



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109019552 B

(45) 授权公告日 2021.10.22

(21) 申请号 201810783846.5

H01M 4/583 (2010.01)

(22) 申请日 2018.07.17

H01M 4/587 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109019552 A

(56) 对比文件

CN 103173231 A, 2013.06.26

CN 103540332 A, 2014.01.29

(43) 申请公布日 2018.12.18

CN 103074094 A, 2013.05.01

(73) 专利权人 武汉大学

CN 102646817 A, 2012.08.22

地址 430072 湖北省武汉市武昌区珞珈山
武汉大学

CN 101850963 A, 2010.10.06

CN 102110508 A, 2011.06.29

CN 103811759 A, 2014.05.21

(72) 发明人 曹余良 江晓宇 卢海燕 贾彦龙
肖利芬 艾新平 杨汉西

Xiaoming Zhu et al..A green route to
synthesize low-cost and high-performance
hard carbon as.《Green Energy &
Environment》.2017,第2卷(第3期),第310-315
页.

(74) 专利代理机构 武汉科皓知识产权代理事务
所(特殊普通合伙) 42222

代理人 薛玲

审查员 刘子露

(51) Int. Cl.

C01B 32/05 (2017.01)

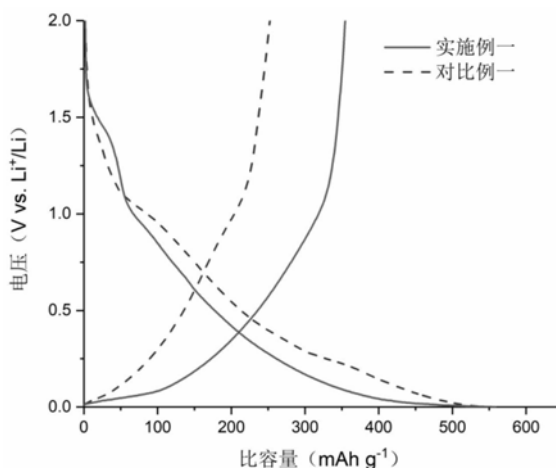
权利要求书1页 说明书5页 附图5页

(54) 发明名称

一种碱金属离子二次电池生物质炭负极材料
及制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种碱金属离子二次电池生
物质炭负极材料及制备方法。首先,将生物质原
料粉碎后进行限氧氧化炭化,利用原料在少量氧
气中的燃烧反应提供热量,使自身脱水炭化,同
时促进碳层结构的生长和规整化。然后将其在
一定热处理条件下进行无氧高温炭化。由于第
一步中有少量氧气参与炭化过程,原料自身的O,
H元素较少的参与反应,大部分芳香结构得以
保持,使其在第二步高温炭化中更多的形成规
整的碳平面。本发明节能高效、成本低、适合
大规模处理,能够得到高容量高效率的碱金属
离子二次电池负极材料。



1. 一种碱金属离子二次电池生物质炭负极材料的制备方法,其特征在于,首先将生物质原料粉碎后进行限氧化炭化,利用原料在少量氧气中的燃烧反应提供热量,使自身脱水炭化,原料自身的O,H元素较少的参与反应,大部分芳香结构得以保持,然后将其在900-2000℃之间进行无氧高温炭化,使其在高温炭化中更多的形成规整的碳平面。

2. 根据权利要求1所述的碱金属离子二次电池生物质炭负极材料的制备方法,其特征在于,限氧化炭化的过程包括:

(1) 将生物质原料填满整个容器;

(2) 将其引燃,并保持微燃;

(3) 封住整个容器,使其处于限氧化状态,待其自然冷却,即可得到限氧化炭化后的材料。

3. 根据权利要求1所述的碱金属离子二次电池生物质炭负极材料的制备方法,其特征在于,无氧高温炭化的过程包括:

(1) 将限氧化炭化后的材料放入充满氮气或氩气惰性气体氛围的窗口后,密封;

(2) 将体系升温至900-2000℃,升温速率为 $0.2-10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$,保温60-300分钟;

