



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 120463202 A

(43) 申请公布日 2025. 08. 12

(21) 申请号 202510956472.2

B82Y 30/00 (2011.01)

(22) 申请日 2025.07.11

H01M 4/36 (2006.01)

(71) 申请人 安徽得壹能源科技有限公司

H01M 4/583 (2010.01)

地址 241002 安徽省芜湖市弋江区芜湖高新技术开发区漳河路13号

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(72) 发明人 路伟晴 苏航 宋贺 汪菲 贾治林

(74) 专利代理机构 济南圣达知识产权代理有限公司 37221

专利代理师 张晓鹏

(51) Int. Cl.

C01B 33/021 (2006.01)

C01B 32/225 (2017.01)

C01B 32/05 (2017.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

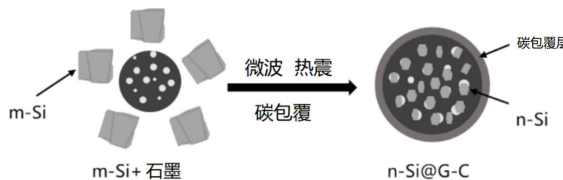
权利要求书1页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称

一种纳米硅/石墨烯复合负极材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于复合负极材料技术领域,公开了一种纳米硅/石墨烯复合负极材料及其制备方法与电池,制备方法包括如下步骤:将膨胀石墨在惰性氛围下,经热处理,使其充分膨胀后,破碎、筛分,得到多孔石墨材料;将微米硅与多孔石墨材料按比例混合均匀,使微米硅占比为6-10wt%,然后在惰性氛围中进行微波辐照,使微米硅破碎成为纳米硅,淬火,使纳米硅颗粒锚定在多孔石墨材料上,得到n-Si@G复合材料;将所述n-Si@G复合材料与碳源浆液混合均匀后,干燥,碳化,即得n-Si@G-C复合材料。本发明通过微波诱导碳热冲击处理工艺,实现了纳米硅颗粒与石墨烯的快速、均匀结合,有效提高了负极材料的结构稳定性和循环性能。



1. 一种纳米硅/石墨碳复合负极材料的制备方法,其特征在于:包括如下步骤:
将膨胀石墨在惰性氛围下,经热处理,使其充分膨胀后,粉碎、筛分,得到多孔石墨材料;
将微米硅与多孔石墨材料按比例混合均匀,使微米硅占比为6-10wt%,然后在惰性氛围中进行微波辐照,使微米硅破碎成为纳米硅,淬火,使纳米硅颗粒锚定在多孔石墨材料上,得到n-Si@G复合材料;
将所述n-Si@G复合材料与碳源浆液混合均匀后,干燥,碳化,即得n-Si@G-C复合材料。
2. 根据权利要求1所述的纳米硅/石墨碳复合负极材料的制备方法,其特征在于:微波辐照的频率为2.45-2.60GHz,功率为2.5-3.5kW,微波辐照的时间为40-60s。
3. 根据权利要求1所述的纳米硅/石墨碳复合负极材料的制备方法,其特征在于:多孔石墨材料的粒径D50为6-9 μm ,孔径分布为4-1000nm。
4. 根据权利要求1所述的纳米硅/石墨碳复合负极材料的制备方法,其特征在于:对膨胀石墨进行热处理的温度为800-1000 $^{\circ}\text{C}$,热处理的时间为1.5-3h。
5. 根据权利要求1所述的纳米硅/石墨碳复合负极材料的制备方法,其特征在于:所述微米硅的平均粒径为2-8 μm 。
6. 根据权利要求1所述的纳米硅/石墨碳复合负极材料的制备方法,其特征在于:所述碳源浆液中,碳源为煤沥青、石油基中间相沥青或生物基沥青烯;溶剂为四氢呋喃或环丁砜。
7. 根据权利要求1所述的纳米硅/石墨碳复合负极材料的制备方法,其特征在于:n-Si@G-C复合材料与碳源的质量比为8-10:1。
8. 根据权利要求1所述的纳米硅/石墨碳复合负极材料的制备方法,其特征在于:所述碳化的温度为900-1100 $^{\circ}\text{C}$,碳化的时间为1.5-2h。
9. 一种纳米硅/石墨碳复合负极材料,其特征在于:由权利要求1-8任一所述制备方法制备而成。
10. 一种电池,其特征在于:所述电池的负极由权利要求9所述纳米硅/石墨碳复合负极材料制备而成。

