



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106941156 B

(45)授权公告日 2019.06.11

(21)申请号 201710159783.1

(22)申请日 2017.03.17

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106941156 A

(43)申请公布日 2017.07.11

(73)专利权人 中国科学院宁波材料技术与工程研究所

地址 315201 浙江省宁波市镇海区中官西路1219号

(72)发明人 程亚军 尹珊珊 方凯 谢双姬青 朱锦

(74)专利代理机构 杭州君度专利代理事务所(特殊普通合伙) 33240

代理人 杜军

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/38(2006.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

B82Y 30/00(2011.01)

(56)对比文件

CN 104332594 A, 2015.02.04,

CN 103545488 A, 2014.01.29,

CN 103151504 A, 2013.06.12,

Tao Cui等.Preparation and Study on Si/Ag/C Composite as Anode Material for Lithium Ion Batteries.《Advanced Materials Research》.2013,第834-836卷第281-284页.

审查员 王臻

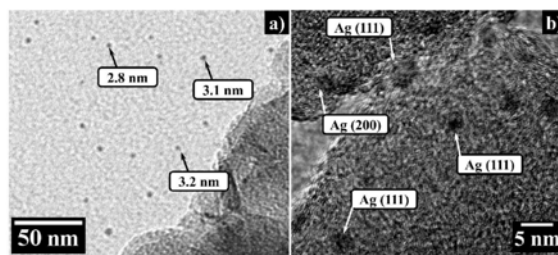
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种硅银碳纳米杂化材料及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明公开一种硅银碳纳米杂化材料及其制备方法和应用。硅银碳纳米杂化材料由硅纳米粒子、超小银纳米粒子分布在连续碳基质内,银纳米粒子尺寸范围在1nm~5nm。该材料是采用超声方法将银盐溶解在环氧树脂的固化剂多元胺中,经固化,煅烧制备而成。本发明所制得的连续碳基质有效的抑制了硅在循环过程中的体积效应,实验通过技术改性,在硅碳负极中引入了超小银纳米粒子,超小银纳米粒子的存在有利于在充放电过程中形成更多发射电场,从而构建出高速导电通道,实现了硅基负极倍率性能大幅度改善。



1. 一种硅银碳纳米杂化材料的制备方法,其特征在于该方法包括以下步骤:

步骤(1)、首先将银盐通过超声溶解到多元胺中,获得多元胺-银离子复合材料;

步骤(2)、将硅纳米粒子加入到环氧树脂中,然后与步骤(1)得到的多元胺-银离子复合材料混合并搅拌10-15分钟,最后将混合物注入到聚四氟乙烯模具中,并移入烘箱进行固化;

步骤(3)、将步骤(2)将所得固体放在刚玉坩埚中,于管式炉内在惰性气体气氛下煅烧,得到硅银碳纳米杂化粉体;

上述硅银碳纳米杂化材料,由硅纳米粒子、超小银纳米粒子分布在连续碳基质内,银纳米粒子尺寸在1nm~5nm。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(1)银盐与多元胺的质量比为0.01~1:1。

3. 如权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(1)所述的银盐为醋酸银、氯酸银、氟化银、高氯酸银中的一种或者几种,多元胺为聚醚胺D400、聚醚胺D230、乙二胺、二乙烯三胺、异氟尔酮二胺中的一种或者几种。

4. 如权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(2)所述的环氧树脂为DER331、E40、E42、E44、E51树脂中的一种或者多种。

5. 如权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(2)硅纳米粒子与环氧树脂质量比为0.01~0.2:1;环氧树脂与多元胺-银离子复合材料的质量比为5~50:1。

6. 如权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(2)固化条件为:温度采用80~90℃,反应时间为30~60分钟。

7. 如权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(2)所述硅纳米粒子尺寸为10~700nm。

8. 如权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(3)所述的煅烧温度为500~1100℃,煅烧时间为1~24h。

一种硅银碳纳米杂化材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于高分子无机纳米杂化材料领域,涉及一种硅银碳纳米杂化材料和制备方法,以及该材料在锂离子电池负极中的应用。

