



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105720249 B

(45)授权公告日 2018.03.13

(21)申请号 201610097229.0

*H01M 10/0525*(2010.01)

(22)申请日 2016.02.22

*B82Y 40/00*(2011.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105720249 A

(56)对比文件

CN 101086040 A,2007.12.12,

CN 102689903 A,2012.09.26,

CN 103192069 A,2013.07.10,

CN 101402115 A,2009.04.08,

CN 102392167 A,2012.03.28,

CN 103332658 A,2013.10.02,

CN 102699334 A,2012.10.03,

(43)申请公布日 2016.06.29

(73)专利权人 北京工业大学

地址 100124 北京市朝阳区平乐园100号

(72)发明人 宋晓艳 李昱嵘 侯超 王海滨

刘雪梅 张亚娟 刘东

审查员 何小丽

(74)专利代理机构 北京思海天达知识产权代理

有限公司 11203

代理人 张慧

(51)Int.Cl.

*H01M 4/36*(2006.01)

*H01M 4/38*(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页 附图3页

(54)发明名称

一种Sn-Si合金型纳米复合粉末的制备方法

(57)摘要

一种Sn-Si合金型纳米复合粉末的制备方法,属于新型功能材料领域。首先将高纯Sn和高纯Si块体按照一定化学计量比进行质量配比,然后在真空感应熔炼内熔炼得到Sn-Si合金快体材料,并将得到的块体材料在惰性气体环境下进行电弧蒸发,制备得到Sn-Si合金型复合纳米粉末。本发明方法所得Sn-Si合金型复合纳米粉颗粒平均粒径在纳米尺度,且该方法的工艺路线简单易行、合成周期短、技术参数可控性强。

1. 一种Sn-Si合金型纳米复合粉末的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 首先按照化学计量比进行配比Sn和Si,并在高真空悬浮熔炼炉中,通过调节功率使Sn块融化,然后逐渐增加功率,增加功率后相应的功率范围为6~11kW,使Si块融化;整体液化之后,悬浮2分钟之后冷却制得Sn-Si合金块体材料;

(2) 将制备得到的Sn-Si合金块体材料作为阳极,在氢气与惰性气体氩气体积比为1:1的环境下,通过放电作用形成高强度电弧,起弧电流为100~250A,电弧电压为10~30V,蒸发时间为40~60min;蒸发冷凝后形成固态Sn-Si纳米颗粒。

2. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)下料时通过多配1%~1.5%的Sn烧损量弥补在熔炼制备时部分自由Sn挥发损失。

3. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,将Sn块置于Si块的下层。

4. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,Sn、Si原料纯度分别为99.9wt%、99.99wt%。

## 一种Sn-Si合金型纳米复合粉末的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种Sn-Si合金型纳米复合粉末的制备方法,属于纳米材料、新型功能材料制备技术领域。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池以其电容量高、循环寿命长、对环境友好等优点已经成为人们日常生活中的常见产品。随着锂电池的应用领域从小型便携式电子设备向电动汽车、航空航天、大型军工设备等市场发展,人们对锂电池的性能也提出了更高的要求。锂离子电池主要由阴极、阳极、电解质、隔膜等组成。而负极材料作为锂离子电池的关键电极材料之一直接影响其性能,并可成为制约其大规模推广应用的瓶颈。因此,设计研制具有优良电化学性能的新型锂离子电池负极材料,是电池行业研究和发展的重点。

[0003] 在锂离子电池中,研究的负极材料主要包括:石墨化碳材料、硅基材料、锡基材料、氮化物、合金材料和纳米氧化物等(吴宇平,张汉平,等.绿色电源材料.北京化学工业出版社,2008)。锡、硅基材料由于其具有较高的理论储锂容量( $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ , 994mAh/g;  $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ , 4200mAh/g)而成为负极材料的研究热点。而研究人员进一步发现这类合金类材料纳米化之后,随着锂离子迁移通道增加,储锂能量进一步增强,所以纳米合金材料作为高性能阳极材料具有极大的应用潜力。纳米Sn负极材料在充放电过程中易于团聚而使得活性电极材料失效(Bin Lou et al, Graphene-Confined Sn Nanosheets with Enhanced Lithium Storage Capability, Adv. Mater. 2012, 24, 3538-3543),影响锂离子电池的循环性能。且纳米Si负极材料主要失效机制是由于充放电过程中的大体积变化导致负极材料粉化失效。目前通过材料复合成为提高锂离子电池负极材料的电化学性能(如电容量、循环性能等)的有效途径。因此可考虑将纳米Sn与纳米Si复合,发挥二者的优势,共同作用来提高负极材料在锂离子电池循环中的稳定性。而现有的纳米Si、Sn颗粒材料的研制方法尚无法实现低成本、高产量、尺寸可控,且目前国内外更无一步制备得到Sn-Si合金型纳米复合粉末的报道。