一种纳米硅/石墨碳复合负极材料及其制备方法与电池

技术领域

[0001] 本发明属于电极材料制备技术领域,具体涉及一种纳米硅/石墨碳复合负极材料及其制备方法与电池。

背景技术

[0002] 这里的陈述仅提供与本发明相关的背景技术,而不必然地构成现有技术。

[0003] 目前商业化负极主要采用石墨类碳材料,但其理论容量有限,难以满足高能量密度要求。硅基材料因其具有超高理论容量而成为理想替代品,但是其在嵌/脱锂过程中体积剧烈膨胀,容易导致电极结构破坏,使电池循环寿命急剧衰减。

[0004] 纳米硅碳复合材料通过结合纳米硅的高容量与碳材料的缓冲特性,成为突破瓶颈的关键方向,但目前的主流工艺是采用化学气相沉积或液相法进行制备,需要使用剧毒硅烷、四氯化硅等,且多步合成工序导致生成效率低、生成成本攀升。而且制备的纳米硅碳复合材料中,易出现纳米硅易团聚、碳包覆不均匀等问题。

[0005] 纳米硅团聚时,团聚体会在嵌锂时局部体积膨胀叠加,产生远超设计值的应力,易引发电极内部微裂纹,裂纹沿团聚体边界扩展,最终导致电极粉化脱落;团聚体还容易阻塞锂离子扩散通道,导致局部浓差极化加剧,大尺寸团聚体割裂碳基导电网络,使硅的利用率下降。

[0006] 碳包覆不均匀时,包覆层厚度不均,导致薄弱区容易在膨胀应力下破裂;还容易导致硅颗粒直接暴露,裸露硅表面与电解液反应生成非均质SEI膜(全称为固体电解质界面膜,是锂离子电池在首次充放电过程中,电极材料与电解液在固液相界面上发生反应形成的一层覆盖于电极材料表面的钝化层),持续消耗活性锂和电解液;硅膨胀差异导致包覆层与硅界面剥离,使新硅表面暴露,再次产生副反应,持续消耗活性锂。且副反应产生CO、C₂H₄等气体,易导致电池鼓包,电池内压升高。

[0007] 还有的制备工艺是采用硬碳包覆纳米硅,形成硬碳层缓冲硅的体积膨胀,再与石墨进行二次复合,构建硬碳+石墨双导电/缓冲网络,提升循环稳定性,但是需两次碳化,能耗高、流程长。石墨化程度低,导致导电性不足,加速容量衰减。此外,该种制备工艺的硅负载量受限,能量密度提升空间有限。

[0008] 总之,现有的纳米硅碳复合材料难以同时满足高容量、高倍率性能、高循环性能、制备工艺简单、制备成本低廉的要求。

发明内容

[0009] 针对现有技术存在的不足,本发明的目的是提供一种纳米硅/石墨碳复合负极材料及其制备方法与电池。

[0010] 为了实现上述目的,本发明是通过如下的技术方案来实现:

第一方面,本发明提供一种纳米硅/石墨碳复合负极材料的制备方法,包括如下步骤:

将膨胀石墨在惰性氛围下,经热处理,使其充分膨胀后,破碎、筛分,得到多孔石墨材料;

将微米硅与多孔石墨材料按比例混合均匀,使微米硅占比为6-10wt%,然后在惰性氛围中进行微波辐照,使微米硅破碎成为纳米硅,淬火,使纳米硅颗粒锚定在多孔石墨材料上,得到n-Si@G复合材料;

将所述n-Si@G复合材料与碳源浆液混合均匀后,干燥,碳化,即得n-Si@G-C复合材料。

[0011] 第二方面,本发明提供一种纳米硅/石墨碳复合负极材料,由所述制备方法制备而成。

[0012] 第三方面,本发明提供一种电池,所述电池的负极由所述纳米硅/石墨碳复合负极材料制备而成。

[0013] 上述本发明的一种或多种实施例取得的有益效果如下:

微米硅颗粒(m-Si)在多孔石墨基体中,通过微波感应产生瞬时高温,利用石墨与硅的热膨胀系数差异引发应力断裂,生成纳米硅颗粒(n-Si,~50nm),并通过淬火锚定于石墨颗粒孔隙及表面,实现了纳米硅颗粒与石墨碳的快速、均匀结合,有效提高了负极材料的结构稳定性和循环性能。

[0014] 微波处理具有加热速度快、加热均匀、能耗低等优点,显著提高了生产效率并降低了生产成本。微波无氧环境减少氧化硅杂质(纯度>99.9%),石墨基体与碳包覆层形成三维导电网络,倍率性能提升。

[0015] 该方法具有工艺简单、生产效率高、成本低廉、负极材料性能优异等优点,提高了n-Si@G-C负极材料的循环稳定性和容量性能,具有广阔的应用前景。

附图说明

[0016] 构成本发明的一部分的说明书附图用来提供对本发明的进一步理解,本发明的示意性实施例及其说明用于解释本发明,并不构成对本发明的不当限定。

[0017] 图1是本发明实施例的纳米硅/石墨碳负极材料合成原理图;

