



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113816384 B

(45) 授权公告日 2023.07.18

(21) 申请号 202111004806.4

(22) 申请日 2021.08.30

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 113816384 A

(43) 申请公布日 2021.12.21

(73) 专利权人 上海纳米技术及应用国家工程研究中心有限公司

地址 201109 上海市闵行区剑川路468号

专利权人 宁波维科电池有限公司  
宁波职业技术学院

(72) 发明人 崔大祥 王亚坤 张芳 颜雪冬  
葛美英 卢玉英 王金 张放为  
焦靖华

(74) 专利代理机构 上海东亚专利商标代理有限公司 31208

专利代理师 董梅

(51) Int. Cl.

C01B 33/113 (2006.01)

C01B 32/00 (2017.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/48 (2010.01)

(56) 对比文件

WO 2021068796 A1, 2021.04.15

CN 110690439 A, 2020.01.14

CN 111747396 A, 2020.10.09

CN 106654194 A, 2017.05.10

CN 113193194 A, 2021.07.30

US 2021020905 A1, 2021.01.21

WO 2020146264 A2, 2020.07.16

WO 2021072803 A1, 2021.04.22

CA 2939114 A1, 2015.08.27

WO 2014032406 A1, 2014.03.06

CN 110790274 A, 2020.02.14

CN 108899488 A, 2018.11.27

JP S61200905 A, 1986.09.05

WO 0158808 A1, 2001.08.16

尹丽. 锂离子电池高性能硅基复合负极材料的研发. 中国化学会第三届中国能源材料化学研讨会摘要集. 2018, 98.

Manxin Peng. Improved electrochemical performance of SiO<sub>2</sub>-based anode by N, P binary doped carbon coating. Applied Surface Science. 2019, 1-9.

审查员 周洋

权利要求书1页 说明书2页 附图1页

(54) 发明名称

一种掺磷多孔碳包覆氧化亚硅材料的制备方法及其产品

(57) 摘要

本发明公开了一种磷掺杂多孔碳包覆氧化亚硅材料的制备方法及其产品,以植酸为碳源和磷源,对氧化亚硅进行包覆改性,最终得到一种以掺磷多孔碳为包覆层的核壳结构的复合材料。其中氧化亚硅的质量比为90%~97%,植酸的质量比为3%~10%。本发明公开的复合材料,不仅提高了氧化亚硅的导电性,还有效缓冲了氧化亚硅在充放电过程中的体积膨胀,改善了材料的稳定性和容量。

CN 113816384 B

1. 一种掺磷多孔碳包覆氧化亚硅材料的制备方法,其特征在于,以植酸为碳源和磷源,对氧化亚硅进行包覆改性,得到一种以掺磷多孔碳为包覆层的核壳结构的复合材料,包括如下步骤:

S1:将一定质量百分比的植酸溶于去离子水,在可加热的磁力搅拌器上,不断搅拌的同时加入相应质量百分比的氧化亚硅,开启加热继续搅拌至溶液变粘稠,转入烘箱继续烘干,其中,所述植酸为3%~10%,氧化亚硅为90%~97%;

S2:将烘干后的材料转入管式炉,惰性氛围下升温至第一段温度600~800℃并保温2~5h,继续升温至第二段温度850~1000℃保温1~2h,自然冷却至室温,得到掺磷多孔碳包覆氧化亚硅材料。

2. 如权利要求1所述的一种掺磷多孔碳包覆氧化亚硅材料的制备方法,其特征在于:S1中所述氧化亚硅粒径D50为3~7 $\mu\text{m}$ 。

3. 如权利要求1所述的一种掺磷多孔碳包覆氧化亚硅材料的制备方法,其特征在于:S1中所述加热搅拌温度为70~90℃,烘干温度为80~90℃。

4. 如权利要求1所述的一种掺磷多孔碳包覆氧化亚硅材料的制备方法,其特征在于:S2中,升温速率为1~5℃/min。

5. 如权利要求1至4任一项所述的一种掺磷多孔碳包覆氧化亚硅材料的制备方法,按如下步骤制备:

S1:将0.5g的植酸溶于去离子水,在可加热的磁力搅拌器上,不断搅拌的同时加入9.5g的氧化亚硅,开启加热至70℃继续搅拌至溶液变粘稠,转入80℃烘箱继续烘干;

