



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114105145 B

(45) 授权公告日 2023.10.10

(21) 申请号 202111412011.7

C01B 32/05 (2017.01)

(22) 申请日 2021.11.25

H01M 4/36 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

H01M 4/38 (2006.01)

申请公布号 CN 114105145 A

H01M 4/62 (2006.01)

(43) 申请公布日 2022.03.01

(56) 对比文件

(73) 专利权人 武汉科技大学

CN 105870427 A, 2016.08.17

地址 430081 湖北省武汉市青山区和平大道947号武汉科技大学钢铁楼805室

CN 110335998 A, 2019.10.15

(72) 发明人 霍开富 项奔 高标 付继江  
余永年

CN 107215874 A, 2017.09.29

CN 102237519 A, 2011.11.09

CN 108269989 A, 2018.07.10

US 2015364754 A1, 2015.12.17

US 2019355980 A1, 2019.11.21

(74) 专利代理机构 北京君有知识产权代理事务所(普通合伙) 11630

审查员 强婧

专利代理师 焦丽雅

(51) Int. Cl.

C01B 33/021 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(54) 发明名称

碳外包覆三维多孔硅负极材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

碳外包覆三维多孔硅负极材料及其制备方法和应用,将一定质量比的冶金硅粉与工业镁粉置于混料机中混合,使硅粉与镁粉均匀混合,然后在惰性气氛中热反应;将上述反应得到的含硅化镁的粗产物进行破碎、砂磨至1-5 μm;将上述分级得到的细粉在含氮的气氛旋转窑炉中进行氮化反应。待上述中氮化反应完成时,将含氮的气氛转换为含碳的气氛,进行化学气相沉积(CVD)反应。将上述中得到的产物用盐酸酸洗,除去副产物氮化镁,然后进行离心、干燥,得到“核壳型”碳外包覆多孔硅负极材料。该方法制备的碳外包覆三维多孔硅负极材料,原料来源广泛,制备过程简单、连续、高效,可规模化生产,用于锂离子电池的负极材料循环性能优异,电池的电极膜溶胀低,具有很好的商业应用前景。

1. 碳外包覆三维多孔硅负极材料制备方法, 所述碳外包覆多孔硅负极材料为大规模可控制备“核壳型”碳外包覆多孔硅负极材料, 其特征为: 所述制备方法包括如下步骤:

步骤1: 将一定质量比的冶金硅粉与工业镁粉置于混料机中混合, 使硅粉与镁粉均匀混合;

步骤2: 将步骤1中混合均匀的粉末置于坩埚中, 然后将坩埚置于氩气气氛箱式炉中, 以升温速率为 $1-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至一定温度并保温一定时间, 保温结束后随炉冷却取出;

步骤3: 将步骤2中所得产物进行气流粉碎筛分, 得到粒度分布一定微米的合金粉末;

步骤4: 将步骤3筛分出的粉末置于旋转窑炉中, 排完旋转窑炉炉腔里的氧后通入 $\text{N}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{NH}_3/\text{N}_2$ 或 $\text{NH}_3/\text{Ar}$ 混合气, 进行 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 的氮化反应;

步骤5: 在步骤4保温结束后, 保持 $\text{N}_2$ 的通入, 升温, 随后通入乙炔气体进行CVD包碳, 该过程持续一段时间;

步骤6: 待步骤5结束后通过升高进气端的炉腔将反应后的物料转移至无氧的过渡舱冷却, 取完后将炉腔降至水平, 然后加入下一批硅化镁进炉反应, 整个过程无需将炉腔温降至室温, 从而达到批量可连续制备;

步骤7: 将步骤6中在过渡舱降至室温的物料取出, 随后用盐酸酸洗, 酸洗时间到后, 离心至中性, 随后真空干燥。

2. 根据权利要求1所述的碳外包覆三维多孔硅负极材料制备方法, 其特征为: 所述步骤1进一步包括将冶金硅粉与工业镁粉按质量比 $1:1.8$ 置于混料机中混合1h。

3. 根据权利要求1所述的碳外包覆三维多孔硅负极材料制备方法, 其特征为: 所述步骤2进一步包括坩埚置于氩气气氛箱式炉中, 以升温速率为 $1-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 $500-600^{\circ}\text{C}$ , 并保温3-6h。

4. 根据权利要求1所述的碳外包覆三维多孔硅负极材料制备方法, 其特征为: 所述步骤3进一步包括粒度分布为 $1\sim 5\mu\text{m}$ 的合金粉末。

5. 根据权利要求1所述的碳外包覆三维多孔硅负极材料制备方法, 其特征为: 所述步骤4进一步包括旋转窑炉中转速为 $5-30\text{rpm}$ , 首先排完炉腔里的氧后通入 $\text{N}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 或 $\text{N}_2/\text{NH}_3$ 混合气的含氮气氛进行 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 的氮化反应, 气体流速为 $0.5\text{L}/\text{min}$ , 在 $700-800^{\circ}\text{C}$ 下保温3-6h, 升温速率为 $5-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

