

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2022 年 3 月 3 日 (03.03.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/041799 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 4/36 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2021/088785
- (22) 国际申请日: 2021 年 4 月 21 日 (21.04.2021)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202010896660.8 2020年8月31日 (31.08.2020) CN
- (71) 申请人: 贝特瑞新材料集团股份有限公司(BTR NEW MATERIAL GROUP CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省深圳市光明新区公明办事处西田社区高新技术产业园第1、2、3、4、5、6栋、7栋A、7栋B、8栋, Guangdong 518106 (CN)。
- (72) 发明人: 何鹏(HE, Peng); 中国广东省深圳市光明新区公明办事处西田社区高新技术产业园第1、2、3、4、5、6栋、7栋A、7栋B、8栋, Guangdong 518106 (CN)。 肖称茂(XIAO, Chengmao); 中国广东省深圳市光明新区公明办

事处西田社区高新技术产业园第1、2、3、4、5、6栋、7栋A、7栋B、8栋, Guangdong 518106 (CN)。 任建国(REN, Jianguo); 中国广东省深圳市光明新区公明办事处西田社区高新技术产业园第1、2、3、4、5、6栋、7栋A、7栋B、8栋, Guangdong 518106 (CN)。 贺雪琴(HE, Xueqin); 中国广东省深圳市光明新区公明办事处西田社区高新技术产业园第1、2、3、4、5、6栋、7栋A、7栋B、8栋, Guangdong 518106 (CN)。

- (74) 代理人: 北京超凡宏宇专利代理事务所(特殊普通合伙)(CHOFN INTELLECTUAL PROPERTY); 中国北京市海淀区北四环西路68号左岸工社1215-1218室, Beijing 100080 (CN)。
- (81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,

(54) **Title:** SILICON-BASED COMPOSITE MATERIAL, NEGATIVE ELECTRODE, LITHIUM ION BATTERY AND PREPARATION METHOD

(54) 发明名称: 硅基复合材料、负极和锂离子电池及制备方法

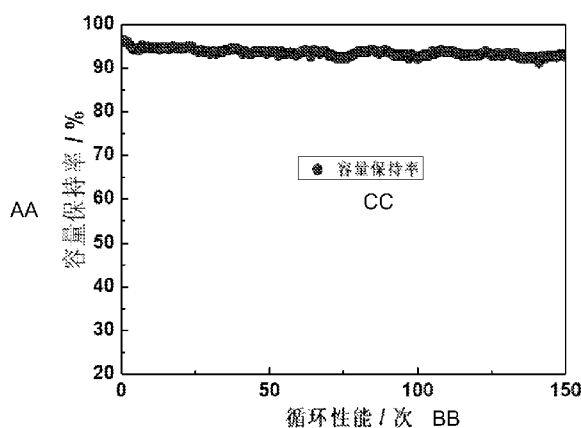


图 5

AA Capacity retention rate/%
BB Cycle performance/times
CC Capacity retention rate

(57) **Abstract:** The present disclosure relates to a porous nano silicon-based composite material, a negative electrode, a lithium ion battery and a preparation method therefor. The silicon-based composite material comprises nano active particles and graphite. The nano active particles comprise porous nano silicon. The graphite has a pore channel structure, and the nano active particles are embedded in the pore channel structure of the graphite, and/or the graphite has a layered structure, and the nano active particles are embedded in the layered structure of the graphite. Compared to traditional carbon-coated silicon negative electrode materials, the silicon-based negative electrode material prepared in the present disclosure has the advantage of a lower expansion rate, and the cycle performance is improved.

(57) **摘要:** 本公开涉及了一种多孔纳米硅基复合材料、负极和锂离子电池及其制备方法, 所述硅基复合材料包括纳米活性粒子和石墨, 所述纳米活性粒子包括多孔纳米硅; 所述石墨具有孔道结构, 所述石墨的孔道结构中内嵌有所述纳米活性粒子, 及/或, 所述石墨具有层状结构, 所述石墨的层状结构中内嵌有所述纳米活性粒子; 相较于传统碳包覆的硅负极材料, 本公开所制备的硅基负极材料具有膨胀率更低的优点, 提升了循环性能。

MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的地区
保护)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布：

- 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

硅基复合材料、负极和锂离子电池及制备方法

相关申请的交叉引用

本申请要求于 2020 年 08 月 31 日提交中国专利局的申请号为 2020108966608、名称为“硅基复合材料、其制备方法及锂离子电池”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

本公开涉及锂离子电池负极材料领域，涉及一种硅基复合材料、负极和锂离子电池及制备方法，尤其涉及一种多孔纳米硅基复合材料、负极和锂离子电池及制备方法。

背景技术

锂离子电池以其工作电压高、重量轻、自放电小、循环寿命长、无记忆效应、无环境污染以及安全性能好等特点，成为了目前理想的便携式电池。Si 有很高的嵌锂容量，高达 $4200\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，但是硅负极存在严重的体积膨胀效应，导致材料循环性能差，衰减很快，无法满足长循环、低膨胀的要求，从而阻碍了 Si 作为锂离子电池负极投入到实际应用中。

在负极材料的改性方法中，仍然存在如硅负极材料初期的衰减迅速，表明改性方法在改善材料的循环性能、控制体积膨胀方面存在欠缺的问题，又如制备的硅基复合材料容量偏低，无法满足高容量需求，此外仍存在着膨胀率较高，且长循环衰减较快等问题。

因此，研发一种具有超低膨胀率、循环性能优异的硅基复合材料是锂离子电池领域的技术难题。

公开内容

鉴于此，本公开提供了一种硅基复合材料，所述硅基复合材料包括纳米活性粒子和石墨，所述纳米活性粒子包括多孔纳米硅；

所述石墨具有孔道结构，所述石墨的孔道结构中内嵌有所述纳米活性粒子，及/或，所述石墨具有层状结构，所述石墨的层状结构中内嵌有所述纳米活性粒子。

一些实施方式中，所述硅基复合材料中，所述纳米活性粒子和所述石墨的质量比为 $(0.5\sim 80):(10\sim 50)$ 。

一些实施方式中，所述硅基复合材料的中值粒径为 $1\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ 。

一些实施方式中，所述硅基复合材料的比表面积为 $1\text{m}^2/\text{g}\sim 20\text{m}^2/\text{g}$ 。

一些实施方式中，所述硅基复合材料表面形成有碳包覆层。

一些实施方式中，所述多孔纳米硅的中值粒径为 $1\text{nm}\sim 500\text{nm}$ 。

一些实施方式中，所述多孔纳米硅的比表面积为 $1\text{m}^2/\text{g}\sim 500\text{m}^2/\text{g}$ 。

一些实施方式中，所述多孔纳米硅的孔隙率为 $20\%\sim 90\%$ 。

一些实施方式中，所述多孔纳米硅的孔径为 $1\text{nm}\sim 0.1\mu\text{m}$ 。

一些实施方式中，所述纳米活性粒子还包括形成于所述多孔纳米硅的表面的硅化镁层。

一些实施方式中，所述硅化镁层的厚度为 $1\text{nm}\sim 100\text{nm}$ 。

一些实施方式中，以纳米活性粒子的质量为 100% 计，所述硅化镁层的质量分数为 $0.5\%\sim 10\%$ 。

一些实施方式中，所述石墨包括多孔石墨和片状石墨中的至少一种。

一些实施方式中,所述石墨的中值粒径为 $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 。

一些实施方式中,所述石墨与所述多孔纳米硅的中值粒径之比为 $(10\sim 40):1$ 。

一些实施方式中,所述多孔石墨的孔隙率为 $10\%\sim 50\%$ 。

一些实施方式中,所述多孔石墨的孔径比所述多孔纳米硅的中值粒径大 $10\%\sim 50\%$ 。

一些实施方式中,所述片状石墨的层与层之间的层间距为 $10\text{nm}\sim 500\text{nm}$ 。

一些实施方式中,所述片状石墨的长:宽:厚的比值为 $(2\sim 20):(0.4\sim 3):(0.1\sim 0.2)$ 。

本公开提供了一种硅基复合材料的制备方法,包括以下步骤:

将纳米活性粒子和石墨在有机溶剂中混合使所述石墨的层间和/或孔道中内嵌有所述纳米活性粒子,得到浆料,干燥后得到所述硅基复合材料,所述纳米活性粒子包括多孔纳米硅。

一些实施方式中,所述多孔纳米硅的制备方法包括:将硅合金进行腐蚀,得到所述多孔纳米硅。

一些实施方式中,所述硅合金包括铝硅合金、铁硅合金及硅锌合金中的至少一种。

一些实施方式中,所述硅合金为亚微米级颗粒。

一些实施方式中,所述腐蚀采用的腐蚀剂包括但不限于盐酸、氢氟酸、硫酸及磷酸中的至少一种。

一些实施方式中,所述腐蚀的时间为 $0\sim 7\text{h}$ 且不包括 0 。

一些实施方式中,所述多孔纳米硅与所述石墨的质量比为 $(0.5\sim 80):(10\sim 50)$ 。

一些实施方式中,所述有机溶剂包括但不限于芳香烃、氯化烃、醇醚、胺类化合物、酮、醇中的至少一种,醇的实例可以为 R-OH 中, R 为 $\text{C1}\sim\text{C11}$ 烷基中的至少一种。

一些实施方式中,所述有机溶剂包括甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、戊醇、丙酮、甲苯、苯乙烯、全氯乙烯、三氯乙烯、乙烯乙二醇醚及三乙醇胺中的至少一种。

一些实施方式中,所述浆料的制备方法还包括:将纳米活性粒子、分散剂和石墨在有机溶剂中混合得到所述浆料。

一些实施方式中,所述分散剂包括但不限于含有羧基、磺酸基、氨基基团的表面活性剂中的至少一种。

一些实施方式中,所述分散剂包括但不限于正十八酸、环氧树脂、月桂酸、聚丙烯酸、十二烷基苯磺酸钠、正二十酸、聚氯乙烯及聚乙烯吡咯烷酮中的至少一种。

一些实施方式中,所述干燥的方法包括真空干燥、喷雾干燥及旋转蒸发中的至少一种。

一些实施方式中,所述硅基复合材料的制备过程中还包括对所述干燥后得到的产物进行碳包覆。

一些实施方式中,所述碳包覆的方法包括:将所述干燥后得到的产物与碳源混合,烧结后得到所述硅基复合材料。

一些实施方式中,所述碳源包括糖类、树脂、有机酸、聚合多元醇、烯醇、易石墨化碳材料混合物中的至少一种。

一些实施方式中,所述碳源包括环氧树脂、柠檬酸、蔗糖、葡萄糖、沥青、酚醛树脂、果糖、聚乙二醇、聚乙烯醇和聚氯乙烯中的至少一种。

一些实施方式中,所述烧结的温度为 $500^{\circ}\text{C}\sim 1500^{\circ}\text{C}$, 时间为 $1\text{h}\sim 12\text{h}$ 。

一些实施方式中,所述烧结的温度为 $800^{\circ}\text{C}\sim 1200^{\circ}\text{C}$, 时间为 $3\text{h}\sim 10\text{h}$ 。