S2:将烘干后的材料转入管式炉,惰性氛围下,升温速率3℃/min升温至第一段温度600℃并保温4h,继续升温至第二段温度900℃保温2h,自然冷却至室温,得到掺磷多孔碳包覆氧化亚硅材料。

6. 如权利要求1至4任一项所述的一种掺磷多孔碳包覆氧化亚硅材料的制备方法,按如下步骤制备:

S1:将1g的植酸溶于去离子水,在可加热的磁力搅拌器上,不断搅拌的同时加入9g的氧化亚硅,开启加热至70℃,继续搅拌至溶液变粘稠,转入烘箱80℃继续烘干;

S2:将烘干后的材料转入管式炉,惰性氛围下,升温速率5℃/min升温至700℃温度并保温3h,继续升温至950℃度并保温1h,自然冷却至室温,得到掺磷多孔碳包覆氧化亚硅材料。

7. 如权利要求1至4任一项所述的一种掺磷多孔碳包覆氧化亚硅材料的制备方法,按如下步骤制备:

S1:将0.6g的植酸溶于去离子水,在可加热的磁力搅拌器上,不断搅拌的同时加入9.4g的氧化亚硅,开启加热至90℃,继续搅拌至溶液变粘稠,转入烘箱80℃继续烘干;

S2:将烘干后的材料转入管式炉,惰性氛围下,升温速率5℃/min升温至700℃温度并保温4h,继续升温至1000℃度并保温1h,自然冷却至室温,得到掺磷多孔碳包覆氧化亚硅材料。

8. 一种掺磷多孔碳包覆氧化亚硅材料,其特征在于根据权利要求1-7任一所述方法制备得到。

## 一种掺磷多孔碳包覆氧化亚硅材料的制备方法及其产品

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种磷掺杂的多孔碳包覆氧化亚硅材料的制备方法及其产品。

### 背景技术

[0002] 便携式电子设备、电动汽车和储能系统对高比能量、高比功率、长寿命、低成本的二次电池需求已经越来越迫切。锂离子电池由于其众多的优点,成为二次能源领域备受关注的主角。

[0003] 电池的性能主要取决于电极材料。Si基材料作为锂离子电池负极材料,与锂可形成 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 合金,具有很高的质量比容量(最高达到 $4200\text{mAhg}^{-1}$ ),是现在普遍应用的石墨( $372\text{mAhg}^{-1}$ )材料的十倍之多。并且其具有较低的脱嵌锂电位(约 $0.1\text{--}0.3\text{V vs Li/Li}^+$ ),与电解液的反应活性低,并且成本较低,可以提供很长的放电平台等优点。但是,由于充电过程中Si材料会发生巨大的体积膨胀(约 $400\%$ ),这将导致电极材料间及电极材料与集流体的分离,进而失去电接触,从而造成容量迅速衰减,循环性能迅速恶化。由于硅基亚氧化物较高的比容量和良好的循环性能,近来受到广泛关注和研究。但氧化亚硅电导率远低于石墨,因此在大电流放电时,会有严重极化。

### 发明内容

[0004] 本发明目的在于提供一种磷掺杂的多孔碳包覆氧化亚硅材料的制备方法。

[0005] 本发明的再一目的在于:提供一种上述方法制备得到的磷掺杂多孔碳包覆氧化亚硅材料产品。

[0006] 本发明目的提供下述方案实现:一种掺磷多孔碳包覆氧化亚硅材料的制备方法,其特征在于以植酸为碳源和磷源,对氧化亚硅进行包覆改性,最终得到一种以掺磷多孔碳为包覆层的核壳结构的复合材料,方法如下:

[0007] S1:将一定质量分数的植酸溶于去离子水,在可加热的磁力搅拌器上,不断搅拌的同时加入相应质量分数的氧化亚硅,开启加热继续搅拌至溶液变粘稠,转入烘箱继续烘干;

[0008] S2:将烘干后的材料转入管式炉,惰性氛围下升温至第一段温度并保温一定时间,继续升温至第二段温度并保温一定时间,自然冷却至室温,得到掺磷多孔碳包覆氧化亚硅材料。

