



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103107315 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 30

(21) 申请号 201210442906. X

(22) 申请日 2012. 11. 08

(66) 本国优先权数据

201110354777. 4 2011. 11. 10 CN

(73) 专利权人 北京有色金属研究总院

地址 100088 北京市西城区新街口外大街 2 号

(72) 发明人 卢世刚 杨娟玉 王星明 丁海洋  
高哲峰

(74) 专利代理机构 北京北新智诚知识产权代理有限公司 11100

代理人 程凤儒

(51) Int. Cl.

H01M 4/38(2006. 01)

H01M 4/62(2006. 01)

B82Y 30/00(2011. 01)

(56) 对比文件

CN 101609891 A, 2009. 12. 23, 说明书第 2 页第 4 段 - 第 7 页第 5 段 .

CN 101609891 A, 2009. 12. 23, 说明书第 2 页第 4 段 - 第 7 页第 5 段 .

CN 101736354 A, 2010. 06. 16, 说明书第 4-20, 64-70, 82-83 段 .

审查员 郭翠霞

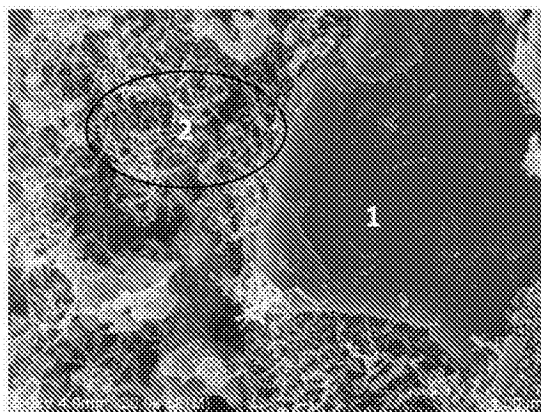
权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 3 页

(54) 发明名称

一种纳米硅碳复合材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种锂离子电池用纳米硅碳复合负极材料及其制备方法, 其以二氧化硅和碳组成的多孔电极为原料, 通过熔盐电解方法二氧化硅原位电化学还原形成碳载纳米硅的纳米硅碳复合材料。该材料硅和碳之间通过纳米碳化硅连接, 是一种冶金级的结合, 提高了纳米硅和碳复合材料的电化学循环稳定性。本发明提供的纳米硅碳复合材料的制备方法是将碳和二氧化硅粉末组成的多孔块体, 与导电的阴极集流体复合作为阴极, 以石墨或惰性阳极作为阳极, 置于以  $\text{CaCl}_2$  电解质或含有  $\text{CaCl}_2$  的混盐熔体电解质中构成电解槽, 在阴极和阳极之间施加电解直流电压, 控制电解电压、电解电流密度和电解电量, 使得多孔块体中的二氧化硅电解还原成纳米硅, 在阴极制得锂离子电池用纳米硅碳复合材料。



1. 一种锂离子电池用纳米硅碳复合材料,其特征在于:该材料中含有作为基体的碳、分散在作为基体的碳上的纳米硅、分散在作为基体的碳和纳米硅界面处的纳米碳化硅 SiC、包覆在除纳米硅与碳相连的界面以外的纳米硅表面上的硅氧化物  $\text{SiO}_x$ ,  $0 < x \leq 2$ ; 各组分的质量百分比例为:2-40%的纳米硅,55-90%的碳,0.1~3%的纳米 SiC,1~5%的硅氧化物  $\text{SiO}_x$ 。

2. 按照权利要求 1 所述的锂离子电池用纳米硅碳复合材料,其特征在于:所述纳米硅的质量百分比例为 5~35%。

3. 按照权利要求 1 所述的锂离子电池用纳米硅碳复合材料,其特征在于:所述碳的质量百分比例为 60~85%。

4. 按照权利要求 1 所述的锂离子电池用纳米硅碳复合材料,其特征在于:所述的碳呈球形状、类球形状、片状、线状、管状中的至少一种。

5. 按照权利要求 1 所述的锂离子电池用纳米硅碳复合材料,其特征在于:所述纳米硅为纳米硅线、纳米硅球形颗粒、纳米硅管、纳米硅片中的至少一种。

6. 按照权利要求 5 所述的锂离子电池用纳米硅碳复合材料,其特征在于:所述纳米硅球形颗粒的粒径小于 100nm,纳米硅线的直径小于 100nm,纳米硅管的直径小于 100nm,纳米硅片的厚度小于 100nm。

7. 按照权利要求 1 所述的锂离子电池用纳米硅碳复合材料,其特征在于:所述纳米碳化硅 SiC 呈颗粒状、线状、片状中的至少一种。

8. 按照权利要求 7 所述的锂离子电池用纳米硅碳复合材料,其特征在于:所述颗粒状纳米 SiC 的粒径小于 100nm,线状纳米 SiC 的直径小于 100nm,片状纳米 SiC 的厚度小于 100nm。

9. 一种权利要求 1-8 中任一项所述锂离子电池用纳米硅碳复合材料的制备方法,其特征在于:先将粒径为 10nm 至  $1\mu\text{m}$  二氧化硅粉末加入到质量百分含量 60%~400%的蒸馏水、无水乙醇、乙二醇、丙醇中的一种或两种,其中,质量百分含量 60%~400%的蒸馏水、无水乙醇、乙二醇、丙醇等中的一种或两种,是相对于二氧化硅粉末的 100%质量百分含量来说;机械搅拌制成二氧化硅胶体,再将碳颗粒材料加入二氧化硅胶体中,其中,二氧化硅粉末的质量百分比为:10~90wt%;碳颗粒材料的质量百分比为:90~10wt%,二氧化硅粉末和碳颗粒材料的总质量为 100wt%;混合均匀,经干燥、破碎成碳和二氧化硅混合物,该混合物热压成多孔块体,或模压或模灌成型后烧结成多孔块体;控制多孔块体孔隙率、密度、电阻率;所述多孔块体的孔隙率为 5~65 体积%;所述多孔块体的密度为  $0.80 \sim 2.10\text{g}/\text{cm}^3$ ;所述多孔块体的电阻率为  $0.001 \sim 100\Omega \cdot \text{cm}$ ;将碳和二氧化硅组成的多孔块体,与导电的阴极集流体复合作为阴极,以石墨或惰性阳极作为阳极,置于以  $\text{CaCl}_2$  电解质或含有  $\text{CaCl}_2$  的混盐熔体电解质中构成电解槽,在阴极和阳极之间施加电解直流电压,控制电解电压、电解电流密度和电解电量,使得多孔块体中的二氧化硅电解还原成纳米硅,在阴极制得锂离子电池用纳米碳硅复合材料;所述电解电压低于电解质的理论分解电压,电解电流密度为大于电解槽的背景电流密度,电解时间为电解电量达到理论所需电量及以上所需要的时间。

10. 按照权利要求 9 所述的制备方法,其特征在于:所述碳颗粒材料选自天然石墨、人造石墨、无定形碳、碳纳米管中的至少一种。

11. 按照权利要求 9 所述的制备方法,其特征在于:所述碳颗粒材料粒径为 10nm 至 50  $\mu\text{m}$ 。

12. 按照权利要求 9 所述的制备方法,其特征在于:所述热压温度为 900 ~ 1400 $^{\circ}\text{C}$ ,热压压力为 8 ~ 40Mpa,保温时间为 1 ~ 5h;所述烧结温度为 800 ~ 1500 $^{\circ}\text{C}$ ,烧结的时间为 1 ~ 8 小时。

13. 按照权利要求 9 所述的制备方法,其特征在于:所述含有  $\text{CaCl}_2$  的混盐熔体电解质为  $\text{CaCl}_2+\text{MY}^1$ ,其中,在含有  $\text{CaCl}_2$  的混盐熔体电解质中,  $\text{CaCl}_2$  的摩尔百分比 40 至 95%,余量为  $\text{MY}^1$ , M 为 Ba、Li、Al、Cs、Na、K、Mg、Rb、Be 或 Sr,  $\text{Y}^1$  为 Cl 或 F。

14. 按照权利要求 9 所述的制备方法,其特征在于:所述的电解质中包含氧化钙  $\text{CaO}$ ,氧化钙含量占电解质总量的摩尔百分比为 0.001 ~ 20%。