一些实施方式中,所述烧结后还包括:将烧结产物粉碎、筛分、除磁,得到所述硅基复合材料。

一些实施方式中,所述多孔纳米硅的制备过程中还包括:在所述多孔纳米硅表面形成硅化镁层。

一些实施方式中,所述形成硅化镁层的制备方法包括:将所述多孔纳米硅进行表面镀层处理,得到表面形成有硅化镁层的多孔纳米硅。

一些实施方式中，所述表面镀层处理的方法包括磁控溅射和真空镀膜中的至少一种。

一些实施方式中，所述硅基复合材料的制备方法包括以下步骤：

将硅合金进行腐蚀，得到多孔纳米硅，其中，所述硅合金为亚微米级颗粒；

将所述多孔纳米硅进行表面镀层处理，得到表面形成有硅化镁层的多孔纳米硅；

将所述表面形成有硅化镁层的多孔纳米硅、有机溶剂、分散剂和石墨混合后得到浆料，干燥后得到前驱体，其中，所述多孔纳米硅与所述石墨的质量比为(0.5~80):(10~50)；及

将所述前驱体与碳源进行混合，烧结后得到所述硅基复合材料。

本公开提供一种负极，包含所述硅基复合材料。

本公开提供了一种锂离子电池，所述锂离子电池包含所述硅基复合材料。

附图说明

为了更清楚地说明本公开实施方式的技术方案，下面将对实施方式中所需要使用的附图作简单地介绍，应当理解，以下附图仅示例地表征本公开的实施方式，图中尺寸比例与实施方式的真实比例并不能直接对应，同时以下附图仅示出了本公开的某些实施方式，因此不应被看作是对范围的限定，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他相关的附图。

图1是本公开实施方式中硅基复合材料制备过程的流程示意图。

图2是本公开实施例3中硅基复合材料的扫描电子显微镜图；

图3是本公开实施例3中硅基复合材料的X射线衍射图，其中G表示石墨，Si表示硅；

图4是本公开实施例3中硅基复合材料的首次充放电曲线；

图5是本公开实施例3中硅基复合材料的循环性能曲线；

图6是本公开实施例1中硅基复合材料的扫描电子显微镜图；

图7是本公开实施例1中硅基复合材料的X射线衍射图，其中G表示石墨，Si表示硅；

图8是本公开实施例1中硅基复合材料的首次充放电曲线；

图9是本公开实施例1中硅基复合材料的循环性能曲线；

图10是本公开一些实施方式提供的硅基复合材料的切面结构示意图；

图11是本公开一些实施方式提供的硅基复合材料的切面结构示意图；

图12是本公开一些实施方式提供的硅基复合材料的切面结构示意图；

图13是本公开一些实施方式提供的硅基复合材料的切面结构示意图；

图14是本公开一些实施方式提供的硅基复合材料的切面结构示意图；

图15是本公开一些实施方式的多孔纳米硅的切面结构示意图，其中(a)为未有硅化镁层包覆的多孔纳米硅，(b)为有硅化镁层包覆的多孔纳米硅；

图16是本公开一些实施方式的阴极结构示意图；

图17是本公开一些实施方式的电池示意图；

附图标记：100-硅基复合材料；120-多孔纳米硅；122-硅化镁层；140-多孔石墨；142-孔道结构；160-片状石墨；162-层状结构；180-碳包覆层；200-电池；220-正极；240-负极；242-负极集流体；244-负极活性材料层；260-电解液；280-隔膜；290-外壳。

实施方式

下面结合附图并通过实施方式来进一步说明本公开的技术方案。

为了使本公开的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下结合附图及实施例，对本公开进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的实施例仅仅用以解释本公开，并不用于限定本公开。此外，下面所描述的本公开各个实施方式中所涉及的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互组合。在不脱离本公开实施例原理的前提下，还可以做出若干改进和润饰，这些改进和润饰也视为本公开实施例的保护范围。

一实施方式提供了硅基复合材料，用以解决现有技术中硅基负极材料膨胀率较高、极片膨胀率低的问题，提供一种低膨胀率、循环性能优异的硅基复合材料、负极和锂离子电池以及它们的制备方法。另一实施方式提供了上述硅基复合材料的制备方法。又一实施方式提供了包含上述硅基复合材料的锂离子电池。

I. 硅基复合材料

如附图 10 和 11 以及图 15 (a) 所示，一实施方式中，硅基复合材料 100 包括纳米活性粒子和石墨；石墨具有孔道结构 142，石墨的孔道结构 142 中内嵌有纳米活性粒子，及/或，石墨具有层状结构 162，石墨的层状结构 162 中内嵌有纳米活性粒子；纳米活性粒子包括多孔纳米硅 120。

上述硅基复合材料 100 中包含多孔纳米硅 120 的纳米活性粒子与石墨形成内嵌结构，多孔纳米硅 120 内嵌在石墨的层间（即层状结构 162）和/或石墨的孔道结构 142 中。其具有以下优势：多孔纳米硅 120 由于内部孔隙的存在，为硅的体积膨胀提供了膨胀空间，因而具备更低的膨胀率。同时，多孔纳米硅 120 内嵌在石墨的层间和/或孔道结构 142 中，上述层间隙和/或孔道的空间为多孔纳米硅 120 的膨胀提供了充足的膨胀空间，二者共同作用使得本公开硅基复合材料 100 的膨胀得到进一步控制，获得超低膨胀的硅基复合材料 100，提升循环性能。

在一些实施方式中，硅基复合材料 100 中，纳米活性粒子和石墨的质量比为(0.5~80):(10~50)；包括但不限于 0.5:10、0.5:20、0.5:35、0.5:45、0.5:50、1:45、5:40、10:35、20:30、40:25、60:20、70:15、80:10、80:20、80:35、80:45 或 80:50 等。以上范围的质量比，不仅使得纳米活性粒子均匀分布在石墨的层状结构 162 和/或孔道结构 142，而且提高了负极材料以及电池 200 的整体性能。而若纳米活性粒子占比过高，则纳米活性粒子很难均匀分布，会有裸露于石墨外的纳米活性粒子存在，如果纳米活性粒子占比过低，则活性物质太少，使得负极材料以及电池 200 的整体性能降低。

在一些实施方式中，硅基复合材料 100 的中值粒径为 $1\mu\text{m}$ ~ $40\mu\text{m}$ 或 $5\mu\text{m}$ ~ $20\mu\text{m}$ ；包括但不限于 $1\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $15\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 、 $25\mu\text{m}$ 、 $30\mu\text{m}$ 、 $35\mu\text{m}$ 或 $40\mu\text{m}$ 等。以上中值粒径范围不仅会降低硅体积的膨胀概率，而且生成的产业化成本低，不会对 SEI 膜形成过程中消耗更多不可逆锂，提高了首次库伦效率。而如果硅基复合材料 100 的中值粒径过大，会使得产品中复合材料粒度分布中的大颗粒数量及尺寸增加，导致硅的体积膨胀较高；粒径过小，则实施困难，产业化成本高，同时使得产品的比表面积更大，在 SEI 膜形成过程中消耗更多不可逆锂，造成首次效率下降。

在一些实施方式中，硅基复合材料 100 的比表面积为 $1\text{m}^2/\text{g}$ ~ $20\text{m}^2/\text{g}$ 或 $1\text{m}^2/\text{g}$ ~ $10\text{m}^2/\text{g}$ ；包括但不限于 $1\text{m}^2/\text{g}$ 、 $2\text{m}^2/\text{g}$ 、 $5\text{m}^2/\text{g}$ 、 $8\text{m}^2/\text{g}$ 、 $10\text{m}^2/\text{g}$ 、 $12\text{m}^2/\text{g}$ 、 $15\text{m}^2/\text{g}$ 、 $18\text{m}^2/\text{g}$ 或 $20\text{m}^2/\text{g}$ 等。如图 12 和 13 所示，在一些实施方式中，硅基复合材料 100 表面形成有碳包覆层 180。通过对硅基复合材料进行碳包覆，可以进一步提高材料的导电性，减轻颗粒间的电子传导阻力。

(A) 多孔纳米硅

在一些实施方式中，多孔纳米硅 120 的中值粒径为 1nm ~ 500nm ， 5nm ~ 250nm 或 50nm ~ 200nm ；包括但不限于 1nm 、 10nm 、 20nm 、 50nm 、 100nm 、 150nm 、 200nm 、 250nm 、 300nm 、 350nm 、 400nm 、 450nm 或 500nm 等。以上范围的中值粒径不仅提高包覆、造粒效率，而且粒子不易氧化。而若中值粒径过

小,会造成粒子容易氧化,技术实施困难;中值粒径过大,则包覆困难,成型造粒过难。在一些实施方式中,多孔纳米硅 120 的比表面积为 $1\text{m}^2/\text{g}\sim 500\text{m}^2/\text{g}$, $10\text{m}^2/\text{g}\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ 或 $20\text{m}^2/\text{g}\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ 。包括但不限于 $1\text{m}^2/\text{g}$ 、 $5\text{m}^2/\text{g}$ 、 $10\text{m}^2/\text{g}$ 、 $30\text{m}^2/\text{g}$ 、 $50\text{m}^2/\text{g}$ 、 $100\text{m}^2/\text{g}$ 、 $150\text{m}^2/\text{g}$ 、 $200\text{m}^2/\text{g}$ 、 $250\text{m}^2/\text{g}$ 、 $300\text{m}^2/\text{g}$ 、 $350\text{m}^2/\text{g}$ 、 $400\text{m}^2/\text{g}$ 、 $450\text{m}^2/\text{g}$ 或 $500\text{m}^2/\text{g}$ 等。在以上比表面积范围内,比表面积增加,提供锂离子与硅接触点更多,从而更加有利于锂离子的顺利嵌入和脱出,材料的倍率性能得以提升。

在一些实施方式中,多孔纳米硅 120 的孔隙率为 20%~90%,20%~80%,40%~80%,包括但不限于 20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%或 90%等。在以上孔隙率的范围内,不仅不会增加不可逆容量。从而提升了首次可逆容量,而且还提高了体积能量密度,从而提高了电极的首次库伦效率和循环效率。而如果孔隙率过大,则使得多孔纳米硅 120 的比表面积更大,在 SEI 膜形成过程中消耗锂更多,不可逆容量增加,从而降低首次库伦效率,同时降低了振实密度,不利于提升体积能量密度,此外,孔隙率过小,则没有足够的空间缓冲纳米硅的膨胀,颗粒会粉化,导致循环变差。

在一些实施方式中,多孔纳米硅 120 的孔径为 $1\text{nm}\sim 0.1\mu\text{m}$,包括但不限于 1nm 、 5nm 、 10nm 、 20nm 、 30nm 、 40nm 、 50nm 、 60nm 、 70nm 、 80nm 、 90nm 或 $0.1\mu\text{m}$ 等。如附图 14 和 15 (b) 所示,在一些实施方式中,纳米活性粒子还包括形成于多孔纳米硅 120 的表面的硅化镁层 122。

在一些实施方式中,硅化镁层 122 存在是多孔纳米硅 120 颗粒的外表面,至少在一个实施方式中,硅化镁层 122 不仅存在于多孔纳米硅 120 的外表面,还存在于多孔纳米硅 120 的孔内表面。

上述实施方式中,多孔纳米硅 120 的表面形成有硅化镁层 122,覆盖有硅化镁层 122 的多孔纳米硅 120 内嵌入石墨的层间和/或孔道中,其能解决相关技术中存在的内嵌结构外层包覆层不致密,反应过程中电解液 260 会浸润进入与硅接触,导致出现界面不稳定的问题。不受理论约束,电解液 260 在直接接触多孔纳米硅 120 (未经过硅化镁层 122 包覆) 的情况下,会使得 SEI 膜是不稳定的,从而导致电池 200 的循环次数降低,库伦效率降低。本公开实施例中通过对多孔纳米硅 120 表面进行修饰,沉积硅化镁层 122,利用硅化镁改善与电解液 260 的接触,提升了循环过程中的库伦效率,提升循环性能。

