



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112366299 A

(43) 申请公布日 2021.02.12

(21) 申请号 202011172167.8

(22) 申请日 2020.10.28

(71) 申请人 浙江大学

地址 310058 浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号

(72) 发明人 杜宁 竺思佳 杨德仁

(74) 专利代理机构 杭州知闲专利代理事务所  
(特殊普通合伙) 33315

代理人 朱滕琪

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/583 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

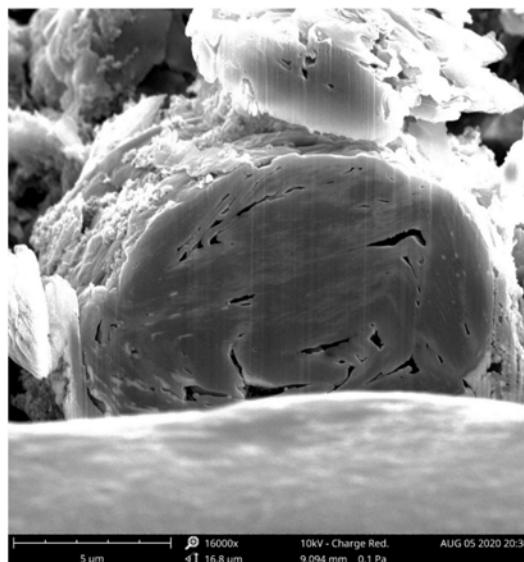
权利要求书1页 说明书7页 附图7页

(54) 发明名称

一种石墨-硅基锂离子电池负极材料的制备方法及其产品

(57) 摘要

本发明公开了一种石墨-硅基锂离子电池负极材料的制备方法,包括:(1)将石墨类材料置于腐蚀气体中进行热处理,得到空心化石墨,并控制所述空心化石墨的腐蚀程度D为20~40%;腐蚀气体选自二氧化碳和/或空气;(2)将步骤(1)制备的空心化石墨置于硅基的气态前驱体中进行化学气相沉积,得到石墨-硅基锂离子电池负极材料。采用本发明公开的方法制备得到的负极材料,首次可逆容量达到800mAh/g以上,100个充放电循环后容量保持率在88%以上,有望在锂离子电池领域获得更广泛的应用。



1. 一种石墨-硅基锂离子电池负极材料的制备方法,其特征在于,包括:

(1) 将石墨类材料置于腐蚀气体中进行热处理,得到空心化石墨,并控制所述空心化石墨的腐蚀程度D为20~40%;

所述腐蚀气体选自二氧化碳和/或空气;

所述空心化石墨的腐蚀程度D为:

$$D = \left(1 - \frac{m_2}{m_1}\right) \times (100\% \pm 10\%);$$

式中, $m_1$ 为腐蚀反应前的石墨类材料的质量,g; $m_2$ 为腐蚀反应后剩余的石墨类材料的质量,g;

(2) 将步骤(1)制备的空心化石墨置于硅基的气态前驱体中进行化学气相沉积,得到所述的石墨-硅基锂离子电池负极材料。

2. 根据权利要求1所述的石墨-硅基锂离子电池负极材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述石墨类材料选自人造石墨和/或天然石墨。

3. 根据权利要求1所述的石墨-硅基锂离子电池负极材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述腐蚀气体选自二氧化碳,所述热处理的温度为1000~1200℃,时间为0.5~15h。

4. 根据权利要求3所述的石墨-硅基锂离子电池负极材料的制备方法,其特征在于,所述热处理的温度为1000~1100℃,时间为3~10h。

5. 根据权利要求1所述的石墨-硅基锂离子电池负极材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述腐蚀气体选自空气,所述热处理的温度不高于800℃,时间为0.5~15h。

6. 根据权利要求5所述的石墨-硅基锂离子电池负极材料的制备方法,其特征在于,所述热处理的温度为600~700℃,时间为3~10h。

7. 根据权利要求1所述的石墨-硅基锂离子电池负极材料的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,所述硅基的气态前驱体选自硅烷与惰性气体的混合气;

所述混合气中,硅烷的体积分数为1~10%;

所述硅基的气态前驱体的流量为50~1000sccm。

8. 根据权利要求1所述的石墨-硅基锂离子电池负极材料的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,所述化学气相沉积的温度为450~650℃,时间为0.5~10h。

9. 一种根据权利要求1~8任一权利要求所述的方法制备的石墨-硅基锂离子电池负极材料,其特征在于,具有内嵌复合核-壳结构,硅纳米颗粒内嵌于空心化石墨的内层空隙形成内核,外壳为均匀分布的硅纳米颗粒;

所述石墨-硅基锂离子电池负极材料中,硅含量为1~30wt%。

10. 根据权利要求9所述的石墨-硅基锂离子电池负极材料,其特征在于,所述石墨-硅基锂离子电池负极材料中,硅含量为15~20wt%。

## 一种石墨-硅基锂离子电池负极材料的制备方法及其产品

### 技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池负极材料的技术领域,尤其涉及一种石墨-硅基锂离子电池负极材料的制备方法及其产品。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池目前广泛应用于可便携电子设备、电动汽车及混合动力汽车等领域。为了满足日益增长的市场需求,电池技术在改进制造工艺和将最新研究成果与应用相结合的努力下迅速发展,使锂离子电池的能量密度得到明显提高。在这个过程中,硅被认为是下一代最有前途的负极材料中的一个,由于其理论容量( $\sim 3579\text{mAhg}^{-1}$ )几乎是商业石墨负极( $\sim 372\text{mAhg}^{-1}$ )的十倍,是目前已知的最高的锂离子电池的负极材料。然而,由于硅在嵌锂过程中会产生巨大的体积膨胀以及其较差的导电性使得硅负极要实现其商业价值还存在许多障碍。

