



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106450251 B

(45)授权公告日 2019.06.18

(21)申请号 201611205098.X

(22)申请日 2016.12.23

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 106450251 A

(43)申请公布日 2017.02.22

(73)专利权人 合肥工业大学  
地址 230009 安徽省合肥市包河区屯溪路  
193号

(72)发明人 张朝峰 许润涛 饶娟

(74)专利代理机构 安徽省合肥新安专利代理有  
限责任公司 34101

代理人 卢敏 何梅生

(51)Int.Cl.

H01M 4/38(2006.01)

H01M 4/62(2006.01)

(56)对比文件

CN 105140477 A,2015.12.09,

CN 102931409 A,2013.02.13,

CN 101210112 A,2008.07.02,

US 2010264097 A1,2010.10.21,

Hongwei Mi et al.A Tremella-Like Nanostructure ofSilicon@void@graphene-Like Nanosheets Composite as an Anode for Lithium-Ion Batteries.《Nanoscale Research Letters》.2016,第11卷1-9.

Hua-Chao Tao et al.Effect of nitrogen on the electrochemical performance of core-shell structured Si/C nanocomposites as anode materials for Li-ion batteries.《Electrochimica Acta》.2012,第89卷394-399.

审查员 李改

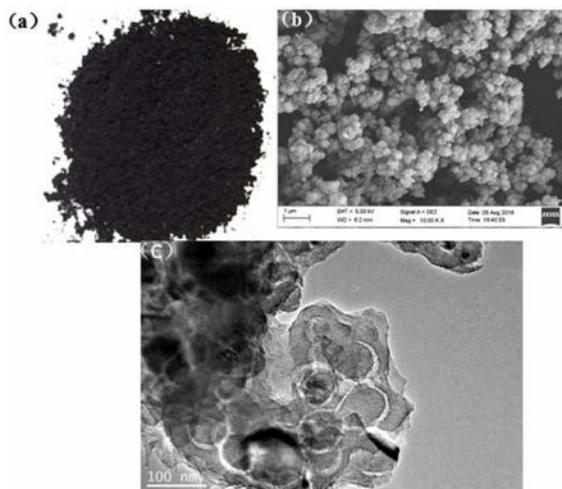
权利要求书1页 说明书3页 附图3页

(54)发明名称

一种锂离子电池负极材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种锂离子电池负极材料及其制备方法,其特征在于:是以硅纳米颗粒为原料,首先在其外表面包覆一层二氧化硅,得Si@SiO<sub>2</sub>前驱体;然后再在前驱体外表面包覆一层聚苯胺,得Si@SiO<sub>2</sub>@PANI复合材料;再对该复合材料进行煅烧,使PANI碳化氮掺杂的多孔碳,得Si@SiO<sub>2</sub>@NOC复合材料;最后再用氢氟酸进行刻蚀,去除SiO<sub>2</sub>,得Si@Void@NOC复合材料,作为锂离子电池负极材料。本发明可充放电的锂离子电池负极材料,有效解决了硅纳米材料在电池充放电过程中的体积膨胀问题,改善了电池的循环性能和倍率性能;且制备方法简单,可实现大规模生产。



1. 一种锂离子电池负极材料的制备方法,其特征在于:是以硅纳米颗粒为原料,首先在硅纳米颗粒外表面包覆一层二氧化硅,得Si@SiO<sub>2</sub>前驱体;然后再在Si@SiO<sub>2</sub>前驱体外表面包覆一层聚苯胺,得Si@SiO<sub>2</sub>@PANI复合材料;再对Si@SiO<sub>2</sub>@PANI复合材料进行煅烧,使PANI碳化为氮氧掺杂的多孔碳,多孔结构含介孔,得Si@SiO<sub>2</sub>@NOC复合材料;最后再用氢氟酸对Si@SiO<sub>2</sub>@NOC复合材料进行刻蚀,去除SiO<sub>2</sub>,得Si@Void@NOC复合材料,作为锂离子电池负极材料;具体包括如下步骤:

(1) 将0.15g硅纳米颗粒均匀分散在280mL乙醇和70mL水的混合溶液中,然后加入400μL氨水并搅拌均匀,再滴加800μL正硅酸四乙酯,反应5h,使硅纳米颗粒的外表面包覆一层二氧化硅,离心分离,得Si@SiO<sub>2</sub>前驱体;

(2) 将步骤(1)所得Si@SiO<sub>2</sub>前驱体分散在30mL去离子水中,加入2.5mL的1mol/L盐酸溶液,超声溶解1h,然后滴加200μL苯胺溶液并搅拌均匀;

将0.5g过硫酸铵溶解在1mL的1mol/L盐酸溶液中;

将反应液转移至低温反应器中,在0℃条件下将过硫酸铵的盐酸溶液滴加到反应液中,继续在0℃反应24h,使Si@SiO<sub>2</sub>前驱体的的外表面包覆一层聚苯胺,离心分离、60℃烘干,得Si@SiO<sub>2</sub>@PANI复合材料;

(3) 将所述Si@SiO<sub>2</sub>@PANI复合材料在马弗炉中惰性气氛下800℃煅烧4h,使PANI碳化为氮氧掺杂的多孔碳,多孔结构含介孔,得Si@SiO<sub>2</sub>@NOC复合材料;

(4) 将Si@SiO<sub>2</sub>@NOC复合材料浸泡在质量浓度为10%的氢氟酸中刻蚀8h,去除SiO<sub>2</sub>,得Si@Void@NOC复合材料,作为锂离子电池负极材料。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述硅纳米颗粒的直径在50~80nm。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤(3)所述惰性气氛为氩气或氮气。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤(3)中马弗炉的升温速率为5℃ min<sup>-1</sup>。

5. 一种权利要求1~4中任意一项所述制备方法所制备的锂离子电池负极材料。

## 一种锂离子电池负极材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明提供一种可充放电锂离子电池负极材料及其制备方法,属于氮氧掺杂多孔(含介孔)纳米碳材料领域。

### 背景技术

[0002] 发展可循环的锂离子电池是应对当前日益紧迫的能源与环境问题的重要措施和手段,其在不断发展的电子产品和汽车中占有很大的比重。但是传统锂离子电池负极材料一般为碳材料,其理论比容量低,限制了锂离子电池的发展。硅纳米材料在地壳中含量丰富,并且其理论比容量高,硅负极材料的理论比容量达到4200mAh/g,是下一代锂离子电池最具有潜力和优势的材料。但是,硅纳米材料导电性较差,另外,硅纳米材料有一个缺陷,当锂嵌入硅的晶胞内,会导致硅纳米材料的体积膨胀严重,使电池的容量迅速下降,电池的循环保持率较差。同时,由于固体电解质膜(SEI膜)在充放电过程中不断地形成、破坏,导致了硅纳米材料的循环性能极差。

[0003] 因此,如何解决硅纳米材料作为锂离子电池负极材料时的导电性问题,体积膨胀问题以及SEI膜的稳定性问题,对于锂离子电池的研究与发展具有重要意义。

### 发明内容

[0004] 本发明是为避免上述现有技术所存在的不足之处,提供一种锂离子电池负极材料及其制备方法,旨在解决硅纳米材料在电池充放电过程中的体积膨胀问题,改善了电池的循环性能和倍率性能。

[0005] 本发明解决技术问题,采用如下技术方案:

[0006] 本发明首先公开了一种锂离子电池负极材料的制备方法,其是以硅纳米颗粒为原料,首先在硅纳米颗粒外表面包覆一层二氧化硅,得Si@SiO<sub>2</sub>前驱体;然后再在Si@SiO<sub>2</sub>前驱体外表面包覆一层聚苯胺,得Si@SiO<sub>2</sub>@PANI复合材料;再对Si@SiO<sub>2</sub>@PANI复合材料进行煅烧,使PANI碳化氮掺杂的多孔碳,得Si@SiO<sub>2</sub>@NOC复合材料;最后再用氢氟酸对Si@SiO<sub>2</sub>@NOC复合材料进行刻蚀,去除SiO<sub>2</sub>,得Si@Void@NOC复合材料,作为锂离子电池负极材料。具体包括如下步骤:

[0007] (1) 将0.15g硅纳米颗粒均匀分散在280mL乙醇和70mL水的混合溶液中,然后加入400μL氨水并搅拌均匀,再滴加800μL正硅酸四乙酯,反应5h,使硅纳米颗粒的外表面包覆一层二氧化硅,离心分离,得Si@SiO<sub>2</sub>前驱体;

[0008] (2) 将步骤(1)所得Si@SiO<sub>2</sub>前驱体分散在30mL去离子水中,加入2.5mL的1mol/L盐酸溶液,超声溶解1h,然后滴加200μL苯胺溶液并搅拌均匀;

[0009] 将0.5g过硫酸铵溶解在1mL的1mol/L盐酸溶液中;

[0010] 将反应液转移至低温反应器中,在0℃条件下将过硫酸铵的盐酸溶液滴加到反应液中,继续在0℃反应24h,使Si@SiO<sub>2</sub>前驱体的的外表面包覆一层聚苯胺,离心分离、60℃烘干,得Si@SiO<sub>2</sub>@PANI复合材料;

[0011] (3) 将所述Si@SiO<sub>2</sub>@PANI复合材料在马弗炉中惰性气氛下800℃煅烧4h,使PANI碳化成为氮掺杂的多孔碳,得Si@SiO<sub>2</sub>@NOC复合材料;

[0012] (4) 将Si@SiO<sub>2</sub>@NOC复合材料浸泡在质量浓度为10%的氢氟酸中刻蚀8h,去除SiO<sub>2</sub>,得Si@Void@NOC复合材料,作为锂离子电池负极材料。

[0013] 上述各原料的用量可根据实际情况等比例增加。

[0014] 优选的,所述硅纳米颗粒的直径在50~80nm。

[0015] 优选的,步骤(3)所述惰性气氛为氩气或氦气。

[0016] 优选的,步骤(3)中马弗炉的升温速率为5℃ min<sup>-1</sup>。

[0017] 本发明进一步公开了利用上述所述制备方法所制备的锂离子电池负极材料。

[0018] 与已有技术相比,本发明的有益效果体现在:

[0019] 本发明可充放电的锂离子电池负极材料,有效解决了硅纳米材料在电池充放电过程中的体积膨胀问题,导电性问题,以及SEI膜稳定性问题,改善了电池的循环性能和倍率性能;且制备方法简单,可实现大规模生产。

## 附图说明

[0020] 图1为本发明所用硅纳米颗粒的光学照片(a)、扫描照片(b)及透射照片(c);

[0021] 图2为本发明所得Si@SiO<sub>2</sub>前驱体的扫描照片(a)和透射照片(b);

[0022] 图3为本发明所得Si@Void@NOC复合材料的光学照片(a)和扫描照片(b)以及透射照片(c);

[0023] 图4为本发明所得Si@Void@NOC复合材料以2A/g的倍率循环4000圈的循环图;

[0024] 图5为本发明所用硅纳米颗粒和所得Si@Void@NOC复合材料的电池倍率图。

## 具体实施方式

[0025] 为了进一步说明本发明的技术方案,下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明权利要求的限制。

[0026] 下述实施例中所使用实验方法如无特殊说明,均为常规方法。

[0027] 下列实施例中所用试剂、材料等如无特殊说明,均可从商业途径获得。

[0028] 下述实施例中电池性能测试均采用蓝电电池测试系统,是将下述实施例中的锂离子电池负极材料、科琴黑以及PVDF按照质量比为70:20:10混合均匀溶于NMP溶液中,研磨30分钟后,均匀地涂于铜箔集流体上制成工作电极,玻璃纤维为隔膜,电解液为二元电解液,在充满氩气手套箱中组装成2032纽扣电池,测试电压范围为0.01V-3V vs Li<sup>+</sup>/Li。

[0029] 实施例1

[0030] 本实施例按如下步骤制备锂离子电池负极材料:

[0031] (1) 称取0.15g商业硅纳米颗粒(直径80nm),加入到280mL乙醇和70mL水的混合溶液中,在超声机中室温(不超过30℃)超声溶解40分钟,使硅纳米颗粒均匀分散;再加入400μL的氨水(28.4mol/L),搅拌30分钟后,缓慢滴加800μL的正硅酸四乙酯,反应5h,使硅纳米颗粒的外表面包覆一层二氧化硅,离心分离,得Si@SiO<sub>2</sub>前驱体,收集样品于离心管中,等待后续步骤进行。

[0032] (2) 将步骤(1)所得Si@SiO<sub>2</sub>前驱体分散在30mL去离子水中,紧接着加入2.5mL 1mol/L的盐酸溶液,超声溶解1h(注意在超声的过程中溶液的温度不超过28℃);然后转移到搅拌机上,缓慢滴加200μL苯胺溶液(滴加过程要避光操作),搅拌15min;称取0.5g过硫酸铵溶解在1mL 1mol/L的盐酸溶液中;将反应液转移到低温反应器中,反应设置温度为0℃,将过硫酸铵的盐酸溶液缓慢滴加到反应液中(加入过硫酸铵的过程中必须缓慢滴加,防止团聚,导致形貌不好看),继续在0℃的环境下反应24小后,使Si@SiO<sub>2</sub>前驱体的外表面包覆一层聚苯胺,离心收集样品并在60℃的烘箱中烘干,得Si@SiO<sub>2</sub>@PANI复合材料。

[0033] (3) 将Si@SiO<sub>2</sub>@PANI复合材料放置在马弗炉中,同时缓慢地通入惰性气体,以5℃ min<sup>-1</sup>的升温速率升至800℃后保温4小时后,自然降温至室温,使PANI碳化为氮掺杂的多孔碳,得Si@SiO<sub>2</sub>@NOC复合材料。

[0034] (4) 将Si@SiO<sub>2</sub>@NOC复合材料浸泡在浓度为10%的氢氟酸中刻蚀8h,去除SiO<sub>2</sub>,得Si@Void@NOC复合材料,作为锂离子电池负极材料。

[0035] 图1为本实施例所用硅纳米颗粒的光学照片(a)、扫描照片(b)及透射照片(c)。图2为本实施例所得Si@SiO<sub>2</sub>前驱体的扫描照片(a)和透射照片(b)。

[0036] 图3为本实施例所得Si@void@NOC复合材料的光学照片(a)、扫描照片(b)和透射照片(c)。从图中可以看出Si纳米球外面包覆了一层碳材料。

[0037] 图4为本实施例所得Si@Void@NOC复合材料作以2A/g的倍率循环4000圈的循环图。从图中可以看出此复合材料以2A/g的倍率循环4000圈,仍然能够保持很好的循环性,电池电化学性能相对较好。

[0038] 图5为本实施例所得Si@Void@NOC复合材料的电池倍率图,同时以硅纳米颗粒的电池倍率图作为对比。从图中可以看出Si@Void@NOC复合材料以不同的倍率进行循环,循环比容量较好,循环保持率稳定、倍率性能佳,较硅纳米颗粒有很大的改善。