## 碳外包覆三维多孔硅负极材料及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种碳包覆三维多孔硅及其应用,尤其是涉及一种大规模可控制备“核壳型”碳外包覆多孔硅负极材料及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池作为一种绿色的储能器件,广泛应用于各类便携式电子设备、电动汽车、可再生能源的存储、分布式移动电源和智能电网等领域,需要大幅提升新能源汽车和新能源的应用比例,推动新能源汽车、新能源和节能环保等绿色低碳产业成为支柱产业。锂离子动力电池是新能源汽车产业的核心和“引擎”,是制约新能源汽车产业发展的瓶颈技术问题。目前锂离子电池以石墨为负极材料,其理论比容量为 $372\text{mAh/g}$ ,而已经商业化的高端石墨产品比容量已接近理论值。2020年,新能源汽车动力电池单体比能量达到 $300\text{Wh/Kg}$ ,力争实现 $350\text{Wh/Kg}$ 。然而受限于石墨负极低的比容量,目前锂离子动力电池的能量密度普遍低于 $200\text{Wh/Kg}$ ,难以满足长续航电动汽车的需求。显然,开发高容量的新型电极材料是突破高能量密度( $300\text{Wh/Kg}$ )锂离子动力电池技术的核心和关键。

[0003] 目前商用的负极材料是以石墨类碳材料为主,但传统的石墨材料的理论比容量仅为 $372\text{mAh/g}$ ,而且嵌锂电位平台接近金属锂,快速充电或低温充电易发生“析锂”现象,存在安全隐患。另外,石墨的溶剂相容性较差,在含碳酸丙烯酯等低温电解液中易发生剥离导致容量衰减。硅(Si)基负极材料的理论容量为 $4200\text{mAh/g}$ ,是传统石墨材料的10余倍。此外,硅基材料还具有储量丰富和环境友好等优势,是行业内公认的下一代锂离子电池负极材料的首选。近些年,硅基负极材料的研发取得了很大的进展,然而硅基负极材料在锂离子电池中应用仍存在几个关键的瓶颈问题:(1)硅材料在脱嵌锂过程中体积变化大,造成电极活性材料粉化、脱落和电极膜大的溶胀甚至结构的破坏,导致电化学失效;(2)硅是半导体,导电性能差;(3)硅负极电化学界面稳定性差,循环过程中,随着硅的膨胀和收缩,固体电解质层(SEI)持续生长,导致电极容量快速衰减。目前的常用的解决途径是:1、硅纳米化;2、将纳米硅与其它材料复合,如导电的碳材料或聚合物,金属或氧化物。虽然将硅的尺寸降到纳米尺度能够降低硅的绝对体积膨胀,减小锂嵌入和脱出过程中的应力带来的结构破坏,改善循环性能,同时可缩短锂离子脱嵌深度和扩散路径,带来动力学上的优势,但是考虑到硅的产业化应用,纳米材料的合成制备比较复杂,成本也相对昂贵,大规模生产很困难;其次,纳米硅的比表面积大,振实密度低( $\sim 0.2\text{g/cm}^3$ ),造成低的首次库伦效率、不稳定的固体电解质界面(SEI)和低的体积能量密度,限制了其实际应用。微米尺度的硅负极材料具有高的振实密度和低的比表面积,而且微米硅的合成成本更低、来源也广泛,能不改变现有的工业制备体系,从而满足商用化应用需求和当今对高比能锂离子电池的迫切需要。然而微米硅颗粒在嵌锂和循环过程中面临比纳米颗粒更加严重的粉化和安全问题。目前解决微米硅的问题主要有两种,一种是采用结构设计,在微米硅内部构筑多孔结构,如文献“Ag-mediated charge transport during metal-assisted chemical etching of silicon nanowires”提出了金属辅助化学刻蚀工艺来生产微米多孔硅的方法,将硅浸入到 $\text{HF-AgNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 混合溶