[0003] 目前比较具有商用前景的负极材料是石墨-硅基复合材料,然而传统的石墨-硅基复合负极的比容量总是受到限制,原因是当石墨与硅复合时,硅总是包覆在石墨外表面,当硅含量达到一定量时,石墨表面聚集了大量的硅颗粒,此时体积膨胀效应就会迅速增强,造成巨大的容量衰变。同时,石墨外表面紧密包覆的硅颗粒降低了电极材料整体的导电性,石墨作为内核,由于难以得到有效的电接触,其充放电性能也受到抑制。因此,有必要开发新型的石墨-硅基复合材料及制备工艺。

### 发明内容

[0004] 针对现有技术中存在的上述问题,本发明公开了一种石墨-硅基锂离子电池负极材料的制备方法,制备得到的负极材料,首次可逆容量达到 $800\text{mAh/g}$ 以上,100个充放电循环后容量保持率在88%以上,有望在锂离子电池领域获得更广泛的应用。

[0005] 具体技术方案如下:

[0006] 一种石墨-硅基锂离子电池负极材料的制备方法,包括:

[0007] (1) 将石墨类材料置于腐蚀气体中进行热处理,得到空心化石墨,并控制所述空心化石墨的腐蚀程度D为20~40%;

[0008] 所述腐蚀气体选自二氧化碳和/或空气;

[0009] 所述空心化石墨的腐蚀程度D为:

$$[0010] \quad D = \left(1 - \frac{m_2}{m_1}\right) \times (100\% \pm 10\%);$$

[0011] 式中, $m_1$ 为腐蚀反应前的石墨类材料的质量,g; $m_2$ 为腐蚀反应后剩余的石墨类材料的质量,g;

[0012] (2) 将步骤(1)制备的空心化石墨置于硅基的气态前驱体中进行化学气相沉积,得到所述的石墨-硅基锂离子电池负极材料。

[0013] 本发明公开的制备工艺,首先通过气体刻蚀法,将石墨类材料进行空心化处理,不

仅腐蚀了其表面的石墨,打开了硅进入石墨内部的通道,而且内部的石墨也受到了腐蚀,得到均匀的多孔-大孔结构;再通过进一步的化学气相沉积,硅颗粒得以均匀内嵌于空心化石墨的内层空隙内,硅颗粒分散性好,空心化石墨同时充当硅颗粒的优良的缓冲体,有效抑制硅材料脱嵌锂时的体积膨胀和收缩。

[0014] 本发明中,硅在石墨内部的分布情况是石墨-硅基锂离子电池负极材料能否同时获得高的可逆容量和循环稳定性的关键。经进一步试验发现,硅在石墨类基体材料中的分布情况和石墨类材料内部孔道结构有直接关系,且只有当将所述空心化石墨的腐蚀程度D控制在20~40%内,才能保证同时获得高的首次可逆容量和循环稳定性。当腐蚀程度D过小或过大,都会导致容量保持率的显著下降。

[0015] 进一步优选,所述空心化石墨的腐蚀程度D控制在30~40%,经试验发现,腐蚀程度D控制在进一步优选的范围内,制备得到的负极材料的首次可逆容量和循环稳定性更高。

[0016] 事实上,在本发明的制备方法中,空心化石墨的腐蚀程度D是可控的。具体可通过对热处理的温度、腐蚀气体流量、反应时长等参数进行优化。

[0017] 步骤(1)中:

[0018] 当所述腐蚀气体选自二氧化碳,经试验发现,热处理温度过低,如800℃,反应速度非常缓慢,产物的孔径没有得到明显变化;热处理温度过高,如1400℃,产物被腐蚀情况较严重,表面破坏明显,结构崩塌,难以得到结构完整的空心化石墨。优选的,所述热处理的温度为1000~1200℃。

[0019] 优选的,所述热处理的时间为0.5~15h。反应时间过短,内部的孔径变化不够显著;时间过长,石墨质量损失过大,产率过低。一般情况下,随着热处理温度的增加,热处理的时间会相应的缩短。

[0020] 进一步试验发现,空心化石墨的内部孔道结构和热处理反应的剧烈程度有关,在较为温和的反应条件下,会得到孔径大小更合理、分布更均匀的内孔结构。

[0021] 优选的,当以二氧化碳为腐蚀气体时,所述热处理的温度为1000~1100℃,时间为3~10h。

[0022] 当所述腐蚀气体选自空气,所述热处理的温度不高于800℃。同样的,所述热处理的温度的选择原则与上述的类似;热处理温度过低,产物未获得多孔结构;热处理温度过高,产物腐蚀严重;两种情况均无法获得高比表面积的多孔石墨。

[0023] 优选的,当以空气为腐蚀气体,所述热处理的温度为600~700℃,时间为3~10h。

[0024] 优选的,所述腐蚀气体的流量为100~5000sccm。经试验发现,当腐蚀气体流量超过5000sccm,由于腐蚀速率过快,产物腐蚀严重,反应可控性差。当腐蚀气体的流量低于100sccm,反应时间长,对于设备的损耗较大,不利于大规模生产中控制成本。

[0025] 优选地,所述热处理过程在旋转管式炉内发生,转速控制在1~10rpm之间;在优选的转速下可制备得到内部孔径分布更均匀的空心化石墨。

[0026] 优选地,所述热处理过程前需要在保护气体环境下进行升温。所述保护气体选自氮气、氩气等。进一步优选,所述热处理的升温速度为2.0~10.0℃/min。

[0027] 步骤(1)中,所述石墨类材料选自天然石墨和/或人造石墨。本发明的制备工艺不仅适用于天然石墨,同样适用于人造石墨。

[0028] 所述天然石墨包括天然球形石墨、天然鳞片石墨等等;所述人造石墨包括片状人

造石墨、类球形人造石墨。

[0029] 优选的,所述石墨类材料选自天然石墨,不仅因为天然石墨价格低廉,更因为该制备方法对天然石墨的电性能的提高更为显著。

[0030] 进一步优选,所述石墨类材料选自天然球形石墨,经试验发现,相对于其它天然石墨,采用天然球形石墨制备得到的最终负极材料的电性能更佳。

[0031] 步骤(2)中:

