

(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
2023 年 7 月 20 日 (20.07.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/134366 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/36 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/138579

(22) 国际申请日: 2022 年 12 月 13 日 (13.12.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202210042731.7 2022 年 1 月 14 日 (14.01.2022) CN

(71) 申请人: 广东邦普循环科技有限公司 (GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道 6 号, Guangdong 528137 (CN)。湖南邦普循环科技有限公司 (HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国湖南省长沙市宁乡高新技术产业园区金宁东路 508 号, Hunan 410600 (CN)。湖南邦普汽车循

环有限公司 (HUNAN BRUNP EV RECYCLING CO., LTD.) [CN/CN]; 中国湖南省长沙市金洲新区金沙东路 018 号, Hunan 410600 (CN)。

(72) 发明人: 钟应声 (ZHONG, Yingsheng); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道 6 号, Guangdong 528137 (CN)。余海军 (YU, Haijun); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道 6 号, Guangdong 528137 (CN)。李爱霞 (LI, Aixa); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道 6 号, Guangdong 528137 (CN)。谢英豪 (XIE, Yinghao); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道 6 号, Guangdong 528137 (CN)。李波 (LI, Bo); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道 6 号, Guangdong 528137 (CN)。李长东 (LI, Changdong); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道 6 号, Guangdong 528137 (CN)。

(54) Title: SILICON-CARBON NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL, AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 硅碳负极材料及其制备方法和应用

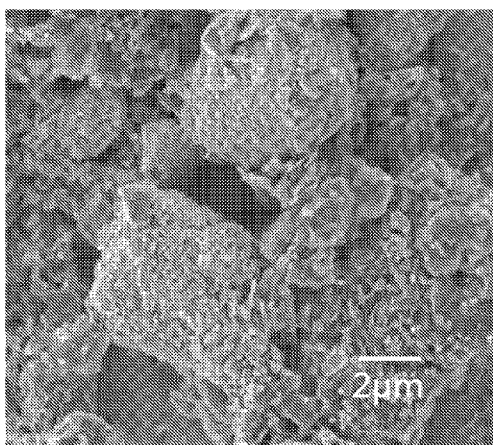


图 1

(57) Abstract: The present application relates to the technical field of lithium ion batteries, and discloses a silicon-carbon negative electrode material, and a preparation method therefor and a use thereof. The chemical general formula of the silicon-carbon negative electrode material is $\text{Li}_f\text{Si}@C\text{-R}_s\text{O}_t\text{B-Z}_a\text{O}_b$; R is at least one of zirconium, copper, nickel, cobalt, manganese, chromium, titanium, molybdenum, silver, magnesium, calcium, germanium, tin, and antimony; Z is at least one of aluminum, magnesium, and zinc; s and t each are independently 1, 2, 3, 4 or 5; a is equal to 1 or 2, and b is equal to 1 or 3. According to the silicon-carbon negative electrode material of the present application, because a boric acid polymer (BAP) is contained, the specific surface area and D50 of the silicon-carbon negative electrode material are better, and then the electrochemical properties are improved.



WO 2023/134366 A1

(74) 代理人: 北京远智汇知识产权代理有限公司
(BEIJING YZH IP FIRM); 中国北京市海淀区莲花
池东路39号6层608室, Beijing 100036 (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,
CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ,
IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, 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, CV, 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, ME, 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))。

(57) 摘要: 本申请属于锂离子电池技术领域, 公布了硅碳负极材料及其制备方法和应用, 该硅碳负极材料的化学通式为 $\text{Li}_f\text{Si}_a\text{C-R}_s\text{O}_t/\text{B-Z}_b\text{O}_b$; R为铅、铜、镍、钴、锰、铬、钛、钼、银、镁、钙、锆、锡、铟中至少一种; Z为铝、镁、锌中的至少一种, 其中s、t分别独立的为1、2、3、4或5, a=1或2, b=1或3。本申请的硅碳负极材料由于含有BAP(硼酸的高聚合物), 使得硅碳负极材料的比表面积、D50更佳, 进而提升了电化学性能。

硅碳负极材料及其制备方法和应用

技术领域

本申请实施例涉及锂离子电池技术领域，例如硅碳负极材料及其制备方法和应用。

背景技术

近年来，因为废动力电池中存在的某些金属和电解质的释放对环境有害，也基于锂离子电池资源有限的原因，相关回收企业加大了对废动力电池回收。废动力电池中常见的可回收材料是锂钴氧化物、磷酸铁锂和钴镍锰氧化物等正极材料、铜铝箔等集电体材料、以及石墨等负极材料。其中石墨是一种关键的负极材料，因此开发从报废动力电池中回收石墨的高效回收再利用工艺变得非常重要，可以减少采矿对环境的影响、提高石墨资源循环利用率。

新能源汽车产业对的动力电池功率密度、使用寿命的要求原来越高，而动力电池中储锂性能优异而又对环境友好的负极材料至关重要，相对于石墨（碳基）负极材料来说，硅基负极材料具有极高的理论比容量。目前，硅基负极材料在脱嵌锂的过程中，硅的体积膨胀会导致电极材料从集电体上脱离，甚至造成硅本身的粉化，负极材料功能失效。此外，硅本身导电性较差，降低电池的传输效率，硅的体积膨胀会使电池内部的孔隙变少，金属锂析出，存在着严重的安全性问题。

发明内容

以下是对本文详细描述的主题的概述。本概述并非是为了限制权利要求的保护范围。

本申请实施例提出一种硅碳负极材料及其制备方法和应用，该硅碳负极材料解决了硅负极的体积变化大、材料结构的破坏、负极的功能失效等问题，同时实现废旧动力电池中石墨废料回收，并提高在负极材料方面的高效利用价值。

本申请实施例中提供以下技术方案：

一种硅碳负极材料，其化学通式为 $\text{Li}_f\text{-Si}@C\text{-R}_s\text{O}_t/\text{B-Z}_a\text{O}_b$ ；所述 R 为铅、铜、镍、钴、锰、铬、钛、钼、银、镁、钙、锆、锡、铈中至少一种；所述 Z 为铝、