15. 按照权利要求 9 所述的制备方法,其特征在于:电解在 500-1000 $^{\circ}\text{C}$  的温度下进行。

16. 一种锂离子电池,该电池包括正极、负极及非水电解液,其特征在于:所述负极包括权利要求 1-8 中任一所述纳米硅碳复合材料。

## 一种纳米硅碳复合材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂离子电池用纳米硅碳复合材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 随着各种便携式电子设备的广泛应用和电动汽车的快速发展,对其动力系统——化学电源的需求和性能要求急剧增长,锂离子电池以其比能量大、工作电压高、自放电率小等优势广泛应用于移动电子终端设备领域,并且随着对高比能电源需求的增长,使得锂离子电池向着更高能量密度的方向发展。当前,商业化的锂离子电池普遍采用石墨类碳材料作为阳极材料,由于该电极本身较低的理论电化学容量(理论容量 372mAh/g)限制,通过改进电池制备工艺来提高电池性能已难以取得突破性进展,新型高比容量的锂离子电池电极材料的开发极具迫切性。Si、Sn 和 Sb 等金属是人们研究比较多的高容量阳极材料,其中硅具有比目前广泛使用的碳材料高 10 倍多的理论电化学容量(理论容量 4200mAh/g),低的嵌锂电压(低于 0.5V),嵌入过程中不存在溶剂分子的共嵌入,在地壳中含量丰富等优点而成为下一代高比能动力电池优选负极之一。但由于硅材料本身导电性能差,加之在电化学嵌脱锂时产生的严重体积效应(体积变化率:280%~310%),造成材料结构的破坏和机械粉化,导致电极材料间及电极材料与集流体的分离,进而失去电接触,致使电极的循环性能急剧下降。

[0003] 目前人们提出解决这一问题的办法主要有两种:方法之一就是硅纳米化。因为随着颗粒的减小,在一定程度上能够降低硅的体积变化,减小电极内部应力。但纳米材料在循环过程中易团聚,不足以使电池的性能改善到实用化。第二,采用纳米硅碳复合材料,即将具有电化学活性的纳米硅或硅合金材料嵌入或负载到碳材料中,碳材料一方面可以改善活性硅材料的导电性,另一方面碳材料可以作为“缓冲骨架”来分散和缓冲硅材料在充放电过程中由于体积变化所造成的电极内部应力,使纳米硅碳复合材料具有好的循环稳定性。最近有学者报道(Nature, 2008, 3:31-35),当硅纳米线用作锂离子电池负极材料时,它不仅具有接近理论值的电化学容量和较好的大电流充放电性能,也具有极其稳定的循环性,分析认为,由于电子在硅纳米线中沿径向一维传导,在充放电过程中晶体硅转变为非晶硅引起了纳米线相组成和结构发生变化,但其一维的结构特征保持不变,维持了电极良好的导电性和结构的稳定性。常温下锂离子的嵌入破坏纳米硅的晶体结构,生成亚稳态的锂和硅的化合物,脱锂后晶体硅转变为非晶硅,使其体积变化,导致电池循环性能下降。有研究表明非晶硅材料具有更好的容量保持能力和循环性能。在此基础上,Cui Y等(Nano Lett., 2009, 9:3370-3374, W02010/138617)提出采用化学气相沉积法在不锈钢基体上制备内核为晶体硅、外层为非晶硅的核-壳结构的硅纳米线用于锂离子电池负极材料,该核-壳结构硅材料中晶体硅内核充当充放电过程中的骨架和导体,非晶硅外层作为嵌脱锂的活性物质,具有这一结构特征的硅纳米线在充放电过程中由于非晶硅能保证结构稳定性,晶体硅内核的导电性也不会被破坏,因此该核壳结构材料的循环稳定性相比晶体硅纳米线得到了进一步提高。Yushin G等采用同样的方法制备了三维多孔碳载纳米硅颗粒(Nature

Materials, 2010, 9:353-358) 复合结构硅材料用作锂离子电池负极材料时, 三维多孔碳作为骨架材料, 一方面可以为纳米硅颗粒提供有效的导电网络, 另一方面多孔碳的柔韧性也可以缓冲纳米硅颗粒的体积膨胀, 在一定程度上能抑制硅材料在充放电过程中的体积效应, 同时改善了硅材料的导电性能, 从而提高了该类材料的循环稳定性。Esmanski A 等采用模板法制备三维多孔碳包覆硅复合结构硅材料 (Adv. Funct. Mater., 2009, 19:1999 - 2010) 用作锂离子电池负极材料时, 碳包覆能提供导电网络和缓冲硅的体积效应, 同时三维多孔结构也能容纳硅材料在充放电循环过程中的体积效应, 具有好的循环稳定性。由此我们可以知道, 在纳米硅碳复合材料中, 碳材料主要起到导电和缓冲硅材料的体积膨胀的作用, 在纳米硅碳复合材料充放电过程中, 纳米硅材料必须跟碳材料有效结合才能发挥硅材料的电化学容量, 如果在反复充放电过程中纳米硅材料由于多次膨胀和收缩从碳材料上脱落, 那么硅材料与材料失去电接触而不能发挥电化学容量。有研究表明, 这些纳米硅碳复合材料由于都是在碳基体上沉积纳米硅或在纳米硅基体上包覆碳, 由于柔性碳材料的延展性有限, 在长期循环过程中不能有效抑制硅材料巨大的体积效应, 随着循环的进行, 硅和碳之间的物理结合会变得越来越差, 最终导致硅和碳材料的分离失去电接触, 使得材料的循环稳定性变差, 无法满足锂离子电池用负极材料循环稳定性的要求。综上所述, 纳米硅材料的微观结构及与碳材料的有效结合是影响硅碳复合材料性能的关键因素。另外, 目前制备这些纳米硅碳复合材料方法主要包括化学气相沉积法、热气相沉积法、高温裂解、高能球磨等方法。这些制备方法或涉及工艺过程复杂(如模板法), 或过程难以控制、所需设备昂贵(如化学气相沉积法), 很难实现批量生产。

## 发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服现有硅碳复合材料用作锂离子电池负极材料时嵌脱锂过程中由于硅材料的巨大体积效应导致硅和碳材料的分离使得此类材料的循环稳定性变差的缺陷, 提供一种循环稳定性好的纳米硅碳复合材料。本发明同时还提供一种纳米硅碳复合材料的制备方法, 该方法生产流程短、无污染、操作简单、原料易得、设备便宜, 易于连续生产。

[0005] 本发明采用以下技术方案:

[0006] 本发明提供一种锂离子电池用纳米硅碳复合材料, 其特征在于: 该材料中含有碳基体、分散在碳基体上的纳米硅、分散在碳基体和纳米硅界面处的纳米碳化硅  $\text{SiC}$ 、包覆在纳米硅除与碳基体相连的界面以外的表面的硅氧化物  $\text{SiO}_x$ ,  $0 < x \leq 2$ 。各组分的质量百分比为: 2-40% 的纳米硅, 55-90% 的碳, 0.1-3% 的纳米  $\text{SiC}$ , 1-5% 的硅氧化物  $\text{SiO}_x$ 。纳米硅的质量百分比进一步优选为 5-35%。碳的质量百分比进一步优选为 60-85%。

[0007] 本发明提供的锂离子电池用纳米硅碳复合材料中的碳基体呈球形状、类球形状、片状、线状、管状中的至少一种。碳基体的尺寸为  $0.01-50 \mu\text{m}$ 。纳米硅呈球形颗粒状、线状、管状、片状中的至少一种。纳米硅为纳米硅线、纳米硅球形颗粒、纳米硅管、纳米硅片中的至少一种。纳米硅球形颗粒的粒径小于  $100\text{nm}$ , 纳米硅线的直径小于  $100\text{nm}$ , 纳米硅管的直径小于  $100\text{nm}$ , 纳米硅片的厚度小于  $100\text{nm}$ 。纳米碳化硅  $\text{SiC}$  呈颗粒状、线状、片状中的至少一种。颗粒状纳米  $\text{SiC}$  的粒径小于  $100\text{nm}$ , 线状  $\text{SiC}$  的直径小于  $100\text{nm}$ , 片状  $\text{SiC}$  的厚度小于  $100\text{nm}$ 。包覆在除纳米硅与碳相连的界面以外的纳米硅表面上的硅氧化物  $\text{SiO}_x$ ,  $0 < x \leq 2$ , 包