[0032] 所述硅基的气态前驱体选自硅烷( $\text{SiH}_4$ )与惰性气体的混合气;所述惰性气体选自氩气、氦气等。优选的,所述硅基的气态前驱体选自硅烷与氩气的混合气体。

[0033] 经试验发现,所述混合气中硅烷的体积分数会影响气相沉积反应的均匀性和反应速率,进而影响硅颗粒在石墨表面的分布情况。当硅烷含量过高会导致反应剧烈,石墨表面沉积的硅颗粒出现团聚,最终制备的负极材料的循环保持率显著下降。优选的,所述混合气中,硅烷的体积分数为1~10%。

[0034] 优选的,所述硅基的气态前驱体的流量为50~1000sccm。

[0035] 本发明中,化学气相沉积的温度影响了硅烷分解的速率,从而影响了反应产物中游离硅和附着硅的比例,因此硅在石墨表面沉积速率和反应产物的颗粒大小也受到了影响,为了保证更高的产出效益,优选的,所述化学气相沉积的温度为450~650℃,时间为0.5~10h。

[0036] 再优选:

[0037] 所述混合气中,硅烷的体积分数为3~5%;

[0038] 所述硅基的气态前驱体的流量为100~1000sccm;

[0039] 所述化学气相沉积的温度为500~550℃,时间为3~6h。

[0040] 经试验发现,步骤(2)的化学气相沉积中采用上述优选的工艺参数,制备得到的负极材料中,硅在石墨表面的沉积速率、沉积的均匀性、沉积的硅颗粒的大小适中,且将负极材料中的硅的质量分数控制在15~20wt%。此时制备得到的负极材料均能达到 $800\text{mAh g}^{-1}$ 以上的首次可逆比容量,100个循环后容量保持率均在88%以上。

[0041] 再进一步优选,步骤(1)中:

[0042] 所述空心化石墨的腐蚀程度D控制在30~40%;

[0043] 所述石墨类材料选自天然球形石墨;

[0044] 经试验发现,此时制备得到的负极材料首次可逆容量和循环稳定性更高。

[0045] 优选的,所述化学气相沉积过程在旋转管式炉中进行,转速控制在1~10rpm。在化学气相沉积前需要在保护气体环境下进行升温,优选的,所述热处理的升温速度为2.0~10.0℃/min。

[0046] 本发明还公开了根据上述方法制备得到的石墨-硅基锂离子电池负极材料,具有内嵌复合核-壳结构,硅纳米颗粒内嵌于空心化石墨的内层空隙形成内核,外壳为均匀分布的硅纳米颗粒。

[0047] 所述硅纳米颗粒的粒径为50~300nm,以小尺寸且均匀分散的状态分布在空心化石墨的外表面。

[0048] 所述石墨-硅基锂离子电池负极材料的比容量取决于硅的质量分数,硅占的比重越大,材料的比容量越高,然而,硅的含量过高难以避免硅颗粒的大量聚集引发的剧烈的体

积膨胀,优选的,所述石墨-硅基锂离子电池负极材料中,硅含量为1~30wt%;进一步优选为15~20wt%。

[0049] 与现有技术相比,本发明具有如下优点:

[0050] 本发明公开了一种石墨-硅基锂离子电池负极材料的制备方法,在进行硅的气相包覆之前加入一步预处理,通过气相腐蚀的方法调整石墨的内部孔道结构,不引入任何杂质,产物纯度高,改性效果好;并通过对腐蚀程度D的调控使得后续反应中硅的沉积更加均匀,硅颗粒均匀内嵌于石墨内层,利用石墨片层之间的孔隙缓解硅在嵌锂时的体积膨胀,同时石墨颗粒表面的硅层厚度得到控制,有效地增加了电极材料的导电性,有利于得到高性能的石墨-硅基复合负极材料。采用本方法制备得到的石墨-硅基负极材料的在100个循环后的容量保持率仍保持在88%以上,最佳可达92%以上,比容量可稳定在850mA h g<sup>-1</sup>以上,有望在锂离子电池领域获得更广泛的应用。

### 附图说明

- [0051] 图1为实施例1制备的石墨-硅基复合负极材料的剖面扫描电子显微镜 (SEM) 图片;  
[0052] 图2为实施例1制备的石墨-硅基复合负极材料的扫描电子显微镜 (SEM) 图片;  
[0053] 图3为实施例1制备的石墨-硅基复合负极材料的XRD图;  
[0054] 图4为分别以实施例1和对比例1制备的负极材料组装的半电池的阻抗对比图;  
[0055] 图5为对比例2制备的空心化石墨的剖面扫描电子显微镜 (SEM) 图片;  
[0056] 图6为对比例3制备的空心化石墨的剖面扫描电子显微镜 (SEM) 图片;  
[0057] 图7为对比例4制备的空心化石墨的剖面扫描电子显微镜 (SEM) 图片;  
[0058] 图8为实施例4制备的石墨-硅基复合负极材料的扫描电子显微镜 (SEM) 图片;  
[0059] 图9为对比例5制备的硅-石墨负极材料的扫描电子显微镜 (SEM) 图片。

### 具体实施方式

[0060] 下面通过具体实施例对本发明作进一步说明,但本发明的保护范围不局限于以下实施例。

[0061] 实施例1

[0062] 取100g天然球形石墨为原料放置到旋转管式炉进行热处理,在氩气保护气氛下升温速率为10°C/min,稳定转速在3rpm,反应温度为1000°C,温度稳定后通入二氧化碳的流量设定为1000sccm,反应时间为5h。得到的石墨腐蚀度为23%,平均孔径为734nm,呈空心化结构。

[0063] 取空心化处理的石墨50g为原料放置到旋转管式炉进行气相沉积,在氩气保护气氛下升温速率为10°C/min,稳定转速在3rpm,反应温度为500°C,温度稳定后通入硅烷-氩气混合气(其中硅烷的体积分数为5%),流量设定为500sccm,反应时间为6h,制备得到石墨-硅基复合负极材料。

