



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108011091 A

(43)申请公布日 2018.05.08

(21)申请号 201711271950.8

(22)申请日 2017.12.05

(71)申请人 桂林电器科学研究院有限公司

地址 541004 广西壮族自治区桂林市七星  
区东城路8号

(72)发明人 何旻雁 朱凌云 王振宇 刘鑫雨  
王奐然

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/38(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

B22F 1/02(2006.01)

B22F 9/16(2006.01)

权利要求书2页 说明书9页 附图2页

(54)发明名称

铟铋合金包覆镁硅铁颗粒制备硅铁粉的方  
法及硅铁粉

(57)摘要

本发明公开了一种铟铋复合包覆镁硅铁颗  
粒制备泡沫状硅粉的方法，包括：准备镁硅铁复  
合粉末；在镁硅铁复合粉末的表面包覆铟铋合金层；  
将包覆有铟铋合金层的镁硅铁复合粉末进行  
固相扩散热处理，以促进包覆层中的铟和铋金属  
分别与镁硅铁反应结合；将固相扩散热处理后的  
镁硅铁复合粉末进行氧化处理；以及将氧化处理  
之后的镁硅铁复合粉末进行酸洗去除铟、铋和镁。  
通过采用不易氧化、熔点低于镁燃点的铟铋  
合金包覆镁硅铁复合颗粒，结合一定温度下的固  
相扩散处理和低氧氧化处理工艺是本发明获得  
具有微孔结构的泡沫硅粉，提高制备效率且泡沫  
硅粉一次颗粒度较小。



1. 一种钢铋合金包覆镁硅铁颗粒制备泡沫状硅铁粉的方法,包括:
  - 准备镁硅铁复合粉末;
  - 在镁硅铁复合粉末的表面包覆钢铋合金层;
  - 将包覆有钢铋合金层的镁硅铁复合粉末进行固相扩散热处理,以促进包覆层中的钢和铋金属分别与镁硅反应结合;
  - 将固相扩散热处理后的镁硅铁复合粉末进行氧化处理;以及
  - 将氧化处理之后的镁硅铁复合粉末进行酸洗去除铟、铋和镁,获得以硅铁为核心的原始泡沫状粉末。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,  
所述钢铋合金中,铟的质量百分比为5%-25%。
3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,酸洗去除铟、铋和镁之后还包括:在含碳有机物的介质中球磨以及煅烧形成以硅铁晶粒为稳定核心的表面有碳导电层的微孔结构的泡沫硅粉。
4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述在镁硅铁复合粉末的表面包覆钢铋合金层的方式选自以下之一:
  - 将镁硅铁复合粉末与金属铟粉、铋粉的混合粉末或与铟铋合金粉混合,并采用机械球磨的方式进行包覆;
  - 将镁硅铁复合粉末与金属铟粉、铋粉的混合粉或与铟铋合金粉混合,混合后装入有搅拌装置的热处理炉内,通过机械搅拌并加热混合粉进行包覆;以及
  - 将镁硅铁复合粉末与金属铟粉、铋粉的混合粉或与铟铋合金粉混合,并采用机械球磨的方式实现包覆;以及将机械球磨后的混合粉装入有搅拌装置的热处理炉内,通过机械搅拌并加热混合粉。
5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述固相扩散热处理的温度为250-350℃。
6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述氧化处理是在氧含量体积占比为5-20%的氧氮混合气体中进行,氧化处理的温度为250-400℃。
7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述将氧化处理之后的镁硅铁复合粉末进行酸洗去除铟、铋和镁包括:
  - 将氧化处理后的镁硅铁复合粉末进行酸洗,酸洗液为盐酸和/或硝酸,以去除氧化物及金属杂质,再经洗涤至中性后烘干制成原始泡沫状硅铁粉。
8. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于在含碳有机物的介质中球磨以及煅烧具体包括:
  - 将原始泡沫状硅粉在含碳有机物的介质中进行球磨,得到粉浆;以及
  - 将粉浆进行干燥后高温煅烧,得到碳包覆层。
9. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述含碳有机物的介质选自以下至少一种:
  - 沥青丙酮溶液、沥青四氢呋喃溶液、聚乙二醇水溶液以及亚胺酸/NMP溶液。
10. 一种泡沫状硅铁粉,其包括硅铁粉颗粒,所述硅铁粉颗粒具有多个微孔结构,所述硅铁粉颗粒的一次颗粒粒度小于180nm。

11. 根据权利要求10所述的泡沫状硅铁粉，其特征在于，所述硅铁粉颗粒的表面还具有碳导电层。

12. 根据权利要求10所述的硅铁粉，其特征在于，所述硅铁粉颗粒中铁的含量不超过5%。

13. 根据权利要求10所述的泡沫状硅铁粉，其特征在于  
该泡沫状硅粉的一次颗粒粒度小于110nm和/或  
该泡沫状硅粉的比表面积为 $15\text{m}^2/\text{g}\sim 23\text{m}^2/\text{g}$ 。

