



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 120237189 A

(43) 申请公布日 2025. 07. 01

(21) 申请号 202510387287.6

H01M 10/0525 (2010.01)

(22) 申请日 2025.03.31

C01B 33/027 (2006.01)

C01B 32/15 (2017.01)

(71) 申请人 东渐储钠(上海)技术有限公司

地址 200444 上海市宝山区上大路668号1幢5层B区

(72) 发明人 童元柏 李子轩 曹栋强

(74) 专利代理机构 北京鲁班天下专利代理有限公司 16247

专利代理师 魏木兰

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

权利要求书1页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

一种一维硅碳复合物制备多孔负极硅碳材料的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种一维硅碳复合物制备多孔负极硅碳材料的方法,涉及电极材料技术领域,首先通过化学气相沉积法在CNT表面沉积纳米硅,形成Si/CNT复合物;然后将该复合物与表面活性剂混合于水中,加入含树脂的乙醇混合溶液,超声搅拌后干燥得到Si/CNT/C前驱体;接着在氩气氛围下烧结前驱体,得到Si/CNT/C材料;将该材料与生物质材料混合、真空干燥后,再次在氩气氛围下烧结并经气流磨,最终得到多孔负极硅碳材料;该一维硅碳复合物制备多孔负极硅碳材料的方法,通过在碳纳米管CNT表面沉积纳米硅,有效缓解体积膨胀;通过双层碳包覆和多孔结构,促进电解液渗透和电解液与硅碳的接触面积,且提高负极材料的倍率性能。



1. 一种一维硅碳复合物制备多孔负极硅碳材料的方法,其特征在于,包括:

S1、首先以碳纳米管CNT为基底,通过化学气相沉积法在碳纳米管表面沉积纳米硅,制备得到一维硅碳Si/CNT复合物;

S2、然后将一维硅碳Si/CNT复合物与表面活性剂加入水中,搅拌均匀后加入溶有树脂材料的乙醇混合溶液,在室温条件下超声搅拌均匀后,干燥得到Si/CNT/C前驱体材料;

S3、将Si/CNT/C前驱体材料放置于管式炉中,在氩气氛围下烧结,得到Si/CNT/C材料;

S4、将Si/CNT/C材料加入含有生物质材料的有机溶剂中,搅拌均匀后进行真空干燥,得到固体颗粒;

S5、最后将固体颗粒转移到管式炉中,在氩气或CO₂氛围下二次烧结,二次烧结产物经气流磨后,得到多孔负极硅碳材料。

2. 根据权利要求1所述的一种一维硅碳复合物制备多孔负极硅碳材料的方法,其特征在于,S1所述碳纳米管CNT的管径为1~10nm,长度为10~60 μ m;S1所述碳纳米管CNT为单壁碳纳米管、少壁碳纳米管、多壁碳纳米管中至少一种;S1所述化学气相沉积法的沉积温度为400~600 $^{\circ}$ C。

3. 根据权利要求1所述的一种一维硅碳复合物制备多孔负极硅碳材料的方法,其特征在于,S1所述纳米硅的D50粒径为7~20nm,S1所述一维硅碳Si/CNT复合物中Si与碳纳米管CNT的质量比为4~10:1。

4. 根据权利要求1所述的一种一维硅碳复合物制备多孔负极硅碳材料的方法,其特征在于,S2所述表面活性剂为阳离子表面活性剂,所述阳离子表面活性剂为烷基季铵盐、烷基吡啶氯化物、胺盐、烷基咪唑啉、氨基酰胺、季铵化多糖中至少一种。

5. 根据权利要求1所述的一种一维硅碳复合物制备多孔负极硅碳材料的方法,其特征在于,S2所述一维硅碳Si/CNT复合物、表面活性剂、树脂材料的质量比为1~2:0.5~3:1~3。

6. 根据权利要求1所述的一种一维硅碳复合物制备多孔负极硅碳材料的方法,其特征在于,S2所述树脂材料为酚醛树脂、环氧树脂、聚糠醇、苯酚、甲醛、间苯二酚、间苯三酚中至少一种。