覆层的厚度为 1-5nm。

[0008] 本发明提供一种纳米硅碳复合材料的制备方法,其具体步骤是:先将二氧化硅粉末制成二氧化硅胶体,再将碳颗粒材料加入二氧化硅胶体中,其中,二氧化硅粉末的质量百分比为:10~90wt%;碳颗粒材料的质量百分比为:90~10wt%,二氧化硅粉末和碳颗粒材料的总质量为 100wt%;混合均匀,经干燥、破碎成二氧化硅/碳混合物,该混合物热压成多孔块体,或模压或模灌成型后烧结成多孔块体。控制多孔块体孔隙率、密度、电阻率。将碳和二氧化硅粉末组成的多孔块体,与导电的阴极集流体复合作为阴极,以石墨或惰性阳极作为阳极,置于以  $\text{CaCl}_2$  电解质或含有  $\text{CaCl}_2$  的混盐熔体电解质中构成电解槽,在阴极和阳极之间施加电解直流电压,控制电解电压、电解电流密度和电解电量,使得多孔块体中的二氧化硅电解还原成纳米硅,在阴极制得锂离子电池用纳米碳硅复合材料。

[0009] 所述二氧化硅粉末粒径为 10nm 至  $1\mu\text{m}$ 。

[0010] 所述碳颗粒材料选自天然石墨、人造石墨、无定形碳、碳纳米管中的至少一种。

[0011] 所述碳颗粒材料粒径为 10nm 至  $50\mu\text{m}$ 。

[0012] 所述热压温度为  $900\sim 1400^\circ\text{C}$ ,热压压力为  $8\sim 40\text{Mpa}$ ,保温时间为  $1\sim 5\text{h}$ ;所述烧结温度为  $800\sim 1500^\circ\text{C}$ ,烧结的时间为  $1\sim 8$  小时。

[0013] 所述多孔块体的孔隙率为 5~65 体积%。

[0014] 所述多孔块体的密度为  $0.80\sim 2.10\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0015] 所述多孔块体的电阻率为  $0.001\sim 100\Omega\cdot\text{cm}$ 。

[0016] 所述含有  $\text{CaCl}_2$  的混盐熔体电解质为  $\text{CaCl}_2+\text{MY}^1$ ,其中,在含有  $\text{CaCl}_2$  的混盐熔体电解质中, $\text{CaCl}_2$  的摩尔百分比为 40 至 95%,余量为  $\text{MY}^1$ ,M 为 Ba、Li、Al、Cs、Na、K、Mg、Rb、Be 或 Sr,  $\text{Y}^1$  为 Cl 或 F。

[0017] 所述的电解质中包含氧化钙  $\text{CaO}$ ,氧化钙含量占电解质总量的摩尔百分比为  $0.001\sim 20\%$ 。

[0018] 电解在  $500\sim 1000^\circ\text{C}$  的温度下进行。

[0019] 所述电解电压低于电解质的理论分解电压,电解电流密度为大于电解槽的背景电流密度,电解时间为电解电量达到理论所需电量及以上所需要的时间。

[0020] 本发明提供了一种锂离子电池,该电池包括正极、负极及非水电解液,所述负极包括本发明中所述纳米硅碳复合材料。

[0021] 本发明具备如下特点:

[0022] (1) 通过调节原料二氧化硅和碳的比例可以调节纳米硅碳复合材料中的硅碳比例,纳米硅碳复合材料的嵌锂容量即比容量可以调节;

[0023] (2) 通过控制二氧化硅和碳组成的多孔块体的孔隙率、密度和电阻率使得二氧化硅电化学还原成纳米硅原位形成纳米硅碳复合材料过程中材料的结构和均匀性得到有效控制;

[0024] (3) 通过控制电解电压、电解电流密度和电解电量可以调节电解产物纳米硅碳复合材料中碳化硅含量,控制硅和碳之间的冶金结合程度,从而提高纳米硅碳复合材料的电化学循环稳定性;

[0025] (4) 所用原料来源丰富,价格便宜,原材料及制备过程均对环境无污染;

[0026] (5) 工艺过程简单,操作简便,设备简易;

[0027] (6) 原料和产物均以固态形式加入或移出,易于实现连续化生产。

### 附图说明

[0028] 附图 1 为实施例 3 以碳纤维与二氧化硅混合物为原料在 900℃ 下本发明制备碳纤维负载纳米硅颗粒复合材料的扫描电子显微镜 (SEM) 图像。

[0029] 附图 2 为实施例 1 以石墨片与二氧化硅混合物为原料在 950℃ 下本发明制备石墨片上生长硅纳米线复合材料的扫描电子显微镜 (SEM) 图像,其中,1 为碳基体;2 为纳米硅线。

[0030] 附图 3 为实施例 1 以石墨片与二氧化硅混合物为原料在 950℃ 下本发明制备石墨片上生长的单根硅纳米线的结构和组成分析图像,a) TEM 图;b) HRTEM 图;c) STEM 图;d) EDS 线扫描图。

[0031] 附图 4 为实施例 1 以石墨片与二氧化硅混合物为原料在 950℃ 下本发明制备石墨片上生长硅纳米线复合材料的结构分析图像,a. 透射电镜 (TEM) 图;b. 选区电子衍射花样 (SEAD) 图;c. 高分辨透射电镜 (HRTEM) 图。

[0032] 附图 5 为实施例 1 在 950℃ 下本发明制备的纳米硅碳复合材料的 X 射线衍射图谱。

### 具体实施方式

[0033] 下面将进一步结合附图和实施例对本发明进行描述。这些描述只是为了进一步对本发明进行说明,而不是对本发明进行限制。

[0034] 本发明提供一种锂离子电池用纳米硅碳复合材料,该材料中含有碳基体、分散在碳基体上的纳米硅、分散在碳基体和纳米硅界面处的纳米碳化硅 SiC、包覆在除纳米硅与碳基体相连的界面以外的纳米硅表面的硅氧化物  $\text{SiO}_x$ ,  $0 < x \leq 2$ 。

[0035] 该复合材料先将二氧化硅粉末制成二氧化硅胶体,再将碳颗粒材料加入二氧化硅胶体中,其中,二氧化硅粉末的质量百分比为:10 ~ 90wt%;碳颗粒材料的质量百分比为:90 ~ 10wt%,二氧化硅粉末和碳颗粒材料的总质量为 100wt%;机械混捏混合均匀,经干燥、破碎、成型步骤后制成碳和二氧化硅多孔块体。通过控制二氧化硅和碳组成的多孔块体的孔隙率、密度和电阻率使得二氧化硅电化学还原成纳米硅原位形成纳米硅碳复合材料过程中材料的结构和均匀性得到有效控制;同时通过控制电解电压、电解电流密度和电解电量,利用二氧化硅电化学还原的特点,即只能通过二氧化硅(硅源相)/硅或碳(导电相)/电解质(导离子相)三相界面电解还原的特点,控制二氧化硅电解还原速度,达到控制纳米硅材料在碳基体表面的分散均匀性、与碳界面结合程度、及硅氧化物包覆层厚度。纳米硅与碳材料的结合程度主要是由碳硅界面处碳化硅的分布与含量决定。纳米硅与碳连接处界面可以形成少量高硬度的刚性碳化硅,这是一种冶金级的结合,大大增强了纳米硅和碳材料之间的结合力;同时少量的刚性碳化硅与柔性碳材料相比可以大大降低纳米硅碳复合材料在嵌脱锂过程中纳米硅材料体积变化,使得纳米硅碳复合材料中硅和碳不会因为循环次数的增加而彼此分离,从而提高了纳米硅碳复合材料的循环稳定性。

[0036] 该材料中的纳米硅是通过电化学方法熔盐电解原料中的二氧化硅而得到的,而碳基体来源于原料中的碳材料。因此可以通过调节原料二氧化硅和碳的比例来调节纳米硅碳复合材料中的纳米硅和碳基体的比例。因为硅碳复合材料中碳基体主要起导电和缓冲硅材

料体积效益的作用,电化学比容量主要由纳米硅提供,因此通过控制纳米硅碳复合材料中纳米硅和碳基体的比例可以调节该复合材料的嵌锂容量。硅碳比例过低( $\text{Si}\% < 2\text{wt}\%$ ),纳米硅碳复合材料的理论比容量仅为  $430\text{mAh/g}$  与单纯石墨负极的理论比容量  $372\text{mAh/g}$  接近,不能满足电池高比能量的需要。硅碳比例过高,在其他条件完全相同的情况下,该纳米硅碳复合材料的比容量也越高。但由此会带来两个方面的问题,由于纳米硅碳复合材料中纳米硅的含量增加,纳米硅所产生的总体的体积效应也会增强,影响复合材料的循环性能;另一方面,复合材料中纳米硅含量过高,会导致有部分纳米硅不能与碳基体结合,此部分的硅材料导电性能会比较差,同时该部分纳米硅不能跟碳形成冶金级有效结合使得硅因嵌脱锂导致的体积变化也越厉害,从而导致使用该纳米硅-碳复合材料的电池的循环性能差。