14. 一种锂离子电池，包括负极材料，该负极材料包括权利要求10-13任一所述的泡沫状硅铁粉。

## 铟铋合金包覆镁硅铁颗粒制备硅铁粉的方法及硅铁粉

### 技术领域

[0001] 本发明涉及泡沫状硅铁粉的制备方法,尤其涉及一种铟铋合金包覆镁硅铁颗粒制备泡沫状硅铁粉的方法,还涉及一种采用该方法所制备的泡沫状硅铁粉。

### 背景技术

[0002] 由于硅具有比石墨负极高十倍以上的理论比容量(4200mAh/g),利用硅代替现在常用的石墨负极已成为高能量密度动力电池研究的目标。硅作为负极在使用中有体积膨胀大,硅颗粒破裂、粉化、首次充放电库伦效率低以及阻抗高的缺点;针对上述缺点,一系列的改进方法已被证实有效,如利用纳米尺度硅颗粒可减少大块硅的破裂,采用多孔结构硅颗粒可缓解充电过程中的体积膨胀,而表面包覆碳层则可改善硅的导电性等等。在上述研究结果的基础上,纳米硅晶体构成的多孔硅粉的制备方法已成为电池材料的研究热点。

[0003] 制备纳米硅粉的方法有高能球磨法、等离子体加热蒸发冷凝法,化学法等,其中高能球磨方法适用普遍,但制备纳米硅粉费时,且粉末表面多孔结构难以形成;而等离子体加热蒸发冷凝法设备复杂,如一种现有技术制备的纳米硅一次颗粒球形度虽高,但这种球形纳米硅难以结合形成有大量空隙的二次聚合硅颗粒,不利于后续工艺处理;另一种现有技术的硅烷等离子体中热解法,其制造的纳米硅粉比表面积大,但利用硅烷制造纳米硅粉,原材料成本较高;另一方面,一种化学法制备纳米硅粉的工艺,纳米硅通过氢氟酸处理二氧化硅跟硅的混合物获得,其使用的氢氟酸,有高腐蚀性,不易操作,环境污染问题也难以解决。

[0004] 制备多孔硅粉的方法也有报道,例如一种利用液氮急冷制备有三维枝状裂纹的硅微粉制造方法,但这种方法制备的硅粉有硅颗粒均匀性较差的缺点;例如一种利用硅、镁粉合成硅镁化合物再高温分解获得多孔硅的方法,但是专利公开的扫描电镜照片证实这种方法制备的多孔硅的一次颗粒较大,而利用这种多孔硅粉按质量比为1:1制备的硅/碳复合负极存在与金属硅负极同样的首次库伦效率(59%)低的缺点,低首次库伦效率与硅粉的一次颗粒粒度相关、因此这种方法制备的多孔硅粉不能解决晶体硅作为负极的应用难题。而现有技术公开一种采用硅、镁粉合成硅镁合金粉,在氦气保护下将硅镁合金粉浸入大量高温纯铋溶液浴中保温、促使部分镁溶解于铋溶液,取出的粉末再通过硝酸酸洗以除去铋和镁,从而获得纳米多孔硅。此方法在合成硅镁合金粉的工序中,因为使用大量镁粉,生产工序必须有严密的环境控制手段如氦气保护以减少镁粉尘的爆炸风险;而进一步的铋溶液浴中脱镁处理,需要铋溶液的温度在450℃以上,即温度高于镁的燃点(300℃)约150℃,如此温度下的镁极易着火燃烧氧化,引起被处理粉末的高温自燃过烧,从而带来硅颗粒急速长大和硅的氧化,因此用这种方法工业化生产多孔纳米硅粉工艺控制难度很大,特别是难以控制纳米硅粉的粒度;现有技术还公开一种利用金属氯化物熔盐介质长时间保温(10h~15h)分解硅镁合金粉,再通过盐酸酸洗获得多孔硅的方法,此方法消除了工业化生产中镁的着火燃烧风险,但工艺要求长时间保温,存在粉末制备效率低的问题。

[0005] 现有技术还公开了一种利用硅铁合金球磨后,再通过盐酸及氢氟酸酸刻蚀获得多孔硅的方法,此方法工艺要求时间长,特别是存在氢氟酸腐蚀防护的问题。而文献(Journal

of Power Sources (2017); DOI:10.1016/j.jpowsour.2017.04.019) (Scalable synthesis of Si/C anode enhanced by FeSix nanoparticles from low-cost ferrosilicon for lithium-ion batteries, Wei He, etc.) 公开了一种将硅铁和聚丙烯腈球磨混合物和热处理，在亚微米级硅铁颗粒表面形成包碳层，再经盐酸酸洗、去离子水和乙醇洗涤除去杂质，最终制备有碳包覆层的硅铁炭粉末的方法。此方法利用碳包覆层和硅铁相作为缓冲层来缓解硅在充放电过程中的体积膨胀，但没有形成纳米多孔硅形貌，不能解决晶体硅作为负极时使用难题。

