



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114620732 A

(43) 申请公布日 2022.06.14

(21) 申请号 202210297605.6

(51) Int.Cl.

(22) 申请日 2014.11.28

C01B 33/113 (2006.01)

(30) 优先权数据

B82Y 40/00 (2011.01)

2,835,583 2013.11.28 CA

H01M 4/48 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(62) 分案原申请数据

201480064293.8 2014.11.28

(71) 申请人 魁北克电力公司

地址 加拿大魁北克

(72) 发明人 D·勒布朗 A·盖尔斐

K·扎吉布 P·霍温顿

J·特罗提尔

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

专利代理师 肖威 林柏楠

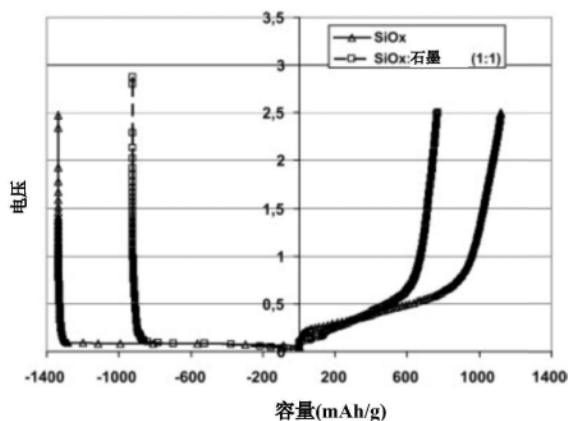
权利要求书2页 说明书7页 附图4页

(54) 发明名称

具有纳米级丝状结构的 SiO_x 的制备方法和其在锂离子蓄电池中作为阳极材料的用途

(57) 摘要

一种用于制备 SiO_x 纳米丝粒子的方法,在所述 SiO_x 中 x 是在0.8与1.2之间,所述方法包括:由在至少约1410°C的温度下二氧化硅(SiO_2)和硅(Si)之间进行熔合反应产生气态一氧化硅(SiO)组成的步骤;以及由所述气态 SiO 冷凝产生所述 SiO_x 纳米丝粒子组成的步骤。所述方法还可包括使用炭。



1. 一种用于制备 SiO_x 纳米丝微粒的方法, 在所述 SiO_x 中 x 是在0.8与1.2之间, 所述方法包括:

由在至少约1410°C的温度下二氧化硅(SiO_2)和硅(Si)之间进行熔合反应产生气态一氧化硅(SiO)组成的步骤; 以及

由所述气态SiO冷凝产生所述 SiO_x 纳米丝粒子组成的步骤。

2. 一种用于制备 SiO_x 纳米丝微粒的方法, 在所述 SiO_x 中 x 是在0.8与1.2之间, 所述方法包括:

由在至少约1410°C的温度下二氧化硅(SiO_2)、硅(Si)和碳源(C)之间进行熔合反应产生气态一氧化硅(SiO)组成的步骤; 以及

由所述气态SiO冷凝产生所述 SiO_x 纳米丝粒子组成的步骤。

3. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中所述 SiO_2 为固体形式并且所述Si为液体形式。

4. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中所述熔合步骤在感应炉、电弧炉或埋弧炉中进行。

5. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中所述冷凝步骤在炉的低温区域进行, 所述气态SiO通过载体气体移动到所述低温区域。

6. 根据权利要求6所述的方法, 其中所述载体气体为惰性气体, 优选Ar、He、 N_2 ; 氧化剂气体, 优选空气、 H_2O 、 O_2 、 CO_2 ; 还原气体, 优选CO、 H_2 ; 挥发性烃; 或其组合。

7. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中所述熔合反应在真空下进行。

8. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中所述熔合反应在惰性气氛中进行。

9. 根据权利要求8所述的方法, 其中所述惰性气氛由Ar、He或 N_2 组成。

10. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中在所述熔合步骤的所述温度是在约1450°C与约1700°C之间, 优选约1500°C。

11. 根据权利要求2所述的方法, 其中所述碳源由石墨、木炭、石油焦炭、木炭、木材或其组合组成。

12. 一种用于制备 SiO_x 纳米丝微粒的方法, 在所述 SiO_x 中 x 是在0.8与1.2之间, 所述方法包括以下步骤:

将液体硅(Si)引入到炉中并且使温度达到至少约1410°C;

在搅拌混合物的同时将固体二氧化硅(SiO_2)引入到所述炉中并且产生气态一氧化硅(SiO); 以及

将所述气态SiO利用载体气体移动到所述炉的低温区域, 并且冷凝以产生所述 SiO_x 纳米丝粒子。

13. 一种用于制备 SiO_x 纳米丝微粒的方法, 在所述 SiO_x 中 x 是在0.8与1.2之间, 所述方法包括以下步骤:

