



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114361426 A

(43) 申请公布日 2022.04.15

(21) 申请号 202210089298.2

H01M 10/0525 (2010.01)

(22) 申请日 2022.01.25

(71) 申请人 山西大学

地址 030006 山西省太原市坞城路92号

(72) 发明人 韩高义 常云珍 侯文静

(74) 专利代理机构 太原申立德知识产权代理事

务所(特殊普通合伙) 14115

代理人 孙乐

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/133 (2010.01)

H01M 4/134 (2010.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/587 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

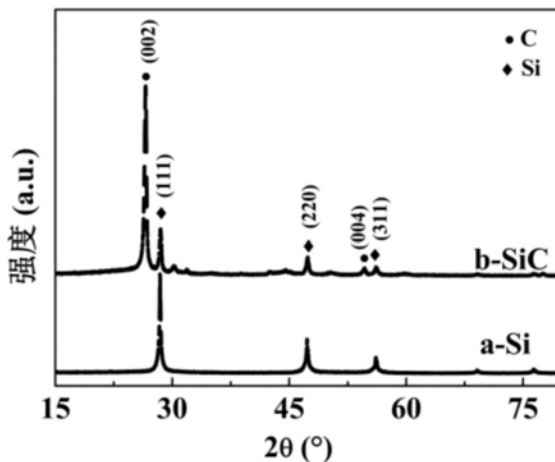
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种生物质基硅碳复合材料的制备方法及其应用

(57) 摘要

本发明属于硅碳材料制备领域,具体涉及一种生物质基硅碳复合材料的制备方法及其应用。将碳前驱体和硅粉按比例混合,加入蒸馏水和氧化锆磨球,球磨至糊状后,将糊状物与球分离并干燥,得到硅/生物质复合物;然后将硅/生物质复合物、石墨和交联剂按比例混合,加入蒸馏水、乙醇和氧化锆磨球,球磨至糊状后,将糊状物与球分离并干燥,得到硅/生物质@石墨复合物;最后在惰性气氛下,将干燥后的硅/生物质@石墨进行煅烧,室温冷却,得到生物质基硅碳复合材料。本发明生物质基硅碳复合材料具有良好的导电性,制备工艺操作简单,成本低,适合批量生产。



1. 一种生物质基硅碳复合材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

步骤1:将碳前驱体和硅粉按比例混合,加入蒸馏水和氧化锆磨球,球磨至糊状后,将糊状物与球分离并干燥,得到硅/生物质复合物;

步骤2:将硅/生物质复合物、石墨和交联剂按比例混合,加入蒸馏水、乙醇和氧化锆磨球,球磨至糊状后,将糊状物与球分离并干燥,得到硅/生物质@石墨复合物;

步骤3:惰性气氛下,将干燥后的硅/生物质@石墨进行煅烧,室温冷却,得到生物质基硅碳复合材料。

2. 根据权利要求1所述的一种生物质基硅碳复合材料的制备方法,其特征在于:所述步骤1中碳前驱体为大米、玉米或小米。

3. 根据权利要求1所述的一种生物质基硅碳复合材料的制备方法,其特征在于:所述步骤2中交联剂为乙二胺、二乙三胺、甲醛、多聚甲醛、苯二醛、丁二醛或戊二醛。

4. 根据权利要求1所述的一种生物质基硅碳复合材料的制备方法,其特征在于:所述步骤1中碳前驱体和硅粉的质量比为6:1-2:1。

5. 根据权利要求1所述的一种生物质基硅碳复合材料的制备方法,其特征在于:所述步骤2中硅/生物质复合物、石墨和交联剂的质量比为20:10:1-10:15:1。

6. 根据权利要求1所述的一种生物质基硅碳复合材料的制备方法,其特征在于:所述步骤1中球磨转速为250-320r/min,干燥温度为70-100℃。

7. 根据权利要求1所述的一种生物质基硅碳复合材料的制备方法,其特征在于:所述步骤2中球磨转速为250-360r/min,干燥温度为70-100℃。

8. 根据权利要求1所述的一种生物质基硅碳复合材料的制备方法,其特征在于:所述步骤3中煅烧的升温速率为2-10℃/min,温度为800-1000℃,时间为1-3h。