## 发明内容

[0006] 有鉴于此，本发明的目的在于提供一种钢铋合金包覆镁硅铁颗粒制备泡沫状硅铁粉的方法，以及泡沫状硅铁粉，以解决以上所述的至少部分技术问题。

[0007] 根据本发明的一方面，提供一种钢铋合金包覆镁硅铁颗粒制备泡沫状硅铁粉的方法，包括：

[0008] 准备镁硅铁复合粉末；

[0009] 在镁硅铁复合粉末的表面包覆钢铋合金层；

[0010] 将包覆有钢铋合金层的镁硅铁复合粉末进行固相扩散热处理，以促进包覆层中的钢和铋金属分别与镁硅反应结合；

[0011] 将固相扩散热处理后的镁硅铁复合粉末进行氧化处理；以及

[0012] 将氧化处理之后的镁硅铁复合粉末进行酸洗去除钢、铋和镁。

[0013] 进一步的，所述钢铋合金中，钢的质量百分比为5%-25%。

[0014] 进一步的，酸洗去除钢、铋和镁之后还包括：在含碳有机物的介质中球磨以及煅烧形成以硅铁晶粒为稳定核心的表面有碳导电层的微孔结构的泡沫硅铁粉。

[0015] 进一步的，所述在镁硅铁复合粉末的表面包覆钢铋合金层的方式选自以下之一：

[0016] 将镁硅铁复合粉末与金属钢粉、铋粉的混合粉末或与钢铋合金粉混合，并采用机械球磨的方式进行包覆；

[0017] 将镁硅铁复合粉末与金属钢粉、铋粉的混合粉或与钢铋合金粉混合，混合后装入有搅拌装置的热处理炉内，通过机械搅拌并加热混合粉进行包覆；以及

[0018] 将镁硅铁复合粉末与金属钢粉、铋粉的混合粉或与钢铋合金粉混合，并采用机械球磨的方式实现包覆；以及将机械球磨后的混合粉装入有搅拌装置的热处理炉内，通过机械搅拌并加热混合粉。

[0019] 进一步的，固相扩散热处理的温度为250-350℃。

[0020] 进一步的，氧化处理是在氧含量体积占比为5-20%的氧氮混合气体中进行，氧化处理的温度为250-400℃。

[0021] 进一步的，所述将氧化处理之后的镁硅铁复合粉末进行酸洗去除钢、铋和镁包括：将氧化处理后的镁硅铁复合粉末进行酸洗，酸洗液为盐酸和/或硝酸，以去除氧化物及金属杂质，再经洗涤至中性后烘干制成原始泡沫状硅铁粉。

[0022] 进一步的，在含碳有机物的介质中球磨以及煅烧具体包括：将原始泡沫状硅铁粉在含碳有机物的介质中进行球磨，得到粉浆；以及将粉浆进行干燥后高温煅烧，得到碳包覆层。

[0023] 进一步的，所述含碳有机物的介质选自以下至少一种：沥青丙酮溶液、沥青四氢呋喃溶液、聚乙烯醇水溶液以及亚胺酸/NMP溶液。

[0024] 根据本发明的另一方面，提供一种泡沫状硅铁粉，其包括硅铁粉颗粒，所述硅铁粉颗粒具有多个微孔结构，所述硅铁粉颗粒的一次颗粒粒度小于180nm。

[0025] 进一步的，硅铁粉颗粒的表面还具有碳导电层。

[0026] 进一步的，该泡沫状硅铁粉的一次颗粒粒度小于110nm和/或该泡沫状硅铁粉的比表面积为 $15\text{m}^2/\text{g}\sim 23\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0027] 进一步的，所述硅铁粉颗粒中铁的含量不超过5%。

[0028] 根据本发明的再一方面，提供一种锂离子电池，包括负极材料，该负极材料包括以上任一所述的泡沫状硅铁粉。

[0029] 通过上述方案，可知本发明的制备方法、泡沫硅铁粉以及锂离子电池的有益效果在于：

[0030] (1) 本发明制备方法中，在镁硅铁复合粉表面，形成空气中相对稳定、熔点低于镁燃点的铟铋合金包覆层，将减少镁硅铁复合粉末的表面氧化着火风险；

[0031] (2) 本发明制备方法中的固相扩散热处理过程，将可促进铟铋合金包覆层与镁的扩散反应，形成铋镁、铟镁金属化合物，消除在此热处理过程中镁着火引起的被处理粉末自燃引起的粉末过烧问题，与此同时可以大幅提高生产效率；

[0032] (3) 本发明制备方法中的合金包覆粉在低氧压、低氧含量氧氮混合气体中(体积比5-20%)缓慢氧化合金包覆层的金属如铟铋金属化合物，将克服前述现有技术中镁的快速氧化剧烈燃烧问题，以及由镁燃烧发热导致的硅颗粒异常长大的缺点。

[0033] (4) 本制备方法获得的以硅铁晶粒为稳定核心的表面有碳导电层的微孔结构的泡沫硅铁粉，微孔空隙均匀，硅颗粒的结晶度高，粉末整体氧含量低(低于5%)，优于现有其它技术制备的多孔硅铁粉。