7. 根据权利要求1所述的一种一维硅碳复合物制备多孔负极硅碳材料的方法,其特征在于,S3所述烧结的温度为600~900 $^{\circ}$ C,升温速率为5 $^{\circ}$ C/min;S3所述管式炉内压强为0.1~1个大气压。

8. 根据权利要求1所述的一种一维硅碳复合物制备多孔负极硅碳材料的方法,其特征在于,S4所述生物质材料为稻草、玉米秸秆、小麦秸秆、玉米、大豆、甘蔗、椰壳、荔枝壳、虾壳、蟹壳、鱼油中至少一种。

9. 根据权利要求1所述的一种一维硅碳复合物制备多孔负极硅碳材料的方法,其特征在于,S4所述有机溶剂为乙醇、甲醇、异丙醇、乙酸、丙酮、DMSO、NMP中至少一种。

10. 根据权利要求1所述的一种一维硅碳复合物制备多孔负极硅碳材料的方法,其特征在于,S5所述二次烧结的温度为600~900 $^{\circ}$ C,升温速率为5 $^{\circ}$ C/min;S5所述管式炉内压强为0.1~1个大气压;S5所述多孔负极硅碳材料的硅碳粒径D50为7~11 μ m;S5所述多孔负极硅碳材料中硅和碳的质量比为1~1.5:2。

一种一维硅碳复合物制备多孔负极硅碳材料的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电极材料技术,具体涉及一种一维硅碳复合物制备多孔负极硅碳材料的方法。

背景技术

[0002] 硅作为一种具有高理论比容量(约4200mAh/g)的材料,被认为是最有潜力的下一代锂离子电池负极材料之一。硅与锂反应时能够形成稳定的Li-Si合金,从而提供更高的储锂容量。然而,硅在锂化和脱锂过程中会经历巨大的体积膨胀和收缩,这种体积变化会导致硅颗粒的粉化和电极结构的破坏,从而加速电池性能的衰减。

[0003] 为了解决这一问题,研究人员发现硅碳复合材料因其优异的电导率、化学稳定性和良好的机械性能,被认为是一种有效的解决方案。硅碳复合材料通过将硅纳米颗粒与碳材料结合,不仅可以缓冲硅在充放电过程中的体积变化,还可以提高电极的导电性和结构稳定性。

[0004] 公开号为CN117996047A的中国发明专利中,公开了生物质硬碳复合硅碳负极材料的制备方法,该生物质硬碳复合硅碳负极材料的制备方法,通过将生物质原料进行预炭化、粉碎、煅烧得到生物质碳材料;制备纳米硅浆料;将生物质碳材料、纳米硅浆料、沥青以一定比例分别投入分散罐中,乙醇作为溶剂搅拌后进行喷雾造粒,得到反应产物I I I;在反应产物I I I中加入沥青进行固相混合、一次造粒得到反应产物V;在反应产物V中加入沥青进行固相混合、二次造粒,得到反应产物VI I,再将反应产物VI I通过筛分得到最终产物。

[0005] 现有的复合硅碳负极材料,所用硅颗粒尺寸过大($D_{50}=100\sim 120\text{nm}$),材料在电池充放电过程中极易破碎,而且因硅的导电性很差,会导致锂离子迁移率低,高倍率下,锂不能深入到硅颗粒内部,从而导致电池性能快速衰减,循环寿命降低,以及安全性问题。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种一维硅碳复合物制备多孔负极硅碳材料的方法,以解决现有技术中的上述不足之处。

[0007] 为了实现上述目的,本发明提供如下技术方案:一种一维硅碳复合物制备多孔负极硅碳材料的方法,包括:

[0008] S1、首先以碳纳米管CNT为基底,通过化学气相沉积法在碳纳米管表面沉积纳米硅,制备得到一维硅碳Si/CNT复合物;