[0004] 基于以上背景,我们采用真空悬浮熔炼制备技术和蒸发冷凝制备技术,短流程制备得到分散性较好且颗粒粒径分布在纳米尺度的Sn-Si合金型纳米复合粉末。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种Sn-Si合金型纳米复合粉末制备方法。首先将高纯Sn和高纯Si块体按照化学计量比进行质量配比,然后在真空感应熔炼内通过调节输入功率得到Sn-Si合金块体材料,并将得到的块体材料作为母材。在惰性气体环境下进行电弧蒸发,制备得到复合纳米粉末。其特征在于包括以下步骤:

[0006] (1) 首先按照化学计量比进行配比Sn和Si,并在高真空悬浮熔炼炉中,通过调节功率使Sn块(熔点较低,气化温度高)融化,然后逐渐增加功率,增加功率后相应的功率范围为6~11kW,使Si块融化;整体液化之后,悬浮2分钟之后冷却制得Sn-Si合金块体材料;

[0007] (2) 将制备得到的Sn-Si合金块体材料作为阳极,在氢气与惰性气体氩气体积比为

1:1的环境下,通过放电作用形成高强度电弧,起弧电流为100~250A,电弧电压为10~30V,蒸发时间为40~60min;蒸发冷凝后形成固态Sn-Si纳米颗粒。

[0008] 上述步骤(1)下料时通过多配Sn来弥补在熔炼制备时部分自由Sn挥发损失,如多配1%~1.5%的Sn,从而保障了在合金铸锭中的Sn和Si保持一定的化学计量比;同时将Sn块置于Si颗粒的下层以免高流动性的Sn涌出Cu坩埚的外侧;达到完全液化后持续2min是为了使物相分布更为均匀。

[0009] 上述步骤(2),通过调节起弧电压、电流强度和蒸发时间,可调整复合纳米颗粒的产率、平均粒径和粒径分布。

[0010] 步骤(1)按照任意的化学计量比进行配比Sn和Si,如按照Sn占Sn和Si摩尔百分含量为20%-60%。

[0011] 本发明的目的在于解决Sn-Si合金型纳米复合粉制备技术难题,而提供的一种工艺路线简单易行、合成周期短的制备技术。本发明具有如下特点和优势:

[0012] (1)在高真空悬浮冷凝的过程中,调节熔炼功率和熔炼次数,得到物相分布均匀的合金块体材料,有利于后续的蒸发冷凝过程。

[0013] (2)目前制备纳米Si、Sn材料的方法尚无法实现低成本高产量的尺寸可控纳米颗粒的制备,对于一步制备得到Sn-Si合金型纳米复合粉末的制备尚未报道。合金块体材料在后续起弧蒸发的过程中,利用起弧电流、电压与氢气与惰性气体比例的调控,可以调整复合纳米粉的产率和颗粒尺寸,使平均粒径在纳米尺度范围内可控;

[0014] 总之,采用本发明中的技术路线可以制备出平均粒径在纳米尺度的Sn-Si合金型复合粉,该方法的工艺路线简单、流程短、技术参数的可控性强。

## 附图说明

[0015] 图1:实施例1中合金块体材料的物相检测图谱(X射线衍射图谱);

[0016] 图2:实施例1中合金块体材料的显微形貌图(扫描电子显微镜);

[0017] 图3:实施例1中制备得到纳米复合粉的物相检测图谱(X射线衍射图谱);

[0018] 图4:实施例1中制备得到纳米复合粉的显微形貌图(扫描电子显微镜);

[0019] 图5:实施例1、2中制备得到纳米复合粉的显微形貌和粒径分布图(透射电子显微镜);a<sub>1</sub>、a<sub>2</sub>为实例1,b<sub>1</sub>、b<sub>2</sub>为实例2。