[0034] (5) 本制备方法中、采用常规的中频真空冶炼方法，克服了前述现有技术中使用镁粉存在的车间镁粉粉尘着火、爆炸的安全风险，适宜工业化批量生产采用不易氧化、熔点低于镁燃点的铟铋合金包覆镁硅铁复合颗粒，结合一定温度下的固相扩散处理、和低氧氧化处理是本发明的制备方法中获得微孔结构泡沫硅铁粉的关键点。

## 附图说明

[0035] 图1是本发明实施例铟铋合金包覆镁硅铁颗粒制备泡沫状硅铁粉的方法流程图。

[0036] 图2是本发明实施例一制备的泡沫硅铁粉的扫描电镜照片。

[0037] 图3是本发明实施例一制备的泡沫硅铁粉结晶性分析的X-射线衍射图谱。

## 具体实施方式

[0038] 在本申请中，“一次颗粒粒度”是指：单颗Si晶粒粒径。

[0039] 需要强调的是，单词“包含”或“包括”不排除存在未列在权利要求中的元件或步骤。此外，除非特别描述或必须依序发生的步骤，上述步骤的顺序并无限制于以上所列，且可根据所需设计而变化或重新安排。并且上述实施例可基于设计及可靠度的考虑，彼此混合搭配使用或与其他实施例混合搭配使用，即不同实施例中的技术特征可以自由组合形成

更多的实施例。

[0040] 除非有所知名为相反之意，本说明书及所附权利要求中的数值参数是近似值，能够根据通过本公开的内容所得的所需特性改变。具体而言，所有使用于说明书及权利要求中表示组成的含量、反应条件等等的数字，应理解为在所有情况中是受到“约”的用语所修饰。一般情况下，其表达的含义是指包含由特定数量在一些实施例中 $\pm 10\%$ 的变化、在一些实施例中 $\pm 5\%$ 的变化、在一些实施例中 $\pm 1\%$ 的变化、在一些实施例中 $\pm 0.5\%$ 的变化。

[0041] 本发明的目的在于克服已有多孔硅铁粉和纳米硅铁粉的制备方法的不足之处，提出一种利用熔点低于镁燃点的钢铋合金在镁硅铁复合粉末颗粒表面形成包覆层，再通过固相扩散合金化，结合低氧氧化工艺，实现镁的可控慢速氧化和硅纳米晶的控制成长，最后通过酸洗和介质球磨及热处理工艺，制备以硅铁晶粒为稳定核心的表面有碳导电层、且拥有微孔结构的泡沫硅铁粉的方法。主要在于采用了不易氧化、熔点低于镁燃点的钢铋合金包覆镁硅铁复合颗粒，结合一定温度下的固相扩散处理和低氧氧化处理工艺是本发明获得具有微孔结构的泡沫硅铁粉。

[0042] 图1是本发明实施例钢铋合金包覆镁硅铁颗粒制备泡沫状硅铁粉的方法流程图。图1所示，该方法主要包括：

[0043] S101：准备镁硅铁复合粉末；

[0044] S102：在镁硅铁复合粉末的表面包覆钢铋合金层；

[0045] S103：将包覆有钢铋合金层的镁硅铁复合粉末进行固相扩散热处理，以促进包覆层中的钢和铋金属分别与镁硅反应结合；

[0046] S104：将固相扩散热处理后的镁硅铁复合粉末进行氧化处理；以及

[0047] S105：将氧化处理之后的镁硅铁复合粉末进行酸洗去除钢、铋和镁。

[0048] 对于步骤S101，准备镁硅铁复合粉末可以是已有的镁硅铁复合形成的粉末，或者是由硅铁粉原料(硅铁粉中含硅 $\geq 75\text{wt. \%}$ )和镁原料混合后制备而成的合金粉末，例如，可以按照硅铁粉与镁按照按重量比1:0.85称重。通过控制金属镁的使用量，将可以形成以硅铁为核心、外围包裹Mg<sub>2</sub>Si化合物的镁硅铁复合物，并易于破碎及粉末化加工。

[0049] 在一些实施例中，可采用市售硅铁粉(含硅 $\geq 75\text{wt. \%}$ )与镁块按重量比1:0.85配料，在真空或惰性气体如氮气、氩气气氛下、温度为700°C-900°C，保温0.25-1.0小时进行合金化处理；然后冷却后的硅铁镁复合物取出，在干燥空气气氛下，利用颚式破碎机粗破碎至颗粒度小于5mm后，在有氮气气氛保护下振动球磨后过筛分级。

[0050] 对于步骤S102：在一些实施例中，通过在S101制备的一定粒度的镁硅铁复合粉表面，包覆一层在含水分的空气中相对稳定、熔点低于镁燃点的钢铋合金层。该步骤中，通过在镁硅铁复合粉表面，形成空气中相对稳定、熔点低于镁燃点的钢铋合金包覆层，将减少镁硅铁复合粉末的表面氧化着火风险。

