

[0015] 上述锂离子电池负极材料的制备方法的具体操作步骤如下:将空心聚苯胺/碳纳米管复合材料加入硅/石墨混合液中,分散,加入沥青,融合,得到石墨化前驱体,将上述石墨化前驱体石墨化后得到具有空心内核的三层包覆结构的锂离子电池负极材料。

[0016] 所述空心聚苯胺/碳纳米管复合材料的粒径为 $0.5\ \mu\text{m} \sim 2.0\ \mu\text{m}$ 。

[0017] 所述沥青含碳量大于 90% 。

[0018] 所述的空心聚苯胺/碳纳米管复合材料、硅的质量比为 $1:(0.1 \sim 0.4)$ 。

[0019] 所述空心聚苯胺/碳纳米管复合材料、石墨的质量比为 $1:(9 \sim 40)$ 。

[0020] 所述空心聚苯胺/碳纳米管复合材料、沥青的质量比为 $1:(5 \sim 20)$ 。

[0021] 所述融合的具体方法为:在 $30 \sim 2000\text{r}/\text{min}$ 的转速,融合温度为 $20 \sim 100^\circ\text{C}$ 的条件下融合 $200 \sim 400\text{min}$ 。

[0022] 所述石墨化的具体方法为: $2500 \sim 3000^\circ\text{C}$ 温度下进行石墨化。

[0023] 所述空心聚苯胺/碳纳米管复合材料的制备方法为:将 Fe_3O_4 、碳纳米管、苯胺混合分散在水中,在 $0 \sim 4^\circ\text{C}$ 条件下加入氧化剂反应 $12 \sim 24\text{h}$,然后加入盐酸,静置 $12 \sim 24\text{h}$,过滤出固体产物,洗涤,干燥,即得空心聚苯胺/碳纳米管复合材料。

[0024] 所述碳纳米管接枝聚苯胺的接枝率为 $10\% \sim 20\%$ 。

[0025] 所述盐酸浓度为 $1.0\text{mol}/\text{l}$ 。

[0026] 所述氧化剂为 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 。

[0027] 所述 Fe_3O_4 的粒径为 $50 \sim 200\text{nm}$ 。

[0028] 所述 Fe_3O_4 与苯胺的质量比为 $1:20 \sim 40$ 。

[0029] 所述 Fe_3O_4 、碳纳米管的质量比为 $1:4 \sim 8$ 。

[0030] 所述 Fe_3O_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的质量比为 $1:20 \sim 40$ 。

[0031] 所述盐酸的用量为 $1\text{g Fe}_3\text{O}_4$ 对应使用 $200 \sim 500\text{ml}$ 盐酸。

[0032] 所述水的用量为 $1\text{g Fe}_3\text{O}_4$ 对应使用 200ml 水。

[0033] 所述碳纳米管使用进行前处理,所述前处理为依次进行羧酸化、酰氯化、酰胺化处理,具体方法为:1) 羧酸化:将碳纳米管加入浓硝酸中,分散后加热回流,冷却后洗涤,抽滤,干燥得到羧酸化碳纳米管;2) 酰氯化:将羧酸化碳纳米管加入 SOCl_2 中,加入 N,N-二甲基甲酰胺,反应完全后,冷却,过滤,洗涤,干燥得到酰氯化碳纳米管;3) 酰胺化:将酰氯化碳纳米管与 Fe_3O_4 混合,加入苯胺,反应完全后,过滤,洗涤,得到以 Fe_3O_4 为模板的酰胺化碳纳米管。