可以理解的是,多孔纳米硅 120 表面的硅化镁层 122 改善了多孔纳米硅 120 与电解液 260 的接触效果,减少充放电过程中 Li_2CO_3 生成,保证生成的 SEI 膜更加稳定,减少了不可逆锂离子消耗,从而提高循环库伦效率,提升循环性能。同时,多孔纳米硅 120 自身存在孔隙,可以利用已有的孔隙来缓解自身的膨胀,从而有效降低硅基材料的体积膨胀率。此外表面包覆的硅化镁与硅的嵌锂电位不同,可以互相充当彼此的缓冲层,进一步降低硅的体积膨胀效应,从而获得超低膨胀效果。

在一些实施方式中,硅化镁层 122 的厚度为 $1\text{nm}\sim 100\text{nm}$,包括但不限于 5nm 、 10nm 、 20nm 、 30nm 、 40nm 、 50nm 、 60nm 、 70nm 、 80nm 或 90nm 等。在以上厚度范围的硅化镁层可以使得硅化镁与多孔纳米硅 120 有效结合,提高其保护性能,硅化镁层 122 过厚,则会导致硅化镁与多孔纳米硅 120 的结合性较差,而硅化镁层 122 过太薄,则其保护的作用性较弱。

在一些实施方式中,以纳米活性粒子的质量为 100% 计,硅化镁层 122 的质量分数为 0.5%~10%,包括但不限于 0.5%、1%、3%、5%、7%、9%或 10%等。

(B) 石墨

在一些实施方式中,石墨包括多孔石墨 140 或片状石墨 160 中的至少一种。

需要说明的是,上述多孔石墨 140 是指石墨内部具备一定孔隙。在一些实施方式中,通过对天然石墨或人造石墨进行造孔处理而获得多孔石墨 140。上述片状石墨 160 是指具备片层结构的石墨,例如其厚度与长轴方向的长度比值 >2.5 。

在一些实施方式中,石墨的中值粒径为 $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$, $3\mu\text{m}\sim 9\mu\text{m}$, 或 $4\mu\text{m}\sim 7\mu\text{m}$, 包括但不限于 $2\mu\text{m}$ 、

3 μm 、4 μm 、5 μm 、6 μm 、7 μm 、8 μm 或 9 μm 等。

上述实施方式中石墨采用上述粒径的石墨，多孔纳米硅 120 内嵌于石墨的孔道结构 142 中，其相较于二维材料与硅形成的内嵌结构，其表面形成的碳包覆层 180 更加致密，进而有利于避免电解液 260 与硅的接触，提升界面稳定性。

在一些实施方式中，石墨与多孔纳米硅 120 的中值粒径之比为(10~40):1，包括但不限于 10:1、15:1、20:1、25:1、30:1、35:1 或 40:1 等。

在一些实施方式中，多孔石墨 140 的孔隙率为 10%~50%，15%~40%，或 25%~35%；包括但不限于 15%、20%、25%、30%、35%、40%或 45%等。在上述孔隙率的范围内，可以满足纳米硅的有效填充量，从而实现首次可逆容量、首次库伦效率、循环容量保持率的提高，以及膨胀率的降低。

在一些实施方式中，多孔石墨 140 的孔径比多孔纳米硅 120 的中值粒径大 10%~50%，15%~40%，或 25%~35%；包括但不限于 15%、20%、25%、30%、35%、40%或 45%等。其中，多孔石墨 140 的孔径为平均孔径。

上述实施方式中，石墨采用多孔石墨 140，并控制多孔石墨 140 的孔径较多孔纳米硅 120 的粒径大 10%~50%，其有利于多孔纳米硅 120 进入并储存在多孔石墨 140 的孔道中，并限制硅的膨胀，得到超低膨胀的硅基复合材料 100，进而改善锂离子电池 200 的循环性能。

在一些实施方式中，片状石墨 160 的层与层之间的层间距为 10nm~500nm，包括但不限于 10nm、20nm、50nm、100nm、150nm、200nm、250nm、300nm、350nm、400nm、450nm 或 500nm 等。

在一些实施方式中，片状石墨 160 的长:宽:厚的比值为(2~20):(0.4~3):(0.1~0.2)，包括但不限于 20:3:0.2、15:2:0.1、10:1:0.1、5:2:0.1、5:0.4:0.1 或 2:0.4:0.15 等。

II. 硅基复合材料的制备

上述硅基复合材料 100 的制备方法，包括步骤 S100~S300，其流程示意图如图 1 所示。

步骤 S100：制备纳米活性粒子。

在一些实施方式中，制备纳米活性粒子包括步骤 S110 和步骤 S120。

在步骤 S110，将硅合金进行腐蚀，得到多孔纳米硅 120。

在一些实施方式中，硅合金包括但不限于铝硅合金、铁硅合金及硅锌合金中的至少一种。在一些实施方式中，硅合金包括但不限于铝硅合金、铁硅合金、硅锌合金、镁硅合金、铝镁硅合金、硅锰合金、铜镍硅合金、或硅铬合金中的至少一种。在一些实施方式中，硅合金为亚微米级颗粒。

在一些实施方式中，腐蚀采用的腐蚀剂包括盐酸、氢氟酸、硫酸及磷酸中的至少一种。

在一些实施方式中，腐蚀采用的腐蚀剂包括但不限于盐酸、氢氟酸、硫酸、磷酸、醋酸、硝酸、亚硫酸、高氯酸、氢硫酸、次氯酸或苯甲酸中的至少一种。

在一些实施方式中，腐蚀的时间为 0~7h 且不为 0，包括但不限于 0.1h、0.5h、1h、1.5h、2h、2.5h、3h、3.5h、4h、4.5h、5h、5.5h、6h、6.5h 或 7h 等。一些实施方式中，腐蚀的时间为 0.5 h ~5h。

在一些实施方式中，多孔纳米硅 120 也可以通过商业途径购买得到。

步骤 S120、将多孔纳米硅 120 进行表面镀层处理，得到表面形成有硅化镁层 122 的多孔纳米硅 120。

在一些实施方式中，表面镀层处理的方法包括磁控溅射或真空镀膜中的至少一种。

一些实施方式中，磁控溅射和真空镀膜分别在磁控溅射设备和真空镀膜设备中进行。

在一些实施方式中，步骤 S120 可以省略，此时多孔纳米硅 120 表面没有形成硅化镁层 122。

步骤 S200：制备硅基复合材料

在步骤 S200，将上述表面形成有硅化镁层 122 的多孔纳米硅 120、有机溶剂、分散剂和石墨混合后得

到浆料，干燥后得到硅基复合材料 100。

在一些实施方式中，有机溶剂包括但不限于芳香烃、氯化烃、醇醚、胺类化合物、酮或醇中的至少一种。醇的实例可以为 R-OH 中，R 为 C1~C11 烷基中的至少一种。在一些实施方式中，芳香烃包括但不限于甲苯、二甲苯、乙苯、苯乙烯、丁基甲苯、乙烯基甲苯中的至少一种。

在一些实施方式中，氯化烃包括但不限于全氯乙烯、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、三氯乙烯、四氯乙烯、三氯丙烷、二氯乙烷、氯苯、二氯苯中的至少一种。

在一些实施方式中，醇醚包括但不限于乙烯乙二醇醚、二乙二醇单甲醚、丙二醇甲醚、二丙二醇二甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚中的至少一种。

在一些实施方式中，胺类化合物包括但不限于三乙醇胺、二乙醇胺、丁胺中的至少一种。

在一些实施方式中，醇包括但不限于甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、戊醇、异戊醇、己醇、异己醇、庚醇、辛醇、壬醇、庚醇中的至少一种。

在一些实施方式中，酮包括但不限于丙酮、甲基丁酮、甲基异丁酮、环己酮、甲苯环己酮中的至少一种。

在一些实施方式中，有机溶剂包括甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、戊醇、丙酮、甲苯、苯乙烯、全氯乙烯、三氯乙烯、乙烯乙二醇醚及三乙醇胺中的至少一种。

上述实施方式提供了一种多孔纳米硅 120 基复合材料的制备方法，其技术原理主要是：以硅合金为原料进行腐蚀，得到多孔纳米硅 120，之后在有机溶剂条件下使得多孔纳米硅 120 进入石墨的孔道和/或层间，得到硅基复合材料 100。

需要说明的是，上述实施方式提供的硅基复合材料 100 的制备方法中，本领域技术人员可以在浆料中加入分散剂。存在分散剂时，分散剂作用于多孔纳米硅 120 粒子表面，加强分散效果，其能明显促进多孔纳米硅 120 进入石墨的孔道结构 142 中，形成内嵌结构，这样多孔纳米硅 120 在和石墨结合的时候，更加均匀和紧密，进而有效降低硅基复合材料 100 的膨胀率。

在一些实施方式中，分散剂包括但不限于含有羧基、磺酸基、氨基基团的表面活性剂中的至少一种。

一些实施方式中，含有羧基基团的表面活性剂包括但不限于正十八酸、正二十酸、月桂酸、聚丙烯酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、棕榈酸、月桂酸钠/钾、肉豆蔻酸钠/钾、棕榈酸钠/钾、硬脂酸钠/钾中的至少一种。

一些实施方式中，含有氨基基团的表面活性剂包括但不限于聚乙烯吡咯烷酮、谷氨酸钠、甘氨酸钠、十二烷基聚氧乙烯醚硫酸酯钠/铵、十二烷基硫酸钠铵、椰油酰单乙醇酰胺、椰油酰二乙醇酰胺中的至少一种。

一些实施方式中，含有磺酸基基团的表面活性剂包括但不限于十二烷基苯磺酸钠、烷基苯磺酸钠、 α -烯基磺酸盐、 α -磺基单羧酸、石油磺酸盐中的至少一种。在一些实施方式中，分散剂包括正十八酸、环氧树脂、月桂酸、聚丙烯酸、十二烷基苯磺酸钠、正二十酸、聚氯乙烯及聚乙烯吡咯烷酮中的至少一种。

可以理解的是，采用上述分散剂，其表面含有的羧基、氨基等功能团能与多孔纳米硅 120 表面的 Si-O 基团反应，进而促使多孔纳米硅 120 进入石墨的孔道中，形成内嵌结构，进而降低硅基复合材料 100 的膨胀率。

在一些实施方式中，干燥的方法包括但不限于真空干燥、喷雾干燥或旋转蒸发中的至少一种。

在一些实施方式中，多孔纳米硅 120 与石墨的质量比为(0.5~80):(10~50)；包括但不限于 1:45、5:40、10:35、20:30、40:25、60:20、70:15 或 80:50 等。

步骤 S300、碳包覆

在一些实施方式中，碳包覆的步骤包括：将干燥后得到的产物与碳源混合，烧结后得到形成有碳包

覆层 180 的硅基复合材料 100。

一些实施方式中，碳源包括糖类、树脂、有机酸、聚合多元醇、烯醇或易石墨化碳材料混合物中的至少一种。

在一些实施方式中，糖类包括但不限于蔗糖、葡萄糖、果糖或乳糖中的至少一种；

在一些实施方式中，树脂包括但不限于环氧树脂、酚醛树脂、聚氯乙烯或聚酯树脂中的至少一种；

在一些实施方式中，有机酸包括但不限于羧基、磺酸、亚磺酸或硫酸中的至少一种；

在一些实施方式中，羧酸包括但不限于甲酸、乙酸、丙酸、丁酸或柠檬酸中的至少一种；

在一些实施方式中，聚合多元醇、烯醇包括但不限于聚乙二醇或聚乙烯醇中的至少一种；

在一些实施方式中，易石墨化碳材料混合物包括但不限于沥青、石油焦或针状焦中的至少一种。

在一些实施方式中，碳源包括环氧树脂、柠檬酸、蔗糖、葡萄糖、沥青、酚醛树脂、果糖、聚乙二醇、聚乙烯醇和聚氯乙烯中的至少一种。

在一些实施方式中，烧结的温度为 500℃~1500℃，包括但不限于 600℃、700℃、800℃、900℃、1000℃、1100℃、1200℃、1300℃或 1400℃等。烧结的时间可以为 1h~12h，包括但不限于 2 h、3 h、4 h、5 h、6 h、7 h、8 h、9 h、10 h 或 11 h 等。