镁、锌中的至少一种，其中 s 、 t 分别独立的为 1、2、3、4 或 5， $a=1$ 或 2， $b=1$ 或 3。

优选地，所述 R 为铅、铜、镍、钴、锰、铬、钛、钼、银中至少一种。

优选地，所述 Z_aO_b 为 Al_2O_3 、 MgO 、 ZnO 中的一种。

优选地，所述 R_sO_t 为 ZrO_2 、 NiO 、 MnO 、 CuO 中的至少一种。

优选地，所述硅碳负极材料为 $Li_{0.04}\text{-Si@C-CuO/B-MgO}$ 、 $Li_{0.03}\text{-Si@C-MnO/B-MgO}$ 、 $Li_{0.02}\text{-Si@C-ZrO}_2\text{/B-Al}_2\text{O}_3$ 、 $Li_{0.02}\text{-Si@C-NiO/B-Al}_2\text{O}_3$ 中的至少一种。

一种硅碳负极材料的制备方法，所述的制备方法用于制备上述硅碳负极材料。

一种硅碳负极材料的制备方法，包括以下步骤：

将硅溶胶、可溶性 R 盐和硼酸聚合物混合搅拌，再加入石墨粉混合，反应，得到 $Si@C\text{-}R$ 盐/BAP 前体，热处理，得到 $Si@C\text{-}R_sO_t/B$ ；

在石墨块为阴极、金属 Z 为阳极的电解槽中，用锂离子导体膜分隔电解槽为两个半槽，分别为阴极半槽和阳极半槽，将 $Si@C\text{-}R_sO_t/B$ 置于阴极半槽通电电解，进行嵌锂处理，将阴极半槽固液分离，固体洗涤、烘干，得到 $Li_f\text{-Si@C-R}_sO_t/B$ ；

向阳极半槽中的电解液加入锂源搅拌，反应，固液分离，取固相与所述 $Li_f\text{-Si@C-R}_sO_t/B$ 混合均匀，再进行热处理，得到所述硅碳负极材料。

优选地，所述石墨块是由以下方法制备得到：将动力电池回收热解、筛分，得到电池黑粉，加硫酸调 pH，并加入还原剂搅拌，固液分离，取固相水洗，再加入分散剂混合，粉碎，压制成型，得到石墨块。

进一步优选地，所述电池黑粉和硫酸的固液比为 100-300g/L。

进一步优选地，所述硫酸的浓度为 1-10mol/L；更优选地，硫酸的浓度为 5-10mol/L。

优选地，所述还原剂为焦硫酸钠、焦硫酸钾、亚硫酸钠、亚硫酸钾、硫代硫酸钠、硫代硫酸钾中至少一种。

进一步优选地，所述还原剂和硫酸的固液比为 10-100g/L。

进一步优选地,所述分散剂为蛋白液、甘油、苯甲酸中至少一种。

进一步优选地,所述固相和分散剂的固液比为 30-400g/L。

进一步优选地,所述石墨粉的粒度 $<5\mu\text{m}$ 。

优选地,所述硅溶胶、石墨、硼酸聚合物的固液比为 (10-50) g: (2-30) g: (0.1-5) ml。

优选地,所述可溶性 R 盐中 R 的加入量为硅溶胶、石墨总质量的 0.01-0.10。

优选地,所述可溶性 R 盐为铅、铜、镍、钴、锰、铬、钛、钼、银、镁钙、锗、锡、锑的可溶性的硫酸盐、硝酸盐、磷酸盐、氯化盐、溴化盐中至少一种。

优选地,所述硼酸聚合物为 4-硼酸酯-4',4'-二甲基三苯胺、B,B'-噻吩[3,2-B]噻吩-2,5-二酰基双[硼酸]中的至少一种。

优选地,所述热处理的温度为 200-400℃,热处理的时间为 2-6h。

优选地,所述活性金属 Z 为镁、铝、锰、锌中的至少一种。

优选地,所述锂离子导体膜特点在于:电解时仅锂离子可以通过。

优选地,所述阴极半槽中由 $\text{Si}@\text{C-R}_5\text{O}_t/\text{B}$ 材料、导电剂组成。

进一步优选地,所述导电剂是由二甲基乙二醇、碳酸乙烯酯、六氟磷酸锂按照 1: 1.5: 1 的体积比混合。

更优选地,所述六氟磷酸锂的浓度为 1.5-2mol/L。

进一步优选地,所述阴极半槽中阴极电位附近附着为 $\text{Si}@\text{C-R}_5\text{O}_t/\text{B}$ 材料。

进一步优选地,所述 $\text{Si}@\text{C-R}_5\text{O}_t/\text{B}$ 材料、导电剂的固液比为 10-50g/L。

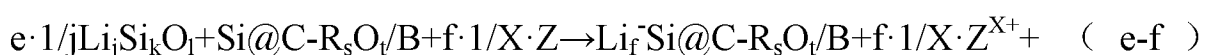
优选地,所述控制阴极、阳极电势为阴极、阳极电势差 $>2.5\text{V}$ 。

优选地,所述阳极半槽电解液为硅酸锂溶液,所述硅酸锂溶液的浓度为 0.02-0.15mol/L。

进一步优选地,所述硅酸锂为 $\text{Li}_2\text{Si}_5\text{O}_{11}$ 、 Li_8SiO_6 、 Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 中的至少一种。

优选地,所述固相、 $\text{Li}_f\text{-Si}@\text{C-R}_5\text{O}_t/\text{B}$ 的质量比为 (0.1-5): 100。

申请人研究利用硅酸锂当做嵌锂液中的电解液以及嵌锂处理的锂源进行嵌锂处理,嵌锂处理可由如下表示:



$1/j\text{Li}_j\text{Si}_k\text{O}_l$ 。

优选地，所述热处理的温度为 200-400℃，热处理的时间为 2-6h。

优选地，所述热处理的气氛为氮气。

本申请还提供一种电池，包括所述的硅碳负极材料。

相对于相关技术，本申请实施例的有益效果如下：

1、本申请实施例提供的硅碳负极材料由于含有 $\text{Si}@\text{C-R}_5\text{O}_l/\text{B}$ ，使得硅碳负极材料的比表面积、D50 更佳，进而提升了电化学性能。