9. 一种权利要求1~8任意一项所述方法制备的生物质基硅碳复合材料的应用,其特征在于:用于制备锂离子电池负极。

一种生物质基硅碳复合材料的制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于硅碳材料制备领域,具体涉及一种生物质基硅碳复合材料的制备方法及其应用。

背景技术

[0002] 随着不可再生能源的不断消耗和便携式电子设备的迅猛发展,世界各国科研人员都在努力寻求新的可替代能源,以满足新形势下能源结构和新型产业的发展需求。锂离子电池具有能量密度高、循环寿命长、自放电率低等优点,顺应时代应运而生并广泛应用于电动汽车、便携电子器件等行业(Nature, 2008, 451, 652; Science, 2006, 311, 977; Nature, 2001, 414, 359; Nature, 2000, 407, 496.)。

[0003] 在锂离子的所有组成部分中,负极材料是影响锂离子电池的电化学性能重要因素之一。目前,石墨是锂离子电池商业化应用最多的材料,但其理论比容量仅为 $372\text{mA} \cdot \text{h/g}$,因此开发高比容量、高稳定的负极材料势在必行。硅作为负极材料,理论比容量高达 $4200\text{mA} \cdot \text{h/g}$,且脱锂点位低,被认为最有前景的锂离子电池负极材料。但硅在嵌入锂时形成 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$,硅负极材料在脱嵌过程伴随着四倍的体积变化,导致电极材料破碎,并且与集流体失去电接触,从而使电极材料循环稳定性急剧下降。为了解决这些问题,研究人员通过硅的纳米化、合金化和碳直接包覆硅等措施来缓解硅在嵌过程中的体积膨胀,其中,硅碳复合结构是目前最常用的结构,如硅碳核壳结构和蛋黄蛋壳结构(J. Power Sources, 2019, 443, 227265)。通常,科研人员采用化学气相沉积法、机械球磨法、高温热解法、水热法(Electronic Components and Materials, 2021, 40, 305)制备硅碳复合材料,电化学性能测试表明,所制备的硅碳负极相对纯硅负极的循环性能有了很大的提高。但是,其比容量在 $450\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 以上且具有长循环稳定性还存在技术难题。因此,如何将硅与碳层微/纳米尺度上更好地复合使硅与碳不容易分离,制备出高性能的硅碳负极材料还需要继续研究探讨。

发明内容

[0004] 本发明针对现有技术的不足,提供一种生物质基硅碳复合材料的制备方法及其应用。该方法工艺简单,成本低,可批量制备;该方法制备得到的硅碳负极材料应用于锂离子电池负极材料,其比容量可控在 $450\text{-}800\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 且具有长循环稳定性。

[0005] 为实现上述目的,本发明是通过以下技术方案来实现:

[0006] 本发明一方面提供了一种生物质基硅碳复合材料的制备方法,其包括如下步骤:

[0007] 步骤1:将碳前驱体和硅粉按比例混合,加入蒸馏水和氧化锆磨球,球磨至糊状后,将糊状物与球分离并干燥,得到硅/生物质复合物;

[0008] 步骤2:将硅/生物质复合物、石墨和交联剂按比例混合,加入蒸馏水、乙醇和氧化锆磨球,球磨至糊状后,将糊状物与球分离并干燥,得到硅/生物质@石墨复合物;