[0051] 在一些实施例中，包覆方法可选用粉末混合机械合金化法和/或在一定温度下的熔液搅拌包覆法。

[0052] 对于包覆方法，可以选自以下任意一种：一、将镁硅铁复合粉末与金属钢粉、铋粉的混合粉末或与钢铋合金粉混合，并采用机械球磨的方式进行包覆；二、将镁硅铁复合粉末与金属钢粉、铋粉的混合粉或与钢铋合金粉混合，混合后装入有搅拌装置的热处理炉内，通过机械搅拌并加热混合粉进行包覆；以及三、将镁硅铁复合粉末与金属钢粉、铋粉的混合粉

或与钢铋合金粉混合，并采用机械球磨的方式实现包覆；以及将机械球磨后的混合粉装入有搅拌装置的热处理炉内，通过机械搅拌并加热混合粉。

[0053] 在一些实施例中，对于步骤S103，将获得的钢铋合金包覆镁硅铁复合粉在真空或惰性气体如氮气、氩气气氛下、温度高于包覆层的钢铋合金共晶点的温度（其中钢含量为5-25%（质量百分比），余量为铋；合金熔化温度低于275℃），为150-300℃，保温0.25-1.0小时进行固相扩散处理。固相扩散热处理过程，将可促进钢铋合金包覆层与镁的扩散反应，形成铋镁、钢镁金属化合物，消除在此热处理过程中镁着火引起的被处理粉末自燃引起的粉末过烧问题，与此同时可以大幅提高生产效率。

[0054] 在一些实施例中，可以选用粒度为20-300目的镁硅铁复合粉，优选粒度为80-200目的镁硅铁复合粉适量，按1:3-5的比例确定包覆金属粉末的重量，而包覆金属粉末是由钢含量为0.1%-10%（质量百分比）的钢铋合金粉末；将上述镁硅铁复合粉和包覆金属粉末装入不锈钢罐中，配入混合粉末重量的2-4倍、直径为6-12mm的硬质合金球，并充入氮气或氩气保护密封，采用通常的滚动球磨机混合球磨12-48小时。然后在适宜的球料比等条件下也可使用众所周知的高能振动球磨方法，将镁硅铁复合粉与钢铋合金粉末充分混合并达到包覆目的。

[0055] 为更进一步地提高包覆层的完善程度，选用经上述球磨混合后的混合粉，装入有搅拌装置的热处理炉内，在氮气或氩气保护下，控制炉内温度为钢铋共晶点以上，即温度为230-580℃，通过机械搅拌加热粉体促进包覆，以在镁硅铁复合粉末表面形成致密的包覆层。

[0056] 对于步骤S103，将包覆有钢铋合金层的镁硅铁复合粉末进行固相扩散热处理，以促进包覆层中的钢和铋金属分别与镁硅反应结合。固相扩散热处理过程，将可促进钢铋合金包覆层与镁的扩散反应，形成铋镁、钢镁金属化合物，消除在此热处理过程中镁着火引起的被处理粉末自燃引起的粉末过烧问题，与此同时可以大幅提高生产效率。

[0057] 在一些实施例中，可以将步骤S102获得的包覆粉，装入管式真空炉内，维持真空中度在200Pa以下，选择温度250-350℃保温0.25-1.0h进行固相扩散热处理；本步骤的扩散热处理也可以在真空炉内充填惰性气体如氮气或氩气等保护性气氛下完成。

[0058] 对于步骤S104：将固相扩散热处理后的镁硅铁复合粉末进行氧化处理。合金包覆粉在低氧压、低氧含量氧氮混合气体中（体积比5-20%）缓慢氧化合金包覆层的金属如钢铋金属化合物，将克服前述现有技术中镁的快速氧化剧烈燃烧问题，以及由镁燃烧发热导致的硅颗粒异常长大的缺点。

[0059] 在一些实施例中，上述氧化处理是在氧含量体积占比为5-20%的氧氮混合气体中进行，氧化处理的温度为250-400℃。

[0060] 在一些实施例中，可以将获得的固相扩散热处理后的粉末，装入管式真空炉内，通入氧含量为5-20%（体积比）的氧氮混合气体并维持炉内压力为0.05-0.1MPa，在炉内温度为150-300℃下保温10-120分钟完成低氧氧化处理。

[0061] 对于步骤S105，将氧化处理之后的镁硅铁复合粉末进行酸洗去除钢、铋和镁。该酸洗步骤去除氧化物（例如氧化镁、氧化铋和氧化钢）及没有完全氧化的残余金属（镁、铋和钢），（该步骤中，由于铁硅复合物（例如SiFe）很难被氧化，因此，基本不生成氧化物）。经多次水洗、烘干、过筛后获得原始泡沫硅铁粉。

[0062] 在一些实施例中,可以将氧化处理后的镁硅铁复合粉末进行酸洗,酸洗液为盐酸和/或硝酸,以去除氧化物及金属杂质,再经洗涤至中性后烘干制成原始泡沫状硅铁粉。

[0063] 在一些实施例中,可以将氧化处理后的粉末,在与去离子水的体积比为1:1的过量盐酸和/或硝酸溶液中浸泡处理1~5h,以去除氧化物及没有完全氧化的残余金属杂质,经多次水洗、烘干、过筛后获得原始泡沫硅铁粉。