背景技术

[0002] 目前商业化的锂离子电池负极材料是石墨,其理论比容量为 372mAhg^{-1} ,作为石墨负极的可替代材料,硅的理论比容量是石墨的十倍之多(4200mAhg^{-1}),且硅在地壳元素含量中排名第二,环境友好。因而被视为最有潜力的下一代锂离子电池负极替代材料。但是硅材料自身的缺陷限制了它的应用。比如:导电性差,在充放电过程中难以形成良好的导电网络,不利于锂离子快速嵌入和脱出。另一方面,在充放电的过程中,硅具有严重的体积效应(放电过程中出现300%体积收缩),针对硅基负极材料的改性,科研工作者主要从三方面着手:纳米化,复合化以及结构设计。

发明内容

[0003] 本发明的一种目的是针对现有技术的不足,提供一种硅银碳纳米杂化材料,由硅纳米粒子、超小银纳米粒子分布在连续碳基质内,银纳米粒子尺寸范围在 $1\text{nm}\sim 5\text{nm}$;该材料是采用超声方法将银盐溶解在环氧树脂的固化剂多元胺中,经固化,煅烧制备而成。

[0004] 本发明的另一个目的是提供上述硅银碳纳米杂化材料的制备方法,该方法的具体步骤是:

[0005] 步骤(1)、首先将银盐通过超声溶解到多元胺中,获得多元胺-银离子复合材料;其中银盐与多元胺的质量比为 $0.01\sim 1:1$;

[0006] 所述的银盐为醋酸银、氯酸银、氟化银、高氯酸银等中的一种或者几种;

[0007] 所述的多元胺为聚醚胺D400、聚醚胺D230、乙二胺、二乙烯三胺、异氟尔酮二胺中的一种或者几种;

[0008] 步骤(2)、将硅纳米粒子加入到环氧树脂中,然后与步骤(1)得到的多元胺-银离子复合材料混合并搅拌10-15分钟,最后将混合物注入到聚四氟乙烯模具中,并移入烘箱进行固化。硅纳米粒子与环氧树脂质量比为 $0.01\sim 0.2:1$ 。环氧树脂与多元胺-银离子复合材料的质量比为 $5\sim 50:1$;

[0009] 固化条件为:温度采用 $80\sim 90^{\circ}\text{C}$,反应时间为30~60分钟;

[0010] 所述硅纳米粒子尺寸为 $10\sim 700\text{nm}$;

[0011] 所述的环氧树脂为DER331,E40,E42,E44,E51等树脂中的一种或者多种;环氧树脂用量依据多元胺用量以及环氧树脂环氧值计算确定。

[0012] 步骤(3)、将步骤(2)将所得固体放在刚玉坩埚中,于管式炉内在惰性气体气氛下煅烧,得到硅银碳纳米杂化粉体;

[0013] 惰性气体气氛为氩气、氮气、氦气/氢气、氮气/氢气中的一种;

[0014] 所述的煅烧温度为 $500\sim 1100^{\circ}\text{C}$,煅烧时间为1~24h;

[0015] 硅银碳纳米杂化粉体中银纳米粒子尺寸范围在1nm~5nm。

[0016] 本发明的另一个目的是研究得到的硅银碳纳米杂化材料在锂离子电池负极材料方面的应用。

[0017] 本发明采用绿色简便方法制备了循环性能良好的硅碳负极,本发明采用功能溶剂体系:即在实验的所有步骤中,均不涉及溶剂的处理。环氧树脂和固化剂均充当了功能溶剂,一种物质得到了多种用途,不仅绿色环保,而且步骤简单。所制得的连续碳基质有效的抑制了硅在循环过程中的体积效应,实验通过技术改性,在硅碳负极中引入了超小银纳米粒子,超小银纳米粒子的存在有利于在充放电过程中形成更多发射电场,从而构建出高速导电通道,实现了硅基负极倍率性能大幅度改善。