(3) 等待体系温度冷却至室温,即可得到无氧高温炭化后的材料。

4. 根据权利要求1所述的碱金属离子二次电池生物质炭负极材料的制备方法,其特征在于,所述生物质原料包括秸秆、木柴、树叶、甘蔗渣、棉花、头发、果皮、果核、牛粪、烟煤、骨头,以及纺织品、旧纸张、塑料中的一种或几种。

5. 一种碱金属离子二次电池生物质炭负极材料,其特征在于,由权利要求1~4任一项所述的方法制备得到。

6. 权利要求5中所述的碱金属离子二次电池生物质炭负极材料的应用,其特征在于,所述碱金属离子二次电池生物质炭负极材料作为锂离子电池负极材料时,无氧高温炭化过程中的炭化温度为900-1300℃,升温速率为 $0.2-3^{\circ}\text{C min}^{-1}$,保温时间为60-300分钟。

7. 权利要求5中所述的碱金属离子二次电池生物质炭负极材料的应用,其特征在于,所述碱金属离子二次电池生物质炭负极材料作为钠离子电池负极材料时,无氧高温炭化过程中的炭化温度为1100-1500℃,升温速率为 $0.2-2^{\circ}\text{C min}^{-1}$,保温时间为60-300分钟。

8. 权利要求5中所述的碱金属离子二次电池生物质炭负极材料的应用,其特征在于,所述碱金属离子二次电池生物质炭负极材料作为钾离子电池负极材料时,无氧高温炭化过程中的炭化温度为1300-2000℃,升温速率为 $0.2-2^{\circ}\text{C min}^{-1}$,保温时间为60-300分钟。

一种碱金属离子二次电池生物质炭负极材料及制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于能源技术领域,具体涉及一种生物碳电极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 能源和环境问题是当今世界最受关注的议题。化石能源储量有限,并且其大量使用会引发环境污染、温室效应等环境问题,因此急需探索新的能源体系。随着目前对风能、太阳能等可再生资源的开发利用,人们对于储能设备的要求也越来越高。其中,碱金属离子二次电池因其具有能量密度高、循环寿命长、自放电率小和绿色环保等突出优势,成为储能技术发展的重点,在手机、笔记本电脑、电动汽车等领域得到了广泛应用。

[0003] 碳基材料资源广泛、结构丰富、比容量高、嵌入电势低,极具商业化的应用前景。而以生物质材料做为碳源,可以变废为宝,即节约了资源,又保护了环境。如专利CN103950916A公开的一种锂离子电池碳负极材料的制备方法,将生物质材料经酸洗后,在惰性气氛中热解得到热解碳粉,粉碎后作为锂电负极材料,循环100周后容量保持率大于90%。该方法采用酸洗后直接热解,操作复杂,污染环境,碳产率低(<30%),直接导致制备材料的能耗高。

发明内容

[0004] 本发明的发明目的是为得到一种成碳产率高、具有高容量和高效率的碱金属离子二次电池生物质炭负极材料及其制备方法。技术方案如下:

[0005] 一种碱金属离子二次电池生物质炭负极材料的制备方法,首先将生物质原料粉碎后进行限氧化炭化,利用原料在少量氧气中的燃烧反应提供热量,使自身脱水炭化,然后将其在900-2000℃之间进行无氧高温炭化。由于第一步中有少量氧气参与炭化过程,原料自身的O,H元素较少的参与反应,大部分芳香结构得以保持,使其在第二步高温炭化中更多的形成规整的碳平面。

[0006] 优选地,限氧化炭化的过程包括:

[0007] (1) 将生物质原料填满整个容器;

[0008] (2) 将其引燃,让其保持微燃,保持一定空气流量;

[0009] (3) 封住整个容器,使其处于限氧化状态,其冷却后,即可得到限氧化炭化后的材料。

[0010] 优选地,无氧高温炭化的过程包括:

[0011] (1) 将限氧化炭化后的材料放入充满氮气或氩气等惰性气体氛围的窗口后,密封;

[0012] (2) 将体系升温至900-2000℃,升温速率为0.2-10℃ min⁻¹,优选1-5℃ min⁻¹,保温60-300分钟,优选120~300分钟;