## 具体实施方式

[0020] 下面结合实施例对本发明作进一步说明,但本发明不限于以下实施例。

[0021] 实施例中初始Sn块、Si块原料均购自北京中金研新材料有限公司、纯度分别为99.9wt%、99.99wt%。

[0022] 实施例1

[0023] (1)首先按照化学摩尔计量比Sn:Si=0.34:0.66进行配比,并在高真空悬浮熔炼炉中,通过调节功率使Sn块(熔点较低,气化温度高)融化并逐渐增加功率,相应的功率范围为6~10kW,使Si块融化。整体液化之后,悬浮2分钟之后冷却。

[0024] (2)将制备得到的合金铸锭作为阳极,在氢气与惰性气体的体积比为1:1的情况下,通过放电作用形成高强度电弧,起弧电流为250A,电弧电压为30V,蒸发冷凝后形成Sn-

Si颗粒。整个过程持续时间为40min,出粉量近50%,在阳极剩余Si含量较多的Sn-Si材料。

[0025] 实施例2

[0026] (1) 首先按照化学摩尔计量比 $\text{Sn}:\text{Si}=0.3:0.7$ 进行配比,并在高真空悬浮熔炼炉中,通过调节功率使Sn块(熔点较低,气化温度高)融化并逐渐增加功率,相应的功率范围为6~11kW,使Si块融化。整体液化之后,悬浮2分钟之后冷却。

[0027] (2) 将制备得到的合金铸锭作为阳极,在氢气与惰性气体的体积比为1:1的情况下,通过放电作用形成高强度电弧,起弧电流为100A,电弧电压为15V,蒸发冷凝后形成Sn-Si颗粒。整个过程持续时间为40min,出粉量近40%,在阳极剩余Si含量较多的Sn-Si材料。