图2是本发明实施例1制备的纳米硅/石墨碳负极材料SEM电镜图;

图3是本发明实施例1、实施例2和对比例1的倍率保持率对比图。

具体实施方式

[0018] 应该指出,以下详细说明都是例示性的,旨在对本发明提供进一步的说明。除非另有指明,本发明使用的所有技术和科学术语具有与本发明所属技术领域的普通技术人员通常理解的含义。

[0019] 第一方面,本发明提供一种纳米硅/石墨碳复合负极材料的制备方法,包括如下步骤:

将膨胀石墨在惰性氛围下,经热处理,使其充分膨胀后,粉碎、筛分,得到多孔石墨材料;

将微米硅与多孔石墨材料按比例混合均匀,使微米硅占比为6-10wt%,然后在惰性氛围中进行微波辐照,使微米硅破碎成为纳米硅,淬火,使纳米硅颗粒锚定在多孔石墨材料

上,得到n-Si@G复合材料;

将所述n-Si@G复合材料与碳源浆液混合均匀后,干燥,碳化,即得n-Si@G-C复合材料。

[0020] 微米硅与多孔石墨材料的混合材料中,微米硅的占比可以为6wt%、7wt%、8wt%、9wt%或10wt%。

[0021] 石墨是强微波吸收体,硅几乎不吸波,微波辐照的能量优先被石墨吸收,使石墨的局部温度迅速飙升,而硅依然保持在低温,高温石墨与硅的接触位置形成微区热桥,将热量瞬间传导至硅颗粒,使硅颗粒迅速升温,进而使硅颗粒迅速膨胀破碎。

[0022] 高温条件下,纳米硅颗粒进入多孔石墨的孔隙中,微波激发产生的颗粒流态化还可以进一步对破碎后的纳米硅颗粒与多孔石墨进行混匀,使纳米硅颗粒可以在多孔石墨中均匀嵌入。淬火时,混合固体颗粒急速冷却,多孔石墨剧烈收缩,而纳米硅颗粒的收缩量相对较小,所以,收缩后的多孔石墨将纳米硅颗粒紧紧固定,制备得到纳米硅-多孔石墨的复合材料。

[0023] 在纳米硅-多孔石墨的复合材料中,由于纳米硅颗粒被多孔石墨的孔道紧紧固定,所以难以从孔道中脱出,且难以再发生团聚,使纳米硅颗粒可以在复合材料中均匀分散。

[0024] 将所述n-Si@G复合材料与碳源浆液混合均匀后,干燥,碳化,可以在n-Si@G复合材料的表面形成碳包覆层,碳包覆层构成刚性外壳。嵌锂时,碳包覆层可以吸收大部分应变能,有效防止硅颗粒破碎,同时可以抑制负极材料的过度膨胀。

[0025] 碳包覆层还可以隔绝硅与电解液,避免使纳米硅颗粒与电解液直接接触,减少副反应。

[0026] 将碳源配制成浆液的形式与n-Si@G复合材料混合,可以有效提高碳源与n-Si@G复合材料的混合均匀程度,进而保证碳包覆的均匀程度。

[0027] 在一些实施例中,微波辐照的频率为2.45-2.60GHz,功率为2.5-3.5kW,微波辐照的时间为40-60s。

[0028] 将微波辐照的频率设置为2.45-2.60GHz,可以有效提高石墨对微波能量的吸收效率。此外,2.45-2.60GHz的微波辐照还可以激发硅晶格共振,产生亚表面热应力,进一步促进微米硅的破碎效率。

[0029] 发明人经过试验发现,微波辐照的功率会对微米硅破碎得到纳米硅颗粒的粒径产生较大的影响,当微波辐照的功率为2.5-3.5kW时,得到的纳米硅的粒径合适,且均匀,得到的复合负极材料的性能良好。当功率过高时,容易产生石墨烧蚀和硅烧结,破碎得到的纳米硅颗粒烧结形成微米级硅球,对复合负极材料的性能提升产生不利影响。

[0030] 微波辐照的功率偏低时,多孔石墨的升温速率较慢,难以引起微米硅的有效破碎,不但难以达到合适的纳米硅粒径,而且还会严重影响处理效率。此外,微米硅无法有效破碎时,微米硅的边缘破裂,但核心完整,容易形成尖锐棱角,易穿刺SEI膜和导致多孔石墨结构损伤。

[0031] 在一些实施例中,多孔石墨材料的粒径D50为6-9 μm ,孔径分布为4-1000nm。

[0032] 在锂离子电池负极材料中,合适的粒径有利于锂离子的嵌入和脱出,当多孔石墨材料的粒径D50为6-9 μm 时,可以在一定程度上提供适中的离子传输通道,如果粒径过大,锂离子的扩散距离会增加,导致电池的倍率性能下降。