[0034] 所述硅/石墨混合液的制备方法为:将硅加入到无水乙醇中,并加入分散剂,超声分散,之后加入石墨,分散,即得硅/石墨混合液。

- [0035] 所述硅为粒径为 50 ~ 200nm 的纳米硅。
- [0036] 所述石墨的粒径为 3.0 ~ 8.0 μm
- [0037] 所述分散剂为十二烷基苯环酸钠、氮甲基吡咯烷酮、聚乙烯亚胺中的一种。
- [0038] 所述硅、分散剂的质量比为 1:(1 ~ 5)。
- [0039] 所述硅、石墨的质量比为 1:(90 ~ 95)。
- [0040] 所述硅、无水乙醇的质量比为 1:(10 ~ 20)。
- [0041] 上述锂电池负极材料可用于制备锂离子电池。
- [0042] 本发明锂离子电池负极材料,具有空心内核的三层包覆结构,其中内层包覆层材料为聚苯胺/碳纳米管复合材料,中间层包覆层材料为硅/石墨复合材料,外层包覆层材料为石墨。空心核结构之间存在空隙,可以有效缓冲硅/石墨复合材料包覆层充放电过程中硅巨大体积变化,从而可以降低对外层包覆层的挤压,即空心核起到缓冲作用,并最终降低负极材料的膨胀率。另外,空心内核包覆为聚苯胺/碳纳米管复合材料,即能发挥导电聚合物聚苯胺导电性优点,提高聚苯胺的储锂特性,又能利用碳纳米管导电性优异,较高的长径比、强度高等特点,保证在受到纳米硅石墨复合材料的膨胀过程中,内部结构稳定,并因此提高材料的循环性能。
- [0043] 进一步的,本发明锂离子电池负极材料的外层包覆层材料为沥青石墨化所得的改性石墨,沥青石墨化过程中部分转化为多芳环结构化合物与石墨结构类似,可以提高负极材料与电解液的相容性;另外,本发明锂离子电池负极材料空心核为纳米级,对材料的压实密度影响不大,提供纳米空间,提高材料的吸液保液能力。
- [0044] 本发明锂离子电池负极材料制备方法,操作简便,适用于工业化推广应用。
- [0045] 与现有技术相比,本发明制备的锂离子电池负极材料吸液保液能力增强,循环性能优异,尤其是后期循环(≥1000次)的循环性能得到提高,尤其适用于制备储能领域锂离子电池。

附图说明

- [0046] 图 1 为实施例 1 制备的空心聚苯胺/碳纳米管复合材料 SEM 图;
- [0047] 图 2 为实施例 1 制备的锂离子电池负极材料的 SEM 图;
- [0048] 图 3 为采用实施例和对比例制备的负极材料制备的锂离子电池的循环性能曲线图;
- [0049] 图 4 为空心聚苯胺/碳纳米管复合材料合成过程示意图。

具体实施方式

[0050] 下面结合具体实施例对本发明作进一步详细说明,但不构成对本发明的任何限制。实施例 1

[0051] 本实施例的锂离子电池负极材料,具有空心内核的三层包覆结构。

[0052] 其中内层包覆层材料为聚苯胺/碳纳米管复合材料,中间层包覆层材料为硅/石墨复合材料,外层包覆层材料为石墨。

[0053] 本实施例锂离子电池负极材料的具体制备方法为:

[0054] 1) 碳纳米管羧酸化、酰氯化、酰胺化 :A:碳纳米管的羧酸化:称取 5.0g 碳纳米管

溶于 50ml 浓硝酸中,用超声波超声分散 15min 后,在 80℃加热回流 8h,之后静置、冷却,并用二次蒸馏水洗涤、抽滤,之后在 60℃真空干燥箱中干燥 24h,得到羧酸化碳纳米管;B:碳纳米管的酰氯化:将引入羧基的碳纳米管 5.0g 溶于 60ml SOCl_2 中,加入 10mlN, N- 二甲基甲酰胺 (DMF),并在温度为 65℃条件下反应 24h;冷却、洗涤、干燥,得到酰氯化的碳纳米管;C:碳纳米管的酰胺化:将上述引入酰氯的碳纳米管,在温度为 0℃条件下与 1.0g Fe_3O_4 粒径 100nm 纳米粒子,磁力搅拌 2h 后,并与 30ml 苯胺反应 12h,之后用丙酮洗涤至无色,得到以 Fe_3O_4 为模板的酰胺化碳纳米管(去掉未接枝的苯胺);