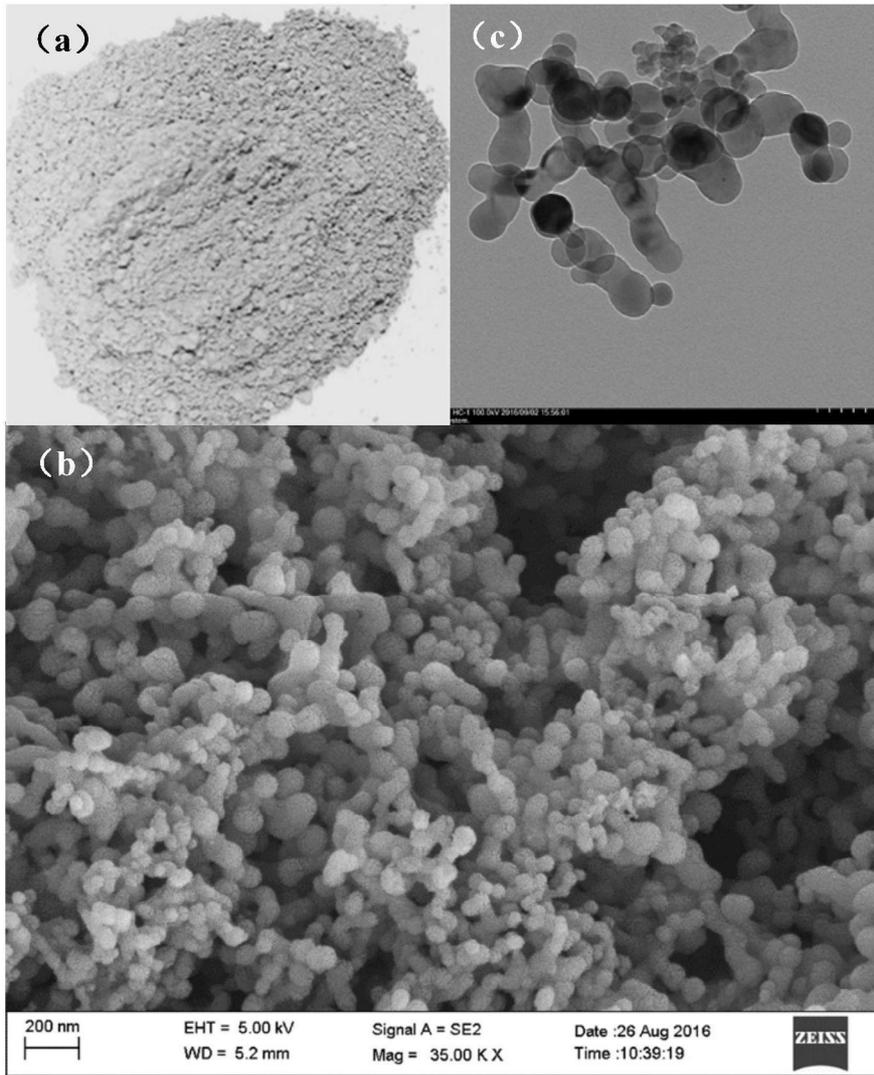


图1

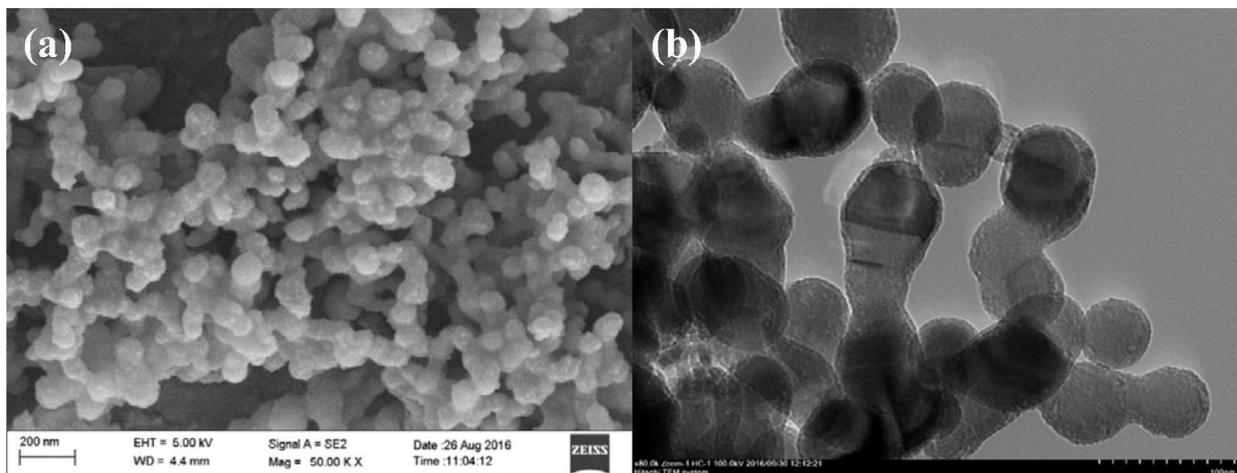