2、本申请实施例在制备 $\text{Si}@\text{C-R}_5\text{O}_l/\text{B}$ 中，通过硅溶胶、石墨粉与硼酸的高聚合物 (BAP) 共混，得到的稳定性能提高，其主要原因是 BAP 分子内含有 N-B 内配位键，硅溶胶、石墨粉与 BAP 共混复合得到 $\text{Si}@\text{C-R}_5\text{O}_l/\text{B}$ ，热处理后，片状化更明显，块状结构较少，片状化结构表面积更大，受体积变化的影响较小，接触点位多，因此优化了离子扩散方式 (图 1-3 的 SEM 图中，相较于对比例)，同样相较于对比例，其循环性能和倍率性能更好，表明含 BAP 的硅碳负极材料的性能提升的效果更明显。

3、本申请实施例通过加酸、还原剂浸出电池黑粉，得到主要含石墨的不溶渣，将得到的石墨粉可以两重使用，降低了制备成本，一方面用于 $\text{Li}_f\text{-Si}@\text{C-R}_5\text{O}_l/\text{B-Z}_a\text{O}_b$ 中的碳源，来源直接，另一方面当做嵌锂处理中电解的阴极材料。

在阅读并理解了附图和详细描述后，可以明白其他方面。

附图说明

附图用来提供对本文技术方案的进一步理解，并且构成说明书的一部分，与本申请的实施例一起用于解释本文的技术方案，并不构成对本文技术方案的限制。

图 1 为本申请实施例 3 硅碳负极材料的 SEM 图；

图 2 为本申请对比例 2 硅碳负极材料的 SEM 图；

图 3 为本申请实施例 1、3 与对比例 1、2 第 1-100 次放电比容量图。

具体实施方式

以下将结合实施例对本申请的构思及产生的技术效果进行清楚、完整地描述，

以充分地理解本申请的目的、特征和效果。显然，所描述的实施例只是本申请的一部分实施例，而不是全部实施例，基于本申请的实施例，本领域的技术人员在不付出创造性劳动的前提下所获得的其他实施例，均属于本申请保护的范围。

实施例 1

本实施例的硅碳负极材料，其化学式为 $\text{Li}_{0.02}\text{Si}@\text{C-ZrO}_2/\text{B-Al}_2\text{O}_3$ 。

本实施例的硅碳负极材料的制备方法，具体步骤如下：

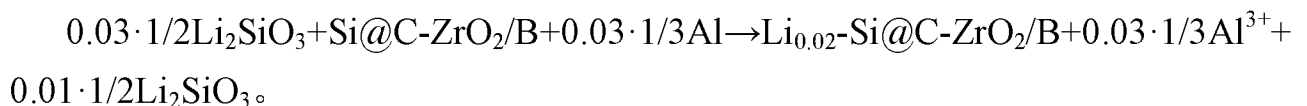
(1) 石墨粉：将 NCM 型动力电池回收热解、筛分得到 150g 电池黑粉，加入 1.5L 的 2.63mol/L 硫酸调 pH=0.02，再加入 20g 亚硫酸钠搅拌、过滤得到 34g 不溶渣，水洗至中性，将 4g 不溶渣和 20ml 甘油混合，送至粉碎机中粉碎得到石墨粉，石墨粉粒度 $<5\mu\text{m}$ ，用粉末压片机压制，得到长片石墨；

(2) 制备片状 $\text{Si}@\text{C-ZrO}_2/\text{B}$ ：将 40g 硅溶胶（二氧化硅含量 27.3%）、0.3g 硫酸锆和 0.3ml 的 4-硼酸酯-4',4'-二甲基三苯胺用超声波混合器混合、搅拌，期间加入 3g 石墨粉，得到均相的 $\text{Si}@\text{C-Zr}(\text{SO}_4)_2/4\text{-硼酸酯-4',4'-二甲基三苯胺}$ 前体，在 115℃ 烘箱烘至恒重、再在 210℃ 充氮气下加热 5h、降温、洗涤，得到 10g 黑色粉末 $\text{Si}@\text{C-ZrO}_2/\text{B}$ ；

(3) 将锂离子导体膜分隔电解槽为两个半槽（阴极半槽、阳极半槽），阴极半槽中电极为阴极石墨，石墨附着 10g 的 $\text{Si}@\text{C-ZrO}_2/\text{B}$ 材料，加 400ml 导电剂（二甲基乙二醇：碳酸乙烯酯：1.5M 六氟磷酸锂按照体积比为 1：1.5：1 混合）组成，阳极半槽中电极为铝片，阳极半槽中有电解液为 400ml 0.064mol/L 的 Li_2SiO_3 ，通电 25min，进行嵌锂处理，阴极半槽固液分离，固体洗涤、在 115℃ 烘箱烘干，得到 10.2g $\text{Li}_{0.02}\text{Si}@\text{C-ZrO}_2/\text{B}$ ；

(4) 将阳极半槽的电解液滴加 0.37M 氢氧化锂得到沉淀，固液分离，固体为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，将 0.3g $\text{Al}(\text{OH})_3$ 与 8g $\text{Li}_{0.02}\text{Si}@\text{C-ZrO}_2/\text{B}$ 混合均匀，再在 219℃ 充氮气下加热 3h，得到的硅碳负极材料 $\text{Li}_{0.02}\text{Si}@\text{C-ZrO}_2/\text{B-Al}_2\text{O}_3$ 。