[0013] (3) 等待体系温度冷却至室温,即可得到无氧高温炭化后的材料。

[0014] 优选地,所述生物质原料包括秸秆、木柴、树叶、甘蔗渣、棉花、头发、果皮、果核、牛

粪、烟煤、骨头,以及纺织品、旧纸张、塑料中的一种或几种。

[0015] 本发明还提供一种碱金属离子二次电池生物质炭负极材料,由上述的方法制备得到。

[0016] 本发明还提供上述的碱金属离子二次电池生物质炭负极材料的应用,上述碱金属离子二次电池生物质炭负极材料作为锂离子电池负极材料时,无氧高温炭化过程中的炭化温度为900-1300℃,优选1100℃,升温速率为0.2-3℃ min⁻¹,保温时间为60-120分钟。

[0017] 本发明还提供上述的碱金属离子二次电池生物质炭负极材料的应用,上述碱金属离子二次电池生物质炭负极材料作为钠离子电池负极材料时,无氧高温炭化过程中的炭化温度为1100-1500℃,优选1300℃,升温速率为0.2-2℃ min⁻¹,保温时间为60-300分钟。

[0018] 本发明还提供上述的碱金属离子二次电池生物质炭负极材料的应用,上述碱金属离子二次电池生物质炭负极材料作为钾离子电池负极材料时,无氧高温炭化过程中的炭化温度为1300-2000℃,优选1500℃,升温速率为0.2-2℃ min⁻¹,保温时间为60-300分钟。

[0019] 与现有技术相比,本发明的有益效果如下:

[0020] 1. 本发明节能环保,先采用限氧氧化炭化的方法,在引燃物的作用下,无需使用保护气,利用少量的燃烧产生的热量除去生物质的水分,不使用额外热源,无需任何外部能源,耗能低,成本低,并更有利于保持原料分子的芳香性结构,使其更好的在高温炭化中形成完整的碳层。

[0021] 2. 本发明简单高效,无氧高温炭化的产率高(>70%)。

[0022] 3. 本发明无需要进行压缩粉碎、水冷降温等操作,不需要引入添加剂,操作简单。

[0023] 4. 本发明针对不同种类的碱金属二次电池采用不同的热解条件,使其具有最优的性能。

[0024] 5. 本发明所制备的碳材料具有较高的首周库仑效率和循环效率,用作碱金属二次电池负极时容量高,循环性好。

附图说明

[0025] 图1为实施例1和对比例1材料的扫描电子显微镜图片,其中左图为实施例1所得负极材料的扫描电子显微镜图片,右图为对比例1所得负极材料的扫描电子显微镜图片;

[0026] 图2为实施例1和对比例1中锂离子电池的首周充放电曲线;

[0027] 图3为实施例2和对比例2中钠离子电池的首周充放电曲线;

[0028] 图4为实施例3和对比例3中钾离子电池的首周充放电曲线;

[0029] 图5为实施例1、5、6、7和对比例1的电池的循环容量;

[0030] 图6为实施例1、5、6、7和对比例1的电池的循环效率;

[0031] 图7为实施例2、8、9、10和对比例2的电池的循环容量;

[0032] 图8为实施例2、8、9、10和对比例2的电池的循环效率;

[0033] 图9为实施例3、11、12、13和对比例3的电池的循环容量;

[0034] 图10为实施例3、11、12、13和对比例3的电池的循环效率。

具体实施方式

[0035] 下面结合附图对本发明做进一步说明。

[0036] 实施例1:

[0037] 将水稻秆用球磨机粉碎后,塞满马弗炉,用明火点燃后,关闭炉门。待马弗炉顶部小孔不再冒出白烟时,将小孔密封。等温度降至室温,打开马弗炉,取出样品。

[0038] 将样品置于管式炉中,通入氩气,以 $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 升温至 1100°C ,恒温2小时,取出样品,称重计算产碳率约为82.5%。

[0039] 性能测试:将取出的材料粘到导电胶上,做扫描电子显微镜观察,并做等温氮气吸附脱附曲线。比表面为 $67\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。