将液体硅(Si)和碳源引入到炉中并且使温度达到至少约1410°C, 并且产生金属硅(Si)和气态一氧化硅(SiO); 以及

将所述气态SiO利用载体气体移动到所述炉的低温区域, 并且冷凝以产生所述 SiO_x 纳米丝粒子。

14. 根据权利要求12所述的方法, 其中所述炉为感应炉、电弧炉或埋弧炉。

15. 根据权利要求12所述的方法, 其中所述炉为感应炉, 并且所述搅拌来源于所述炉产

生的磁场。

16. 根据权利要求12所述的方法, 其中将所述二氧化硅引入到所述炉的所述步骤伴有清除过程, 在所述清除过程期间存在的氧气被去除。

17. 根据权利要求13所述的方法, 其中所述炉为埋弧炉。

18. 根据权利要求13所述的方法, 其中所述碳源由石墨、木炭、石油焦炭、木炭、木材或其组合组成。

19. 根据权利要求12或13所述的方法, 其中产生气态SiO的所述步骤在真空下进行。

20. 根据权利要求12或13所述的方法, 其中产生气态SiO的所述步骤在惰性气氛中进行。

21. 根据权利要求20所述的方法, 其中所述惰性气氛由Ar、He或N₂组成。

22. 根据权利要求12或13所述的方法, 其中所述温度是在约1450°C与约1700°C之间, 优选约1500°C。

23. 根据权利要求12或13所述的方法, 其中所述载体气体为惰性气体, 优选Ar、He、N₂; 氧化剂气体, 优选空气、H₂O、O₂、CO₂; 还原性气体, 优选CO、H₂; 挥发性烃; 或其组合。

24. 根据权利要求1至23中任一项所述的方法, 其中x为约1。

25. 根据权利要求1至24中任一项所述的方法, 其中SiO₂为石英、石英岩或其组合的形式。

26. 根据权利要求1至25中任一项所述的方法, 其中所述SiO_x粒子为由纳米丝组成的球形附聚物, 每个附聚物具有约2至10μm的直径。

27. 根据权利要求1至26中任一项所述的方法, 其中所述纳米丝各自具有约50nm的直径, 并且所述附聚物通过各自具有约100至150nm直径的球体连接在一起。

28. 根据权利要求1至27中任一项所述的方法, 其中获得的所述纳米丝SiO_x粒子包含以下中的至少一者: 无定形SiO₂、结晶的Si和SiC, 优选SiC为β形式。

29. 一种通过如权利要求1至28中任一项所限定的方法获得的SiO_x纳米丝粒子。

30. 一种包含通过如权利要求1至28中任一项所限定的方法获得的SiO_x纳米丝粒子的材料。

31. 一种通过如权利要求1至28中任一项所限定的方法获得的SiO_x纳米丝粒子在阳极材料制造中的用途。

32. 一种包含通过如权利要求1至28中任一项所限定的方法获得的SiO_x纳米丝粒子的阳极。

33. 一种包含如权利要求30所限定的材料的阳极。

34. 一种包含如权利要求32或33所限定的阳极的蓄电池。

具有纳米级丝状结构的SiO_x的制备方法和其在锂离子蓄电池中作为阳极材料的用途

[0001] 本申请是申请号为201480064293.8,申请人为魁北克电力公司,发明名称为“具有纳米级丝状结构的SiO_x的制备方法和其在锂离子蓄电池中作为阳极材料的用途”的中国专利申请的分案申请。

[0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本申请要求2013年11月28日提交的加拿大申请CA 2,835,583的权益。

发明领域

[0004] 本发明整体涉及用于锂离子(Li-ion)蓄电池的阳极材料。更具体地说,本发明涉及具有纳米级丝状结构的SiO_x的制备方法和其在锂离子蓄电池中作为阳极材料的用途。

[0005] 发明背景

[0006] 自90年代早期索尼公司在锂离子蓄电池领域中的工作开始以来,此类型的蓄电池已被广泛使用,实现了商业成功。通常,技术是基于锂嵌入材料作为电极材料的使用。具体地,氧化钴用作阴极材料(由J.B.Goodenough发明)并且碳基材料(焦炭或石墨化炭)用作阳极材料。

[0007] 从那时起,锂离子蓄电池逐步地代替了Ni-Cd和Ni-MH蓄电池。实际上,在许多电子应用中,锂离子蓄电池表现优于Ni-Cd和Ni-MH蓄电池。然而,因为锂离子蓄电池生产成本高昂并且因为其固有稳定性在严酷条件下普遍受损,所以只有小型锂离子蓄电池已成功地商业化。

[0008] 现今,技术主要基于含有石墨的阳极材料的使用。然而,似乎是此类碳基阳极的使用强加了372mAh/g的比能容量极限,而没有进一步增加的可能性。

[0009] 已经研究了金属锂作为阳极材料的用途。实际上,金属锂呈现出高能量密度并且可产生高比能容量。然而,金属锂的使用存在安全性问题。这是由于在使用期间枝状体的生长。此外,已经注意到许多次充电/放电循环后对寿命的限制。这些缺点已引起研究人员寻找其他解决方案。例如,已经研究了硅(Si)、锡(Sn)和它们的合金作为潜在高容量阳极材料的用途。

[0010] 实际上关于硅,此金属通过硅和锂之间的反应 $5\text{Si}+22\text{Li}\rightarrow\text{Si}_5\text{Li}_{22}$ 而允许可逆的锂离子嵌入和脱嵌,这对应于4200mAh/g的理论容量。此容量显著高于碳基材料的容量。然而,硅基阳极在循环期间由于硅的高体积膨胀(高达约320%)而是不稳定的。