[0033] 这个粒径范围的多孔石墨材料与微米硅混合后,能为硅的破碎和锚定提供合适的物理空间。在微波辐照过程中,粒径D50为6-9 μm 的多孔石墨可以均匀地分散硅颗粒,使硅在破碎成纳米硅后能够更好地分布在石墨表面。而且,适当粒径的多孔石墨有助于形成良好的电接触,因为较大的粒径可以避免材料过于紧密堆积,使得纳米硅与石墨之间有良好的电子传输通道。

[0034] 在一些实施例中,对膨胀石墨进行热处理的温度为800-1000 $^{\circ}\text{C}$,热处理的时间为1.5-3h。热处理的温度可以为800 $^{\circ}\text{C}$ 、850 $^{\circ}\text{C}$ 、900 $^{\circ}\text{C}$ 、950 $^{\circ}\text{C}$ 、1000 $^{\circ}\text{C}$;热处理的时间可以为1.5h、2h、2.5h、3h等。

[0035] 在一些实施例中,淬火的加热温度为1150-1200 $^{\circ}\text{C}$,淬火的加热时间为10-30s。

[0036] 在一些实施例中,所述微米硅的平均粒径为2-8 μm ,优选为3-5 μm 。微米硅的平均粒径可以为2 μm 、3 μm 、4 μm 、5 μm 、6 μm 、7 μm 、8 μm 。

[0037] 微米硅的平均粒径过大时,容易使破碎形成的纳米硅颗粒聚集,难以充分均匀分散。

[0038] 在一些实施例中,所述碳源浆液中,碳源为煤沥青、石油基中间相沥青或酚醛树脂;

溶剂为四氢呋喃或环丁砜/3-环丁烯砜。

[0039] 石油基中间相沥青是石油系重质油或煤焦油沥青在碳化过程中形成的具有光学各向异性的过渡态物质。

[0040] 煤沥青是煤焦化过程中的副产物,产量大,价格相对低廉,易于获取,能够降低负极材料的生产成本。煤沥青具有较高的碳含量,在碳化过程中可以形成结构稳定的碳包覆层,能够有效提高负极材料的导电性和结构稳定性,从而提升电池的电化学性能。其碳化后的产物具有良好的导电性和机械强度,有助于改善负极材料的导电网络,降低电极的电阻,提高电池的倍率性能和循环稳定性。煤沥青在碳化过程中,随着温度的升高会经历软化、流涎、硬化等一系列过程,最终形成具有丰富孔隙结构的碳材料。这些孔隙不仅可以为硅材料在充放电过程中的体积膨胀提供缓冲空间,缓解硅的膨胀应力,还能缩短锂离子的扩散路径,提高电池的性能。煤沥青能够在多孔石墨材料表面均匀地包覆,形成良好的结合界面,增强复合材料的整体性和稳定性。这种均匀的包覆效果有利于提高负极材料的电化学性能,使硅、多孔石墨和碳包覆层之间能够协同工作,充分发挥各自的优点。

[0041] 四氢呋喃和环丁砜/3-环丁烯砜是一种优良的有机溶剂,对煤沥青等碳源具有良好的溶解性,从而保证了后续混合过程的均匀性,有利于在纳米硅/多孔石墨复合材料表面形成均匀的碳包覆层。四氢呋喃的沸点相对适中,在干燥过程中能够缓慢挥发,避免了因溶剂挥发过快而导致的材料结构破坏或碳包覆层不均匀等问题。同时,适中的沸点也有利于控制干燥过程的温度和速率,确保材料的质量和性能。四氢呋喃在常温常压下性质稳定,不易分解或与其他物质发生化学反应,这使得它在制备过程中能够保持良好的性能,不会引入杂质或对负极材料产生不良影响,保证了碳包覆过程的顺利进行和负极材料的质量。与一些其他有机溶剂相比,四氢呋喃的毒性相对较低,在使用和操作过程中的安全风险较小,有利于生产过程的环保和安全。此外,四氢呋喃还可以通过适当的回收工艺进行回收再利用,降低生产成本和环境污染。

[0042] 优选的,所述碳源浆液中,碳源的浓度为0.02-0.03g/mL。

[0043] 优选的,n-Si@G-C复合材料与碳源的质量比为8-10:1。

[0044] 在一些实施例中,所述碳化的温度为900-1100°C,碳化的时间为1.5-2h。碳化的温度可以为900°C、950°C、1000°C、1050°C、1100°C;碳化的时间可以为1.5h、1.6h、1.7h、1.8h、1.9h、2h。