在一些实施方式中，烧结的温度为 800℃~1200℃，包括但不限于，可以为 850℃、900℃、950℃、1000℃、1050℃、1100℃或 1150℃等。烧结的时间可以为 3h~10h，包括但不限于 4 h、5 h、6 h、7 h、8 h 或 9 h 等。

在一些实施方式中，烧结后还包括：将烧结产物粉碎、筛分、除磁，得到硅基复合材料 100。

如图 10 和 11 所示，在一些实施方式，步骤 S300 省略，即硅基复合材料 100 表面未形成碳包覆层 180。

III. 负极材料及负极

硅基复合材料 100 可以用作负极活性材料，例如锂离子电池 200 中的负极活性材料。一实施方式提供了负极材料，负极材料包含上述硅基复合材料 100。

在一些实施方式中，负极材料还包含粘结剂。

在一些实施方式中，负极材料还包含导电剂。在一些实施方式中，负极材料包含上述硅氧复合材料、粘结剂和导电剂。

在一些实施方式中，负极材料还包含石墨。在一些实施方式中，负极材料包含上述硅氧复合材料、粘结剂、导电剂和石墨。

一实施方式提供了制备负极材料的方法，包括将上述组分混合。一实施方式提供了制备负极材料的方法，包括：将硅基复合材料 100 以及导电剂和粘结剂混合。一实施方式提供了制备负极材料的方法，包括：将硅基复合材料 100、导电剂、粘结剂和石墨混合。

一实施方式提供了负极 240，包括硅基复合材料 100。

如图 16 所示，在一些实施方式中，负极包括：负极集流体 242 以及在负极集流体 242 上的负极性材料层 244，其中，负极性材料层 244 包含上述负极材料。

一实施方式提供了制备负极 240 的方法，包括：将包括负极材料的浆料涂覆于负极集流体 242 上。

在一些实施方式中，提供了负极，包括：负极集流体 242 以及在负极集流体 242 上的负极活性材料层 244，其中，负极活性材料层 244 包含上述硅基复合材料 100。在一些实施方式中，负极活性材料层 244 还包含导电剂和粘结剂。在一些实施方式中，负极活性材料层 244 还包含石墨。

在一些实施方式中，硅基复合材料 100、导电剂和粘结剂的质量比为 (93~98):(1.0~2.0):(1.0~5.0)。

在一些实施方式中，提供了制备负极 240 的方法，包括：将包括硅氧复合负极材料的浆料施加于所述

负极集流体 242 上，以在所述负极集流体 242 上形成负极活性材料层 244；以及干燥所述负极活性材料层 244。

在一些实施方式中，干燥可以是真空干燥。一些实施方式中，浆料的总固含量在 30%~60%。一些实施方式中，浆料中硅基复合材料 100、导电剂和粘结剂的总固含量在 30%~60%。一些实施方式中，浆料中硅基复合材料 100、导电剂、粘结剂和石墨的总固含量在 30~60%。

在一些实施方式中，在将浆料施加于所述负极集流体（242）上之前，包括以下步骤：将负极活性材料层 244 中的各组分（例如硅基复合材料 100、导电剂和粘结剂，以及可选的石墨）分散在溶剂中，以形成浆料。

在一些实施方式中，负极集流体 242 可以是金属。在一些实施方式中，负极集流体 242 包括但不限于：铜箔集流体、铝箔集流体中的一种。

浆料可以包含溶剂。在一些实施方式中，该溶剂包括但不限于水。

不受理论的约束，据信粘结剂可以改善负极活性物质颗粒彼此以及与集流体 242 的粘结性质。在一些实施方式中，粘结剂包括非水性粘结剂或水性粘结剂中的至少一种。非水性粘结剂包括但不限于聚氯乙烯、羧化聚氯乙烯、聚氟乙烯、包含亚乙基氧的聚合物、聚乙烯基吡咯烷酮、聚氨酯、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺酰亚胺、或聚酰亚胺中的至少一种。水性粘结剂包括但不限于基于橡胶的粘结剂或者聚合物树脂粘结剂中的至少一种。

导电剂可以提升电极的导电性。导电剂包括但不限于高导电率的材料，例如为金、铜、镍、铝、银、和/或类似的金属粉末或金属纤维和/或类似的基于金属的材料；或者天然石墨、人造石墨、炭黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维和/或类似的基于碳的材料；或者聚亚苯基衍生物和/或类似的导电聚合物；和/或其混合物。

IV. 锂离子电池

一实施方式提供一种锂离子电池 200，所述锂离子电池 200 包含所述的硅基复合材料 100。

一些实施方式的锂离子电池 200 可以包括：正极 220、负极 240，以及电解液 260。

一些实施方式中，锂离子电池 200 包括：正极 220；负极 240；以及电解液 260，其中，负极 240 包括负极集流体 242 和设置在所述负极集流体 242 上的负极活性材料层 244，所述负极活性材料层 244 包括所述硅氧复合材料 100。

如图 17 所示，在一些实施方式中，锂离子电池 200 可以包括设置在正极 220 和负极 240 之间的隔膜 280。隔膜 280 可以是聚合物微孔膜，例如聚丙烯微孔膜。隔膜 280 可以是商购的。

在一些实施方式中，锂离子电池 200 可以包括外壳 290。正极 220、负极 240、隔膜 280、电解液 260 可以容纳在外壳 290 中。

一些实施方式中，锂离子电池可以是圆柱形电池、方形电池或纽扣电池。锂离子电池可以是刚性外壳电池或者软包电池。

一些实施方式中，正极 220 可以包括正极集流体和设置在正极集流体上的正极活性材料层。正极活性材料层包括能够可逆地嵌入和解嵌锂离子的正极活性材料，正极活性材料的实例包括但不限于 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$, 且 M 是诸如 Al、Sr、Mg 或 La 的金属)、锂-过渡金属氧化物中的一种。

一些实施方式中，电解液 260 包括但不限于非水有机溶剂，例如碳酸酯、酯、醚或酮中的至少一种。一些实施方式中，碳酸酯包括但不限于碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸甲丙酯(MPC)、碳酸乙丙酯(EPC)、碳酸甲乙酯(MEC)、碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)或碳酸亚丁酯(BC)中的至少一种。酯包括但不限于丁内酯(BL)、癸内酯、戊内酯(BL)、甲瓦龙酸内酯、己内酯(BC)、乙酸甲

酯、乙酸乙酯或乙酸正丙酯中的至少一种。醚包括但不限于可包括二丁基醚。酮包括但不限于聚甲基乙烯基酮。

本公开实施方式的优点将会在下面的说明书中部分阐明，一部分根据说明书是显而易见的，或者可以通过本公开实施例的部分实施例而获得。

上述实施方式提供的锂离子电池具有循环容量保持率高、极片膨胀率低的优点。

为更好地说明本公开，便于理解本公开的技术方案，下面对本公开进一步详细说明。当然，下面的实施例仅仅是本公开的简易例子，并不代表或限制本公开的权利保护范围，本公开保护范围以权利要求书为准。需要说明的是，在不冲突的情况下，本公开的实施方式中的特征可以相互结合。

实施例

实施例 1

将中值粒径为 $20\mu\text{m}$ 的 Al-Si 合金与磨球混合后装入高能球磨机中，磨球选用 3mm 的淬火钢球， 5L 不锈钢罐，然后通入氩气保护气体，进行高能球磨，其中，球磨机转速为 500r/min ，磨球和粉末的质量比为 $100:1$ ，球磨 40h 后，得到中值粒径 (D50) 为 $0.5\mu\text{m}$ 的亚微米级 Al-Si 合金颗粒；配置好 1mol/L 的盐酸溶液，将亚微米级 Al-Si 合金颗粒加入到盐酸溶液中，搅拌 5h ，然后离心干燥处理，获得多孔纳米硅（中值粒径为 300nm ，孔隙率为 51% ，比表面积为 $229\text{m}^2/\text{g}$ ）；在多孔纳米硅中添加片状石墨（其长:宽:厚比值为 $20:3:0.2$ ），加入有机溶剂甲醇，石墨的中值粒径与多孔纳米硅的中值粒径比为 $10:1$ ，搅拌形成浆料，其中，多孔纳米硅与石墨的质量比为 $100:40$ ，之后进行干燥获得前驱体；将所得前驱体与葡萄糖按质量比 $60:55$ 进行配比，混合均匀后置于 VC 混合机中，调节频率为 30Hz ，混合 60min ，之后转移至融合机中，调节转速为 2000rpm ，融合 2h ，将融合产物转移至高温箱式炉中，通入氮气保护气体，升温至 850°C 进行烧结，烧结时间为 5h ，之后冷却至室温，进行粉碎、筛分、除磁，得到所述硅基复合材料。

本实施例所得的硅基复合材料中，包括多孔纳米硅，片状石墨及外表面的碳包覆层，片状石墨的层间内嵌有多孔纳米硅。以硅基复合材料的质量为 100% 计，片状石墨的质量分数为 25% ，多孔纳米硅的质量分数为 61% 。

本实施例得到的硅基复合材料的扫描电子显微镜图如图 6 所示；其 X 射线衍射曲线如图 7 所示，由图 7 可以观察到硅和石墨的峰位。

实施例 2

将中值粒径为 $30\mu\text{m}$ 的 Al-Si 合金与磨球混合后装入行星式球磨机中，磨球选用 0.5mm 的二氧化锆球， 5L 不锈钢罐，然后通入氩气保护气体，进行高能球磨，其中，球磨机转速为 500r/min ，磨球和粉末的质量比为 $30:1$ ，球磨 30h 后，得到中值粒径 (D50) 为 $0.3\mu\text{m}$ 的亚微米级 Al-Si 合金颗粒；配置好 2mol/L 的盐酸溶液，将亚微米级 Al-Si 合金颗粒加入到盐酸溶液中，搅拌 4h ，然后离心干燥处理，获得多孔纳米硅（中值粒径为 200nm ，孔隙率为 66% ，比表面积为 $300\text{m}^2/\text{g}$ ）；在多孔纳米硅中添加片状石墨（其长:宽:厚比值为 $5:2:0.1$ ），加入有机溶剂乙醇，其中石墨中值粒径与多孔纳米硅的中值粒径比为 $40:1$ ，搅拌形成浆料，其中，多孔纳米硅与石墨的质量比为 $100:50$ ，然后进行干燥获得前驱体；将前驱体与蔗糖按质量比 $60:30$ 进行配比，混合均匀后置于 VC 混合机中，调节频率为 30Hz ，混合 60min ；之后转移至融合机中，调节转速为 1500rpm ，融合 3h ，将融合产物转移至高温箱式炉中，通入氮气保护气体，升温至 850°C 进行烧结，烧结时间为 5h ，之后冷却至室温，进行粉碎、筛分、除磁，得到所述硅基复合材料。

本实施例所得的硅基复合材料中，包括多孔纳米硅、片状石墨及外表面的碳包覆层，片状石墨的层间内嵌有多孔纳米硅。以硅基复合材料的质量为 100% 计，片状石墨的质量分数为 28% ，多孔纳米硅的质量分数为 57.9% 。