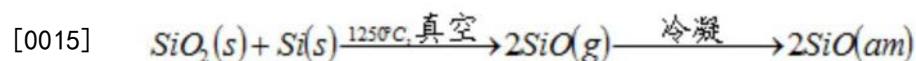
[0011] 减小硅基阳极材料的粒度(例如纳米级粒子的使用)产生了更好的循环性能。实际上,纳米级粒子的使用允许与较大体积增加相关的内部机械约束的松弛[1]。一种技术由使用具有纳米级丝状结构的材料构成。实际上,此类结构可适应在纤维径向上的变形,因此避免了硅的粉碎和电触点的损失[1,2]。

[0012] 另一种用于减少体积膨胀的技术由制备可适应变形的硅和惰性成分的紧密混合物构成。例如,已制备了松弛机械约束并且确保电力连续性的硅在惰性基质中的精细分散体[1,3]。通过利用Si/SiO₂的混合物以硅容量的部分损失为代价可实现此类折中。在此方

面,已退火的一氧化硅(SiO_x ,其中 $x \approx 1$)的使用允许进行歧化反应, $2\text{SiO} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{Si}$ 。反应平衡之外的 SiO_x 无定形相在无定形 SiO_2 基质中析出了硅,这产生了具有1338mAh/g理论容量的材料[4]。

[0013] 1907年Potter进行了 SiO_x 的首次合成[5]。Potter注意到,在高于1000°C的温度下硅(Si)和二氧化硅(SiO_2)之间发生了快速反应。他还注意到,如果在惰性气氛中发生反应,反应产物则呈现为棕色、明亮、极细且多孔的(voluminous)粉末。

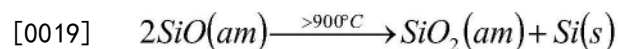
[0014] SiO_x 是当前可商购获得的。根据以下反应,在适度高温(约1250°C)下,在真空下产生所述 SiO_x [6]:



[0016] 在真空下,加热管内 SiO_2 粉末和Si粉末的等摩尔混合物直至温度达到1250°C。形成的气态SiO被引导至管的较冷区域并且冷凝。将管冷却、再次加压并且回收固体 SiO_x 。然后固体 SiO_x 经受研磨工艺直至达到所需粒度。

[0017] 所述工艺的相对低温,约1250°C,允许使用不锈钢制成的真空管(甑式炉)。然而反过来,管内气态SiO的分压维持在极低水平,这极大地影响了工艺的生产率。扫描电子显微镜拍摄的显微照片通过其X射线衍射分析显示了材料的典型外观(图1)。X射线衍射分析显示了材料的无定形性质。实际上,未观察到衍射图。这对于已迅速冷却并且未经受任何歧化反应的气态SiO是通常的情况。

[0018] 已知在高于900°C的温度下,在惰性气氛中退火此类材料确实激活了SiO的歧化反应,这致使在无定形硅基质中析出极精细的硅相[3]:



[0020] 实际上,Takami等人[3]通过在1000°C下一氧化硅的歧化反应和糠酸(furfurylic acid)的聚合反应制备了Si、 SiO_x 和C的复合物。他们报道了200次循环时约700mAh/g的可逆容量。

[0021] 仍需要具有高能量容量的材料;有利的是,所述容量对于很多次的循环是可逆的。相应地,还需要用于制备这些材料的方法;有利的是,所述方法是有效率的并且是有成本效益的。

[0022] 具有高能量容量的材料可为结晶Si在无定形 SiO_2 基质中的纳米级分散体。Lamontagne等人公开了用于制备此类材料的方法。方法利用 SiO_2 微粉(fume);方法还涉及不同催化剂的使用[7]。

[0023] 受Takami等人获得的关于Si、 SiO_x 和C的复合物[3]的结果的鼓励,我们研究小组着手对 SiO_x 在锂离子蓄电池中作为电极材料的用途进行了更密切的调查。我们已分别研究了 SiO_x 和与石墨混合的 SiO_x 在锂离子蓄电池中作为阳极材料的用途[4]。尽管事实上首次充电/放电循环的库仑效率和 SiO_x 电子导电性低,但是 SiO_x 电极的理论比容量是良好的,为1338mAh/g。我们已考虑了将石墨添加至 SiO_x 。

[0024] 发明概述

[0025] 发明人已设计并进行了用于制备具有纳米级丝状结构(纳米丝、纳米结构粒子)的 SiO_x 材料的方法。本发明的方法包括致使形成气态SiO的 SiO_2 和Si之间的高温熔合反应和在正常(标准)压力或减压下一氧化硅微粉的冷凝反应(condensation reaction)。根据优选

的实施方案,方法包括使用炭。本发明的材料允许制造用于锂离子蓄电池的高性能阳极。

[0026] 根据一个方面,本发明涉及:

[0027] (1) 用于制备 SiO_x 纳米丝微粒的方法,在所述 SiO_x 中 x 是在0.8与1.2之间,所述方法包括:

[0028] 由在至少约1410℃的温度下二氧化硅(SiO_2)和硅(Si)之间进行熔合反应产生气态一氧化硅(SiO)组成的步骤;以及

[0029] 由所述气态SiO冷凝产生 SiO_x 纳米丝粒子组成的步骤。

[0030] (2) 用于制备 SiO_x 纳米丝微粒的方法,在所述 SiO_x 中 x 是在0.8与1.2之间,所述方法包括:

[0031] 由在至少约1410℃的温度下二氧化硅(SiO_2)、硅(Si)和碳源(C)之间进行熔合反应产生气态一氧化硅(SiO)组成的步骤;以及

[0032] 由所述气态SiO冷凝产生 SiO_x 纳米丝粒子组成的步骤。

[0033] (3) 根据条目(1)或(2)所述的方法,其中所述 SiO_2 为固体形式并且所述Si为液体形式。

[0034] (4) 根据条目(1)或(2)所述的方法,其中所述熔合步骤在感应炉、电弧炉或埋弧炉中进行。

[0035] (5) 根据条目(1)或(2)所述的方法,其中所述冷凝步骤在炉的低温区域进行,所述气态SiO通过载体气体移动到所述低温区域。

[0036] (6) 根据条目(6)所述的方法,其中所述载体气体为惰性气体,优选Ar、He、 N_2 ;氧化剂气体,优选空气、 H_2O 、 O_2 、 CO_2 ;还原性气体,优选CO、 H_2 ;挥发性烃;或其组合。

[0037] (7) 根据条目(1)或(2)所述的方法,其中所述熔合步骤在真空中进行。

[0038] (8) 根据条目(1)或(2)所述的方法,其中所述熔合步骤在惰性气氛中进行。

[0039] (9) 根据条目(8)所述的方法,其中所述惰性气氛由Ar、He或 N_2 组成。

[0040] (10) 根据条目(1)或(2)所述的方法,其中在所述熔合步骤的所述温度是在约1450℃与约1700℃之间,优选约1500℃。

[0041] (11) 根据条目(2)所述的方法,其中所述碳源由石墨、木炭、石油焦炭、木炭、木材或其组合组成。

[0042] (12) 用于制备 SiO_x 纳米丝微粒的方法,在所述 SiO_x 中 x 是在0.8与1.2之间,所述方法包括以下步骤:

[0043] 将液体硅(Si)引入到炉中并且使温度达到至少约1410℃;

[0044] 在搅拌混合物的同时将固体二氧化硅(SiO_2)引入到所述炉中并且产生气态一氧化硅(SiO);以及

[0045] 将所述气态SiO利用载体气体移动到所述炉的低温区域,并且冷凝以产生所述 SiO_x 纳米丝粒子。

[0046] (13) 用于制备 SiO_x 纳米丝微粒的方法,在所述 SiO_x 中 x 是在0.8与1.2之间,所述方法包括以下步骤:

[0047] 将液体硅(Si)和碳源引入到炉中并且使温度达到至少约1410℃,并且产生金属硅(Si)和气态一氧化硅(SiO);以及

[0048] 将所述气态SiO利用载体气体移动到所述炉的低温区域,并且冷凝以产生所述

SiO_x 纳米丝粒子。

[0049] (14) 根据条目 (12) 所述的方法,其中所述炉为感应炉、电弧炉或埋弧炉。

[0050] (15) 根据条目 (12) 所述的方法,其中所述炉为感应炉,并且所述搅拌来源于所述炉产生的磁场。

[0051] (16) 根据条目 (12) 所述的方法,其中将所述二氧化硅引入到所述炉的所述步骤伴有清除过程,在所述清除过程期间存在的氧气被去除。

[0052] (17) 根据条目 (13) 所述的方法,其中所述炉为埋弧炉。

[0053] (18) 根据条目 (13) 所述的方法,其中所述碳源由石墨、木炭、石油焦炭、木炭、木材或其组合组成。

[0054] (19) 根据条目 (12) 或 (13) 所述的方法,其中产生气态SiO的所述步骤在真空下进行。

[0055] (20) 根据条目 (12) 或 (13) 所述的方法,其中产生气态SiO的所述步骤在惰性气氛中进行。

[0056] (21) 根据条目 (20) 所述的方法,其中所述惰性气氛由Ar、He或N₂组成。

[0057] (22) 根据条目 (12) 或 (13) 所述的方法,其中所述温度是在约1450℃与约1700℃之间,优选约1500℃。

[0058] (23) 根据条目 (12) 或 (13) 所述的方法,其中所述载体气体为惰性气体,优选Ar、He、N₂;氧化剂气体,优选空气、H₂O、O₂、CO₂;还原性气体,优选CO、H₂;挥发性烃;或其组合。

[0059] (24) 根据条目 (1) 至 (23) 中任一项所述的方法,其中x为约1。

[0060] (25) 根据条目 (1) 至 (24) 中任一项所述的方法,其中SiO₂为石英、石英岩或其组合的形式。

[0061] (26) 根据条目 (1) 至 (25) 中任一项所述的方法,其中所述SiO_x 粒子为由纳米丝组成的球形附聚物,每个附聚物具有约2至10μm的直径。

[0062] (27) 根据条目 (1) 至 (26) 中任一项所述的方法,其中所述纳米丝各自具有约50nm的直径,并且所述附聚物通过各自具有约100至150nm直径的球体连接在一起。

