



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106941160 B

(45)授权公告日 2019.06.11

(21)申请号 201710188806.1

(22)申请日 2017.03.27

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106941160 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)

B82Y 40/00(2011.01)

(56)对比文件

CN 103545488 A, 2014.01.29,

CN 103151504 A, 2013.06.12,

CN 104332594 A, 2015.02.04,

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

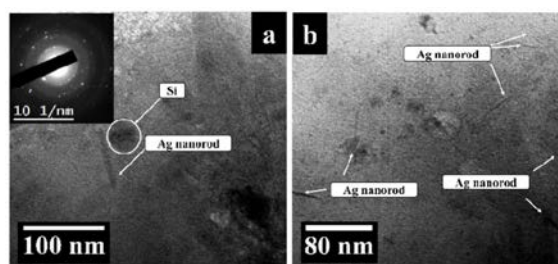
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种含有银纳米棒的硅银碳纳米杂化材料及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明公开一种含有银纳米棒的硅银碳纳米杂化材料及其制备方法和应用。本发明材料由硅纳米粒子、银纳米棒粒子分布在连续碳基质内,银纳米棒长度尺寸范围在10~100nm,直径范围在1~10nm。含有银纳米棒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。本发明得到的硅银碳纳米杂化材料的特色在于:1)制备过程中没有用到任何溶剂,实验结束后无需溶剂后处理。2)热解树脂可以得到连续的碳基质,比单个碳包覆更有利于形成连续的导电网络。3)得到的硅银碳纳米杂化材料中含有银纳米棒,进一步增强了碳基质的导电性。



1. 一种含有银纳米棒的硅银碳纳米杂化材料的制备方法, 上述硅银碳纳米杂化材料主要由硅纳米粒子、银纳米棒粒子分布在连续碳基质内, 银纳米棒长度尺寸在10~100nm, 直径在1~10nm, 其特征在于该方法包括以下步骤:

步骤(1)、将银盐、形貌调控剂、环氧树脂固化剂按一定比例混合, 在60~100℃下搅拌20~50分钟;

步骤(2)、将硅纳米粒子加入到环氧树脂单体中, 然后与步骤(1)得到的混合物混合并搅拌5~20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)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。

2. 如权利要求1所述的方法, 其特征在于步骤(1)银盐与形貌调控剂的质量比为1~5:1, 银盐与环氧树脂固化剂的质量比为0.1~3:1; 步骤(2)硅纳米粒子与环氧树脂单体的质量比为0.01~0.2:1。

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; 形貌调控剂为抗坏血酸、谷氨酸、天冬氨酸、线性聚乙烯亚胺、亚氨基二乙酸、琥珀酸、丁二酸、乙二胺四乙酸二钠中的一种或几种; 环氧树脂固化剂为聚醚胺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;

步骤(2)所述的环氧树脂单体为E40-环氧树脂, E42-环氧树脂, E44-环氧树脂, E51-环氧树脂中的一种或者多种。

4. 如权利要求1所述的方法, 其特征在于步骤(2)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。

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

6. 如权利要求1所述的方法, 其特征在于步骤(2)所述的固化条件: 温度范围为500~800℃, 固化时间为2~4h。

7. 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。

一种含有银纳米棒的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,涉及含有银纳米棒的硅银碳纳米杂化材料及其制备方法,以及该材料在锂离子电池负极中的应用。

背景技术

[0002] 目前商业化锂离子电池负极材料石墨的理论比容量为 372mAhg^{-1} ,作为石墨负极的可替代材料,硅的理论比容量为 4200mAhg^{-1} ,且储量丰富,环境友好。因而被视为最有潜力的下一代锂离子电池负极材料。但硅材料自身的缺陷限制了它的应用。首先,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,因而表现出较差的倍率性能。其次,在充放电的过程中,硅具有严重的体积效应:充放电过程中出现300%体积变化,因此容易导致材料的粉化脱落,因此表现出较差的循环性能。再次,硅的破碎会导致负极表面难以形成稳定的SEI膜,最终加快容量的衰减。

[0003] 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

[0004] 本发明的一个目的是提供一种含有银纳米棒的硅银碳纳米杂化材料,由硅纳米粒子、银纳米棒粒子分布在连续碳基质内,银纳米棒长度尺寸范围在 $10\sim 100\text{nm}$,直径范围在 $1\sim 10\text{nm}$ 。

[0005] 采用绿色简便方法得到了含有连续的碳基质,银纳米棒的硅银碳纳米杂化材料,并对其锂电性能进行了测试,测试结果表明,银纳米棒和连续碳基质的存在有效抑制了硅基负极的容量衰减。倍率性能和循环性能均得到大幅度改善。