[0037] 纳米硅碳复合材料中的碳化硅是熔盐电解过程中形成的。虽然块体碳和块体硅生成碳化硅的反应在常温下是热力学自发反应,但块体硅和块体碳材料动力学反应发生一般需要温度在  $1400^\circ\text{C}$  以上才能发生。在该申请中由于纳米硅是电化学反应原位生成的,具有比较高的反应活性,因此纳米硅和原料中的碳材料在熔融盐中长时间浸泡后通过化学反应可缓慢生成少量纳米碳化硅。事实上只有在纳米硅和碳材料同时存在的地方才能生成碳化硅。生成的碳化硅由于具有高硬度和高的强度,可以限制纳米硅碳复合材料在嵌脱锂过程中硅材料的体积变化,使得纳米硅碳复合材料中硅和碳不会因为循环次数的增加而彼此分离,大大提高了单质硅和单质碳之间的结合程度,从而提高了纳米硅碳复合材料的循环稳定性。但由于碳化硅是没有电化学活性的,碳化硅含量过高会降低纳米硅碳复合材料的比容量。因此,应尽量控制纳米硅碳复合材料中低的碳化硅含量。由于碳化硅动力学反应极难进行,必须在熔融盐中长时间浸泡后才能缓慢生成,因此,通过控制电解电压、电解电流密度和电解电量及电解温度来控制二氧化硅电解还原速率,可以调节电解产物纳米硅碳复合材料中碳化硅的含量,从而控制硅和碳之间的冶金结合程度,在保证纳米硅碳复合材料的比容量的前提下达到提高纳米硅碳复合材料的电化学循环稳定性的目的。

[0038] 纳米硅碳复合材料中的碳基体来源于原料中的碳材料,可以为锂离子电池领域常用的石墨类负极材料,如天然石墨、人造石墨、中间相碳微球等;也可以是锂离子电池用的导电类碳材料,如乙炔黑、碳黑、碳纤维或碳管等。此外,碳材料可以为石墨类负极、导电类碳中的一种或几种。由于纳米硅碳复合材料中的碳基体是原料碳颗粒在熔盐中与纳米硅反应生成碳化硅后的剩余的碳材料,其化学组成、形貌、尺寸、结构与原料碳颗粒具有继承性,基本与原料碳颗粒相同。

[0039] 纳米硅碳复合材料中的纳米硅表面的硅氧化物  $\text{SiO}_x$  包覆层来源于原料中未完全还原的二氧化硅或电解产物纳米硅碳复合材料中的还原生成的纳米硅在后处理过程中被再次氧化,因此硅氧化物包覆在纳米硅表面。通过控制电解电量即电解时间可以调节电解产物纳米硅碳复合材料中硅氧化物的含量。如控制电解时间足够使得原料二氧化硅彻底电解,但由于熔盐电解温度一般都在  $500^\circ\text{C}$  及以上进行,还原生成的纳米硅活性很高,在电解产物从电解槽中提出后洗涤过程中纳米硅表面会有部分氧化,因此硅氧化物在纳米硅材料表面总是存在的,但硅氧化物包覆层厚度一般只有  $1\text{--}5\text{nm}$ 。纳米硅碳复合材料中硅氧化物由于能嵌锂,嵌锂后形成的包覆在纳米硅表面的硅酸锂不但具有良好的导电性,并且能够有效限制硅嵌脱锂过程中的体积变化。因此,纳米硅碳复合材料中的硅氧化物有利于提高硅碳复合材料的循环稳定性,但由于硅氧化物嵌锂后形成的硅酸锂不能完全将锂脱出,



因此使得纳米硅碳复合材料的首次库伦效率较低。

[0040] 因此, 纳米硅碳复合材料中各组分的质量百分比例为: 各组分的质量百分比例为: 2~40% 的纳米硅, 55~90% 的碳, 0.1~3% 的纳米 SiC, 1~5% 的硅氧化物  $\text{SiO}_x$ 。纳米硅的质量百分比例进一步优选为 5~35%。碳的质量百分比例进一步优选为 60~85%。

[0041] 本发明的纳米硅碳复合材料具有以下结构特征: 碳基体呈球形状、类球形状、片状、线状、管状中的至少一种。碳基体的尺寸为 0.01~50  $\mu\text{m}$ 。纳米硅呈颗粒状、线状、管状、片状中的至少一种。纳米硅为纳米硅线、纳米硅颗粒、纳米硅管、纳米硅片中的至少一种。纳米硅颗粒的粒径小于 100nm, 纳米硅线的直径小于 100nm, 纳米硅管的直径小于 100nm, 纳米硅片的厚度小于 100nm。纳米碳化硅 SiC 呈颗粒状、线状、片状中的至少一种。颗粒状纳米 SiC 的粒径小于 100nm, 线状 SiC 的直径小于 100nm, 片状 SiC 的厚度小于 100nm。包覆在除纳米硅与碳相连的界面以外的纳米硅表面上的硅氧化物  $\text{SiO}_x$ ,  $0 < x \leq 2$ , 包覆层的厚度为 1~5nm。

[0042] 由此可见, 纳米硅碳复合材料的组成、结构与该材料电化学性能是息息相关。以二氧化硅和碳材料组成的多孔块体为原料电解还原制备纳米硅碳复合材料, 由于二氧化硅电化学还原成纳米硅存在只能通过二氧化硅(硅源相)/硅或碳(导电相)/电解质(导离子相)三相界面电解还原的特点。因此, 影响纳米硅碳复合材料中纳米硅、碳、碳化硅及硅氧化物的组成、结构与电化学性能的关键因素有: 1) 以碳和二氧化硅组成的多孔块体的组成、结构与物理性能(如孔隙率、孔径、密度和电阻率); 2) 熔盐电解的电解工艺条件(如电解电压、电解电量、电解电流密度、电解温度, 电解质组成等)。

[0043] 以碳和二氧化硅组成的多孔块体的性能对纳米硅碳复合材料有何影响? 先将二氧化硅粉末制成二氧化硅胶体, 再将碳颗粒材料加入二氧化硅胶体中, 混合均匀, 经干燥、破碎成二氧化硅/碳混合物, 该混合物热压成多孔块体, 或模压或模灌成型后烧结成多孔块体。在多孔块体制备工艺过程中成型工艺的温度和压力对多孔电极孔隙率有决定性影响。以热压成型为例, 以 40wt% 的纯度为 99.9% 的纳米  $\text{SiO}_2$  粉末与 60wt% 的粒径为 10 至 21  $\mu\text{m}$  类球形石墨为原料, 当热压压力都是 20Mpa、保压时间都是 1h, 成型温度分别为 900°C 和 1400°C 时, 多孔块体孔隙率分别为 63 体积% 和 20 体积%。成型温度为 900°C 孔隙率为 63 体积% 的多孔块体中二氧化硅仍然保持单个颗粒形貌, 因此, 二氧化硅颗粒中存在较多的孔; 而成型温度为 1400°C 孔隙率为 20 体积% 的多孔块体中二氧化硅由于高温烧结成二氧化硅块体, 在二氧化硅中很少有孔存在。这种二氧化硅形貌和孔结构的差异, 直接影响电解产物纳米硅碳复合材料的组成、形貌和结构。在相同的电解工艺条件下, 成型温度为 900°C 孔隙率为 63 体积% 的多孔块体电解还原得到的纳米硅碳复合材料中纳米硅主要是以球形纳米颗粒存在, 很少有硅纳米线, 纳米硅碳复合材料的首次嵌锂容量为 1108mAh/g, 首次库伦效率为 73%, 循环 100 周容量保持率为 90%; 而 1400°C 孔隙率为 20% 的多孔块体电解还原得到的是以硅纳米线为主的纳米硅碳复合材料, 其首次嵌锂容量为 1132mAh/g, 首次库伦效率为 86%, 循环 100 周容量保持率为 93%。碳和二氧化硅组成的多孔块体的孔隙率较大时, 例如多孔块体孔隙率大于 65 体积% 时, 电解过程中由于二氧化硅电解还原生成硅由于氧的脱出会造成体积缩小 50 体积%, 还原后由碳和硅组成的多孔块体孔隙率的增大, 使得多孔块体强度不够而不能完整的从熔盐中取出。碳和二氧化硅组成的多孔块体的孔隙率较小时, 例如多孔块体孔隙率小于 5 体积% 时, 多孔块体中能供熔融电解质氯化钙通过的孔隙较

