



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 106941153 B

(45) 授权公告日 2021.04.27

(21) 申请号 201710144436.1

(22) 申请日 2017.03.13

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106941153 A

(43) 申请公布日 2017.07.11

(66) 本国优先权数据

201710043691.7 2017.01.19 CN

(73) 专利权人 江永斌

地址 318000 浙江省台州市椒江区开元路
198号

(72) 发明人 江永斌 江科言 江曼

(74) 专利代理机构 北京维正专利代理有限公司
11508

代理人 苑新民 魏坤宇

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/42 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(56) 对比文件

CN 104722764 A, 2015.06.24

CN 103128302 A, 2013.06.05

CN 102386439 A, 2012.03.21

侯果林. 基于等离子体制备的硅基锂电池负极材料及其电化学性能研究.《中国博士学位论文全文数据库 工程科技 II 辑》.2016, 第C042-7页.

侯果林. 基于等离子体制备的硅基锂电池负极材料及其电化学性能研究.《中国博士学位论文全文数据库 工程科技 II 辑》.2016, 第C042-7页.

审查员 王臻

权利要求书2页 说明书7页 附图5页

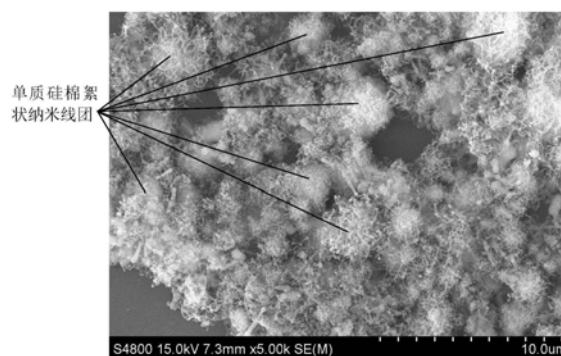
(54) 发明名称

棉絮状单质硅纳米线团/碳复合负极材料及制备方法和用途

(57) 摘要

本发明设计电池材料技术领域, 涉及棉絮状单质硅纳米线团/碳复合负极材料及制备方法和用途, 棉絮状单质硅纳米线团/碳复合负极材料, 所述的单质硅纳米线团是用单质硅纳米线或/和单质硅纳米颗粒集结成的棉絮状结构, 单质硅纳米线团的外表面及其空隙中包覆着导电碳材料或混合导电材料形成锂离子电池负极材料, 所述的混合导电材料中至少有一种导电材料; 制备方法是配制聚合物溶液, 将聚合物溶液与棉絮状单质硅纳米线团均匀混合, 再经过滤烘干、碳化、粉碎、过筛得到棉絮状单质硅纳米线团/碳复合负极材料, 用于锂电池的电池负极, 优点是: 生产无污染, 有防爆炸的内应力释放空间, 可避免硅颗粒与电解液直接接触, 减缓容量衰减速度, 提高

首次充放电效率、充放电容量和循环性能。



1. 一种棉絮状单质硅纳米线团的制备方法, 其特征在于, 包括以下步骤: (1) 将纯度为 98%-99.9999% 的高纯硅放入蒸汽反应炉内的反应器内, 在真空密闭环境条件下, 用反应器内的等离子体喷枪加热高纯硅成气态高纯硅, 气态高纯硅通过管道进入生长控制器内生长成控制尺寸的棉絮状单质硅纳米线团, 棉絮状单质硅纳米线团与反应器内的气体一同通过管道进入收集器内经气固分离得到固态的棉絮状单质硅纳米线团, 收集器出气口连通的管道上连通有真空泵、抽风机和热交换器, 经热交换器后的冷却气体穿过反应炉与反应器内腔连通, 储料桶的出料口和生长控制器的进料管均穿过反应器同反应器内腔连通; 所述的生长控制器前部的进料管道为前进料管、后部的出料管道为后出料管, 前进料管长度与生长控制器内径之比为 (0.1-10): 1, 前进料管内径与生长控制器内径之比为 (0.05-0.8): 1; 通过控制物料进生长控制器的流量、流向及冷却速度以控制棉絮状单质硅纳米线团的成团大小, 从而得到要求的棉絮状单质硅纳米线团; (2) 打开收集器出料阀口, 取出棉絮状单质硅纳米线团; 棉絮状单质硅纳米线团的纯度为 98%-99.9999%。

2. 一种棉絮状单质硅纳米线团/碳复合负极材料的制备方法, 其特征在于: 包括以下步骤: (1) 配制聚合物溶液: 称量利用权利要求 1 所述的方法制备的棉絮状单质硅纳米线团和中高分子聚合物, 单质硅纳米线团质量百分比占 10%-90%, 中高分子聚合物质量百分比占 10%-90%, 将称取的中高分子聚合物溶解于溶剂中, 得 1-30wt% 的聚合物溶液; (2) 一次混合: 将步骤 (1) 称取的棉絮状单质硅纳米线团装入步骤 (1) 制作的中高分子聚合物溶液中进行机械搅拌均匀分散混合或机械乳化分散混合或超声均匀分散混合得到混合液; (3) 二次混合: 将步骤 (2) 制备的混合液, 抽至 150-350℃ 和 100-500kpa 的压力容器内, 进一步均匀分散混合, 使中高分子聚合物更好的包覆单质硅纳米线得到均匀混合液; (4) 过滤烤干: 将步骤 (3) 制备的均匀混合液经过溶剂过滤或烤干或过滤后烤干得到混合物材料; (5) 碳化: 将步骤 (4) 制备的混合物材料装入成料舟中, 放到加热反应炉中在氮气和/或惰性气体的保护下烘烤加热到 900-1600℃ 温度保温 2-24 小时对混合物材料进行碳化反应处理, 然后自然降温至 200℃ 以下后, 取出碳化反应后的物料, 再经粉碎和过筛, 得到棉絮状单质硅纳米线团/碳复合负极材料;

所述中高分子聚合物为下列材料中的一种或多种: 酚醛树脂、沥青、葡萄糖、蔗糖、淀粉、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙烯。