实施例 3

将中值粒径为 $50\mu\text{m}$ 的 Al-Si 合金与磨球混合后装入砂磨机中，磨球选用 1mm 的二氧化锆球，进行高能球磨，其中，磨球和粉末的质量比为 10:1，球磨 10h 后，得到中值粒径 (D50) 为 $0.2\mu\text{m}$ 的亚微米级 Al-Si 合金颗粒；配置好 1mol/L 的盐酸溶液，将亚微米级 Al-Si 合金颗粒加入到盐酸溶液中，搅拌 2h，离心干燥处理，获得多孔纳米硅（中值粒径为 150nm ，孔隙率为 60%，比表面积为 $280\text{m}^2/\text{g}$ ）；在多孔纳米硅中添加片状石墨（其长:宽:厚比值为 15:2:0.1），加入有机溶剂丙醇，其中石墨的中值粒径与多孔纳米硅的中值粒径比为 20:1，搅拌形成浆料，其中多孔纳米硅与石墨的配比为 100:70，然后进行喷雾干燥获得前驱体；将前驱体与聚氯乙烯按质量比 100:60 进行配比，混合均匀后置于 VC 混合机中，调节频率为 30Hz，混合 60min；之后转移至融合机中，调节转速为 1000rpm，刀具间隙宽度为 0.1cm ，融合 3.5h，将融合产物转移至高温箱式炉中，通入氮气保护气体，升温至 950°C 进行烧结，烧结时间为 3h，之后冷却至室温，进行粉碎、筛分、除磁，得到所述硅基复合材料。

本实施例所得的硅基复合材料中，包括多孔纳米硅、片状石墨及外表面的碳包覆层，片状石墨的层间内嵌有多孔纳米硅。以硅基复合材料的质量为 100% 计，片状石墨的质量分数为 36%，多孔纳米硅的质量分数为 51%。

本实施例得到的硅基复合材料的扫描电子显微镜图如图 2 所示；其 X 射线衍射曲线如图 3 所示，由图 3 可以观察到硅和石墨的峰位。

实施例 4

将中值粒径为 $50\mu\text{m}$ 的 Zn-Si 合金与磨球混合后装入搅拌磨中，磨球选用 1mm 的二氧化锆球，进行高能球磨，其中，磨球和粉末的质量比为 15:1，球磨 15h 后，得到中值粒径 (D50) 为 $0.4\mu\text{m}$ 的亚微米级 Zn-Si 合金颗粒；配置好 1mol/L 的盐酸溶液，将亚微米级 Zn-Si 合金颗粒加入到盐酸溶液中，搅拌 6h，离心干燥处理，获得多孔纳米硅（中值粒径为 250nm ，孔隙率为 70%，比表面积为 $250\text{m}^2/\text{g}$ ）；在多孔纳米硅中添加片状石墨（其长:宽:厚比值为 2:0.4:0.15），加入有机溶剂甲苯，其中石墨的中值粒径与多孔纳米硅的中值粒径比为 15:1，搅拌形成浆料，其中，多孔纳米硅与石墨的质量配比为 80:100，之后进行喷雾干燥，获得前驱体；将前驱体与酚醛树脂按质量比 50:50 进行配比，混合均匀后置于 VC 混合机中，调节频率为 30Hz，混合 40min，之后转移至融合机中，调节转速为 1600rpm，刀具间隙宽度为 0.1cm ，融合 2.5h，将融合产物转移至高温箱式炉中，通入氮气保护气体，升温至 950°C 进行烧结，烧结时间为 5h，之后冷却至室温，进行粉碎、筛分、除磁，得到所述硅基复合材料。

本实施例所得的硅基复合材料中，包括多孔纳米硅、片状石墨及外表面的碳包覆层，片状石墨的层间内嵌有多孔纳米硅。以硅基复合材料的质量为 100% 计，片状石墨的质量分数为 39%，多孔纳米硅的质量分数为 32%。

实施例 5

将中值粒径为 $20\mu\text{m}$ 的 Al-Si 合金与磨球混合后装入高能球磨机中，磨球选用 3mm 的淬火钢球，5L 不锈钢罐，然后通入氩气保护气体，进行高能球磨，其中，球磨机转速为 500r/min，磨球和粉末的质量比为 100:1，球磨 40h 后，得到中值粒径 (D50) 为 $0.5\mu\text{m}$ 的亚微米级 Al-Si 合金颗粒；配置好 2mol/L 的盐酸溶液，将亚微米级 Al-Si 合金颗粒加入到盐酸溶液中，搅拌 5h，然后离心干燥处理，获得多孔纳米硅（中值粒径为 300nm ，孔隙率为 51%，比表面积为 $229\text{m}^2/\text{g}$ ）；在多孔纳米硅中添加片状石墨（其长:宽:厚比值为 5:0.4:0.1），加入有机溶剂丙酮，其中石墨的中值粒径与多孔纳米硅的中值粒径比为 30:1，搅拌形成浆料，其中，多孔纳米硅与石墨的质量比为 80:50，之后进行喷雾干燥获得前驱体；将所得前驱体与聚丙烯酸按质量比 90:45 进行配比，混合均匀后置于 VC 混合机中，调节频率为 30Hz，混合 60min，之后转移至

融合机中, 调节转速为 2000rpm, 刀具间隙宽度为 0.1cm, 融合 2h, 将融合产物转移至高温箱式炉中, 通入氮气保护气体, 升温至 1500℃进行烧结, 烧结时间为 1h, 之后冷却至室温, 进行粉碎、筛分、除磁, 得到所述硅基复合材料。

本实施例所得的硅基复合材料中, 包括多孔纳米硅、片状石墨及外表面的碳包覆层, 片状石墨的层间内嵌有多孔纳米硅。以硅基复合材料的质量为 100%计, 片状石墨的质量分数为 35%, 多孔纳米硅的质量分数为 56%。

实施例 6

将中值粒径为 20 μ m 的 Al-Si 合金与磨球混合后装入高能球磨机中, 磨球选用 3mm 的淬火钢球, 5L 不锈钢罐, 然后通入氩气保护气体, 进行高能球磨, 其中, 球磨机转速为 500r/min, 磨球和粉末的质量比为 100:1, 球磨 40h 后, 得到中值粒径 (D50) 为 0.5 μ m 的亚微米级 Al-Si 合金颗粒; 配置好 1mol/L 的盐酸溶液, 将亚微米级 Al-Si 合金颗粒加入到盐酸溶液中, 搅拌 5h, 然后离心干燥处理, 获得多孔纳米硅 (中值粒径为 300nm, 孔隙率为 51%, 比表面积为 229m²/g); 在多孔纳米硅中添加片状石墨 (其长:宽:厚比值为 10:1:0.1), 加入有机溶剂三乙醇胺, 其中石墨的中值粒径与多孔纳米硅的中值粒径比为 40:1, 搅拌形成浆料, 其中, 多孔纳米硅与石墨的质量比为 85:100, 之后进行喷雾干燥获得前驱体; 将所得前驱体与酚醛树脂按质量比 110:100 进行配比, 混合均匀后置于 VC 混合机中, 调节频率为 30Hz, 混合 60min, 之后转移至融合机中, 调节转速为 2000rpm, 刀具间隙宽度为 0.1cm, 融合 2h, 将融合产物转移至高温箱式炉中, 通入氮气保护气体, 升温至 500℃进行烧结, 烧结时间为 12h, 之后冷却至室温, 进行粉碎、筛分、除磁, 得到所述硅基复合材料。

本实施例所得的硅基复合材料中, 包括多孔纳米硅、片状石墨及外表面的碳包覆层, 片状石墨的层间内嵌有多孔纳米硅。以硅基复合材料的质量为 100%计, 片状石墨的质量分数为 44%, 多孔纳米硅的质量分数为 37%。

实施例 7

除了多孔纳米硅、石墨和有机溶剂的混合过程中加入正十八酸外, 其他参数和条件与实施例 1 相同。

本实施例所得的硅基复合材料中, 包括多孔纳米硅、片状石墨及外表面的碳包覆层, 片状石墨的层间内嵌有多孔纳米硅。以硅基复合材料的质量为 100%计, 片状石墨的质量分数为 24.5%, 多孔纳米硅的质量分数为 60.1%。

实施例 8

除了多孔纳米硅、石墨和有机溶剂的混合过程中加入十二烷基苯磺酸钠外, 其他参数和条件与实施例 1 相同。

本实施例所得的硅基复合材料中, 包括多孔纳米硅、片状石墨及外表面的碳包覆层, 片状石墨的层间内嵌有多孔纳米硅。以硅基复合材料的质量为 100%计, 片状石墨的质量分数为 25.2%, 多孔纳米硅的质量分数为 61%。

实施例 9

除了调整球磨和盐酸腐蚀的条件使得所得多孔纳米硅的中值粒径为 240nm, 孔隙率为 59%, 比表面积为 230m²/g, 其他条件和参数与实施例 1 中相同。

本实施例所得的硅基复合材料中, 包括多孔纳米硅、片状石墨及外表面的碳包覆层, 片状石墨的层间内嵌有多孔纳米硅。以硅基复合材料的质量为 100%计, 片状石墨的质量分数为 25%, 多孔纳米硅的质量分数为 60%。

实施例 10

除了调整球磨和盐酸腐蚀的条件使得所得多孔纳米硅的中值粒径为 190nm, 孔隙率为 63%, 比表面积为 $280\text{m}^2/\text{g}$, 其他条件和参数与实施例 1 中相同。

本实施例所得的硅基复合材料中, 包括多孔纳米硅、片状石墨及外表面的碳包覆层, 片状石墨的层间内嵌有多孔纳米硅。以硅基复合材料的质量为 100%计, 片状石墨的质量分数为 25%, 多孔纳米硅的质量分数为 61.1%。

实施例 11

除了调整采用的石墨为多孔石墨, 石墨中的孔径较多孔纳米硅的粒径大 10%, 孔隙率为 50%外, 其他条件和参数与实施例 1 中相同。

本实施例所得的硅基复合材料中, 包括多孔纳米硅、多孔石墨及外表面的碳包覆层, 多孔石墨的孔道中内嵌有多孔纳米硅。以硅基复合材料的质量为 100%计, 多孔石墨的质量分数为 24.1%, 多孔纳米硅的质量分数为 60.9%。

实施例 12

除了调整采用的石墨为多孔石墨, 石墨中的孔径较多孔纳米硅的粒径大 50%, 孔隙率为 10%外, 其他条件和参数与实施例 1 中相同。

本实施例所得的硅基复合材料中, 包括多孔纳米硅、多孔石墨及外表面的碳包覆层, 多孔石墨的孔道中内嵌有多孔纳米硅。以硅基复合材料的质量为 100%计, 多孔石墨的质量分数为 24%, 多孔纳米硅的质量分数为 59.8%。

实施例 13

除了在将多孔纳米硅、石墨及有机溶剂混合前对多孔纳米硅进行表面镀层处理, 在多孔纳米硅表面形成厚度为 5nm 的硅化镁层外, 其他方法和条件与实施例 1 相同。

本实施例所得的硅基复合材料中, 包括多孔纳米硅, 片状石墨及外表面的碳包覆层, 多孔纳米硅表面形成有硅化镁层, 片状石墨的层间内嵌有多孔纳米硅。以硅基复合材料的质量为 100%计, 片状石墨的质量分数为 25%, 多孔纳米硅的质量分数为 58%, 硅化镁的质量分数为 1.5%。