[0055] 2) 聚苯胺 / 碳纳米管复合材料的合成:将上述以 Fe_3O_4 为模板的酰胺化碳纳米管先溶于 20ml 水中,在 0℃超声振荡 15min,得 A 溶液;之后称取含 30g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 并溶于 120ml 盐酸中,得到 B 溶液;然后在半个小时内使 B 溶液缓缓滴入 A 溶液中,并再反应 24h,最后用 120ml $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸多次洗涤除去 Fe_3O_4 模板,并用二次蒸馏水洗涤、抽滤,并在 60℃真空干燥得到空心聚苯胺 / 碳纳米管复合材料。

[0056] 3) 纳米硅 / 石墨复合材料的制备:将粒径为 100nm 的纳米硅 1.0g 加入到 15ml 无水乙醇中,并加入 3g 分散剂,然后超声 1.0h,得到混合液,之后加入 92.0g 石墨,并搅拌 3h,得到纳米硅 / 石墨混合液;

[0057] 4) 沥青包覆石墨化:取聚苯胺 / 碳纳米管复合材料 1.0g 添加到质量为 40.0g 纳米硅 / 石墨混合液中搅拌 18h,之后添加沥青 15g,在 1000r/min 的转速,融合温度为 80℃的条件下融合 300min,得到石墨化前驱体,再在 2800℃下进行石墨化后得到锂离子电池负极材料。

[0058] 使用本实施例制备的锂离子电池负极材料制备锂离子电池。

[0059] 实施例 2

[0060] 本实施例的锂离子电池负极材料,具有空心内核的三层包覆结构。

[0061] 其中内层包覆层材料为聚苯胺 / 碳纳米管复合材料,中间层包覆层材料为硅 / 石墨复合材料,外层包覆层材料为石墨。

[0062] 本实施例锂离子电池负极材料的具体制备方法为:

[0063] 1) 碳纳米管羧酸化、酰氯化、酰胺化:A:碳纳米管的羧酸化:称取 4.0g 碳纳米管溶于 80ml 浓硝酸中,用超声波超声分散 30min 后,在 100℃加热回流 8h,之后静置、冷却,并用二次蒸馏水洗涤、抽滤,之后在 60℃真空干燥箱中干燥 24h,得到羧酸化碳纳米管;B:碳纳米管的酰氯化:将引入羧基的碳纳米管 5.0g 溶于 80ml SOCl_2 中,加入 10mlN, N- 二甲基甲酰胺 (DMF),并在温度为 85℃条件下反应 24h;冷却、洗涤、干燥,得到酰氯化的碳纳米管;C:碳纳米管的酰胺化:将上述引入酰氯的碳纳米管,在温度为 0℃条件下与 1.0g Fe_3O_4 粒径 50nm 纳米粒子,磁力搅拌 2h 后,并与 20ml 苯胺反应 12h,之后用丙酮洗涤至无色,得到以 Fe_3O_4 为模板的酰胺化碳纳米管(去掉未接枝的苯胺);

[0064] 2) 聚苯胺 / 碳纳米管复合材料的合成:将上述以 Fe_3O_4 为模板的酰胺化碳纳米管先溶于 20ml 水中,在 0℃超声振荡 15min,得 A 溶液;之后称取含 20g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 并溶于 100ml 盐酸中,得到 B 溶液;然后在半个小时内使 B 溶液缓缓滴入 A 溶液中,并再反应 20h,最后用 100ml $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸多次洗涤除去 Fe_3O_4 模板,并用二次蒸馏水洗涤、抽滤,并在 60℃真空干燥得到空心聚苯胺 / 碳纳米管复合材料。

