



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114709405 A

(43) 申请公布日 2022. 07. 05

(21) 申请号 202210459190.8

(22) 申请日 2022.04.27

(71) 申请人 深圳市寒暑科技新能源有限公司
地址 518052 广东省深圳市南山区桃源街
道龙珠三路光前工业区9栋1-2楼

(72) 发明人 魏春光 吴晋 梁燕

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/587 (2010.01)

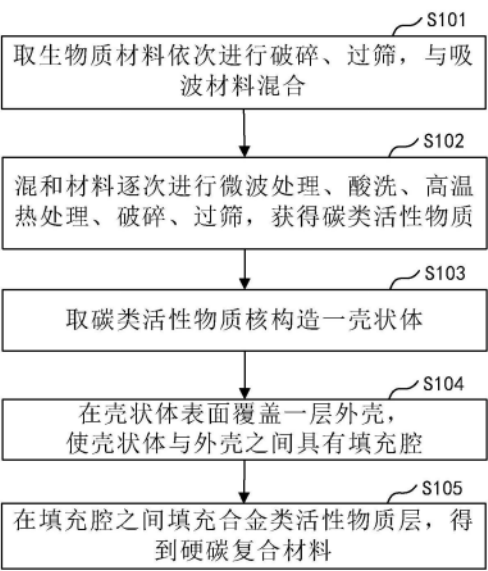
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种基于生物质的硬碳复合材料制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种基于生物质的硬碳复合材料制备方法,包括以下步骤:取生物质材料依次进行破碎、过筛,与吸波材料混合;混和材料逐次进行微波处理、酸洗、高温热处理、破碎、过筛,获得碳类活性物质;取碳类活性物质核构造一壳状体,在壳状体表面覆盖一层外壳,使壳状体与外壳之间具有填充腔,在填充腔之间填充合金类活性物质层,得到硬碳复合材料。利用生物质材料与吸波材料混和,之后通过微波预处理,实现对生物质硬碳的微观结构进行调控、提升首圈充电效率和循环稳定性。复合材料的外壳层起到对合金化类活性物质层和碳类活性物质核的机械保护作用,还可以使其可以隔绝电解液,减少副反应,可以显著提高电池循环稳定性。



一种基于生物质的硬碳复合材料制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电池材料技术领域,尤其涉及一种基于生物质的硬碳复合材料制备方法。

背景技术

[0002] 在当前技术中,锂离子和钠离子电池负极材料中,硬碳负极具有较低的储能电压、较高的容量、来源丰富、制备工艺简单等优势,是目前最具有应用前景的负极材料之一。硬碳从定义上是指难石墨化碳,通常在 2500℃以上的高温下也难以石墨化,具有无序的类石墨结构微晶层(层间距通常大于石墨)和大量的孔结构,因此,对于离子半径更大的钠离子来说,硬碳比石墨更适合作为负极材料,能够储存更多的钠离子,具有更高的比容量,钠离子脱嵌过程也更为稳定。

[0003] 硬碳通常由沥青、高分子聚合物和生物质材料高温热解碳化而成,碳化温度在 1500℃以上,耗能较大,此外,硬碳作为钠离子电池负极材料在实际应用中还存在首圈充放电效率低、倍率性能较差和循环稳定性不足等问题。优化硬碳电化学性能主要从调控硬碳的微观结构入手,方法有两种,一是调控碳化过程,如调控碳化方式、温度、时间等;二是对硬碳的来源材料进行活化处理,包括物理活化和化学活化。其中调控碳化过程的方法操作更为简单,容易实现工业化放大。生物质材料的热解硬碳环境友好、工艺简单,通常用废弃的生物质材料,如椰壳、花生壳、核桃壳、松仁壳等进行高温热解,来源广泛、成本低,具有显著的环保效益,生物质硬碳的电化学性能明显依赖于其热解条件和表面形貌特性,因此,对于开发生物质硬碳负极材料的热解工艺是非常关键的,此外,在热解过程中由于碳原子团聚,导致活性位减少,从而导致生物质硬碳存在不可逆容量大、首圈库伦效率低等问题,极大地限制了生物质硬碳在储能领域的应用。

[0004] 为了增强电池循环性能,本领域技术人员通过在碳类负极材料中添加适量的合金化类负极材料制备出复合负极材料,一方面可以提高碳类负极材料的容量,同时可以一定程度减少合金化类负极的体积膨胀,具有良好发展前景。但是,具有微米及纳米尺度的合金化类负极材料在与碳类负极材料进行混合的过程中容易发生团聚,难以实现均匀分散,从而使合金化类负极材料产生局部堆积,而局部堆积的区域容易引发严重的体积膨胀,造成应力集中,使得活性材料剥落、集流体开裂,严重影响电池循环性能。

[0005] 公开于该背景技术部分的信息仅仅旨在加深对本发明的总体背景技术的理解,而不应当被视为承认或以任何形式暗示该信息构成已为本领域技术人员所公知的现有技术。

