

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200510087128.7

[51] Int. Cl.

C04B 35/628 (2006.01)

C04B 35/515 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/58 (2006.01)

H01M 8/00 (2006.01)

[43] 公开日 2007年1月31日

[11] 公开号 CN 1903793A

[22] 申请日 2005.7.26

[21] 申请号 200510087128.7

[71] 申请人 中国科学院物理研究所

地址 100080 北京市海淀区中关村南三街8号

[72] 发明人 舒杰 李泓 黄学杰

[74] 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司

代理人 高存秀

权利要求书3页 说明书20页 附图1页

[54] 发明名称

一种碳硅复合材料及其制备方法和用途

[57] 摘要

本发明涉及一种碳硅复合材料，其包括硅基体，及在其上生长的碳纳米管或纳米碳纤维；所述的硅基体的平均粒径为100nm~100 μ m；所述的碳纳米管或纳米碳纤维的直径为1~200nm，长度为10nm~100 μ m；所述的碳纳米管为单壁，双壁或多壁。该碳硅复合材料的制备方法有多种，可以将催化剂负载到硅材料上，或是将催化剂与硅颗粒混合或制成合金后，再使用化学气相沉积方法沉积碳纳米管或纳米碳纤维。该碳硅复合材料结合了基体硅材料具有稳定的结构，表面生长的纳米碳管或纳米碳纤维具有较大比表面积和较大空隙率的优点，在能量储存与转换器件中，可以作为锂离子电池的负极材料，也作为各种燃料电池催化剂的载体。

1、一种碳硅复合材料，其包括硅基体，及在其上生长的碳纳米管或纳米碳纤维；所述的硅基体的平均粒径为 100 nm~100 μ m；所述的碳纳米管或纳米碳纤维的直径为 1~200nm，长度为 10nm~100 μ m；所述的碳纳米管为单壁，双壁或多壁。

2、如权利要求 1 所述的碳硅复合材料，其特征在于：所述的基体硅颗粒的几何外形为球形。

3、如权利要求 1 所述的碳硅复合材料，其特征在于：所述的碳纳米管或纳米碳纤维具有笔直的几何外观，或具有弯曲或螺旋的几何外观。

4、一种权利要求 1 所述的碳硅复合材料的制备方法，具体包括如下步骤：

1) 催化剂溶液的配制

使用选自蒸馏水、乙醇、甲醇、异丙醇、乙二醇或丙三醇中的一种或几种溶剂配制 0.0001~0.1 M 的催化剂溶液；

所述的催化剂为选自 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ， $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 中的一种或几种；

2) 催化剂负载

将作为基体材料的硅材料加入到步骤 1) 制得的催化剂溶液中，所述的催化剂与硅的质量比为 1: 1~1000，搅拌 30 分钟~20 小时，静置 5~72 小时，分离、干燥，得到催化剂负载的硅材料；

所述的硅基体的平均粒径为 100 nm~100 μ m；

3) 化学气相沉积

将步骤 2) 得到的物质放置在一耐热容器中，然后装入管式炉，充入氩气或氩气与氢气的混合气，或以氨气进行预处理，然后程序升温至 500~1200 $^{\circ}\text{C}$ 温度；升到目标温度后，将气体转换为碳源气体、或者转换为氩气、氮气或氢气与碳源气体的混合气，恒温 20 分钟至 48 小时进行化学气相沉积后，自然冷却至室温。

5、一种权利要求1所述的碳硅复合材料的制备方法，具体包括如下步骤：

1) 化学镀溶液的配制

使用选自蒸馏水、乙醇、甲醇、异丙醇、乙二醇或丙三醇中的一种或几种溶剂配制 0.0001~0.1 M 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液；配制含有柠檬酸三钠和乙酸钠的蒸馏水溶液；所述的柠檬酸三钠和乙酸钠的浓度均为 0.0001~1M；然后将前者滴加到后者中，搅拌均匀，得到混合溶液 A；

使用蒸馏水将氢氧化钠和硼氢化钠配制成还原剂溶液 B；其中的氢氧化钠的浓度 1.5~15 M，硼氢化钠的浓度为 0.0001~1M；

2) 催化剂的负载

将作为基体材料的硅材料加入到步骤 1) 制得的混合溶液 A 中，搅拌，升温至 25~95℃，调节溶液的 pH=4~12，然后滴加步骤 1) 制备的还原剂溶液 B，待滴加完，继续搅拌 10 分钟~2 小时，分离，干燥，得到催化剂负载的硅材料；加入的硅材料、溶液 A、溶液 B 的比例为 1g: 40~100ml: 10~50ml；

所述的硅基体的平均粒径为 100 nm~100μm；

3) 化学气相沉积

将步骤 2) 得到的物质放置在一耐热容器中，然后装入气密性好的管式炉，充入氩气或氩气与氢气的混合气，然后程序升温至 500~1200℃ 温度；升到目标温度后，将气体转换为碳源气体、或者转换为氩气、氮气或氢气与碳源气体的混合气，恒温 20 分钟至 48 小时进行化学气相沉积后，自然冷却至室温。

6、一种权利要求1所述的碳硅复合材料的制备方法，具体包括如下步骤：

1) 催化剂的混合

将选自 Fe、Co、Ni、Mo 金属粉末的一种或几种与作为基体材料的硅颗粒混合均匀，混合 5 分钟~50 小时，金属与基体材料的质量比为 1: 1~1000；

所述的硅基体的平均粒径为 100 nm~100μm；

2) 化学气相沉积

将步骤 1) 得到的物质放置在一耐热容器中，然后装入气密性好的管式炉，充入氩气或氩气与氢气的混合气，然后程序升温至 700~1200℃ 温度；升到目标温度后，将气体转换为碳源气体、或者转换为氩气、氮气或氢气与碳源气体的混合气，恒温 20 分钟至 48 小时进行化学气相沉积后，自然冷却至室温。

7、一种权利要求 1 所述的碳硅复合材料的制备方法，具体包括如下步骤：

1) 含催化剂元素合金的制备

将选自 Fe、Co、Ni、Mo 金属粉末的一种或几种与作为基体材料的硅颗粒混合均匀，然后进行球磨 30 分钟~500 小时，转速为 100~3000rpm，金属与基体材料的质量比为 1: 0.001~1000；

所述的硅基体的平均粒径为 100 nm~100 μ m；

2) 化学气相沉积

将步骤 1) 得到的物质放置在一耐热容器中，然后装入气密性好的管式炉，充入氩气或氦气与氢气的混合气，然后程序升温至 700~1200 $^{\circ}$ C 温度；升到目标温度后，将气体转换为碳源气体、或者转换为氩气、氮气或氢气与碳源气体的混合气，恒温 20 分钟至 48 小时进行化学气相沉积后，自然冷却至室温。

8、权利要求 1~3 之一所述的碳硅复合材料在能量储存与转换器件中作为锂离子电池的负极材料的用途。

9、权利要求 1~3 之一所述的碳硅复合材料作为各种燃料电池催化剂的载体的用途。

一种碳硅复合材料及其制备方法和用途

技术领域

本发明涉及一种碳硅复合材料，及其制备方法和用途。

背景技术

硅和碳这两种元素在宇宙中的蕴含量非常丰富，分别居第三位和第七位，因而将这两种材料商业化具有非常可观的前景，但是在实际应用过程中，如作为锂离子电池负极材料时，虽然硅具有非常高的质量比容量，但是硅的电导率非常低，并且循环时会产生巨大的体积变化，使得材料的循环性能非常差，这限制了硅材料在锂离子电池负极材料中的应用；与此相对的是，碳材料有非常好的锂离子嵌入和脱出的可逆性，但是它的容量相对来说较低，这不能满足日益发展的社会对高比能量电池的要求，尽管目前广泛采用碳材料作为锂离子电池的负极材料，但是随着社会的发展这种材料低容量的问题逐渐变得紧迫起来，因而需要寻找一种高能、廉价的材料来取代目前常用的负极材料。

发明内容

本发明的目的在于克服现有技术单独使用硅材料或碳材料作为锂离子电池的负极材料时都不能满足需要的缺陷，从而提供一种具有较大比表面积和较大空隙率、可以充分发挥硅和碳的功能、在硅颗粒表面生长碳纳米管或纳米碳纤维的碳硅复合材料，及其制备方法和用途。

本发明的目的是通过如下的技术方案实现的：

本发明提供一种碳硅复合材料，其包括硅基体，及在其上生长的碳纳米管或纳米碳纤维；所述的硅基体的平均粒径为100 nm~100 μ m；所述的碳纳米管或纳米碳纤维的直径为1~200nm，长度为10nm~100 μ m；所述的碳纳米管为单壁，双壁或多壁。