液中时,硅表面的Ag离子被还原为银纳米颗粒(AgNPs),随后将沉积有Ag的Si样品浸入由HF和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>蚀刻剂中,由于Ag的电负性大于Si,通过Ag的不断还原与表层的形成的SiO<sub>2</sub>被HF刻蚀,形成了孔隙,通过控制蚀刻溶液的浓度和蚀刻时间可较为容易的控制合成多孔硅的尺寸,但该方法需要使用强腐蚀性的HF以及贵金属盐试剂,制备成本高,存在环保问题,不利于工业化应用。如文献“A flexible micro/nanostructured Si microsphere cross-linked by highly-elastic carbon nanotubes toward enhanced lithium ion battery anodes”以硅铝合金微米球为原料,通过高温硫酸水溶液中刻蚀铝组分,随后使用醋酸镍做催化剂前驱体,在CVD包碳的过程中在贯通的孔道中生长CNT以提高整体电极材料的导电性,提高材料的稳定性。但该方法需要使用强腐蚀性的高温浓硫酸以及有危害的醋酸镍,不利于规模化制备,而且空洞结构的可控性差。又如专利“一种用于锂离子电池的蚁巢状多孔硅的制备方法”(CN201710322917.7)采用硅化镁的氮化反应,制备得到硅和氮化镁的粗产物,经盐酸酸洗掉氮化镁后得到蚁巢状多孔硅;第二种就是采用碳包覆策略,提升导电性和结构稳定性。如专利“一种碳包覆微米硅、其制备方法和应用”(CN201810135903.9)将硅化镁在含CO<sub>2</sub>的气氛中与CO<sub>2</sub>发生氧化还原反应,在硅的骨架上生成碳同时留下多孔结构,从而同时实现多孔结构的设计与原位的碳包覆,虽然这样的碳包覆一定程度上能带来稳定性的提升,但在电极材料的实际应用中,要求的电极厚度膨胀低于20%,然而单纯的多孔结构、碳包覆策略或者是对多孔结构进行内包覆碳已经很难满足商业电极膜的溶胀要求。因此,开发出更低电极膜溶胀的高能量密度硅基负极材料是目前提升锂离子电池体积能量密度和安全性的关键,也是硅基负极材料商业化急需解决的难题之一。如文献“Nonfilling Carbon Coating of Porous Silicon Micrometer-Sized Particles for High-Performance Lithium Battery Anodes”在微米SiO<sub>2</sub>的表面包覆间二苯酚-甲醛树脂,然后高温让SiO<sub>2</sub>发生歧化反应得到Si和SiO<sub>2</sub>,包覆的有机前驱体原位碳化变成碳壳,然后经HF刻蚀SiO<sub>2</sub>后,在碳壳内部形成多孔硅。这种提出的将碳当成“盔甲”穿到多孔硅的骨架外面,实现碳的外包覆策略能很好解决电极膜的溶胀问题(<10%),但过程还是会使用到有腐蚀性的HF,不利于规模化制备。又如文献“Hierarchical Carbon Shell Compositing Microscale Silicon Skeleton as High-Performance Anodes for Lithium-Ion Batteries”对玻璃氧化硅镁热制备得到Mg<sub>2</sub>Si/MgO,随后氮气氮化得到Si/Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>/MgO,酸洗后得到多孔硅,然后通过CVD对多孔硅进行内包碳,然后利用沥青在高温时是液态的特性对其硅碳材料进行二次包碳,得到沥青碳外壳和骨架碳的分级碳包覆。又如文献“1000Wh L<sup>-1</sup>lithium-ion batteries enabled by crosslink-shrunk tough carbon encapsulated silicon microparticle anodes”在微米硅的外面包覆致密的石墨烯,然后用NaOH刻蚀,在内部留一些空间。外包覆的石墨烯能很好的缓解微米硅的体积膨胀,从而有一定的稳定性,但由于使用的是块体的微米硅,体积效应过大,致使电极膜的膨胀较大(~56%),而且需要使用石墨烯,制备成本相对较大。

## 发明内容

[0004] 为了解决现有技术中的不足,本发明在微米Mg<sub>2</sub>Si氮化形成Si/Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>后直接进行CVD包碳,随后洗掉Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>得到碳外包覆三维多孔硅,该方法能实现绿色批量化连续制备。

[0005] 得到的硅碳材料电化学性能稳定且电池电极膜膨胀小于10%,有利于商业化应

用,其技术方案如下:

[0006] 碳外包覆三维多孔硅负极材料制备方法,尤其是涉及一种大规模可控制备“核壳型”碳外包覆多孔硅负极材料制备方法,其特征为:包括如下步骤:

[0007] 步骤1:将一定质量比的冶金硅粉与工业镁粉置于混料机中混合,使硅粉与镁粉均匀混合;优选为:所述冶金硅粉与工业镁粉按质量比1:1.8置于混料机中混合1h;

[0008] 步骤2:将步骤1中混合均匀的粉末至于坩埚中,然后将干锅置于氩气气氛箱式炉中,以升温速率为1-10°C/min升温至500-600°C温度并保温3-6h时间,保温结束后随炉冷却取出;常规的实验炉的升温速率一般在20°C/min以内,所以一般行业内默认的一般升温速率控制在10°C/min以内,过快的升温速率会损坏炉子的电阻丝,且升温速率越快,温度控制的精准的度越差。硅粉与镁粉合金化起始温度为500°C,低于500°C不会形成Mg<sub>2</sub>Si,温度高于600°C时,镁更容易蒸发掉,容易造成镁过度损耗,导致会有硅没参与合金化反应。时间的选取时反应完成的最低时间为准,这个还跟反应物料的多少有关,物料越少,合金化的时间更短;

[0009] 步骤3:将步骤2中所得产物进行气流粉碎筛分,得到粒度分布一定微米级别的合金粉末;优选为:粒度分布为1~5um的合金粉末,颗粒度小了会影响振实密度,大了会影响性能和去合金的反应动力学;