[0064] 图1为本实施例制备的石墨-硅基复合负极材料的剖面扫描电子显微镜 (SEM) 图片,从图中可观察到,硅纳米颗粒内嵌于石墨层间形成内嵌复合核,硅纳米颗粒分布均匀,且石墨内部保留了孔隙为硅在嵌锂时发生的体积膨胀预留了空间,缓解了部分体积膨胀。

[0065] 图2为本实施例制备的石墨-硅基复合负极材料的扫描电子显微镜 (SEM) 图片,观

察发现,石墨表面沉积的硅纳米颗粒均匀且分散,粒径在100nm左右。

[0066] 图3为本实施例制备的石墨-硅基复合负极材料的XRD图,从图中可观察到较强的石墨和硅的衍射峰。

[0067] 对比例1

[0068] 取50g天然球形石墨为原料放置到旋转管式炉进行气相沉积,在氩气保护气氛下升温速率为10°C/min,稳定转速在3rpm,反应温度为500°C,温度稳定后通入硅烷-氩气混合气(其中硅烷的体积分数为5%),流量设定为1000sccm,反应时间为5h。得到的硅-石墨复合负极材料材料。

[0069] 图4为分别以实施例1和对比例1制备的负极材料组装的半电池的阻抗对比图,观察可以看到,经过空心化处理后的石墨有利于硅的均匀分布,使得整体的导电性得以显著提升。

[0070] 实施例2

[0071] 取200g天然球形石墨为原料放置到旋转管式炉进行热处理,在氩气保护气氛下升温速率为10°C/min,稳定转速在5rpm,反应温度为700°C,温度稳定后通入空气的流量设定为1000sccm,反应时间为8h。得到的石墨腐蚀度为38%,平均孔径为1049nm,呈空心化结构。

[0072] 取空心化处理的石墨50g为原料放置到旋转管式炉进行气相沉积,在氩气保护气氛下升温速率为10°C/min,稳定转速在3rpm,反应温度为500°C,温度稳定后通入硅烷-氩气混合气(其中硅烷的体积分数为3%),流量设定为1000sccm,反应时间为4h,制备得到石墨-硅基复合负极材料。

[0073] 对比例2

[0074] 取200g天然球形石墨为原料放置到旋转管式炉进行热处理,在氩气保护气氛下升温速率为10°C/min,稳定转速在5rpm,反应温度为900°C,温度稳定后通入空气的流量设定为5000sccm,反应时间为1h。得到的石墨腐蚀度为38%,平均孔径为1859nm。

[0075] 取处理后的石墨50g为原料放置到旋转管式炉进行气相沉积,在氩气保护气氛下升温速率为10°C/min,稳定转速在3rpm,反应温度为500°C,温度稳定后通入硅烷-氩气混合气(其中硅烷的体积分数为3%),流量设定为1000sccm,反应时间为5h,制备得到石墨-硅基复合负极材料。

[0076] 图5为本对比例制备的空心化石墨的剖面扫描电子显微镜(SEM)图片;从图中可以看到,在粗放的腐蚀模式下,石墨的内部孔径分布不均,大孔和小孔差距悬殊,不利于之后硅的均匀沉积。

[0077] 对比例3

[0078] 制备工艺与实施例2中相同,区别仅在于将腐蚀反应时长缩短至2h。得到的石墨腐蚀度为15%,平均孔径为368nm。

[0079] 图6为本对比例制备的空心化石墨的剖面扫描电子显微镜(SEM)图片,从图中可以看到,由于腐蚀程度较低,内孔较小,没有有效打开内部的孔道结构。

[0080] 对比例4

[0081] 制备工艺与实施例2中相同,区别仅在于将腐蚀反应时长延长至12h。得到的石墨腐蚀度为53%,平均孔径为2131nm。

[0082] 图7为本对比例制备的空心化石墨的剖面扫描电子显微镜(SEM)图片;从图中可以

看到,由于腐蚀程度较大,内孔较大,但结构稳定性下降,在后续沉积硅的嵌锂过程中,难以维持结构稳定性。

#### [0083] 实施例3

[0084] 取50g天然鳞片石墨放置到旋转管式炉进行热处理,在氩气保护气氛下升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,反应温度为 $1100^{\circ}\text{C}$ ,温度稳定后通入二氧化碳的流量设定为 $200\text{sccm}$ ,反应时间为5h。得到的石墨腐蚀度为38.9%,平均孔径为 $1.21\mu\text{m}$ ,观察反应前后扫描电镜照片,石墨片层之间的间距有所增大。

[0085] 取空心化处理的石墨30g为原料放置到旋转管式炉进行气相沉积,在氩气保护气氛下升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,反应温度为 $500^{\circ}\text{C}$ ,温度稳定后通入硅烷-氩气混合气(其中硅烷的体积分数为10%),流量设定为 $500\text{sccm}$ ,反应时间为6h,制备得到石墨-硅基复合负极材料。

#### [0086] 实施例4

[0087] 取50g片状人造石墨为原料置于旋转管式炉进行热处理,在氮气保护气氛下升温速率为 $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,稳定转速在5rpm,反应温度为 $1050^{\circ}\text{C}$ ,温度稳定后通入二氧化碳的流量设定为 $1000\text{sccm}$ ,反应时间为3h。得到的石墨腐蚀度为28.17%,平均孔径为 $1.89\mu\text{m}$ ,观察反应前后扫描电镜照片,石墨片层之间的间距有所增大。

[0088] 取空心化处理的石墨10g为原料置于旋转管式炉进行气相沉积,在氮气保护气氛下升温速率为 $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,稳定转速在5rpm,反应温度为 $550^{\circ}\text{C}$ ,温度稳定后通入硅烷-氩气混合气(其中硅烷的体积分数为3%),流量设定为 $100\text{sccm}$ ,反应时间为3h,制备得到石墨-硅基复合负极材料。