本实施例的嵌锂化学反应过程为：



实施例 2

本实施例的硅碳负极材料，其化学式为 $\text{Li}_{0.02}\text{-Si@C-NiO/B-Al}_2\text{O}_3$ 。

本实施例的硅碳负极材料的制备方法，具体步骤如下：

(1) 石墨粉：将 NCM 型动力电池回收热解、筛分得到 150g 电池黑粉，加入 1.5L 的 2.63mol/L 硫酸调 pH=0.02，再加入 25g 亚硫酸钠搅拌、过滤得到 34g 不溶渣，水洗至中性，将 4g 不溶渣和 20ml 甘油混合，送至粉碎机中粉碎得到石墨粉，石墨粉粒度 $<5\mu\text{m}$ ，用粉末压片机压制，得到长片石墨；

(2) 制备片状 Si@C-NiO/B ：将 45g 硅溶胶（二氧化硅含量 27.3%）、0.2g 硫酸镍和 0.3ml 的 4-硼酸酯-4',4'-二甲基三苯胺用超声波混合器混合、搅拌，期间加入 4g 石墨粉，得到均相的 $\text{Si@C-NiSO}_4/4\text{-硼酸酯-4',4'-二甲基三苯胺}$ 前体，在 115°C 烘箱烘至恒重、再在 210°C 充氮气下加热 5h、降温、洗涤，得到 10g 黑色粉末 Si@C-NiO/B ；

(3) 将锂离子导体膜分隔电解槽为两个半槽（阴极半槽、阳极半槽），阴极半槽中电极为阴极石墨，石墨附着 10g 的 Si@C-NiO/B 材料，加 400ml 导电剂（二甲基乙二醇：碳酸乙烯酯：1.5mol/L 六氟磷酸锂按照体积比为 1：1.5：1 混合）组成，阳极半槽中电极为铝片，阳极半槽中有电解液为 400ml 0.064mol/L 的 Li_2SiO_3 ，通电 35min，进行嵌锂处理，阴极半槽固液分离，固体洗涤、在 115°C 烘箱烘干，得到 $10.2\text{gLi}_{0.02}\text{-Si@C-NiO/B}$ ；

(4) 将阳极半槽的电解液滴加 0.37M 氢氧化锂得到沉淀，固液分离，固体为 Al(OH)_3 ，将 0.3g Al(OH)_3 与 8g $\text{Li}_{0.02}\text{-Si@C-NiO/B}$ 混合均匀，再在 219°C 充氮气下加热 3h，得到的硅碳负极材料 $\text{Li}_{0.02}\text{-Si@C-NiO/B-Al}_2\text{O}_3$ 。

实施例 3

本实施例的硅碳负极材料，其化学式为 $\text{Li}_{0.03}\text{-Si@C-MnO/B-MgO}$ 。

本实施例的硅碳负极材料的制备方法，具体步骤如下：

(1) 石墨粉：将 NCM 型动力电池回收热解、筛分得到 150g 电池黑粉，加入 1.5L 的 2.63mol/L 硫酸调 pH=0.02，再加入 28g 亚硫酸钠搅拌、过滤得到 34g 不溶渣，水洗至中性，将 4g 不溶渣和 20ml 甘油混合，送至粉碎机中粉碎得到石墨粉，石墨粉粒度 $<5\mu\text{m}$ ，用粉末压片机压制，得到长片石墨；

(2) 制备片状 Si@C-MnO/B ：将 45g 硅溶胶（二氧化硅含量 27.3%）、0.4g 硫酸锰和 0.4ml 的 4-硼酸酯-4',4'-二甲基三苯胺用超声波混合器混合、搅拌，期间加

入 3g 石墨粉,得到均相的 $\text{Si@C-NiSO}_4/4\text{-硼酸酯-4',4'-二甲基三苯胺}$ 前体,在 115°C 烘箱烘至恒重、再在 260°C 充氮气下加热 4h、降温、洗涤,得到 13g 黑色粉末 Si@C-NiO/B ;

(3) 将锂离子导体膜分隔电解槽为两个半槽(阴极半槽、阳极半槽),阴极半槽中电极为阴极石墨,石墨附着 10g 的 Si@C-NiO/B 材料,加 480ml 导电剂(二甲基乙二醇:碳酸乙烯酯: 1.5mol/L 六氟磷酸锂按照体积比为 1: 1.5: 1 混合)组成,阳极半槽中电极为铝片,阳极半槽中有电解液为 480ml 0.087mol/L 的 Li_2SiO_3 ,通电 48min,进行嵌锂处理,阴极半槽固液分离,固体洗涤、在 115°C 烘箱烘干,得到 $10.2\text{gLi}_{0.02}\text{-Si@C-NiO/B}$;

(4) 将阳极半槽的电解液滴加 0.18mol/L 氢氧化锂得到沉淀,固液分离,固体为 Mg(OH)_2 ,将 0.22gMg(OH)_2 与 $9\text{gLi}_{0.02}\text{-Si@C-NiO/B}$ 混合均匀,再在 286°C 充氮气下加热 2h,得到的硅碳负极材料 $\text{Li}_{0.03}\text{-Si@C-MnO/B-MgO}$ 。

实施例 4

本实施例的硅碳负极材料,其化学式为 $\text{Li}_{0.03}\text{-Si@C-MnO/B-MgO}$ 。

本实施例的硅碳负极材料 的制备方法,具体步骤如下:

(1) 石墨粉: 将 NCM 型动力电池回收热解、筛分得到 150g 电池黑粉,加入 1.5L 的 2.63mol/L 硫酸调 $\text{pH}=0.02$,再加入 32g 亚硫酸钠搅拌、过滤得到 34g 不溶渣,水洗至中性,将 4g 不溶渣和 20ml 甘油混合,送至粉碎机中粉碎得到石墨粉,石墨粉粒度 $<5\mu\text{m}$,用粉末压片机压制,得到长片石墨;

(2) 制备片状 Si@C-CuO/B : 将 45g 硅溶胶(二氧化硅含量 27.3%)、0.15g 氯化铜和 0.4ml 的 4-硼酸酯-4',4'-二甲基三苯胺用超声波混合器混合、搅拌,期间加入 3g 石墨粉,得到均相的 $\text{Si@C-CuCl}_2/\text{B,B'-噻吩}[3,2\text{-B}]\text{噻吩-2,5-二酰基双[硼酸]}$ 前体,在 115°C 烘箱烘至恒重、再在 260°C 充氮气下加热 4h、降温、洗涤,得到 11g 黑色粉末 Si@C-CuO/B ;