[0040] 电化学性能测试:将取出的碳材料与导电剂乙炔黑、粘接剂聚丙烯酸按质量比为8:1:1的比例在水中混合均匀,涂于铜箔之上, 100°C 真空烘干后即可得到电池极片。将其与金属锂组装成扣式电池,以聚乙烯为隔膜,以含1摩尔每升高氯酸钠的碳酸乙烯酯和碳酸丙烯酯混合液为电解液(体积比为1:1),测试其电化学性能。

[0041] 实施例2:

[0042] 与实施例1的工序相同,不同之处在于在管式炉中的以 $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 升温至 1300°C ,恒温2小时。产碳率为81.1%。

[0043] 性能测试与实施例1相同,比表面为 $10.7\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。

[0044] 电化学性能测试与实施例1相同,不同之处在于所组装的是钠离子电池。

[0045] 实施例3:

[0046] 与实施例1的工序相同,不同之处在于在管式炉中的以 $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 升温至 1500°C ,恒温2小时。产碳率为80.0%。

[0047] 性能测试与实施例1相同,比表面为 $4.8\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。

[0048] 电化学性能测试与实施例1相同,不同之处在于所组装的是钾离子电池。

[0049] 实施例4:

[0050] 与实施例1的工序相同,不同之处在于所使用的生物质为银杏落叶。

[0051] 性能测试与实施例1相同,比表面为 $53\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。

[0052] 电化学性能测试与实施例1相同。

[0053] 实施例5:

[0054] 与实施例1的工序相同,不同之处在于在管式炉中的以 $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 升温至 1100°C ,产碳率为85.3%。

[0055] 性能测试与实施例1相同,比表面为 $61.4\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。

[0056] 电化学性能测试与实施例1相同。

[0057] 实施例6:

[0058] 与实施例1的工序相同,不同之处在于在管式炉中的以 $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 升温至 1500°C ,恒温2小时。产碳率为72.1%。

[0059] 性能测试与实施例1相同,比表面为 $6.93\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。

[0060] 电化学性能测试与实施例1相同。

[0061] 实施例7:

[0062] 与实施例1的工序相同,不同之处在于在恒温为1小时。产碳率为81.3%。

[0063] 性能测试与实施例1相同,比表面为 $68.1\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。

[0064] 电化学性能测试与实施例1相同。

[0065] 实施例8:

[0066] 与实施例2的工序相同,不同之处在于在管式炉中的以 $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 升温至 1300°C ,产碳率为82.3%。

[0067] 性能测试与实施例2相同,比表面为 $5.57\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。

[0068] 电化学性能测试与实施例2相同。

[0069] 实施例9:

[0070] 与实施例2的工序相同,不同之处在于在管式炉中的以 $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 升温至 1600°C ,恒温2小时。产碳率为79.7%。

[0071] 性能测试与实施例2相同,比表面为 $8.33\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。

[0072] 电化学性能测试与实施例2相同。

[0073] 实施例10:

[0074] 与实施例2的工序相同,不同之处在于在恒温为1小时。产碳率为83.3%。

[0075] 性能测试与实施例2相同,比表面为 $9.01\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。

[0076] 电化学性能测试与实施例2相同。

[0077] 实施例11:

[0078] 与实施例3的工序相同,不同之处在于在管式炉中的以 $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 升温至 1500°C ,产碳率为79.2%。

[0079] 性能测试与实施例3相同,比表面为 $6.81\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。

[0080] 电化学性能测试与实施例3相同。

[0081] 实施例12:

[0082] 与实施例3的工序相同,不同之处在于在管式炉中的以 $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 升温至 2000°C ,恒温2小时。产碳率为72.3%。

[0083] 性能测试与实施例3相同,比表面为 $5.88\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。

[0084] 电化学性能测试与实施例3相同。

[0085] 实施例13:

[0086] 与实施例3的工序相同,不同之处在于在恒温为1小时。产碳率为81.3%。

[0087] 性能测试与实施例3相同,比表面为 $8.36\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。

[0088] 电化学性能测试与实施例3相同。

[0089] 对比例1

[0090] 将水稻杆球磨粉碎后,放入管式炉中,通入高纯氩气,以 $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 升温至 1100°C ,恒温2小时,取出样品,称重计算产碳率约为22%。

