



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105417543 B

(45)授权公告日 2020.07.03

(21)申请号 201510731316.2

(22)申请日 2015.10.26

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105417543 A

(43)申请公布日 2016.03.23

(73)专利权人 河北民族师范学院

地址 067000 河北省承德市双桥区冯营子
镇高教园区

(72)发明人 焦连升 刘金玉 孟玲菊 王晓忠

卢明亮 陈中亚

(51)Int.Cl.

C01B 33/025(2006.01)

H01M 4/38(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

B82Y 30/00(2011.01)

(56)对比文件

CN 104518209 A,2015.04.15,

CN 101528601 A,2009.09.09,

CN 104787770 A,2015.07.22,

CN 104692388 A,2015.06.10,

CN 104009235 A,2014.08.27,

CN 103579596 A,2014.02.12,

审查员 周洋

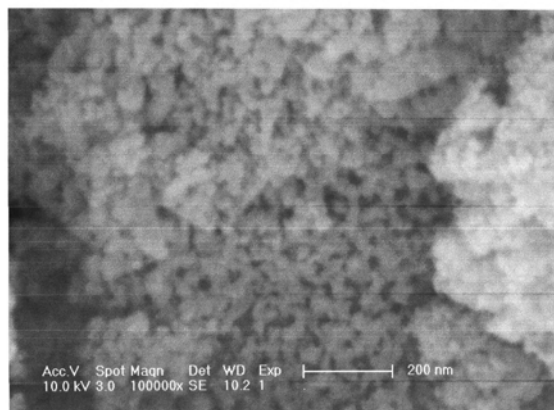
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54)发明名称

一种纳米多孔硅电极材料的制备工艺

(57)摘要

本发明公开了一种纳米多孔硅电极材料的制备工艺,将稻壳水洗后干燥,在超声作用下用柠檬酸和酒石酸的混酸处理,然后高温煅烧后再用镁粉还原即得到纳米多孔硅电极材料。该工艺制作出的纳米多孔硅容量大,倍率性能高,循环使用寿命长,同时该工艺步骤简洁,便于工业化。



1. 一种纳米多孔硅电极材料的制备工艺,包括如下步骤:

(a) 将按重量计20~30份的稻壳用水洗净,并在100~105℃下干燥,得到干燥稻壳;

(b) 将干燥稻壳放入容器中并加入按重量计400~500份的混合酸溶液,然后将容器置于超声波清洗器中,超声波清洗器功率250W,频率25kHz,超声振荡30~45分钟后过滤并将稻壳水洗至中性,然后在100~105℃干燥,得到酸处理稻壳,所述混合酸溶液中按重量百分比含有4~5%柠檬酸和5~6%的酒石酸;

(c) 将酸处理稻壳加入管式炉中,以每分钟20~25毫升的流量通入混合气体,并以每分钟5℃的速率进行升温,升温至550℃后恒温反应2小时得到纳米二氧化硅,所述混合气体由氧气和氮气按体积比9:1组成;

(d) 将纳米二氧化硅与等重量的镁粉混合均匀后密封于铁质反应釜内,以每分钟5℃的速率升温至600℃后恒温反应2小时,然后冷却至室温后用盐酸处理去除氧化镁,再用氢氟酸处理去除未反应的纳米二氧化硅,水洗至中性后真空干燥得到纳米多孔硅电极材料。

2. 根据权利要求1所述的纳米多孔硅电极材料的制备工艺,其特征在于,步骤(d)所用的盐酸物质的量浓度为 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,氢氟酸的质量百分比浓度为5%。

一种纳米多孔硅电极材料的制备工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及材料领域,具体而言涉及一种用于锂电池的纳米多孔硅电极材料的制备工艺。