(3) 将锂离子导体膜分隔电解槽为两个半槽(阴极半槽、阳极半槽),阴极半槽中电极为阴极石墨,石墨附着 10g 的 Si@C-NiO/B 材料,加 480ml 导电剂(二甲基乙二醇:碳酸乙烯酯: 1.5mol/L 六氟磷酸锂按照体积比为 1: 1.5: 1 混合)组成,阳极半槽中电极为铝片,阳极半槽中有电解液为 480ml 0.087mol/L 的 Li_2SiO_3 ,通电 48min,进行嵌锂处理,阴极半槽固液分离,固体洗涤、在 115°C

烘箱烘干, 得到 $10.4\text{gLi}_{0.04}\text{-Si@C-CuO/B}$;

(4) 将阳极半槽的电解液滴加 0.18mol/L 氢氧化锂得到沉淀, 固液分离, 固体为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 将 $0.37\text{gMg}(\text{OH})_2$ 与 $8\text{gLi}_{0.02}\text{-Si@C-NiO/B}$ 混合均匀, 再在 360°C 充氮气下加热 2h , 得到的硅碳负极材料 $\text{Li}_{0.04}\text{-Si@C-CuO/B-MgO}$ 。

对比例 1 (未嵌锂处理)

本对比例的硅碳负极材料, 其化学式为 $\text{Li}_{0.02}\text{-Si@C-ZrO}_2\text{/B-Al}_2\text{O}_3$ 。

本对比例的硅碳负极材料的制备方法, 具体步骤如下:

(1) 石墨粉: 将 NCM 型动力电池回收热解、筛分得到 150g 电池黑粉, 加入 1.5L 的 2.63mol/L 硫酸调 $\text{pH}=0.02$, 再加入 25g 亚硫酸钠搅拌、过滤得到 34g 不溶渣, 水洗至中性, 将 4g 不溶渣和 20ml 甘油混合, 送至粉碎机中粉碎得到石墨粉, 石墨粉粒度 $<5\mu\text{m}$, 用粉末压片机压制, 得到长片石墨;

(2) 制备片状 $\text{Si@C-ZrO}_2\text{/B}$: 将 40g 硅溶胶 (二氧化硅含量 27.3%)、 0.3g 硫酸锆和 0.3ml 的 4-硼酸酯-4',4'-二甲基三苯胺用超声波混合器混合、搅拌, 期间加入 3g 石墨粉, 得到均相的 $\text{Si@C-Zr}(\text{SO}_4)_2\text{/4-硼酸酯-4',4'-二甲基三苯胺}$ 前体, 在 115°C 烘箱烘至恒重、再在 210°C 充氮气下加热 5h 、降温、洗涤, 得到 10g 黑色粉末 $\text{Si@C-ZrO}_2\text{/B}$ 。

对比例 2 (未加入硼酸聚合物)

本对比例的硅碳负极材料, 其化学式为 $\text{Li}_{0.03}\text{-Si@C-MnO/B-MgO}$ 。

本对比例的硅碳负极材料的制备方法, 具体步骤如下:

(1) 石墨粉: 将 NCM 型动力电池回收热解、筛分得到 150g 电池黑粉, 加入 1.5L 的 2.63mol/L 硫酸调 $\text{pH}=0.02$, 再加入 20g 亚硫酸钠搅拌、过滤得到 34g 不溶渣, 水洗至中性, 将 4g 不溶渣和 20ml 甘油混合, 送至粉碎机中粉碎得到石墨粉, 石墨粉粒度 $<5\mu\text{m}$, 用粉末压片机压制, 得到长片石墨;

(2) 制备片状 Si@C-MnO/B : 将 45g 硅溶胶 (二氧化硅含量 27.3%)、 0.4g 硫酸锰和 0.4ml 的 4-硼酸酯-4',4'-二甲基三苯胺用超声波混合器混合、搅拌, 期间加入 3g 石墨粉, 得到均相的 $\text{Si@C-MnSO}_4\text{/4-硼酸酯-4',4'-二甲基三苯胺}$ 前体, 在 115°C 烘箱烘至恒重、再在 260°C 充氮气下加热 4h 、降温、洗涤, 得到 13g 黑色粉末 Si@C-MnO/B ;

(3) 将锂离子导体膜分隔电解槽为两个半槽 (阴极半槽、阳极半槽), 阴极半

槽中电极为阴极石墨，石墨附着 10g 的 Si@C-MnO/B 材料，加 480ml 导电剂（二甲基乙二醇：碳酸乙烯酯：1.5mol/L 六氟磷酸锂按照体积比为 1：1.5：1 混合）组成，阳极半槽中电极为铝片，阳极半槽中有电解液为 480ml 0.087mol/L 的 Li_2SiO_3 ，通电 48min，进行嵌锂处理，阴极半槽固液分离，固体洗涤、在 115℃ 烘箱烘干，得到 $10.2\text{gLi}_{0.02}\text{-Si@C-MnO/B}$ ；

（4）将阳极半槽的电解液滴加 0.18mol/L 氢氧化锂得到沉淀，固液分离，固体为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ，将 $0.22\text{gMg}(\text{OH})_2$ 与 $9\text{gLi}_{0.02}\text{-Si@C-MnO}$ 混合均匀，再在 286℃ 充氮气下加热 2h，得到的硅碳负极材料 $\text{Li}_{0.03}\text{-Si@C-MnO-MgO}$ 。

实施例 1-4 与对比例 1-2 分析：

图 1 为对比例 2 硅碳负极材料的 SEM 图，可见对比例 2 制备得到的硅碳负极材料 $\text{Li}_{0.03}\text{-Si@C-MnO-MgO}$ 快状、片状较多，快状硅碳负极材料大小为 $5\mu\text{m}$ 左右，图 2 实施例 3 硅碳负极材料的 SEM 图，可见实施例 3 制备得到的硅碳负极材料 $\text{Li}_{0.03}\text{-Si@C-MnO/B-MgO}$ 片状较多，快状很少，片状硅碳负极材料大小为 400-800nm 左右。

