



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106920966 B

(45)授权公告日 2019.10.01

(21)申请号 201710235576.X

(22)申请日 2017.04.12

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106920966 A

(43)申请公布日 2017.07.04

(73)专利权人 同济大学

地址 200092 上海市杨浦区四平路1239号

(72)发明人 院士杰 范皓翔 张佳佳 刘银丹

胡崇亮 戴晓虎

(74)专利代理机构 上海科盛知识产权代理有限公司 31225

代理人 王小荣

(51)Int.Cl.

H01M 4/587(2010.01)

H01M 4/36(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

(56)对比文件

CN 102107863 A,2011.06.29,

CN 103346025 A,2013.10.09,

CN 104817082 A,2015.08.05,

CN 104538644 A,2015.04.22,

CN 104843685 A,2015.08.19,

CN 1872676 A,2006.12.06,

CN 106180158 A,2016.12.07,

CN 103779111 A,2014.05.07,

CN 103769190 A,2014.05.07,

CN 103936006 A,2014.07.23,

Giselle Sandi.Electrochemical performance of carbon materials derived from paper mill sludge.《Journal of Power Sources》.2003,第119-121卷第34-38页.

审查员 朱晓岗

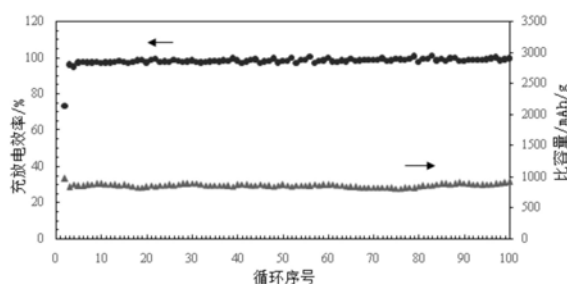
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

一种以污泥作为前体的碳基锂离子电池负极材料及其制备

(57)摘要

本发明涉及一种以污泥作为前体的碳基锂离子电池负极材料及其制备,制备时,先将污泥预碳化处理后,依次经酸洗、碱活化后洗涤、烘干即可。与现有技术相比,本发明能够实现污泥的资源化利用,绿色环保,制备工艺简单,生产成本低,且制备得到的碳基锂离子电池负极材料的比表面积及比容量高,循环性能好,应用前景广阔。



1. 一种以污泥作为前体的碳基锂离子电池负极材料的制备方法,其特征在于,该方法具体包括以下步骤:

(1) 将污泥预处理后置于管式炉中,并在惰性气体的保护下进行预碳化处理,得到预碳化产物;

(2) 将预碳化产物研磨后,置于氢氟酸中,并搅拌1-24h,之后洗涤并烘干;

(3) 然后再置于碱性溶液中,并搅拌1-24h,之后烘干并研磨;

(4) 置于管式炉中,并在惰性气体的保护下进行二次碳化处理,得到二次碳化产物;

(5) 将二次碳化产物置于稀盐酸中浸泡1-20天,经洗涤、烘干后,即得到所述的以污泥作为前体的碳基锂离子电池负极材料;

步骤(1)中,所述的污泥包括初沉污泥、剩余污泥、脱水污泥、消化污泥或腐殖污泥中的一种或多种。

2. 根据权利要求1所述的一种以污泥作为前体的碳基锂离子电池负极材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述的预处理过程为:将污泥经冷干处理后研磨即可,所述的冷干处理的温度为 -50°C 至 -30°C ,时间为1-96h。

3. 根据权利要求1所述的一种以污泥作为前体的碳基锂离子电池负极材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)及步骤(4)中,所述的惰性气体为氮气或氩气。

4. 根据权利要求1所述的一种以污泥作为前体的碳基锂离子电池负极材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述的预碳化处理的温度为 $400-600^{\circ}\text{C}$,时间为1-48h;步骤(4)中,所述的二次碳化处理的温度为 $700-1000^{\circ}\text{C}$,时间为1-48h。

5. 根据权利要求1所述的一种以污泥作为前体的碳基锂离子电池负极材料的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,所述的氢氟酸中氟化氢的质量百分含量为0.5-40%,所述的预碳化产物与氢氟酸的质量比为1:0.1-10。

6. 根据权利要求1所述的一种以污泥作为前体的碳基锂离子电池负极材料的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,所述的碱性溶液为氢氧化钾水溶液,该氢氧化钾水溶液中氢氧化钾的质量百分含量为5-30%,所述的氢氧化钾与步骤(2)中所述的预碳化产物的质量比为1:1-10。

7. 根据权利要求1所述的一种以污泥作为前体的碳基锂离子电池负极材料的制备方法,其特征在于,步骤(5)中,所述的稀盐酸中HCl的质量百分含量为0.5-10%,所述的二次碳化产物与稀盐酸的质量比为1:1-20。