所述的基体硅颗粒的形貌既可为不规则的，也可以为规则的，优选的几何外形为球形。

所述的碳纳米管或纳米碳纤维既可以具有笔直的几何外观，也可以具有弯曲或螺

旋的几何外观；既可以垂直基体硅颗粒表面定向生长，也可以非定向生长。

本发明提供一种所述碳硅复合材料的制备方法，具体包括如下步骤：

1) 催化剂溶液的配制

使用选自蒸馏水、乙醇、甲醇、异丙醇、乙二醇或丙三醇中的一种或几种溶剂配制 0.0001~0.1 M 的催化剂溶液；

所述的催化剂为选自 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 中的一种或几种；

2) 催化剂负载

将作为基体材料的硅材料加入到步骤 1) 制得的催化剂溶液中，所述的催化剂与硅的质量比为 1: 1~1000，搅拌 30 分钟~20 小时，静置 5~72 小时，分离、干燥，得到催化剂负载的硅材料；

所述的硅基体的平均粒径为 100 nm~100 μm ；

3) 化学气相沉积

将步骤 2) 得到的物质放置在一耐热容器中（如石墨舟，氧化铝舟），然后装入气密性好的管式炉，充入氩气或氩气与氢气的混合气，或以氨气进行预处理，然后程序升温至 500~1200 $^{\circ}\text{C}$ 温度；升到目标温度后，将气体转换为碳源气体（乙炔、乙烯、甲烷或一氧化碳）或者转换为氩气、氮气或氢气与上述碳源气体的混合气，恒温 20 分钟至 48 小时进行化学气相沉积后，自然冷却至室温。

本发明提供另一种所述碳硅复合材料的制备方法，具体包括如下步骤：

1) 化学镀溶液的配制

使用选自蒸馏水、乙醇、甲醇、异丙醇、乙二醇或丙三醇中的一种或几种溶剂配制 0.0001~0.1 M 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液；配制含有柠檬酸三钠和乙酸钠的蒸馏水溶液；所述的柠檬酸三钠和乙酸钠的浓度均为 0.0001~1M；然后将前者滴加到后者中，搅拌均匀，得到混合溶液 A；

使用蒸馏水将氢氧化钠和硼氢化钠配制成还原剂溶液 B；其中的氢氧化钠的浓度 1.5~15 M，硼氢化钠的浓度为 0.0001~1M；

2) 催化剂的负载

将作为基体材料的硅材料加入到步骤 1) 制得的混合溶液 A 中，搅拌，升温至 25~95 $^{\circ}\text{C}$ ，调节溶液的 pH=4~12，然后滴加步骤 1) 制备的还原剂溶液 B，待滴加完，继

续搅拌 10 分钟~2 小时, 分离, 干燥, 得到催化剂负载的硅材料; 加入的硅材料、溶液 A、溶液 B 的比例为 1g: 40~100ml: 10~50ml;

所述的硅基体的平均粒径为 100 nm~100 μ m;

3) 化学气相沉积

将步骤 2) 得到的物质放置在一耐热容器中 (如石墨舟, 氧化铝舟), 然后装入气密性好的管式炉, 充入氩气或氩气与氢气的混合气, 然后程序升温至 500~1200 $^{\circ}$ C 温度; 升到目标温度后, 将气体转换为碳源气体 (乙炔、乙烯、甲烷或一氧化碳) 或者转换为氩气、氮气或氢气与上述碳源气体的混合气, 恒温 20 分钟至 48 小时进行化学气相沉积后, 自然冷却至室温。

本发明提供再一种所述碳硅复合材料的制备方法, 具体包括如下步骤:

1) 催化剂的混合

将选自 Fe、Co、Ni、Mo 金属粉末的一种或几种与作为基体材料的硅颗粒混合均匀 (可以用手磨、球磨或振动磨), 混合 5 分钟~50 小时, 金属与基体材料的质量比为 1: 1~1000;

所述的硅基体的平均粒径为 100 nm~100 μ m;

2) 化学气相沉积

将步骤 1) 得到的物质放置在一耐热容器中 (如石墨舟, 氧化铝舟), 然后装入气密性好的管式炉, 充入氩气或氩气与氢气的混合气, 然后程序升温至 700~1200 $^{\circ}$ C 温度; 升到目标温度后, 将气体转换为碳源气体 (乙炔、乙烯、甲烷或一氧化碳) 或者转换为氩气、氮气或氢气与上述碳源气体的混合气, 恒温 20 分钟至 48 小时进行化学气相沉积后, 自然冷却至室温。

本发明提供还一种所述碳硅复合材料的制备方法, 具体包括如下步骤:

1) 含催化剂元素合金的制备

将选自 Fe、Co、Ni、Mo 金属粉末的一种或几种与作为基体材料的硅颗粒混合均匀, 然后进行球磨 30 分钟~500 小时, 转速为 100~3000rpm, 金属与基体材料的质量比为 1: 0.001~1000;

所述的硅基体的平均粒径为 100 nm~100 μ m;

2) 化学气相沉积

将步骤 1) 得到的物质放置在一耐热容器中 (如石墨舟, 氧化铝舟), 然后装入

气密性好的管式炉，充入氩气或氩气与氢气的混合气，然后程序升温至 700~1200℃ 温度；升到目标温度后，将气体转换为碳源气体（乙炔、乙烯、甲烷或一氧化碳）或者转换为氩气、氮气或氢气与上述碳源气体的混合气，恒温 20 分钟至 48 小时进行化学气相沉积后，自然冷却至室温。

使用上述方法可以得到本发明的碳硅复合材料，其为在具有微米或纳米尺寸的硅颗粒表面生长着一维纳米碳纤维或碳纳米管的具有毛绒球外观的微纳或纳纳复合材料。这种硅/碳微纳和纳纳复合材料，在硅颗粒上生长碳纳米管，形成笼装的复合结构，一方面利用了碳纳米管优越的导电性，使得它能弥补硅颗粒导电性差的问题，另一方面由于碳纳米管直接生长在硅颗粒上使得两者接触性更好，不容易由于外力的作用的分离，这与单纯的两相混合有根本的区别。因而以它作为材料在某些领域，尤其是锂离子电池负极材料的应用方面能够取得非常理想的效果。并且采用这两种材料制备的复合材料既能做到价格低廉，又能持续发展。

此外，该复合材料结合了基体硅材料具有稳定的结构，表面生长的纳米碳管或纳米碳纤维具有较大比表面积和较大空隙率的优点，同时又避免了单纯碳纳米管在应用时容易团聚，不易分散的缺点。从而在作为催化剂载体，化学电源和超级电容器中的电极材料等方面，显示了很好的动力学性能，热稳定性，化学稳定性和结构稳定性。

本发明的优点还在于：在核心硅表面生长的一维纳米碳纤维和碳纳米管（单壁，双壁或多壁）的直径，长度，长径比，密度可通过催化剂在基体碳表面负载时催化剂的粒径，含量，分布和化学气相沉积的所采用的载气的种类，流量，不同载气成份的比例，反应的温度和时间来加以调控。本发明所采用的工艺简单，重复性好，所需仪器设备都是化学和材料工业常用的设备。所制备出的产品纯度高，几何结构可控，质量稳定，适合于工业化大规模生产。

本发明提供的碳硅复合材料，在能量储存与转换器件中，可以作为锂离子电池的负极材料，也作为各种燃料电池催化剂的载体。

附图说明

图 1 为实施例 1 制备的硅/碳复合材料的场发射扫描电子显微形貌；

图 2 为实施例 1 制备的硅/碳复合材料放大 32500 倍的场发射扫描电子显微形貌。

具体实施方式

实施例 1: 称取 0.001g Fe 粉和 10g 硅颗粒(其平均粒径为 $5\ \mu\text{m}$), 研磨 5 小时, 然后将所得的物料放置在一石墨舟中, 再装入管式炉中, 充入氩气, 流量为 20sccm, 程序升温至 800°C 后, 将气体转换为甲烷和氢气的混合气, 其比例为 1:20 (v/v), 总流量为 300sccm, 恒温 20 分钟进行化学气相沉积后, 将气体转换为氩气, 自然冷却至室温, 所得产物即硅/多壁碳纳米管复合材料, 其中多壁碳纳米管的平均直径为 8nm, 长度为 $60\ \mu\text{m}$ 。其在场发射扫描电子显微中的形貌如图 1 所示, 在高放大倍数的场发射扫描电子显微中的形貌如图 2 所示, 可见该碳硅复合材料为具有毛绒球外观的复合材料, 且分散性好。