表 1 为实施例 1-3 与对比例 1、2 硅碳负极材料比表面积、D50，实施例 1-3 制备得到的硅碳负极材料的比表面积、D50 优于对比例 1、2 硅碳负极材料的比表面积、D50。此外，对比例 1 制备得到的硅碳负极材料的比表面积高于对比例 2 硅碳负极材料的比表面积，对比例 1 制备得到的硅碳负极材料的 D50 高于对比例 2 硅碳负极材料的 D50，说明加硼酸聚合物（BAP）后的硅碳负极材料的比表面积、D₅₀ 更佳。

实施例 1、3 与对比例 1、2 分析：

电极的制备采用了电化学方法，首先是极片制备：把实施例 1、实施例 3、对比例 1、2 制备得到的硅碳负极活性物质、Super P 导电剂、粘结剂，按照 8：1.5：0.5 的质量比，用电子天平称取，放置于特定称量瓶中，分散均匀，用超纯水做溶剂，使用磁力搅拌器把浆料混匀，之后把配置好的浆料通过涂布机进行涂覆，集流体采用铜箔，置于烘箱中 85℃ 处理 8h。最后再使用切片机切片，获得直径约 12mm 的可用于电化学测试的极片。

扣式电池组装：计算极片的活性物质载量，把极片转移至手套箱，准备按着电极壳，硅负极，隔膜，金属锂对电极，泡沫镍的顺序依次叠放，然后进行

扣电组装。半电池组装好后，压力封装。封装完后，需要把扣式电池置于室温下静置过夜。测试时保持测试环境为室温（15-25℃），电压范围为 0.001-1.5V，电流密度设为 0.5A/g、1A/g、1.5A/g、3A/g，循环次数为 100 次，见图 3。

表 1 实施例 1-4 与对比例 1-2 硅碳负极比表面积、电导率

组别	BET (m^2/g)	D_{90} (μm)	D_{50} (μm)
实施例 1	0.481	1.22	0.69
实施例 2	0.468	1.24	0.68
实施例 3	0.446	1.01	0.64
实施例 4	0.455	1.33	0.67
对比例 1	0.363	1.56	0.83
对比例 2	0.247	7.43	3.73

图 3 实施例 1、3 与对比例 1、2 第 1-100 次放电比容量图，结合表 1 以及图 3，0.5A/g 电流密度下，实施例 1、3 第 1 次放电比容量分别达到 2259mAh/g、2647mAh/g，对比例 1、2 第 1 次放电比容量分别达到 1798mAh/g、2302mAh/g，3A/g 电流密度下，循环次数达到 31 次时，实施例 1、3 放电比容量达到 1473mAh/g、1289mAh/g，对比例 1、2 第 31 次时放电比容量为 601mAh/g、1018mAh/g，实施例 1、3 表现出优异的倍率及循环性能。实施例 1、3 制备得到的硅碳负极比表面积、 D_{50} 、 D_{90} 均优于对比例 1-2 制备得到的硅碳负极比表面积、 D_{50} 、 D_{90} ，尤其是对比例 2 制备得到的硅碳负极比表面积、 D_{50} 、 D_{90} 高于比例 1 制备得到的硅碳负极比表面积、 D_{50} 、 D_{90} ，说明经过硼酸聚合物（BAP）处理的硅碳负极的性能更优。

上面结合附图对本申请实施例作了详细说明，但是本申请不限于上述实施例，在所属技术领域普通技术人员所具备的知识范围内，还可以在不脱离本申请宗旨的前提下作出各种变化。此外，在不冲突的情况下，本申请的实施例及实施例中的特征可以相互组合。

1. 一种硅碳负极材料，其中，所述硅碳负极材料的化学通式为 $\text{Li}_f\text{-Si@C-R}_s\text{O}_t\text{/B-Z}_a\text{O}_b$ ；所述 R 为锆、铜、镍、钴、锰、铬、钛、钼、银、镁、钙、锗、锡、锑中至少一种；所述 Z 为铝、镁、锌中的至少一种，其中 s、t 分别独立的为 1、2、3、4 或 5，a=1 或 2，b=1 或 3。

2. 根据权利要求 1 所述的硅碳负极材料，其中，所述 Z_aO_b 为 Al_2O_3 、 MgO 、 ZnO 中的一种。

3. 根据权利要求 1 所述的硅碳负极材料，其中，所述 R_sO_t 为 ZrO_2 、 NiO 、 MnO 、 CuO 中的至少一种。

4. 根据权利要求 1 所述的硅碳负极材料，其中，所述硅碳负极材料为 $\text{Li}_{0.04}\text{-Si@C-CuO/B-MgO}$ 、 $\text{Li}_{0.03}\text{-Si@C-MnO/B-MgO}$ 、 $\text{Li}_{0.02}\text{-Si@C-ZrO}_2\text{/B-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_{0.02}\text{-Si@C-NiO/B-Al}_2\text{O}_3$ 中的至少一种。

5. 权利要求 1-4 任一项所述的硅碳负极材料的制备方法，其中，所述的制备方法用于制备权利要求 1-4 任一项所述的硅碳负极材料。

6. 根据权利要求 5 所述的硅碳负极材料的制备方法，其包括以下步骤：

将硅溶胶、可溶性 R 盐和硼酸聚合物混合搅拌，再加入石墨粉混合，反应，得到 Si@C-R 盐/BAP 前体，热处理，得到 $\text{Si@C-R}_s\text{O}_t\text{/B}$ ；

在石墨块为阴极、金属 Z 为阳极的电解槽中，用锂离子导体膜分隔电解槽为两个半槽，分别为阴极半槽和阳极半槽，将 $\text{Si@C-R}_s\text{O}_t\text{/B}$ 置于阴极半槽通电电解，进行嵌锂处理，将阴极半槽固液分离，固体洗涤、烘干，得到 $\text{Li}_f\text{-Si@C-R}_s\text{O}_t\text{/B}$ ；