[0065] 3) 纳米硅 / 石墨复合材料的制备:将粒径为 50nm 的纳米硅 1.0g 加入到 10ml 无

水乙醇中,并加入 1g 分散剂,然后超声 0.5h,得到混合液,之后加入 90.0g 石墨,并搅拌 2h,得到纳米硅 / 石墨混合液;

[0066] 4) 沥青包覆石墨化:取聚苯胺 / 碳纳米管复合材料 1.0g 添加到质量为 10.0g 纳米硅 / 石墨混合液中搅拌 12h,之后添加沥青 5g,在 300r/min 的转速,融合温度为 20℃ 的条件下融合 200min,得到石墨化前驱体,再在 2500℃ 下进行石墨化后得到锂离子电池负极材料。

[0067] 使用本实施例制备的锂离子电池负极材料制备锂离子电池。

[0068] 图 1 表明本实施例制备的聚苯胺 / 碳纳米管复合材料具有空心结构。

[0069] 图 2 表明本实施例制备的锂离子电池负极材料具有空心内核三层包覆结构。

[0070] 实施例 3

[0071] 本实施例的锂离子电池负极材料,具有空心内核的三层包覆结构。

[0072] 其中内层包覆层材料为聚苯胺 / 碳纳米管复合材料,中间层包覆层材料为硅 / 石墨复合材料,外层包覆层材料为石墨。

[0073] 本实施例锂离子电池负极材料的具体制备方法为:

[0074] 1) 碳纳米管羧酸化、酰氯化、酰胺化:A:碳纳米管的羧酸化:称取 8.0g 碳纳米管溶于 30ml 浓硝酸中,用超声波超声分散 10min 后,在 50℃ 加热回流 8h,之后静置、冷却,并用二次蒸馏水洗涤、抽滤,之后在 60℃ 真空干燥箱中干燥 24h,得到羧酸化碳纳米管;B:碳纳米管的酰氯化:将引入羧基的碳纳米管 5.0g 溶于 50ml SOCl_2 中,加入 10ml N, N- 二甲基甲酰胺 (DMF),并在温度为 50℃ 条件下反应 48h;冷却、洗涤、干燥,得到酰氯化的碳纳米管;C:碳纳米管的酰胺化:将上述引入酰氯的碳纳米管,在温度为 0℃ 条件下与 1.0g Fe_3O_4 粒径 200nm 纳米粒子,磁力搅拌 4h 后,并与 40ml 苯胺反应 12h,之后用丙酮洗涤至无色,得到以 Fe_3O_4 为模板的酰胺化碳纳米管(去掉未接枝的苯胺);

[0075] 2) 聚苯胺 / 碳纳米管复合材料的合成:将上述以 Fe_3O_4 为模板的酰胺化碳纳米管先溶于 40ml 水中,在 0℃ 超声振荡 20min,得 A 溶液;之后称取含 40g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 并溶于 200ml 盐酸中,得到 B 溶液;然后在半个小时内使 B 溶液缓缓滴入 A 溶液中,并再反应 12h,最后用 200ml $1.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸多次洗涤除去 Fe_3O_4 模板,并用二次蒸馏水洗涤、抽滤,并在 60℃ 真空干燥得到空心聚苯胺 / 碳纳米管复合材料。

[0076] 3) 纳米硅 / 石墨复合材料的制备:将粒径为 200nm 的纳米硅 1.0g 加入到 20ml 无水乙醇中,并加入 5g 分散剂,然后超声 0.5h,得到混合液,之后加入 95.0g 石墨,并搅拌 2h,得到纳米硅 / 石墨混合液;

[0077] 4) 沥青包覆石墨化:取聚苯胺 / 碳纳米管复合材料 1.0g 添加到质量为 50.0g 纳米硅 / 石墨混合液中搅拌 24h,之后添加沥青 20g,在 2000r/min 的转速,融合温度为 100℃ 的条件下融合 400min,得到石墨化前驱体,再在 3000℃ 下进行石墨化后得到锂离子电池负极材料。

