



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 106941174 B

(45)授权公告日 2019.05.03

(21)申请号 201710323485.1

(22)申请日 2017.05.10

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106941174 A

(43)申请公布日 2017.07.11

(73)专利权人 中国林业科学研究院林产化学工业研究所

地址 210042 江苏省南京市玄武区锁金5村16号

(72)发明人 王丹 孙佩佩 陈金伟 商士斌 宋湛谦

(74)专利代理机构 南京苏创专利代理事务所 (普通合伙) 32273

代理人 沈振涛

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/38(2006.01)

H01M 4/583(2010.01)

B82Y 30/00(2011.01)

H01M 10/0525(2010.01)

(56)对比文件

CN 106450251 A,2017.02.22,

CN 106450251 A,2017.02.22,

CN 105006547 A,2015.10.28,

CN 104176725 A,2014.12.03,

审查员 周小沫

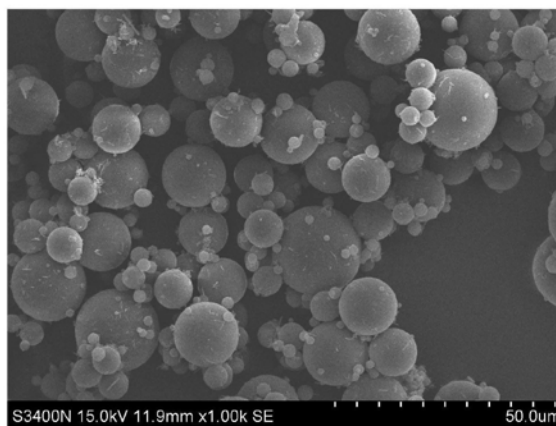
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

一种氮掺杂硅炭复合负极材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种氮掺杂硅炭复合负极材料,包括纳米Si芯层以及包裹在纳米Si芯层外围的氮掺杂炭层,其中硅的质量含量为 $(27.32 \pm 0.2)\%$ 。本发明氮掺杂硅炭复合负极材料,球型顺滑规整,分散性较好,将其用作锂离子电池负极材料的活性物质,测试其电化学性能(电流密度:100mA/g,电压:0.02-1.5V),结果表明,复合材料的比容量及循环稳定性均优于纯硅负极,材料的容量保持率较高;本发明制备方法简单,条件温和、反应时间短、易操作、氮含量高。



1. 一种氮掺杂硅炭复合负极材料的制备方法,其特征在于:氮掺杂硅炭复合负极材料包括纳米Si芯层以及包裹在纳米Si芯层外围的氮掺杂炭层,其中硅的质量含量为 $(27.32 \pm 0.2)\%$ ;

氮掺杂硅炭复合负极材料的制备方法,依次按照如下步骤进行:

1) 通过溶胶凝胶法在纳米Si表面包覆一层 $\text{SiO}_2$ ,得到 $\text{Si@SiO}_2$ ,其中Si与 $\text{SiO}_2$ 的质量比为 $3: (5 \pm 1)$ ;

2) 将丙烯酰胺、N,N-亚甲基双丙烯酰胺以及过硫酸钾室温下搅拌溶解于去离子水中,然后将 $\text{Si@SiO}_2$ 超声分散于其中,作为水相;其中,丙烯酰胺、N,N-亚甲基双丙烯酰胺、过硫酸钾、水、 $\text{Si@SiO}_2$ 的质量比为 $5: (0.2 \pm 0.1): (0.054 \pm 0.01): (15 \pm 2): (1.5 \pm 0.2)$ ;

3) 将司盘80搅拌溶解于环己烷中,溶解后持续搅拌 $0.5 \pm 0.1\text{h}$ ,作为油相;其中,司盘80与丙烯酰胺的质量比为 $(0.15 \pm 0.02): 1$ ,环己烷的用量为每克司盘80用 $100 \pm 5\text{mL}$ ;