[0009] 步骤3:惰性气氛下,将干燥后的硅/生物质@石墨进行煅烧,室温冷却,得到生物质基硅碳复合材料。

- [0010] 进一步,所述步骤1中碳前驱体为大米、玉米或小米。
- [0011] 进一步,所述步骤2中交联剂为乙二胺、二乙三胺、甲醛、多聚甲醛、苯二醛、丁二醛或戊二醛。
- [0012] 进一步,所述步骤1中碳前驱体和硅粉的质量比为6:1-2:1。
- [0013] 进一步,所述步骤2中硅/生物质复合物、石墨和交联剂的质量比为20:10:1-10:15:1。
- [0014] 进一步,所述步骤1中球磨转速为250-320r/min,干燥温度为70-100℃。
- [0015] 进一步,所述步骤2中球磨转速为250-360r/min,干燥温度为70-100℃。
- [0016] 进一步,所述步骤3中煅烧的升温速率为2-10℃/min,温度为800-1000℃,时间为1-3h。
- [0017] 本发明另一方面提供了上述方法制备的生物质基硅碳复合材料在制备锂离子电池负极中的应用。
- [0018] 与现有技术相比,本发明的有益效果如下:
- [0019] (1) 与大部分碳直接包覆硅复合方式不同,本发明先将生物质与硅粉进行球磨,使生物质包裹于硅颗粒的表面,干燥后形成硅粒子分散于生物质基体中形成硅/生物质复合物;热解过程中,生物质中裂解的小分子产生的通道便于锂离子迁入迁出,同时缓解硅在嵌锂时体积膨胀对结构的破坏。
- [0020] (2) 将石墨粉与硅/生物质复合物混合球磨,在球磨过程中,球磨产生的剪切力使石墨片层剥离并覆盖于硅/生物质表面或硅/生物质分散于石墨片之间形成以石墨片为连接体的硅/生物质@石墨的复合前驱体,然后经高温碳化形成锂离子硅碳(硅/碳@石墨)负极材料。石墨既提供部分储锂容量,又作为高导电性的连接体,把硅/碳粒子组装在一起使复合材料具有良好的导电性,使材料在循环充放电过程中保持结构的稳定性,从而提高硅碳复合材料的循环稳定性。
- [0021] (3) 本发明工艺简单,成本低,可以批量制备。

附图说明

- [0022] 图1为实施例1中硅粉(a)和小米基硅碳复合材料的(b)的XRD图;
- [0023] 图2为实施例1中硅粉(A)和小米基硅碳复合材料的(B)的扫描电镜图;
- [0024] 图3为实施例2中玉米基硅碳复合材料的循环稳定性曲线图;
- [0025] 图4为实施例3中小米基硅碳复合材料的外观图。

具体实施方式

[0026] 以下所述实例以本发明技术方案为前提进行实施,给出了详细的实施方式和具体的操作过程,但并不限制发明专利的保护范围,凡采用等同替换或等效变换的形式所获得的技术方案,均应落在本发明的保护范围之内。

[0027] 实施例1

[0028] 硅/大米复合物的制备:将大米和硅粉按照质量比2:1放入研磨罐中,再加入适量蒸馏水和氧化锆磨球,在250-320r/min的转速下球磨,磨匀成糊状,然后把糊状物与球分离并于70℃下干燥,得到硅/大米复合物;

[0029] 硅/大米@石墨复合物的制备:将步骤1得到的硅/大米复合物、石墨与对苯二醛按照质量比15:8:1放入研磨罐中,再加入适量蒸馏水、乙醇和氧化锆磨球,在250-360r/min的转速下进行球磨,磨成灰黑色糊状后把糊状物与球分离,在大气环境下于70℃把灰黑色的糊状物干燥得到硅/大米@石墨复合物;

[0030] 大米基硅碳复合材料的制备:将干燥后的硅/大米@石墨复合物转移到管式炉中,氩气气氛下,以5℃/min的升温速率加热至900℃煅烧1小时,然后室温冷却,制备得到大米基硅碳复合材料。

[0031] 图1为硅粉(a)和硅碳复合材料(b)的XRD图,从图1中硅粉(a)的XRD图可以看出硅的主要衍射峰在28.4°、47.3°、56.1°出现,分别对应着Si的(111)、(220)、(311)晶面。从图1中硅碳复合材料(b)的XRD图可以看到,所制备的硅碳复合材料的XRD图除了硅的衍射峰之外,在26.4°和54.8°为明显的C的衍射峰,分别对应着C的(002)和(004)晶面,说明本发明成功制备了硅碳复合材料。除此之外,和纯硅粉相比,硅碳复合材料中Si的衍射峰强度明显降低,硅碳复合材料中,硅全部分被碳材料包覆。图2为硅粉(A)和硅碳复合材料的(B)的扫描电子显微镜图。从图中可以看出,硅粉成片层结构,直径大约200-300nm硅片堆叠在一起。从硅碳复合材料的扫描电镜图片能明显看到硅片分散在大米基碳材料中,剥离的石墨片层覆盖于硅/碳表面,或者硅/碳分散于高导电性的石墨片之间。