背景技术

[0002] 锂离子电池因其较高的能量密度、优良的循环性能及较强的荷电保持能力被广泛应用于便捷式电子器件中。但是,受制于负极材料较低的比容量和倍率性能,锂离子电池还不能完全满足高能量密度、大功率的要求。目前锂离子电池负极材料的主要有石墨化碳材料、尖晶石型的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、合金化负极材料等。碳材料是应用最广泛的一种负极材料,一般是通过在惰性气氛下热解有机前驱体得到的。石墨化碳材料虽具有较高理论容量,但是其与某些电解液(如碳酸丙烯酯即PC)的兼容性不好,PC分子会插入石墨层间并被还原产生气体分子会将石墨剥离,导致负极容量急剧衰减。尖晶石型的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 是另外一种重要的锂离子电池负极材料,显著特点是在充放电过程中晶胞参数变化很小,被称为零应力材料,与石墨化碳材料相比, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 高的嵌锂电压(1.6V)改善了安全性能,但是较低的容量(理论容量175mAh/g)限制了它的应用。合金化负极材料,是可以与Li形成合金的材料,比如Si、Sn、Sb等。尽管Si具有最高的比容量和较低的充放电电压平台,但由于其在插锂和脱锂过程中存在着巨大的体积变化(将近300%的变化),导致电极粉体从集流体上脱落并导致Si的循环性能很差。而多孔硅既保留了高的比容量和低的充放电电压平台,又能有效缓解体积膨胀带来的压力,是理想的锂离子电池负极材料。目前纳米多孔硅的制备,可以通过光助电化学腐蚀、二次化学腐蚀等方法制作(刘晶晶等,用于锂离子电池负极的多孔硅材料制备,厦门大学学报(自然科学版),第52卷第4期,450-454页),还可以通过刻蚀法、水热腐蚀法等。总体而言,目前多孔硅的制作多数工艺复杂,获得的多孔硅使用效果不够理想,不利于工业化。

发明内容

[0003] 本发明的目的是提供一种纳米多孔硅电极材料的制备工艺,该工艺制作出的纳米多孔硅容量大,倍率性能高,循环使用寿命长,同时该工艺步骤简洁,便于工业化。

[0004] 为了实现上述目的,本发明采取以下技术方案:

[0005] 一种纳米多孔硅电极材料的制备工艺,包括如下步骤:

[0006] (a) 将按重量计20~30份的稻壳用水洗净,并在100~105℃下干燥,得到干燥稻壳;

[0007] (b) 将干燥稻壳放入容器中并加入按重量计400~500份的混合酸溶液,然后将容器置于超声波清洗器中,超声波清洗器功率250W,频率25kHz,超声振荡30~45分钟后过滤并将稻壳水洗至中性,然后在100~105℃干燥,得到酸处理稻壳,所述混合酸溶液中按重量百分比含有4~5%柠檬酸和5~6%的酒石酸;

[0008] (c) 将酸处理稻壳加入管式炉中,以每分钟20~25毫升的流量通入混合气体,并以

每分钟5℃的速率进行升温,升温至550℃后恒温反应2小时得到纳米二氧化硅,所述混合气体由氧气和氮气按体积比9:1组成;

[0009] (d) 将纳米二氧化硅与等重量的镁粉混合均匀后密封于铁质反应釜内,以每分钟5℃的速率升温至600℃后恒温反应2小时,然后冷却至室温后用盐酸处理去除氧化镁,再用氢氟酸处理去除未反应的纳米二氧化硅,水洗至中性后真空干燥得到纳米多孔硅电极材料。

[0010] 优选的,步骤(d)所用的盐酸物质的量浓度为 1mol/L ,氢氟酸的质量百分比浓度为5%。

[0011] 本发明采用稻壳做原料,充分利用稻壳自身所具有的微孔结构,采用弱酸和超声进行处理,该步骤不仅避免使用盐酸等强酸带来的环境污染压力,而且弱酸酸根的配位功能和超声波的空化作用更有利于去除其他杂质金属离子和保证最终产品的多孔均匀性,配合后续氧化所用气体的氧氮气配比和煅烧温度有利于二氧化硅和多孔硅生成的彻底性。测试实验显示制备的多孔硅理论容量大,倍率性能高,循环使用寿命长。

附图说明

[0012] 图1是纳米二氧化硅的SEM图;

[0013] 图2是纳米二氧化硅的EDAX能谱图;

[0014] 图3是多孔硅电极材料的SEM图;

[0015] 图4是多孔硅电极材料的TEM图;

[0016] 图5是多孔硅电极材料性能测试图。

具体实施方式

[0017] 下面通过具体实施例来进一步说明本纳米多孔硅的制备工艺:

[0018] 实施例1:

[0019] (a) 将20克的稻壳用蒸馏水冲洗干净,然后在100℃下干燥至恒重,得到干燥稻壳;

[0020] (b) 将干燥稻壳放入烧杯中并加入400份的混合酸溶液,然后将容器置于超声波清洗器中,超声波清洗器功率250W,频率25kHz,超声振荡30分钟后过滤并将稻壳水洗至中性,然后在100℃干燥,得到酸处理稻壳,所述混合酸溶液中按重量百分比含有4%柠檬酸和5%的酒石酸;