少,电解还原反应速度降低,电解时间过长,导致产物中碳化硅含量过多。

[0044] 即使在多孔块体的组成、结构与物理性能相同的情况下,若熔盐电解工艺条件不同所得到的纳米硅碳复合材料性能也有差异。以 40wt%SiO<sub>2</sub>与 60wt% 碳组成的孔隙率为 23% 的多孔块体进行电解,电解温度 850℃,电解电压 2.7V,分别控制电解电量为理论电量的 1.2 倍和 1.5 倍制备纳米硅碳复合材料。1.2 倍电量的纳米硅碳复合材料首次嵌锂容量为 1112mAh/g,首次库伦效率为 86%,循环 100 周容量保持率为 91%;而理论电量 1.5 倍制备纳米硅碳复合材料首次嵌锂容量为 1148mAh/g,首次库伦效率为 87%,循环 100 周容量保持率为 90%。本发明提供的纳米硅碳复合材料的制备方法包括以下步骤:

[0045] 1. 本发明提供一种纳米硅碳复合材料的制备方法,其具体步骤是:将碳和二氧化硅粉末组成的多孔块体,与导电的阴极集流体复合作为阴极,以石墨或惰性阳极作为阳极,置于以 CaCl<sub>2</sub>电解质或含有 CaCl<sub>2</sub>的混盐熔体电解质中构成电解槽,在阴极和阳极之间施加电解直流电压,控制电解电压、电解电流密度和电解电量,使得多孔块体中的二氧化硅电解还原成纳米硅,在阴极制得锂离子电池用纳米硅碳复合材料。

[0046] 2. 所述碳和二氧化硅粉末组成的多孔块体的制作过程:先将为 10nm 至 1 μm 二氧化硅粉末加入到质量百分含量 60% ~ 400% 的蒸馏水、无水乙醇、乙二醇、丙醇等中的一种或两种,其中,质量百分含量 60% ~ 400% 的蒸馏水、无水乙醇、乙二醇、丙醇等中的一种或两种,是相对于二氧化硅粉末的 100% 质量百分含量来说;在行星式搅拌罐中制成胶体,搅拌时间为 1~12h;然后再将粒径为 10nm 至 50 μm 碳颗粒材料加入二氧化硅胶体中,其中,二氧化硅粉末的质量百分比为:10 ~ 90wt%;碳颗粒材料的质量百分比为:90 ~ 10wt%,二氧化硅粉末和碳颗粒材料的总质量为 100wt%;采用揉面机或混捏机等混合均匀,混合后的浆料空气气氛下干燥 6~24h,干燥后的物料经机械破碎后热压成多孔块体;热压温度为 900~1400℃,热压压力为 8~40Mpa,保温时间为 1~5h;或直接将湿混后的浆料模压或模灌成型,然后在惰性保护气氛中烧结温度为 800~1500℃,烧结的时间为 1~8 小时,得到多孔块体。

[0047] 3. 所述碳颗粒材料选自天然石墨、人造石墨、无定形碳、碳纳米管中的至少一种。

[0048] 4. 所述多孔块体的孔隙率为 5~65 体积%。所述多孔块体的密度为 0.80~2.10g/cm<sup>3</sup>。所述多孔块体的电阻率为 0.001~100 Ω·cm。

[0049] 5. 所述含有 CaCl<sub>2</sub>的混盐熔体电解质为 CaCl<sub>2</sub>+MY<sup>1</sup>,其中,在含有 CaCl<sub>2</sub>的混盐熔体电解质中,CaCl<sub>2</sub>的质量百分含量为 40 至 95wt%,余量为 MY<sup>1</sup>,M 为 Ba、Li、Al、Cs、Na、K、Mg、Rb、Be 或 Sr,Y<sup>1</sup>为 Cl 或 F。

[0050] 6. 所述的电解质中包含氧化钙 CaO,氧化钙含量占电解质总量的摩尔百分比为 0.001~20%。

[0051] 7. 电解在 500~1000℃ 的温度下进行。

[0052] 8. 所述电解电压低于电解质的理论分解电压,电解电流密度为大于电解槽的背景电流密度,电解时间为电解电量达到理论所需电量及以上所需要的时间。

[0053] 9. 根据步骤 1 所述的制备方法,电解过程完成后,产物即可随工作电极从熔盐中取出,如有必要可放入以碳和二氧化硅组成的多孔块体电极开始新一轮电解,从而实现纳米硅碳复合材料的连续生产。

[0054] 10. 根据步骤 1 所述的制备方法,电解产物取出后,在惰性气氛下冷却至室温,然

后在稀的无机酸、水和有机溶剂中充分洗涤,出去产物中夹杂的熔盐电解质。所述的稀的无机酸可以是 1% ~ 3% 体积百分比的盐酸。

[0055] 11. 根据步骤 1 所述的制备方法,洗净后的电解产物在真空中干燥 12h 以上。

[0056] 12. 根据步骤 1 所述的制备方法,干燥后的电解产物研磨破碎,过筛后得到纳米硅碳复合材料。

[0057] 下面的实施例用以说明本发明,实施例所述的原料中的“纳米 SiO<sub>2</sub>粉末”是指粒径在 100nm 以下的粉末。

[0058] 实施例 1

[0059] 将 50wt% 的纯度为 99.95% 的纳米 SiO<sub>2</sub>粉末加入到二氧化硅质量百分含量 300% 的去离子水中,在行星式搅拌罐中制成胶体,搅拌时间为 10h;然后再将 50wt% (以 SiO<sub>2</sub>粉末和石墨片的总重量为 100%)的粒径为 3 至 6 μm 石墨片加入二氧化硅胶体中,采用混捏机混合均匀,将搅拌均匀的浆料采用鼓风干燥方式进行干燥,干燥后的物料通过机械压力在 20MPa、1300℃氩气气氛下保温 2h,压制为直径大约 80mm,厚度 10mm 的多孔圆片,孔隙率为 21 体积%,密度为 1.70g/cm<sup>3</sup>,电阻率为 0.08 Ω·cm。将圆片与导电的阴极集流体复合作为阴极,以石墨棒作为阳极,以 CaCl<sub>2</sub>为电解质,在氩气的环境中,温度为 950℃,用稳压器控制电压进行恒电压电解,槽电压为 2.5V。经过 12 小时电解后将电解产物依次用体积百分比 1% 稀盐酸、水、无水乙醇冲洗,真空干燥,过筛后得到产物纳米硅线复合材料,纳米硅碳复合材料中碳的质量百分含量为 67%,纳米硅的质量百分含量为 29%,碳化硅的质量百分含量为 1%,硅氧化物 SiO<sub>2</sub>的含量为 3%, 67C29Si1SiC3SiO<sub>2</sub>。从该材料的扫描电子显微镜 SEM 图(如附图 2 所示)可以看出,石墨片上生长有线状纳米硅材料。在图 2 中,碳基体 1 上生长有纳米硅线 2;附图 2 黑色线圈内的单根硅纳米线 2 的 TEM 图(附图 3a)表明硅纳米线为一种核壳结构,中间部分为 80nm 左右,外层厚度为 5nm。附图 3b 为硅纳米线的 HRTEM 图像,从图中可以看出,硅纳米线的核壳结构中,内部规整的晶格条纹,表明核为单晶结构,外部壳层为无定形结构。根据 HRTEM 测试所提供的 Digital Micrograph 软件计算,内部单晶晶面间距为 0.31nm,对应于立方金刚石结构的 {111} 晶面间距。附图 3d 是对附图 3c 中单根硅纳米线的能量色散 X 射线光谱(EDS)线扫描分析结果。由图可以看出,Si 和 O 沿硅纳米线径向分布表现出不同的规律。在硅纳米线的中间部分主要为硅元素,氧元素在线扫描的开始和结束部分明显高于中间部分。这一实验结果直接反映了硅纳米线由单晶硅组成内核,表面包覆非晶二氧化硅的核壳结构。从纳米硅碳复合材料的 TEM 照片(附图 4a)可以清楚地观察到线状纳米硅直接长在石墨片上,纳米硅线与石墨片的界面(附图 4a 中黑色圆圈中)的选区电子衍射 SEAD 花样(附图 4b)表明该界面为晶体 SiC 衍射花样;附图 4c 为该界面的 HETRM 图,高分辨二维图像显示该界面的晶面间距 d 值为 0.263nm,正好是 β-SiC (111)晶面间距,这与 XRD (图 5)测试结果相符合。说明纳米碳化硅存在于纳米硅线和石墨片基体的界面处。