4) 将水相滴加至油相中,在 $9000 \pm 500\text{r/min}$ 下剪切 $20 \pm 5\text{ min}$ ,然后在 $500 \pm 100\text{ r/min}$ 搅拌速度、氮气保护下进行反相悬浮聚合反应,反应温度在 $0.5\text{ h}$ 内从室温缓慢升至 $50\text{--}60^\circ\text{C}$ ,升温到位后继续搅拌 $0.5 \pm 0.1\text{ h}$ ,然后向反应体系中加入促凝剂溶液,继续反应 $1.5 \pm 0.2\text{ h}$ ,反应结束后,向反应体系中加入无水乙醇洗涤, $80 \pm 5^\circ\text{C}$ 干燥 $8 \pm 1\text{ h}$ ,得到聚丙烯酰胺包覆 $\text{Si@SiO}_2$ 的复合微球,其中促凝剂溶液为浓度为 $0.1 \pm 0.01\text{g/mL}$ 的N,N,N',N'-四甲基乙二胺水溶液,N,N,N',N'-四甲基乙二胺与丙烯酰胺的质量比为 $0.02: (1 \pm 0.1)$ ;

5) 将复合微球在氩气氛围中高温活化,冷却后用HF刻蚀 $\text{SiO}_2$ ,洗涤至中性, $80 \pm 5^\circ\text{C}$ 真空干燥 $8 \pm 1\text{ h}$ 得到氮掺杂硅炭复合负极材料。

2. 如权利要求1所述的氮掺杂硅炭复合负极材料的制备方法,其特征在于:氮掺杂硅炭复合负极材料的平均粒径为 $10.1 \pm 0.5\text{ }\mu\text{m}$ 。

3. 如权利要求1或2所述的氮掺杂硅炭复合负极材料的制备方法,其特征在于: $\text{Si@SiO}_2$ 与丙烯酰胺单体的质量比为 $0.3:1$ 。

4. 如权利要求1或2所述的氮掺杂硅炭复合负极材料的制备方法,其特征在于:步骤5)中高温活化为:将复合微球升温至 $700\text{--}800^\circ\text{C}$ ,恒温 $2\text{--}3\text{ h}$ ,升温为速率 $5 \pm 1^\circ\text{C/min}$ 。

5. 如权利要求1或2所述的氮掺杂硅炭复合负极材料的制备方法,其特征在于:步骤3)中油相得配制在 $30 \pm 5^\circ\text{C}$ 下完成。

6. 如权利要求5所述的氮掺杂硅炭复合负极材料的制备方法,其特征在于:步骤4)中的升温为反应温度在 $0.5\text{ h}$ 内从 $30 \pm 5^\circ\text{C}$ 缓慢升至 $50\text{--}60^\circ\text{C}$ 。

## 一种氮掺杂硅炭复合负极材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种氮掺杂硅炭复合负极材料及其制备方法,属于电化学领域。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池因具有能量密度高、无记忆效应、长循环寿命等优异的电化学性能备受关注。随着高科技产品的迅猛发展,人们对于锂离子电池负极材料的要求越来越苛刻。作为新型高容量负极材料,硅的嵌脱锂电位低,是很有发展前景的锂离子电池负极材料之一[Energy&Environmental Science,2011,4,3243-3262],然而在充放电过程中,硅具有严重的体积效应,在与锂形成合金时发生体积膨胀(>300%),容量快速衰减,并破坏电极材料的结构,从而导致电极粉化,这成为限制硅负极实现商业化的难点[Electrochemistry Communications,2007,9,796-800]。炭材料与人类的生活密切相关,因具有导电性好、耐热性良好、高导热系数、表面化学惰性等诸多优点,而被广泛用作锂离子电池电极材料,将硅与炭材料适宜复合,有利于改善材料的电化学性能。

[0003] 最近,研究者热衷于将炭材料进行修饰改性,其中氮掺杂炭材料成为研究热点。氮原子的原子半径与碳原子的相接近,将氮原子掺杂进炭材料中可以在碳原子表面增加活性位点,进而增加负极材料的可逆容量,也可以提高材料的导电性。氮掺杂炭材料的方法有很多,Chen等认为主要分为利用氨气、氨水等处理炭材料的后处理法和直接利用含氮材料为前驱体进行高温热解的方法,但前者得到的材料的含氮量较低,而后者可以制备含氮量较高的氮掺杂炭材料[ACS Nano,2012,6,7092-7102]。Lei等以吡咯为氮源制备了氮掺杂复合负极材料,改善了材料的电化学性能[Electrochimica Acta,2016,192,22-29]。