[0032] 实施例2

[0033] 硅/玉米复合物的制备:将玉米和硅粉按照质量比3:1放入研磨罐中,再加入适量蒸馏水和氧化锆磨球,在250-320r/min的转速下球磨,磨匀成糊状,然后把糊状物与球分离并于90℃下干燥,得到硅/玉米复合物;

[0034] 硅/玉米@石墨复合物的制备:将步骤1得到的硅/玉米复合物、石墨与丁二醛按照质量比15:10:1放入研磨罐中,再加入适量蒸馏水、乙醇和氧化锆磨球,在250-360r/min的转速下进行球磨,磨成灰黑色糊状后把糊状物与球分离,在大气环境下于90℃把灰黑色的糊状物干燥得到硅/玉米@石墨复合物;

[0035] 玉米基硅碳复合材料的制备:将干燥后的硅/玉米@石墨转移到管式炉中,氩气气氛下,以10℃/min的升温速率加热至950℃煅烧1小时,然后室温冷却,制备得到玉米基硅碳复合材料。

[0036] 电化学性能测试:将制备好的玉米基硅碳复合材料(活性物质)、乙炔黑和聚偏二氟乙烯(PVDF)按照质量比8:1:1混合,以N-甲基吡咯烷酮(NMP)作为溶剂,研磨成均匀浆料,然后涂在铜箔上,120℃真空干燥12h。将烘干好的电极片切片,电极片单位面积活性物质为0.6mg/cm²,最后极片的活性材料负载量为0.68mg。以锂片为电池正极,切好的电极片为负极,1M LiPF₆为电解液,聚丙烯薄膜(Celgard 2400)为隔膜,在氩气氛围的循环净化手套箱中(H₂O、O₂<1ppm)组装成CR2016半电池,并采用武汉胜蓝电子科技有限公司生产的型号为SLAN-CT2001A的充放电测试系统进行测试,测试电压范围为3.0~0.01V(vs.Li/Li⁺),如图3所示为玉米基硅碳复合材料的循环性能图,前12个循环的电流密度为0.1A/g,玉米基硅碳复合材料首次放电比容量为692.9mA·h/g,首次可逆比容量为528.4mA·h/g,首次库伦效率为76%,其中,第12圈的放电比容量为602mA·h/g,可逆比容量为587.4mA·h/g,库伦效率为97.9%。从第13个循环开始,电流密度为1A/g,第13圈的放电比容量为483.6mA·h/g,可逆比容量为481.7mA·h/g,库伦效率为99.6%。再经过400个循环后(第413圈循环),玉米

基硅碳复合材料的放电比容量为 $425.3\text{mA} \cdot \text{h/g}$,可逆比容量为 $422.4\text{mA} \cdot \text{h/g}$,库伦效率在99%以上,容量保持率为87.7%,。

[0037] 实施例3

[0038] 硅/小米复合物的制备:将小米和硅粉按照质量比2.8:1放入研磨罐中,再加入适量蒸馏水和氧化锆磨球,在250-320r/min的转速下球磨,磨匀成糊状,然后把糊状物与球分离并于70℃下干燥,得到硅/小米复合物;

[0039] 硅/小米@石墨复合物的制备:将步骤1得到的硅/小米复合物、石墨与多聚甲醛按照质量比15:8:1放入研磨罐中,再加入适量蒸馏水、乙醇和氧化锆磨球,在250-360r/min的转速下进行球磨,磨成灰黑色糊状后把糊状物与球分离,在大气环境下于70℃把灰黑色的糊状物干燥得到硅/小米@石墨复合物;