附图说明

[0018] 图1为实施例8中制备的硅银碳纳米杂化材料的透射电镜图;其中(a)为低倍图,(b)为高倍图;

[0019] 图2为实施例8中制备的硅银碳和硅碳纳米杂化材料的循环和倍率性能数据;其中图2.a是硅碳负极材料的循环性能数据图,图2.b是硅银碳负极材料的循环性能数据图,图2.c是硅碳和硅银碳负极倍率性能数据图。

具体实施方式

[0020] 下面结合具体实施例对本发明做进一步的分析。

[0021] 以下实施例中所使用的硅纳米粒子尺寸为10~700nm。

[0022] 实施例1

[0023] 步骤(1)、首先将0.01g醋酸银通过超声溶解到1g聚醚胺D400中,获得多元胺-银离子复合材料;

[0024] 步骤(2)、将0.01g硅纳米粒子加入到1g环氧树脂DER331中,然后与0.147g步骤(1)得到的多元胺-银离子复合材料混合并搅拌10分钟,最后将混合物注入到聚四氟乙烯模具中,并移入烘箱进行固化,温度采用80℃,反应时间为60分钟;

[0025] 步骤(3)、将步骤(2)将所得固体放在刚玉坩埚中,于管式炉内在氩气气氛下500℃煅烧24h,得到硅银碳纳米杂化粉体。

[0026] 实施例2

[0027] 步骤(1)、首先将1g氯酸银通过超声溶解到1g聚醚胺D230中,获得多元胺-银离子复合材料;

[0028] 步骤(2)、将0.2g硅纳米粒子加入到1g环氧树脂E40中,然后与0.147g步骤(1)得到的多元胺-银离子复合材料混合并搅拌10分钟,最后将混合物注入到聚四氟乙烯模具中,并移入烘箱90℃进行固化30分钟。

[0029] 步骤(3)、将步骤(2)将所得固体放在刚玉坩埚中,于管式炉内在氮气气氛下1100℃煅烧1h,得到硅银碳纳米杂化粉体。

[0030] 实施例3

[0031] 步骤(1)、首先将0.1g氟化银通过超声溶解到1g乙二胺中,获得多元胺-银离子复合材料;

[0032] 步骤(2)、将0.1g硅纳米粒子加入到1g环氧树脂E42中,然后与0.147g步骤(1)得到的多元胺-银离子复合材料混合并搅拌15分钟,最后将混合物注入到聚四氟乙烯模具中,并移入烘箱85℃进行固化40分钟。

[0033] 步骤(3)、将步骤(2)将所得固体放在刚玉坩埚中,于管式炉内在氩气/氢气气氛下600℃煅烧18h,得到硅银碳纳米杂化粉体。

[0034] 实施例4

[0035] 步骤(1)、首先将0.2g高氯酸银通过超声溶解到1g二乙烯三胺中,获得多元胺-银离子复合材料;

[0036] 步骤(2)、将0.15g硅纳米粒子加入到1g环氧树脂E44中,然后与0.147g步骤(1)得到的多元胺-银离子复合材料混合并搅拌12分钟,最后将混合物注入到聚四氟乙烯模具中,并移入烘箱82℃进行固化50分钟。

[0037] 步骤(3)、将步骤(2)将所得固体放在刚玉坩埚中,于管式炉内在氮气/氢气气氛下1000℃煅烧2h,得到硅银碳纳米杂化粉体。

[0038] 实施例5

[0039] 步骤(1)、首先将0.5g醋酸银、0.3g氯酸银通过超声溶解到异氟尔酮二胺中,获得多元胺-银离子复合材料;

[0040] 步骤(2)、将0.05g硅纳米粒子加入到1g环氧树脂E51中,然后与0.147g步骤(1)得到的多元胺-银离子复合材料混合并搅拌14分钟,最后将混合物注入到聚四氟乙烯模具中,并移入烘箱90℃进行固化60分钟。