8. 一种采用如权利要求1至7任一项所述的方法制备而成的以污泥作为前体的碳基锂离子电池负极材料。

一种以污泥作为前体的碳基锂离子电池负极材料及其制备

技术领域

[0001] 本发明属于电极材料制造技术领域,涉及一种以污泥作为前体的碳基锂离子电池负极材料及其制备。

背景技术

[0002] 锂离子电池与传统的二次电池相比,具有高能量、高工作电压、高安全性、环境污染小等优点。其中,负极材料作为锂离子电池储锂的主体,在充放电过程中能够实现锂离子的嵌入和脱出,是提高锂离子电池总比容量、循环性能、充放电等性能的关键。在负极材料中,碳基负极材料一直以来都占据着主要地位,在售的锂离子电池中,绝大多数采用石墨化碳基负极材料。然而,石墨的理论比容量只有372mAh/g,这大大限制了锂离子电池的性能。因此,探索新型具有高比容量的碳负极材料成为了研究热点。

[0003] 生物质碳材料,是由含碳丰富的生物质,如各类植物、动物粪便、木材、城市和工业废弃物、林农业废弃物等,通过碳化、热解而成的固态产物。由于其具有来源广泛,成本低廉等优点,是生产碳材料的理想原料。其中,城市污泥是城市固体废弃物之一,随着我国社会经济的发展,生活水平的提高,环境问题的关注度也日益提高,绿色经济和可持续发展成为了未来发展的主题。近年来,随着国家对水污染问题的愈发重视和城镇化进程的快速发展,城市污水处理厂的规模和污泥产量不断增加,据估计今年全国的污泥产量约3500万吨(含水量为97%左右)。随着污水处理的技术不断改善,污水排放标准的日益严格,污水处理效率得到了显著提升,但同时城市污泥产量也快速增加,使得城市污泥的处置压力越来越大。如何实现污泥的减量化、资源化、稳定化一直是研究热点,目前,国内对污泥处理的主要方式有堆肥、热解、焚烧、消化等等。然而,关于污泥热解的研究重点大都集中在降低污泥处理成本,减少能耗以及实现污泥减量化等方面,对于污泥热解后得到的污泥热解生物质碳资源化利用的研究并不多。由于污泥中含有丰富的有机物,也是一种重要的可再生资源,很多国家都在积极研究和探索将污泥变废为宝,开发利用其中丰富的生物质能,实现废物资源化利用。其中,利用污泥为原料制备电极材料具有重要的环境、社会和经济效益。

[0004] 但是,现有的工艺中,对污泥的种类及成分要求苛刻,大大限制了污泥的选择范围,存在较大的局限性,通用性差,无法工业化推广应用。

发明内容

[0005] 本发明的目的就是为了解决上述现有技术存在的缺陷而提供一种电化学性能好、成本低、绿色环保的以污泥作为前体的碳基锂离子电池负极材料及其制备。

[0006] 本发明的目的可以通过以下技术方案来实现:

[0007] 一种以污泥作为前体的碳基锂离子电池负极材料的制备方法,该方法具体包括以下步骤:

[0008] (1) 将污泥预处理后置于管式炉中,并在惰性气体的保护下进行预碳化处理,得到预碳化产物;