3. 根据权利要求 2 所述的一种棉絮状单质硅纳米线团/碳复合负极材料的制备方法, 其特征在于: 所述的反应炉为真空管式炉、回转炉、辊道窑和推板窑之一; 所述的惰性气体为氖气、氩气、氦气中的一种或多种。

4. 一种锂电池的电池负极, 其特征在于: 负极包含权利要求 2-3 任意一项所述的一种棉絮状单质硅纳米线团/碳复合负极材料的制备方法制备的棉絮状单质硅纳米线团/碳复合负极材料。

5. 一种锂电池, 其特征在于: 所述的锂电池包括电池正极、电池负极、电解液和隔膜, 所述的电池负极是如权利要求 4 所述的锂电池的电池负极;

得到的棉絮状单质硅纳米线团/碳复合负极材料制作的电池首次充电比容量为 1768mAh/g 以上, 首次放电比容量为 1415mAh/g 以上, 100 次循环后放电容量保持在 1118mAh/g 以上, 衰减率在 36.76% 以下。

6. 用权利要求 2-3 任意一项所述的一种棉絮状单质硅纳米线团/碳复合负极材料的制

备方法制备的棉絮状单质硅纳米线团/碳复合负极材料,其特征在于:所述的单质硅纳米线团是用单质硅纳米线或单质硅纳米颗粒和单质硅纳米线集结成的棉絮状结构,其中,所述单质硅纳米线团的外表面及其空隙中包覆着导电碳材料或混合导电材料形成锂离子电池负极材料;所述单质硅纳米线团结构中,直径为15nm-300nm的单质硅纳米线的质量占单质硅纳米线团总质量的50%以上;单质硅纳米线团结构中,直径为0.5 μ m-100 μ m的单质硅纳米线团的质量占单质硅纳米线团总质量的50%以上;所述导电碳材料由下列一种中高分子聚合物碳化而成:酚醛树脂、沥青、葡萄糖、蔗糖、淀粉、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙烯。

棉絮状单质硅纳米线团/碳复合负极材料及制备方法和用途

技术领域

[0001] 本发明设计电池材料技术领域,具体涉及一种高容量,长循环稳定性好的棉絮状单质硅纳米线团/碳复合负极材料及其制备方法和用途。

背景技术

[0002] 随着人口的急速膨胀和经济的高速发展,以锂离子电池为主要表现形式的电化学储能以其环境友好,循环寿命长,自放电小,能量密度高及高电压等特点受到极大关注和青睐,已在各类便携式电子产品中得到广泛应用,然而受到现有石墨负极材料储能机制及低容量的影响,目前商用锂离子电池难以满足新能源汽车动力电池等对高能量密度的使用需求,单质硅是已知理论容量最高的负极材料(4200mAh/g),这高于商用石墨负极(372mAh/g)。同时具有较丰富的地壳储量,与合适的工作电压,被认为是最具有潜力的高容量负极材料之首选材料。

[0003] 然而,硅作为半导体材料,对锂离子和电子的传导能力差,且硅和锂合金化反应导致充放电过程中颗粒体积膨胀高达0-300%,极易导致电极结构破坏,电池容量衰减剧烈,以上问题严重限制了硅作为负极材料的规模化使用,将硅颗粒减少到纳米化尺寸控制于100nm以下。硅颗粒因随着颗粒纳米化后大幅降低硅的体积膨胀率,60nm纳米硅膨胀率约为0-55%以减少电极内部应力,并与导电碳材料复合已被证明可有效改善其电化学性能,也是目前高容量高性能硅负极材料研究所采取的主流方向。

[0004] 现有技术制备纳米硅主要以一氧化硅、二氧化硅、四氯氢硅、氧化亚硅等化学反应还原来制取纳米级(100nm)以下纳米硅,其投入设备规模巨大,对环境污染大,其实验室小量试制可行,但到工业化批量生产带来许多技术瓶颈难题,根本无法得以实施工业化大批量生产。

[0005] 全球新能源汽车现状是靠各国政府进行对车企补贴,采用鼓励政策来发展新能源汽车,但长期依靠政府财政补贴是不可行的。要解决新能源汽车的快速发展,首先必须解决汽车动力电池的能量密度提高,提高续航里程,使普通老百姓购买新能源汽车害怕一次充电无法行驶长距离路程得以解决,才能解决新能源汽车真正市场化快速发展,我国才能真正意义上成为新能源汽车制造强国。

[0006] 本发明前的现有技术的中国专利公开号如下:CN106058207A(中国科学技术大学)、CN106252622A(贝特瑞)、CN104466185A(中国科学院深圳先进技术研究院)、CN104362311A(清华大学深圳研究院)、CN102509781A(上海交通大学)、CN103545493A(中南大学)、CN10331522A(中国科学院过程工程研究所)、CN102790204A(中国科学院宁波材料研究所)。

发明内容

[0007] 本发明的目的是提供一种棉絮状单质硅纳米线团/碳复合负极材料及制备方法和用途。

[0008] 本发明的目的是这样实现的：

[0009] 一种棉絮状单质硅纳米线团/碳复合负极材料，所述的单质硅纳米线团是用单质硅纳米线集结成的棉絮状结构，单质硅纳米线团的外表面及其空隙中包覆着导电碳材料或混合导电材料形成锂离子电池负极材料，所述的混合导电材料中至少有一种导电材料。

[0010] 上述的单质硅纳米线团是用单质硅纳米颗粒集结成的棉絮状结构，单质硅纳米线团的外表面及其空隙中包覆着导电碳材料或混合导电材料形成锂离子电池负极材料，所述的混合导电材料中至少有一种导电材料。

[0011] 上述的单质硅纳米线团是用单质硅纳米颗粒和单质硅纳米线集结成的棉絮状结构，单质硅纳米线团的外表面及其空隙中包覆着导电碳材料或混合导电材料形成锂离子电池负极材料，所述的混合导电材料中至少有一种导电材料。

[0012] 上述单质硅纳米线团结构中，直径为15nm-300nm的单质硅纳米线的质量占单质硅纳米线团总质量的50%以上；单质硅纳米线团结构中，直径为0.5 μ m-100 μ m的单质硅纳米线团的质量占单质硅纳米线团总质量的50%以上。