[0004] 目前氮掺杂复合材料的制备仍存在如下问题:

[0005] 1、反应条件比较苛刻,如高温或者反应时间比较长等,增加了实验成本。

[0006] 2、反应需要额外引入氮气、氨气等对材料进行后处理,操作更繁琐,且含氮量较低。

### 发明内容

[0007] 为了解决现有技术中存在的上述缺陷,本发明提供一种氮掺杂硅炭复合负极材料及其制备方法。

[0008] 为解决上述技术问题,本发明所采用的技术方案如下:

[0009] 一种氮掺杂硅炭复合负极材料,包括纳米Si芯层以及包裹在纳米Si芯层外围的氮掺杂炭层,其中硅的质量含量为 $(27.32 \pm 0.2)\%$ 。

[0010] 为了提高复合材料的电化学性能,复合材料的平均粒径为 $10.1 \pm 0.5\mu\text{m}$ 。

[0011] 为了简化操作,同时保证所得材料的电化学性能,氮掺杂硅炭复合负极材料的制备方法,先通过溶胶凝胶法在纳米Si表面包覆一层 $\text{SiO}_2$ ,得到 $\text{Si@SiO}_2$ ;然后再通过反相悬浮聚合,利用聚丙烯酰胺包覆 $\text{Si@SiO}_2$ ,高温活化后利用HF刻蚀 $\text{SiO}_2$ ,得到氮掺杂硅炭复合负极材料。

[0012] 为了进一步提高反应效率,同时保证所得材料的电化学性能,反相悬浮聚合所用单体为丙烯酰胺,交联剂为N,N-亚甲基双丙烯酰胺,引发剂为过硫酸钾,促凝剂为N,N,N',N'-四甲基乙二胺。

[0013] 为了进一步提高复合材料的电化学性能,Si@SiO<sub>2</sub>与丙烯酰胺单体的质量比为(0.3±0.1):1。

[0014] 上述氮掺杂硅炭复合负极材料的制备方法,依次按照如下步骤进行:

[0015] 1) 通过溶胶凝胶法在纳米Si表面包覆一层SiO<sub>2</sub>,得到Si@SiO<sub>2</sub>,其中Si与SiO<sub>2</sub>的质量比为3:(5±1);

[0016] 2) 将丙烯酰胺、N,N-亚甲基双丙烯酰胺以及过硫酸钾室温下搅拌溶解于去离子水中,然后将Si@SiO<sub>2</sub>超声分散于其中,作为水相;其中,丙烯酰胺、N,N-亚甲基双丙烯酰胺、过硫酸钾、水、Si@SiO<sub>2</sub>的质量比为:5:(0.2±0.1):(0.054±0.01):(15±2):(1.5±0.2),Si@SiO<sub>2</sub>与丙烯酰胺的质量比为0.3:1;

[0017] 3) 将司盘80搅拌溶解于环己烷中,溶解后持续搅拌0.5±0.1h,作为油相;其中,司盘80与丙烯酰胺的质量比为(0.15±0.02):1,环己烷的用量为每克司盘80用100±5mL;

[0018] 4) 将水相滴加至油相中,在9000±500r/min下剪切20±5min,然后在500±100r/min搅拌速度、氮气保护下进行反相悬浮聚合反应,反应温度在0.5h内从室温缓慢升至50-60℃,升温到位后继续搅拌0.5±0.1h,然后向反应体系中加入1mL的促凝剂溶液,继续反应1.5±0.2h,反应结束后,向反应体系中加入无水乙醇洗涤,80±5℃干燥8±1h,得到聚丙烯酰胺包覆Si@SiO<sub>2</sub>的复合微球,其中促凝剂溶液为浓度为0.1±0.01g/mL的N,N,N',N'-四甲基乙二胺水溶液,N,N,N',N'-四甲基乙二胺与丙烯酰胺的质量比为0.02:(1±0.1);