将所述的材料作为锂离子电池的负极材料使用。负极的制备方法描述如下: 硅/多壁碳纳米管复合材料, 碳黑与聚偏氟乙烯的环己烷溶液在常温常压下混合形成浆料, 均匀涂敷于作为集流体的铜箔衬底上, 所得的薄膜厚度约 $70\ \mu\text{m}$ 。将得到的薄膜在 150°C 下烘干后, 在 $20\text{Kg}/\text{cm}^2$ 下压紧, 继续在 150°C 下烘干 12 小时。烘干后硅/多壁碳纳米管复合材料, 碳黑与聚偏氟乙烯的重量百分比为 80:5:15, 然后将薄膜裁剪为面积为 1cm^2 的圆形薄片作为负极。

将商品正极材料 LiCoO_2 与乙炔黑和 10%聚偏氟乙烯 (PVDF) 的环己烷溶液在常温常压下混合形成浆料 (活性材料:乙炔黑:PVDF=75:15:10), 均匀涂敷于铝箔衬底上, 所得的薄膜厚度约 $50\sim 60\ \mu\text{m}$, 作为电池的正极。电解液为 1mol LiPF_6 溶于 1L EC 和 DMC 的混合溶剂中 (体积比 1:1)。将所有电池材料, 包括正极, 负极, 电池壳, 隔膜, 干燥后在充氩手套箱中或干燥间中添加电解液组装成实验电池。

实验电池由受计算机控制的自动充放电仪进行充放电循环测试。充电截止电压为 4.2V, 放电截止电压为 2.0V。研究证明, 所述硅/多壁碳纳米管复合材料作为负极活性材料, 其在 0.1C 的可逆容量为 $950\text{mAh}/\text{g}$, 1C 的可逆容量为 $560\text{mAh}/\text{g}$, 显示了较好的动力学行为。

实施例 2: 称取 0.001g Fe 粉和 10g 硅颗粒(其平均粒径为 $10\ \mu\text{m}$), 研磨 5 小时, 然后将所得的物料放置在三氧化二铝舟中, 再装入管式炉中, 充入氩气, 化学气相沉积过程同实施例 1, 化学气相沉积的时间为 2 小时, 硅/多壁碳纳米管复合材料, 其中多壁碳纳米管的平均直径为 15nm, 长度为 $160\ \mu\text{m}$ 。

如实施例 1 所述进行正极和负极的制备, 并组装电池进行测试, 实验电池由受计算机控制的自动充放电仪进行充放电循环测试。充电截止电压为 4.2V, 放电截止电压

为 2.0V。研究证明, 所述硅/多壁碳纳米管复合材料作为负极活性材料, 其在 0.1C 的可逆容量为 930mAh/g, 1C 的可逆容量为 560mAh/g, 显示了较好的动力学行为。

实施例 3: 称取 0.001g Fe 粉和 10g 硅颗粒(其平均粒径为 100 nm), 研磨 5 小时, 然后将所得的物料放置在三氧化二铝舟中, 再装入管式炉中, 充入氩气和氢气的混合气, 其比例为 85:15 (v/v), 程序升温至 700°C 后, 将气体转换为乙烯, 流量为 50sccm, 恒温 2 小时进行化学气相沉积后, 将气体转换为氦气, 自然冷却至室温, 所得产物即硅/多壁碳纳米管复合材料, 其中多壁碳纳米管的平均直径为 17nm, 长度为 70 μ m。

如实施例 1 所述进行正极和负极的制备, 并组装电池进行测试, 实验电池由受计算机控制的自动充放电仪进行充放电循环测试。充电截止电压为 4.2V, 放电截止电压为 2.0V。研究证明, 所述硅/多壁碳纳米管复合材料作为负极活性材料, 其在 0.1C 的可逆容量为 880mAh/g, 1C 的可逆容量为 570mAh/g, 显示了较好的动力学行为。

实施例 4: 称取 0.001g Ni 粉和 5.9g 硅颗粒(其平均粒径为 5 μ m), 研磨 5 小时, 然后将所得的物料放置在一石墨舟中, 再装入管式炉中, 充入氩气, 化学气相沉积过程同实施例 1, 化学气相沉积的时间为 50 分钟, 所得产物即硅/多壁碳纳米管复合材料, 其中多壁碳纳米管的平均直径为 5nm, 长度为 80 μ m。

如实施例 1 所述进行正极和负极的制备, 并组装电池进行测试, 实验电池由受计算机控制的自动充放电仪进行充放电循环测试。充电截止电压为 4.2V, 放电截止电压为 2.0V。研究证明, 所述硅/多壁碳纳米管复合材料作为负极活性材料, 其在 0.1C 的可逆容量为 790mAh/g, 1C 的可逆容量为 680mAh/g, 显示了较好的动力学行为。

实施例 5: 称取 0.001g Co 粉和 10g 硅颗粒(其平均粒径为 100 μ m), 研磨 5 小时, 然后将所得的物料放置在一石墨舟中, 再装入管式炉中, 充入氩气, 化学气相沉积过程同实施例 1, 化学气相沉积的时间为 50 分钟, 所得产物即硅/单壁碳纳米管复合材料, 其中单壁碳纳米管的平均直径为 1nm, 长度为 70 μ m。

如实施例 1 所述进行正极和负极的制备, 并组装电池进行测试, 实验电池由受计算机控制的自动充放电仪进行充放电循环测试。充电截止电压为 4.2V, 放电截止电压为 2.0V。研究证明, 所述硅/单壁碳纳米管复合材料作为负极活性材料, 其在 0.1C 的可逆容量为 1000mAh/g, 1C 的可逆容量为 880mAh/g, 显示了较好的动力学行为。

实施例 6: 称取 0.001g Mo 粉和 10g 硅颗粒(其平均粒径为 $50\ \mu\text{m}$), 研磨 5 小时, 然后将所得的物料放置在一石墨舟中, 再装入管式炉中, 充入氩气, 化学气相沉积过程同实施例 1, 化学气相沉积的时间为 50 分钟, 所得产物即硅/多壁碳纳米管复合材料, 其中多壁碳纳米管的平均直径为 8nm, 长度为 $100\ \mu\text{m}$ 。

如实施例 1 所述进行正极和负极的制备, 并组装电池进行测试, 实验电池由受计算机控制的自动充放电仪进行充放电循环测试。充电截止电压为 4.2V, 放电截止电压为 2.0V。研究证明, 所述硅/多壁碳纳米管复合材料作为负极活性材料, 其在 0.1C 的可逆容量为 860mAh/g, 1C 的可逆容量为 580mAh/g, 显示了较好的动力学行为。

实施例 7: 称取 0.001gMo 粉和 10g 硅颗粒(其平均粒径为 $100\ \mu\text{m}$), 研磨 50 小时, 然后将所得的物料放置在一石墨舟中, 再装入管式炉中, 充入氩气, 化学气相沉积过程同实施例 1, 化学气相沉积的时间为 48 小时, 所得产物即硅/多壁碳纳米管复合材料, 其中多壁碳纳米管的平均直径为 200 nm, 长度为 $20\ \mu\text{m}$ 。

如实施例 1 所述进行正极和负极的制备, 并组装电池进行测试, 实验电池由受计算机控制的自动充放电仪进行充放电循环测试。充电截止电压为 4.2V, 放电截止电压为 2.0V。研究证明, 所述硅/多壁碳纳米管复合材料作为负极活性材料, 其在 0.1C 的可逆容量为 960mAh/g, 1C 的可逆容量为 780mAh/g, 显示了较好的动力学行为。

实施例 8: 称取 0.001g Fe 粉和 0.001gMo 粉和 10g 硅颗粒(其平均粒径为 $5\ \mu\text{m}$), 研磨 15 分钟, 然后将所得的物料放置在一石墨舟中, 再装入管式炉中, 充入氩气, 化学气相沉积过程同实施例 1, 化学气相沉积的时间为 50 分钟, 所得产物即硅/多壁碳纳米管复合材料, 其中多壁碳纳米管的平均直径为 15nm, 长度为 $46\ \mu\text{m}$ 。

如实施例 1 所述进行正极和负极的制备, 并组装电池进行测试, 实验电池由受计算机控制的自动充放电仪进行充放电循环测试。充电截止电压为 4.2V, 放电截止电压为 2.0V。研究证明, 所述硅/多壁碳纳米管复合材料作为负极活性材料, 其在 0.1C 的可逆容量为 890mAh/g, 1C 的可逆容量为 630mAh/g, 显示了较好的动力学行为。