[0013] 上述导电碳材料为下列中高分子聚合物材料中的一种或多种转化成的碳材料：酚醛树脂、沥青、葡萄糖、蔗糖、淀粉、聚丙烯晴、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙烯；或所述导电碳材料由下列气体之一或其组合转化成的碳材料：甲烷气、乙烷气、丙烷气、丙烯气、乙炔气、丙炔气。

[0014] 上述棉絮状单质硅纳米线团的制备方法，包括以下步骤：

[0015] (1) 将纯度为98%-99.9999%的高纯硅放入蒸汽反应炉内的反应器内，用反应器内的等离子体喷枪加热高纯硅成气态高纯硅，气态高纯硅通过管道进入生长控制器内生长成控制尺寸的棉絮状单质硅纳米线团，棉絮状单质硅纳米线团与反应器内的气体一同通过管道进入收集器内经气固分离得到固态的棉絮状单质硅纳米线团，收集器出气口连通的管道上连通有真空泵、抽风机、热交换器，经热交换器后的冷却气体穿过反应炉与反应器内腔连通，储料桶的出料口和生长控制器的进料管均穿过反应器同反应器内腔连通；所述的生长控制器前部的进料管道为前进料管、后部的出料管道为后出料管，前进料管长度与生长控制器内径之比为(0.1-10):1，前进料管的长度指的是反应器内壁通往生长控制器进口内壁的管道长度，前进料管内径与生长控制器内径之比为(0.05-0.8):1；通过控制物料进出生长控制器的流量、流向及冷却速度以控制棉絮状单质硅纳米线团的成团大小，从而得到要求的棉絮状单质硅纳米线团；

[0016] (2) 打开收集器出料阀口，取出棉絮状单质硅纳米线团；棉絮状单质硅纳米线团的纯度为98%-99.9999%。

[0017] 一种棉絮状单质硅纳米线团/碳复合负极材料的制备方法包括以下步骤：

[0018] (1) 配制聚合物溶液：称量单质硅纳米线团和中高分子聚合物，单质硅纳米线团占10%-90%，中高分子聚合物质量百分比占10%-90%，将称取的中高分子聚合物溶解于溶剂中，得1-30wt%的聚合物溶液；

[0019] (2) 将步骤(1)称取的单质硅纳米线团装入步骤(1)制作的中高分子聚合物溶液中进行机械搅拌均匀分散混合或机械乳化分散混合或超声均匀分散混合得到混合液；

[0020] (3) 将步骤(2)制备的混合液，抽至150-350℃、100-500kpa的压力容器内，进一步均匀分散混合，使中高分子聚合物更好的包覆单质硅纳米线团得到均匀混合液；

[0021] (4) 将步骤(3)制备的均匀混合液经过溶剂过滤或烤干或过滤后烤干得到混合物材料。

[0022] (5) 碳化:将步骤(4)制备的混合液装入成料舟中,放到加热反应炉中在惰性气体的保护下烘烤加热到900-1600℃温度保温2-24小时对混合物进行碳化反应处理,然后自然降温至200℃以下或至大气自然温度后,取出碳化反应后的物料,再经粉碎、过筛,得到棉絮状单质硅纳米线团/碳复合负极材料。

[0023] 上述的反应炉为真空管式炉、回转炉、辊道窑、推板窑、加热反应设备之一;所述的惰性气体为氮气、氖气、氩气、氦气之一或其组合。

[0024] 棉絮状单质硅纳米线团/碳复合负极材料极材料用于锂电池的电池负极。

[0025] 上述的锂电池包括电池正极、电池负极、电解液和隔膜,所述的电池负极是用所述的锂电池负极材料制成的。

[0026] 本发明相比现有技术突出且有益的技术效果是:

[0027] 1、本发明所制备的单质硅(Si)棉絮状纳米线团在物理气相(PVD)真空密闭环境条件下生长成型,不采用无任何化学物质,对大气环境及土壤不造成任何的污染。

[0028] 2、本发明所制备的棉絮状单质硅纳米线团即解决了硅材料在锂离子电池负极材料在充放电脱嵌过程中的膨胀系数问题和膨胀过程中内应力无释放的空间问题,避免了硅材料的粉碎,造成的电板结构被破坏(例如爆炸等)。

[0029] 3、本发明所制备的棉絮状单质硅纳米线团,其单颗粒尺寸于0.5μm-100μm(图2)对其分散处理极其容易,碳源材料也容易对其进行外表包覆。若纳米硅单颗粒尺寸于20-100nm,虽然大幅降低了膨胀率问题,但其因单颗粒尺寸太小,极不易均匀分散,造成碳源材料不易均匀对其外表的包覆问题。

[0030] 4、本发明开发的新型高比容量的锂离子电池负极材料,对纳米硅进行沥青软化包覆,可避免硅颗粒与电解液直接接触,减缓容量衰减速度,同时缩短了锂离子的扩散路径,保证了电极材料的电子传导不会丧失,即提高了首次充放电效率、充放电容量和循环性能。

附图说明

[0031] 图1是本发明的单质硅纳米线的电子显微镜观察照片。

[0032] 图2是本发明用单质硅纳米线集结成的棉絮状结构的单质硅纳米线团的电子显微镜观察照片。

[0033] 图3是本发明实施例1制作的锂离子电池首次充电比容量达到2392mAh/g,首次放电比容量2033mAh/g,100次循环充放电之放电比容量与放电次数的关系曲线(实线)图,图中虚线为指示线。

[0034] 图4是本发明实施例4制作的锂离子电池首次充电比容量达到1768mAh/g,首次放电比容量1415mAh/g,100次循环充放电之放电比容量与放电次数的关系曲线(实线)图,图中虚线为指示线。

[0035] 图5是用单质硅纳米颗粒集结成的棉絮状结构的单质硅纳米线团的电子显微镜观察照片之一。

[0036] 图6是用单质硅纳米颗粒集结成的棉絮状结构的单质硅纳米线团的电子显微镜观察照片之二。

[0037] 图7是用单质硅纳米颗粒集结成的棉絮状结构的多个单质硅纳米线团的电子显微镜观察照片,以显示单质硅纳米线团具有不同的大小。

具体实施方式

[0038] 参见图1—图7:

[0039] 一种棉絮状单质硅纳米线团/碳复合负极材料,一种单质硅纳米线团是用单质硅纳米线集结成的棉絮状结构,单质硅纳米线团的外表面及其空隙中包覆着导电碳材料或混合导电材料形成锂离子电池负极材料,所述的混合导电材料中至少有一种导电材料。

[0040] 上述的单质硅纳米线团是用单质硅纳米颗粒集结成的棉絮状结构,单质硅纳米线团的外表面及其空隙中包覆着导电碳材料或混合导电材料形成锂离子电池负极材料,所述的混合导电材料中至少有一种导电材料。

[0041] 上述的单质硅纳米线团是用单质硅纳米颗粒和单质硅纳米线集结成的棉絮状结构,单质硅纳米线团的外表面及其空隙中包覆着导电碳材料或混合导电材料形成锂离子电池负极材料,所述的混合导电材料中至少有一种导电材料。

[0042] 上述单质硅纳米线团结构中,直径为15nm-300nm的单质硅纳米线的质量占单质硅纳米线团总质量的50%以上;单质硅纳米线团结构中,直径为0.5 μ m-100 μ m的单质硅纳米线团的质量占单质硅纳米线团总质量的50%以上。

[0043] 上述导电碳材料为下列中高分子聚合物材料中的一种或多种转化成的碳材料:酚醛树脂、沥青、葡萄糖、蔗糖、淀粉、聚丙烯晴、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙烯;或所述导电碳材料由下列气体之一或其组合转化成的碳材料:甲烷气、乙烷气、丙烷气、丙烯气、乙炔气、丙炔气。

[0044] 上述棉絮状单质硅纳米线团的制备方法,包括以下步骤:

[0045] (1) 将纯度为98%-99.9999%的高纯硅放入蒸汽反应炉内的反应器内,用反应器内的等离子体喷枪加热高纯硅成气态高纯硅,气态高纯硅通过管道进入生长控制器内生长成控制尺寸的棉絮状单质硅纳米线团,棉絮状单质硅纳米线团与反应器内的气体一同通过管道进入收集器内经气固分离得到固态的棉絮状单质硅纳米线团,收集器出气口连通的管道上连通有真空泵、抽风机、热交换器,经热交换器后的冷却气体穿过反应炉与反应器内腔连通,储料桶的出料口和生长控制器的进料管均穿过反应器同反应器内腔连通;所述的生长控制器前部的进料管道为前进料管、后部的出料管道为后出料管,前进料管长度与生长控制器内径之比为(0.1-10):1,前进料管的长度指的是反应器内壁通往生长控制器进口内壁的管道长度,前进料管内径与生长控制器内径之比为(0.05-0.8):1;通过控制物料进出生长控制器的流量、流向及冷却速度以控制棉絮状单质硅纳米线团的成团大小,从而得到要求的棉絮状单质硅纳米线团;

[0046] (2) 打开收集器出料阀口,取出棉絮状单质硅纳米线团;棉絮状单质硅纳米线团的纯度为98%-99.9999%。

[0047] 所述的反应器是采用耐高温材料例如氧化锆、石墨、石英、合金等耐高温材料制成的坩埚容器。

[0048] 一种棉絮状单质硅纳米线团/碳复合负极材料的制备方法包括以下步骤:

[0049] (1) 配制聚合物溶液:称量单质硅纳米线团和中高分子聚合物,单质硅纳米线团占

10%-90%，中高分子聚合物质量百分比占10%-90%，将称取的中高分子聚合物溶解于溶剂中，得1-30wt%的聚合物溶液；

[0050] (2) 将步骤(1)称取的单质硅纳米线团装入步骤(1)制作的中高分子聚合物溶液中进行机械搅拌均匀分散混合或机械乳化分散混合或超声均匀分散混合得到混合液；

[0051] (3) 将步骤(2)制备的混合液，抽至150-350℃、100-500kpa的压力容器内，进一步均匀分散混合，使中高分子聚合物更好的包覆单质硅纳米线团得到均匀混合液；

[0052] (4) 将步骤(3)制备的均匀混合液经过溶剂过滤或烤干或过滤后烤干得到混合物材料。

[0053] (5) 碳化：将步骤(4)制备的混合液装入成料舟中，放到加热反应炉中在惰性气体的保护下烘烤加热到900-1600℃温度保温2-24小时对混合物进行碳化反应处理，然后自然降温至200℃以下或至大气自然温度后，取出碳化反应后的物料，再经粉碎、过筛，得到棉絮状单质硅纳米线团/碳复合负极材料。

[0054] 上述的反应炉为真空管式炉、回转炉、辊道窑、推板窑、加热反应设备之一；所述的惰性气体为氮气、氖气、氩气、氦气之一或其组合。

[0055] 棉絮状单质硅纳米线团/碳复合负极材料用于锂电池的电池负极。

[0056] 上述的锂电池包括电池正极、电池负极、电解液和隔膜，所述的电池负极是用所述的锂电池负极材料制成的。

[0057] 为了更好的理解本发明，下面结合附图以具体实施例对本发明作进一步描述，但是为了容易阅读，部分内容做了简化处理，详细过程可参阅上文：

[0058] 实施例1：

[0059] 称取2克高温石油沥青(吕特格(上海)贸易有限公司提供)溶于150ML乙醇中，得到聚合物溶液，再加入4克棉絮状单质硅纳米线团，进行机械乳化分散搅拌混合10min-120min，使棉絮状单质硅纳米线团充分分散混合在聚合物溶液中，将得到充分分散均匀的混合物溶液抽至高温压力容器中更进一步分散混合均匀，使沥青混合物溶液更好包覆于棉絮状单质硅纳米线团。

[0060] 将高温压力容器内的溶剂过滤，得到粘稠状的混合物，即为高温石油沥青包覆棉絮状单质硅纳米线团复合材料，将其转入放料舟中，在氩气气氛保护下，装入真空管式加热炉加热至1150℃，保温4小时，在此过程中沥青发出碳化反应，冷却后取出5.9的复合材料，再经粉碎、过筛，得到棉絮状单质硅纳米线团/碳复合负极材料。