[0089] 图8为本实施例制备的硅-石墨负极材料的扫描电子显微镜(SEM)图片,观察可以发现,硅以纳米颗粒的形式均匀沉积在石墨表面,复合紧密,分布均匀。

#### [0090] 实施例5

[0091] 取100g类球形人造石墨为原料置于旋转管式炉进行热处理,在氮气保护气氛下升温速率为 $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,反应温度为 $600^{\circ}\text{C}$ ,温度稳定后通入空气的流量设定为 $1000\text{sccm}$ ,反应时间为5h。得到的石墨腐蚀度为21.14%,平均孔径为 $517\text{nm}$ ,符合空心化要求。

[0092] 取空心化处理的石墨50g为原料置于瓷舟中,放置到管式炉进行气相沉积,在氮气保护气氛下升温速率为 $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,反应温度为 $550^{\circ}\text{C}$ ,温度稳定后通入硅烷-氩气混合气(其中硅烷的体积分数为5%),流量设定为 $1000\text{sccm}$ ,反应时间为6h,制备得到石墨-硅基复合负极材料。

#### [0093] 对比例5

[0094] 制备工艺与实施例5中相同,区别仅在于进行气相沉积时通入硅烷-氩气混合气(其中硅烷的体积分数为25%),流量设定为 $500\text{sccm}$ ,反应时间为6h。

[0095] 图9为本对比例制备的石墨-硅基复合负极材料的扫描电子显微镜(SEM)图片,观察可以发现,石墨表面附着大量游离硅颗粒,硅颗粒呈球形,粒径约为 $0.5\sim 1\mu\text{m}$ 。

[0096] 将各实施例及对比例分别制备的石墨-硅基复合负极材料称取一定质量(5mg)分别溶于足量的氢氧化钠溶液中,进行稀释后,进行ICP(电感耦合等离子光谱)并测量计算硅的质量分数,测试结果列于表1中。

[0097] 硅的质量分数w为:

$$[0098] \quad W = \frac{ICP \times 10mL}{5\mu g} * 100\%$$

[0099] 式中, ICP为稀释后的溶液浓度, ppm。

[0100] 表1

[0101]

编号	ICP结果 (ppm)	硅的质量分数 (%)
实施例1	7.735	15.47
实施例2	9.29	18.58
实施例3	7.66	15.32
实施例4	9.735	19.47
实施例5	7.665	15.33
对比例1	7.76	15.52
对比例2	9.22	18.44
对比例3	9.105	18.21
对比例4	9.235	18.47
对比例5	7.605	15.21

[0102] 将各实施例及对比例分别制备的复合负极材料装配成半电池进行循环性能的测试, 其中, 以石墨-硅基复合负极材料涂覆的电池作为正极, 锂片作为对电极。极片中各组分的占比为: 负极材料88%, 粘结剂CMC 10%, 导电剂SP 2%; 极片上活性材料的负载量为1.5mg/cm<sup>2</sup>。以下各实施例与对比例采用相同的方式组装半电池。

[0103] 测试采用的电流密度为0.2C, 电化学测试结果如下表2所示。

[0104] 表2

[0105]

编号	首次可逆容量 (mAh/g)	100个循环后容量 (mAh/g)	容量保持率 (%)
实施例 1	815	732	89.82%
实施例 2	923	857	92.80%
实施例 3	801	711	88.76%
实施例 4	1003	886	88.37%
实施例 5	817	736	90.09%
对比例 1	819	405	49.45%
对比例 2	905	678	68.23%
对比例 3	897	731	81.49%
对比例 4	912	688	75.44%
对比例 5	812	513	63.17%