[0078] 使用本实施例制备的锂离子电池负极材料制备锂离子电池。

[0079] 试验例:电化学性能测试

[0080] 1、扣点测试

[0081] 分别将实施例 1 ~ 3 中制得的锂离子电池负极材料组装成扣式电池 A1、A2、A3;其制备方法为:在负极材料中添加粘结剂、导电剂及溶剂,进行搅拌制浆,涂覆在铜箔上,经过

烘干、碾压制得。所用粘结剂为 LA132 粘结剂,导电剂 SP,负极材料为实施例 1~3 制备出的负极材料,溶剂为二次蒸馏水,其比例为:负极材料:SP:LA132:二次蒸馏水=95g:1g:4g:220mL;电解液是 $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}(1:1)$,金属锂片为对电极,隔膜采用聚乙烯 (PE),聚丙烯 (PP) 或聚乙丙烯 (PEP) 复合膜,模拟电池装配在充氢气的手套箱中进行,电化学性能在武汉蓝电 CT2001A 型电池测试仪上进行,充放电电压范围为 0.005V 至 2.0V,充放电速率为 0.1C。

[0082] 对比例 1:以市场上购置未进行改性(未进行空心造粒、未进行硅包覆)人造石墨为负极材料,其它与实施例相同。测试结果见下表 1。

[0083] 表 1 实施例与对比例扣电测试结果对比

[0084]

技术参数	实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比例
首次放电容量 (mAh/g)	368.2	366.4	362.3	339.5
首次效率 (%)	95.1	94.8	94.3	92.4

[0085]

[0086] 由表 1 可以看出,实施例制备出的复合负极材料的放电容量及其效率明显高于对比例,其原因与材料中掺杂硅有关,从而提高材料的克容量,同时采用高温石墨化,提高材料的结晶度从而提高材料的首次效率。

[0087] 2、软包电池测试

[0088] 分别以实施例 1,实施例 2,实施例 3 制备出的材料作为负极材料,以磷酸铁锂为正极材料,采用 $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ (体积比 1:1)为电解液,Celgard 2400 膜为隔膜,制备出 5AH 软包电池 B1, B2, B3 及其相对应的负极极片,并测试其负极极片的吸液保液能力、电芯膨胀率及其软包电池的循环性能,详见表 2、表 3、表 4。

[0089] 作为对比例电池:以市场上购置未进行改性(未进行空心造粒、未进行硅包覆)人造石墨为负极材料,以磷酸铁锂为正极材料,采用 $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ (体积比 1:1)为电解液,Celgard 2400 膜为隔膜,制备出 5AH 软包电池 C;并测试其负极极片的吸液保液能力、电芯膨胀率及其软包电池的循环性能,详见表 2、表 3 和表 4。

[0090] 表 2 实施例与对比例的吸液保液能力对比表

[0091]

	吸液速度 (ml/min)	保液率 (24h 电解液量 /0h 电解液量)
实施例 1	7.1	95.3%
实施例 2	6.6	94.2%
实施例 3	6.8	94.4%
对比例	3.1	83.7%

[0092] 由表 2 可以看出,实施例 1-3 材料的吸液保液能力明显高于对比例,其原因可能与

复合负极材料中内核微孔及其碳纳米管较大的比表面积有关,从而提高材料的吸液保液能力。

[0093] 表 3 实施例与对比例极片的反弹率对比表

[0094]

实施例	极片反弹率 (%)
实施例 1	1.8
实施例 2	1.6
实施例 3	2.1

[0095]

对比例	5.6
-----	-----

[0096] 由表 3,可以看出,实施例制备出的负极极片反弹率明显低于对比例极片的反弹率,其原因可能与硅在反应过程中产生的较大膨胀及其石墨材料较小膨胀有关,复合材料提供的膨胀空间较多,造成膨胀率较低。

[0097] 表 4、实施例与对比例的循环性能对比表

[0098]