- [0009] (2) 将预碳化产物研磨后,置于氢氟酸中,并搅拌1-24h,之后洗涤并烘干;
- [0010] (3) 然后再置于碱性溶液中,并搅拌1-24h,之后烘干并研磨;
- [0011] (4) 置于管式炉中,并在惰性气体的保护下进行二次碳化处理,得到二次碳化产物;
- [0012] (5) 将二次碳化产物置于稀盐酸中浸泡1-20天,经洗涤、烘干后,即得到所述的以污泥作为前体的碳基锂离子电池负极材料。
- [0013] 其中,污泥预处理的目的是:脱去污泥中的水,以便污泥进行热解处理。
- [0014] 预碳化处理的目的是:将污泥中的有机物热解为生物碳。
- [0015] 惰性气体保护的目的是:防止热解得到的碳材料被氧化。
- [0016] 预碳化产物与氢氟酸混合搅拌的目的是:以污泥中的硅为模版,增加碳材料的比表面积。
- [0017] 与碱性溶液混合搅拌的目的是:使碱与碳材料充分共混活化,为二次碳化做准备。
- [0018] 二次碳化处理的目的是:利用氢氧化钾等碱的高温脱水性质,降低材料中的氢、氧含量。
- [0019] 在稀盐酸中浸泡的目的是:除去材料中的杂质。
- [0020] 步骤(1)中,所述的污泥包括初沉污泥、剩余污泥、脱水污泥、消化污泥或腐殖污泥中的一种或多种。
- [0021] 步骤(1)中,所述的预处理过程为:将污泥经冷干处理后研磨即可,所述的冷干处理的温度为-50℃至-30℃,时间为1-96h。
- [0022] 污泥经冷干处理后,研磨至粒径为50-200目。
- [0023] 步骤(1)及步骤(4)中,所述的惰性气体为氮气或氩气。
- [0024] 步骤(1)中,所述的预碳化处理的温度为400-600℃,时间为1-48h;步骤(4)中,所述的二次碳化处理的温度为700-1000℃,时间为1-48h。
- [0025] 步骤(2)中,所述的氢氟酸中氟化氢的质量百分含量为0.5-40%,所述的预碳化产物与氢氟酸的质量比为1:0.1-10。
- [0026] 步骤(3)中,所述的碱性溶液为氢氧化钾水溶液,该氢氧化钾水溶液中氢氧化钾的质量百分含量为5-30%,所述的氢氧化钾与步骤(2)中所述的预碳化产物的质量比为1:1-10。
- [0027] 步骤(5)中,所述的稀盐酸中HCl的质量百分含量为0.5-10%,所述的二次碳化产物与稀盐酸的质量比为1:1-20。
- [0028] 一种采用所述的方法制备而成的以污泥作为前体的碳基锂离子电池负极材料。
- [0029] 本发明针对城市污泥的废物资源化问题,提出了一种对于各类城市污泥均具有普适性的热解处理方案,在符合“资源化、减量化、无害化”的基础上,解决了传统处理方案中处理对象受限等问题,并且利用污泥中所含有的Si为模版,利用Si的多孔结构特点对所得碳材料进行结构重塑,大大增加了热解所得碳材料的比表面积,使得以其为原材料制得的碳基锂离子电池负极材料的电容性能得到了大幅度改善。
- [0030] 与现有技术相比,本发明具有以下特点:
- [0031] 1) 本发明所用的前体污泥为常见的城市固体废弃物,含有丰富的生物质碳资源,来源广泛,价格便宜,实现其资源化利用具有很高社会和环境效益,对实现绿色可持续发展

具有重大意义,由于污泥中掺杂存在K、Al、N、Cu、Fe、Zn等元素,有利于提高碳基锂离子电池负极材料的可逆容量和循环性能,使表面SEI膜得到较好的修饰,从而有利于锂的扩散,同时,制备得到的碳基锂离子电池负极材料具有非常高的比表面积,并具有多孔通道结构,可以提高嵌锂容量和充放电循环性能;

[0032] 2) 制备工艺简单,容易操作,适用于生活污水厂各类污泥,实际应用性广,且利用了Si的多孔结构特点,以其为模版,处理后得到的碳材料的表面积得到了大幅度提升,使得利用其制备得到的电极材料具有很高的比容量,原料成本及工艺成本较低,具有重要的社会经济环境效益,能够将废弃的污泥进行回收再利用,实现废物资源化,绿色环保,具有良好的应用前景;

[0033] 3) 制备得到的介孔碳基锂离子电池负极材料,在首次充放电循环后的放电比容量最高可达970mAh/g,首次充放电效率最高为82.5%,经过100次循环后,库伦效率稳定在98%以上,容量保持率为95%以上,循环性能好。

附图说明

[0034] 图1为实施例1中制备得到的碳基锂离子电池负极材料的扫描电子显微镜(SEM)谱图;

[0035] 图2为实施例1中制备得到的碳基锂离子电池负极材料的透射电子显微镜(TEM)谱图;

[0036] 图3为实施例1中制备得到的碳基锂离子电池负极材料的X射线光电子能(XPS)谱图;

[0037] 图4为实施例1中制备得到的碳基锂离子电池负极材料的红外光谱测试谱图;

[0038] 图5为实施例1中制备得到的碳基锂离子电池负极材料在充放电循环测试过程中的时间-电压-电流图;

[0039] 图6为实施例1中制备得到的碳基锂离子电池负极材料的效率比容量曲线图。

具体实施方式

[0040] 下面结合附图和具体实施例对本发明进行详细说明。本实施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,但本发明的保护范围不限于下述的实施例。

[0041] 实施例1:

[0042] 将初沉污泥冷干96h后研磨成粉末,置于管式炉中,在氮气保护下500℃碳化处理8h,所得碳材料研磨后于10%的氢氟酸溶液中混合搅拌4h后,用蒸馏水洗涤烘干;干燥所得碳材料与氢氧化钾以1:5的比例混合后加入适量蒸馏水混合搅拌8h,烘干并研磨后置于管式炉中在氮气保护下800℃再次碳化;所得碳材料于5%稀盐酸中浸泡10h,用蒸馏水洗涤烘干后所得碳材料将其用作锂离子电池负极材料。