[0040] 小米基硅碳复合材料的制备:将干燥后的硅/小米@石墨转移到管式炉中,氩气气氛下,以3℃/min的升温速率加热至950℃煅烧1小时,然后室温冷却,制备得到小米基硅碳复合材料,外观图参见图4。

[0041] 电化学性能测试:以所制备的小米基硅碳复合材料作为负极,组装成锂离子电池(方法同实施例2)进行电化学性能测试,结果表明,当电流密度为0.3A/g时,小米基硅碳复合材料首次放电比容量为 $777.6\text{mA} \cdot \text{h/g}$,首次可逆比容量为 $544.3\text{mA} \cdot \text{h/g}$,首次库伦效率为70%,在该电流密度下经过300个循环后,小米基硅碳复合材料的容量保留率为87.9%,经过400圈循环后,小米基硅碳复合材料的容量保留率为78%。

[0042] 实施例4

[0043] 本实施例大米基硅碳复合材料的制备方法基本同实施例1,所不同的是:步骤1中大米和硅粉的质量比6:1,干燥温度为100℃;步骤2中交联剂为乙二胺,硅/大米复合物、石墨与乙二胺的质量比为20:10:1,干燥温度为100℃;步骤3中以2℃/min的升温速率加热至800℃煅烧2小时。

[0044] 实施例5

[0045] 本实施例玉米基硅碳复合材料的制备方法基本同实施例2,所不同的是:步骤1中玉米和硅粉的质量比4:1;步骤2中交联剂为二乙三胺,硅/玉米复合物、石墨与二乙三胺的质量比为10:15:1,步骤3中以10℃/min的升温速率加热至1000℃煅烧1小时。