[0019] 5) 将复合微球在氩气氛围中高温活化,冷却后用HF刻蚀SiO<sub>2</sub>,洗涤至中性,80±5℃真空干燥8±1h得到氮掺杂硅炭复合负极材料。

[0020] 步骤4)中洗涤至溶液中没有环己烷、司盘80等为止,一般来说洗涤4次即可。

[0021] 为了保证所得复合材料的电化学性能,高温活化为:将复合微球升温至700-800℃,恒温2-3h,升温为速率5±1℃/min。

[0022] 为了保证所得产品质量,步骤3)中油相得配制在30±5℃下完成。步骤4)中的升温为反应温度在0.5h内从30±5℃缓慢升至50-60℃。

[0023] 本发明未提及的技术均参照现有技术。

[0024] 本发明氮掺杂硅炭复合负极材料,球型顺滑规整,分散性较好,将其用作锂离子电池负极材料的活性物质,测试其电化学性能(电流密度:100mA/g,电压:0.02-1.5V),结果表明,复合材料的比容量及循环稳定性均优于纯硅负极,材料的容量保持率较高;本发明制备方法简单,条件温和、反应时间短、易操作、氮含量高。

## 附图说明

[0025] 图1是实施例1中丙烯酰胺、聚丙烯酰胺及C/N-Si-800的FT-IR图。

[0026] 图2是实施例1中C/N-Si-800的SEM图。

[0027] 图3是实施例1中纳米硅、C/N-800及C/N-Si-800的恒电流充放电循环及库伦效率曲线图。

[0028] 图4是实施例1中C/N-Si-800的热重曲线。

[0029] 图5是实施例2中C/N-800及C/N-Si-800的XRD图。

[0030] 图6是实施例3中C/N-Si-800的XPS图。

### 具体实施方式

[0031] 为了更好地理解本发明,下面结合实施例进一步阐明本发明的内容,但本发明的内容不仅仅局限于下面的实施例。

[0032] Si@SiO<sub>2</sub>的制备:参考文章:Guangyu Zhao,Yufeng Meng,Naiqing Zhang,et al.High storage performance of core-shell Si@C nanoparticle as lithium ion battery anode material.Materials Letters,2013,96:170-173.(核壳结构的Si@C纳米锂离子电池负极材料的高储存性能研究.材料快报,2013,96:170-173.),其中Si与SiO<sub>2</sub>的质量比为3:5;

[0033] 实施例1

[0034] 步骤1:取5g丙烯酰胺、0.2g N,N-亚甲基双丙烯酰胺以及0.054g过硫酸钾室温下搅拌溶解于15mL去离子水中,结束后将1.5g Si@SiO<sub>2</sub>超声分散于上述溶液中,作为水相;将0.75g司盘80搅拌溶解于75mL环己烷中,搅拌0.5h,作为油相;然后将水相滴加至油相中,在9000r/min下剪切20min,结束后在500r/min搅拌速度、氮气保护下进行反相悬浮聚合反应,反应温度从30℃缓慢升至55℃,0.5h后向反应体系中加入1mL稀释的促凝剂溶液(取1mL N,N,N',N'-四甲基乙二胺将其稀释至10mL,作为促凝剂溶液使用),继续反应1.5h。反应结束后,向反应体系中加入无水乙醇,得到聚丙烯酰胺包覆Si@SiO<sub>2</sub>的复合微球,利用无水乙醇反复洗涤4次,每次无水乙醇的用量为150ml,80℃干燥8h。

[0035] 步骤2:将复合微球在氩气氛围中升温至800℃高温,并恒温2h,升温速率5℃/min。冷却后用HF刻蚀SiO<sub>2</sub>,洗涤至中性、干燥后,真空干燥得到氮掺杂硅炭复合负极材料C/N-Si-800。