[0041] 步骤(3)、将步骤(2)将所得固体放在刚玉坩埚中,于管式炉内在氮气气氛下700℃煅烧15h,得到硅银碳纳米杂化粉体。

[0042] 实施例6

[0043] 步骤(1)、首先将0.2g氟化银、0.2g高氯酸银通过超声溶解到0.5g聚醚胺D230、0.5g乙二胺中,获得多元胺-银离子复合材料;

[0044] 步骤(2)、将0.1g硅纳米粒子加入到0.5g环氧树脂E44,0.5g环氧树脂E51中,然后与0.0735g步骤(1)得到的多元胺-银离子复合材料混合并搅拌10分钟,最后将混合物注入到聚四氟乙烯模具中,并移入烘箱85℃进行固化50分钟。

[0045] 步骤(3)、将步骤(2)将所得固体放在刚玉坩埚中,于管式炉内在氩气/氢气气氛下900℃煅烧5h,得到硅银碳纳米杂化粉体。

[0046] 实施例7

[0047] 步骤(1)、首先将0.03g氟化银通过超声溶解到0.6g乙二胺、0.4g二乙烯三胺中,获得多元胺-银离子复合材料;

[0048] 步骤(2)、将0.1g硅纳米粒子加入到0.3g环氧树脂DER331,0.7g环氧树脂E40中,然后与0.1029g步骤(1)得到的多元胺-银离子复合材料混合并搅拌15分钟,最后将混合物注入到聚四氟乙烯模具中,并移入烘箱85℃进行固化50分钟。

[0049] 步骤(3)、将步骤(2)将所得固体放在刚玉坩埚中,于管式炉内在氩气气氛下1100℃煅烧1h,得到硅银碳纳米杂化粉体。

[0050] 上述实施例1-7制备得到的硅银碳纳米杂化粉体中银纳米粒子尺寸范围在1nm~5nm。

[0051] 实施例8

[0052] 步骤(1)、首先将0.3g硝酸银通过超声溶解到1.47g二乙烯三胺中,获得多元胺-银离子复合材料;

[0053] 步骤(2)、将1g硅纳米粒子加入到10g环氧树脂DER331中,然后与1.77g步骤(1)得到的多元胺-银离子复合材料混合并搅拌15分钟,最后将混合物注入到聚四氟乙烯模具中,并移入烘箱85℃进行固化30分钟。

[0054] 步骤(3)、将步骤(2)将所得固体放在刚玉坩埚中,于管式炉内在氩气气氛下800℃煅烧4h,得到硅银碳纳米杂化粉体。

[0055] 从图1中可以清晰的看到实施例8制备得到的硅银碳纳米杂化粉体中尺寸大约3nm的银纳米粒子。

[0056] 图2.a是硅碳的循环性能数据图。图2.b是实施例8制备得到的硅银碳纳米杂化材料的循环性能数据图。硅碳和硅银碳纳米杂化材料作为锂离子负极材料均表现出良好的循环稳定性。经过100次充放电循环,硅银碳的充电容量为 699mAhg^{-1} ,容量保持率为71%;硅碳充电容量为 674mAhg^{-1} ,容量保持率为69%。容量保持率计算根据如下公式:

[0057] 容量保持率=第100次的充电容量/循环过程中充电容量最大值。

[0058] 图2.c是硅碳和实施例8制备得到的硅银碳纳米杂化材料的倍率性能数据图。硅银碳纳米杂化材料比硅碳纳米杂化材料表现出了更优异的倍率性能:

[0059] 在1C,2C和5C的电流密度下充放电时,硅银碳放电容量平均值分别为 795mAhg^{-1} , 530mAhg^{-1} 和 299mAhg^{-1} ;硅碳负极在1C,2C和5C的电流密度下充放电时,放电容量平均值分别为 572mAhg^{-1} , 342mAhg^{-1} 和 128mAhg^{-1} 。