[0061] 通过热重分析仪测得该复合负极材料中棉絮状单质硅纳米线团含量为68%。

[0062] 将所得到的棉絮状单质硅纳米线团/碳复合负极材料分别与导电剂乙炔黑，粘结剂PVDF按质量百分比79:10:11混合，其中称取棉絮状单质硅纳米线团/碳复合负极材料2.37g，乙炔黑0.3g，PVDF0.33g，用NMP(1-甲基-2-吡咯环酮)将以上混合物调成浆料，均匀涂覆在铜箔上，110°真空干燥20小时，制得实验用电池用极片，以锂片为对应电极，电解液1mol/L，LIPEC的EC(乙基碳酸酯)+DMC(二甲基碳酸酯)体积比1:1溶液，隔膜为Lelgard2400膜，在充满氩气气氛的手套箱内装配成CR2025扣式电池。

[0063] 如图3所示，按本实例所制作的电池，首次充电比容量达到2392mAh/g，首次放电比容量2033mAh/g，第二次充电比容量达1913mAh/g，第二次放电比容量为1735mAh/g。

[0064] 这主要是首次放电过程中生成固态电解质膜(SEI)膜以及部分不可逆反应，如部

分碳未包覆的单质硅纳米线空心棉颗粒,裂开脱落,复合材料中有少量氧会跟锂结合生成氧化锂导致的。但首次冲放电之后随着循环次数的增加,电池比容量衰减并不明显,100次循环后放电容量仍然保持在1659mAh/g,说明了棉絮状单质硅纳米线团/碳复合材料的碳外壳有效抑制了硅的体积膨胀效应,改善了锂离子电池的循环性能。

[0065] 实施例2:

[0066] (1) 称取2克高温石油沥青(吕特格(上海)贸易有限公司提供)溶于150ML乙醇中,得到聚合物溶液,再加入2克棉絮状单质硅纳米线团,进行机械乳化分散搅拌混合10min-120min,使棉絮状单质硅纳米线团充分分散混合在聚合物溶液中,将得到充分分散均匀的混合物溶液抽至高温压力容器中更进一步分散混合均匀,使沥青混合物溶液更好包覆于棉絮状单质硅纳米线团。

[0067] (2) 将高温压力容器内的溶剂过滤,得到粘稠状的混合物,即为高温石油沥青包覆棉絮状单质硅纳米线团复合材料,将其转入放料瓷舟中,在氩气气氛保护下,装入真空管式加热炉加热至1150℃,保温4小时,在此过程中沥青发出碳化反应,冷却后取出3.9克多孔导电碳包覆棉絮状单质硅纳米线团复合材料。

[0068] (3) 通过热重分析仪测得该复合材料含棉絮状单质硅纳米线团含量为52%。

[0069] (4) 将所得到的棉絮状单质硅纳米线团/碳复合负极材料分别与导电剂乙炔黑,粘结剂PVDF按质量百分比79:10:11混合,其中称取单质硅纳米线空心棉/碳负极材料2.37g,乙炔黑0.3g,PVDF0.33g,用NMP(1-甲基-2-吡咯环酮)将以上混合物调成浆料,均匀涂覆在铜箔上,110°真空干燥20小时,制得实验用电池用极片,以锂片为对应电极,电解液1mol/L,LIPEC的EC(乙基碳酸酯)+DMC(二甲基碳酸酯)体积比1:1溶液,隔膜为Lelgard2400膜,在充满氩气气氛的手套箱内装配成CR2025扣式电池。

[0070] (5) 按本实例所制作的电池,首次充电比容量达到1885mAh/g,首次放电比容量1658.8mAh/g,第二次充电比容量达1715mAh/g,第二次放电比为1542mAh/g。

[0071] 这主要是首次放电过程中生成固态电解质膜(SEI)膜以及部分不可逆反应,如部分碳未包覆的单质硅纳米线空心棉颗粒,裂开脱落,复合材料中有少量氧会跟锂结合生成氧化锂导致的。但首次冲放电之后随着循环次数的增加,电池比容量衰减并不明显,100次循环后放电容量仍然保持在1563mAh/g,说明了棉絮状单质硅纳米线团/碳复合材料的碳外壳有效抑制了硅的体积膨胀效应,改善了锂离子电池的循环性能。

[0072] 实施例3:

[0073] (1) 称取浓度85%葡萄糖2克(市场供应)溶于120ml乙醇,形成葡萄糖溶液,再加入4克棉絮状单质硅纳米线团并搅拌均匀,使葡萄糖溶液更好包覆于棉絮状单质硅纳米线团;

[0074] (2) 碳化并冷却后取出5.7克碳包覆棉絮状单质硅纳米线团,再经粉碎、过筛,得到棉絮状单质硅纳米线团/碳复合负极材料;

[0075] (3) 其中:棉絮状单质硅纳米线团含量为70%;

[0076] (4) 将所得到的棉絮状单质硅纳米线团/碳复合负极材料分别与导电剂乙炔黑,粘结剂PVDF按质量百分比79:10:11,称取棉絮状单质硅纳米线团/碳复合负极材料2.37g,乙炔黑0.3g,PVDF0.33g,用NMP(1-甲基-2-吡咯环酮)将以上混合物调成浆料,均匀涂覆在铜箔上,110°真空干燥20小时,制得实验用电池用极片,以锂片为对应电极,电解液1mol/L,LIPEC的EC(乙基碳酸酯)+DMC(二甲基碳酸酯)体积比1:1溶液,隔膜为Lelgard2400膜,在充

满氩气气氛的手套箱内装配成CR2025扣式电池；

[0077] (5) 按本案例所制作的电池，首次充电比容量达到2420mAh/g，首次放电比容量1985mAh/g，第二次充电比容量达1936mAh/g，第二次放电比为1645.6mAh/g.这主要是首次放电过程中生成固态电解质膜(SEI)膜以及部分不可逆反应，如部分碳未包覆的单质硅纳米线空心棉颗粒，裂开脱落，复合材料中有销量氧会跟锂结合生成氧化锂导致的。但首次冲放电之后随着循环次数的增加，电池比容量衰减并不明显，100次循环后放电容量仍然保持在1563mAh/g，说明了棉絮状单质硅纳米线团/碳复合材料的碳外壳有效抑制了硅的体积膨胀效应，改善了锂离子电池的循环性能。