图2

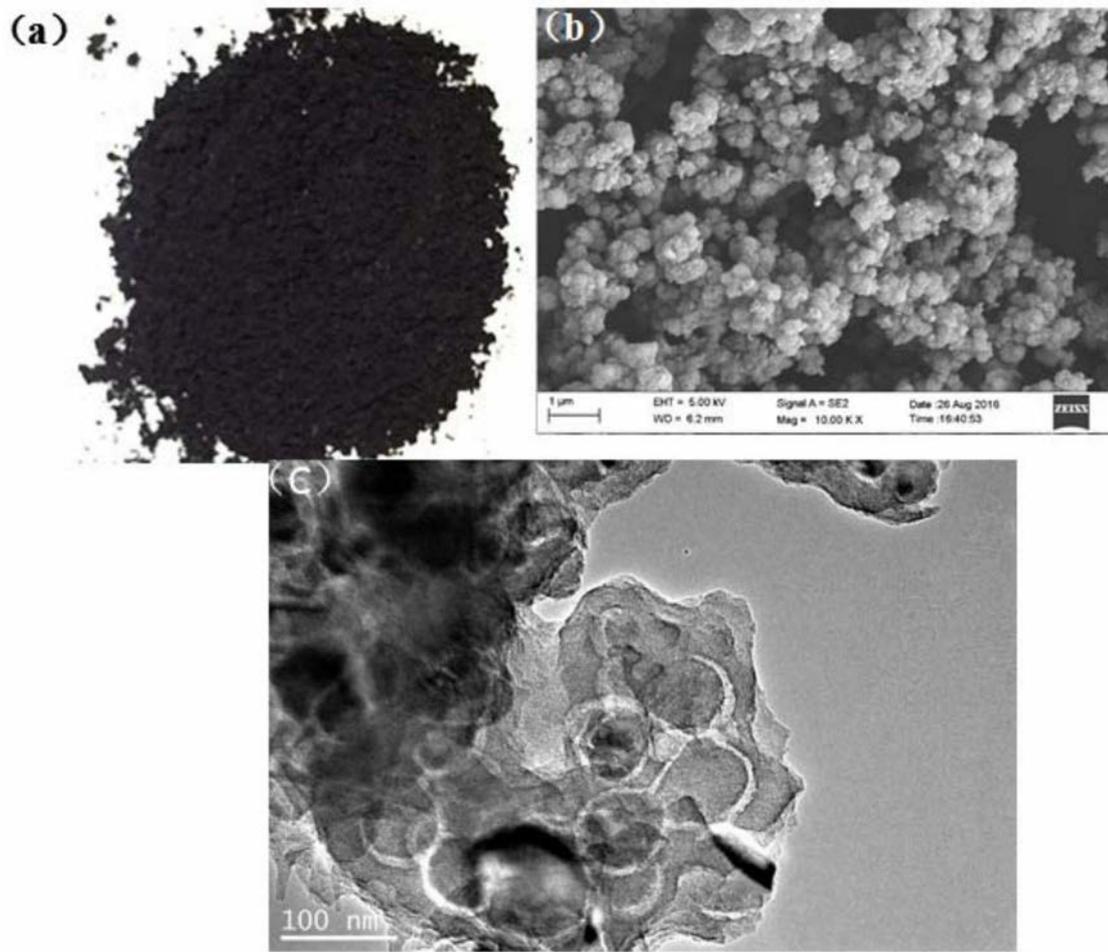


图3