[0045] 第二方面,本发明提供一种纳米硅/石墨碳复合负极材料,由所述制备方法制备而成。

[0046] 第三方面,本发明提供一种电池,所述电池的负极由所述纳米硅/石墨碳复合负极材料制备而成。

[0047] 下面结合实施例对本发明作进一步说明。

[0048] 实施例1

一种纳米硅/石墨碳复合负极材料的制备方法,包括如下步骤:

(1) 多孔石墨的制备:

将膨胀石墨置于反应炉内,在氩气氛围保护下,以20°C/min的升温速率升至900°C,持续2.0h充分膨胀后,降温后,经粉碎和筛分处理,获得多孔石墨材料,多孔石墨材料的D50约8 μ m,孔径为5-900nm;

(2) 混合与成型:

将微米硅m-Si(平均粒径约为4 μ m)和多孔石墨(平均粒径约为8 μ m)以质量比为1:9充分混合,将混合粉体装载于容器中,容器的材质为石墨,然后在惰性氛围中对混合粉体施加微波辐照,微波辐照的频率为2.45 GHz,微波辐照的功率为3 kW,进行碳热震45s。微波辐照后,m-Si颗粒由于快速热膨胀而发生应力断裂,产生大量纳米硅颗粒;然后将高温混合粉体进行淬火,淬火的加热后的温度1200°C,淬火加热时间20s,淬火后,大量n-Si颗粒被锚定在多孔石墨的内部孔隙中,制得n-Si@G复合材料。

[0049] (3) 制备n-Si@G-C复合材料:

将n-Si@G复合材料与煤沥青按质量比为9:1在四氢呋喃溶剂中以400 rpm搅拌,得混合液,固体(n-Si@G复合材料与煤沥青)在混合液中的含量为0.25g/mL,然后在80°C下干燥。随后,将所制备的粉末在1000°C的Ar气流下,在炉中加热1.5h,降温后,研磨、筛分,得到n-Si@G-C复合材料。

[0050] 纳米硅/石墨碳负极材料合成原理图,如图1所示,实施例1制备的纳米硅/石墨碳负极材料SEM电镜图,如图2所示。

[0051] 实施例2

一种纳米硅/石墨碳复合负极材料的制备方法,包括如下步骤:

(1) 多孔石墨的制备:

将膨胀石墨置于反应炉内,在氩气氛围保护下,以15°C/min的升温速率升至800°C,持续2h充分膨胀后,降温后,经粉碎和筛分处理,获得多孔状石墨材料,D50约9 μ m,孔径为4-1000nm。

[0052] (2) 混合与成型:

将微米硅m-Si(平均粒径约为4 μ m)和多孔状石墨(平均粒径约为9 μ m)以质量比为1:9充分混合,将混合粉体装载于容器中,容器的材质为石墨,然后在惰性氛围中对混合粉体施加微波辐照,微波辐照的频率为2.5 GHz,微波辐照的功率为3 kW,碳热震50秒。微波

辐照后,m-Si颗粒由于快速热膨胀而发生应力断裂,产生大量纳米硅颗粒;然后将高温混合粉体进行淬火,淬火的加热温度为1200°C,淬火加热时间为20s,淬火后,大量n-Si颗粒被锚定在多孔石墨的内部孔隙中,制得n-Si@G复合材料。

[0053] (3) 制备n-Si@G-C复合材料:

将n-Si@G复合材料与酚醛树脂按质量比为9:1在环丁砜溶剂中以400 rpm搅拌,固体含量为0.25g/mL,然后在80°C下干燥。随后,将所制备的粉末在1000°C的Ar气流下,在炉中加热2h。将得到的n-Si@G-C复合材料,在使用前进行研磨和筛分。

[0054] 实施例3

一种纳米硅/石墨碳复合负极材料的制备方法,包括如下步骤:

(1) 多孔石墨的制备:

将膨胀石墨置于反应炉内,在氩气氛围保护下,以15°C/min的升温速率升至850°C,持续2.5h充分膨胀后,降温后,经粉碎和筛分处理,获得多孔状石墨材料,D50约8 μ m,孔径为4-1000nm。

[0055] (2) 混合与成型:

将微米硅m-Si (平均粒径约为5 μ m)和 多孔状石墨(平均粒径约为8 μ m)以质量比为1:12充分混合,将混合粉体装载于容器中,容器的材质为石墨,然后在惰性氛围中对混合粉体施加微波辐照,微波辐照的频率为2.6 GHz,微波辐照的功率为3.5 kW,碳热震55秒。微波辐照后,m-Si颗粒由于快速热膨胀而发生应力断裂,产生大量纳米硅颗粒;然后将高温混合粉体进行淬火,淬火的加热温度为1200°C,淬火的加热时间为20s,淬火后,大量n-Si颗粒被锚定在多孔石墨的内部孔隙中,制得n-Si@G复合材料。