对比例 1

除了将多孔纳米硅替换为等粒径的纳米硅, 其他方法和条件与实施例 1 相同。

对比例 2

除了直接将多孔纳米硅作为前驱体与酚醛树脂按质量比 60:30 进行配比, 进行碳包覆外, 其他参数和条件与实施例 1 相同。

对比例 3

除了直接将多孔纳米硅 120 作为前驱体与葡萄糖按质量比 60:55 进行配比, 进行碳包覆外, 其他参数和条件与实施例 1 相同。

性能测试:

I. 样品的 X 射线衍射测定

X 射线衍射仪: 厂家: 荷兰帕纳科, 型号: X'pert PRO;

X 射线衍射仪设置参数为: 发散狭缝 D.S.: 1.0° , 扫描范围: $10^\circ\sim 90^\circ$; 防散射狭缝 S.S.: 1.0° , 扫描速度 (Scan Step): 0.02° ; 接收狭缝: 0.4S.S./mm , 扫描模式: 步进扫描, 电压: 40kV, 每步积分时间: 2s, 电流: 40mA, 扫描时间: 2 小时 13 分 20 秒;

采用以上仪器和参数对本公开的制备获得的硅基复合材料的进行 X 射线衍射测定。

II. 比表面积测试

比表面积 (m^2/g): 《硅炭》 GB/T 38823-2020 ;

III. 锂离子电池制作:

如附图 16 和 17 的阴极以及电池的示意图所示, 分别将上述实施例 1-13、对比例 1-3 中获得硅基复合材料 100 以及导电剂 (super P) 和粘结剂 (丁苯橡胶: 羧甲基纤维素钠=1: 1 (质量比)) 按照质量比 94:1:5 的配比溶剂在溶剂水中混合, 控制固含量在 50%, 涂覆于铜箔集流体 242 上, 真空烘干, 将干燥后的极片冲裁成 16mm 直径的圆, 制得负极 240 极片, 负极 240 极片上层形成负极活性材料层 244; 然后将传统成熟工艺制备的三元正极 220 极片、1mol/L 的 (LiPF_6/EC (碳酸乙酯):DMC (碳酸二甲酯):EMC (碳酸甲乙酯)=1:1:1 (体积比)) 电解液 260、Celgard2400 隔膜 280、外壳 290 (采用常规生产工艺装配 18650 圆柱单体电池), 在充满氩气的手套箱中组装得到电池。

其中, 三元正极 220 极片的制备如下: 正极 (NCM523)、导电剂 (SP : KS-6)、粘结剂 (solef5130-PVDF) 按照质量比 NCM: solef5130-PVDF: SP : KS-6=96.8: 1.2: 1.0: 1.0 比例溶解在 NMP 中, 固含量控制在 50%, 然后涂敷在 Al 箔集流体上, 真空干燥、获得正极片。

IV. 电化学循环性能测试:

(1) 首次可逆比容量 (mAh/g): (即首次放电比容量, $Q_{1(\text{dis})}$), 由武汉金诺电子有限公司 LAND 电池测试系统测定得出数据;

(2) 首次库伦效率 (%):

首次库伦效率 $E_1 = Q_{1(\text{dis})} / Q_{1(\text{cha})} \times 100\%$ (公式 1)

$Q_{1(\text{dis})}$: 以 0.1C 倍率电流充放电时首次放电比容量, (mAh/g);

$C_{1(\text{dis})}$: 以 0.1C 倍率电流充放电时首次放电容量, (mAh);

$Q_{1(\text{cha})}$: 以 0.1C 倍率电流充放电时首次充电比容量, (mAh/g);

$C_{1(\text{cha})}$: 以 0.1C 倍率电流充放电时首次充电容量, (mAh);

m : 活性物质质量, (g);

(参照《硅炭》 GB/T 38823-2020 的公式 D.3);

(3) 150 次循环容量保持率 (%):

150 次循环容量保持率 (%) = 第 150 次的放电比容量 / 首次放电比容量 $\times 100\%$ (公式 2)

电池的充放电测试在武汉金诺电子有限公司 LAND 电池测试系统 (CT2001A) 上, 在常温条件, 0.2C 恒流充放电, 充放电电压限制在 2.75~4.2V。测定充电比容量、放电比容量、放电容量以及库伦效率等。

(4) 150 周极片膨胀率 (%):

150 周极片膨胀率 (%) $t = (D_2 - D_1) / D_1 \times 100\%$ (公式 3)

使用万分尺测试冲裁为圆形的极片, 测试其厚度, 计为 D_1 微米。然后将极片组装成为电池, 放置于武汉金诺电子有限公司 LAND 电池测试系统 (CT3001K) 上, 在常温条件, 0.2C 恒流充放电, 充放电电压限制在 0.005~1.5V, 完成一次充电和一次放电计为 1 个循环, 循环 150 周后, 将电池在手套箱中拆解, 取出负极 240 极片, 用万分尺测试极片的厚度, 计为 D_2 微米。极片的膨胀率 t 根据公式 3 计算, 获得所述的膨胀率大小参数。

V. 测试结果图 3 和图 7 分别为本公开实施例 3 和实施例 1 中硅基复合材料的 X 射线衍射图。

图 4 和图 8 分别为实施例 3 和实施例 1 中首次充放电曲线, 由图 4 和图 8 分别可以看出本实施例 3 和 1 所述硅基复合材料的首次充放电容量较高, 且首次库伦效率也较高。图 5 和图 9 分别对应为实施例 3 和实施例 1 循环性能测试曲线, 由图 5 和图 9 可以看出本实施例 3 和 1 中所述硅基复合材料具有优异的循环

性能，循环 150 周容量保持率分别为 92.5%和 90.1%。需要说明的是其他实施例 2、4-13 在首次充放电容量、首次库伦效率、循环性能上同样获得了同实施例 3 相近的技术效果。

表 1

	比表面积 (m^2/g)	首次可逆比容量 (mAh/g)	首次库伦效率 (%)	150 次循环容量保持率 (%)	150 周极片膨胀率 (%)
实施例 1	4.9	1670.0	87.1	90.1	51.1
实施例 2	4.3	1480.3	87.5	91.8	48.5
实施例 3	5.3	1342	88.3	92.5	45.1
实施例 4	4.6	932.1	89.1	93.5	44.0
实施例 5	3.5	1402	87.9	90.5	46.5
实施例 6	4.1	1105	88.9	93.1	45.5
实施例 7	4.6	1628	87.3	91.9	49.1
实施例 8	5.0	1654	87.9	92.0	48.5
实施例 9	4.2	1635	88.3	92.5	47.2
实施例 10	3.9	1604	88.5	92.7	47.0
实施例 11	4.4	1679	88.6	92.9	49.0
实施例 12	4.7	1659	88.9	92.0	48.7
实施例 13	4.0	1601	89.8	93.9	46.7
对比例 1	5.1	1302	87.3	87.9	61.2
对比例 2	5.9	1921	85.9	85.5	65.9
对比例 3	6.1	1702.3	84.9	83.8	66.1

由上表 1 可以看出，本公开所述硅基复合材料具有优异的循环性能和低的膨胀率；对比本公开实施例 1、实施例 7~8 可以看出，本公开所述硅基复合材料 100 的制备过程中，加入上述分散剂，分散剂作用于多孔纳米硅粒子表面，加强分散效果，其能促使多孔纳米硅进入石墨的层间和/或孔道结构中，形成内嵌结构，且在和石墨结合的时候，更加均匀和紧密，进而降低硅基复合材料的膨胀率，优化循环性能。对比本公开实施例 1、实施例 11~12 可以看出，当采用多孔石墨，所述硅基复合材料具有更低的膨胀率和更优的循环保持率；对比本申请实施例 1 和实施例 13 可以看出，当多孔纳米硅表面含有硅化镁层 122 时，其所述硅基复合材料具有更低的膨胀率和更优的循环保持率。

实施例 1 和对比例 1 相比较可以看到，实施例 1 采用多孔纳米硅 120 可以避免同等条件下的材料膨胀，改善了材料的膨胀性能，从而提高了电极材料的循环性能等。采用普通的纳米硅粒子，在同等条件下材料的膨胀更大，循环性能也更差。

实施例 1 和对比例 2 比较可以看到，实施例 1 中，由于使用片状石墨作为第二相材料，其相较于二维材料与硅形成的内嵌结构，其表面形成的碳包覆层更加致密，进而有利于避免电解液与硅的接触，提升界面稳定性，制备得到的材料形成内嵌结构，提高了硅碳产品的循环和膨胀性能。而没有使用片状石墨 160 或者多孔石墨 140 作为第二相材料，制备得到的材料无法形成内嵌结构，获得硅碳产品的循环和膨胀性能较差。

实施例 1 与对比例 3 比较可以看到，在葡萄糖按添加量占比相近的条件下，对比例 3 同样在没有使用片状石墨 160 或者多孔石墨 140 作为第二相材料，制备得到的材料同样无法形成内嵌结构，在首次库伦效

率、循环容量保持率上显著低于实施例 1，其循环和膨胀性能上明显差于实施例 1 制备的硅基复合材料。

申请人声明，本公开通过上述实施例来说明本公开的详细方法，但本公开并不局限于上述详细方法，即不意味着本公开必须依赖上述详细方法才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了，对本公开的任何改进，对本公开产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等，均落在本公开的保护范围和公开范围之内。

工业实用性

综上所述，本公开提供了一种多孔纳米硅基复合材料、负极和锂离子电池以及它们的制备方法。该多孔纳米硅基复合材料具有超低膨胀特性，具有改善锂离子电池的优异循环性能。

权利要求书

1.一种硅基复合材料(100)，所述硅基复合材料(100)包括纳米活性粒子和石墨，所述纳米活性粒子包括多孔纳米硅(120)；

所述石墨具有孔道结构(142)，所述石墨的孔道结构(142)中内嵌有所述纳米活性粒子，及/或，所述石墨具有层状结构(162)，所述石墨的层状结构(162)中内嵌有所述纳米活性粒子。

2.根据权利要求1所述的硅基复合材料(100)，其中，所述硅基复合材料(100)中，包括如下特征(1)~(4)至少一项：

- (1)所述纳米活性粒子和所述石墨的质量比为(0.5~80):(10~50)；
- (2)所述硅基复合材料(100)的中值粒径为 $1\mu\text{m}$ ~ $40\mu\text{m}$ ；
- (3)所述硅基复合材料(100)的比表面积为 $1\text{m}^2/\text{g}$ ~ $20\text{m}^2/\text{g}$ ；
- (4)所述硅基复合材料(100)表面形成有碳包覆层(180)。

3.根据权利要求1或2所述的硅基复合材料(100)，其中，包括如下特征(1)~(4)至少一项：

- (1)所述多孔纳米硅(120)的中值粒径为 1nm ~ 500nm ；
- (2)所述多孔纳米硅(120)的比表面积为 $1\text{m}^2/\text{g}$ ~ $500\text{m}^2/\text{g}$ ；
- (3)所述多孔纳米硅(120)的孔隙率为20%~90%；
- (4)所述多孔纳米硅(120)的孔径为 1nm ~ $0.1\mu\text{m}$ 。

4.根据权利要求1或2或3所述的硅基复合材料(100)，其中，包括如下特征(1)~(3)至少一项：

- (1)所述纳米活性粒子还包括形成于所述多孔纳米硅(120)的表面的硅化镁层(122)；
- (2)所述硅化镁层(122)的厚度为 1nm ~ 100nm ；
- (3)以纳米活性粒子的质量为100%计，所述硅化镁层(122)的质量分数为0.5%~10%。