[0043] 对该碳基锂离子电池负极材料进行BET测试,并将该结果与利用传统技术制得的污泥碳电极材料进行对比,结果如表1所示。由表1可以看出,本实施例制得的碳基锂离子电池负极材料的比表面积得到了大幅度提高,且材料的孔径尺寸较小,具有突出的优势。

[0044] 表1

[0045]

材料来源	比表面积 (m^2/g)	孔径 (nm)
实施例1	1866.199	3.073
传统技术	609.4	12.13

[0046] 图1为制备得到的碳基锂离子电池负极材料的扫描电子显微镜成像图。由图1可以看出,该碳基锂离子电池负极材料具有疏松多孔的结构。

[0047] 图2为制备得到的碳基锂离子电池负极材料的透射电子显微镜图。由图2可以看出,该碳基锂离子电池负极材料的表面呈现出密密麻麻的孔洞和缝隙,印证了SEM中所看到的材料表面疏松多孔的特点。

[0048] 图3为制备得到的碳基锂离子电池负极材料的X射线光电子能谱全谱图。由图3可以看出,除碳元素以外,其富含氮、氧、铁等元素。经测定,其含碳量为80.1%,表明碳基锂离子电池负极材料中碳的纯度较高;含氮量为2.4%,氮元素的掺杂有助于提高材料的电化学活性及电容性能,另一方面也说明了采用本方法制备碳基锂离子电池负极材料,毋需进行驯化,便可使最终制得的碳基锂离子电池负极材料中含有适量的N元素。

[0049] 图4为制备得到的碳基锂离子电池负极材料的红外光谱测试图。根据典型有机化合物的红外光谱特征分析可知,该碳基锂离子电池负极材料中存在N-H、C $\equiv$ C、芳环骨架(C=C)、C-O等官能团结构。

[0050] 图5为制备得到的碳基锂离子电池负极材料在充放电循环测试过程中的时间-电压-电流图。由图5可以看出,以该碳基锂离子电池负极材料为原料制得的负极材料组装得到的锂电池在充放电循环测试过程中,电流、电压均呈现出稳定的周期性循环波动特性。

[0051] 图6为制备得到的碳基锂离子电池负极材料的循环效率比容量曲线图。由图6可以看出,以该碳基锂离子电池负极材料为原料制得的负极材料组装得到的锂电池在首次充放电循环后的放电比容量达到970mAh/g,首次充放电效率为73.5%,经过100次循环后,容量保持率为97.1%。

[0052] 实施例2:

[0053] 将脱水污泥冷干48h后研磨成粉末,放入管式炉中,在氮气保护下放入管式炉中550℃碳化处理6h,得到的碳材料研磨成粉末,然后放在15%的氢氟酸溶液中混合搅拌4h,再用蒸馏水洗涤至溶液呈中性,烘干;将干燥后的碳材料与氢氧化钾以1:4的比例混合,并加入适量蒸馏水至淹没碳材料,混合搅拌7h,烘干并研磨;然后将碳材料放入管式炉中,在氮气保护下850℃再次碳化;得到的碳材料放在4%稀盐酸中浸泡10h,用蒸馏水洗涤至溶液呈中性,得到的碳材料将其用作锂离子电池负极材料。

[0054] 经测试,所得的碳材料用作锂离子电池负极材料,在首次充放电循环后的放电比容量830mAh/g,首次充放电效率为77.6%,经过100次循环后,容量保持率为95.8%。

[0055] 实施例3:

[0056] 将消化污泥冷干60h后研磨成粉末放入管式炉中,在氮气保护下放入管式炉中500℃碳化处理7h,得到的碳材料研磨成粉末,然后放在20%的氢氟酸溶液中混合搅拌4h,再用蒸馏水洗涤至溶液呈中性,烘干;将干燥后的碳材料与氢氧化钾以1:3的比例混合并加入适量蒸馏水至淹没碳材料,混合搅拌8h,烘干并研磨;然后将碳材料放入管式炉中,在氮气保护下800℃再次碳化;得到的碳材料放在6%稀盐酸中浸泡12h,用蒸馏水洗涤至溶液呈中

性,得到的碳材料将其用作锂离子电池负极材料。

[0057] 经测试,所得的碳材料用作锂离子电池负极材料,在首次充放电循环后的放电比容量620mAh/g,首次充放电效率为81.9%,经过100次循环后,容量保持率为96.8%。

[0058] 实施例4:

[0059] 将剩余污泥冷干72h后研磨成粉末放入管式炉中,在氮气保护下放入管式炉中600℃碳化处理8h,得到的碳材料研磨成粉末,然后放在30%的氢氟酸溶液中混合搅拌6h,再用蒸馏水洗涤至溶液呈中性,烘干;将干燥后的碳材料与氢氧化钾以1:4的比例混合,并加入适量蒸馏水至淹没碳材料,混合搅拌10h,烘干并研磨;然后将碳材料放入管式炉中,在氮气保护下900℃再次碳化;得到的碳材料放在8%稀盐酸中浸泡12h,用蒸馏水洗涤至溶液呈中性,得到的碳材料将其用作锂离子电池负极材料。