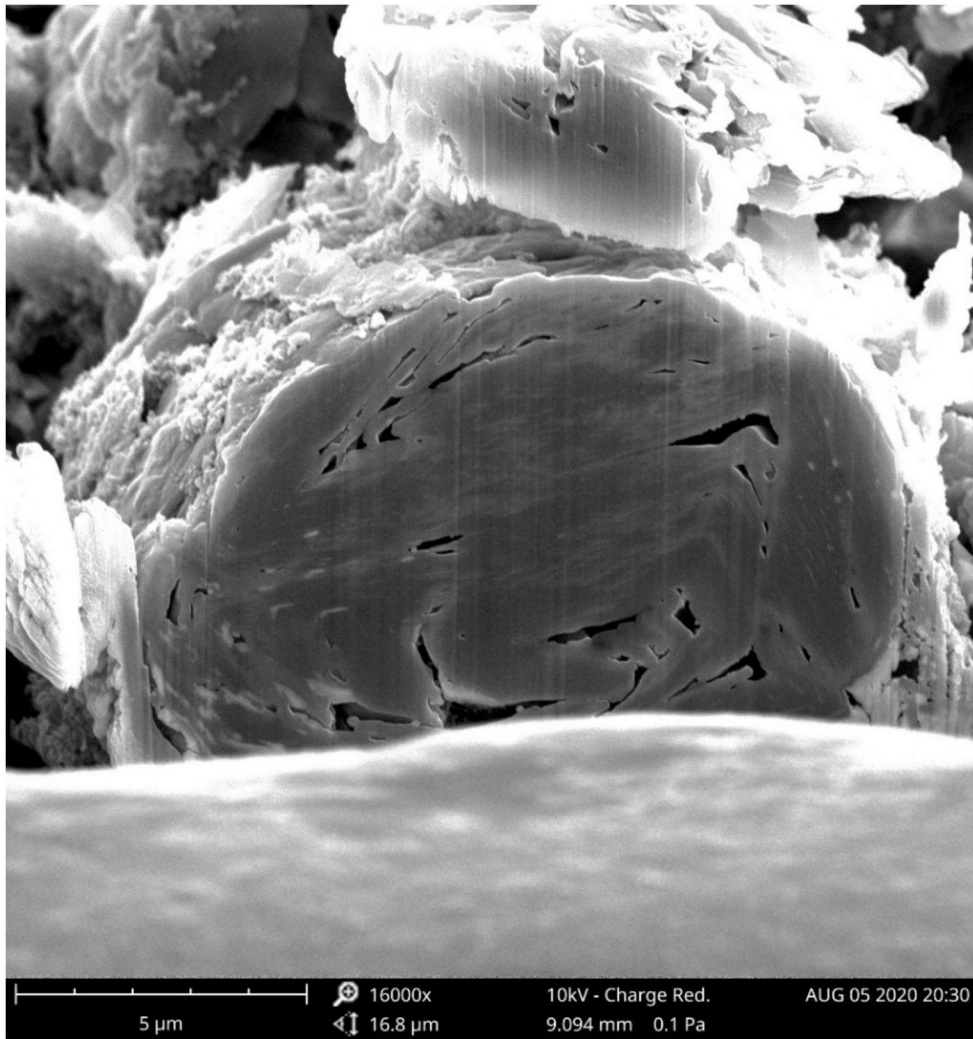


图1

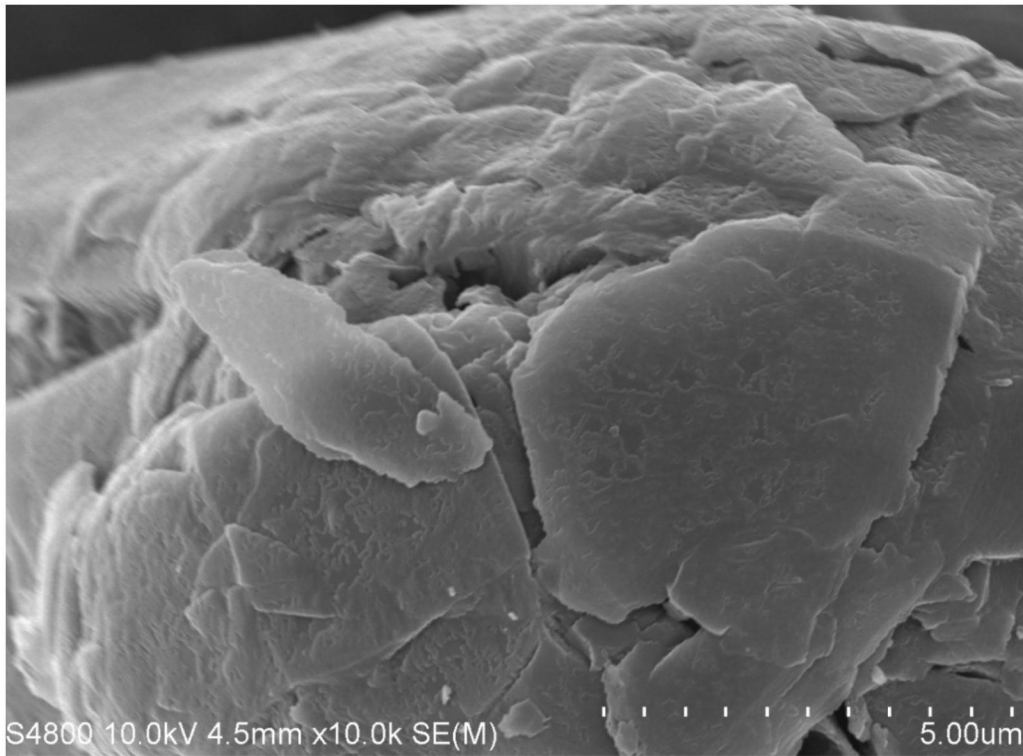


图2

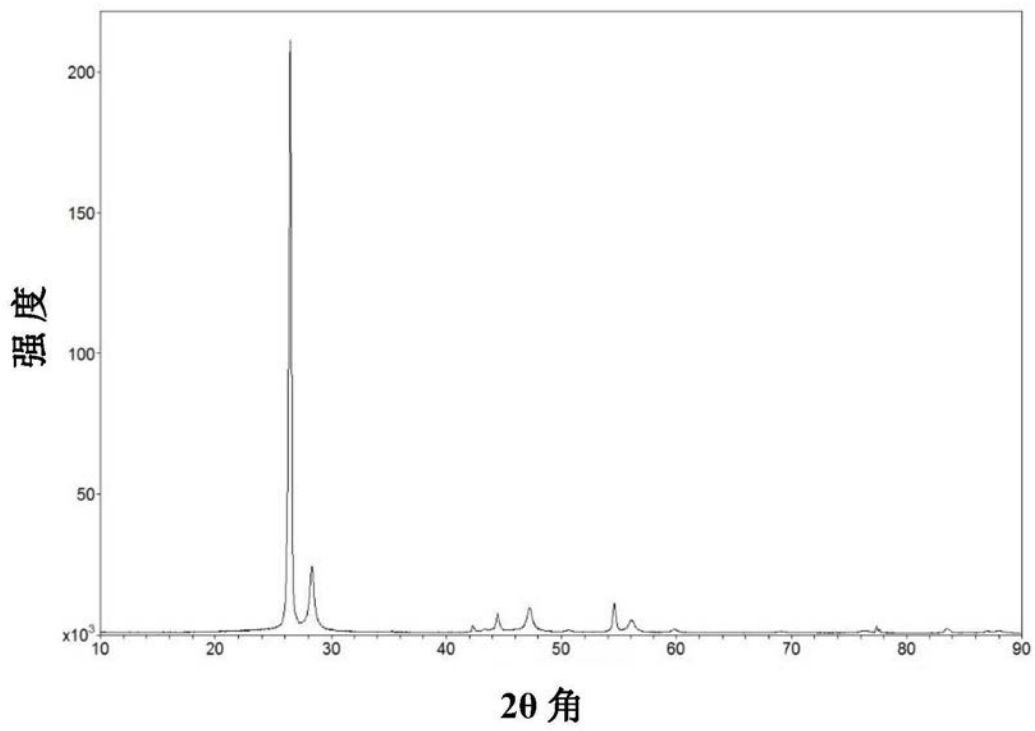