[0091] 性能测试与实施例1相同,比表面为 $230\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。

[0092] 电化学性能测试与实施例1相同。

[0093] 由附图1可以看出,实施例1与对比例1所得材料的形貌无明显差别。对比例1的比表面更大,会加速电池电解液的分解,降低电池效率,如附图2所示,对比例1组装的电池首周效率仅为46.0%,远低于实施例1的首周效率(63.5%)。这是由于直接无氧炭化会导致自身极性基团减少,芳香性减弱,碳平面更不规整,从而比表面增大。

[0094] 对比例2

[0095] 与对比例1工序相同,不同之处在于在管式炉中的以 $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 每分升温至 1300°C ,

恒温2小时。产碳率为20%。

[0096] 性能测试与实施例2相同,比表面为 $47\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。

[0097] 电化学性能测试与实施例2相同。

[0098] 由附图3可知,由于对比例2的比表面更大,以其组装的电池其首周效率更低,为72.4%,而实施例2所得材料组装的电池的首周效率高达78.7%。

[0099] 对比例3

[0100] 与对比例1工序相同,不同之处在于在管式炉中的以 1°C min^{-1} 升温至 1500°C ,恒温2小时。产碳率为17%。

[0101] 性能测试与实施例3相同,比表面为 $80\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。

[0102] 电化学性能测试与实施例3相同。

[0103] 由附图4可知,对比例3组装的电池其首周效率为62.1%,低于实施例3中的材料组装的电池的效率(68.0%),这与对比例3中更大的比表面有关。

[0104] 由附图5和附图6可以看出,实施例1具有最高的储锂容量和最好的循环性和库仑效率,这是由升温速率、保温温度和保温时间共同影响的,过快的升温速度可能导致形成碳平面不够规整,过高的温度可能会减少碳层的层间距,过短的保温时间可能使材料炭化不充分。

[0105] 同理,附图7-10也说明了升温速度、保温时间和时间对电池的容量和效率有着巨大的影响。

[0106] 因此可针对不同种类碱金属离子(锂、钠、钾)二次电池对负极碳材料的要求,采用不同的热处理条件(如升温速率、炭化温度、炭化阶段和时间),得到最优的碳平面结构和碳层间距,从而获得适应不同种类碱金属离子电池的负极材料。

[0107] 综上,本发明操作简单,节能环保,所制备的碳材料具有较高的首周库仑效率和循环效率,用作锂/钠二次电池负极时容量高,循环性好。

[0108] 以上实施例仅仅是对本发明技术方案所做的举例说明。本发明所涉及的一种碱金属离子二次电池生物质炭负极材料及制备方法并不仅仅限定于在以上实施例中所描述的内容,而是以权利要求所限定的范围为准。本发明所属领域技术人员在该实施例的基础上所做的任何修改或补充或等效替换,都在本发明的权利要求所要求保护的范围内。