实施例 9: 称取 0.001gFe 粉和 0.001gMo 粉和 10g 硅颗粒(其平均粒径为 $5\ \mu\text{m}$), 研磨 5 小时, 然后将所得的物料放置在一石墨舟中, 再装入管式炉中, 充入氩气, 化学气相沉积过程同实施例 1, 化学气相沉积的时间为 2 小时, 所得产物即硅/多壁碳纳米管复合材料, 其中多壁碳纳米管的平均直径为 1nm, 长度为 $100\ \mu\text{m}$ 。

如实施例 1 所述进行正极和负极的制备, 并组装电池进行测试, 实验电池由受计算机控制的自动充放电仪进行充放电循环测试。充电截止电压为 4.2V, 放电截止电压为 2.0V。研究证明, 所述硅/多壁碳纳米管复合材料作为负极活性材料, 其在 0.1C 的可逆容量为 980mAh/g, 1C 的可逆容量为 780mAh/g, 显示了较好的动力学行为。

实施例 10: 称取 1g Fe 粉和 1g 硅颗粒(其平均粒径为 5 μm), 研磨 5 小时, 然后将所得的物料放置在一石墨舟中, 再装入管式炉中, 充入氩气, 流量为 20 sccm, 程序升温至 500 $^{\circ}\text{C}$ 后, 将气体转换为氢气和一氧化碳的混合气(1:6,v/v), 总流量为 300sccm, 恒温 50 分钟进行化学气相沉积后, 自然冷却至室温; 即得产物硅/碳纳米纤维复合材料, 碳纳米纤维的平均直径为 6 nm, 长度为 50 μm 。

如实施例 1 所述进行正极和负极的制备, 并组装电池进行测试, 实验电池由受计算机控制的自动充放电仪进行充放电循环测试。充电截止电压为 4.2V, 放电截止电压为 2.0V。研究证明, 所述硅/碳纳米纤维复合材料作为负极活性材料, 其在 0.1C 的可逆容量为 1050mAh/g, 1C 的可逆容量为 780mAh/g, 显示了较好的动力学行为。

实施例 11: 称取 0.001 g Fe 粉和 10g 硅颗粒(其平均粒径为 5 μm), 研磨 20 小时, 然后将所得的物料放置在一石墨舟中, 再装入管式炉中, 充入氩气, 流量为 20sccm, 充入氩气, 程序升温至 900 $^{\circ}\text{C}$ 后, 将气体转换为甲烷, 流量为 100sccm, 恒温 48 小时进行化学气相沉积后, 将气体转换为氩气, 自然冷却至室温, 所得产物即硅/单壁碳纳米管复合材料, 其中单壁碳纳米管的平均直径为 10.3nm, 长度为 60 μm 。

如实施例 1 所述进行正极和负极的制备, 并组装电池进行测试, 实验电池由受计算机控制的自动充放电仪进行充放电循环测试。充电截止电压为 4.2V, 放电截止电压为 2.0V。研究证明, 所述硅/单壁碳纳米管复合材料作为负极活性材料, 其在 0.1C 的可逆容量为 1050mAh/g, 1C 的可逆容量为 860mAh/g, 显示了较好的动力学行为。

实施例 12: 称取 0.001g Fe 粉和 10g 硅颗粒(其平均粒径为 5 μm), 研磨 5 小时, 然后将所得的物料放置在一石墨舟中, 再装入管式炉中, 充入氩气, 流量为 20sccm, 程序升温至 1200 $^{\circ}\text{C}$ 后, 将气体转换为甲烷和氢气的混合气, 其比例为 3:2 (v/v), 总流量为 100sccm, 恒温 50 分钟进行化学气相沉积后, 将气体转换为氩气, 自然冷却至室温, 所得产物即硅/双壁碳纳米管复合材料, 其中双壁碳纳米管的平均直径为 5.5nm, 长度为 80 μm 。

如实施例 1 所述进行正极和负极的制备，并组装电池进行测试，实验电池由受计算机控制的自动充放电仪进行充放电循环测试。充电截止电压为 4.2V，放电截止电压为 2.0V。研究证明，所述硅/双壁碳纳米管复合材料作为负极活性材料，其在 0.1C 的可逆容量为 1000mAh/g, 1C 的可逆容量为 800mAh/g, 显示了较好的动力学行为。

实施例 13: 称取 0.0001mol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 放入烧杯中，加入 1000 ml 蒸馏水，搅拌溶解；然后再称取 0.0001mol 柠檬酸三钠和 0.0001mol 乙酸钠，并加入 1000ml 的蒸馏水，搅拌溶解；然后将前者滴加到后者中，搅拌，得到被还原的溶液；再称取 60g 氢氧化钠加入到 1000 ml 蒸馏水中，再称取 0.0001 mol 硼氢化钠加入到上述的碱性溶液，得到还原剂溶液。将 20g 硅粉（平均粒径为 $10\mu\text{m}$ ）加入到被还原溶液中搅拌，并升温至 95°C ，同时开始滴加硼氢化钠溶液，并控制 $\text{pH}=11$ ，持续搅拌 10 分钟，分离、干燥；将所得物质放置在一氧化铝舟中，然后装入管式炉，充入氩气，流量为 80sccm，程序升温至 900°C 后，将气体转换为甲烷和氢气的混合气，其比例为 5:20(v/v)，总流量为 100sccm，恒温 40 分钟进行化学气相沉积后，将气体转换为氩气，自然冷却至室温，所得产物即硅/多壁碳纳米管复合材料，其中多壁碳纳米管的平均直径为 18nm，长度为 $75\mu\text{m}$ 。

如实施例 1 所述进行正极和负极的制备，并组装电池进行测试，实验电池由受计算机控制的自动充放电仪进行充放电循环测试。充电截止电压为 4.2V，放电截止电压为 2.0V。研究证明，所述硅/多壁碳纳米管复合材料作为负极活性材料，其在 0.1C 的可逆容量为 970mAh/g, 1C 的可逆容量为 770mAh/g, 显示了较好的动力学行为。

实施例 14: 称取 0.01mol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 放入烧杯中，加入 10 ml 蒸馏水，搅拌溶解；然后再称取 0.01 mol 柠檬酸三钠和 0.01 mol 乙酸钠，并加入 10 ml 的蒸馏水，搅拌溶解；然后将前者滴加到后者中，搅拌，得到被还原的溶液；再称取 6g 氢氧化钠加入到 10ml 蒸馏水中，再称取 0.01 mol 硼氢化钠加入到上述的碱性溶液，得到还原剂溶液。将 0.5g 硅粉（平均粒径为 $10\mu\text{m}$ ）加入到被还原溶液中搅拌，并升温至 70°C ，同时开始滴加硼氢化钠溶液，并控制 $\text{pH}=8$ ，持续搅拌 2 小时，分离、干燥；将所得物质放置在一氧化铝舟中，然后装入管式炉，充入氩气，流量为 80sccm，程序升温至 900°C 后，将气体转换为氢气和一氧化碳的混合气（1:6,v/v），总流量为 100sccm，恒温 40 分钟进行化学气相沉积后，自然冷却至室温，即得产物硅/碳纳米纤维复合材料，碳纳米纤维的平均直径为 12nm，长度为 $35\mu\text{m}$ 。

如实施例 1 所述进行正极和负极的制备，并组装电池进行测试，实验电池由受计算机控制的自动充放电仪进行充放电循环测试。充电截止电压为 4.2V，放电截止电压为 2.0V。研究证明，所述硅/碳纳米纤维复合材料作为负极活性材料，其在 0.1C 的可逆容量为 930mAh/g，1C 的可逆容量为 770mAh/g，显示了较好的动力学行为。

实施例 15：称取 0.001mol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 放入烧杯中，加入 100 ml 乙醇，搅拌溶解；然后再称取 0.001mol 柠檬酸三钠和 0.001 mol 乙酸钠，并加入 100 ml 的乙醇，搅拌溶解；然后将前者滴加到后者中，搅拌，得到被还原的溶液；再称取 6g 氢氧化钠加入到 20 ml 乙二醇中，再称取 0.01 mol 硼氢化钠加入到上述的碱性溶液，得到还原剂溶液。将 2g 硅粉（平均粒径为 $10\ \mu\text{m}$ ）加入到被还原溶液中搅拌，并升温至 70°C ，同时开始滴加硼氢化钠溶液，并控制 $\text{pH}=4$ ，持续搅拌 2 小时，分离、干燥；将所得物质放置在一氧化铝舟中，然后装入管式炉，充入氩气，流量为 80sccm，程序升温至 700°C 后，将气体转换为甲烷，流量为 100sccm，恒温 20 分钟进行化学气相沉积后，将气体转换为氩气，自然冷却至室温，所得产物即硅/单壁碳纳米管复合材料，其中单壁碳纳米管的平均直径为 5nm，长度为 50nm。