5.根据权利要求1~4任一项所述的硅基复合材料(100)，其中，包括如下特征(1)~(7)至少一项：

- (1)所述石墨包括多孔石墨(140)和片状石墨(160)中的至少一种；
- (2)所述石墨的中值粒径为 $1\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$ ；
- (3)所述石墨与所述多孔纳米硅(120)的中值粒径之比为(10~40):1；
- (4)所述多孔石墨(140)的孔隙率为10%~50%；
- (5)所述多孔石墨(140)的孔径比所述多孔纳米硅(120)的中值粒径大10%~50%；
- (6)所述片状石墨(160)的层与层之间的层间距为 10nm ~ 500nm ；
- (7)所述片状石墨(160)的长:宽:厚的比值为(2~20):(0.4~3):(0.1~0.2)。

6.一种硅基复合材料(100)的制备方法，其中，包括以下步骤：

将纳米活性粒子和石墨在有机溶剂中混合使所述石墨的层间和/或孔道中内嵌有所述纳米活性粒子，得到浆料，干燥后得到所述硅基复合材料(100)，所述纳米活性粒子包括多孔纳米硅(120)。

7.根据权利要求6所述的方法，其中，所述多孔纳米硅(120)的制备方法包括：将硅合金进行腐蚀，得到所述多孔纳米硅(120)。

8.根据权利要求7所述的方法，其中，包括如下特征(1)~(5)至少一项：

- (1)所述硅合金包括铝硅合金、铁硅合金及硅锌合金中的至少一种；
- (2)所述硅合金为亚微米级颗粒；
- (3)所述腐蚀采用的腐蚀剂包括盐酸、氢氟酸、硫酸及磷酸中的至少一种；
- (4)所述腐蚀的时间为0~7h且不包括0；
- (5)所述多孔纳米硅(120)与所述石墨的质量比为(0.5~80):(10~50)。

9.根据权利要求6~8任一所述的方法,其中,所述有机溶剂包括芳香烃、氯化烃、醇醚、胺类化合物、酮、醇中的至少一种,优选地,所述醇为R-OH中,R为C1~C11烷基中的至少一种;及/或所述分散剂包括含有羧基、磷酸基、氨基基团的表面活性剂中的至少一种。

10.根据权利要求6~9任一所述的方法,其中,所述硅基复合材料(100)的制备过程中还包括对所述干燥后得到的产物进行碳包覆;及/或

所述碳包覆的方法包括:将所述干燥后得到的产物与碳源混合,烧结后得到所述硅基复合材料(100);及/或

所述碳源包括糖类、树脂、有机酸、聚合多元醇、烯醇、易石墨化碳材料或混合物中的至少一种。

11.根据权利要求6~10任一所述的方法,其中,包括如下特征(1)~(10)至少一项:

(1)所述有机溶剂包括甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、戊醇、丙酮、甲苯、苯乙烯、全氯乙烯、三氯乙烯、乙二醇醚及三乙醇胺中的至少一种;

(2)所述浆料的制备方法还包括:将纳米活性粒子、分散剂和石墨在有机溶剂中混合得到所述浆料;

(3)所述分散剂包括正十八酸、环氧树脂、月桂酸、聚丙烯酸、十二烷基苯磺酸钠、正二十酸、聚氯乙烯及聚乙烯吡咯烷酮中的至少一种;

(4)所述干燥的方法包括真空干燥、喷雾干燥及旋转蒸发中的至少一种;

(5)所述硅基复合材料(100)的制备过程中还包括对所述干燥后得到的产物进行碳包覆;

(6)所述碳包覆的方法包括:将所述干燥后得到的产物与碳源混合,烧结后得到所述硅基复合材料(100);

(7)所述碳源包括环氧树脂、柠檬酸、蔗糖、葡萄糖、沥青、酚醛树脂、果糖、聚乙二醇、聚乙烯醇和聚氯乙烯中的至少一种;

(8)所述烧结的温度为500℃~1500℃,时间为1h~12h;

(9)所述烧结的温度为800℃~1200℃,时间为3h~10h;

(10)所述烧结后还包括:将烧结产物粉碎、筛分、除磁,得到所述硅基复合材料(100)。

12.根据权利要求6~11任一项所述的方法,其中,所述多孔纳米硅(120)的制备过程中还包括:在所述多孔纳米硅(120)表面形成硅化镁层(122);及/或

所述形成硅化镁层(122)的制备方法包括:将所述多孔纳米硅(120)进行表面镀层处理,得到表面形成有硅化镁层(122)的多孔纳米硅(120);及/或

所述表面镀层处理的方法包括磁控溅射和真空镀膜中的至少一种。

13.根据权利要求6~12任一项所述的方法,其中,包括以下步骤:

将硅合金进行腐蚀,得到多孔纳米硅(120),其中,所述硅合金为亚微米级颗粒;

将所述多孔纳米硅(120)进行表面镀层处理,得到表面形成有硅化镁层(122)的多孔纳米硅(120);

将所述表面形成有硅化镁层(122)的多孔纳米硅(120)、有机溶剂、分散剂和石墨混合后得到浆料,干燥后得到前驱体,其中,所述多孔纳米硅(120)与所述石墨的质量比为(0.5~80):(10~50);及