发明内容

[0006] 为了解决上述至少一个问题,本发明的目的在于提供一种基于生物质的硬碳复合材料制备方法。

[0007] 为了实现上述目的,本发明采用以下技术方案:

一种基于生物质的硬碳复合材料制备方法,包括以下步骤:

取生物质材料依次进行破碎、过筛，与吸波材料混合；

混和材料逐次进行微波处理、酸洗、高温热处理、破碎、过筛，获得碳类活性物质；

取所述碳类活性物质核构造一壳状体，在所述壳状体表面覆盖一层外壳，使所述壳状体与所述外壳之间具有填充腔，在所述填充腔之间填充合金类活性物质层，得到硬碳复合材料。

[0008] 在一实施例中，所述外壳包括二氧化锆、氮化钛、氮化铝钛、锂磷氧氮、钽掺杂锂镧锆氧、锂铝锆磷、磷酸锂-五硫化二磷和硫化锂-五硫化二磷中的至少一种。

[0009] 在一实施例中，所述合金化类活性物质层的合金化类活性物质材料包括铝、硅、锗、锡、铅、铋、铟、锌、铝铜合金、铜锡合金、铝锡合金、铝硅合金、铝镁合金、锡镍合金和锡钴镍合金中的至少一种。

[0010] 在一实施例中，所述取生物质材料依次进行破碎、过筛的步骤包括，使过筛后的材料粉末粒径10-50 μm 。

[0011] 在一实施例中，所述与吸波材料混合的步骤包括，吸波材料为碳化硅、氮化硅、铁氧体中的至少一种。

[0012] 在一实施例中，所述与吸波材料混合的步骤包括，混合比例为生物质材料与吸波材料的质量比为(1~4):1。

[0013] 在一实施例中，所述混和材料逐次进行微波处理、酸洗、高温热处理、破碎、过筛的步骤包括，微波处理参数：500-700 $^{\circ}\text{C}$ ，5-20min，升温速率2-5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，在氮气或氩气气氛中进行，微波功率0.2-5kw。

[0014] 在一实施例中，所述混和材料逐次进行微波处理、酸洗、高温热处理、破碎、过筛的步骤包括，去除吸波材料和生物质碳表面杂质，用1-5M盐酸在40-80 $^{\circ}\text{C}$ 下加热搅拌1-5h。

[0015] 在一实施例中，所述混和材料逐次进行微波处理、酸洗、高温热处理、破碎、过筛的步骤包括，高温热处理的温度为1000-1400 $^{\circ}\text{C}$ ，加热1-3小时，升温速率2-5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，在氮气或氩气气氛中进行。

[0016] 在一实施例中，所述混和材料逐次进行微波处理、酸洗、高温热处理、破碎、过筛的步骤包括，使粉末粒径10-30 μm 。

[0017] 相比于现有技术，本发明的有益效果在于：利用生物质材料与吸波材料混和，之后通过微波预处理，实现对生物质硬碳的微观结构进行调控，主要是通过吸波材料吸收微波在材料表面形成局部高温，使孔径较大的孔收缩，获得更为均一的微孔、介孔结构，有利于增加硬碳结构的有序性、减少孔隙和缺陷，从而提升首圈充放电效率和循环稳定性。另一方面，微波处理还具有活化作用，能够排除生物质材料的表面杂原子并有效抑制碳原子的团聚，进一步提高首圈充放电效率和循环稳定性，此外，微波预处理的温度较低，时间短，具有加热效率高，反应均匀，易控制等优点，整个制备工艺简单，高效节能，成本低廉，绿色环保，易于工业化生产，可实现大规模的工业合成。

[0018] 利用本申请的步骤制得的复合材料包括三层材料，即位于核心的碳类活性物质核、位于中间的合金化类活性物质层和位于外表面的外壳层，可以解决具有合金化类负极材料在与硬碳材料进行混合过程中容易发生团聚，难以实现均匀分散，从而使合金化类负极材料产生局部堆积，而局部堆积的区域容易引发严重的体积膨胀，造成应力集中，使得活性材料剥落、集流体开裂，严重影响电池循环性能的问题。在另一方面，外壳层起到对合金

化类活性物质层和碳类活性物质核的机械保护作用,减少副反应,可以显著提高电池循环稳定性能。

[0019] 下面结合附图和具体实施例对本发明作进一步描述。

附图说明

[0020] 图1是本发明一种基于生物质的硬碳复合材料制备方法的流程示意图。

具体实施方式

[0021] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0022] 实施例一

如图1所示的流程展示了一种基于生物质的硬碳复合材料制备方法,在本实施例中,方法具体为,取核桃壳材料依次进行破碎、过筛,使过筛后的材料粉末粒径 $40\mu\text{m}$,与氮化硅材料混合,核桃壳材料与吸波材料的质量比为3:1;混和材料逐次进行微波处理、酸洗、高温热处理、破碎、过筛,获得碳类活性物质;其中,微波处理参数: 650°C 、10min,升温速率 $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$,在氮气气氛中进行,微波功率4kw;酸洗步骤具体为,去除吸波材料和生物质碳表面杂质,用3mole/l盐酸在 60°C 下加热搅拌2h,高温热处理的温度为 1200°C ,过筛后的碳类活性物质粉末粒径 $20\mu\text{m}$ 。取碳类活性物质核构造一壳状体,在壳状体表面覆盖一层以锂铝锆磷制成的外壳,使壳状体与外壳之间具有填充腔,在填充腔之间填锡镍合金活性物质层,得到硬碳复合材料。实施例二