向阳极半槽中的电解液加入锂源搅拌，反应，固液分离，取固相与所述 $\text{Li}_f\text{-Si@C-R}_s\text{O}_t\text{/B}$ 混合均匀，再进行热处理，得到所述硅碳负极材料。

7. 根据权利要求 6 所述的硅碳负极材料的制备方法，其中，所述石墨块是由以下方法制备得到：将动力电池回收热解、筛分，得到电池黑粉，加硫酸调 pH，并加入还原剂搅拌，固液分离，取固相水洗，再加入分散剂混合，粉碎，压制成型，得到石墨块。

8. 根据权利要求 7 所述的硅碳负极材料的制备方法，其中，所述还原剂为焦硫酸钠、焦硫酸钾、亚硫酸钠、亚硫酸钾、硫代硫酸钠、硫代硫酸钾中的至少一种。

9. 根据权利要求 7 所述的硅碳负极材料的制备方法，其中，所述分散剂为蛋

白液、甘油、苯甲酸中的至少一种。

10.根据权利要求 6 所述的硅碳负极材料的制备方法，其中，所述可溶性 R 盐为锆、铜、镍、钴、锰、铬、钛、钼、银、镁钙、锗、锡、铈的可溶性的硫酸盐、硝酸盐、磷酸盐、氯化盐、溴化盐中的至少一种。

11.根据权利要求 6 所述的硅碳负极材料的制备方法，其中，所述硼酸聚合物为 4-硼酸酯-4',4'-二甲基三苯胺、B,B'-噻吩[3,2-B]噻吩-2,5-二酰基双[硼酸]中的至少一种。