[0021] (c) 将酸处理稻壳加入管式炉中,以每分钟20毫升的流量通入混合气体,并以每分钟5℃的速率进行升温,升温至550℃后恒温反应2小时得到纳米二氧化硅,所述混合气体由氧气和氮气按体积比9:1组成;

[0022] (d) 将纳米二氧化硅与等重量的镁粉混合均匀后密封于铁质反应釜内,以每分钟5℃的速率升温至600℃后恒温反应2小时,然后冷却至室温后用 1mol/L 盐酸处理去除氯化镁,再用质量百分比浓度为5%的氢氟酸处理去除未反应的纳米二氧化硅,水洗至中性后在60℃及0.5个大气压下真空干燥12小时得到纳米多孔硅电极材料。

[0023] 图1是实施例步骤(c)制得的纳米二氧化硅SEM图,由该图可以看出,采用本专利方法处理得到的纳米二氧化硅材料对原材料的介孔特性保持较好。图2是纳米二氧化硅的EDAX能谱图,说明此方法可以得到高纯度的纳米二氧化硅。图3是步骤(d)得到的纳米多孔

硅电机材料的SEM图,从图可以看出得到的纳米多孔硅整体形态非常均匀。图4是纳米多孔硅电极材料的TEM图,从TEM图中可以更加清晰地看到纳米多孔硅的介孔结构,具有排列方式的规整有序性和孔径结构的均匀一致性的特征。

[0024] 实施例2:

[0025] (a) 将30克的稻壳用蒸馏水冲洗干净,然后在105℃下干燥至恒重,得到干燥稻壳;

[0026] (b) 将干燥稻壳放入烧杯中并加入500份的混合酸溶液,然后将容器置于超声波清洗器中,超声波清洗器功率250W,频率25kHz,超声振荡45分钟后过滤并将稻壳水洗至中性,然后在105℃干燥,得到酸处理稻壳,所述混合酸溶液中按重量百分比含有5%柠檬酸和6%的酒石酸;

[0027] (c) 将酸处理稻壳加入管式炉中,以每分钟25毫升的流量通入混合气体,并以每分钟5℃的速率进行升温,升温至550℃后恒温反应2小时得到纳米二氧化硅,所述混合气体由氧气和氮气按体积比9:1组成;

[0028] (d) 将纳米二氧化硅与等重量的镁粉混合均匀后密封于铁质反应釜内,以每分钟5℃的速率升温至600℃后恒温反应2小时,然后冷却至室温后用0.5molL⁻¹盐酸处理去除氧化镁,再用质量百分比浓度为4%的氢氟酸处理去除未反应的纳米二氧化硅,水洗至中性后在50℃及0.1个大气压下真空干燥10小时得到纳米多孔硅电极材料。

[0029] 本实施例所制得的二氧化硅和纳米多孔硅谱图数据与实施例1基本相同。

[0030] 实施例3:

[0031] (a) 将25克的稻壳用蒸馏水冲洗干净,然后在103℃下干燥至恒重,得到干燥稻壳;

[0032] (b) 将干燥稻壳放入烧杯中并加入450份的混合酸溶液,然后将容器置于超声波清洗器中,超声波清洗器功率250W,频率25kHz,超声振荡30分钟后过滤并将稻壳水洗至中性,然后在103℃干燥,得到酸处理稻壳,所述混合酸溶液中按重量百分比含有4.5%柠檬酸和5.5%的酒石酸;

[0033] (c) 将酸处理稻壳加入管式炉中,以每分钟22毫升的流量通入混合气体,并以每分钟5℃的速率进行升温,升温至550℃后恒温反应2小时得到纳米二氧化硅,所述混合气体由氧气和氮气按体积比9:1组成;

[0034] (d) 将纳米二氧化硅与等重量的镁粉混合均匀后密封于铁质反应釜内,以每分钟5℃的速率升温至600℃后恒温反应2小时,然后冷却至室温后用1.5molL⁻¹盐酸处理去除氧化镁,再用质量百分比浓度为6%的氢氟酸处理去除未反应的纳米二氧化硅,水洗至中性后在常温下0.1个大气压下真空干燥12小时得到纳米多孔硅电极材料。