[0006] 本发明的另一个目的是提供上述含有银纳米棒的硅银碳纳米杂化材料的制备方法。

[0007] 该方法的具体步骤是:

[0008] 步骤(1)、将银盐、形貌调控剂、环氧树脂固化剂按一定比例混合,在 $60\sim 100^{\circ}\text{C}$ 下搅拌 $20\sim 50$ 分钟;其中银盐与形貌调控剂的质量比为 $1\sim 5:1$,银盐与环氧树脂固化剂的质量比为 $0.1\sim 3:1$ 。

[0009] 所述的银盐为醋酸银、氯酸银、氟化银、高氯酸银等银盐中的一种或者几种;

[0010] 所述的形貌调控剂为抗坏血酸、谷氨酸、天冬氨酸、线性聚乙烯亚胺、亚氨基二乙酸、琥珀酸、丁二酸、乙二胺四乙酸二钠中的一种或几种;

[0011] 所述的环氧树脂固化剂为聚醚胺D400、聚醚胺D230、乙二胺、二乙烯三胺、异氟尔酮二胺等多元胺中的一种或者几种;

[0012] 步骤(2)、将硅纳米粒子加入到环氧树脂单体中,然后与步骤(1)得到的混合物混合并搅拌 $5\sim 20$ 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;其中

硅纳米粒子与环氧树脂单体的质量比为0.01~0.2:1;

[0013] 所述的硅纳米粒子尺寸为10~700nm;

[0014] 所述的环氧树脂单体为E40-环氧树脂,E42-环氧树脂,E44-环氧树脂,E51-环氧树脂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;

[0015] 所述的固化条件:温度范围为500~800℃,固化时间为2~4h;

[0016] 步骤(3)、将步骤(2)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;

[0017] 惰性气体气氛为氩气、氮气、氩气/氢气、氮气/氢气中的一种;

[0018] 所述的煅烧温度为500~1100℃,煅烧时间为1~24h;

[0019] 本发明的又一个目的是含有银纳米棒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。

[0020] 本发明得到的硅银碳纳米杂化材料的特色在于:1)制备过程中没有用到任何溶剂,实验结束后无需溶剂后处理。2)热解树脂可以得到连续的碳基质,比单个碳包覆更有利于形成连续的导电网络。3)得到的硅银碳纳米杂化材料中含有银纳米棒,进一步增强了碳基质的导电性。

附图说明

[0021] 图1为实施例1中制备的硅银碳纳米杂化材料的透射电镜图。

[0022] 图2为实施例1中制备的硅银碳纳米杂化材料和纯硅的循环和倍率性能数据。

具体实施方式

[0023] 下面结合具体实施例和附图对本发明做进一步的分析。

[0024] 以下实施例所采用的硅纳米粒子尺寸为10~700nm。

[0025] 实施例1

[0026] 步骤(1)、将1g醋酸银、1g抗坏血酸、10g聚醚胺D400混合,在60℃下搅拌40分钟;

[0027] 步骤(2)、将0.01g硅纳米粒子加入到1g E40-环氧树脂中,然后与3g步骤(1)得到的混合物混合并搅拌5分钟,最后将混合物注入到聚四氟乙烯模具中,并移入烘箱500℃下进行固化2h;

[0028] 步骤(3)、将步骤(2)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。

[0029] 实施例2

[0030] 步骤(1)、将5g氯酸银、1g谷氨酸、1.67g聚醚胺D230混合,在80℃下搅拌50分钟;

[0031] 步骤(2)、将0.2g硅纳米粒子加入到1g E42-环氧树脂中,然后与3g步骤(1)得到的混合物混合并搅拌20分钟,最后将混合物注入到聚四氟乙烯模具中,并移入烘箱800℃进行固化2h;

[0032] 步骤(3)、将步骤(2)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。

[0033] 实施例3

[0034] 步骤(1)、将0.5g氟化银、1g天冬氨酸、0.5g乙二胺混合,在100℃下搅拌20分钟;

[0035] 步骤(2)、将0.02g硅纳米粒子加入到1gE44-环氧树脂中,然后与5g步骤(1)得到的混合物混合并搅拌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550℃进行固化3h;

[0036] 步骤(3)、将步骤(2)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20h,得到硅银碳纳米杂化粉体。

[0037] 实施例4

[0038] 步骤(1)、将2g高氯酸银、1g线性聚乙烯亚胺、1g二乙烯三胺混合,在80℃下搅拌30分钟;

[0039] 步骤(2)、将0.05g硅纳米粒子加入到1g E51-环氧树脂中,然后与3g步骤(1)得到的混合物混合并搅拌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600℃进行固化3h;