[0060] 上述实施例并非是针对本发明的限制,本发明并非仅限于上述实施例,只要符合本发明要求,均属于本发明的保护范围。

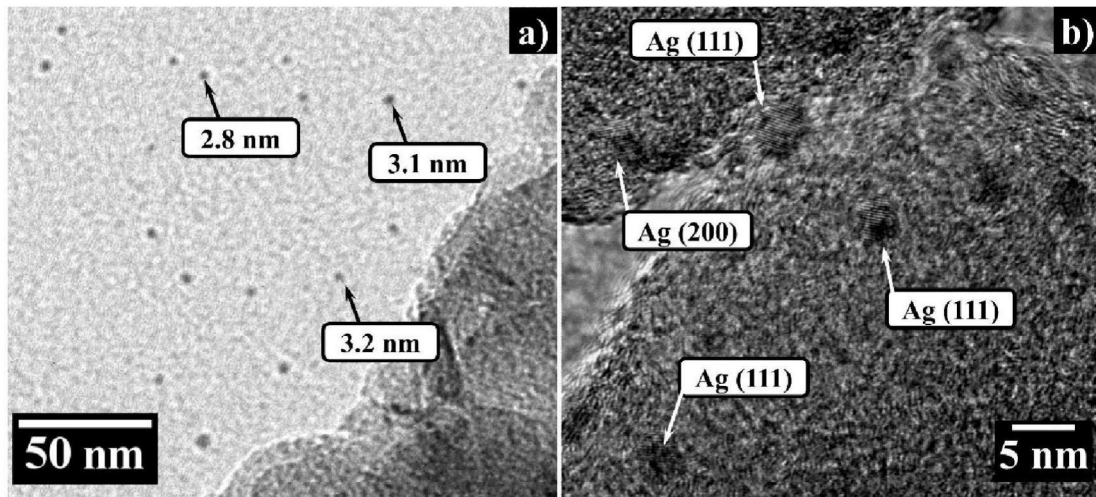


图1

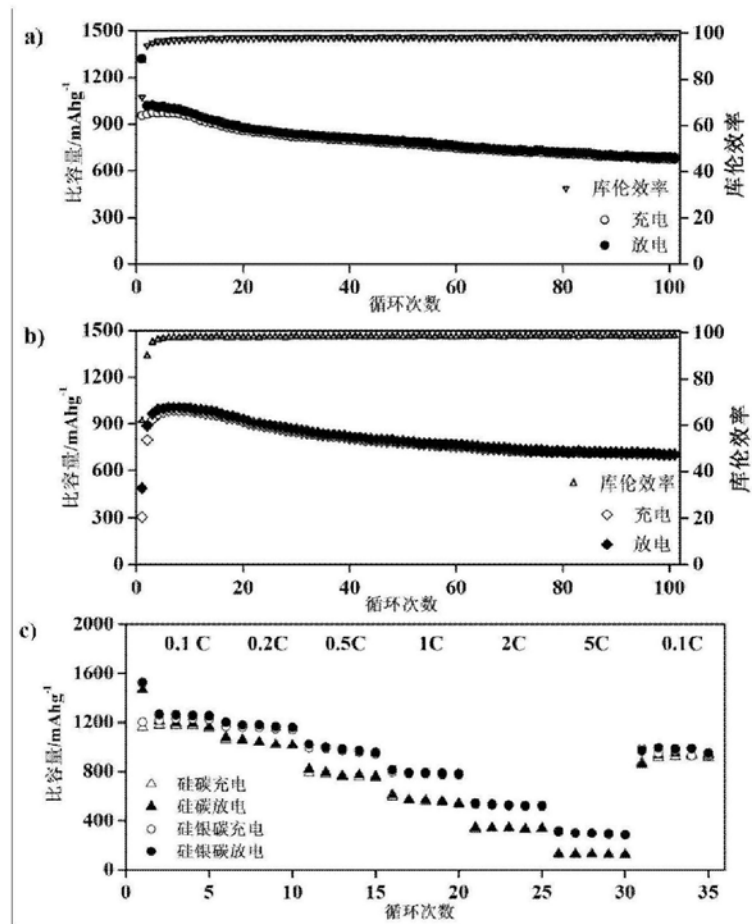


图2