[0009] S1中所述氧化亚硅粒径 $D_{50}$ 约 $3\text{--}7\mu\text{m}$ 。

[0010] S1中所述植酸质量分数为 $3\%\text{--}10\%$ ,氧化亚硅的质量分数为 $90\%\text{--}97\%$ 。

[0011] S1中所述加热搅拌温度为 $70\text{--}90^\circ\text{C}$ ,烘干温度为 $80\text{--}90^\circ\text{C}$ 。

[0012] S2中所述升温速率为 $1\text{--}5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

[0013] S2中所述第一段温度为 $600\text{--}800^\circ\text{C}$ ,保温时间 $2\text{--}5\text{h}$ 。

[0014] S2中所述第二段温度为 $850\text{--}1000^\circ\text{C}$ ,保温时间 $1\text{--}2\text{h}$ 。

[0015] 本发明提供一种掺磷多孔碳包覆氧化亚硅材料,根据上述任一所述方法制备得到。

[0016] 以植酸为碳源和磷源,对氧化亚硅进行包覆改性,最终得到一种以掺磷多孔碳为包覆层的核壳结构的复合材料,不仅提高了氧化亚硅的导电性,还有效缓冲了氧化亚硅在充放电过程中的体积膨胀,改善了材料的稳定性和容量。

#### 附图说明

[0017] 图1是实施例1中得到的掺磷多孔碳包覆氧化亚硅材料的首效性能图;

[0018] 图2是实施例1中得到的掺磷多孔碳包覆氧化亚硅材料的SEM图。

#### 具体实施方式

[0019] 下面通过具体实施例并结合附图对本发明进一步阐述,但并不限制本发明。

[0020] 实施例1

[0021] 一种掺磷多孔碳包覆氧化亚硅材料,以植酸为碳源和磷源,对氧化亚硅进行包覆改性,得到一种以掺磷多孔碳为包覆层的核壳结构的复合材料,按如下步骤制备:

[0022] S1:将0.5g的植酸溶于去离子水,在可加热的磁力搅拌器上,不断搅拌的同时加入9.5g的氧化亚硅,开启加热至70℃继续搅拌至溶液变粘稠,转入80℃烘箱继续烘干;

[0023] S2:将烘干后的材料转入管式炉,惰性氛围下,升温速率3℃/min升温至第一段温度600℃并保温4h,继续升温至第二段温度900℃保温2h,自然冷却至室温,得到掺磷多孔碳包覆氧化亚硅材料。

[0024] 得到的掺磷多孔碳包覆氧化亚硅材料的首效性能图见图1,所制备的复合材料首效约81%,容量超过1300mAh/g。

[0025] 得到的掺磷多孔碳包覆氧化亚硅材料的SEM图见图2,从图中可以看出,制备出的复合材料粒径均匀,即包覆均一。

[0026] 实施例2

[0027] 一种掺磷多孔碳包覆氧化亚硅材料,与实施例1近似,按如下步骤制备:

[0028] S1:将1g的植酸溶于去离子水,在可加热的磁力搅拌器上,不断搅拌的同时加入9g的氧化亚硅,开启加热至70℃,继续搅拌至溶液变粘稠,转入烘箱80℃继续烘干;

[0029] S2:将烘干后的材料转入管式炉,惰性氛围下,升温速率5℃/min升温至700℃温度并保温3h,继续升温至950℃度并保温1h,自然冷却至室温,得到掺磷多孔碳包覆氧化亚硅材料。

[0030] 实施例3

[0031] 一种掺磷多孔碳包覆氧化亚硅材料,与实施例1近似,按如下步骤制备:

[0032] S1:将0.6g的植酸溶于去离子水,在可加热的磁力搅拌器上,不断搅拌的同时加入9.4g的氧化亚硅,开启加热至90℃,继续搅拌至溶液变粘稠,转入烘箱80℃继续烘干;

[0033] S2:将烘干后的材料转入管式炉,惰性氛围下,升温速率5℃/min升温至700℃温度并保温4h,继续升温至1000℃度并保温1h,自然冷却至室温,得到掺磷多孔碳包覆氧化亚硅材料。