[0078] 实施例4：

[0079] (1) 称取浓度85%葡萄糖2克(市场供应)溶于120ml乙醇，形成葡萄糖溶液，再加入2克棉絮状单质硅纳米线团并搅拌均匀，使葡萄糖溶液更好包覆于棉絮状单质硅纳米线团；

[0080] (2) 碳化并冷却后取出3.7克碳包覆棉絮状单质硅纳米线团，再经粉碎、过筛，得到棉絮状单质硅纳米线团/碳复合负极材料；

[0081] (3) 其中：棉絮状单质硅纳米线团含量为54%；

[0082] (4) 将所得到的棉絮状单质硅纳米线团/碳复合负极材料分别与导电剂乙炔黑，粘结剂PVDF按质量百分比79:10:11，称取棉絮状单质硅纳米线团/碳复合负极材料2.37g，乙炔黑0.3g，PVDF0.33g，用NMP(1-甲基-2-吡咯环酮)将以上混合物调成浆料，均匀涂覆在铜箔上，110°真空干燥20小时，制得实验用电池用极片，以锂片为对应电极，电解液1mol/L，LIPEC的EC(乙基碳酸酯)+DMC(二甲基碳酸酯)体积比1:1溶液，隔膜为Lelgard2400膜，在充满氩气气氛的手套箱内装配成CR2025扣式电池；

[0083] (5) 如图(4)所示，按本案例所制作的电池，首次充电比容量达到1768mAh/g，首次放电比容量1415mAh/g，第二次充电比容量达1502.8mAh/g，第二次放电比容量为1203mAh/g，这主要是首次放电过程中生成固态电解质膜(SEI)膜以及部分不可逆反应，如部分碳未包覆的棉絮状单质硅纳米线团/碳复合负极材料，裂开脱落，是复合材料中有少量氧会跟锂结合生成氧化锂导致的。但首次冲放电之后随着循环次数的增加，电池比容量衰减并不明显，100次循环后放电容量仍然保持在1118mAh/g，说明了棉絮状单质硅纳米线团/碳复合材料的碳外壳有效抑制了硅的体积膨胀效应，改善了锂离子电池的循环性能。