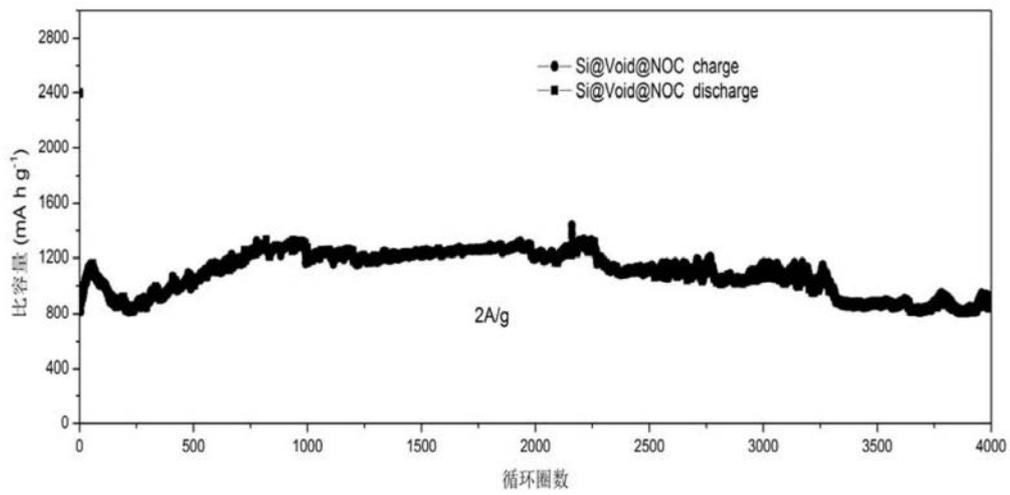


图4

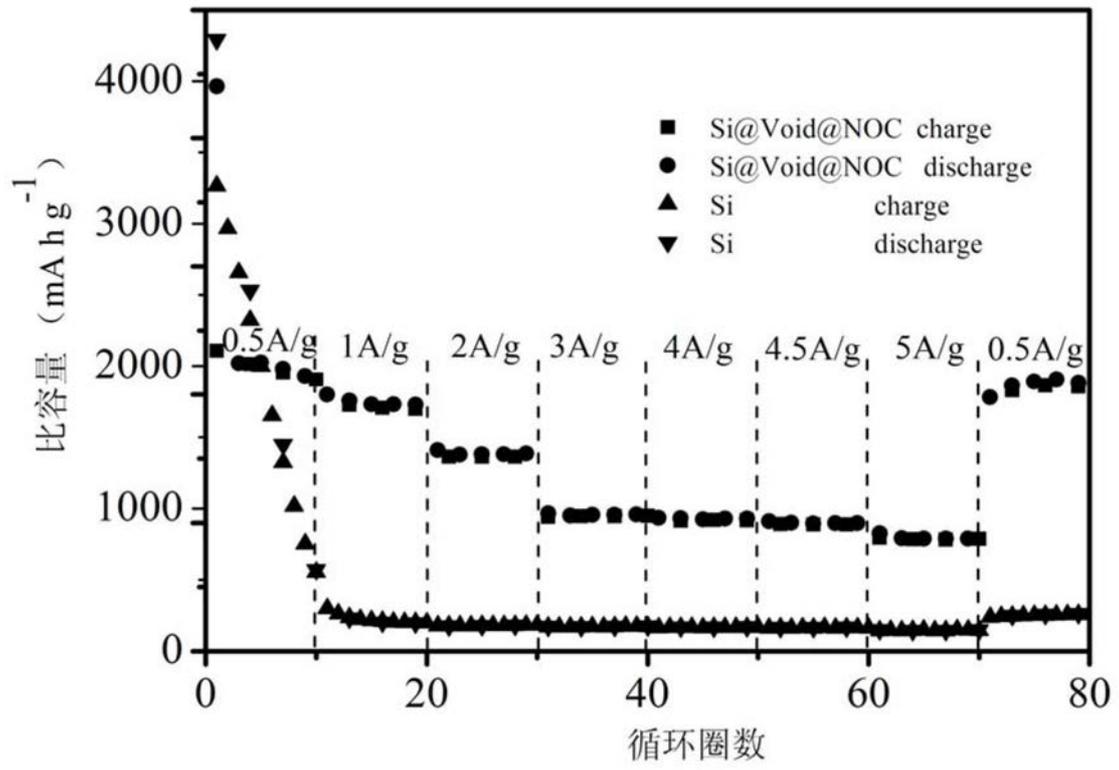


图5