如实施例 1 所述进行正极和负极的制备，并组装电池进行测试，实验电池由受计算机控制的自动充放电仪进行充放电循环测试。充电截止电压为 4.2V，放电截止电压为 2.0V。研究证明，所述硅/单壁碳纳米管复合材料作为负极活性材料，其在 0.1C 的可逆容量为 900mAh/g，1C 的可逆容量为 750mAh/g，显示了较好的动力学行为。

实施例 16：称取 0.01mol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 放入烧杯中，加入 100 ml 蒸馏水，搅拌溶解；然后再称取 0.2 mol 柠檬酸三钠和 0.5 mol 乙酸钠，并加入 50 ml 的蒸馏水，搅拌溶解；然后将前者滴加到后者中，搅拌，得到被还原的溶液；再称取 6g 氢氧化钠加入到 40 ml 蒸馏水中，再称取 0.05 mol 硼氢化钠加入到上述的碱性溶液，得到还原剂溶液。将 2g 硅粉（平均粒径为 $10\ \mu\text{m}$ ）加入到被还原溶液中搅拌，并升温至 70°C ，同时开始滴加硼氢化钠溶液，并控制 $\text{pH}=12$ ，持续搅拌 10 分钟，分离、干燥；将所得物质放置在一氧化铝舟中，然后装入管式炉，充入氩气，流量为 80sccm，程序升温至 900°C 后，将气体转换为甲烷和氢气的混合气，其比例为 3:2 (v/v)，总流量为 100sccm，恒温 40 分钟进行化学气相沉积后，将气体转换为氩气，自然冷却至室温，所得产物即硅/双壁碳纳米管复合材料，其中双壁碳纳米管的平均直径为 3.5nm，长度为 800nm。

如实施例 1 所述进行正极和负极的制备，并组装电池进行测试，实验电池由受计

计算机控制的自动充放电仪进行充放电循环测试。充电截止电压为 4.2V, 放电截止电压为 2.0V。研究证明, 所述硅/双壁碳纳米管复合材料作为负极活性材料, 其在 0.1C 的可逆容量为 970mAh/g, 1C 的可逆容量为 800mAh/g, 显示了较好的动力学行为。

实施例 17: 称取 0.01mol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 放入烧杯中, 加入 100 ml 甲醇, 搅拌溶解; 然后再称取 0.2 mol 柠檬酸三钠和 0.5 mol 乙酸钠, 并加入 50 ml 异丙醇, 搅拌溶解; 然后将前者滴加到后者中, 搅拌, 得到被还原的溶液; 再称取 6g 氢氧化钠加入到 20 ml 蒸馏水中, 再称取 0.01 mol 硼氢化钠加入到上述的碱性溶液, 得到还原剂溶液。将 2g 硅粉 (平均粒径为 $10 \mu\text{m}$) 加入到被还原溶液中搅拌, 并升温至 75°C , 同时开始滴加硼氢化钠溶液, 并控制 $\text{pH}=10$, 持续搅拌 30 分钟, 分离、干燥; 将所得物质放置在一氧化铝舟中, 然后装入管式炉, 充入氩气, 流量为 80sccm, 程序升温至 900°C 后, 将气体转换为甲烷和氢气的混合气, 其比例为 3:2 (v/v), 总流量为 100sccm, 恒温 40 分钟进行化学气相沉积后, 将气体转换为氩气, 自然冷却至室温, 所得产物即硅/双壁碳纳米管复合材料, 其中双壁碳纳米管的平均直径为 6.5nm, 长度为 $120 \mu\text{m}$ 。

如实施例 1 所述进行正极和负极的制备, 并组装电池进行测试, 实验电池由受计算机控制的自动充放电仪进行充放电循环测试。充电截止电压为 4.2V, 放电截止电压为 2.0V。研究证明, 所述硅/双壁碳纳米管复合材料作为负极活性材料, 其在 0.1C 的可逆容量为 970mAh/g, 1C 的可逆容量为 790mAh/g, 显示了较好的动力学行为。

实施例 18: 称取 0.01mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 放入烧杯中, 加入 100 ml 甲醇, 搅拌溶解; 然后再称取 0.2 mol 柠檬酸三钠和 0.5 mol 乙酸钠, 并加入 50 ml 甲醇, 搅拌溶解; 然后将前者滴加到后者中, 搅拌, 得到被还原的溶液; 再称取 6g 氢氧化钠加入到 20 ml 甲醇中, 再称取 0.01 mol 硼氢化钠加入到上述的碱性溶液, 得到还原剂溶液。将 2g 硅粉 (平均粒径为 $10 \mu\text{m}$) 加入到被还原溶液中搅拌, 并保持其与室温相等为 25°C , 同时开始滴加硼氢化钠溶液, 并控制 $\text{pH}=9$, 持续搅拌 30 分钟, 分离、干燥; 将所得物质放置在一氧化铝舟中, 然后装入管式炉, 充入氩气, 流量为 80sccm, 程序升温至 1200°C 后, 将气体转换为甲烷和氢气的混合气, 其比例为 3:2 (v/v), 总流量为 100sccm, 恒温 48 小时进行化学气相沉积后, 将气体转换为氩气, 自然冷却至室温, 所得产物即硅/双壁碳纳米管复合材料, 其中双壁碳纳米管的平均直径为 5nm, 长度为 $160 \mu\text{m}$ 。

如实施例 1 所述进行正极和负极的制备, 并组装电池进行测试, 实验电池由受计算机控制的自动充放电仪进行充放电循环测试。充电截止电压为 4.2V, 放电截止电压

为 2.0V。研究证明, 所述硅/双壁碳纳米管复合材料作为负极活性材料, 其在 0.1C 的可逆容量为 1000mAh/g, 1C 的可逆容量为 900mAh/g, 显示了较好的动力学行为。

实施例 19: 称取 0.001 mol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.000015 mol $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 于烧杯中, 加入 100 ml 乙醇, 搅拌溶解, 然后加入 1g 硅粉, 其平均粒径为 $10 \mu\text{m}$, 搅拌 2 小时, 静置约 72 小时后, 分离、干燥; 将所得物质放置在一石墨舟中, 然后装入管式炉, 充入氩气和氢气的混合气 (200:5,v/v), 总流量为 300sccm, 程序升温至 500°C 后, 将气体转换为氢气和一氧化碳的混合气 (1:4,v/v), 总流量为 300sccm, 恒温 20 分钟进行化学气相沉积后, 自然冷却至室温; 即得产物硅/碳纳米纤维复合材料, 碳纳米纤维的平均直径为 10 nm, 长度为 $20 \mu\text{m}$ 。

将所述的材料作为锂离子电池的负极材料使用。负极的制备方法如实施例 1。

将商品正极材料 LiFePO_4 与乙炔黑和 10% 聚偏氟乙烯 (PVDF) 的环己烷溶液在常温常压下混合形成浆料 (活性材料:乙炔黑:PVDF=75:15:10), 均匀涂敷于铝箔衬底上, 所得的薄膜厚度约 $20 \sim 60 \mu\text{m}$, 作为电池的正极。电解液为 1mol LiPF_6 溶于 1L EC 和 DMC 的混合溶剂中 (体积比 1:1)。将所有电池材料, 包括正极, 负极, 电池壳, 隔膜, 干燥后在充氩手套箱中或干燥间中添加电解液组装成实验电池。

实验电池由受计算机控制的自动充放电仪进行充放电循环测试。充电截止电压为 4.2V, 放电截止电压为 2.0V。研究证明, 所述硅/碳纳米纤维复合材料作为负极活性材料, 其在 0.1C 的可逆容量为 550mAh/g, 1C 的可逆容量为 300mAh/g, 显示了较好的动力学行为。

实施例 20: 称取 0.003mol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.000045mol $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 于烧杯中, 加入 100 ml 乙醇中, 搅拌溶解, 然后加入 1g 硅颗粒, 其平均粒径为 $20 \mu\text{m}$, 搅拌 30 分钟, 静置约 24 小时后, 分离、干燥; 化学气相沉积过程同实施例 19, 化学气相沉积的时间为 2h, 所得产物即硅/碳纳米纤维复合材料, 纳米碳纤维的平均直径为 50 nm, 长度为 $100 \mu\text{m}$ 。

如实施例 19 所述进行正极和负极的制备, 并组装电池进行测试, 实验电池由受计算机控制的自动充放电仪进行充放电循环测试。充电截止电压为 4.2V, 放电截止电压为 2.0V。研究证明, 所述硅/碳纳米纤维复合材料作为负极活性材料, 其在 0.1C 的可逆容量为 920mAh/g, 1C 的可逆容量为 750mAh/g, 显示了较好的动力学行为。