[0010] 步骤4:将步骤3筛分出的粉末置于旋转窑炉中,通入氮气进行Mg<sub>2</sub>Si的氮化反应;优选为:旋转窑炉中转速为5-30rpm(根据加入物料来选择转炉转速,保证物料在炉体里充分翻转,与反应气氛反应达到最优效果),通入含氮气氛(N<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>或N<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>混合气)进行Mg<sub>2</sub>Si的氮化反应,气体流速为0.5L/min,在700-800°C下保温3-6h(氮化最低发生的温度为700°C,炉体内温度不能超过900°C,否则会有副产物MgSiN<sub>2</sub>产生),升温速率为5-10°C/min;

[0011] 步骤5:在步骤4保温结束后,保持通入氮气,升温到一定温度,随后通入乙炔气体进行CVD包碳反应并持续一定时间;

[0012] 步骤6:待步骤5结束后通过升高进气端的炉腔将反应后的物料转移至无氧的过渡舱冷却,取完后将炉腔降至水平,然后加入下一批硅化镁进炉反应,整个过程无需将炉腔温降至室温,从而达到批量可连续制备;

[0013] 步骤7:将步骤6中在过渡舱降至室温的物料取出,随后用盐酸酸洗,酸洗时间到后离心至中性,随后真空干燥。

[0014] 本发明还公开一种采用上述的大规模可控制备“核壳型”碳外包覆多孔硅负极材料制备方法以及制备的碳外包覆多孔硅负极材料。

[0015] 本发明还公开将上述的碳外包覆多孔硅负极材料应用于锂离子电池负极。

[0016] 有益效果:

[0017] 1、利用工业上旋转窑炉将硅化镁的氮化与碳包覆结合起来;

[0018] 2、能连续规模化制备“核壳型”碳外包覆多孔硅

[0019] 3、所制备的负极材料用于锂离子电池中具有良好的循环性能,电极膜充放电过程中具有低的溶胀行为,具有很好的商业应用前景。

## 附图说明

[0020] 图1:实施例1中批量连续氮化硅化镁以及CVD包碳所用到的设备示意图。

[0021] 图2:实施例1中反应过程中的物相(a)和制备的碳外包覆多孔硅的拉曼光谱图2(b)以及2(c)为碳外包覆多孔硅的激光粒度图,图2(d)为碳包覆多孔硅在空气气氛下的TG-DSC曲线。。

[0022] 图3:实施例1制备得到碳外包覆多孔硅的扫描电镜图(a-c)和透射电镜图(d)。

[0023] 图4:实施例1制备得到碳外包覆多孔硅的循环性能图(a)以及循环50圈前后电极膜厚度变化的图(b-c)。

[0024] 图5:实施例2制备得到的产物酸洗前后的物相(a)和最终产物的热重分析图(b)。

[0025] 图6:为实施例3制备得到的产物酸洗前后的物相a;得到最终产物碳包覆多孔硅的BET图b;以及所封装的半电池首次的比容量-电压曲线c。

### 具体实施方式

[0026] 一种大规模可控制备“核壳型”碳外包覆三维多孔硅负极材料制备方法,其特征为:包括如下步骤:

[0027] 步骤1:将一定质量比(1:1.8)的冶金硅粉与工业镁粉置于混料机中混合,使硅粉与镁粉均匀混合;

[0028] 步骤2:将步骤:1中混合均匀的粉末至于坩埚中,然后将干锅置于氩气气氛箱式炉中,以升温速率为1-10°C/min升温至500-600°C温度并保温3-6h时间,保温结束后随炉冷却取出;硅粉与镁粉合金化开始温度为500°C,低于500°C不会形成Mg<sub>2</sub>Si,温度高于600°C时,镁更容易蒸发掉,容易造成镁过度损耗,导致部分硅没参与合金化反应。时间的选取时反应完成的最低时间为准,这个还跟反应物料的多少有关,物料越少,合金化的时间更短;

[0029] 步骤3:将步骤2中所得产物进行气流粉碎筛分,得到粒度分布1-5μm的合金粉末;颗粒度小了会影响振实密度,大了会影响性能和去合金的反应动力学;

[0030] 步骤4:将步骤3筛分出的粉末置于旋转窑炉中,通入N<sub>2</sub>进行Mg<sub>2</sub>Si的氮化反应;

[0031] 步骤5:在步骤:4保温结束后,保持N<sub>2</sub>的通入,升温,随后通入乙炔气体进行CVD包碳持续时间;

[0032] 步骤6:待步骤5结束后通过升高进气端的炉腔将反应后的物料转移至无氧的过渡舱冷却,取完后将炉腔降至水平,然后加入下一批硅化镁进炉反应,整个过程无需将炉腔温降至室温,从而达到批量可连续制备;

[0033] 步骤7:将步骤6中在过渡舱降至室温的物料取出,随后用盐酸酸洗,酸洗时间到后离心至中心,随后真空干燥。

[0034] 实施例1

[0035] (1) 将1kg冶金硅粉与1.8kg工业镁粉置于混料机中混合1h,使硅粉与镁粉均匀混合;