[0063] (28) 根据条目 (1) 至 (27) 中任一项所述的方法,其中获得的所述纳米丝SiO_x 粒子包含以下中的至少一者:无定形SiO₂、结晶的Si和SiC,优选SiC为β形式。

[0064] (29) 通过如条目 (1) 至 (28) 中任一项所限定的方法获得的SiO_x 纳米丝粒子。

[0065] (30) 包含通过如条目 (1) 至 (28) 中任一项所限定的方法获得的SiO_x 纳米丝粒子的材料。

[0066] (31) 通过如条目 (1) 至 (28) 中任一项所限定的方法获得的SiO_x 纳米丝粒子在阳极材料制造中的用途。

[0067] (32) 包含通过如条目 (1) 至 (28) 中任一项所限定的方法获得的SiO_x 纳米丝粒子的阳极。

[0068] (33) 包含如条目 (30) 中所限定的材料的阳极。

[0069] (34) 包含如条目 (32) 或 (33) 中所限定的阳极的蓄电池。

[0070] 在阅读以下仅参考附图以举例方式给出的特定实施方案的非限制性描述时,本发明的其他目标、优点和特征将会更明显。

[0071] 附图简述

[0072] 图1示出可商购获得的SiO材料的典型外观;电子显微镜拍摄的显微照片和X射线衍射分析。

[0073] 图2示出当使用可商购获得的SiO_x时以及当使用SiO_x和石墨的混合物时,阳极的容量。

[0074] 图3示出装备有石墨坩埚的感应炉。

[0075] 图4示出通过本发明的方法获得的SiO_x纳米丝。

[0076] 图5示出通过本发明的方法获得的SiO_x纳米丝粒子的X射线衍射分析。

[0077] 图6示出循环构造的结果(电化学测试)。

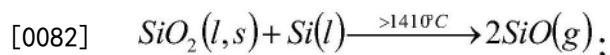
[0078] 图7示出循环稳定性的结果(电化学测试)。

具体实施方式

[0079] 本发明涉及用于制备SiO_x材料的方法,其中x是在约0.8至约1.2之间;优选x为约1。根据本发明的SiO_x材料具有纳米级丝状结构(纳米丝、纳米结构粒子)。

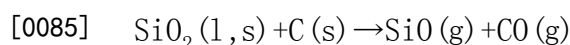
[0080] 本发明的方法包括利用通过如以下概述的高温冶金工艺获得的气态SiO的冷凝合成SiO_x粒子。

[0081] 在受控气氛中,进行包括Si(l)和SiO₂(l,s)之间进行熔合反应产生SiO(g)的步骤。例如,在感应炉、等离子体炉、电弧炉、埋弧炉中的熔合。熔合反应根据以下反应进行:



[0083] 其后,一种气体或气体混合物被用作载体以将SiO(g)移动到用于冷凝的冷的区域。在冷凝期间发生固体SiO_x纳米结构粒子的成核和生长。

[0084] 根据一个方面,熔合步骤可被如以下反应说明的SiO₂碳热还原的步骤替代。可使用不同的碳源;例如石墨(图2)、煤、石油焦炭、木炭、木材或其组合。二氧化硅可为,例如石英、石英岩或其组合的形式。



[0086] 用作载体以移动气态SiO的气体混合物可包含惰性气体(例如Ar、He、N₂),氧化剂气体(例如空气、H₂O、O₂、CO₂),还原性气体(例如CO、H₂、挥发性烃)或其组合。

[0087] 实施例

[0088] 提供以下实施例单独作为例证性实施方案并且不应当以任何方式理解为限制本发明。

[0089] 实施例1

[0090] 将冶金级硅(Si)在装备有石墨坩埚的感应炉中熔化。实验系统还包括坩埚的盖子、用于给料作为载体气体的氩气的进料口和电容器(图3)。

[0091] 将液体硅加热至1500°C。在液体(Si)表面添加二氧化硅(SiO₂)。然后将坩埚盖安放就位并且开始给料氩气的工艺。感应炉产生引起液体旋转的磁场,使得SiO₂(s)分散在Si(l)内。一旦最初存在于系统中的氧气被完全清除,产生二氧化硅微粉的副反应就停止(2SiO(g) + O₂(g) → 2SiO₂(s))并且产生SiO_x粒子的反应开始(SiO(g) → SiO(am))。产物的颜色从白色(二氧化硅微粉, SiO₂)变化为棕色(SiO_x)。

[0092] 利用扫描电子显微镜(SEM)在高放大倍数下检测所获得的材料。获得的SiO_x呈现

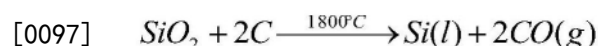
出具有2至10 μ m直径和纳米级纤维结构的球形附聚物。所述纳米丝具有约50nm的直径并且通过具有约100至150nm直径的球体结合在一起(图4)。

[0093] 根据X射线衍射分析(图5),所述粒子包含无定形二氧化硅(SiO_2)、结晶硅(Si)和碳化硅(SiC)(β 形式)。 SiO_x 因此经受歧化反应,产生结晶Si在无定形 SiO_2 基质中的纳米分散体。