实施例	初始容量 (Ah)	500 次后容量 (Ah)	1000 次后容量 (Ah)	1500 次后容量 (Ah)	2000 次后容量 (Ah)
实施例 1	5.24	4.95	4.85	4.78	4.75
实施例 2	5.27	4.99	4.88	4.79	4.70
实施例 3	5.26	4.92	4.85	4.77	4.70
对比例	5.21	4.71	4.64	4.52	4.38
实施例	初始容量保持率 (%)	循环 500 次保持率 (%)	循环 1000 次后保持率 (%)	循环 1500 次后保持率 (%)	循环 2000 次后保持率 (%)
实施例 1	100	94.62	92.58	91.40	90.69
实施例 2	100	94.78	92.71	91.02	89.26
实施例 3	100	93.39	92.29	90.63	89.46
对比例	100	91.55	89.14	86.82	84.42

[0099] 由图 3 及表 4 所示数据可以看出,实施例 1-3 的循环性能明显优于对比例,比如前 1000 次实施例 1 的保持率为 92.58%,对比例为 89.14%;1000~1500 次,实施例 1 的容量衰减率为 1.18% ($92.58\% - 91.40\% = 1.18\%$),而对比例为 2.32% ($89.14\% - 86.82\% = 2.32\%$);1500-2000 次,实施例 1 容量衰减率为 0.71% ($91.40\% - 90.69\% = 0.71\%$),而

对比例为 2.40% ($86.82\% - 84.42\% = 2.40\%$)。由上述分析结果可以看出, 实施例制备出的材料的循环性能在每个阶段的循环性能明显优于对比例, 同时尤其在 1000 次之后, 对比例的容量衰减率明显快于实施例, 造成其原因是与实施例材料中存在纳米微米小孔有关及其碳纳米管的大比表面积造成材料的吸液保液能力增强, 同时由于内核空心降低材料在循环过程中结构破坏, 提高材料的结构稳定性, 从而提高材料的循环性能。