[0084] 上述实施例仅为本发明的较佳实施例，并非依此限制本发明的保护范围，故：凡依本发明的结构、形状、原理所做的等效变化，均应涵盖于本发明的保护范围之内。

单质硅
纳米线

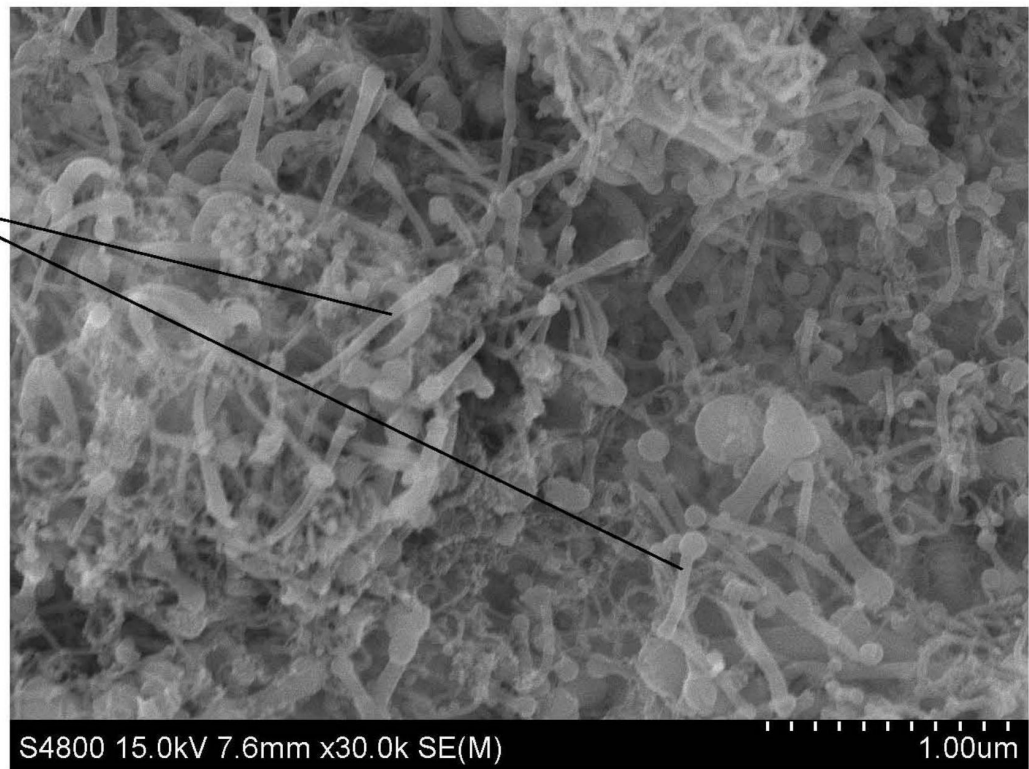


图1

单质硅棉絮
状纳米线团

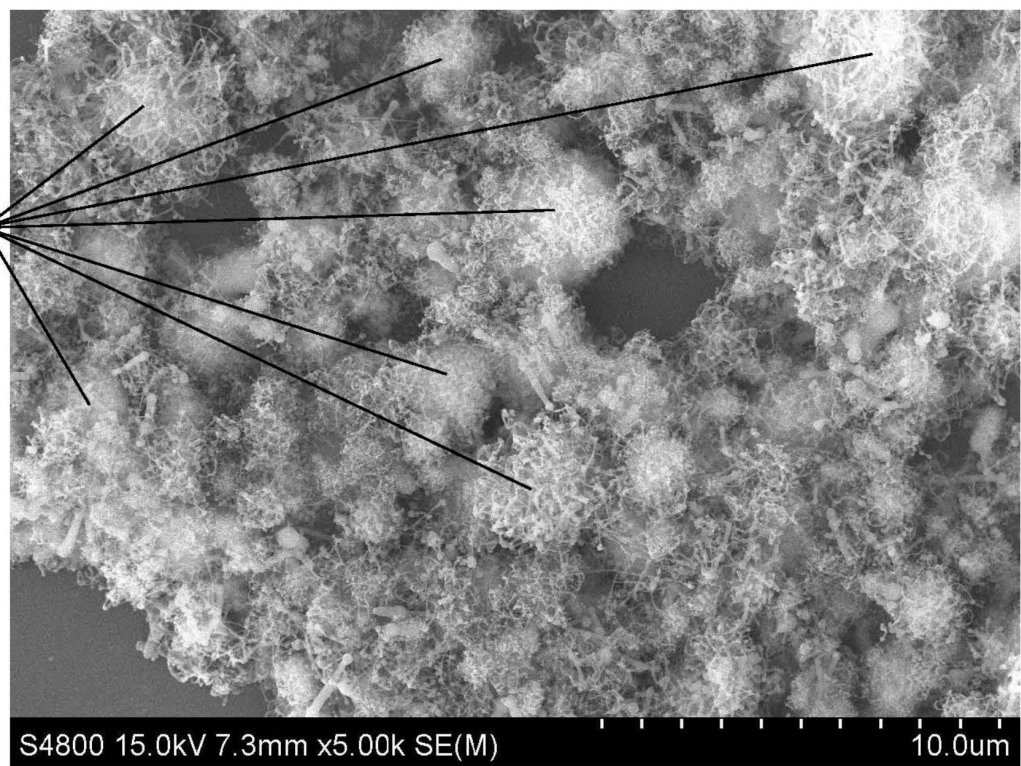