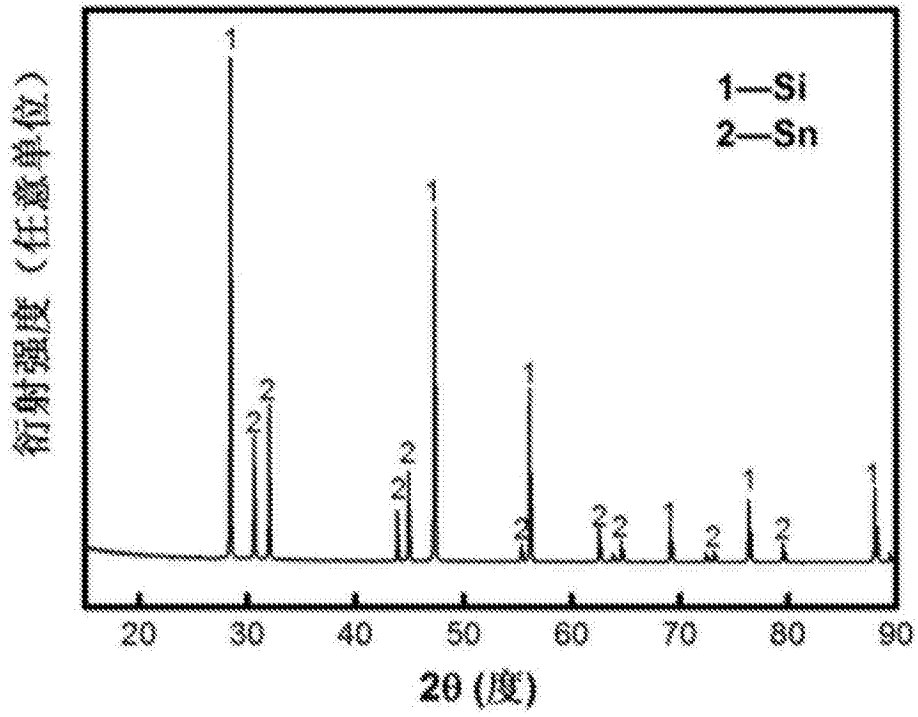


图1

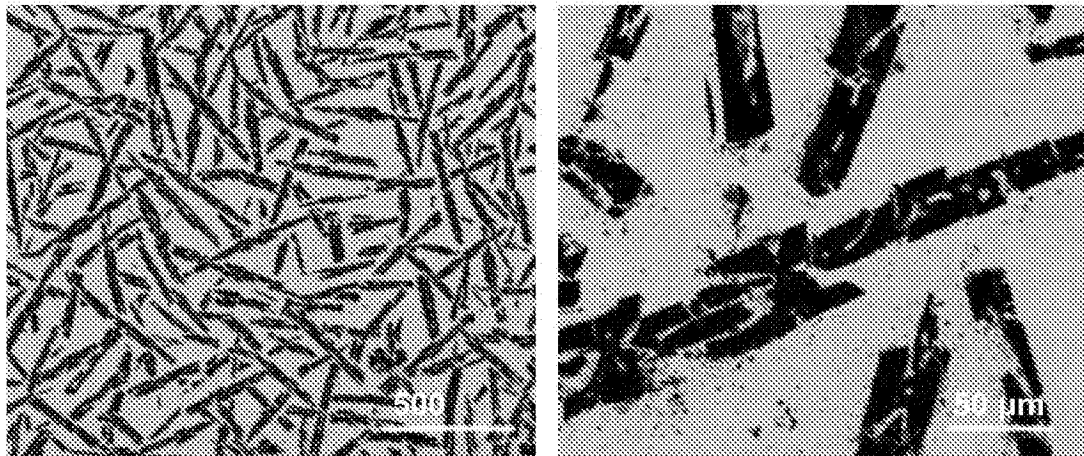


图2

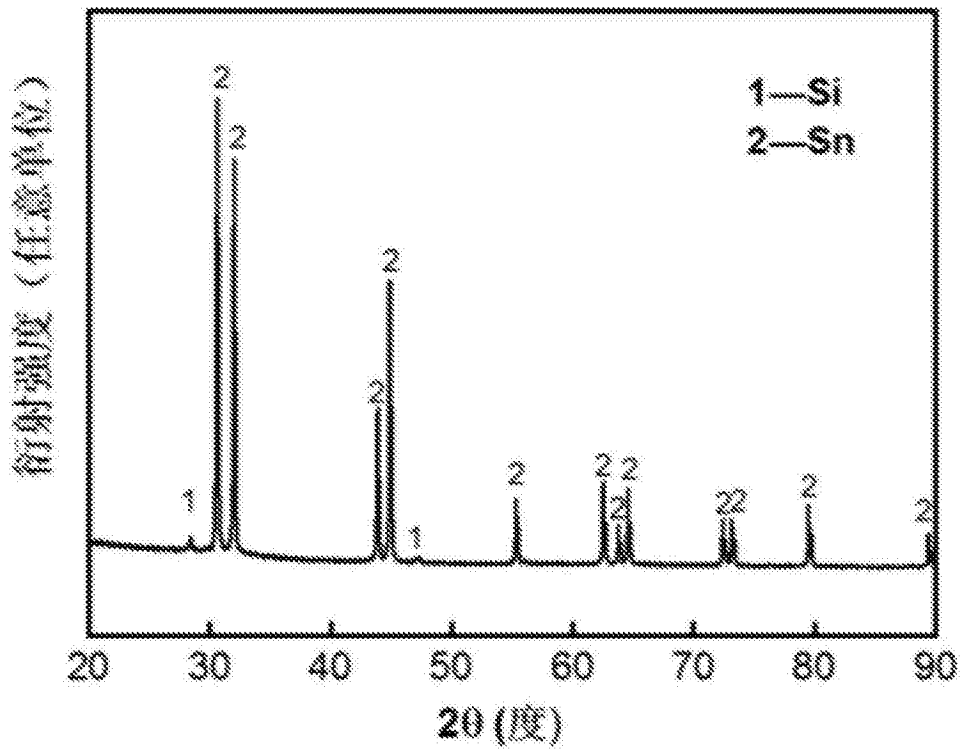