[0036] (2) 将步骤(1)中混合均匀的粉末至于坩埚中,然后将干锅置于氩气气氛箱式炉中,升温速率为10°C/min,在550°C保温6h,保温结束后随炉冷却取出;由图2a中合金化的XRD图可得知制备出来的合金粉末为Mg<sub>2</sub>Si,微弱的氧化镁峰可能是镁粉本身吸附的氧气导致的氧化问题;

[0037] (3) 将步骤(2)中所得产物进行气流粉碎筛分,得到粒度分布为1~5μm的合金粉末;

[0038] (4) 将步骤(3)筛分出的粉末置于如图(1)所示的旋转窑炉中,转速为10rpm 首先排完炉腔里的氧后通入 $N_2$ 进行 $Mg_2Si$ 的氮化反应,气体流速为0.5L/min,升温速率为 $10^\circ C/min$ ,在 $750^\circ C$ 下保温6h;由图2a中氮化的XRD图可得知氮化样的成分为Si、 $Mg_3N_2$ 和 $MgO$ ;

[0039] (5) 在步骤(4)保温结束后,保持 $N_2$ 的通入,随后通入乙炔气体进行CVD包碳,CVD持续时间为2h,其中乙炔气体流速通过电磁阀控制在0.3L/min,待CVD时间结束后关掉乙炔气体;由图2a包碳样的XRD、图2b的拉曼光谱可得知碳成功的包覆在样品上,从拉曼光谱中G峰与D峰的比值表明碳具有一定程度石墨化。

[0040] (6) 待步骤(5)结束后,通过升高进气端的炉腔将反应后的物料转移至无氧的过渡舱冷却,取完后将炉腔降至水平,然后加入下一批硅化镁进炉反应,整个过程无需将炉腔温降至室温,从而达到批量可连续制备;

[0041] (7) 将步骤(6)中在过渡舱降至室温的物料取出,随后用盐酸酸洗2h,酸洗时间到后离心至中心,随后真空干燥。由图2c的酸洗后样品的激光粒度图可得知,样品的粒度 $D_{50} = 2.61\mu m$ ,而从图2d的热重分析图可以得知,此时硅碳材料中碳的含量为6.1%,适当的含碳量能缓解硅的体积膨胀,提高硅的循环稳定性。从图3a-c的扫描电镜图及图3d的投射电镜图可以看出碳均匀的包裹在整体的多孔硅外面,是一种外包覆,像给多孔硅穿上了一层“盔甲”,这种结构的优点在于多孔硅本身具有一定的自体积效应外,外层碳的包裹会进一步预留一些外部的膨胀空间去适应硅的向外膨胀,同时也能提高多孔硅的导电性。图4a为循环50次后碳外包覆多孔硅在1A/g的电流密度下容量超过1600mA h/g,首次库伦效率高达83.04%,循环15圈后库伦效率达到99.8%,表现出很好的循环稳定性,图4b和c分别为循环50圈前后电极膜的厚度变化,循环50圈后电极膜只有7.6%的膨胀,表现出优异的电极膜溶胀行为。

[0042] 实施例2

[0043] (1) 将1kg冶金硅粉与1.8kg工业镁粉置于混料机中混合1h,使硅粉与镁粉均匀混合;

[0044] (2) 将步骤(1)中混合均匀的粉末至于坩埚中,然后将干锅置于氩气气氛箱式炉中,在 $550^\circ C$ 保温6h,升温速率为 $5^\circ C/min$ ,保温结束后随炉冷却取出;

[0045] (3) 将(2)中所得产物进行气流粉碎筛分,得到粒度分布为1~5 $\mu m$ 的合金粉末;

[0046] (4) 将步骤(3)筛分出的粉末置于如图(1)所示的旋转窑炉中,转速为20rpm 首先排完炉腔里的氧后通入 $NH_3$ 进行 $Mg_2Si$ 的氮化反应,气体流速为0.5L/min,在 $750^\circ C$ 下保温6h,升温速率为 $5^\circ C/min$ ;

[0047] (5) 在步骤(4)保温结束后关掉含 $NH_3$ 的气氛,接着通入 $N_2$ ,待残余氨气排完后将温度升至 $800^\circ C$ ,随后通入乙炔气体进行CVD包碳,CVD持续时间为2h,其中乙炔气体流速通过电磁阀控制在0.5L/min,待CVD时间结束后关掉乙炔气体;

[0048] (6) 待步骤(5)结束后通过升高进气端的炉腔将反应后的物料转移至无氧的过渡舱冷却,取完后将炉腔降至水平,同时将温度设回 $Mg_2Si$ 氮化温度 $750^\circ C$ 然后加入下一批硅化镁进炉反应,整个过程无需将炉腔温降至室温,从而达到批量可连续制备;

[0049] (7) 将步骤(6)中在过渡舱降至室温的物料取出,随后用盐酸酸洗2h,酸洗时间到后离心至中心,随后真空干燥。由图5a反应产物酸洗前后的XRD可知,当CVD沉积碳的温度过高( $\geq 800^\circ C$ ),在还原气氛中, $Mg_3N_2$ 被还原后与硅重新进行合金化反应,得到了 $Mg_2Si$ ,而