12. 根据权利要求 6 所述的硅碳负极材料的制备方法，其中，所述锂源为氢氧化锂、氯化锂、硫酸锂、硝酸锂中的至少一种。

13.一种电池，其中，包括权利要求 1-4 任一项所述的硅碳负极材料。

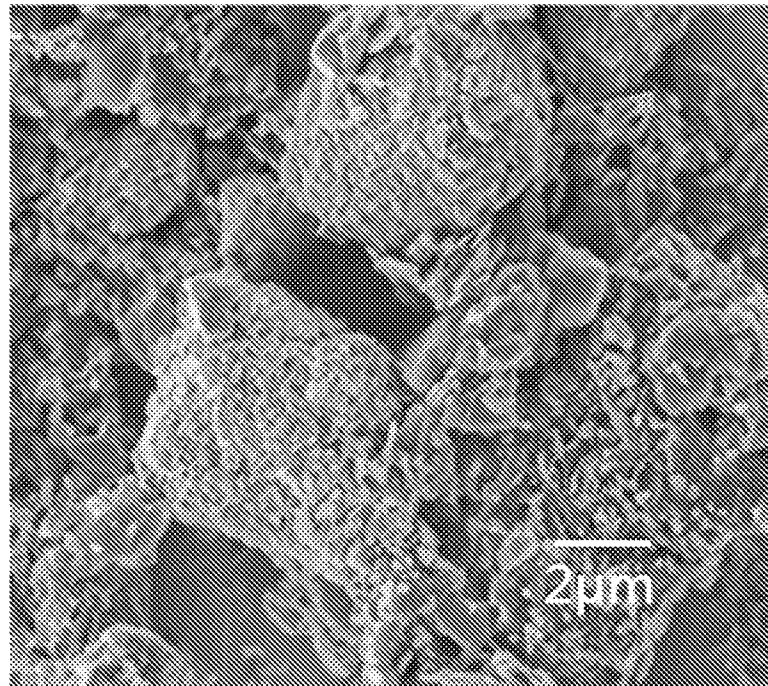


图 1

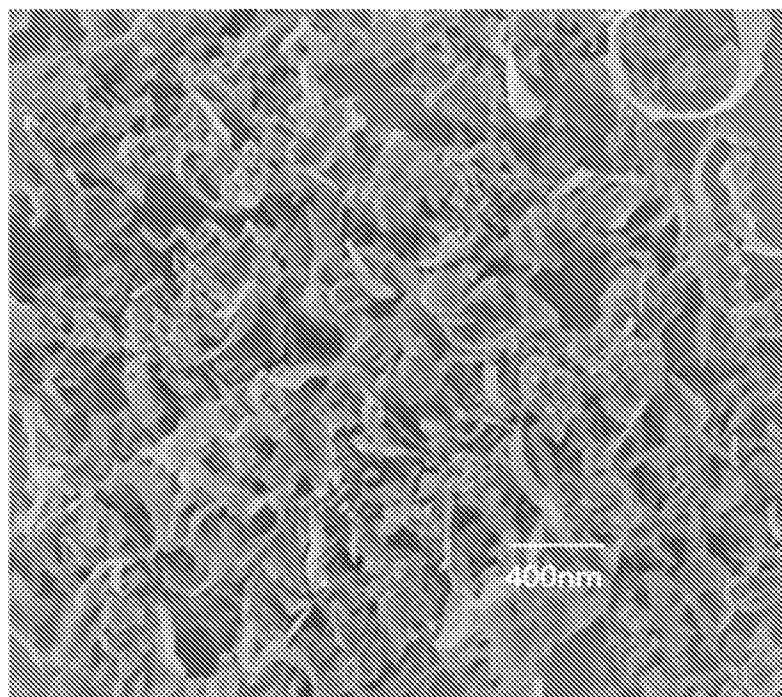


图 2

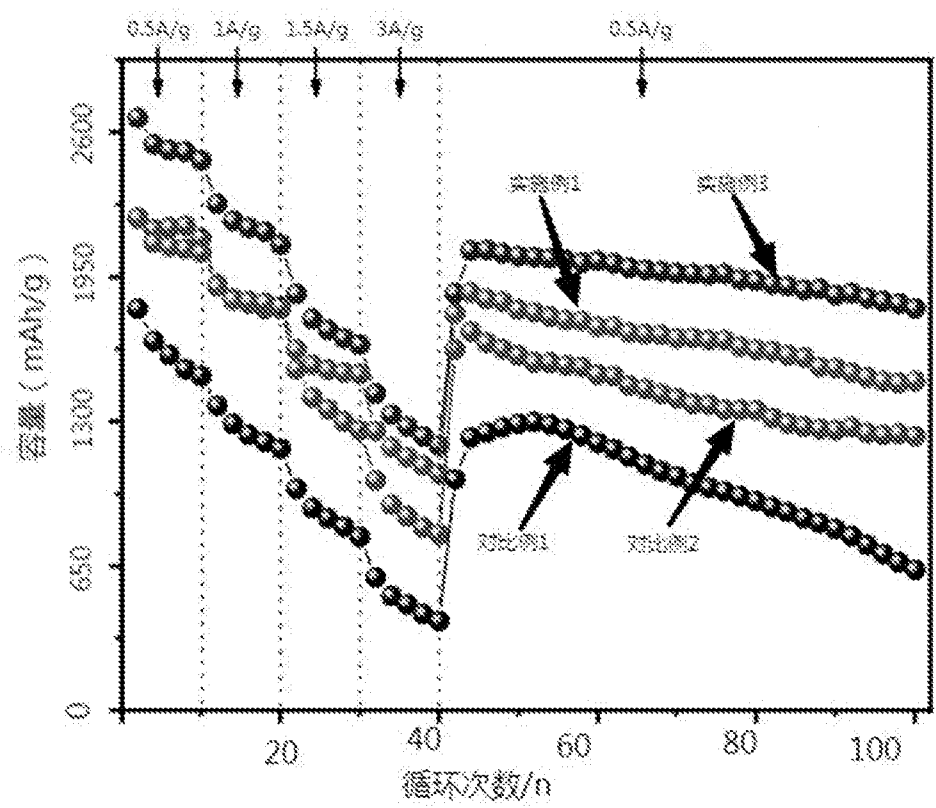


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/138579

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/36(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)

VEN, CNABS, CNTXT, WOTXT, EPTXT, USTXT, CNKI, WPSABS, IEEE: 硅碳, 电池, 负极, 铝, 锆, 铜, 镍, 钴, 锰, 铬, 钛, 钼, 银, 镁, 钙, 锗, 锡, 锌, 溶胶, 石墨, 硼酸, 聚合物, 共混, 嵌锂, battery, cell?, silicon W carbon, negative, aluminum, zirconium, copper, nickel, cobalt, manganese, chromium, titanium, molybdenum, silver, magnesium, calcium, germanium, tin, zinc, sol, graphite, polymers, blends, intercalation, BAP

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 114335489 A (GUANGDONG BONGPU CYCLE SCIENCE AND TECHNOLOGY CO. et al.) 12 April 2022 (2022-04-12) claims 1-10	1-13
A	CN 1402366 A (SHANGHAI INST. OF MICROSYSTEM & INFORMATION TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 12 March 2003 (2003-03-12) description, pages 2-5	1-13
A	CN 105280879 A (GENERAL RESEARCH INSTITUTE FOR NONFERROUS METALS) 27 January 2016 (2016-01-27) entire document	1-13
A	CN 113066970 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 02 July 2021 (2021-07-02) entire document	1-13
A	CN 113690405 A (SICHUAN UNIVERSITY) 23 November 2021 (2021-11-23) entire document	1-13



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
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “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

21 February 2023

Date of mailing of the international search report

01 March 2023

Name and mailing address of the ISA/CN

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

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/138579

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2020194785 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. et al.) 18 June 2020 (2020-06-18) entire document	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/138579

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
CN	114335489	A	12 April 2022	None		
CN	1402366	A	12 March 2003	CN	1199300	C 27 April 2005
CN	105280879	A	27 January 2016	None		
CN	113066970	A	02 July 2021	None		
CN	113690405	A	23 November 2021	None		
US	2020194785	A1	18 June 2020	CN	111326729	A 23 June 2020
				KR	2020073350	A 24 June 2020

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/138579

A. 主题的分类 H01M4/36(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)) VEN, CNABS, CNTXT, WOTXT, EPTXT, USTXT, CNKI, WPSABS, IEEE: 硅碳, 电池, 负极, 铝, 钴, 铜, 镍, 钻, 锰, 铬, 钛, 钼, 银, 镁, 钙, 锗, 锡, 锌, 溶胶, 石墨, 硼酸, 聚合物, 共混, 嵌锂, battery, cell??, silicon W carbon, negative, aluminum, zirconium, copper, nickel, cobalt, manganese, chromium, titanium, molybdenum, silver, magnesium, calcium, germanium, tin, zinc, sol, graphite, polymers, blends, intercalation, BAP		
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
PX	CN 114335489 A (广东邦普循环科技有限公司 等) 2022年4月12日 (2022 - 04 - 12) 权利要求1-10	1-13
A	CN 1402366 A (中国科学院上海微系统与信息技术研究所) 2003年3月12日 (2003 - 03 - 12) 说明书第2-5页	1-13
A	CN 105280879 A (北京有色金属研究总院) 2016年1月27日 (2016 - 01 - 27) 全文	1-13
A	CN 113066970 A (宁德新能源科技有限公司) 2021年7月2日 (2021 - 07 - 02) 全文	1-13
A	CN 113690405 A (四川大学) 2021年11月23日 (2021 - 11 - 23) 全文	1-13
☒ 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 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “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 2023年2月21日		国际检索报告邮寄日期 2023年3月1日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 吴冰 电话号码 (+86) 010-53961282

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	US 2020194785 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. 等) 2020年6月18日 (2020 - 06 - 18) 全文	1-13

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/138579

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	114335489	A	2022年4月12日	无			
CN	1402366	A	2003年3月12日	CN	1199300	C	2005年4月27日
CN	105280879	A	2016年1月27日	无			
CN	113066970	A	2021年7月2日	无			
CN	113690405	A	2021年11月23日	无			
US	2020194785	A1	2020年6月18日	CN	111326729	A	2020年6月23日
				KR	2020073350	A	2020年6月24日