[0060] 经测试,所得的碳材料用作锂离子电池负极材料,在首次充放电循环后的放电比容量810mAh/g,首次充放电效率为77.3%,经过100次循环后,容量保持率为96.3%。

[0061] 实施例5:

[0062] 将腐殖污泥冷干72h后研磨成粉末放入管式炉中,在氮气保护下放入管式炉中700℃碳化处理7h,得到的碳材料研磨成粉末,然后放在20%的氢氟酸溶液中混合搅拌4h,再用蒸馏水洗涤至溶液呈中性,烘干;将干燥后的碳材料与氢氧化钾以1:3的比例混合并加入适量蒸馏水至淹没碳材料,混合搅拌8h,烘干并研磨;然后将碳材料放入管式炉中,在氮气保护下1000℃再次碳化;得到的碳材料放在7%稀盐酸中浸泡12h,用蒸馏水洗涤至溶液呈中性,得到的碳材料将其用作锂离子电池负极材料。

[0063] 经测试,所得的碳材料用作锂离子电池负极材料,在首次充放电循环后的放电比容量850mAh/g,首次充放电效率为82.5%,经过100次循环后,容量保持率为95.7%。

[0064] 实施例6:

[0065] 一种以污泥作为前体的碳基锂离子电池负极材料,其制备方法具体包括以下步骤:

[0066] (1) 将初沉污泥在温度为-50℃下冷干处理96h后研磨,再置于管式炉中,并在氮气的保护下,在温度为400℃的条件下预碳化处理48h,得到预碳化产物;

[0067] (2) 将预碳化产物研磨后,置于氢氟酸中,并搅拌12h,之后洗涤并烘干,其中,氢氟酸中氟化氢的质量百分含量为20%,预碳化产物与氢氟酸的质量比为1:1;

[0068] (3) 然后再置于氢氧化钾水溶液中,并搅拌24h,之后烘干并研磨,其中,氢氧化钾水溶液中氢氧化钾的质量百分含量为5%,氢氧化钾与步骤(2)中预碳化产物的质量比为1:10;

[0069] (4) 置于管式炉中,并在氩气的保护下,在温度为850℃的条件下二次碳化处理23h,得到二次碳化产物;

[0070] (5) 将二次碳化产物置于稀盐酸中浸泡1天,经洗涤、烘干后,即得到以污泥作为前体的碳基锂离子电池负极材料,其中,稀盐酸中HCl的质量百分含量为10%,二次碳化产物与稀盐酸的质量比为1:1。

[0071] 实施例7:

[0072] 一种以污泥作为前体的碳基锂离子电池负极材料,其制备方法具体包括以下步骤:

[0073] (1) 将剩余污泥及脱水污泥在温度为 -30°C 下冷干处理1h后研磨,再置于管式炉中,并在氩气的保护下,在温度为 600°C 的条件下预碳化处理1h,得到预碳化产物;

[0074] (2) 将预碳化产物研磨后,置于氢氟酸中,并搅拌24h,之后洗涤并烘干,其中,氢氟酸中氟化氢的质量百分含量为0.5%,预碳化产物与氢氟酸的质量比为1:10;

[0075] (3) 然后再置于氢氧化钾水溶液中,并搅拌1h,之后烘干并研磨,其中,氢氧化钾水溶液中氢氧化钾的质量百分含量为30%,氢氧化钾与步骤(2)中预碳化产物的质量比为1:1;

[0076] (4) 置于管式炉中,并在氩气的保护下,在温度为 700°C 的条件下二次碳化处理48h,得到二次碳化产物;

[0077] (5) 将二次碳化产物置于稀盐酸中浸泡20天,经洗涤、烘干后,即得到以污泥作为前体的碳基锂离子电池负极材料,其中,稀盐酸中HCl的质量百分含量为0.5%,二次碳化产物与稀盐酸的质量比为1:20。

[0078] 实施例8:

[0079] 一种以污泥作为前体的碳基锂离子电池负极材料,其制备方法具体包括以下步骤:

[0080] (1) 将脱水污泥、消化污泥及腐殖污泥在温度为 -40°C 下冷干处理55h后研磨,再置于管式炉中,并在氮气的保护下,在温度为 500°C 的条件下预碳化处理24h,得到预碳化产物;

[0081] (2) 将预碳化产物研磨后,置于氢氟酸中,并搅拌1h,之后洗涤并烘干,其中,氢氟酸中氟化氢的质量百分含量为40%,预碳化产物与氢氟酸的质量比为1:0.1;