[0056] (3) 制备n-Si@G-C复合材料:

将n-Si@G复合材料与石油基中间相沥青按质量比为8:1在四氢呋喃溶剂中以400 rpm搅拌,固体含量为0.25g/mL,然后在80°C下干燥。随后,将所制备的粉末在950°C的Ar气流下,在炉中加热1.5h。将得到的n-Si@G-C复合材料,在使用前进行研磨和筛分。

[0057] 对比例1

与实施例1的区别在于:省略步骤(1)中多孔石墨的制备步骤,其他均与实施例1相同。具体如下:

一种纳米硅/石墨碳复合负极材料的制备方法,包括如下步骤:

(1) 混合与成型:

将微米硅m-Si (平均粒径约为4 μ m)和天然石墨(平均粒径约为8 μ m)以质量比为1:9充分混合,并装载在容器中。

[0058] 在惰性氛围中对混合粉体施加微波辐照,微波辐照的频率为2.45 GHz,微波辐照的功率为3kW,碳热震45s。微波辐照后,m-Si颗粒由于快速热膨胀而发生应力断裂,产生大量纳米硅颗粒;然后将高温混合粉体进行淬火,淬火的加热温度为1200°C,淬火的加热时间为20s,淬火后,大量n-Si颗粒被锚定在多孔石墨的内部孔隙中,制得n-Si@G复合材料。

[0059] (2) 制备n-Si@G-C复合材料:

将n-Si@G复合材料与煤沥青以质量比9:1在四氢呋喃溶剂中以400 rpm搅拌,固体含量为0.25g/mL,然后在80°C下干燥。随后,将所制备的粉末在1000°C的Ar气流下,在炉中加热1.5 h,降温后,研磨、筛分,得到n-Si@G-C复合材料。

[0060] 通过对比实验发现,对比例1中石墨基体使用的是天然石墨,这种结构主要是将纳米硅包覆在石墨颗粒表面,石墨颗粒内部空间无法有效利用,纳米硅的负载量难以进一步提高等问题。

[0061] 对比例2

与实施例1的区别在于:步骤(2)中,微波辐照的频率为2.40 GHz,其他均与实施例1相同。

[0062] 对比例3

与实施例1的区别在于:步骤(2)中,微波辐照的频率为2.65 GHz,其他均与实施例1相同。

[0063] 对比例4

与实施例1的区别在于:步骤(2)中,微波辐照的功率为2kW,其他均与实施例1相同。

[0064] 对比例5

与实施例1的区别在于:步骤(2)中,微波辐照的功率为4kW,其他均与实施例1相同。

[0065] 对比例6

与实施例1的区别在于:步骤(2)中,省略淬火的步骤,将高温混合粉体在惰性气流中缓慢冷却,其他均与实施例1相同。

[0066] 对比例7

与实施例1的区别在于:步骤(2)中,微米硅的平均粒径为10 μm ,其他均与实施例1相同。

[0067] 对比例8

与实施例1的区别在于:步骤(1)中,多孔石墨材料的D50约为5 μm ,其他均与实施例1相同。

[0068] 性能测试:

将实施例1-3与对比例1-8制备的复合负极材料制备电池,具体步骤包括:

将复合负极材料、SP、SBR、CMC按质量比96:1:2:1混合溶解在去离子水中,控制固含量在50%,涂覆于铜箔集流体上,真空烘干,制得负极极片;

将负极极片、电解液、隔膜(恩捷,9+2+2)、锂片、外壳采用常规生产工艺装配扣式电池;

其中,电解液的溶剂为体积比1:1:1的碳酸亚乙酯(EC):碳酸二甲酯(DMC):碳酸乙甲酯(EMC);溶质为 LiPF_6 ,溶质的浓度为1mol/L;在电池测试系统上,测试电池的电化学性能。