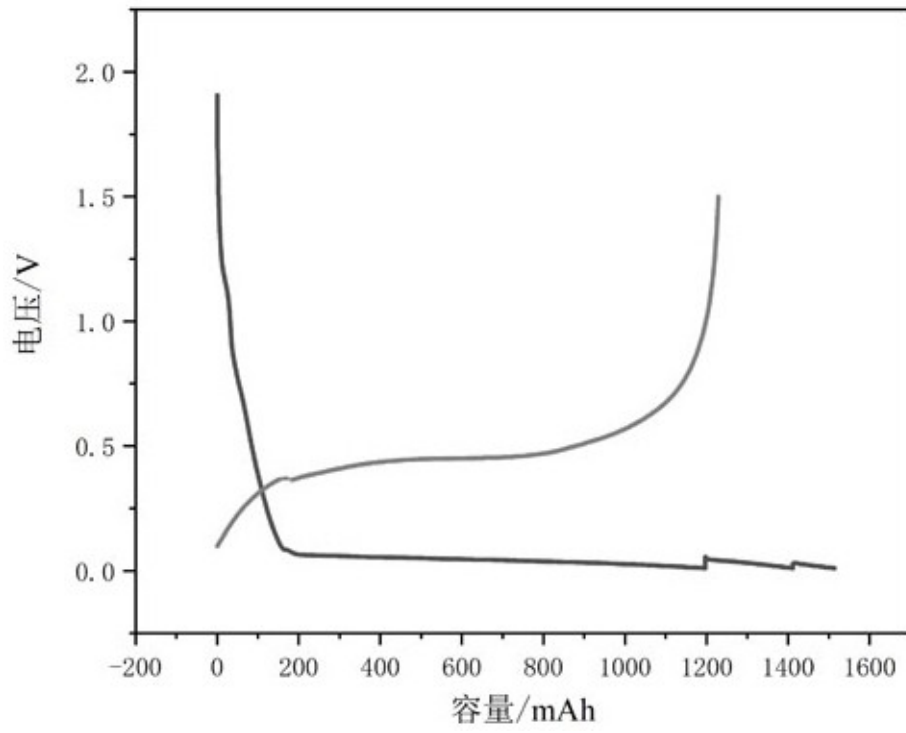


图1

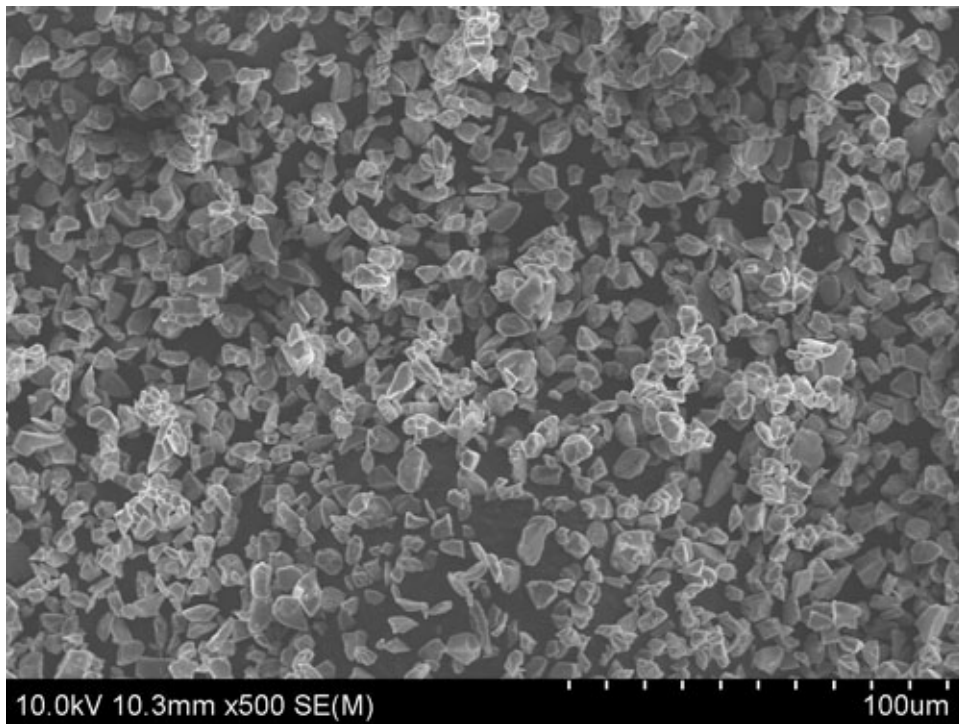


图2