[0040] 步骤(3)、将步骤(2)所得固体放在刚玉坩埚中,于管式炉内在氮气/氢气气氛下700℃煅烧18h,得到硅银碳纳米杂化粉体。

[0041] 实施例5

[0042] 步骤(1)、将1g醋酸银、1.5g氯酸银、1g亚氨基二乙酸、1.67g异氟尔酮二胺混合,在70℃下搅拌35分钟;

[0043] 步骤(2)、将0.12g硅纳米粒子加入到0.5gE40-环氧树脂,0.5g E42-环氧树脂中,然后与4g步骤(1)得到的混合物混合并搅拌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650℃进行固化3h;

[0044] 步骤(3)、将步骤(2)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15h,得到硅银碳纳米杂化粉体。

[0045] 实施例6

[0046] 步骤(1)、将1.5g氯酸银、1.5g氟化银、1g琥珀酸、1g聚醚胺D400、0.5g聚醚胺D230混合,在90℃下搅拌30分钟;

[0047] 步骤(2)、将0.15g硅纳米粒子加入到0.5gE42-环氧树脂,0.5gE44-环氧树脂中,然后与6g步骤(1)得到的混合物混合并搅拌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700℃进行固化2.5h;

[0048] 步骤(3)、将步骤(2)所得固体放在刚玉坩埚中,于管式炉内在氮气气氛下900℃煅烧10h,得到硅银碳纳米杂化粉体。

[0049] 实施例7

[0050] 步骤(1)、将3.5g氟化银、1g丁二酸、1g乙二胺、0.4g二乙烯三胺混合,在90℃下搅拌30分钟;

[0051] 步骤(2)、将0.18g硅纳米粒子加入到1gE40-环氧树脂中,然后与6g步骤(1)得到的混合物混合并搅拌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750℃进行固化2h;

[0052] 步骤(3)、将步骤(2)所得固体放在刚玉坩埚中,于管式炉内在氮气气氛下1000℃煅烧5h,得到硅银碳纳米杂化粉体。

[0053] 实施例8

[0054] 步骤(1)、将4g氟化银、1g乙二胺四乙酸二钠、4g聚醚胺D230混合,在90℃下搅拌30分钟;

[0055] 步骤(2)、将0.1g硅纳米粒子加入到1gE42-环氧树脂中,然后与7g步骤(1)得到的混合物混合并搅拌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800℃进行固化4h;

[0056] 步骤(3)、将步骤(2)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。

[0057] 实施例9

[0058] 步骤(1)、将4.5g高氯酸银、0.5g抗坏血酸、0.5g谷氨酸、1g乙二胺混合,在90℃下搅拌30分钟;

[0059] 步骤(2)、将0.1g硅纳米粒子加入到1gE40-环氧树脂中,然后与8g步骤(1)得到的混合物混合并搅拌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800℃进行固化4h;

[0060] 步骤(3)、将步骤(2)所得固体放在刚玉坩埚中,于管式炉内在氮气气氛下1000℃煅烧1h,得到硅银碳纳米杂化粉体。

[0061] 上述实施例1-9制备得到的硅银碳纳米杂化粉体是由硅纳米粒子、银纳米棒粒子分布在连续碳基质内,银纳米棒长度尺寸范围在10~100nm,直径范围在1~10nm。

[0062] 实施例10

[0063] 步骤(1)、将0.27g硝酸银、0.47g乙二胺、0.14g线性聚乙烯亚胺、0.1g乙二胺四乙酸二钠混合,在90-150℃下搅拌30-60分钟;

[0064] 步骤(2)、将0.71g硅纳米粒子加入到5g DER331环氧树脂中,然后与0.98g步骤(1)得到的混合物混合并搅拌30分钟,最后将混合物注入到聚四氟乙烯模具中,并移入烘箱800℃进行固化4h;

[0065] 步骤(3)、将步骤(2)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。

[0066] 从图1中可以清晰的看到硅银碳纳米杂化粉体中含有直径大约3-10nm,长度大约20-50nm的银纳米棒。

[0067] 图2.a是循环性能数据图。和纯硅负极材料相比,硅银碳负极循环性能优异,经过100次充放电循环,纯硅的容量保持率为11.8%,而对于硅银碳负极,容量保持率提升到了74.8%。(注: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)

[0068] 图2.b是倍率性能数据图。虽然在低电流密度下,纯硅负极显示出了较高比容量,但是随着电流密度增加,容量开始急剧衰减,特别是在1C时,平均充电容量只有537mAhg⁻¹;而硅银碳负极在1C电流密度下平均充电容量为908mAhg⁻¹。硅银碳负极材料在大电流密度下仍然保持比较高的比容量。