[0009] S2、然后将一维硅碳Si/CNT复合物与表面活性剂加入水中,搅拌均匀后加入溶有树脂材料的乙醇混合溶液,在室温条件下超声搅拌均匀后,干燥得到Si/CNT/C前驱体材料;

[0010] S3、将Si/CNT/C前驱体材料放置于管式炉中,在氩气氛围下烧结,得到Si/CNT/C材料;

[0011] S4、将Si/CNT/C材料加入含有生物质材料的有机溶剂中,搅拌均匀后进行真空干

燥,得到固体颗粒;

[0012] S5、最后将固体颗粒转移到管式炉中,在氩气氛围下二次烧结,二次烧结产物经气流磨后,得到多孔负极硅碳材料。

[0013] 进一步地,S1所述碳纳米管CNT的管径为1~10nm,长度为10~60 μm ;S1所述碳纳米管CNT为单壁碳纳米管、少壁碳纳米管、多壁碳纳米管中至少一种;化学气相沉积法的沉积温度为400~600 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0014] 进一步地,S1所述纳米硅的D50粒径为7~20nm,S1所述一维硅碳S_i/CNT复合物中S_i与碳纳米管CNT的质量比为4~10:1。

[0015] 进一步地,S2所述表面活性剂为阳离子表面活性剂,所述阳离子表面活性剂为烷基季铵盐、烷基吡啶氯化物、胺盐、烷基咪唑啉、氨基酰胺、季铵化多糖中至少一种。

[0016] 进一步地,S2所述一维硅碳S_i/CNT复合物、表面活性剂、树脂材料的质量比为1~2:0.5~3:1~3。

[0017] 进一步地,S2所述树脂材料为酚醛树脂、环氧树脂、聚糠醇、苯酚、甲醛、间苯二酚、间苯三酚中至少一种。

[0018] 进一步地,S3所述烧结的温度为600~900 $^{\circ}\text{C}$,升温速率为5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$;S3所述管式炉内压强为0.1~1个大气压。

[0019] 进一步地,S4所述生物质材料为稻草、玉米秸秆、小麦秸秆、玉米、大豆、甘蔗、椰壳、荔枝壳、虾壳、蟹壳、鱼油中至少一种。

[0020] 进一步地,S4所述有机溶剂为乙醇、甲醇、异丙醇、乙酸、丙酮、DMSO、NMP中至少一种。

[0021] 进一步地,S5所述二次烧结的温度为600~900 $^{\circ}\text{C}$,升温速率为5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$;S5所述管式炉内压强为0.1~1个大气压;S5所述多孔负极硅碳材料的硅碳粒径D50为7~11 μm ;S5所述多孔负极硅碳材料中硅和碳的质量比为1~1.5:2。

[0022] 与现有技术相比,本发明提供一种一维硅碳复合物制备多孔负极硅碳材料的方法,通过采用化学气相沉积法在碳纳米管CNT表面沉积纳米硅,碳纳米管CNT提供锂离子的快速传输通道,纳米硅因尺寸小,有效缓解嵌锂带来的体积膨胀,也有利于锂更容易均匀嵌入到硅中形成锂硅合金。

[0023] 采用双层碳包覆,内层碳用于隔绝电解液与硅接触,外层采用生物质原料,因生物质具有多孔特性,无需添加造孔剂,多孔结构有利于促进电解液渗透,提高电解液与硅碳的接触面积,也有助于缓解体积膨胀。该整体结构也有利于提高材料的倍率性能。

附图说明

[0024] 为了更清楚地说明本申请实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明中记载的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0025] 图1为本发明实施例提供的多孔负极硅碳材料制备方法流程示意图。

具体实施方式

[0026] 为了使本领域的技术人员更好地理解本发明的技术方案,下面将结合附图对本发

明作进一步的详细介绍。

[0027] 对比实施例

[0028] 对比例1:提供一种负极材料的制备方法:

[0029] (1)、将单壁碳纳米管CNT和外购微米硅混合均匀后,放入砂磨装置中,砂磨装置的转速为100r/min-1000r/min,砂磨时间为0.5h-18h,对混合物料进行砂磨,其中砂磨后Si的粒径D50=100~120nm,最终得到一维硅碳Si/CNT复合物;