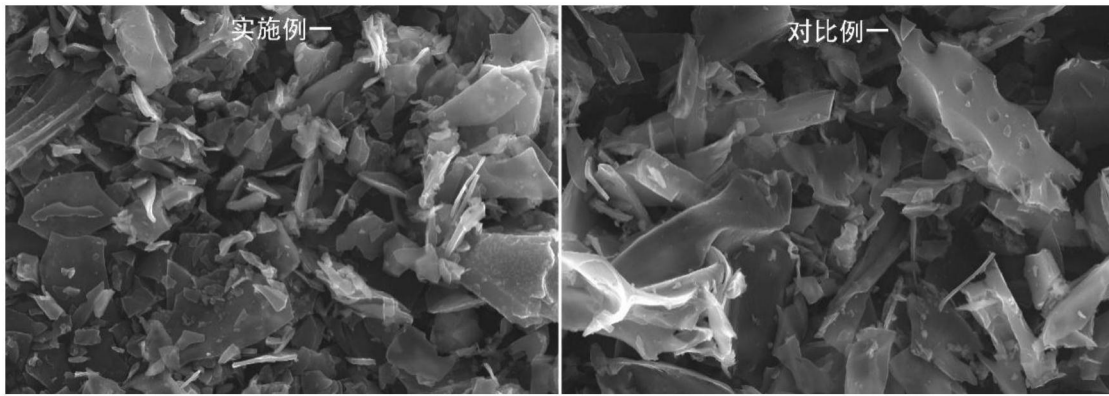


图1

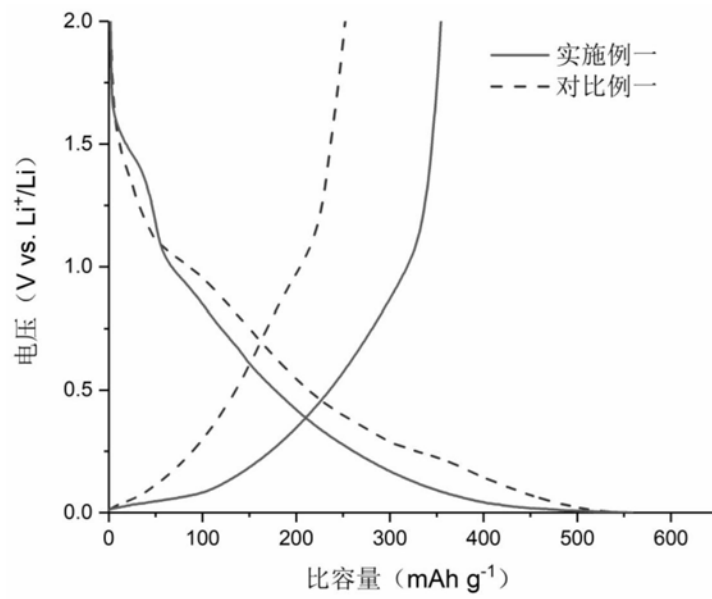


图2

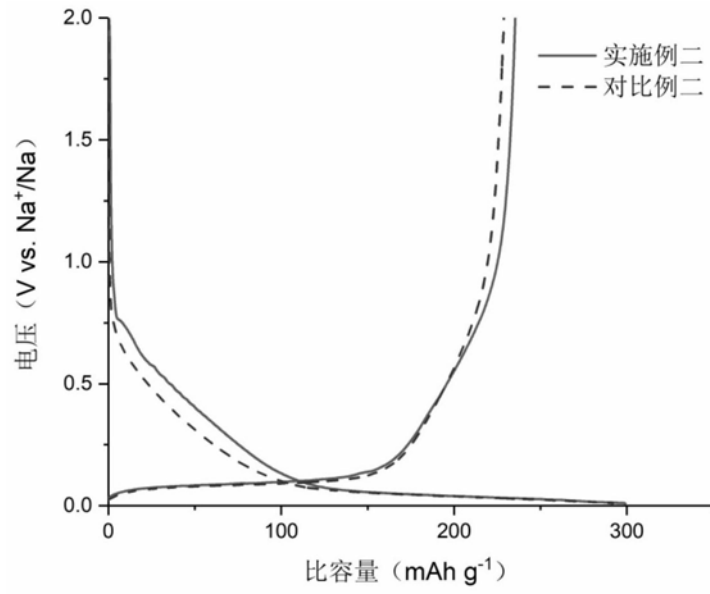


图3