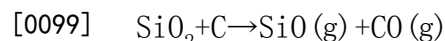
[0094] 通过LECO测定的氧气总量显示出可商购获得的 SiO_x 和实施例1中获得的 SiO_x 相似的氧气含量。

[0095] 实施例2

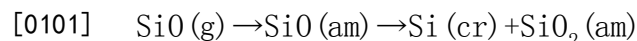
[0096] 利用埋弧炉,通过使用还原性物质如矿物煤、木炭或焦炭石油对石英(SiO_2)的碳热还原来制备金属硅。在反应期间,约80%的硅根据以下总体反应被还原:



[0098] 根据以下反应,中间反应发生,所述中间反应在炉(弧炉)的最热区域产生气态SiO:



[0100] 为了允许回收 SiO_x 样品,对所述弧炉进行改造,所述改造由在石墨电极之一中做出纵向开口构成。通过所述开口抽吸离开反应区域的气态SiO。根据以下反应,在不存在氧的情况下,流过电极的气态SiO一旦到达较冷区域就发生冷凝:



[0102] 如在首次合成中,获得的 SiO_x 是纤维状的并且呈现出与实施例1中样品所得到的 SiO_x 一样的衍射图:一定量的SiO经受歧化反应而产生金属硅和无定形石英;而且,富碳气氛致使产生微量碳化硅(SiC)。

[0103] 实施例3

[0104] 如下制作复合电极:将活性材料(SiO_x)与25重量%的炭黑(超导电乙炔炭黑(Denka black))和25重量%的粘合剂(海藻酸钠,Aldrich)在由去离子水组成的溶剂中混合以获得均匀分散体,然后将均匀分散体沉淀在铜制的集电器上。将所述电极在真空中110 $^\circ\text{C}$ 下干燥20小时。在充满氦气的手套箱中组装CR2032格式的纽扣电池。使用的电解液为溶于包含2重量%碳酸亚乙烯酯(VC)的碳酸乙烯酯(EC)与碳酸二乙酯(DEC)的3:7(v/v)混合物中的 LiPF_6 (1M)溶液(Ube)。反电极为锂薄膜。通过以恒电流模式在0.005至2.5V的电位之内以C/24速率的放电/充电循环进行蓄电池的电化学测试(图6)。一旦测得可逆容量,就进行蓄电池循环以便测定其在C/6速率下的稳定性(图7)。

[0105] 虽然本发明通过其具体的实施方案进行了描述,但是应当理解的是可对这些实施方案做出各种变化和修改。本发明大体上包含本发明的此类修改、使用或改编,本发明的原则包括在本发明领域中知晓的或常规的和依照权利要求书的范围可适用于以上指出的基本要素的任何变化。

[0106] 权利要求的范围不应限于实施例中阐述的优选实施方案,而应对权利要求的范围给予与整篇说明书一致的最广泛理解。

[0107] 参考文献

[0108] [1]Uday Kasavajjula, Chunsheng Wang, A. John Appleby; Nano-and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells, Journal of

Power Sources 163 (2007) 1003-1039.

[0109] [2] Candace K.Chan,Hailin Peng,Gao Liu,Kevin McIlwrath,Xiao Feng Zhang,Robert A.Huggins and Yi Cui;High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires,Nature Nanotechnology,vol.3,January 2008,pp.31-35.

[0110] [3]T.Morita,N.Takami,,Nano Si Cluster-SiO-C Composite Material as High-Capacity Anode Material for Rechargeable Lithium,Journal of the Electrochemical Society,153 (2) A425-A430 (2006) .

[0111] [4]A.Guerfi,P.Charest,M.Dontigny,J.Trottier,M.Lagacé,P.Hovington,A.Vijh,K.Zaghib;SiO_x-graphite as negative for high energy Li-ion batteries, Journal of Power Sources,Volume 196,Issue 13,1 July 2011,pages 5667-5673.

[0112] [5]U.S.1,104,384.

[0113] [6]H.-D.Klein,F. **König**,Production,Properties and Application of Silicon Monoxide,in:R.Corriu,P.Jutzi (Eds.),Tailor-made silicon-oxygen compounds-from molecules to materials,Vieweg,Braunschweig,Weiesbaden,1996,pp.141-145.

[0114] [7]P.Lamontagne,G.Soucy,J.Veilleux,F.Quesnel,P.Hovington,W.Zhu and K.Zaghib;Synthesis of silicon nanowires from carbothermic reduction of silica fume in RF thermal plasma;Phys.Status Solidi A,1-7 (2014) .