实施例 21: 称取 0.012mol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.00018mol $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 于烧杯中, 加入 120 ml 乙醇, 搅拌溶解, 然后加入 1g 硅颗粒, 其平均粒径为 1 μm , 搅拌 1 小时, 静置约 72 小时后, 分离、干燥; 化学气相沉积过程同实施例 19, 其中氢气和一氧化碳混合气的总流量为 500sccm, 化学气相沉积的时间为 2 小时, 所得产物即硅/碳纳米纤维复合材料, 纳米碳纤维的平均直径为 200 nm, 长度为 100 μm 。

称取实施例 21 所得硅/双壁碳纳米管复合材料 0.5g, 加入溶解有 0.2g K_2PtCl_6 的 200ml 乙二醇溶液中, 充分搅拌 1 小时后, 于 160 $^\circ\text{C}$ 在氩气保护下回流约 6 小时, 自然冷却至室温后, 将产物以乙醇反复冲洗, 所得产物即硅/双壁碳纳米管复合材料负载纳米 Pt, Pt 负载量为 14.5wt.%, Pt 高度分散于其表面, 其平均直径为 4.9nm。将上述溶液中 K_2PtCl_6 的含量提高到 0.8g, 则硅/多壁碳纳米管复合材料表面的 Pt 负载量可达到 18wt.%, Pt 的平均直径为 6.9nm, 用于质子交换膜燃料电池中, 其催化活性是美国 ETEK 公司所生产的 Pt/Vulcan XC-72 催化剂 (负载量为 60wt.%) 的 0.35 倍; 用于二甲醚燃料电池中, 其催化活性是美国 ETEK 公司所生产的 Pt/Vulcan XC-72 催化剂 (负载量为 60wt.%) 的 0.6 倍。。

实施例 22: 称取 0.01786mol $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 于烧杯中, 加入 178.6 ml 甲醇, 搅拌溶解, 然后加入 1g 硅颗粒, 其平均粒径为 1 μm , 搅拌 30min, 静置约 24 小时后, 分离、干燥; 将所得干燥料放置在三氧化二铝舟中, 然后装入管式炉中, 充入氩气, 流量为 100sccm, 程序升温至 1000 $^\circ\text{C}$ 后, 将气体转换为甲烷, 流量为 100sccm, 恒温 48 小时进行化学气相沉积后, 将气体转换为氩气, 自然冷却至室温, 所得产物即硅/单壁碳纳米管复合材料, 其中单壁碳纳米管的平均直径为 1nm, 长度为 100 μm 。

将实施例 22 的硅/单壁碳纳米管复合材料与导电乙炔黑、聚偏氟乙烯以质量比 85:5:10 混合并压制到泡沫镍上制备成电极, 以 6M KOH 为电解液, 在 0.9V 时, 获得最大比电容量为 110F/g, 功率密度为 12kW/g, 能量密度为 4.3Wh/g, 表现出良好的电双层特性, 是一种非常有潜力的超级电容器材料。

实施例 23: 称取 0.01786mol $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 于烧杯中, 加入 1786ml 乙二醇, 搅拌溶解, 然后加入 1000g 硅颗粒, 其平均粒径为 1 μm , 搅拌 20h, 静置约 24 小时后, 分离、干燥; 化学气相沉积过程同实施例 22, 化学气相沉积的时间为 1 小时, 所得产物即硅/单壁碳纳米管复合材料, 其中单壁碳纳米管的平均直径为 1.2 nm, 长度为 80nm。

称取实施例 23 所得硅/双壁碳纳米管复合材料 0.5g, 加入溶解有 0.2g K_2PtCl_6 的

200ml 乙二醇溶液中,充分搅拌 1 小时后,于 160°C 在氩气保护下回流约 6 小时,自然冷却至室温后,将产物以乙醇反复冲洗,所得产物即硅/双壁碳纳米管复合材料负载纳米 Pt, Pt 负载量为 6wt.%, Pt 高度分散于其表面,其平均直径为 5.6nm。将上述溶液中 K_2PtCl_6 的含量提高到 0.8g,则硅/多壁碳纳米管复合材料表面的 Pt 负载量可达到 24wt.%,Pt 的平均直径为 8.6nm,用于质子交换膜燃料电池中,其催化活性是美国 ETEK 公司所生产的 Pt/Vulcan XC-72 催化剂(负载量为 60wt.%)的 0.75 倍。

实施例 24:称取 0.00027mol $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 和 0.00025mol $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 于烧杯中,加入 60 ml 乙醇,搅拌溶解,然后加入 1g 硅颗粒,其平均粒径为 $1 \mu m$,搅拌 2 小时,静置约 72 小时后,分离、干燥;将所得干燥料放置在一石墨舟中,然后装入管式炉中,充入氩气,流量为 100sccm,程序升温至 1200°C 后,将气体转换为甲烷和氢气的混合气,其比例为 3:2 (v/v),总流量为 100sccm,恒温 30 分钟进行化学气相沉积后,将气体转换为氩气,自然冷却至室温,所得产物即硅/双壁碳纳米管复合材料,其中双壁碳纳米管的平均直径为 2.5nm,长度为 $60 \mu m$ 。

如实施例 19 所述进行正极和负极的制备,并组装电池进行测试,实验电池由受计算机控制的自动充放电仪进行充放电循环测试。充电截止电压为 4.2V,放电截止电压为 2.0V。研究证明,所述硅/双壁碳纳米管复合材料作为负极活性材料,其在 0.1C 的可逆容量为 970mAh/g,1C 的可逆容量为 860mAh/g,显示了较好的动力学行为。

实施例 25:称取 0.00054mol $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 和 0.0005mol $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 于烧杯中,加入 120 ml 乙醇,搅拌溶解,然后加入 1g 硅颗粒,其平均粒径为 $5 \mu m$,搅拌 2 小时,静置约 72 小时后,分离、干燥;化学气相沉积过程同实施例 24,化学气相沉积的时间为 1 小时,所得产物即硅/双壁碳纳米管复合材料,其中双壁碳纳米管的平均直径为 6nm,长度为 $100 \mu m$ 。

称取实施例 25 所得硅/双壁碳纳米管复合材料 0.5g,加入溶解有 0.2g K_2PtCl_6 的 200ml 乙二醇溶液中,充分搅拌 1 小时后,于 160°C 在氩气保护下回流约 6 小时,自然冷却至室温后,将产物以乙醇反复冲洗,所得产物即硅/双壁碳纳米管复合材料负载纳米 Pt, Pt 负载量为 12wt.%, Pt 高度分散于其表面,其平均直径为 6.7nm。将上述溶液中 K_2PtCl_6 的含量提高到 0.8g,则硅/多壁碳纳米管复合材料表面的 Pt 负载量可达到 22wt.%,Pt 的平均直径为 7.2nm,用于质子交换膜燃料电池中,其催化活性是美国 ETEK 公司所生产的 Pt/Vulcan XC-72 催化剂(负载量为 60wt.%)的 0.2 倍。

实施例 26: 称取 0.0009mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 于烧杯中, 加入 100 ml 甲醇, 搅拌溶解, 然后加入 1g 硅颗粒, 其平均粒径为 $20 \mu\text{m}$, 搅拌 30 分钟, 静置约 48 小时后, 分离、干燥; 将所得干燥料放置在一石墨舟中, 然后装入管式炉中, 抽真空后, 充入氩气和氢气的混合气, 其比例为 92:8 (v/v), 总流量为 100sccm, 程序升温至 400°C 温度后, 将气体转换为氨气, 流量为 50sccm, 恒温 20 分钟进行预处理后, 将气体转换为乙炔, 流量为 20sccm, 在相同温度下恒温 20 分钟进行化学气相沉积后, 将气体转换为氩气, 自然冷却至室温, 所得产物即新型碳绒球材料, 为硅/多壁碳纳米管复合材料, 其中碳纳米管定向生长在硅表面, 其平均直径为 50nm, 长度为 $50 \mu\text{m}$ 。

如实施例 19 所述进行正极和负极的制备, 并组装电池进行测试, 实验电池由受计算机控制的自动充放电仪进行充放电循环测试。充电截止电压为 4.2V, 放电截止电压为 2.0V。研究证明, 所述硅/多壁碳纳米管复合材料作为负极活性材料, 其在 0.1C 的可逆容量为 940mAh/g, 1C 的可逆容量为 840mAh/g, 显示了较好的动力学行为。