[0036] 将制备的复合材料作为锂离子电池负极材料的活性物质与乙炔黑、粘结剂LA133按照质量比为8:1:1的比例混匀调成浆料后涂覆于铜箔上,将涂布后的电极在60℃下干燥4h,冷却后利用粉末压片机对其进行压片,表压10MPa,利用冲片机将上述压实的极片加工成电极片(直径:14mm),称量,然后将电极片在120℃下真空干燥12h,得到电极片。以该电极片为工作电极,金属锂片(厚度0.2mm,直径14mm)为对电极,聚丙烯薄膜为隔膜,浓度为1mol/L的LiPF<sub>6</sub>+EC/DMC/EMC(EC/DMC/EMC的体积比为1:1:1)溶液为电解液,将其组装成CR2032型纽扣。

[0037] 电化学测试:在100mA/g的电流密度下,0.02-1.5V的电压范围内对扣式电池进行充放电,测试其循环性能。

[0038] 如图1所示为实施例1中丙烯酰胺、聚丙烯酰胺及C/N-Si-800的FT-IR图。根据图1中曲线a可见,3338cm<sup>-1</sup>及3163cm<sup>-1</sup>分别为AM(丙烯酰胺)中N-H的不对称和对称伸缩振动,2813cm<sup>-1</sup>对应于=CH<sub>2</sub>的伸缩振动,1666cm<sup>-1</sup>处为酰胺中C=O的特征吸收峰,又常被称作酰胺I带,1610cm<sup>-1</sup>处为C=C的吸收峰,1424cm<sup>-1</sup>为C-N的伸缩振动吸收;AM聚合得到PAM(聚丙烯酰胺),从图1中曲线b的FT-IR图谱可看出,AM中的=CH<sub>2</sub>经过聚合之后得到-CH<sub>2</sub>-,故2813cm<sup>-1</sup>处吸收峰移动至2930cm<sup>-1</sup>处,且原本位于1610cm<sup>-1</sup>处属于C=C的伸缩振动吸收峰几乎消失不见,由此可见AM的聚合效果很好。曲线c为PAM包覆纳米硅经过高温活化后得到的C/N-Si-

800的FT-IR图,在该曲线上可以明显看出C=O、-CH<sub>2</sub>-及C-N的吸收峰大大减弱,这主要归因于材料高温条件下的充分炭化。

[0039] 由图2可见复合微球的球型较为规整,存在部分小粒径微球,且微球表面略微粗糙,这是因为聚丙烯酰胺与Si@SiO<sub>2</sub>的表面亲和力不高造成的,但微球之间几乎无粘结,可以用作复合负极材料。

[0040] 由图3可见,当以纯硅为负极时,负极材料的循环稳定性很差,不可逆容量较大,充放电比容量衰减很迅速,当仅以C/N-800为负极时,负极材料的循环稳定性较好,但是充放电比容量始终很低,无法满足高比容量负极材料的条件,而C/N-Si-800的循环稳定性较好,首次放电比容量为1055.5mAh/g,首次库伦效率为71.2%,当持续循环40次时,除第一圈循环外,C/N-Si-800的库伦效率较高,均在99%以上,循环3次之后,其充放电比容量即高于纯硅负极,且循环至40次时,其放电比容量为557.4mAh/g,明显看出C/N-Si-800比纯硅负极的循环使用寿命更长,容量保持率更好。

[0041] 如图4所示,利用热重分析测定硅的含量,空气气氛,温度范围为室温至800℃,升温速率为10℃/min,原理是在高温条件下,材料中的炭与空气中的二氧化碳发生反应,高温煅烧后残余的样品含量即为复合材料中硅的含量。

[0042] 氮含量利用XPS分析测定,为6.83%。

[0043] 实施例2

[0044] 步骤1:处理反相悬浮聚合反应的温度为50℃,其它条件与实施例1中的步骤1相一致。

[0045] 步骤2:将复合微球在氩气氛围中800℃高温活化,并恒温2.5h,其它条件与实施例1中的步骤2相同。

[0046] 电化学测试步骤同实施例1。

[0047] 本实施例所得的材料的首次放电比容量为,首次库伦效率为1050.9mAh/g,首次库伦效率为71.3%。循环20次之后,容量保持率为63.5%。

[0048] 图4是将聚丙烯酰胺及聚丙烯酰胺包覆纳米硅材料在惰性气氛下经800℃活化后得到的C/N-800及C/N-Si-800的XRD图,曲线a结果表明在衍射角 $2\theta=25^\circ$ 及 $43^\circ$ 的宽衍射峰,是无定形碳的特征吸收峰,分别对应于石墨(002)及(100)晶面;由曲线b可见,C/N-Si-800中除了出现无定形碳的弥散峰外,还在 $2\theta=28.47.56$ 及 $69^\circ$ 附近出现了硅的衍射峰,它们分别对应于硅(111)、(220)、(311)及(400)晶面,由此可见,氮掺杂的炭包覆,并未改变纳米硅的晶型结构。