[0069] 测试条件为:常温下,0.1C恒流充放电,充放电截止电压0.01V-2V,测试结果见表1和图3所示。

[0070] 倍充测试方法:常温下,在不同倍率下(0.5C、1C、2C、3C)恒流恒压充电,0.1C放电,充放电截止电压0.01V-2V。

[0071] 表1 实施例1-3及对比例1-8的复合负极材料的性能对比

/	容量(mAh/g)	首效 (%)	容量保持率 (%)			倍率保持率 (%)			
			100r	300r	500r	0.5C	1C	2C	3C
实施例1	1412	89.32	93.26	88.08	84.57	93.88	92.03	88.01	78.81
实施例2	1356	88.27	92.05	86.73	82.28	94.25	92.66	88.38	79.24
实施例3	1398	88.94	91.86	86.09	82.06	92.25	90.46	87.28	77.56
对比例1	1126	86.62	90.16	84.08	80.25	91.56	89.21	82.54	74.23
对比例2	1395	89.05	92.14	87.58	83.57	92.25	91.06	87.27	76.64
对比例3	1245	87.79	91.18	87.12	82.67	93.11	91.67	88.12	77.23
对比例4	1366	89.11	92.08	87.56	83.47	92.12	91.01	87.09	76.23
对比例5	1204	87.56	91.12	87.09	82.26	91.23	89.66	86.26	75.63
对比例6	937	85.47	90.11	83.92	80.17	91.17	89.02	82.19	74.01
对比例7	1254	87.62	91.31	87.36	82.06	93.23	91.66	88.26	77.63
对比例8	1086	85.25	92.03	86.85	80.89	94.53	92.59	88.46	79.46

[0072] 由表1可知,多孔石墨结构的必要性 :对比例1(使用天然石墨替代多孔石墨)的容量(1126 mAh/g)和循环稳定性(300次循环后容量保持率84.08%)显著低于所有实施例,证实 多孔石墨的内部孔隙是锚定纳米硅、提升负载量的关键 ,能有效缓解体积膨胀并提高可逆容量。

[0073] 微波辐照参数的优化范围 ,频率影响 :对比实施例1(2.45 GHz)与对比例2(2.40 GHz)、对比例3(2.65 GHz):对比例3高频(2.65 GHz)容量(1245 mAh/g)明显下降,表明 过高频率可能导致热分布不均,削弱硅颗粒破碎效果 。

[0074] 对比例4(2 kW)、实施例1(3 kW)和对比例5(4 kW):对比例5的容量(1204 mAh/g)和倍率性能(3C保持率75.63%)最差,验证 功率过高引发硅烧结和石墨烧蚀 ,破坏材料结构。对比例4(2 kW)的容量(1366 mAh/g)接近实施例1,但倍率性能略差,说明 功率不足虽可维持容量,但影响破碎效率及倍率性能 。

[0075] 对比例6(省略淬火)的容量(937 mAh/g)和循环保持率(500次后80.17%)断崖式下降,证明 淬火能快速固定纳米硅于孔隙中,防止团聚和结构松弛 ,是维持高分散性与结构稳定的关键步骤。

[0076] 对比例7(微米硅粒径10 μm)的容量(1254 mAh/g)低于实施例1(1356 mAh/g),说明 过大的硅颗粒难以充分破碎为纳米尺寸 ,残余微米结构降低有效负载并加剧体积效应。

[0077] 对比例8(多孔石墨D50=5 μm)的容量(1086 mAh/g)显著降低,表明 较小的石墨粒径限制孔隙空间和硅负载量 ,需与硅粒径(4~5 μm)匹配以优化锚定效果。

[0078] n-Si@G-C复合材料是由m-Si和石墨粉的混合物通过碳热震过程产生,然后用煤沥青进行碳包覆。证明了在具有碳包覆层的多孔石墨内部和表面引入n-Si颗粒对于提高可逆容量和快速充电能力是有效的。这些改善主要归因于n-Si颗粒的有效体积调节和电导率的