[0060] 所得复合材料按下述方法制备锂离子电池电极:以制得的电解产物纳米硅碳复合材料为活性物质,Super-P 炭黑为导电剂,PVDF 为粘结剂,按质量比 7 : 2 : 1 混合均匀后,用 N-甲基吡咯烷酮为溶剂调浆,将浆料涂覆在 8 μm 厚的铜箔上制成 1.0cm×1.5cm 的极片,在 70℃干燥后辊压至极片所需厚度,在 120℃真空下干燥 12h,备用。以金属锂片为对电极,Celgard 2300 膜为隔膜,1mol/LLiPF<sub>6</sub>/EC+DEC+DMC (体积比 1 : 1 : 1)为电解液组装

实验电池(自行设计、直径  $\Phi=30\text{mm}$ , 长  $L=100\text{mm}$ )。用蓝电电池测试系统 CT2001A 测试仪测试实验电池的充放电性能。充放电电压范围为  $0.005\sim 2.0\text{V}$ , 充放电电流密度  $80\text{mA/g}$ , 测试电池循环 100 周的容量保持率  $C_{100}/C_1$ 。

#### [0061] 实施例 2

[0062] 将 65wt% 的纯度为 99.95% 的纳米  $\text{SiO}_2$  粉末加入到二氧化硅质量百分含量 100% 的乙二醇中, 在行星式搅拌罐中制成胶体, 搅拌时间为 1h; 然后再将 35wt% (以  $\text{SiO}_2$  粉末和碳纤维的总重量为 100%) 的市售直径为 20 至 150nm, 长度为 2 至  $10\ \mu\text{m}$  碳纤维加入二氧化硅胶体中, 采用揉面机混合均匀, 通过机械压力在 15MPa 压制为直径大约 10mm, 厚度 1.5mm, 在  $150^\circ\text{C}$  氩气中加热约 1.5 小时后升温至  $1100^\circ\text{C}$  保温 3 小时, 将烧结成型的碳纤维和  $\text{SiO}_2$  混合物多孔小圆片, 孔隙率为 55 体积%, 密度为  $1.00\text{g}/\text{cm}^3$ , 电阻率为  $98\ \Omega \cdot \text{cm}$ 。将小圆片与导电的阴极集流体复合作为阴极, 以石墨棒作为阳极, 以  $\text{CaCl}_2$  为电解质, 在氩气的环境中, 温度为  $850^\circ\text{C}$ , 用稳压器控制电压进行恒电压电解, 槽电压为 2.9V。经过 6 小时电解后将电解产物依次用体积百分比 1% 稀盐酸、水、无水乙醇冲洗, 真空干燥, 过筛后得到碳纤维负载纳米硅颗粒复合材料 56C40Si1SiC3SiO<sub>2</sub>。所述复合材料按照实施例 1 相同的测试方法进行材料组成与结构分析。

[0063] 所得复合材料按照与实施例 1 相同的方法制备电极, 进行电化学性能测试。

#### [0064] 实施例 3

[0065] 将 65wt% 的纯度为 99.95% 的纳米  $\text{SiO}_2$  粉末加入到二氧化硅质量百分含量 100% 的乙二醇中, 在行星式搅拌罐中制成胶体, 搅拌时间为 1h; 然后再将 35wt% (以  $\text{SiO}_2$  粉末和碳纤维的总重量为 100%) 的市售直径为 20 至 150nm, 长度为 2 至  $10\ \mu\text{m}$  碳纤维加入二氧化硅胶体中, 采用揉面机混合均匀, 混合后的浆料空气气氛下干燥 6h, 干燥后的物料经机械破碎后  $1000^\circ\text{C}$  热压成多孔块体。该多孔块体的孔隙率为 22%, 密度为  $1.70\text{g}/\text{cm}^3$ , 电阻率为  $0.5\ \Omega \cdot \text{cm}$ 。将该多孔块体机加工成长度 50mm, 宽度 30mm, 高度 10mm 长方形块体, 再将该长方形块体与导电的阴极集流体复合作为阴极, 以石墨棒作为阳极, 以  $\text{CaCl}_2$  为电解质, 在氩气的环境中, 温度为  $900^\circ\text{C}$ , 用稳压器控制电压进行恒电压电解, 槽电压为 2.8V。经过 5 小时电解后将电解产物依次用体积百分比 1% 稀盐酸、水、无水乙醇冲洗, 真空干燥, 过筛后得到产物如附图 1 所示的碳纤维负载纳米硅颗粒复合材料, 纳米碳化硅薄片间断分散在纳米硅上。所制备的碳纤维负载纳米硅颗粒复合材料 57C38Si2SiC3SiO<sub>2</sub>。所述复合材料按照实施例 1 相同的测试方法进行材料组成与结构分析。

[0066] 所得复合材料按照与实施例 1 相同的方法制备电极, 进行电化学性能测试。

#### [0067] 实施例 4

[0068] 将 40wt% 的纯度为 99.95% 的纳米  $\text{SiO}_2$  粉末加入到二氧化硅质量百分含量 80% 的乙二醇中, 在行星式搅拌罐中制成胶体, 搅拌时间为 2h; 然后再将 60wt% (以  $\text{SiO}_2$  粉末和类球形石墨的总重量为 100%) 的粒径为 10 至  $21\ \mu\text{m}$  类球形石墨加入二氧化硅胶体中, 采用连续混捏机混炼 5h, 将混炼均匀的浆料放入长度 50mm, 宽度 30mm, 高度 10mm 的长方体模具中成型, 在  $120^\circ\text{C}$  下进行干燥, 干燥后脱模, 脱模后的长方形块体在  $1400^\circ\text{C}$  氩气气氛下烧结 2h, 制成多孔长方体。该多孔块体的孔隙率为 32 体积%, 密度为  $1.50\text{g}/\text{cm}^3$ , 电阻率为  $0.18\ \Omega \cdot \text{cm}$ 。将该长方形块体与导电的阴极集流体复合作为阴极, 以石墨棒作为阳极, 以  $\text{CaCl}_2$  为电解质, 在氩气的环境中, 温度为  $800^\circ\text{C}$ , 用稳压器控制电压进行恒电压电解, 槽电

压为 2.8V 电解 4 小时后再转恒电流密度电解。经过 20 小时电解后将电解产物依次用体积百分比 1% 稀盐酸、水、无水乙醇冲洗,真空干燥,过筛后得到类球形石墨负载硅纳米线复合材料  $75C21Si0.5SiC3.5SiO_2$ 。所述复合材料按照实施例 1 相同的测试方法进行材料组成与结构分析。

[0069] 所得复合材料按照与实施例 1 相同的方法制备电极,进行电化学性能测试。

[0070] 实施例 5

[0071] 将 20wt% 的纯度为 99.9% 的  $0.2 \mu m SiO_2$  粉末加入到二氧化硅质量百分含量 70% 的乙二醇中,在行星式搅拌罐中制成胶体,搅拌时间为 2h;然后再将 50wt% 的粒径为 3 至  $6 \mu m$  片状石墨和 30wt% 直径为 20~200nm,长度为 5~ $10 \mu m$  的碳纤维依次加入二氧化硅胶体中,在混合物(以  $SiO_2$  粉末、片状石墨和碳纤维的总重量为 100%)中加入重量为上述固体粉末的 90% 的蒸馏水,采用行星式球磨机进行机械强力搅拌 4h,将搅拌均匀的浆料采用模灌成型,制成长度 50mm,宽度 30mm,高度 10mm 长方形块体。在  $1200^\circ C$  氩气气氛下烧结 3h,制成多孔长方体,该多孔块体的孔隙率为 40 体积%,密度为  $1.32 g/cm^3$ ,电阻率为  $0.3 \Omega \cdot cm$ 。将长方形块体与导电的阴极集流体复合作为阴极,以石墨棒作为阳极,以  $CaCl_2$  为电解质,在氩气的环境中,温度为  $800^\circ C$ ,用稳压器控制电流密度进行恒流电解,电流密度为  $3000 A/cm^2$ 。经过 20 小时电解后将电解产物依次用体积百分比 1% 稀盐酸、水、无水乙醇冲洗,真空干燥,过筛后得到产物纳米硅碳复合材料  $85C9Si3SiC3SiO_2$ 。所述复合材料按照实施例 1 相同的测试方法进行材料组成与结构分析。