Mg<sub>2</sub>Si易与酸反应产生硅烷,危险性比较大,同时对不锈钢内衬有一定腐蚀作用,产生难以去除的杂质。由图5b的热重分析可知,在该条件下,沉积的碳含量为8.8%。

[0050] 实施例3

[0051] (1) 将1kg冶金硅粉与1.8kg工业镁粉置于混料机中混合1h,使硅粉与镁粉均匀混合;

[0052] (2) 将步骤(1)中混合均匀的粉末至于坩埚中,然后将干锅置于氩气气氛箱式炉中,在550℃保温6h,升温速率为1℃/min,保温结束后随炉冷却取出;

[0053] (3) 将(2)中所得产物进行气流粉碎筛分,得到粒度分布为1~5um的合金粉末;

[0054] (4) 将步骤(3)筛分出的粉末置于如图(1)所示的旋转窑炉中,转速为15rpm 首先排完炉腔里的氧后通入N<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>混合气进行Mg<sub>2</sub>Si的氮化反应,气体流速为0.5L/min,在700℃下保温6h,升温速率为8℃/min;

[0055] (5) 在步骤(4)保温结束后关掉含NH<sub>3</sub>的气氛,保持N<sub>2</sub>的通入,待将残余的NH<sub>3</sub>排完,随后通入乙炔气体进行CVD包碳,CVD持续时间为2h,其中乙炔气体流速通过电磁阀控制在0.3L/min,待CVD时间结束后关掉乙炔气体;

[0056] (6) 待步骤(5)结束后通过升高进气端的炉腔将反应后的物料转移至无氧的过渡舱冷却,取完后将炉腔降至水平,同时将温度设回Mg<sub>2</sub>Si氮化温度700℃然后加入下一批硅化镁进炉反应,整个过程无需将炉腔温降至室温,从而达到批量可连续制备;

[0057] (7) 将步骤(6)中在过渡舱降至室温的物料取出,随后用盐酸酸洗2h,酸洗时间到后离心至中心,随后真空干燥。由图6a反应产物的XRD可知,当氮化温度在700℃时,由于物料多,温度低,反应慢,导致反应不充分,有残余的Mg<sub>2</sub>Si,且当CVD沉积碳的温度低(≤700℃)时,碳的结晶度较差,无定形碳含量多,导致材料的比表面积过大(如图6b),这会降低硅碳材料的首次库伦效率(如图6c,首次库伦效率为73.3%)

[0058] 以上显示和描述了本发明的基本原理、主要特征和本发明的优点。本行业的技术人员应该了解,本发明不受上述实施例的限制,上述实施例和说明书中描述的只是本发明的原理,在不脱离本发明精神和范围的前提下本发明还会有各种变化和改进,这些变化和进步都落入要求保护的本发明的范围内。本发明要求的保护范围由所附的权利要求书及其等同物界定。