[0069] 上述实施例并非对于本发明的限制,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。

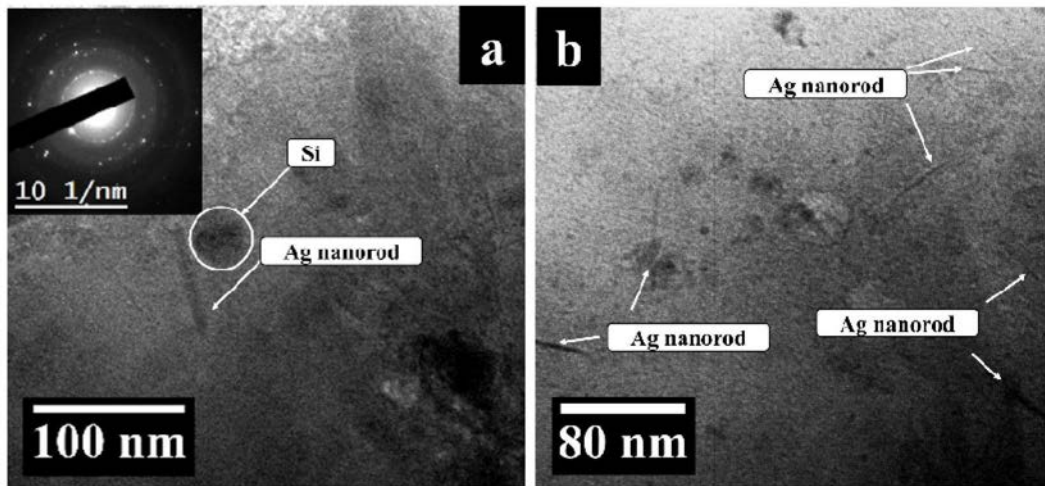


图1

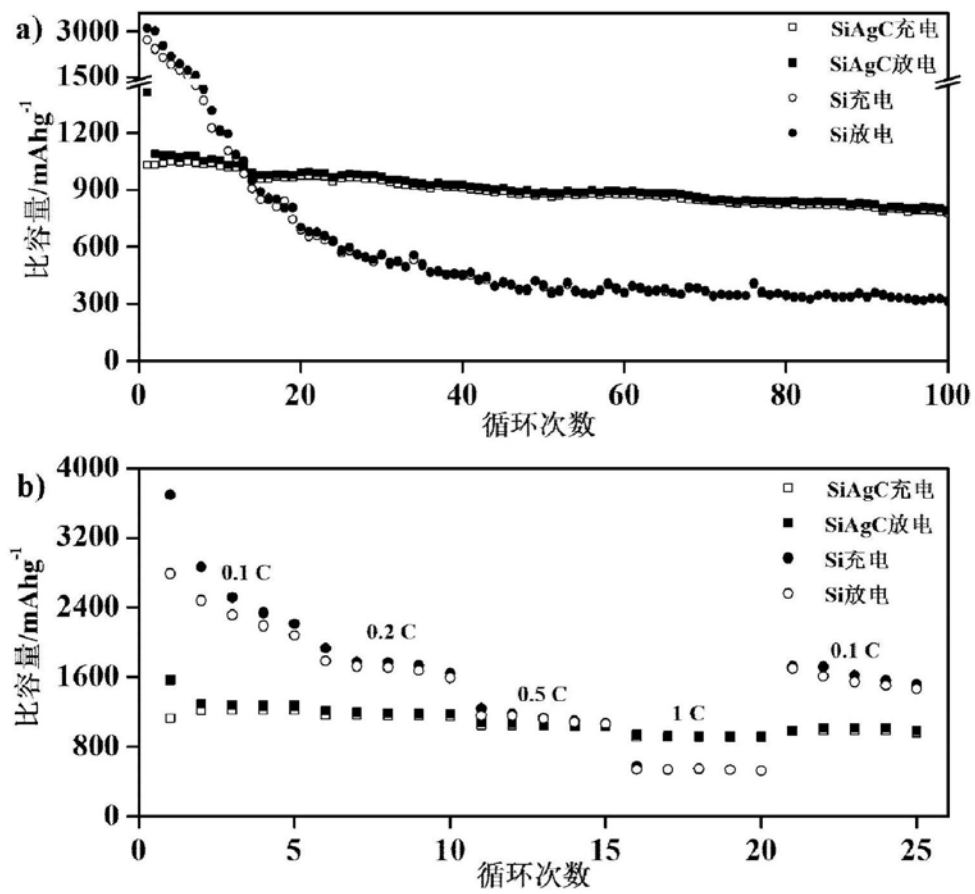


图2