[0030] (2)、将1.5g Si/CNT复合物与0.2g十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)加入50ml去离子水中,搅拌均匀,然后加入0.5g间苯二酚、0.8g聚甲醛、0.6g酚醛树脂和25ml乙醇的混合液,超声搅拌均匀后,将混合液置于80℃下进行干燥固化,得到Si/CNT/C前驱体;

[0031] (3)、将Si/CNT/C前驱体放入管式炉中,以5℃/min速率升温至800℃,氩气气氛下保温2h,得到Si/CNT/C材料;

[0032] (4)、取2g Si/CNT/C材料加入20ml含有2g椰子壳的DMSO溶液中,搅拌均匀后进行真空干燥,得到固体颗粒。

[0033] (5)、将固体颗粒放入管式炉中,以5℃/min速率升温至800℃保温2h,得到负极材料。

[0034] 对比例2:提供一种负极材料的制备方法:

[0035] (1)、将0.3g单壁碳纳米管CNT放置于流化床中,以5℃/min速率升温至500℃,以200ml/min速率通入95%氩气和5%SiH₄气体,120min后改通氩气降温至室温,得到1.5g一维硅碳Si/CNT复合物;

[0036] (2)、将Si/CNT复合物与0.2g十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)加入50ml去离子水中,搅拌均匀,然后加入0.5g间苯二酚、0.8g聚甲醛、0.6g酚醛树脂和25ml乙醇的混合液,超声搅拌均匀后,将混合液置于80℃下进行干燥固化,得到Si/CNT/C前驱体;

[0037] (3)、将Si/CNT/C前驱体放入管式炉中,以5℃/min速率升温至800℃,氩气气氛下保温2h,得到Si/CNT/C材料,即为负极材料。

[0038] 对比例3:提供一种负极材料的制备方法:

[0039] (1)、将0.3g单壁碳纳米管CNT放置于流化床中,以5℃/min速率升温至500℃,以200ml/min速率通入95%氩气和5%SiH₄气体,120min后改通氩气降温至室温,得到1.5g一维硅碳Si/CNT复合物;

[0040] (2)、取1.5g一维硅碳Si/CNT复合物加入20ml含有2g椰子壳的DMSO溶液中,搅拌均匀后进行真空干燥,然后放入管式炉中,以5℃/min速率升温至800℃保温2h,得到负极材料。

[0041] 对比例4:提供一种负极材料的制备方法:

[0042] (1)、将0.3g单壁碳纳米管CNT放置于流化床中,以5℃/min速率升温至500℃,以200ml/min速率通入95%氩气和5%SiH₄气体,120min后改通氩气降温至室温,得到1.5g一维硅碳Si/CNT复合物;

[0043] (2)、将Si/CNT复合物与0.2g十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)加入50ml去离子水中,搅拌均匀,然后加入0.5g间苯二酚、0.8g聚甲醛、0.6g酚醛树脂和25ml乙醇的混合液,超声搅拌均匀后,将混合液置于80℃下进行干燥固化,得到Si/CNT/C前驱体;

[0044] (3)、将Si/CNT/C前驱体放入管式炉中,以5℃/min速率升温至800℃,氩气气氛下

保温2h,得到S i/CNT/C材料;

[0045] (4)、取2g S i/CNT/C材料加入20ml含有沥青的DMSO溶液中,搅拌均匀后进行真空干燥,真空干燥后放入管式炉中,在氩气氛围下以5°C/min速率升温至800°C保温2h,得到负极材料。

[0046] 对比例5:提供一种负极材料的制备方法:

[0047] (1)、将外购纳米硅(尺寸D50=10~15nm)与酚醛树脂混合,超声搅拌均匀后,将混合液置于80°C下进行干燥固化,将固化的混合物放入管式炉中,以5°C/min速率升温至800°C,氩气气氛下保温2h,得到中间材料;