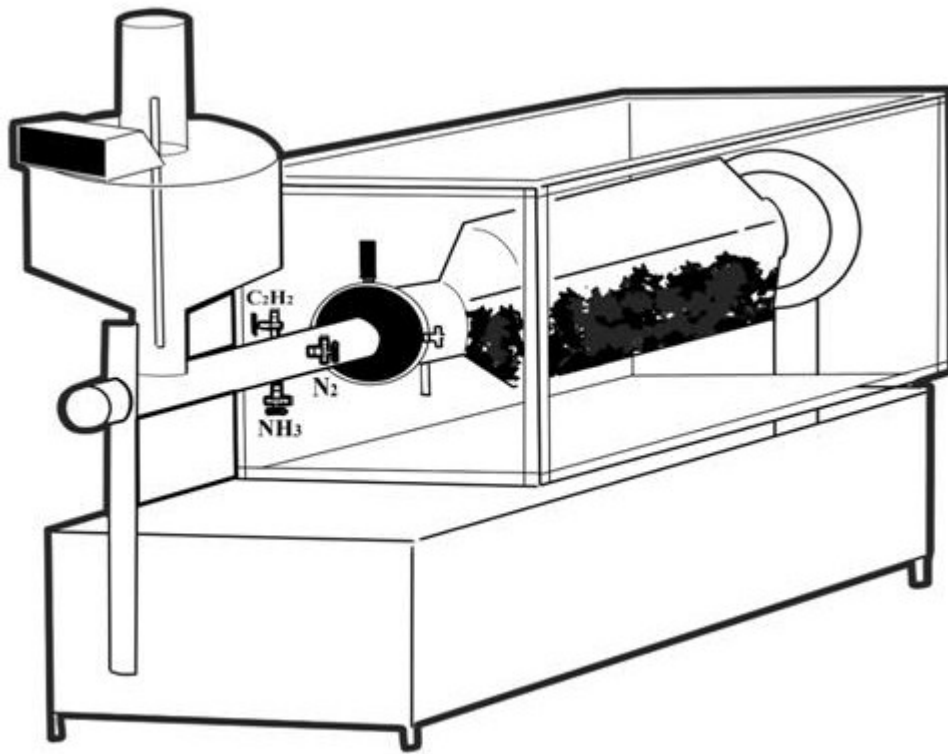


图1

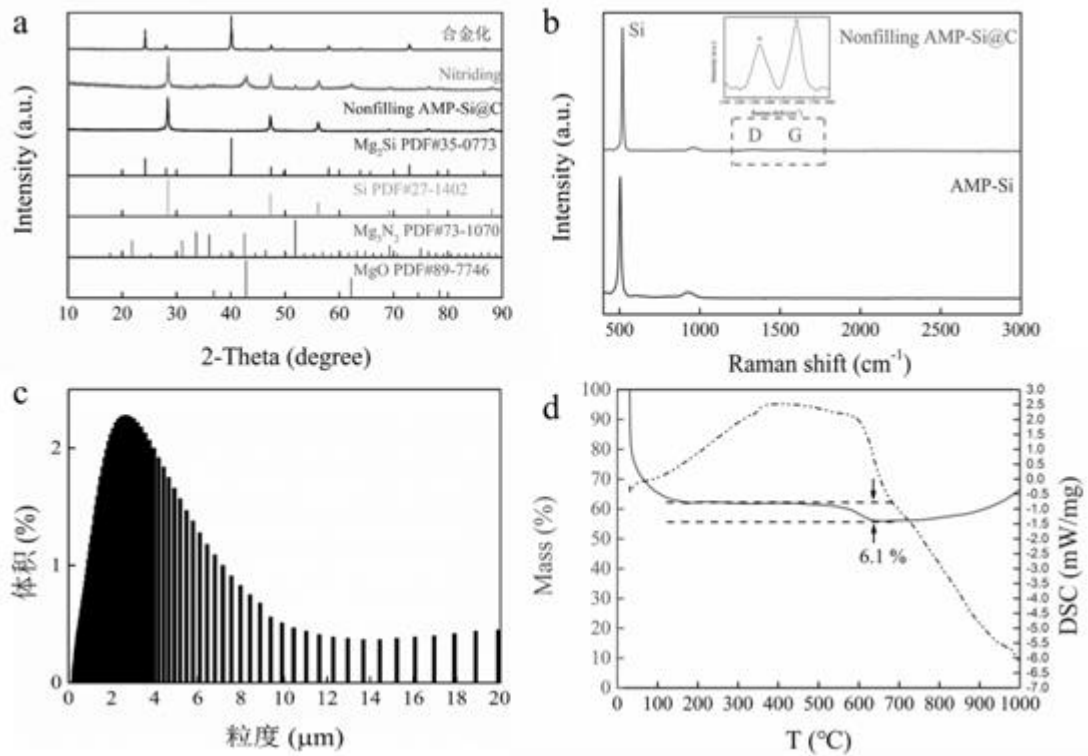


图2

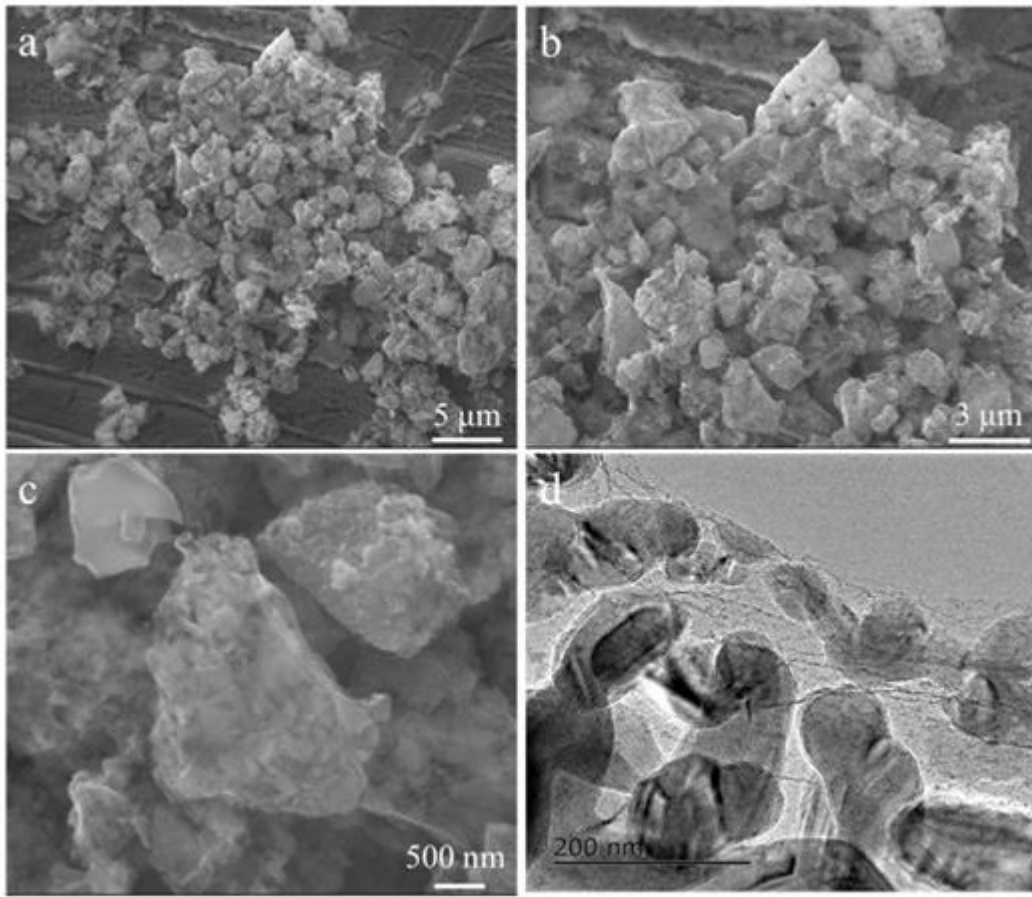


图3