[0082] (3) 然后再置于氢氧化钠水溶液中,并搅拌12h,之后烘干并研磨,其中,氢氧化钠水溶液中氢氧化钠的质量百分含量为18%,氢氧化钠与步骤(2)中预碳化产物的质量比为1:5;

[0083] (4) 置于管式炉中,并在氮气的保护下,在温度为 1000°C 的条件下二次碳化处理1h,得到二次碳化产物;

[0084] (5) 将二次碳化产物置于稀盐酸中浸泡10天,经洗涤、烘干后,即得到以污泥作为前体的碳基锂离子电池负极材料,其中,稀盐酸中HCl的质量百分含量为4%,二次碳化产物与稀盐酸的质量比为1:10。

[0085] 上述的对实施例的描述是为便于该技术领域的普通技术人员能理解和使用发明。熟悉本领域技术的人员显然可以容易地对这些实施例做出各种修改,并把在此说明的一般原理应用到其他实施例中而不必经过创造性的劳动。因此,本发明不限于上述实施例,本领域技术人员根据本发明的揭示,不脱离本发明范畴所做出的改进和修改都应该在本发明的保护范围之内。

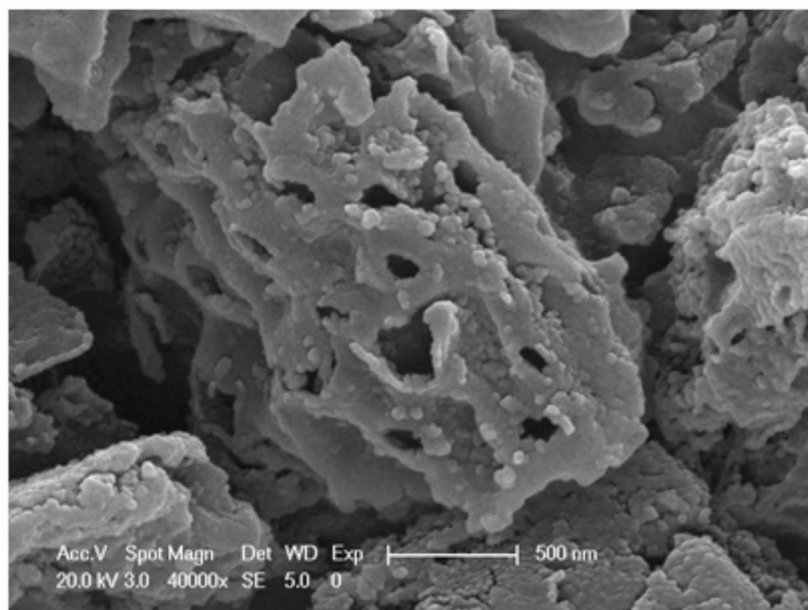