图2

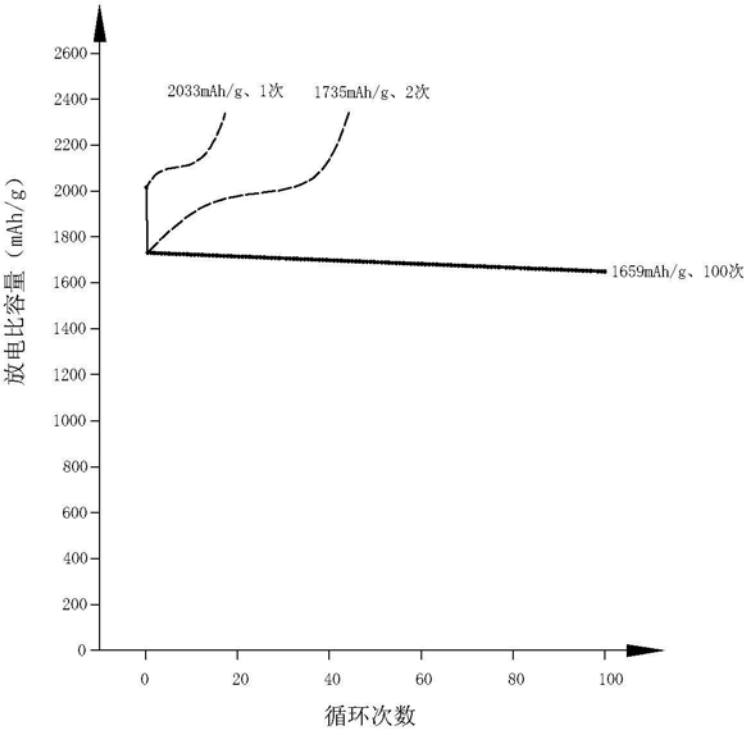


图3

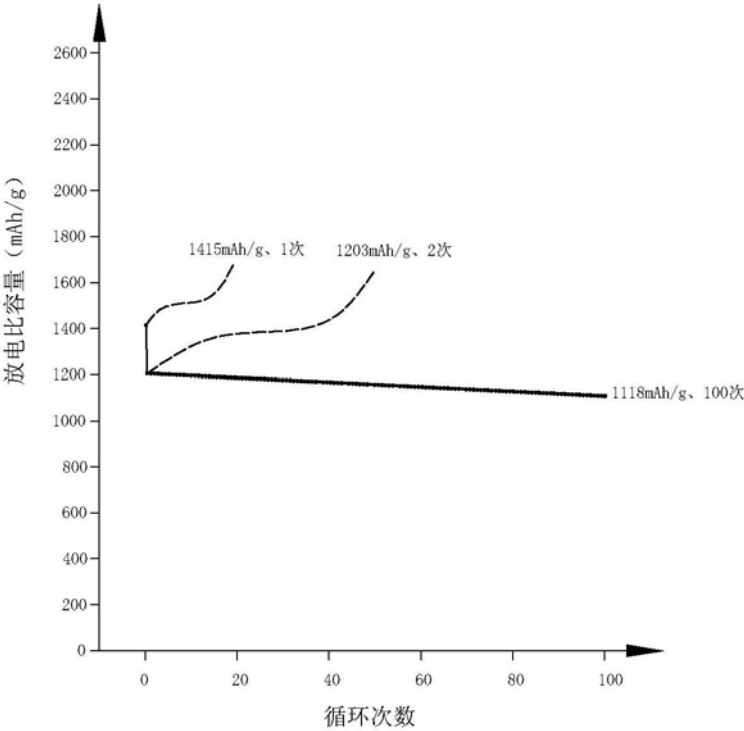


图4

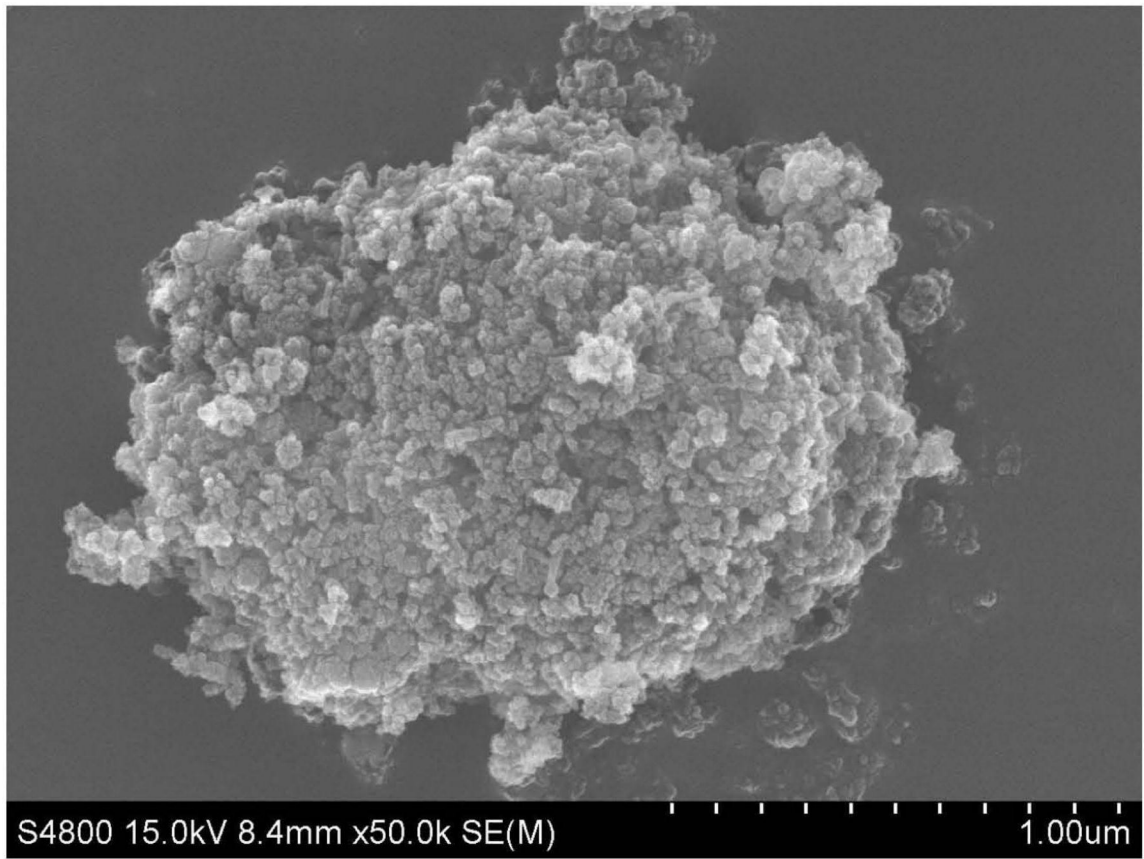


图5



图6

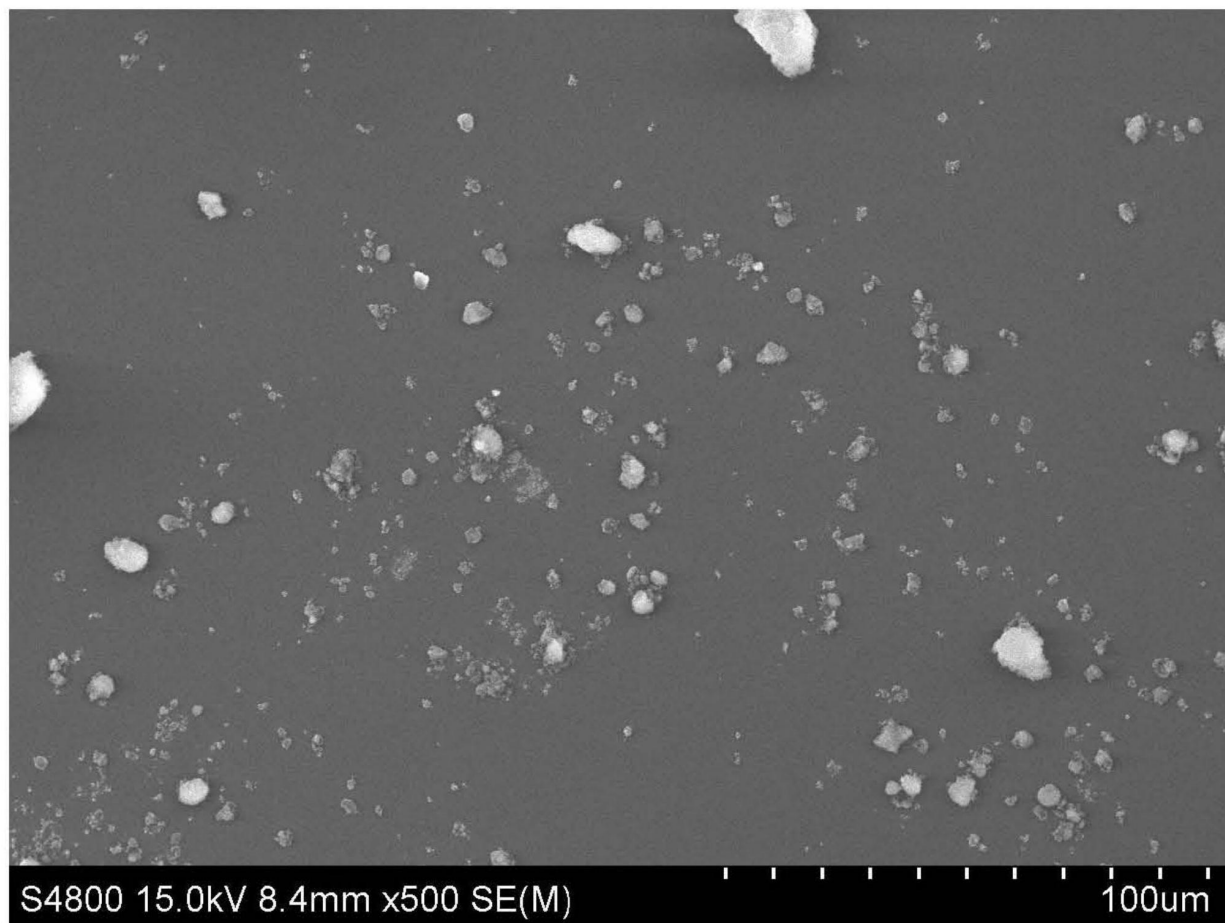


图7