提高。该方法具有工艺简单、生产效率高、成本低廉、负极材料性能优异等优点,具有广阔的应用前景。

[0079] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

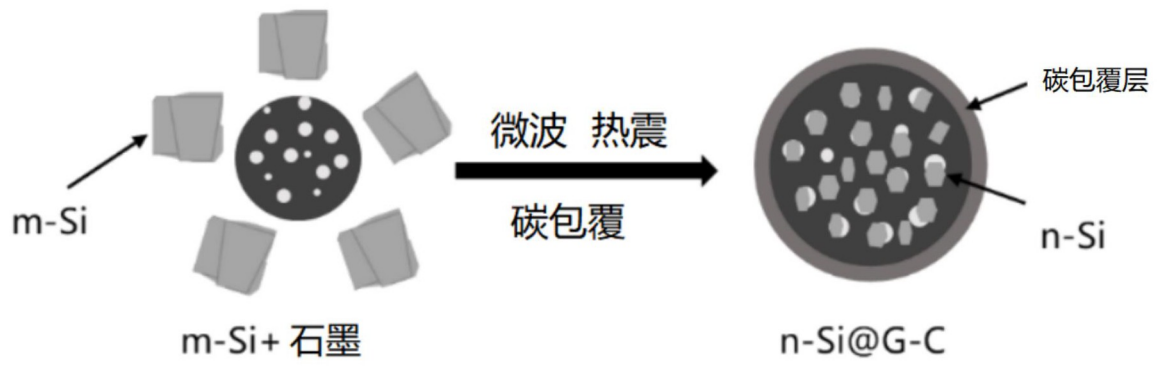


图1

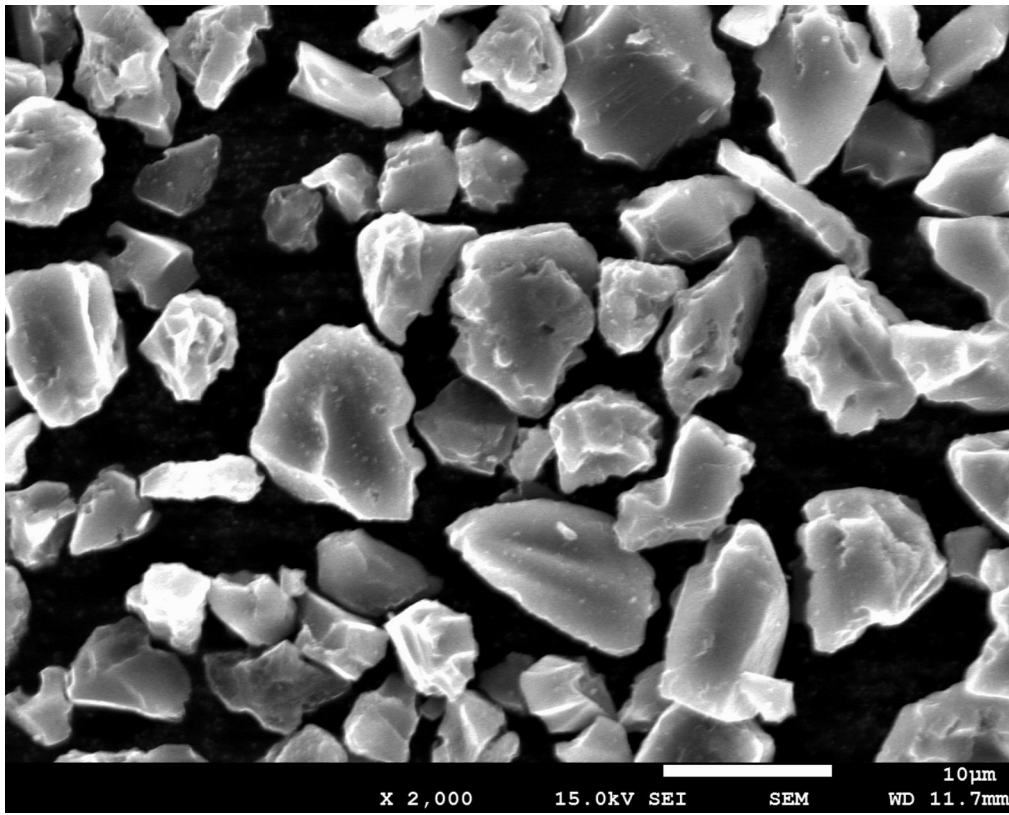


图2

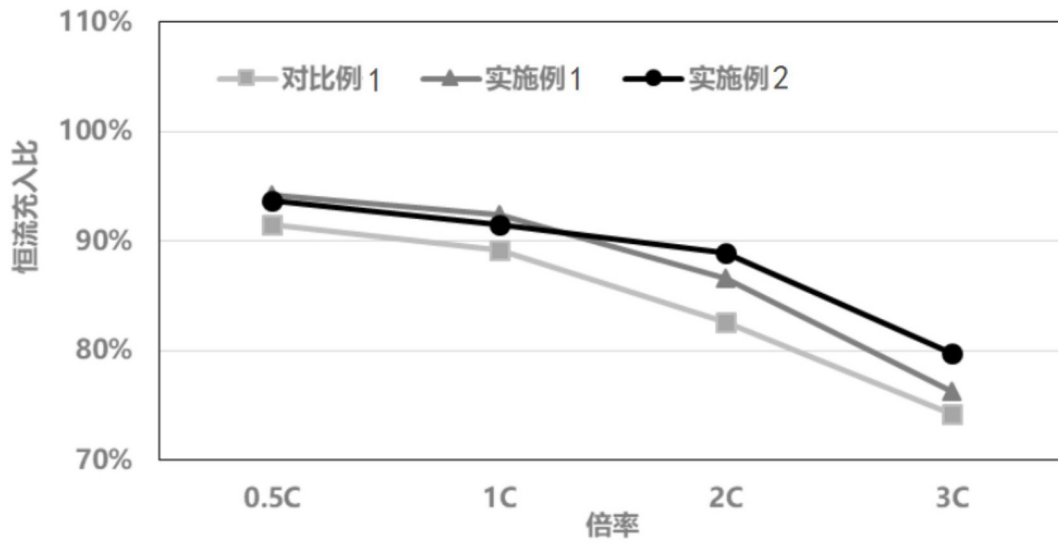


图3