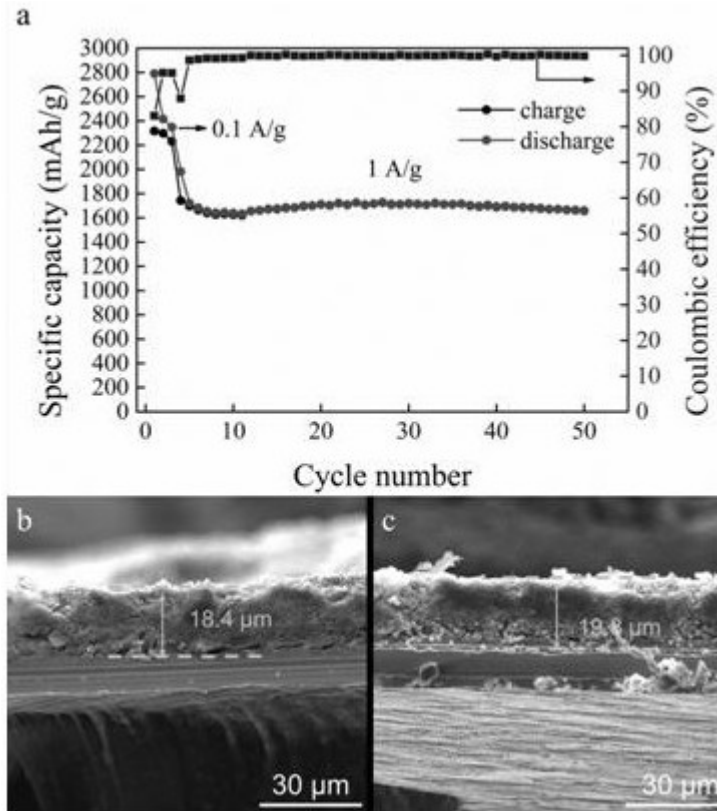


图4

实施例 2 附图:

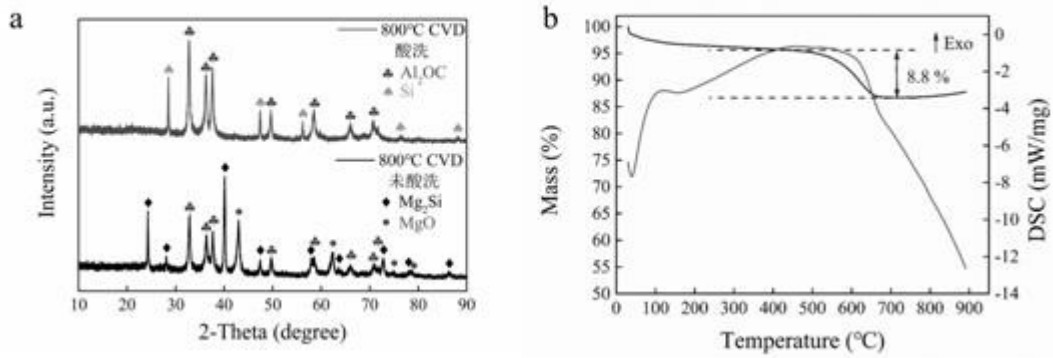


图5

实施例 3 附图:

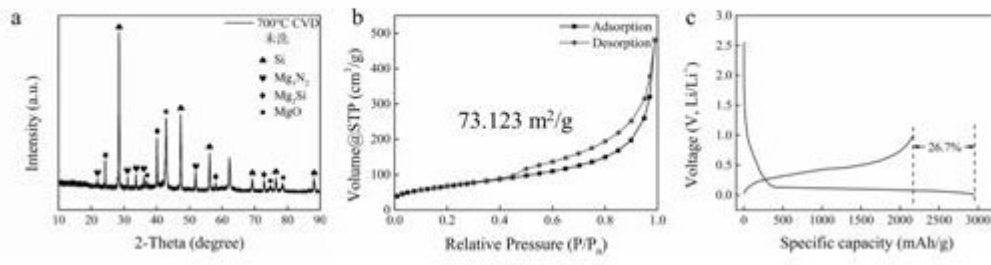


图6