实施例 27: 称取 0.0004mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 于烧杯中, 加入 50 ml 甲醇, 搅拌溶解, 然后加入 1g 硅颗粒, 其平均粒径为 $20 \mu\text{m}$, 搅拌 30 分钟, 静置约 48 小时后, 分离、干燥; 化学气相沉积过程同实施例 26, 化学气相沉积的时间为 1 小时, 所得产物即硅/多壁碳纳米管复合材料, 其中碳纳米管定向生长在硅表面, 其平均直径为 20nm, 长度为 $100 \mu\text{m}$ 。

如实施例 19 所述进行正极和负极的制备, 并组装电池进行测试, 实验电池由受计算机控制的自动充放电仪进行充放电循环测试。充电截止电压为 4.2V, 放电截止电压为 2.0V。研究证明, 所述硅/多壁碳纳米管复合材料作为负极活性材料, 其在 0.1C 的可逆容量为 990mAh/g, 1C 的可逆容量为 880mAh/g, 显示了较好的动力学行为。

实施例 28: 称取 0.001mol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 于烧杯中, 加入 100 ml 异丙醇, 搅拌溶解, 然后加入 1g 硅颗粒, 其平均粒径为 $2 \mu\text{m}$, 搅拌 30 分钟, 静置约 72 小时后, 分离、干燥; 将所得干燥料放置在一石墨舟中, 然后装入管式炉中, 充入氩气和氢气的混合气, 其比例为 200:28 (v/v), 总流量为 100sccm, 程序升温至 500°C 后, 将气体转换为氨气和乙炔的混合气, 其比例为 100:9 (v/v), 总流量为 190sccm, 恒温 50 分钟进行化学气相沉积后, 自然冷却至室温, 所得产物即硅/多壁碳纳米管复合材料, 其中多壁碳纳米管在硅表面为非定向生长, 其平均直径为 50nm, 长度为 $20 \mu\text{m}$ 。

称取实施例 28 所得硅/多壁碳纳米管复合材料 0.5g, 加入溶解有 0.2g K_2PtCl_6 的 200ml 乙二醇溶液中, 充分搅拌 1 小时后, 于 160°C 在氩气保护下回流约 6 小时, 自然冷却至室温后, 将产物以乙醇反复冲洗, 所得产物即硅/多壁碳纳米管复合材料负载纳米 Pt, Pt 负载量为 12wt.%, Pt 高度分散于其表面, 其平均直径为 3.5nm。将上述溶液中 K_2PtCl_6 的含量提高到 0.8g, 则硅/多壁碳纳米管复合材料表面的 Pt 负载量可达到 25wt.%, Pt 的平均直径为 3.7nm, 用于直接甲醇燃料电池中, 其对甲醇电化学氧化的催化活性与美国 ETEK 公司所生产的 Pt/Vulcan XC-72 催化剂 (负载量为 60wt.%) 相当。

实施例 29: 称取 0.0002mol $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 于烧杯中, 加入 20ml 异丙醇, 搅拌溶解, 然后加入 1g 硅颗粒, 其平均粒径为 20 μm , 搅拌 30 分钟, 静置约 72 小时后, 分离、干燥; 化学气相沉积过程同实施例 28, 化学气相沉积的时间为 2 小时, 所得产物即为硅/多壁碳纳米管复合材料, 其中多壁碳纳米管的平均直径为 10 nm, 长度为 100 μm 。

如实施例 19 所述进行正极和负极的制备, 并组装电池进行测试, 实验电池由受计算机控制的自动充放电仪进行充放电循环测试。充电截止电压为 4.2V, 放电截止电压为 2.0V。研究证明, 所述硅/多壁碳纳米管复合材料作为负极活性材料, 其在 0.1C 的可逆容量为 980mAh/g, 1C 的可逆容量为 800mAh/g, 显示了较好的动力学行为。

实施例 30: 称取 0.0006mol $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 于烧杯中, 加入 60 ml 异丙醇, 搅拌溶解, 然后加入 1g 硅颗粒, 其平均粒径为 20 μm , 搅拌 30 分钟, 静置约 48 小时后, 分离、干燥; 化学气相沉积过程同实施例 28, 化学气相沉积的时间为 30 分钟, 所得产物即硅/多壁碳纳米管复合材料, 其中多壁碳纳米管的平均直径为 30 nm, 长度为 50 μm 。

如实施例 19 所述进行正极和负极的制备, 并组装电池进行测试, 实验电池由受计算机控制的自动充放电仪进行充放电循环测试。充电截止电压为 4.2V, 放电截止电压为 2.0V。研究证明, 所述硅/多壁碳纳米管复合材料作为负极活性材料, 其在 0.1C 的可逆容量为 1000mAh/g, 1C 的可逆容量为 890mAh/g, 显示了较好的动力学行为。

实施例 31: 称取 0.0002mol $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 于烧杯中, 加入 20 ml 异丙醇, 搅拌溶解, 然后加入 1g 硅颗粒, 其平均粒径为 10 μm , 搅拌 30 分钟后, 静置约 24 小时后,

分离、干燥；化学气相沉积过程同实施例 28，化学气相沉积的时间为 20 分钟，所得产物即硅/多壁碳纳米管复合材料，其中多壁碳纳米管的平均直径为 10 nm，长度为 5 μ m。

如实施例 19 所述进行正极和负极的制备，并组装电池进行测试，实验电池由受计算机控制的自动充放电仪进行充放电循环测试。充电截止电压为 4.2V，放电截止电压为 2.0V。研究证明，所述硅/多壁碳纳米管复合材料作为负极活性材料，其在 0.1C 的可逆容量为 950mAh/g，1C 的可逆容量为 770mAh/g，显示了较好的动力学行为。

实施例 32：称取 0.0001mol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 于烧杯中，加入 20 ml 乙二醇，搅拌溶解，然后加入 1g 硅颗粒，其平均粒径为 10 μ m，搅拌 30 分钟后，静置约 24 小时后，分离、干燥；化学气相沉积过程同实施例 28，化学气相沉积的时间为 20 分钟，所得产物即硅/多壁碳纳米管复合材料，其中多壁碳纳米管的平均直径为 10 nm，长度为 500 nm。

如实施例 19 所述进行正极和负极的制备，并组装电池进行测试，实验电池由受计算机控制的自动充放电仪进行充放电循环测试。充电截止电压为 4.2V，放电截止电压为 2.0V。研究证明，所述硅/多壁碳纳米管复合材料作为负极活性材料，其在 0.1C 的可逆容量为 938mAh/g，1C 的可逆容量为 596mAh/g，显示了较好的动力学行为。

实施例 33：称取 0.0001mol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 于烧杯中，加入 20 ml 丙三醇，搅拌溶解，然后加入 1g 硅颗粒，其平均粒径为 10 μ m，搅拌 30 分钟后，静置约 24 小时后，分离、干燥；化学气相沉积过程同实施例 28，化学气相沉积的时间为 20 分钟，所得产物即硅/多壁碳纳米管复合材料，其中多壁碳纳米管的平均直径为 10 nm，长度为 100 nm。

如实施例 19 所述进行正极和负极的制备，并组装电池进行测试，实验电池由受计算机控制的自动充放电仪进行充放电循环测试。充电截止电压为 4.2V，放电截止电压为 2.0V。研究证明，所述硅/多壁碳纳米管复合材料作为负极活性材料，其在 0.1C 的可逆容量为 1100mAh/g，1C 的可逆容量为 960mAh/g，显示了较好的动力学行为。

实施例 34：称取 0.0006mol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 0.0004mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 于烧杯中，加入 60 ml 甲醇，搅拌溶解，然后加入 0.06g 硅颗粒，其平均粒径为 50 μ m，搅拌 2 小时，静置约 60 小时后，分离、干燥；将所得干燥料放置在一石墨舟中，然后装入管式炉中，充入氩气和氢气的混合气，其比例为 85:15 (v/v)，程序升温至 700 $^\circ\text{C}$ 后，将气

体转换为乙烯, 流量为 50sccm, 恒温 2 小时进行化学气相沉积后, 将气体转换为氮气, 自然冷却至室温, 所得产物即硅/多壁碳纳米管复合材料, 其中多壁碳纳米管的平均直径为 20nm, 长度为 100 μ m。

如实施例 19 所述进行正极和负极的制备, 并组装电池进行测试, 实验电池由受计算机控制的自动充放电仪进行充放电循环测试。充电截止电压为 4.2V, 放电截止电压为 2.0V。研究证明, 所述硅/多壁碳纳米管复合材料作为负极活性材料, 其在 0.1C 的可逆容量为 970mAh/g, 1C 的可逆容量为 840mAh/g, 显示了较好的动力学行为。