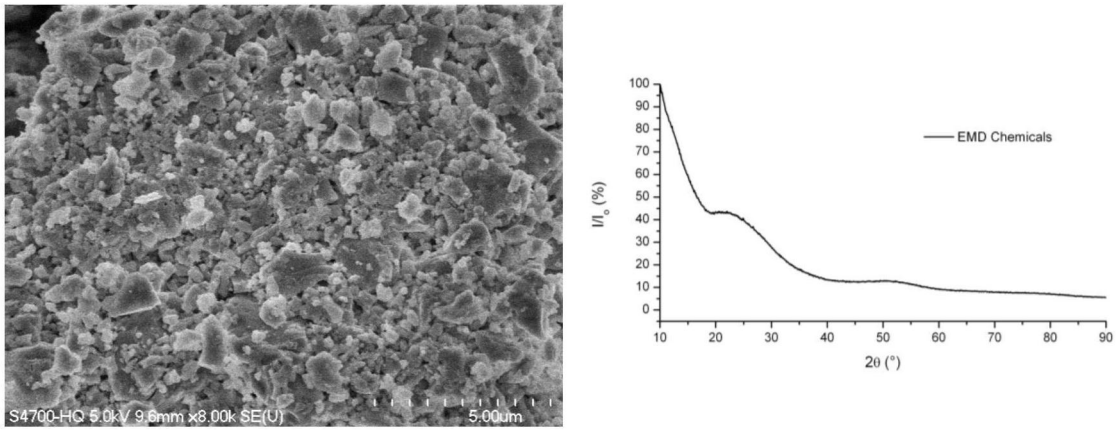


图1 (现有技术)