[0048] (2)、取2g中间材料加入20ml含有2g椰子壳的DMSO溶液中,搅拌均匀后进行真空干燥,然后放入管式炉中,以5°C/min速率升温至800°C保温2h,得到负极材料。

[0049] 实施例一:

[0050] 请参阅图1,一种一维硅碳复合物制备多孔负极硅碳材料的方法,包括:

[0051] S1、首先以碳纳米管CNT为基底,通过化学气相沉积法在碳纳米管表面沉积纳米硅,制备得到一维硅碳S i/CNT复合物;碳纳米管CNT的管径为1~10nm,长度为10~60 μ m;碳纳米管CNT为单壁碳纳米管、少壁碳纳米管、多壁碳纳米管中至少一种;化学气相沉积法的沉积温度为400~600°C;纳米硅的D50粒径为7~20nm,一维硅碳S i/CNT复合物中S i与碳纳米管CNT的质量比为4~10:1。

[0052] 具体实施方式为,将0.3g单壁碳纳米管CNT放置于流化床中,以5°C/min速率升温至500°C,以200m l/min速率通入95%氩气和5%S i H₄气体,120min后改通氩气降温至室温,在碳纳米管CNT表面沉积纳米硅,得到1.5g一维硅碳S i/CNT复合物。其中碳纳米管CNT的管径为1~10nm,长度为10~60 μ m;沉积在碳纳米管CNT表面的纳米硅的D50粒径为7~20nm;一维硅碳S i/CNT复合物中S i与碳纳米管CNT的质量比为4~10:1。

[0053] S2、然后将一维硅碳S i/CNT复合物与表面活性剂加入水中,搅拌均匀后加入溶有树脂材料的乙醇混合溶液,在室温条件下超声搅拌均匀后,干燥得到S i/CNT/C前驱体材料;表面活性剂为阳离子表面活性剂,阳离子表面活性剂为烷基季铵盐、烷基吡啶氯化物、胺盐、烷基咪唑啉、氨基酰胺、季铵化多糖中至少一种;一维硅碳S i/CNT复合物、表面活性剂、树脂材料的质量比为1~2:0.5~3:1~3;树脂材料为酚醛树脂、环氧树脂、聚糠醇、苯酚、甲醛、间苯二酚、间苯三酚中至少一种。

[0054] 具体实施方式为,将S i/CNT复合物与0.2g十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)加入50ml去离子水中,搅拌均匀后加入0.5g间苯二酚、0.8g聚甲醛、0.6g酚醛树脂和25ml乙醇的混合液,在室温条件下超声搅拌均匀后,将混合液置于80°C下进行干燥固化,得到S i/CNT/C前驱体。

[0055] 超声搅拌制备S i/CNT/C前驱体时的超声功率可以但不限于为30W、40W、50W、60W、70W、80W、90W、100W,搅拌转速可以但不限于为300rpm、400rpm、500rpm、600rpm、800rpm、1000rpm、1500rpm、2000rpm、3000rpm。

[0056] S3、将S i/CNT/C前驱体材料放置于管式炉中,在氩气氛围下烧结,得到S i/CNT/C材料;烧结的温度为600~900°C,升温速率为5°C/min;管式炉内压强为0.1~1个大气压。

[0057] 具体实施方式为,将S i/CNT/C前驱体放入管式炉中,管式炉内压强为0.1~1个大气压;以5°C/min速率升温至800°C,氩气气氛下烧结2h,得到S i/CNT/C材料。

[0058] S4、将S i/CNT/C材料加入含有生物质材料有机溶剂中,搅拌均匀后进行真空干燥,得到固体颗粒;生物质材料为稻草、玉米秸秆、小麦秸秆、玉米、大豆、甘蔗、椰壳、荔枝壳、虾壳、蟹壳、鱼油中至少一种;有机溶剂为乙醇、甲醇、异丙醇、乙酸、丙酮、DMSO、NMP中至少一种。