[0049] 实施例3

[0050] 步骤1:处理反相悬浮聚合反应的温度为53℃,其它条件与实施例1中的步骤1相一致。

[0051] 步骤2:将复合微球在氩气氛围中700℃高温活化,并恒温3h,其它条件与实施例1中的步骤2相同。

[0052] 电化学测试步骤同实施例1。

[0053] 本实施例所得的材料的首次放电比容量为,首次库伦效率为1027.4mAh/g,首次库伦效率为70.9%。循环20次之后,容量保持率为61.9%。

[0054] 图5是实施例3中C/N-Si-700的N1XPS图。结果表明,C/N-Si-700中存在3种类型的

氮,分别为吡啶型(398.2eV),吡咯型(399.8eV)及石墨型(401.1eV)。第一性原理研究指出氮掺杂炭材料中的吡啶型及吡咯型氮有利于改善材料的锂离子储存能力,而石墨型氮则有利于提高炭材料的导电性。

[0055] 实施例4

[0056] 步骤1:处理反相悬浮聚合反应的温度为50℃,其它条件与实施例1中的步骤1相一致。

[0057] 步骤2:将复合微球在氩气氛围中750℃高温活化,并恒温2h,其它条件与实施例1中的步骤2相同。

[0058] 电化学测试步骤同实施例1。

[0059] 本实施例所得的材料的首次放电比容量为,首次库伦效率为1041.3mAh/g,首次库伦效率为71.2%。循环20次之后,容量保持率为62.4%。

[0060] 对比例

[0061] 步骤1:除了反应原料中不添加Si@SiO<sub>2</sub>之外,其他条件同实施例1中的步骤1,得到聚丙烯酰胺微球。