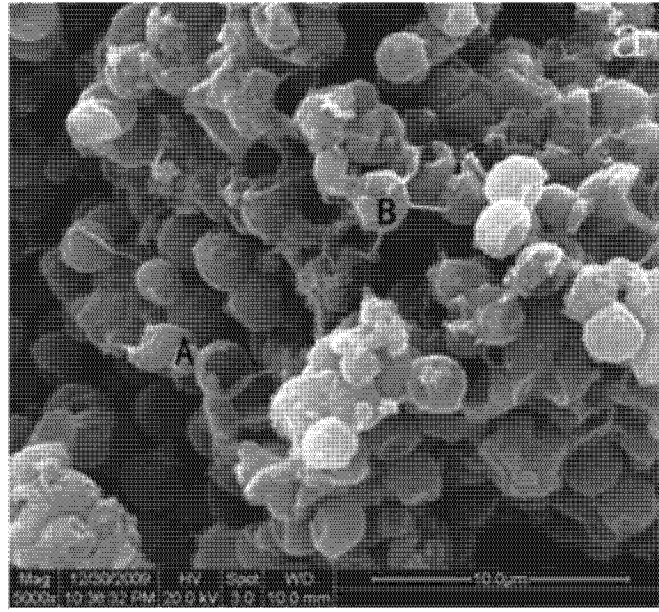


图 1

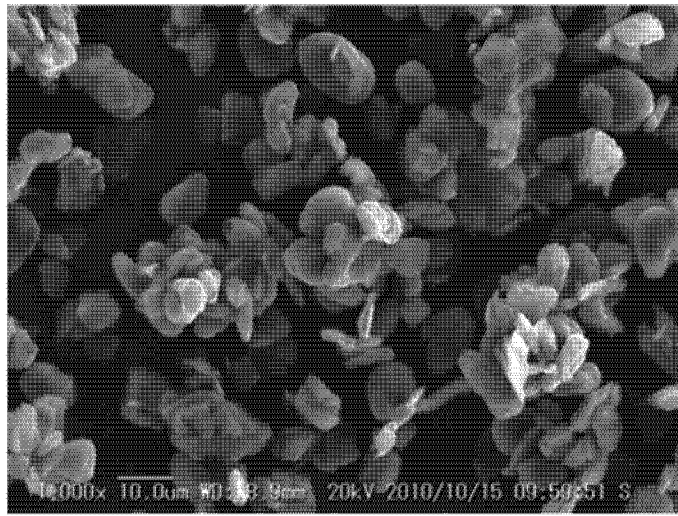


图 2

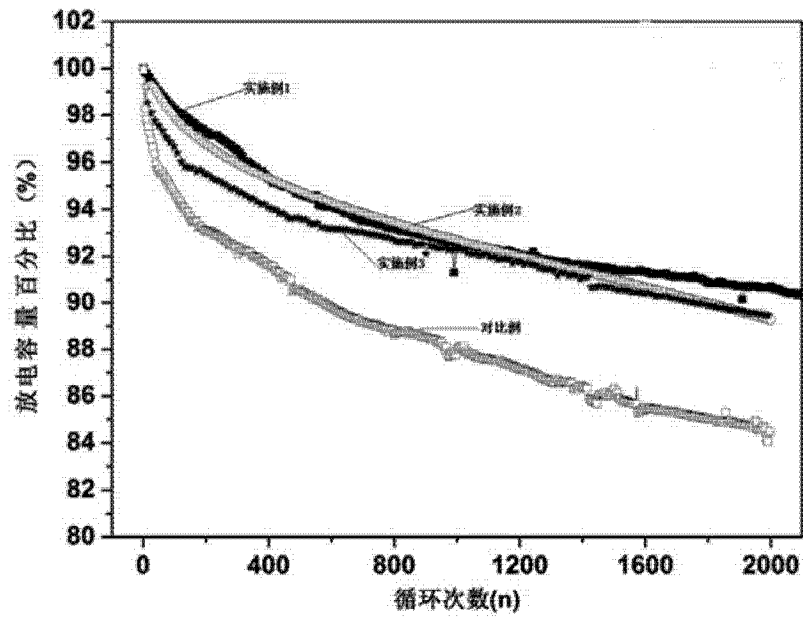


图 3

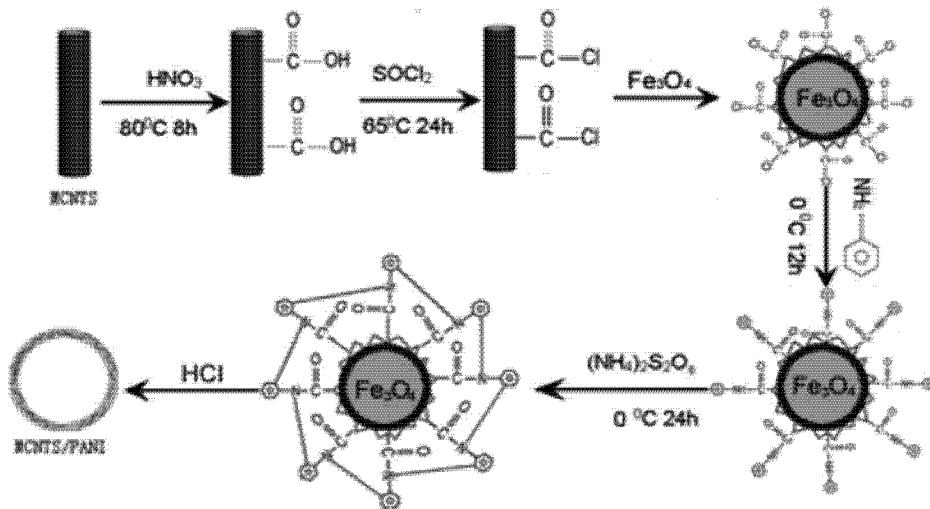


图 4