[0064] 在一些实施例中,在步骤S105之后还可以包括步骤S106:在含碳有机物的介质中球磨以及煅烧形成以硅铁晶粒为稳定核心的表面有碳导电层的微孔结构的泡沫硅铁粉。

[0065] 对于含碳有机物的介质选取,可以是现有技术中已知的各种含碳有机物,优选的为以下至少一种:沥青丙酮溶液、沥青四氢呋喃溶液、聚乙烯醇水溶液以及PI/NMP溶液。

[0066] 在一些实施例中,上述和球磨和煅烧可以为:将原始泡沫状硅铁粉在含碳有机物的介质中进行球磨,得到粉浆;以及将粉浆进行干燥后高温煅烧,得到碳包覆层。

[0067] 在一些实施例中,可以将步骤S105获得的原始泡沫硅铁粉,在适宜的氧化锆球和球料比下进行介质球磨破碎,球磨介质采用质量百分比为10%的聚乙烯醇水溶液,调整硅粉和球的体积含量不大于溶液体积的80%,球磨时间可根据需要调整,一般不超过2小时;为了在最终的泡沫硅铁粉表面获得稳定的碳导电层,还可使用如沥青丙酮溶液、沥青四氢呋喃溶液以及PI/NMP溶液等含有有机碳源的溶液。球磨后的粉末浆料在低于100℃的烘箱中干燥后,在氮气气氛中500~650℃煅烧破碎处理后,获得如图3所显示的具有微孔结构的泡沫硅铁粉。

[0068] 在本发明实施例的制备方法中不限于以上描述的熔炼、混合和球磨、热处理、酸洗方法,也可使用本领域技术人员公知的方法完成,在粉末破碎过程中的球磨介质也不限于沥青丙酮溶液、沥青四氢呋喃溶液、聚乙烯醇水溶液及亚胺酸/N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液等,也可添加本领域技术人员公知的有机高分子化合物以在硅铁粉末表面获得一定的碳导电层。

[0069] 根据本发明实施例的另一方面,还提供一种泡沫状硅铁粉,其包括硅铁粉颗粒,所述硅铁粉颗粒具有多个微孔结构,微孔尺寸为2nm~100nm,所述硅铁粉颗粒的一次颗粒粒度小于180nm。该一次颗粒粒度越小,越容易结合形成有大量空隙的二次聚合硅颗粒,利于后续工艺处理。上述泡沫状硅铁粉,微孔空隙均匀,硅颗粒的结晶度高,粉末整体氧含量低。

[0070] 在一些实施例中,所述硅铁粉颗粒的表面还具有碳导电层。具体的形成方式可参见上述制备方法中的相应步骤,在此不予赘述。

[0071] 在一些实施例中,该泡沫状硅铁粉的一次颗粒粒度小于110nm和/或该泡沫状硅铁粉的比表面积为15m<sup>2</sup>/g~23m<sup>2</sup>/g。

[0072] 根据本发明实施例的另一方面,还提供一种锂离子电池,包括负极材料,该负极材料包括以上任一所述的泡沫状硅铁粉。

[0073] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚明白,以下结合具体实施例,并参照附图,对本发明作进一步的详细说明。以下实施例叙述用来描述本技术,而非对本发明进行限制。本发明所属技术领域人员将认知到以下叙述的各种等价变型。

[0074] 实施例一:

[0075] (1)选用小型真空炉,根据熔炼石墨坩埚容量,按每炉1:0.85重量比例准备硅铁粉和镁块,在真空气氛下将配料加热至800℃的,保温60分钟后,获得硅铁镁复合物;

[0076] (2) 将冷却后的镁硅铁复合颗粒取出,在干燥空气气氛下,利用颚式破碎机粗破碎至颗粒度小于5mm后,在氮气气氛保护下振动球磨,过筛分级获得镁硅铁复合粉末;

[0077] (3) 选用粒度为20-300目的镁硅铁复合粉末,优选粒度为40-100目粉末200克,按1:5的比例配备1000克包覆金属粉,包覆金属粉优选由粒度为小于100目的金属铜粉200克和金属铋粉800克混合而成,将上述镁硅铁复合物和包覆金属粉装入直径为185mm的不锈钢罐中,配入上述混合粉末重量的2-4倍的硬质合金球,硬质合金球的直径选用6-12mm,并充入氮气或氩气保护密封,采用通常的滚动球磨机混合球磨24小时;

[0078] (4) 更进一步地,将经上述球磨混合后的包覆粉,装入有搅拌装置的热处理炉内,在氮气气氛保护下,控制炉内温度为250-350℃,优选炉内温度为300-325℃,在约100转/分的搅拌速度下搅拌粉末混合物,促进包覆,以在镁硅铁复合物末表面形成致密的包覆层。

[0079] (5) 将获得的包覆粉,装入管式真空炉内,维持真空中度在200Pa以下,选择温度230-580℃,优选炉温为350-450℃,保温0.5小时进行扩散处理以形成扩散合金层。