在本实施例中,基于生物质的硬碳复合材料制备方法具体为,取核桃壳材料依次进行破碎、过筛,使过筛后的材料粉末粒径 $20\mu\text{m}$,与碳化硅材料混合,核桃壳材料与吸波材料的质量比为3.5:1;混和材料逐次进行微波处理、酸洗、高温热处理、破碎、过筛,获得碳类活性物质;其中,微波处理参数: 600°C 、10min,升温速率 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$,在氮气气氛中进行,微波功率0.5kw;酸洗步骤具体为,去除吸波材料和生物质碳表面杂质,用1.5mole/l盐酸在 55°C 下加热搅拌1.5h,高温热处理的温度为 1100°C ,过筛后的碳类活性物质粉末粒径 $12\mu\text{m}$ 。取碳类活性物质核构造一壳状体,在壳状体表面覆盖一层以钽掺杂锂镧锆氧制成的外壳,使壳状体与外壳之间具有填充腔,在填充腔之间填充锡钴镍合金活性物质层,得到硬碳复合材料。

[0023] 实施例三

在本实施例中,基于生物质的硬碳复合材料制备方法具体为,取核桃壳材料依次进行破碎、过筛,使过筛后的材料粉末粒径 $25\mu\text{m}$,与铁氧体材料混合,核桃壳材料与吸波材料的质量比为2.5:1;混和材料逐次进行微波处理、酸洗、高温热处理、破碎、过筛,获得碳类活性物质;其中,微波处理参数: 550°C 、8min,升温速率 $4.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$,在氮气气氛中进行,微波功率4.5kw;酸洗步骤具体为,去除吸波材料和生物质碳表面杂质,用3.5mole/l盐酸在 65°C 下加热搅拌3h,高温热处理的温度为 1300°C ,过筛后的碳类活性物质粉末粒径 $11\mu\text{m}$ 。取碳类活性物质核构造一壳状体,在壳状体表面覆盖一层以氮化铝钛制成的外壳,使壳状体与外

壳之间具有填充腔,在填充腔之间填充铝铜合金活性物质层,得到硬碳复合材料。

[0024] 本发明实施例方法中的步骤可以根据实际需要进行顺序调整、合并和删减。

[0025] 对本领域的技术人员来说,可根据以上描述的技术方案以及构思,做出其他各种相应的改变以及形变,而所有的这些改变以及形变应该属于本发明权利要求的保护范围之内。

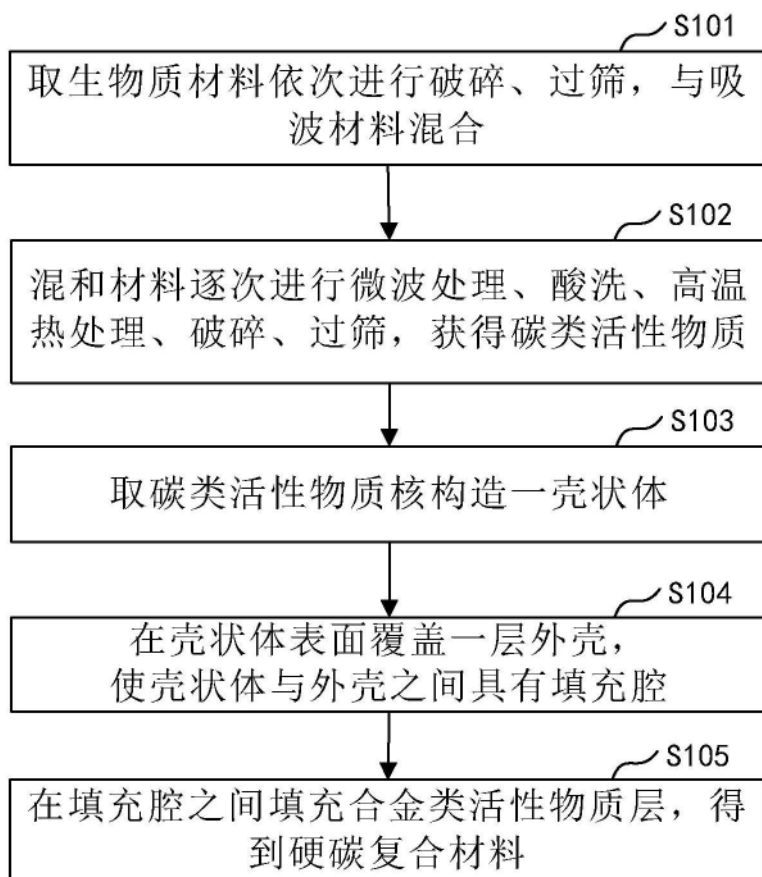


图1