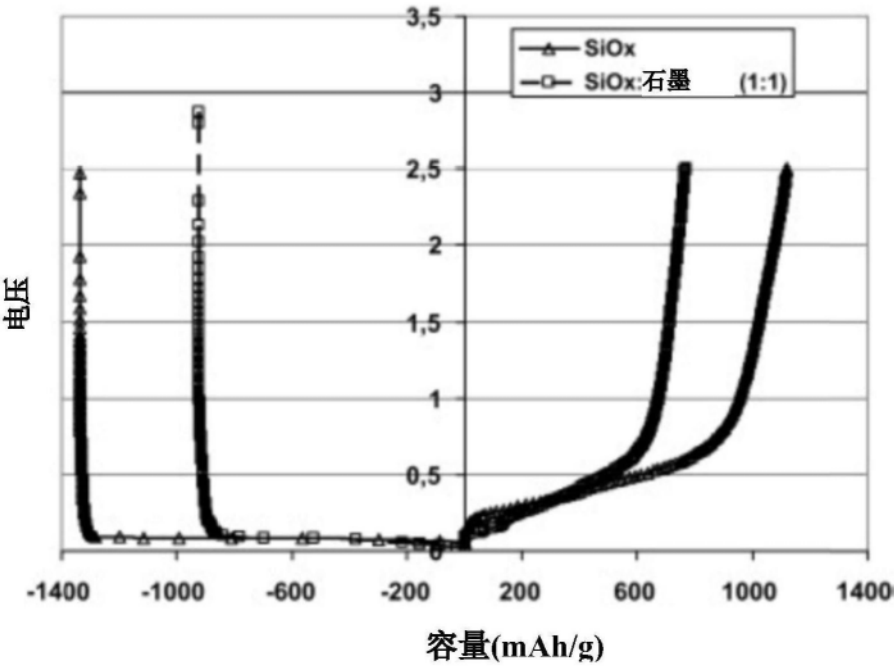


图2



图3

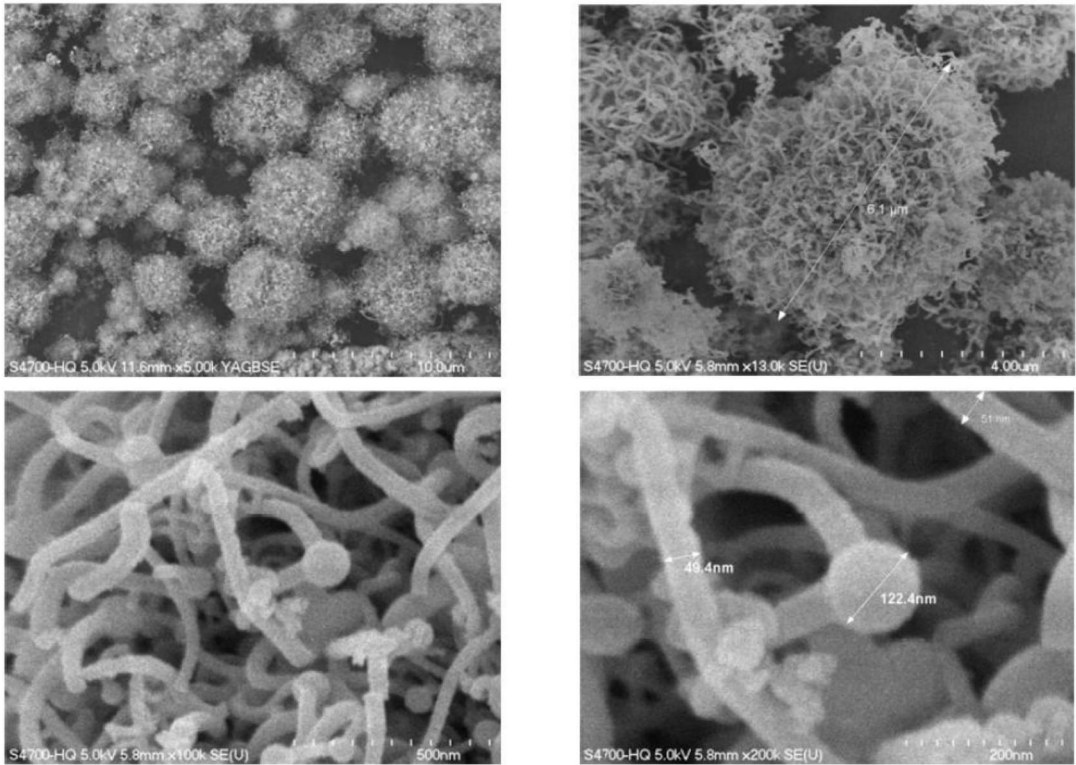


图4

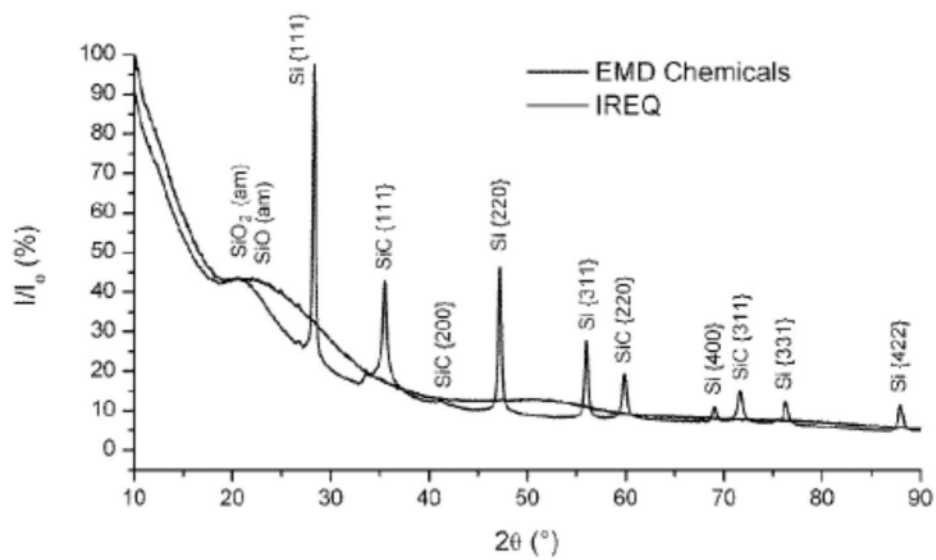


图5

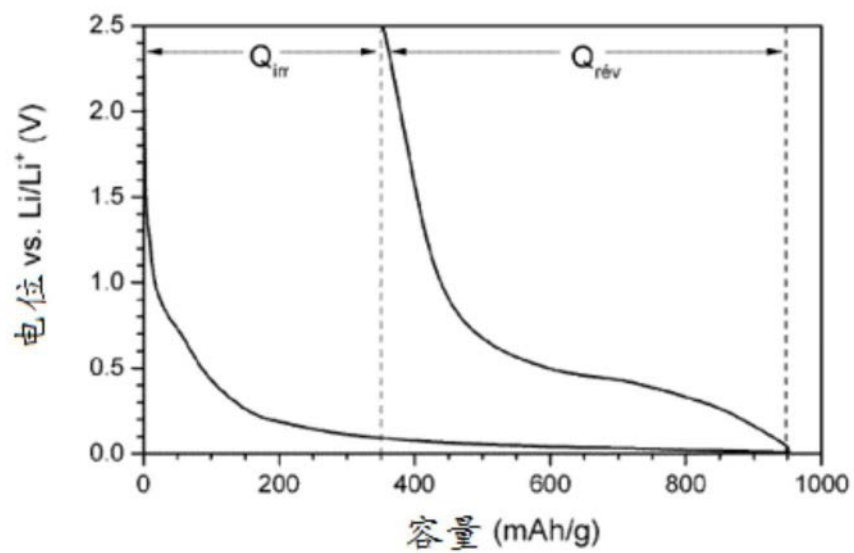


图6

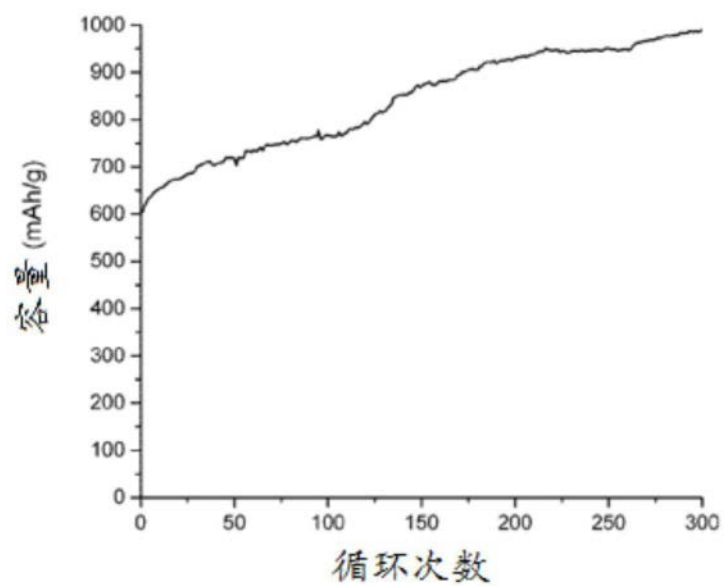


图7