[0062] 步骤2:将聚丙烯酰胺微球在氩气氛围中800℃高温活化,并恒温2h,升温速率5℃/min,得到C/N-800。

[0063] 对比例中C/N-800的充放电数据及XRD分析分别见图3、图4。

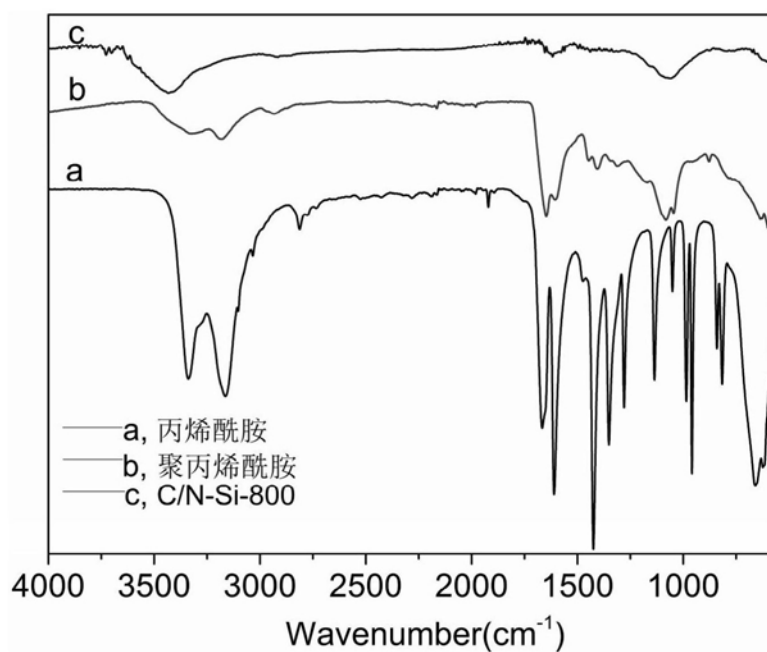


图1

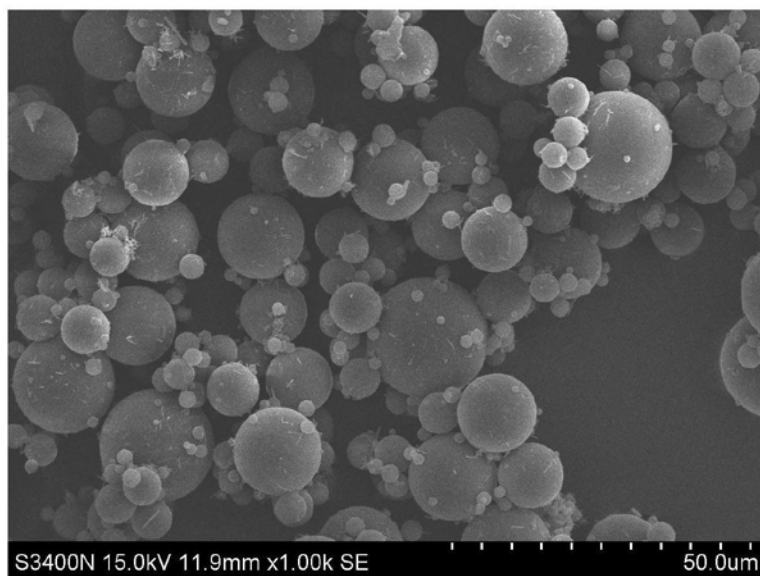


图2



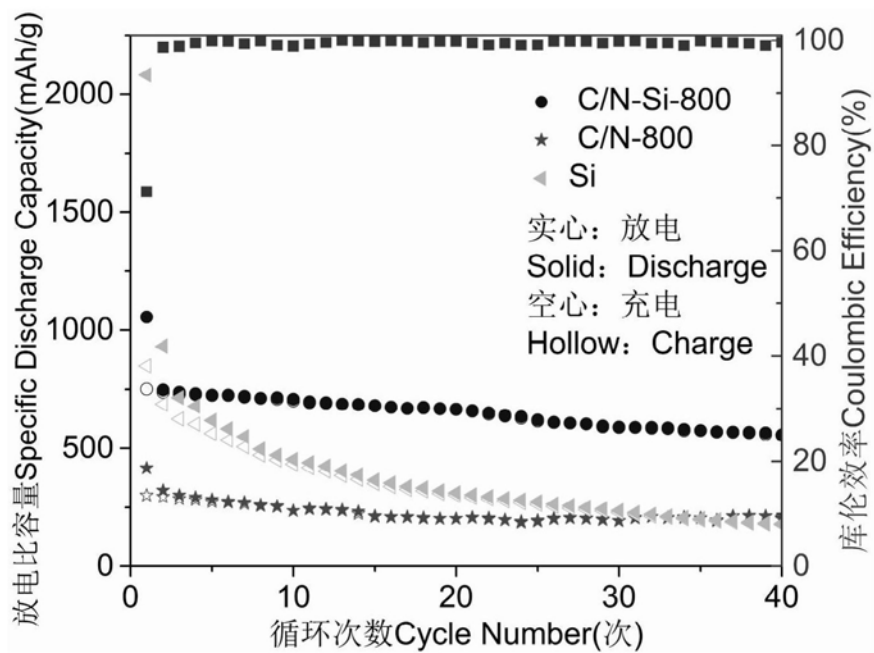


图3

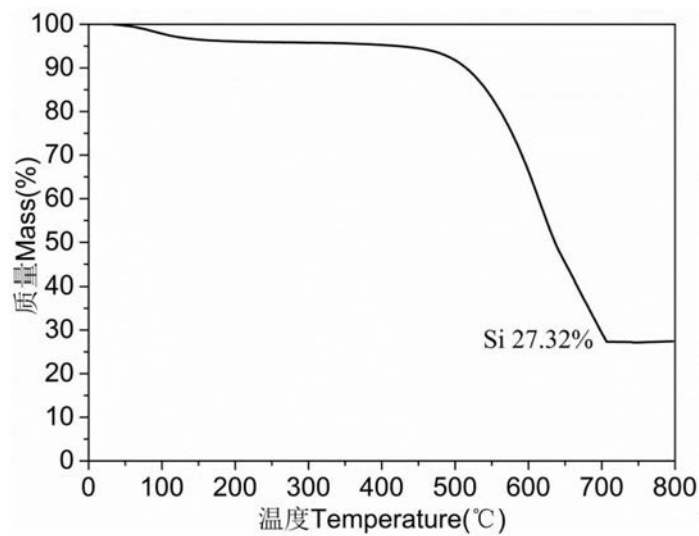


图4

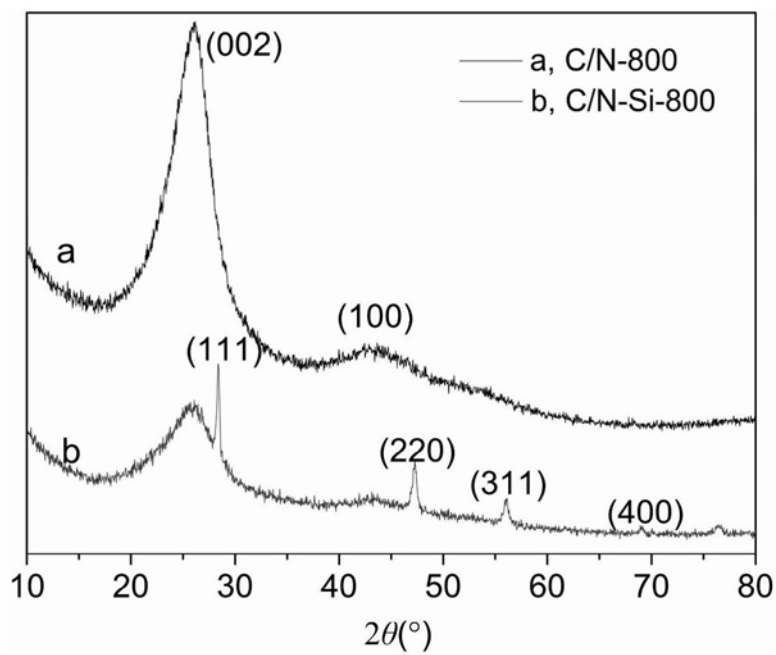


图5

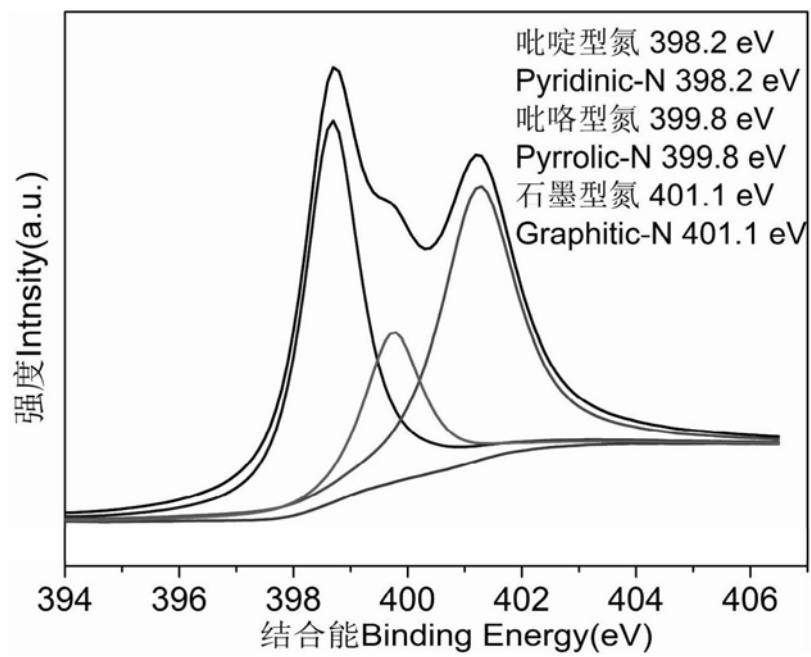


图6