[0035] 本实施例所制得的二氧化硅和纳米多孔硅谱图数据与实施例1基本相同。

[0036] 实施例4:

[0037] 对实施例1制得的纳米多孔硅进行性能测试,测试项目为以所制得的纳米多孔硅为负极材料,并在1A/g的高电流密度下,循环充放电200次,实验结果如图5所示。结果显示,在如此高倍率的电流密度下进行200次充放电后,最后容量仍有600mAh/g,是石墨理论容量的2倍。该结果说明本工艺制得的纳米多孔硅容量大,倍率性能高,循环使用寿命长,是性能优良的负极材料。

[0038] 综上所述,本发明将生物废料稻壳变废为宝,充分利用稻壳自身具有的多孔特性,利用混合弱酸和超声波相配合在温和的条件下进行反应,充分去除稻壳的杂质离子并通过

超声空化作用保证多孔均匀性,最后经过氧化和置换制备了纳米多孔硅电极材料。该工艺制备的纳米多孔硅容量大,倍率性能高,循环使用寿命长,同时该工艺步骤简洁,便于工业化。

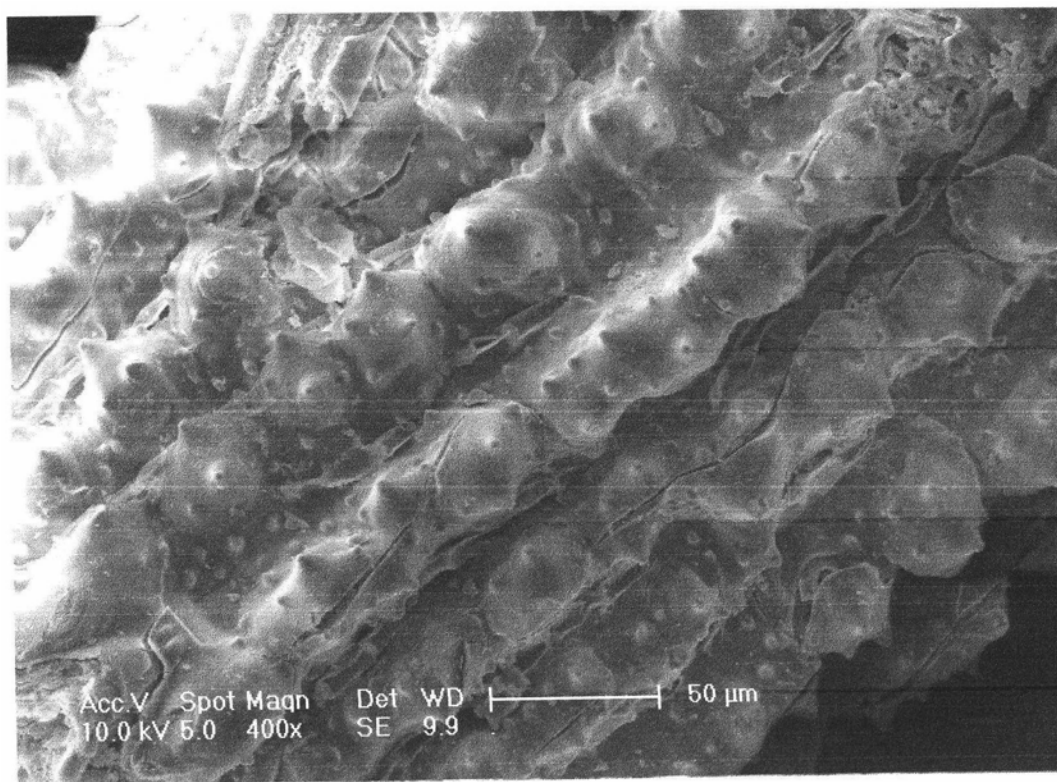


图1

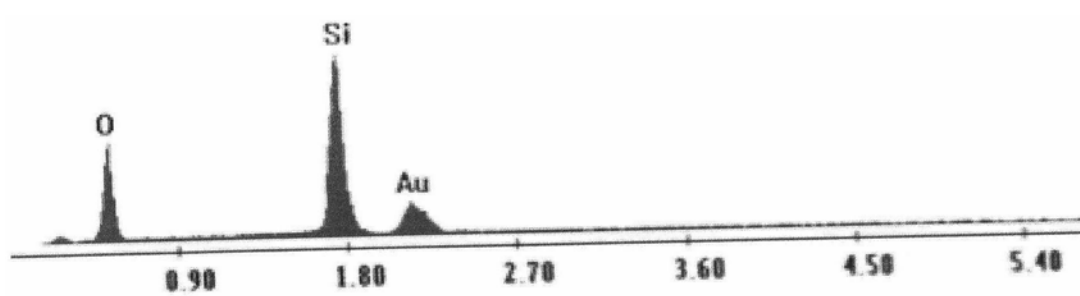


图2

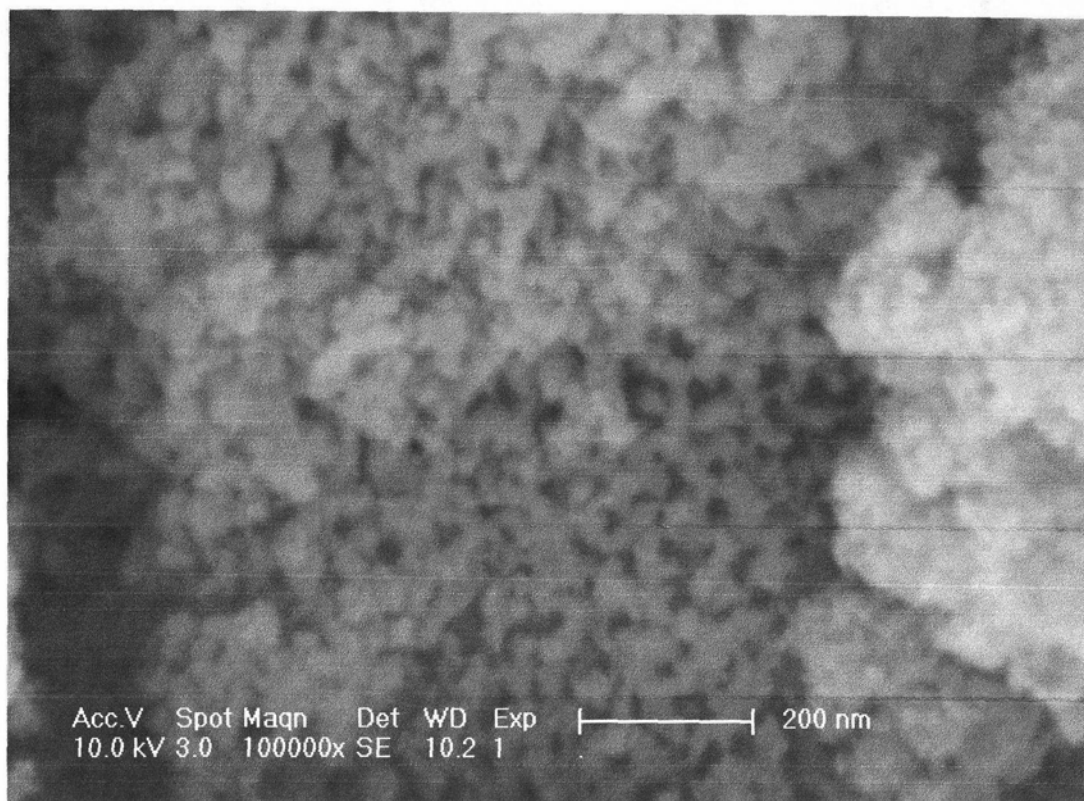


图3

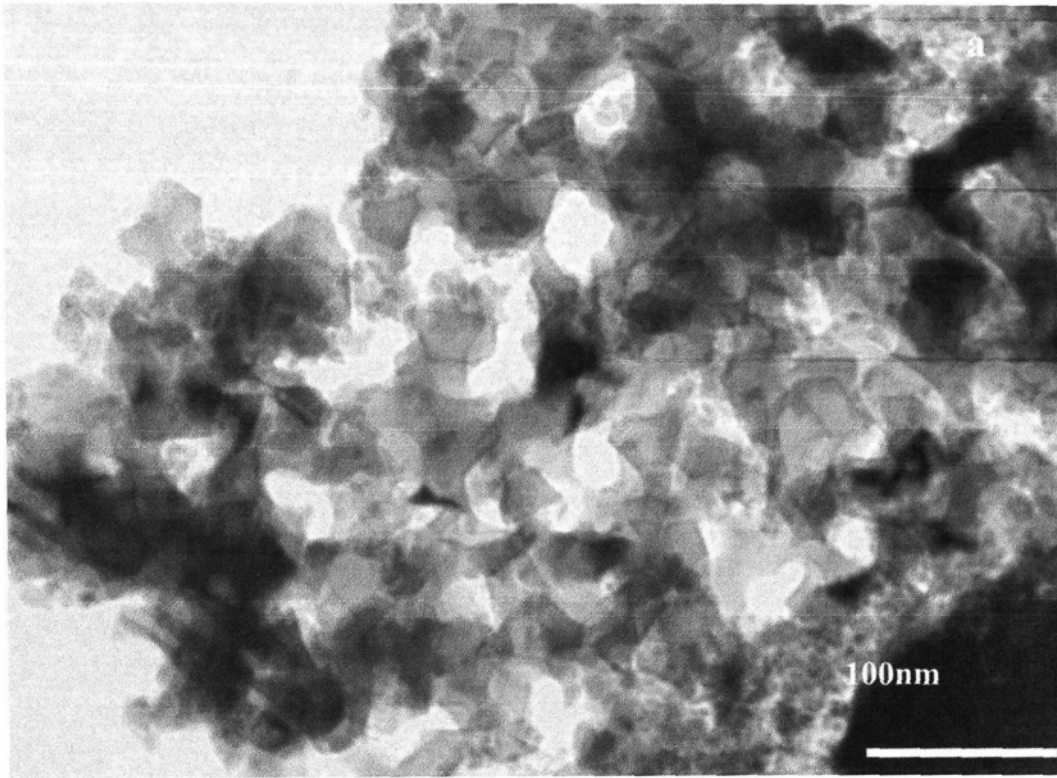


图4

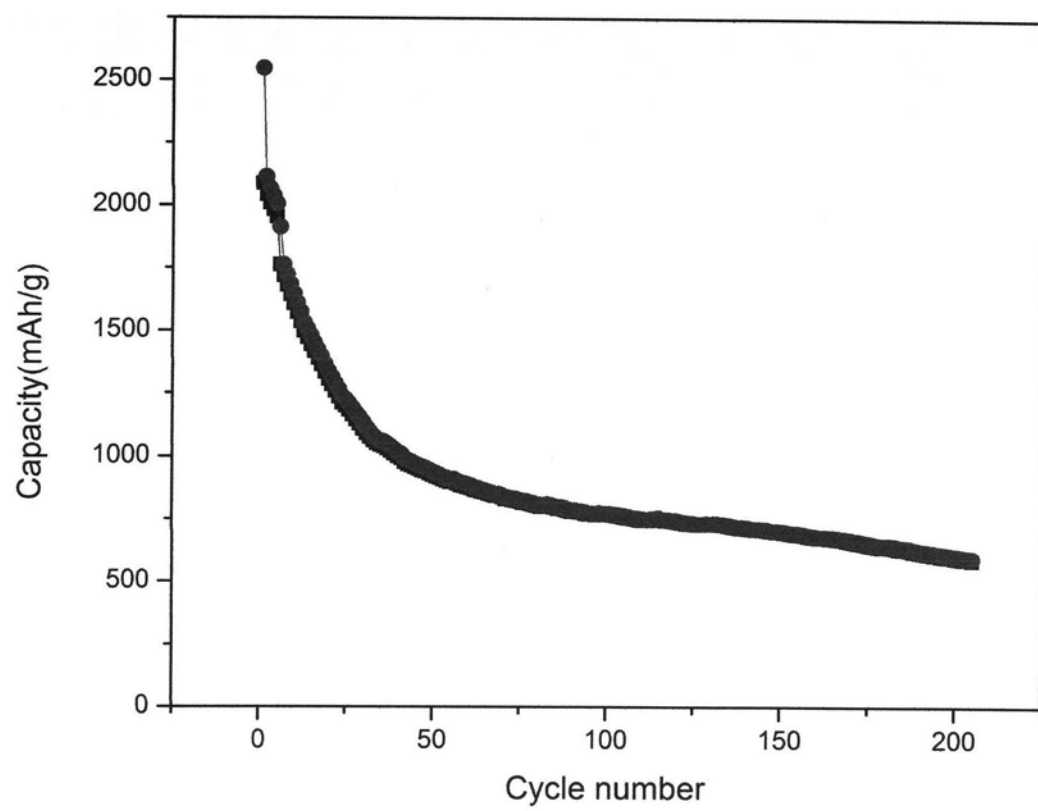


图5