图1

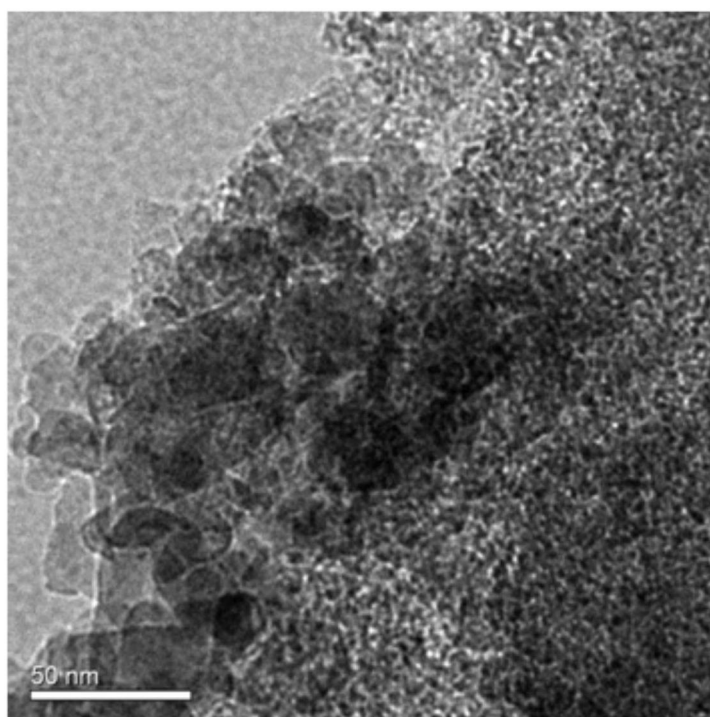


图2

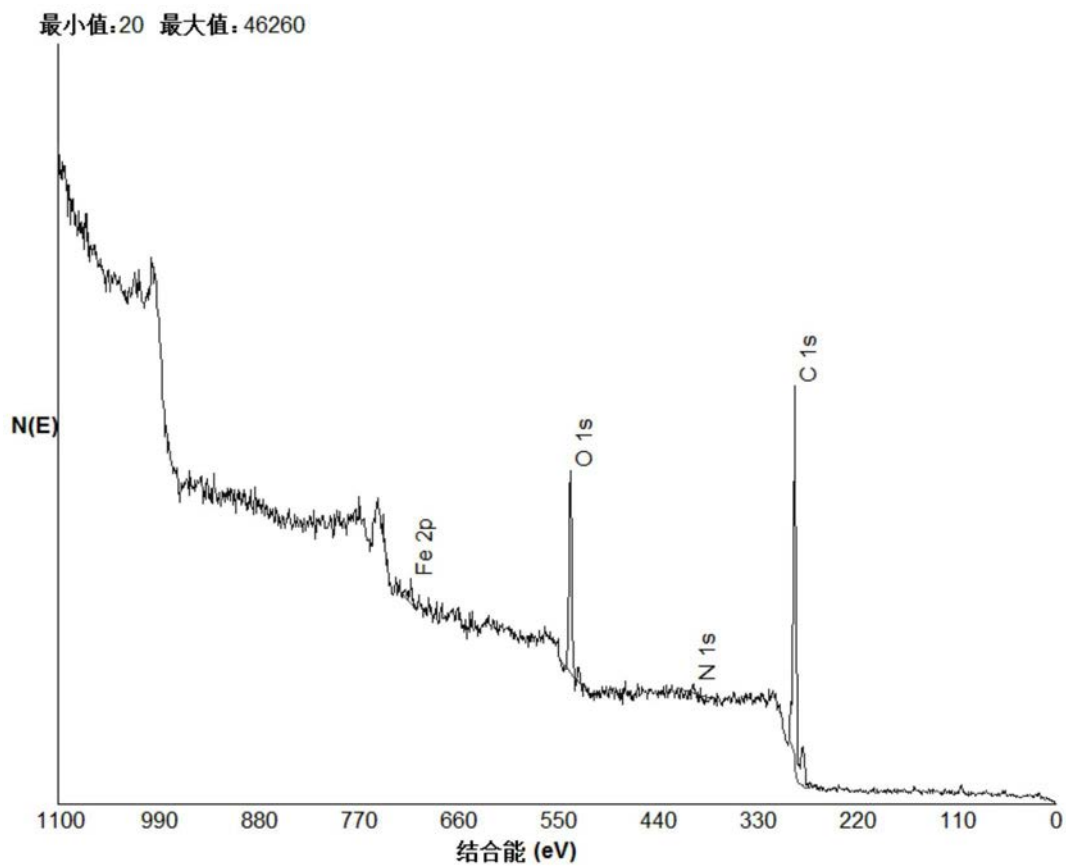


图3

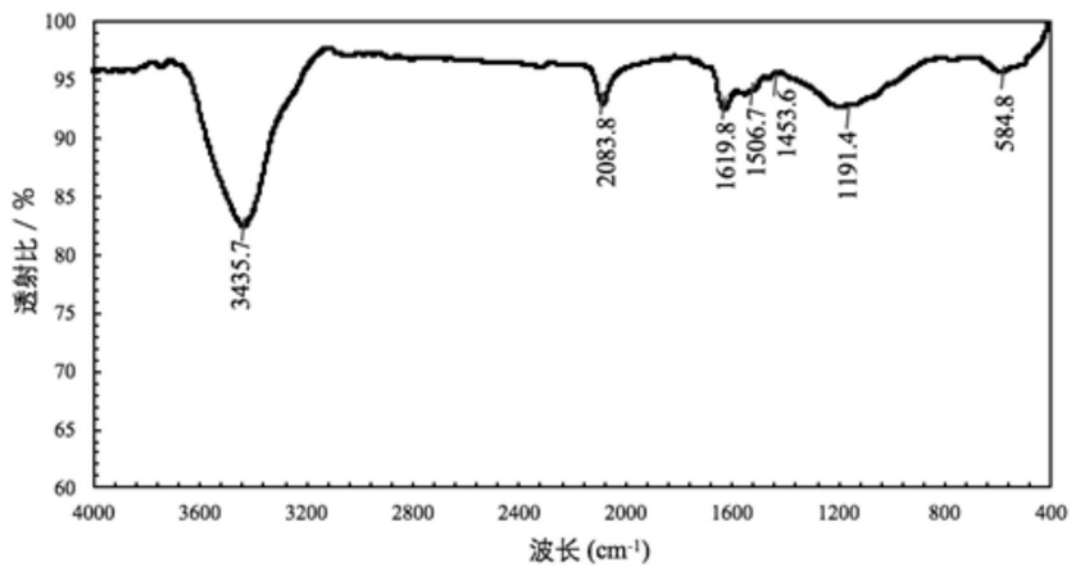


图4

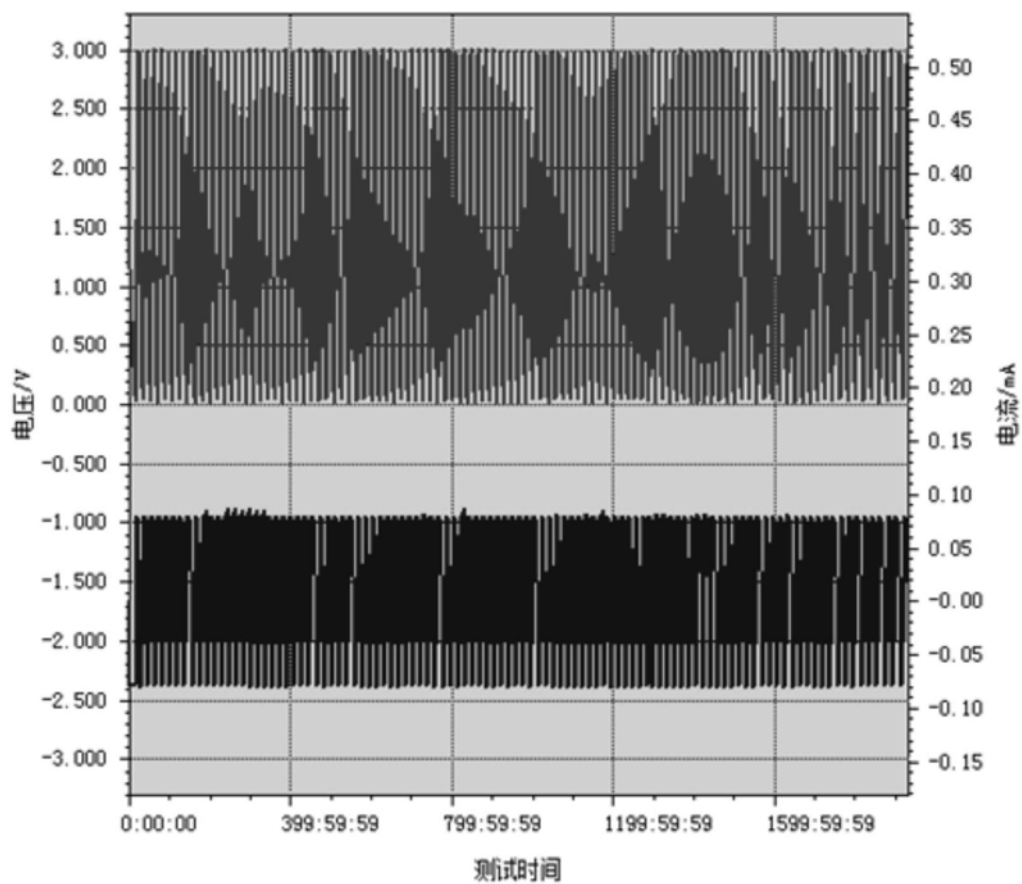


图5

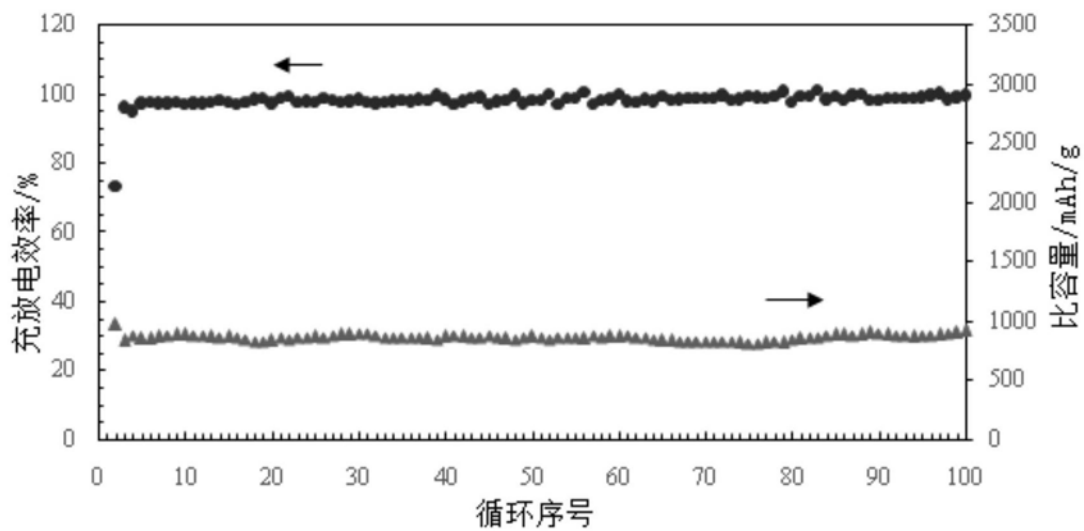


图6