图3

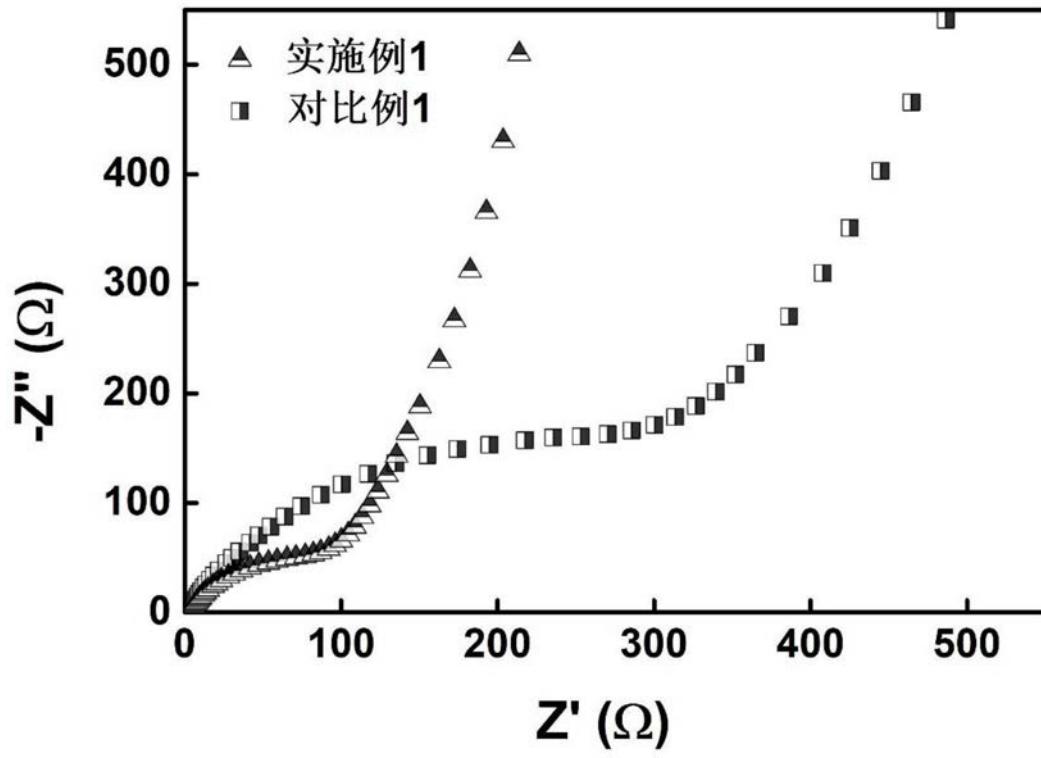


图4

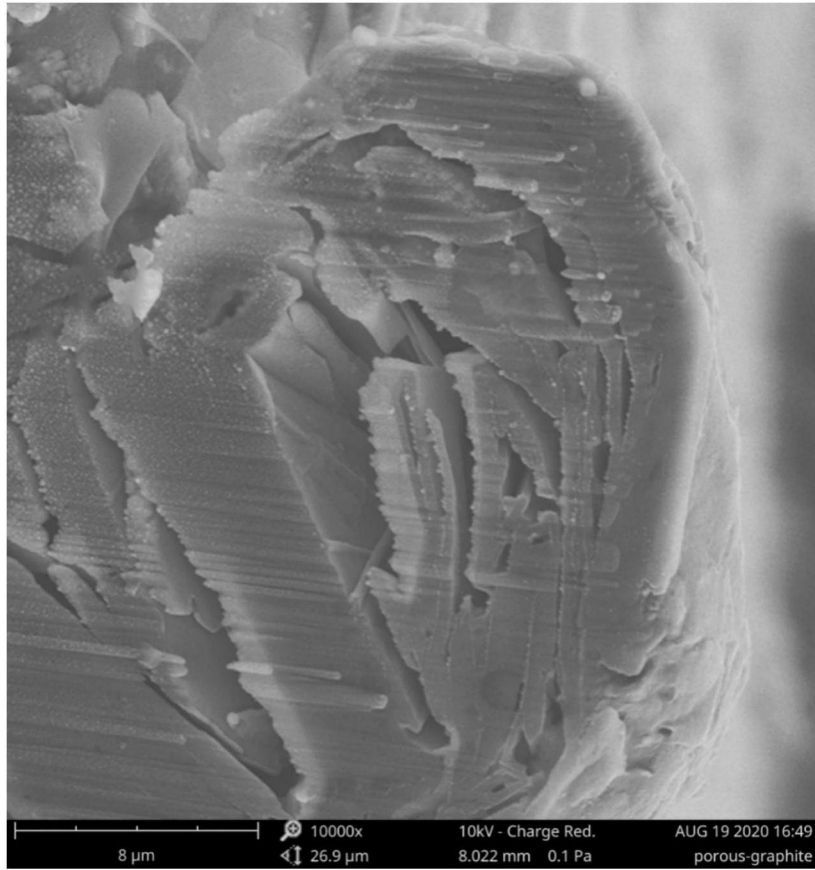


图5