[0059] 具体实施方式为,取2g S i/CNT/C材料加入20ml含有2g椰壳的DMSO溶液中,搅拌均匀后进行真空干燥,得到固体颗粒。

[0060] S5、最后将固体颗粒转移到管式炉中,在氩气氛围下二次烧结,二次烧结产物经气流磨后,得到多孔负极硅碳材料;二次烧结的温度为600~900℃,升温速率为5℃/min;管式炉内压强为0.1~1个大气压;多孔负极硅碳材料的硅碳粒径D50为7~11μm;多孔负极硅碳材料中硅和碳的质量比为1~1.5:2。

[0061] 具体实施方式为,将固体颗粒放入管式炉中,管式炉内压强为0.1~1个大气压,以5℃/min速率升温至800℃保温2h,得到多孔负极硅碳材料。多孔负极硅碳材料的硅碳粒径D50为7~11μm;多孔负极硅碳材料中硅和碳的质量比为1~1.5:2。

[0062] 电化学性能测试:

[0063] 基于本实施例提供的多孔负极硅碳材料和对比例1-对比例5提供的负极材料分别制成扣式电池,并对扣式电池进行电化学性能测试。

[0064] 基于本实施例提供的多孔负极硅碳材料制备扣式电池的步骤包括:将多孔负极硅碳材料、粘结剂LA133、导电炭黑和去离子水搅拌混合,得到负极浆料;其中,多孔负极硅碳材料、导电炭黑、粘结剂LA133、SBR和去离子水的质量比为3:0.03148:0.04722:0.21:5.5;将所述负极浆料涂覆在铜箔上,经过烘干、辊压,制得负极片;电解液为以LiPF₆和10%的FEC为电解质的溶液,浓度为1mol/L,其中,溶剂采用体积比为1:1的碳酸乙烯酯和碳酸二甲酯的混合液;金属锂片为对电极,隔膜采用聚丙烯膜,得到扣式电池。

[0065] 基于对比例1-对比例5提供的负极材料制备扣式电池的步骤同上。

[0066] 电化学循环性能测试:在氩气手套箱中,将上述扣式电池装配在新威CT-4008Tn型电池测试仪上进行电化学循环性能测试,充放电电压范围为0.01V~2.0V,充放电速率为1C。

[0067] 负极极片进行膨胀测试:对辊压后的扣式电池负极极片的厚度D1进行测试,然后将扣式电池电量充满,再拆开扣式电池,测其满电下负极极片的厚度D2,然后计算极片膨胀率,计算公式如下:

$$[0068] \quad \text{极片膨胀率} = \frac{D2 - D1}{D1} \times 100\%。$$

[0069] 容量保持率测试:将上述扣式电池分别以0.1C、0.3C、0.5C、1C、2C、3C循环3次(记录平均比容量Q1),再以0.1C倍率循环3次(记录平均比容量Q2),并计算容量保持率,计算公式如下:

$$[0070] \quad \text{容量保持率} = \frac{Q2}{Q1} \times 100\%。$$

[0071] 电化学性能测试结果如下表:

[0072]

样品	首次放电比容量 (mAh/g)	首次充放电效率%	循环 100 圈的比容量 (mAh/g)	极片膨胀率%	容量保持率%
实施例 1	1563	82	1221	42	87
对比例 1	1472	83	855	82	63
对比例 2	1840	71	1045	51	73
对比例 3	1668	45	352	133	21
对比例 4	1436	88	1178	68	71
对比例 5	1406	84	1148	44	68

[0073] 在碳纳米管CNT表面沉积纳米硅,碳纳米管CNT提供锂离子的快速传输通道,纳米硅因尺寸小,有效缓解嵌锂带来的体积膨胀,也有利于锂更容易均匀嵌入到硅中形成锂硅合金。

[0074] 采用双层碳包覆,内层碳用于隔绝电解液与硅接触,外层采用生物质原料,因生物质具有多孔特性,无需添加造孔剂,多孔结构有利于促进电解液渗透,提高电解液与硅碳的接触面积,也有助于缓解体积膨胀,该整体结构也有利于提高材料的倍率性能。