将所述前驱体与碳源进行混合,烧结后得到所述硅基复合材料(100)。

14.一种负极(240),包含如权利要求1~5任一项所述的硅基复合材料(100)。

15.一种锂离子电池(200),包含如权利要求1~5任一项所述的硅基复合材料(100)。

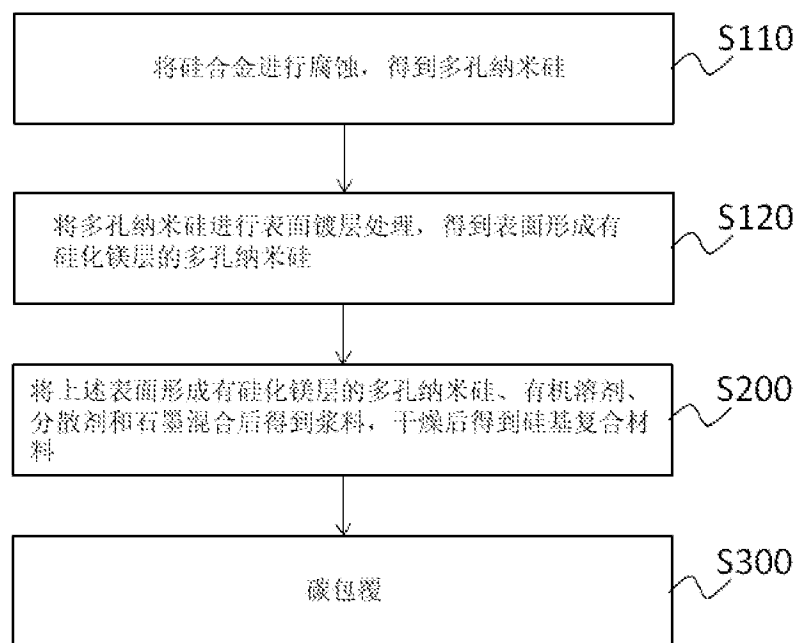


图 1

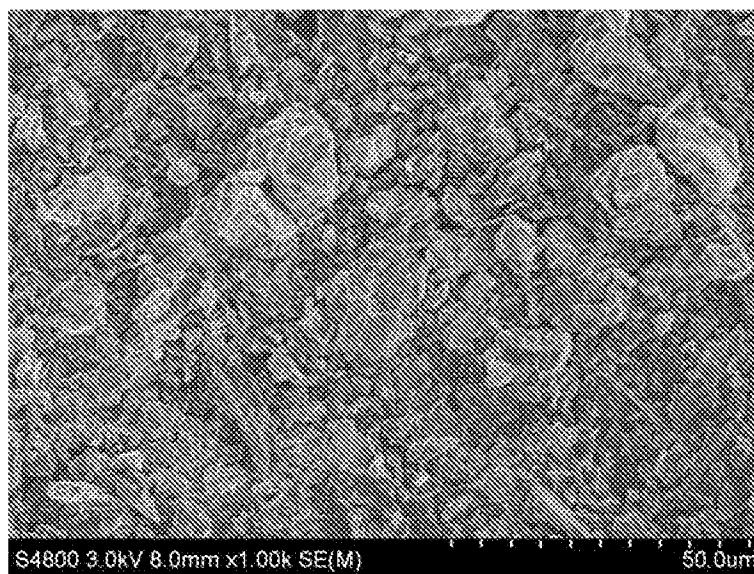


图 2

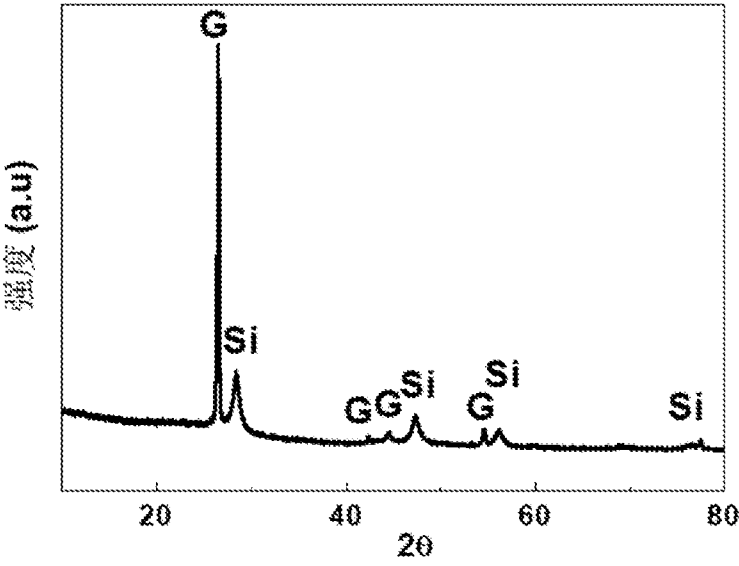


图 3

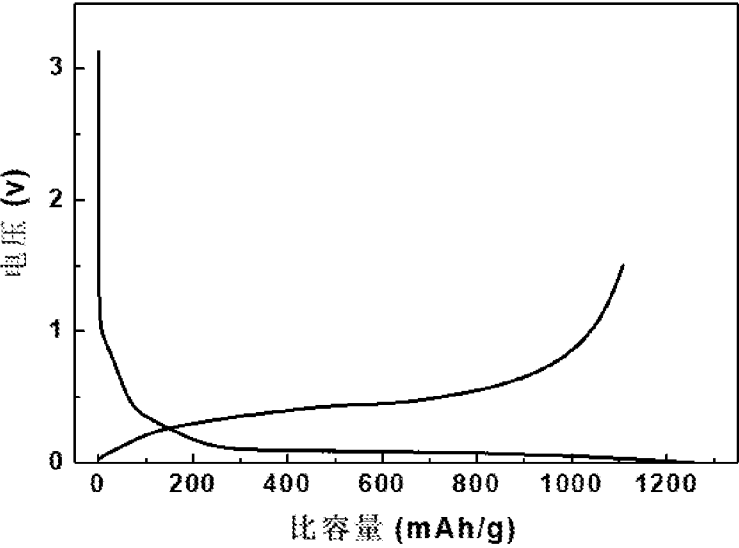


图 4

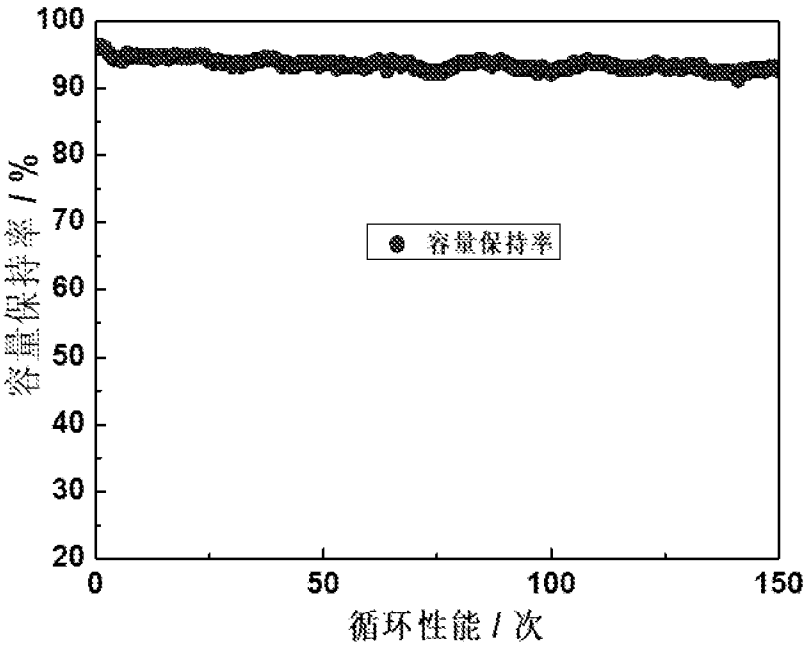


图 5

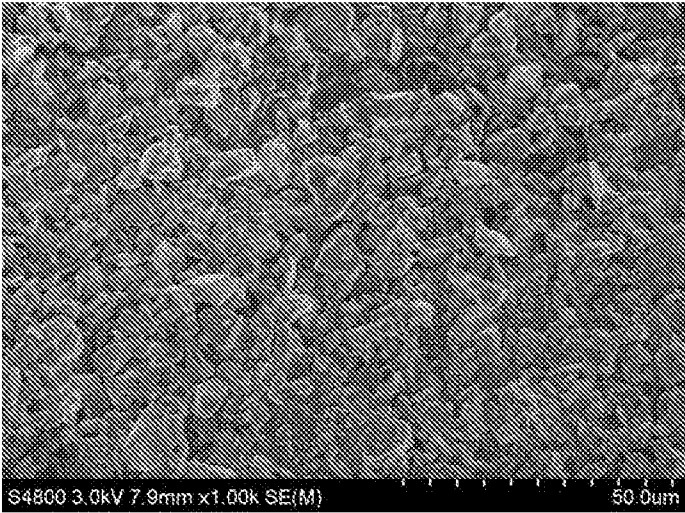


图 6

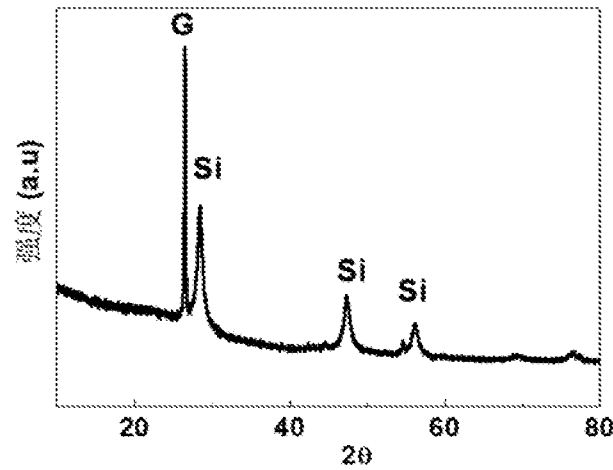


图 7

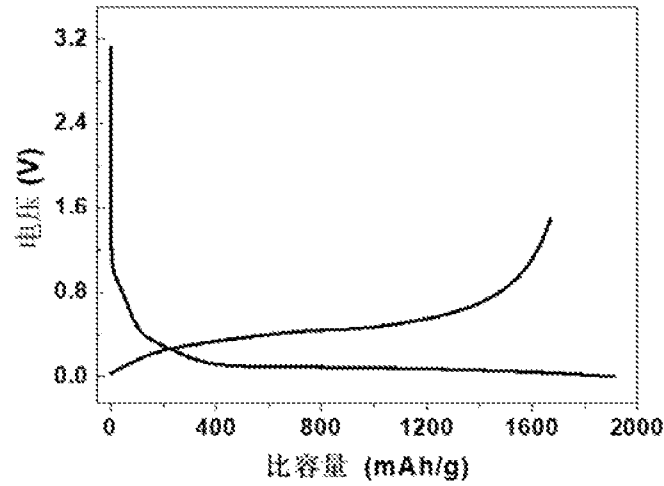


图 8

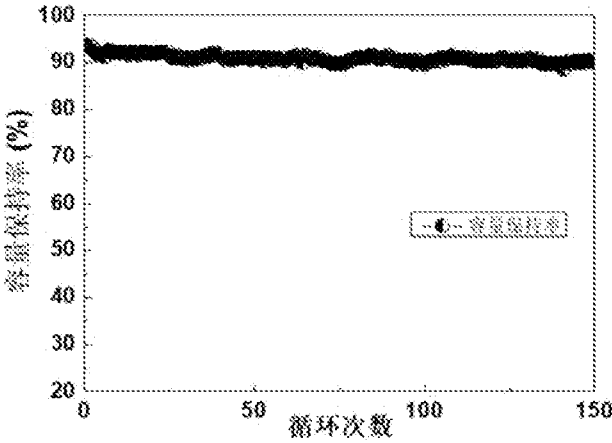


图 9

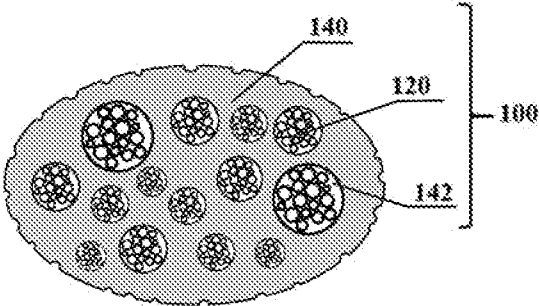


图 10

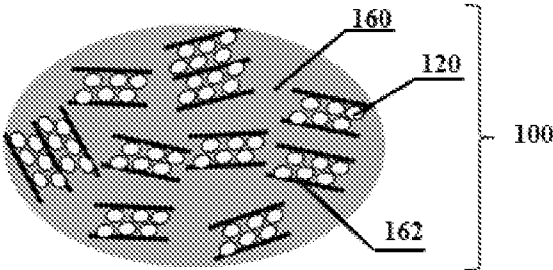


图 11

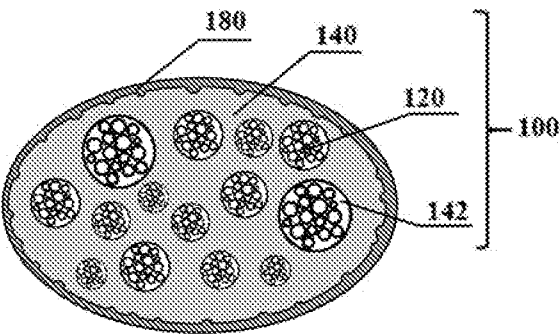


图 12

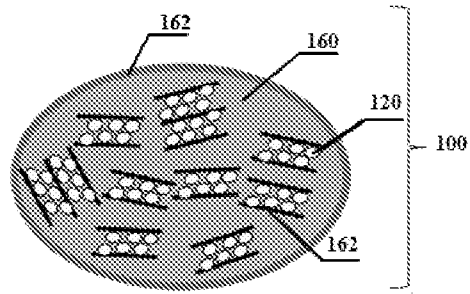


图 13

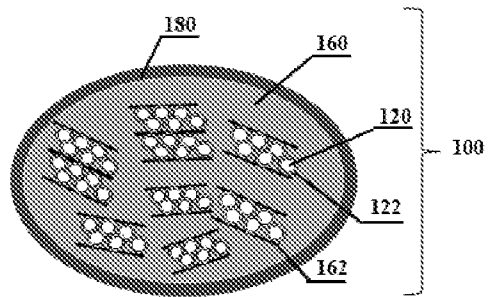


图 14

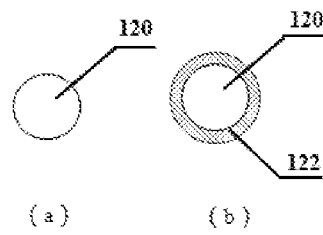


图 15



图 16

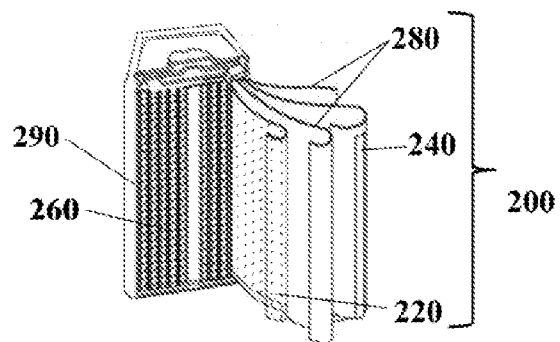


图 17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/088785

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNTXT, DWPI, CNKI, SIPOABS, CNABS: 硅, 石墨, 纳米, 孔, 层, 负极, Si, graphite, nano, nm, hole, opening, layer, cathode, negative

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 110400930 A (MA'ANSHAN KEDA PURUI ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 01 November 2019 (2019-11-01) description, paragraph 0005 to paragraph 0056	1-15
X	CN 111333063 A (GUANGDONG EAST ISLANG NEW ENERGY LIMITED BY SHARE LTD. et al.) 26 June 2020 (2020-06-26) claims 1-10	1-15
X	CN 111092204 A (YINLONG ENERGY CO., LTD.) 01 May 2020 (2020-05-01) description, paragraph 0003 to paragraph 0078	1-15
X	CN 111348647 A (XI'AN YUELING NEW MATERIALS RESEARCH INSTITUTE CO., LTD.) 30 June 2020 (2020-06-30) description, paragraph 0009 to paragraph 0048	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

09 July 2021

Date of mailing of the international search report

26 July 2021

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/088785

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	110400930	A	01 November 2019	None	
CN	111333063	A	26 June 2020	None	
CN	111092204	A	01 May 2020	None	
CN	111348647	A	30 June 2020	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/088785

A. 主题的分类

H01M 4/36 (2006.01) i

按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号)

H01M

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用))

CNTXT, DWPI, CNKI, SIPOABS, CNABS: 硅, 石墨, 纳米, 孔, 层, 负极, Si, graphite, nano, nm, hole, opening, layer, cathode, negative

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 110400930 A (马鞍山科达普锐能源科技有限公司等) 2019年 11月 1日 (2019 - 11 - 01) 说明书第0005段至第0056段	1-15
X	CN 111333063 A (广东东岛新能源股份有限公司等) 2020年 6月 26日 (2020 - 06 - 26) 权利要求1-10	1-15
X	CN 111092204 A (银隆新能源股份有限公司) 2020年 5月 1日 (2020 - 05 - 01) 说明书第0003段至第0078段	1-15
X	CN 111348647 A (西安越遑新材料研究院有限公司) 2020年 6月 30日 (2020 - 06 - 30) 说明书第0009段至第0048段	1-15

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2021年 7月 9日

国际检索报告邮寄日期

2021年 7月 26日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局 (ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

常莎莎

电话号码 010-62412320

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/088785

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	110400930	A	2019年 11月 1日	无	
CN	111333063	A	2020年 6月 26日	无	
CN	111092204	A	2020年 5月 1日	无	
CN	111348647	A	2020年 6月 30日	无	