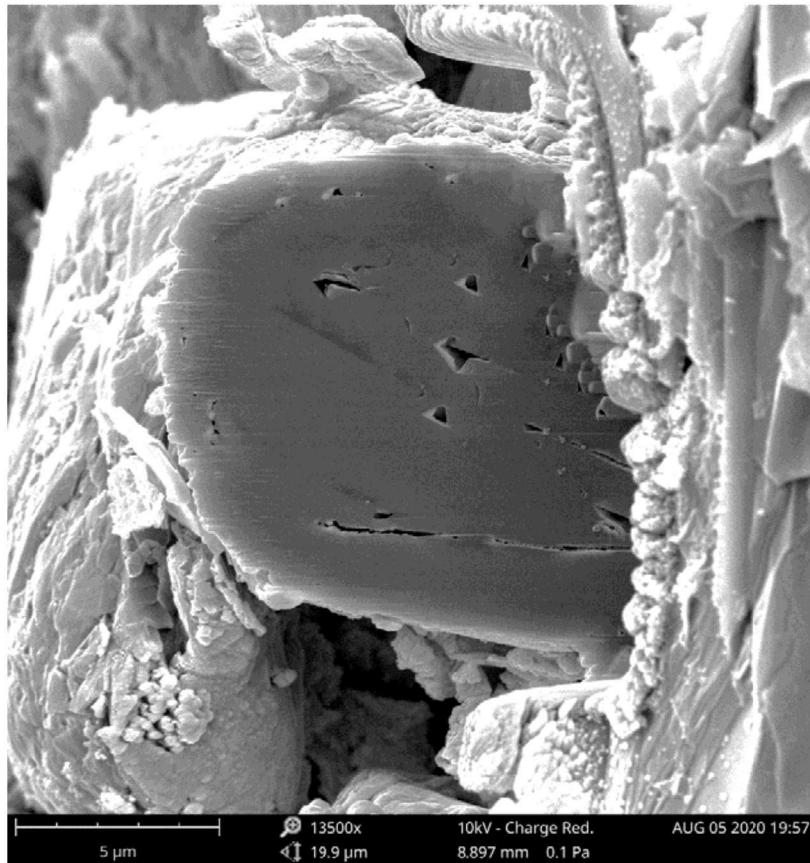


图6

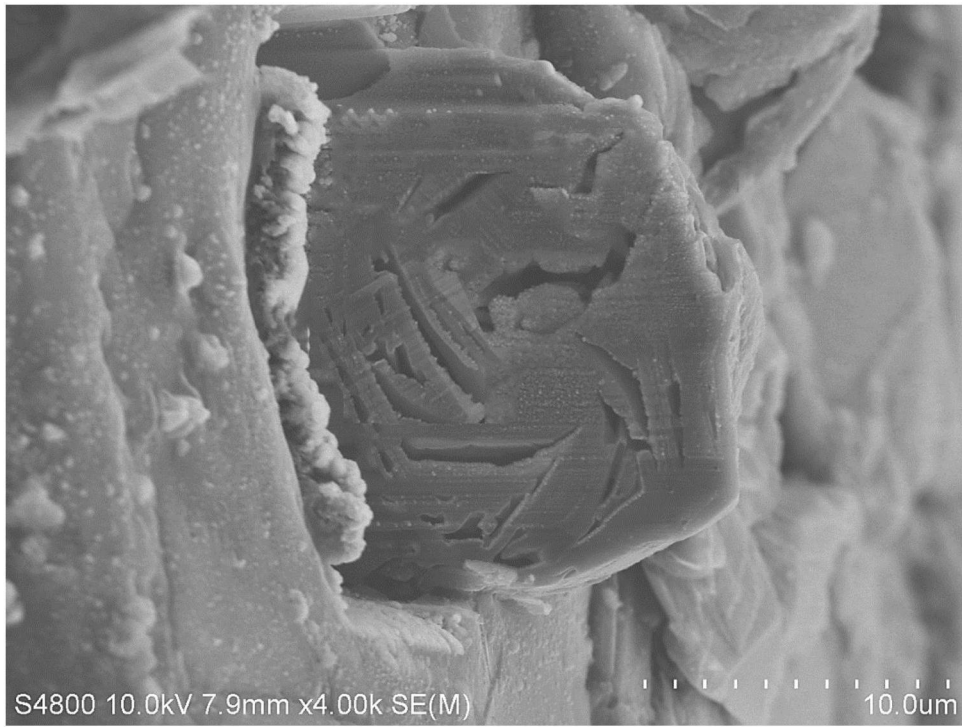


图7

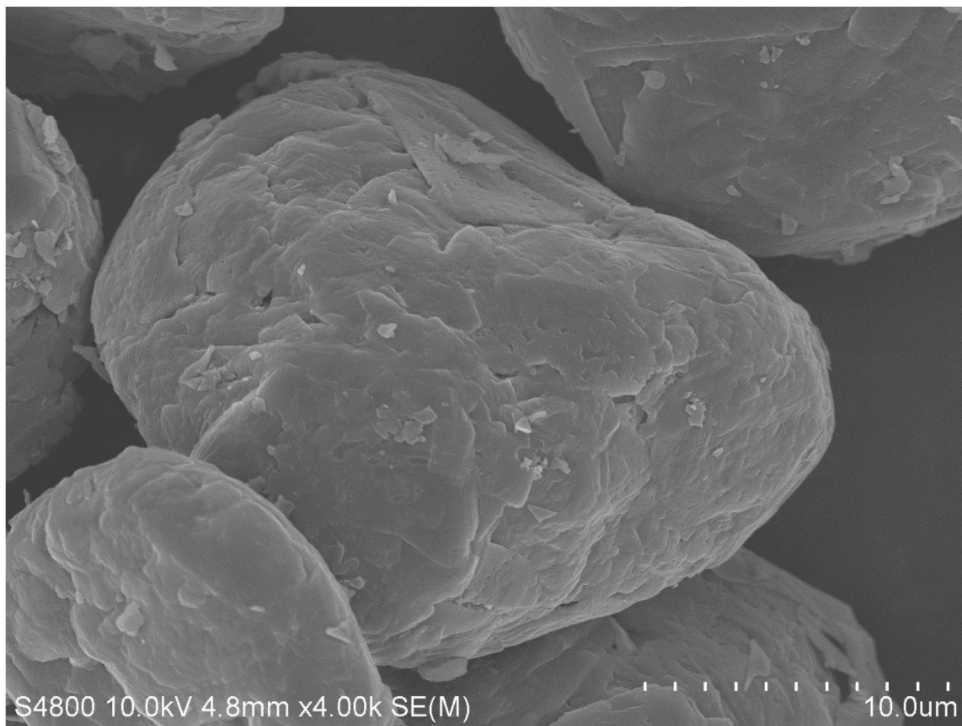


图8



图9