[0075] 通过控制CNT在树脂中的分散性来实现硅颗粒的均匀分布,树脂碳化后可以形成与碳纳米管交联的无定形碳,能均匀包裹在Si/CNT表面,有利于提高材料的结构稳定性和导电性。

[0076] 实施例二:

[0077] 本实施例在实施例一的基础上提供了一种技术方案:一种一维硅碳复合物制备多孔负极硅碳材料的方法,包括如下步骤:

[0078] (1) 将0.3g单壁CNT放置于流化床中,以5°C/min速率升温至450°C,以200m l/min速率通入95%氩气和5%SiH₄气体,120min后改通氩气降温至室温,得到1.5g Si/CNT复合物;

[0079] (2) 将Si/CNT复合物与0.2g十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)加入50ml去离子水中,搅拌均匀,然后加入2g环氧树脂和25ml的乙醇混合液,超声搅拌均匀后,将混合液置于80°C下进行干燥固化,得到Si/CNT/C前驱体;

[0080] (3) Si/CNT/C前驱体放入管式炉中,以5°C/min速率升温至800°C,氩气气氛下保温2h,得到Si/CNT/C材料。

[0081] 取2g Si/CNT/C材料加入20ml含有2g木质素的丙酮溶液中,搅拌均匀后,真空干燥后,放入管式炉中,以5°C/min速率升温至800°C保温2h,得到多孔负极硅碳材料。

[0082] 电化学性能测试:测试步骤同实施例一,测试结果如下表:

[0083]

样品	首次放电比容量 (mAh/g)	首次充放电效率%	循环 100 圈的比容量 (mAh/g)	极片膨胀率%	容量保持率%
实施例 2	1502	79	1167	49	83
对比例 1	1472	83	855	82	63
对比例 2	1840	71	1045	51	73
对比例 3	1668	45	352	133	21
对比例 4	1436	88	1178	68	71
对比例 5	1406	84	1148	44	68

[0084] 实施例三:

[0085] 本实施例在实施例一的基础上提供了一种技术方案:一种一维硅碳复合物制备多孔负极硅碳材料的方法,包括如下步骤:

[0086] (1) 将0.3g少壁CNT放置于流化床中,以5°C/min速率升温至500°C,采用真空泵,将管内气压保持在100~200MPa,以250ml/min速率通入95%氩气和5%SiH₄气体,150min后改通氩气降温至室温,得到1.5g Si/CNT复合物;

[0087] (2) 将Si/CNT复合物与0.15g PVP加入50ml去离子水中,搅拌均匀,然后加入0.5g间苯二酚、0.8g甲醛、0.45ml氨和25ml的乙醇混合液,60°C下水浴搅拌6h,得到的产物用纯水多次清洗,得到Si/CNT/C前驱体;

[0088] (3) Si/CNT/C前驱体放入管式炉中,以5°C/min速率升温至800°C,氩气气氛下保温2h,得到Si/CNT/C材料。

[0089] 取2g Si/CNT/C材料加入20ml含有2g玉米秸秆的DMSO溶液中,搅拌均匀后,真空干燥后,放入管式炉中,以5°C/min速率升温至800°C保温2h,得到多孔负极硅碳材料。

[0090] 电化学性能测试:测试步骤同实施例一,测试结果如下表:

[0091]

样品	首次放电比容量 (mAh/g)	首次充放电效率%	循环 100 圈的比容量 (mAh/g)	极片膨胀率%	容量保持率%
实施例 3	1579	83	1286	46	79
对比例 1	1472	83	855	82	63
对比例 2	1840	71	1045	51	73
对比例 3	1668	45	352	133	21
对比例 4	1436	88	1178	68	71
对比例 5	1406	84	1148	44	68

[0092] 实施例四:

[0093] 本实施例在实施例一的基础上提供了一种技术方案:一种一维硅碳复合物制备多孔负极硅碳材料的方法,包括如下步骤:

[0094] (1) 将0.3g单壁CNT放置于流化床中,以5°C/min速率升温至500°C,以200ml/min速率通入95%氩气和5%SiH₄气体,120min后改通氩气降温至室温,得到1.5g Si/CNT复合

物;

[0095] (2) 将Si/CNT复合物与0.2g十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、氢氧化锂加入50ml去离子水中,搅拌均匀,然后加入0.5g间苯二酚、0.8g聚甲醛、0.6g酚醛树脂和25ml的乙醇混合液,超声搅拌均匀后,将混合液置于80℃下进行干燥固化,得到Si/CNT/C前驱体;

[0096] (3) Si/CNT/C前驱体放入管式炉中,以5℃/min速率升温至800℃,氩气气氛下保温2h,得到Si/CNT/C材料。

[0097] 取2g Si/CNT/C材料加入20ml含有2g椰子壳的DMSO溶液中,搅拌均匀后,真空干燥后,放入管式炉中,以5℃/min速率升温至800℃保温2h,得到负极硅碳材料。

[0098] 电化学性能测试:测试步骤同实施例一,测试结果如下表:

[0099]	样品	首次放电比容量 (mAh/g)	首次充放电效率%	循环 100 圈的比容量 (mAh/g)	极片膨胀率%	容量保持率%
	实施例 4	1523	92	1313	42	88
	对比例 1	1472	83	855	82	63
	对比例 2	1840	71	1045	51	73
	对比例 3	1668	45	352	133	21
	对比例 4	1436	88	1178	68	71
	对比例 5	1406	84	1148	44	68

[0100] 实施例五:

[0101] 本实施例在实施例一的基础上提供了一种技术方案:一种一维硅碳复合物制备多孔负极硅碳材料的方法,包括如下步骤:

[0102] S1、将0.3g单壁碳纳米管CNT放置于流化床中,以5℃/min速率升温至500℃,以200ml/min速率通入95%氩气和5%SiH₄气体,120min后改通氩气降温至室温,得到1.5g一维硅碳Si/CNT复合物;

[0103] S2、将Si/CNT复合物与0.2g十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)加入50ml去离子水中,搅拌均匀,然后加入0.5g间苯二酚、0.8g聚甲醛、0.6g酚醛树脂和25ml乙醇的混合液,超声搅拌均匀后,将混合液置于80℃下进行干燥固化,得到Si/CNT/C前驱体;

[0104] S3、将Si/CNT/C前驱体放入管式炉中,以5℃/min速率升温至800℃,氩气气氛下保温2h,得到Si/CNT/C材料;

[0105] S4、取2g Si/CNT/C材料加入20ml含有沥青的DMSO溶液中,搅拌均匀后进行真空干燥,真空干燥后放入管式炉中,在CO₂气氛下以5℃/min速率升温至800℃保温2h,得到多孔负极硅碳材料。

[0106] 电化学性能测试:测试步骤同实施例一,测试结果如下表:

[0107]	样品	首次放电比容量 (mAh/g)	首次充放电效率%	循环 100 圈的比容量 (mAh/g)	极片膨胀率%	容量保持率%

[0108]

实施例 5	1547	82	1239	45	89
对比例 1	1472	83	855	82	63
对比例 2	1840	71	1045	51	73
对比例 3	1668	45	352	133	21
对比例 4	1436	88	1178	68	71
对比例 5	1406	84	1148	44	68

[0109] 综上所述,本发明不仅有效降低了硅碳复合负极材料的不可逆容量,而且提升了硅碳复合负极材料的首次效率和循环稳定性;并且,通过在内核中的CNT特别是单壁CNT,提高了材料的倍率性能。

[0110] 以上只通过说明的方式描述了本发明的某些示范性实施例,毋庸置疑,对于本领域的普通技术人员,在不偏离本发明的精神和范围的情况下,可以用各种不同的方式对所描述的实施例进行修正。因此,上述附图和描述在本质上是说明性的,不应理解为对本发明权利要求保护范围的限制。



图1