实施例 35: 称取 0.0006mol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 0.0004mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 于烧杯中, 加入 60 ml 甲醇、乙醇和丙三醇 (3:2:1, v/v), 搅拌溶解, 然后加入 6g 硅颗粒, 其平均粒径为 50 μ m, 搅拌 2 小时, 静置约 60 小时后, 分离、干燥; 化学气相沉积过程同实施例 34, 所得产物即硅/多壁碳纳米管复合材料, 其中多壁碳纳米管平均直径为 20 nm, 长度为 100 μ m。

如实施例 19 所述进行正极和负极的制备, 并组装电池进行测试, 实验电池由受计算机控制的自动充放电仪进行充放电循环测试。充电截止电压为 4.2V, 放电截止电压为 2.0V。研究证明, 所述硅/多壁碳纳米管复合材料作为负极活性材料, 其在 0.1C 的可逆容量为 928mAh/g, 1C 的可逆容量为 720mAh/g, 显示了较好的动力学行为。

实施例 36: 称取 1g Fe 粉和 1000g 硅颗粒 (平均粒径为 20 μ m), 以 3000rpm 球磨 30min, 得到合金颗粒, 化学气相沉积过程同实施例 34, 所得产物即硅/多壁碳纳米管复合材料, 其中多壁碳纳米管平均直径为 2 nm, 长度为 20nm。

如实施例 19 所述进行正极和负极的制备, 并组装电池进行测试, 实验电池由受计算机控制的自动充放电仪进行充放电循环测试。充电截止电压为 4.2V, 放电截止电压为 2.0V。研究证明, 所述硅/多壁碳纳米管复合材料作为负极活性材料, 其在 0.1C 的可逆容量为 960mAh/g, 1C 的可逆容量为 800mAh/g, 显示了较好的动力学行为。

实施例 37: 称取 1000g Ni 粉和 1g 硅颗粒 (平均粒径为 1 μ m), 以 300rpm 球磨 100 小时, 得到合金颗粒, 将所得干燥料放置在一石墨舟中, 然后装入管式炉中, 充入氩气和氢气的混合气, 其比例为 100:28 (v/v), 总流量为 100sccm, 程序升温至 1200 $^{\circ}\text{C}$ 后, 将气体转换为氩气和乙炔的混合气, 其比例为 100:9 (v/v), 总流量为 100sccm, 恒温 20 分钟进行化学气相沉积后, 自然冷却至室温, 所得产物即硅/多壁碳纳米管复

合材料，其中多壁碳纳米管在硅表面为非定向生长，其平均直径为 5nm，长度为 20 μ m。

如实施例 19 所述进行正极和负极的制备，并组装电池进行测试，实验电池由受计算机控制的自动充放电仪进行充放电循环测试。充电截止电压为 4.2V，放电截止电压为 2.0V。研究证明，所述硅/多壁碳纳米管复合材料作为负极活性材料，其在 0.1C 的可逆容量为 940mAh/g，1C 的可逆容量为 810mAh/g，显示了较好的动力学行为。

实施例 38：称取 1g Ni 粉和 1g 硅颗粒（平均粒径为 10 μ m），以 100rpm 球磨 500 小时，得到合金颗粒，将所得干燥料放置在一石墨舟中，然后装入管式炉中，充入氩气，流量为 100sccm，程序升温至 900 $^{\circ}$ C 后，将气体转换为甲烷和氢气的混合气，其比例为 5:2 (v/v)，总流量为 100sccm，恒温 48 小时进行化学气相沉积后，将气体转换为氩气，自然冷却至室温，所得产物即硅/双壁碳纳米管复合材料，其中双壁碳纳米管的平均直径为 25nm，长度为 100 μ m。

如实施例 19 所述进行正极和负极的制备，并组装电池进行测试，实验电池由受计算机控制的自动充放电仪进行充放电循环测试。充电截止电压为 4.2V，放电截止电压为 2.0V。研究证明，所述硅/双壁碳纳米管复合材料作为负极活性材料，其在 0.1C 的可逆容量为 990mAh/g，1C 的可逆容量为 840mAh/g，显示了较好的动力学行为。

实施例 39：称取 1g Ni 粉、1g Co 粉、1g Mo 粉和 100g 硅颗粒（平均粒径为 5 μ m），以 300rpm 球磨 200 小时，得到合金颗粒，将所得物质放置在一石墨舟中，然后装入管式炉，充入氩气和氢气的混合气（100:17,v/v），总流量为 100sccm，程序升温至 500 $^{\circ}$ C 后，将气体转换为氢气和一氧化碳的混合气（1:4,v/v），总流量为 300sccm，恒温 50 分钟进行化学气相沉积后，自然冷却至室温；即得产物硅/碳纳米纤维复合材料，碳纳米纤维的平均直径为 21 nm，长度为 80 μ m。

如实施例 19 所述进行正极和负极的制备，并组装电池进行测试，实验电池由受计算机控制的自动充放电仪进行充放电循环测试。充电截止电压为 4.2V，放电截止电压为 2.0V。研究证明，所述硅/碳纳米纤维复合材料作为负极活性材料，其在 0.1C 的可逆容量为 1000mAh/g，1C 的可逆容量为 890mAh/g，显示了较好的动力学行为。

实施例 40：称取 1g Ni 粉、4g Mo 粉和 100g 硅颗粒（平均粒径为 5 μ m），以 1500rpm 球磨 50 小时，得到合金颗粒，将所得物质放置在一石墨舟中，然后装入管式炉，充入

氩气和氢气的混合气 (100:17,v/v), 总流量为 100sccm, 程序升温至 1000℃后, 将气体转换为氢气和一氧化碳的混合气 (1:4,v/v), 总流量为 300sccm, 恒温 5 小时进行化学气相沉积后, 自然冷却至室温; 即得产物硅/碳纳米纤维复合材料, 碳纳米纤维的平均直径为 13nm, 长度为 60 μ m。

如实施例 19 所述进行正极和负极的制备, 并组装电池进行测试, 实验电池由受计算机控制的自动充放电仪进行充放电循环测试。充电截止电压为 4.2V, 放电截止电压为 2.0V。研究证明, 所述硅/碳纳米纤维复合材料作为负极活性材料, 其在 0.1C 的可逆容量为 1000mAh/g, 1C 的可逆容量为 840mAh/g, 显示了较好的动力学行为。

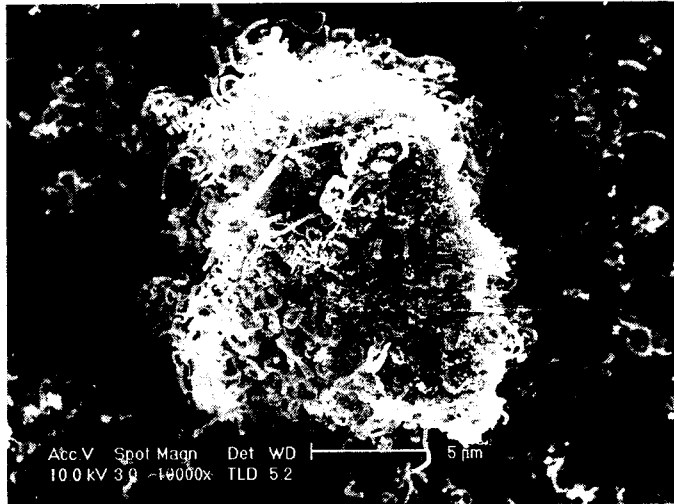


图 1

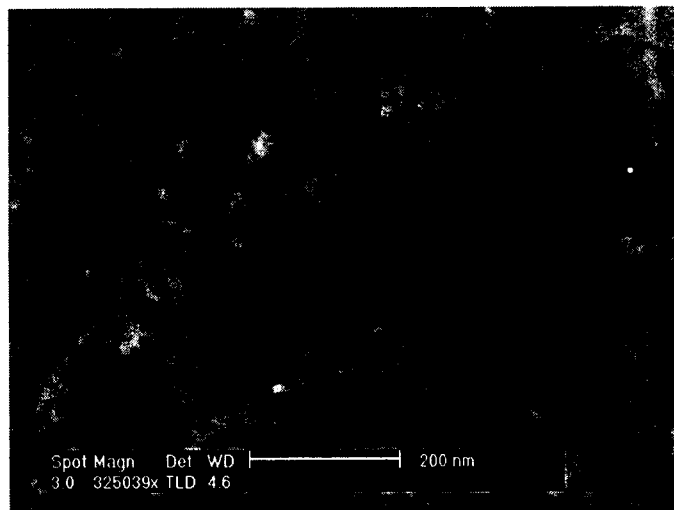


图 2