[0072] 所得复合材料按照与实施例 1 相同的方法制备电极,进行电化学性能测试。

[0073] 实施例 6

[0074] 将 65wt% 的纯度为 99.95% 的纳米  $SiO_2$  粉末加入到二氧化硅质量百分含量 100% 的乙二醇中,在行星式搅拌罐中制成胶体,搅拌时间为 1h;然后再将 25wt% 的市售直径为 20 至 150nm,长度为 2 至  $10 \mu m$  碳纤维加入二氧化硅胶体中,加入含热解碳 10wt% 的酚醛树脂无水乙醇溶液,采用行星式球磨机进行机械强力搅拌 12h,将搅拌均匀的浆料采用微波干燥方式进行干燥,干燥后的物料通过机械压力成型,制成长度 50mm,宽度 30mm,高度 10mm 长方形块体。在  $150^\circ C$  氩气中加热约 1.5 小时后升温至  $1300^\circ C$  保温 3 小时,将烧结成型的碳纤维和  $SiO_2$  以及酚醛树脂热解碳混合物多孔长方形块体,该多孔块体的孔隙率为 32 体积%,密度为  $1.50 g/cm^3$ ,电阻率为  $0.45 \Omega \cdot cm$ 。将长方形块体与导电的阴极集流体复合作为阴极,以石墨棒作为阳极,以  $CaCl_2$  为电解质,在氩气的环境中,温度为  $850^\circ C$ ,用稳压器控制电压进行恒电压电解,槽电压为 2.9V。经过 10 小时电解后将电解产物依次用体积百分比 1% 稀盐酸、水、无水乙醇冲洗,真空干燥,过筛后得到纳米硅碳复合材料  $57C39Si1SiC3SiO_2$ 。所述复合材料按照实施例 1 相同的测试方法进行材料组成与结构分析。

[0075] 所得复合材料按照与实施例 1 相同的方法制备电极,进行电化学性能测试。

[0076] 实施例 7

[0077] 将 40wt% 的纯度为 99.95% 的纳米  $SiO_2$  粉末加入到二氧化硅质量百分含量 200% 的去离子水中,在行星式搅拌罐中制成胶体,搅拌时间为 4h;然后将 45wt% 的市售  $6 \mu m$  石墨片加入到二氧化硅胶体中,再加入含热解碳 15wt% 沥青,  $100^\circ C$  采用机械强力搅拌 12h,将搅拌均匀的浆料采用微波干燥方式进行干燥,干燥后的物料通过机械压力成型,制成长度 50mm,宽度 30mm,高度 10mm 长方形块体。在  $150^\circ C$  氩气中加热约 1.5 小时后升温至  $1100^\circ C$

保温 3 小时,将烧结成型的石墨片和  $\text{SiO}_2$  以及沥青热解碳混合物多孔长方形块体,该多孔块体的孔隙率为 36 体积%,密度为  $1.40\text{g}/\text{cm}^3$ ,电阻率为  $0.60\ \Omega\cdot\text{cm}$ 。将长方形块体与导电的阴极集流体复合作为阴极,以石墨棒作为阳极,以  $\text{CaCl}_2$  为电解质,在氩气的环境中,温度为  $950^\circ\text{C}$ ,用稳压器控制电压进行恒电压电解,槽电压为 2.6V。经过 12 小时电解后将电解产物依次用体积百分比 1% 稀盐酸、水、无水乙醇冲洗,真空干燥,过筛后得到纳米硅碳复合材料  $72\text{C}24\text{Si}1\text{Si}3\text{SiO}_2$ 。所述复合材料按照实施例 1 相同的测试方法进行材料组成与结构分析。

#### [0078] 实施例 8

[0079] 将 40wt% 的纯度为 99.95% 的纳米  $\text{SiO}_2$  粉末加入到二氧化硅质量百分含量 200% 的去离子水中,在行星式搅拌罐中制成胶体,搅拌时间为 4h;然后将 45wt% 的市售  $6\ \mu\text{m}$  石墨片加入到二氧化硅胶体中,再加入含热解碳 15wt% 沥青,  $100^\circ\text{C}$  采用机械强力搅拌 12h,将搅拌均匀的浆料采用微波干燥方式进行干燥,干燥后的物料通过机械压力成型,制成长度 50mm,宽度 30mm,高度 10mm 长方形块体。在  $150^\circ\text{C}$  氩气中加热约 1.5 小时后升温至  $1100^\circ\text{C}$  保温 3 小时,将烧结成型的石墨片和  $\text{SiO}_2$  以及沥青热解碳混合物多孔长方形块体,该多孔块体的孔隙率为 36 体积%,密度为  $1.40\text{g}/\text{cm}^3$ ,电阻率为  $0.60\ \Omega\cdot\text{cm}$ 。将长方形块体与导电的阴极集流体复合作为阴极,以石墨棒作为阳极,以  $\text{CaCl}_2$ - $\text{NaCl}$  (80:20mol%) 混盐为电解质,在氩气的环境中,温度为  $750^\circ\text{C}$ ,用稳压器控制电压进行恒电压电解,槽电压为 2.8V。经过 12 小时电解后将电解产物依次用体积百分比 1% 稀盐酸、水、无水乙醇冲洗,真空干燥,过筛后得到纳米硅碳复合材料  $72\text{C}24\text{Si}1\text{Si}3\text{SiO}_2$ 。所述复合材料按照实施例 1 相同的测试方法进行材料组成与结构分析。

#### [0080] 实施例 9

[0081] 将 40wt% 的纯度为 99.95% 的纳米  $\text{SiO}_2$  粉末加入到二氧化硅质量百分含量 200% 的去离子水中,在行星式搅拌罐中制成胶体,搅拌时间为 4h;然后将 45wt% 的市售  $6\ \mu\text{m}$  石墨片加入到二氧化硅胶体中,再加入含热解碳 15wt% 沥青,  $100^\circ\text{C}$  采用机械强力搅拌 12h,将搅拌均匀的浆料采用微波干燥方式进行干燥,干燥后的物料通过机械压力成型,制成长度 50mm,宽度 30mm,高度 10mm 长方形块体。在  $150^\circ\text{C}$  氩气中加热约 1.5 小时后升温至  $1100^\circ\text{C}$  保温 3 小时,将烧结成型的石墨片和  $\text{SiO}_2$  以及沥青热解碳混合物多孔长方形块体,该多孔块体的孔隙率为 36 体积%,密度为  $1.40\text{g}/\text{cm}^3$ ,电阻率为  $0.60\ \Omega\cdot\text{cm}$ 。将长方形块体与导电的阴极集流体复合作为阴极,以石墨棒作为阳极,以  $\text{CaCl}_2$ - $\text{LiCl}$ - $\text{KCl}$  (36.1:52.3:11.6 mol%) 混盐为电解质,在氩气的环境中,温度为  $600^\circ\text{C}$ ,用稳压器控制电压进行恒电压电解,槽电压为 2.9V。经过 12 小时电解后将电解产物依次用体积百分比 1% 稀盐酸、水、无水乙醇冲洗,真空干燥,过筛后得到纳米硅碳复合材料  $72\text{C}24\text{Si}1\text{Si}3\text{SiO}_2$ 。所述复合材料按照实施例 1 相同的测试方法进行材料组成与结构分析。

[0082] 所得复合材料按照与实施例 1 相同的方法制备电极,进行电化学性能测试。

#### [0083] 对比例 1

[0084] 将采用化学气相沉积法制备的石墨片上生长硅纳米线所构成的纳米硅碳复合材料  $75\text{C}25\text{Si}$ ,采用相同的条件进行电化学性能测试并与实施例的电化学性能测试结果进行对比。