图3

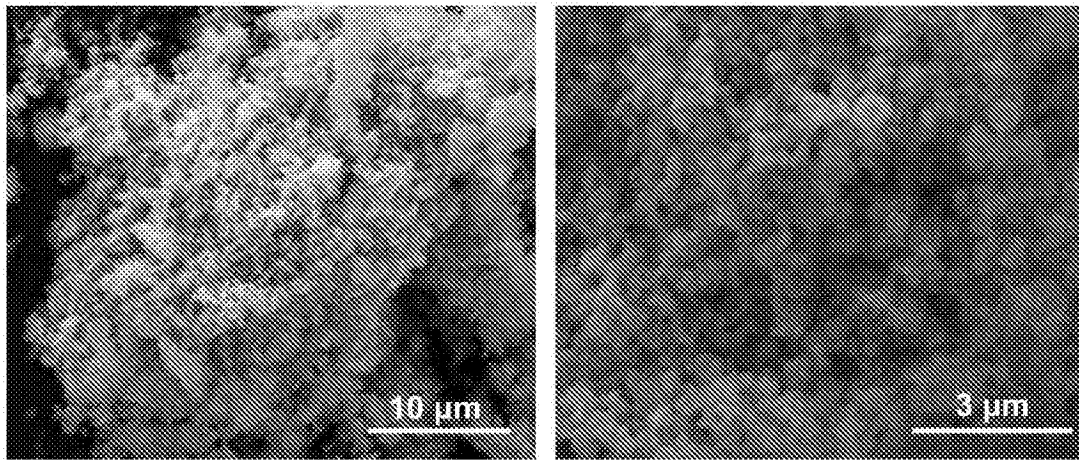


图4

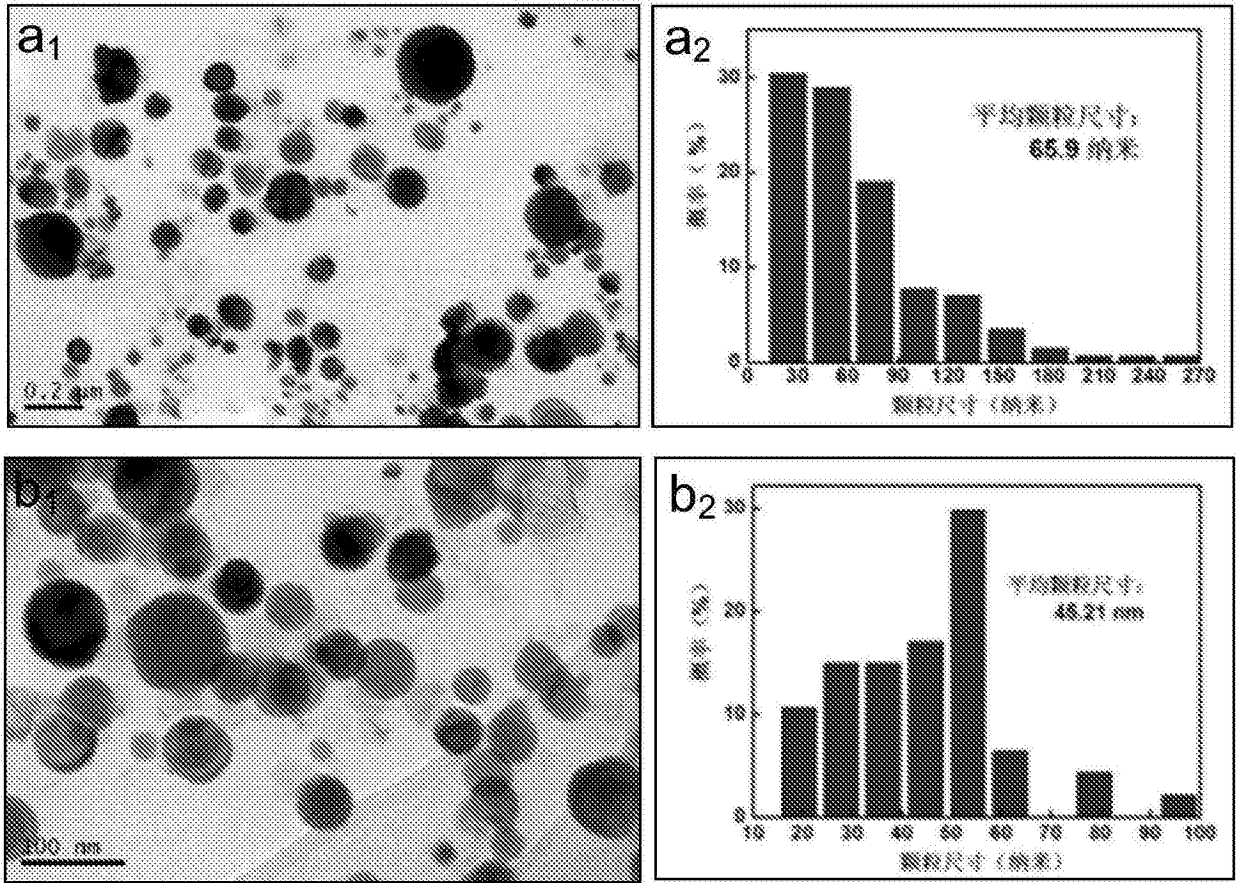


图5