[0080] (6) 将获得的扩散热处理后粉末,装入管式真空炉内,通入氧含量为5-20% (体积比),优选氧含量为10%的氧氮混合气体,维持炉内气体压力为约0.05MPa,炉内温度为250-400℃,优选炉温为350-380℃,保温1小时完成包覆粉的低氧含量氧化处理;

[0081] (7) 将经低氧氧化处理后的粉末,在酸与去离子水的体积比为1:1的过量硝酸溶液中浸泡处理5h,以去除氧化物及没有完全氧化的残余金属杂质,经多次水洗、烘干、过筛,获得原始硅粉;

[0082] (8) 将原始硅粉在适宜的氧化锆球和球料比下进行介质球磨破碎,球磨介质采用质量百分比为10%的聚乙烯醇水溶液,调整硅粉和球的体积含量不大于溶液体积的80%,球磨1小时;球磨后的粉末浆料经干燥后,在氮气气氛中约650℃煅烧破碎处理后,获得多孔纳米硅复合粉①;

[0083] 经扫描电镜观察(见图1)显示多孔纳米硅复合粉空隙均匀,其一次颗粒的粒度小于150nm,多孔纳米硅粉中均匀分布着硅铁颗粒核心;而X-射线分析(见图2)显示泡沫硅粉的一次硅颗粒有良好的结晶性,并且确认出硅晶体和硅铁的衍射峰,但X-射线图谱没有出现非晶相(主要是二氧化硅)的特征宽峰;经氮气吸附测定,多孔纳米硅粉①的比表面积约19m<sup>2</sup>/g(见表1)。

[0084] 表1

		一次颗粒粒度(nm)	硅粉比表面积(m <sup>2</sup> /g)
[0085]	实施例一	纳米硅复合粉①	<150
	实施例二	纳米硅复合粉②	<110
	实施例三	纳米硅复合粉③	<180
	比较例	多孔硅粉	50-300
			19
			23
			15
			9

[0086] 实施例二:

[0087] (1) (2) 与实施例一相同;

[0088] (3) 优选粒度为100-200目的镁硅铁复合粉末200克,按1:5的比例配备1000克包覆金属粉,包覆金属粉优选由粒度为小于100目的金属铜粉100克和金属铋粉900克混合而成,

将上述镁硅铁复合粉末和包覆金属粉装入直径为185mm的不锈钢罐中,配入上述混合粉末重量的2-4倍的硬质合金球,硬质合金球的直径选用6-12mm,并充入氮气或氩气保护密封,采用通常的滚动球磨机混合球磨36小时;

[0089] (4)与实施例一相同;

[0090] (5)与实施例一相同;

[0091] (6)将获得的扩散热处理后粉末,装入管式真空炉内,通入氧含量为5-20% (体积比),优选氧含量为10%的氧氮混合气体,维持炉内气体压力为约0.05MPa,炉内温度为250-400℃,优选炉温为300-350℃,保温0.5小时完成包覆粉的低氧含量氧化处理;

[0092] (7)与实施例一相同;

[0093] (8)与实施例一相同;

[0094] 实施例二获得的多孔纳米硅复合粉②与实施例一的多孔纳米硅复合粉②相似,空隙均匀,结晶性良好,没有明显的二氧化硅非晶相出现;一次颗粒粒度小于110nm,经氮气吸附测定实施例二的多孔纳米硅复合粉②的比表面积约为23m<sup>2</sup>/g(见表1)。

[0095] 实施例三:

[0096] (1) (2)与实施例一相同;

[0097] (3)优选粒度为200-300目的镁硅铁复合粉末200克,按1:4的比例配备800克包覆金属粉,包覆金属粉优选由粒度为小于100目的金属铜粉150克和金属铋粉650克混合而成,将上述镁硅铁复合粉末和包覆金属粉装入直径为185mm的不锈钢罐中,配入上述混合粉末重量的2-4倍的硬质合金球,硬质合金球的直径选用6-12mm,并充入氮气或氩气保护密封,采用通常的滚动球磨机混合球磨28小时;

[0098] (4)将经上述球磨混合后的包覆粉合计1000克,装入有搅拌装置的热处理炉内,在氮气气氛保护下,控制炉内温度为250-350℃,优选炉内温度为300-325℃,在约100转/分的搅拌速度下搅拌粉末混合物,促进包覆,以在硅铁镁复合物末表面形成致密的包覆层。

[0099] (5)与实施例一相同;

[0100] (6)将获得的扩散热处理后粉末,装入管式真空炉内,通入氧含量为5-20% (体积比),优选氧含量为5%的氧氮混合气体,维持炉内气体压力为约0.1MPa,炉内温度为250-400℃,优选炉温为300-350℃,保温2小时完成包覆粉的低氧含量氧化处理;;

[0101] (7)与实施例一相同;

[0102] (8)与实施例一相同;

[0103] 实施例三获得的多孔纳米硅复合粉③与上述实施例的硅粉相似,空隙均匀,结晶性良好,没有明显的二氧化硅非晶相出现;但一次颗粒粒度稍有增加,粒度小于180nm,经氮气吸附测定实施例二的多孔纳米硅复合粉③的比表面积约为15m<sup>2</sup>/g(见表1)。