[0046] 实施例6

[0047] 本实施例大米基硅碳复合材料的制备方法基本同实施例1,所不同的是:步骤2中交联剂为甲醛,硅/大米复合物、石墨与甲醛的质量比为15:8:1。

[0048] 实施例7

[0049] 本实施例大米基硅碳复合材料的制备方法基本同实施例1,所不同的是:步骤2中交联剂为戊二醛,硅/大米复合物、石墨与戊二醛的质量比为15:8:1。

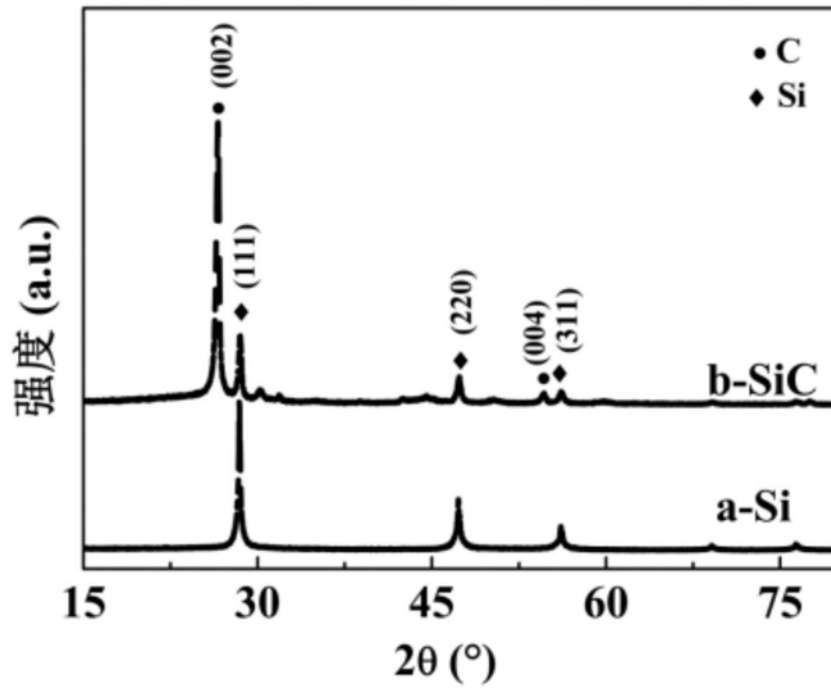


图1

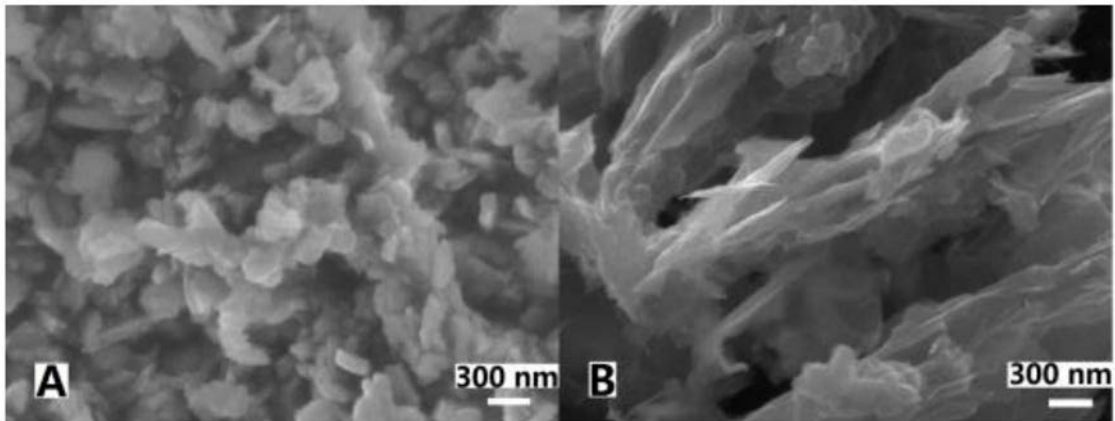


图2

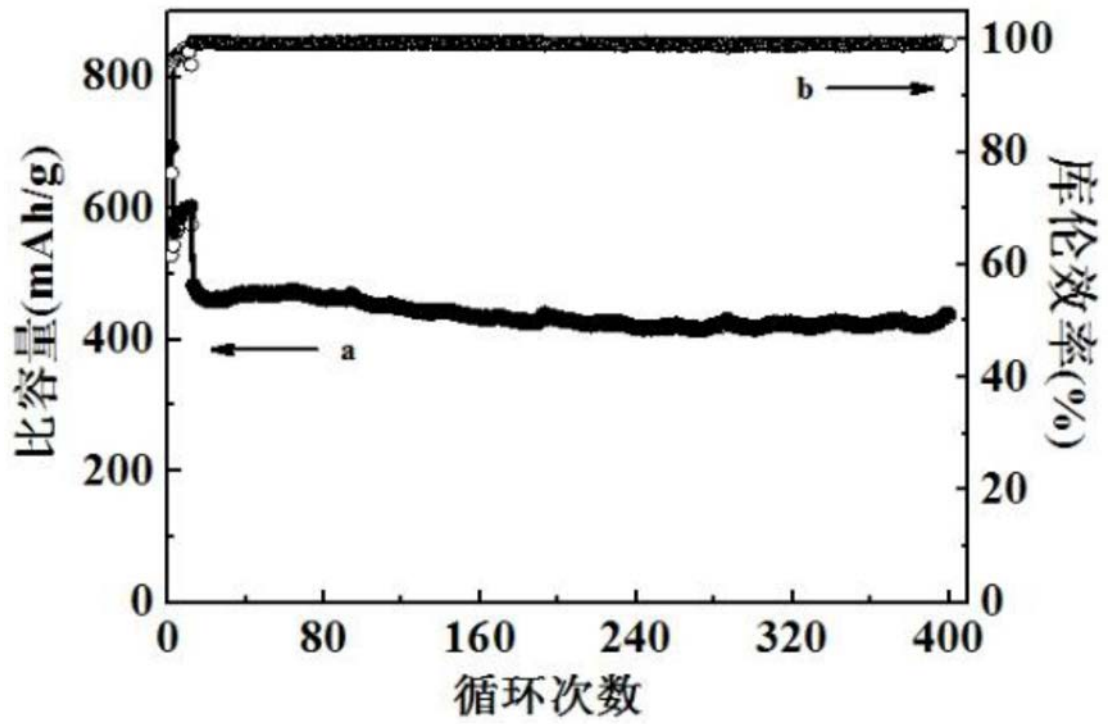


图3



图4