#### [0085] 对比例 2

[0086] 将 10wt% 平均粒径 15nm 的纳米硅颗粒、含碳量 3wt% 的蔗糖,依次加入 1000ml 无水乙醇中,机械强力分散 4 小时。再加入 87wt% 的同实施例 3 相同型号的石墨片,再加入 250ml 无水乙醇,并用纳米砂磨机将浆料分散 2 小时。将上述悬浊液加入喷雾干燥器中进行喷雾干燥,得到前躯体。将上述前躯体装入石墨坩埚,放入井式电阻炉中,氩气保护下热处理。热解温度为 900℃,所得样品过 300 目筛后,得到纳米硅碳复合材料 90C9Si1SiC,采用相同的条件进行电化学性能测试并与实施例的电化学性能测试结果进行对比,结果如表 1 所示。

[0087] 表 1 纳米硅碳复合材料的电化学性能

[0088]

实施例编号	首次嵌锂容量 mAh/g	首次库伦效率 %	100 周循环后容量保持率 %
实施例 1	1408	81	93
实施例 2	1484	84	81
实施例 3	1105	85	96
实施例 4	856	78	90
实施例 5	624	80	97
实施例 6	1680	72	99
实施例 7	1082	88	98
实施例 8	1124	79	98
实施例 9	1236	78	98
对比例 1	1170	81	67
对比例 2	652	80	85

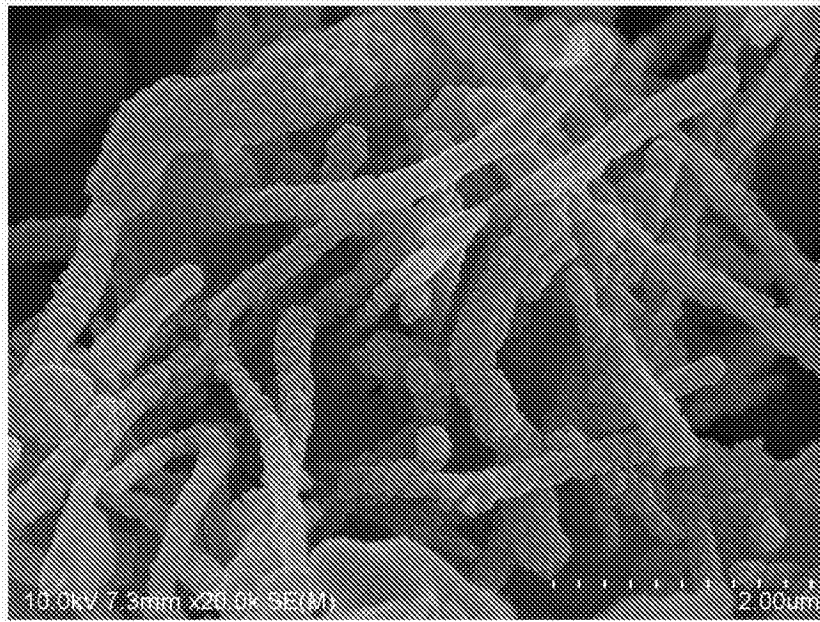


图 1

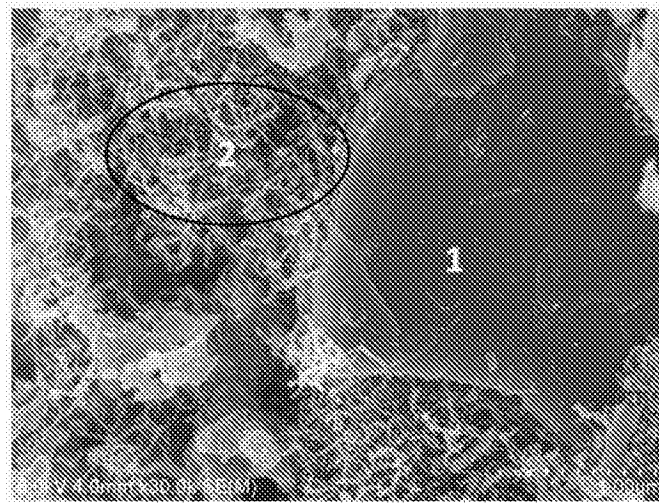


图 2



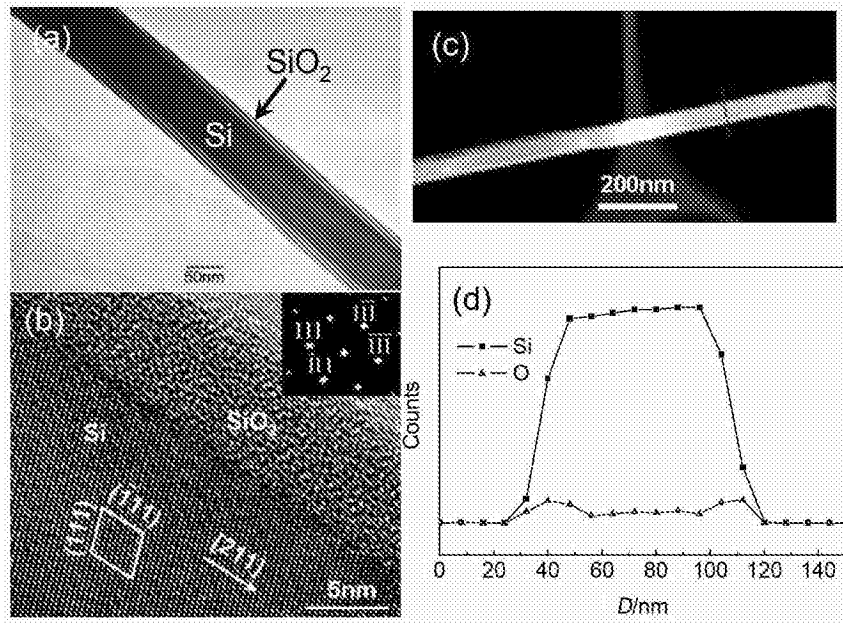


图 3

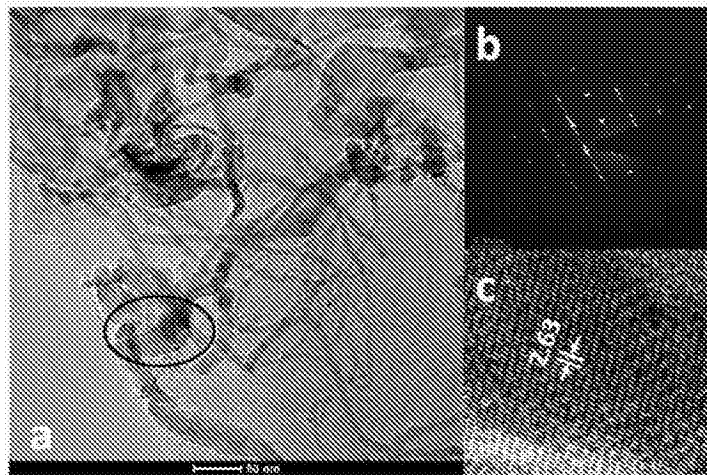


图 4

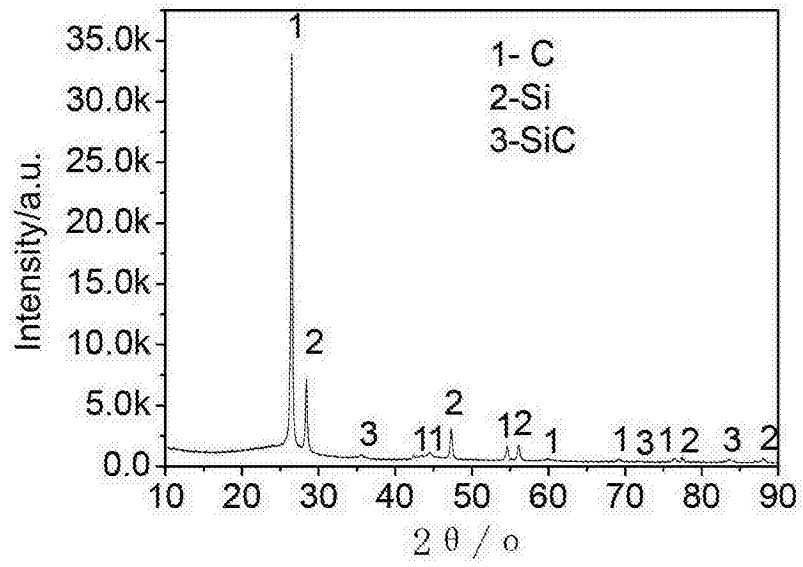


图 5