[0104] 比较例:

[0105] 作为与实施例的对比,参照文献所述方法(NANOLett.2014,14,4505-4510)(Bulk-Nanoporous-Silicon Negative Electrode with Extremely HighCyclability for Lithium-Ion Batteries Prepared Using a Top-DownProcess,Takeshi Wada,etc.),按下列步骤,制备了作为比较用的多孔硅粉。

[0106] (1)在氦气保护下将硅、镁粉混合粉,加热至1000-1100℃并保温3-4小时,以合成镁硅合金粉;

[0107] (2) 在氩气保护下将粒度为100-200目的镁硅合金粉浸入500-550℃过量的纯铋熔液浴中，并保温0.5小时以促使部分镁溶解于铋熔液；

[0108] (3) 从500-550℃纯铋熔液浴中取出处理后的粉末，倒入没有氩气保护的、开放的不锈钢舟内，首先有少量黄色氧化物形成、随之粉末开始自燃并扩展至全部粉末；

[0109] (4) 将上述自燃后黄色粉末倒入过量浓硝酸溶液中浸泡处理5h，以去除氧化物及没有完全氧化的残余金属铋，经多次水洗、烘干、过筛后，获得比较例的多孔硅粉。

[0110] 比较例获得的多孔硅粉结晶性良好，没有明显的二氧化硅非晶相出现；但多孔硅粉的一次颗粒粒度为50-300nm，氮气吸附测定其比表面积约9m<sup>2</sup>/g（见表1）。

[0111] 以上所述的具体实施例，对本发明的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明，应理解的是，以上所述仅为本发明的具体实施例而已，并不用于限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内，所做的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。



图1

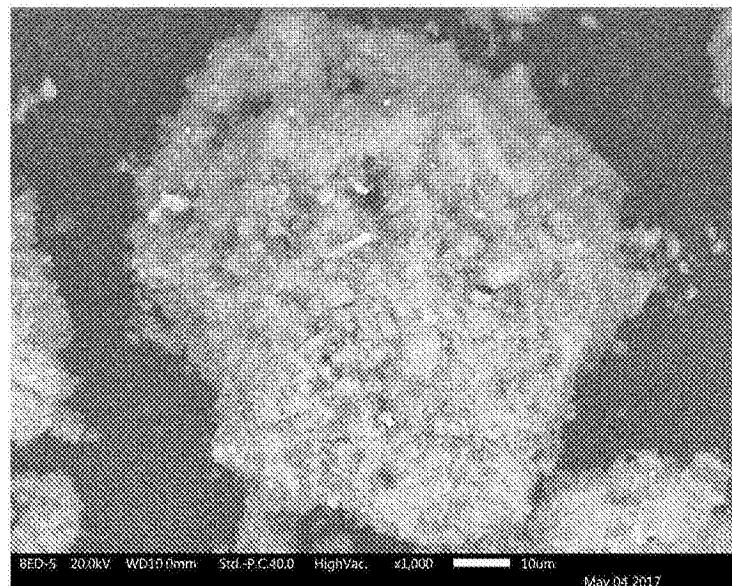


图2

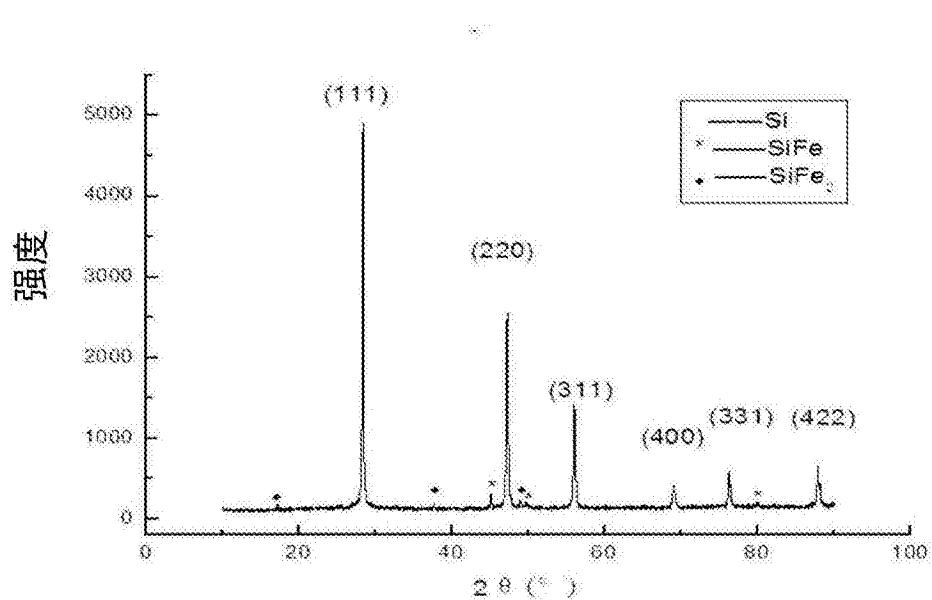


图3