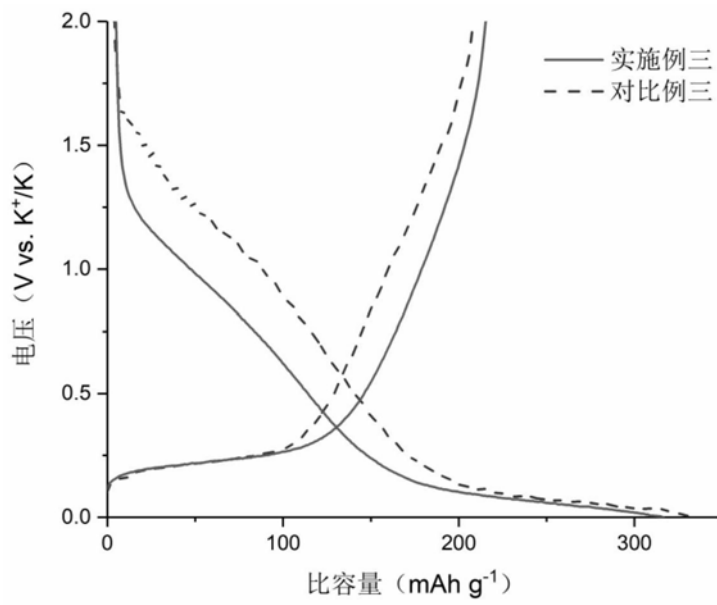


图4

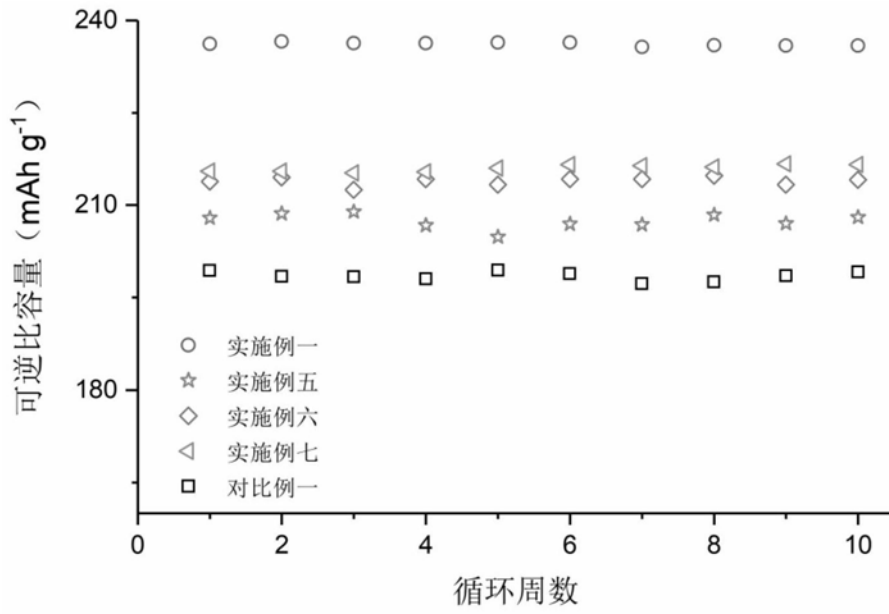


图5

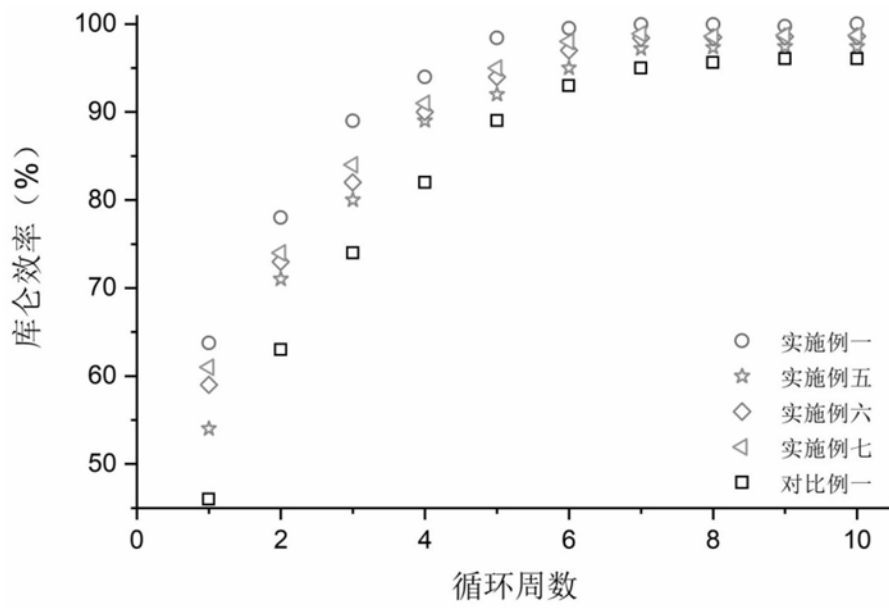


图6

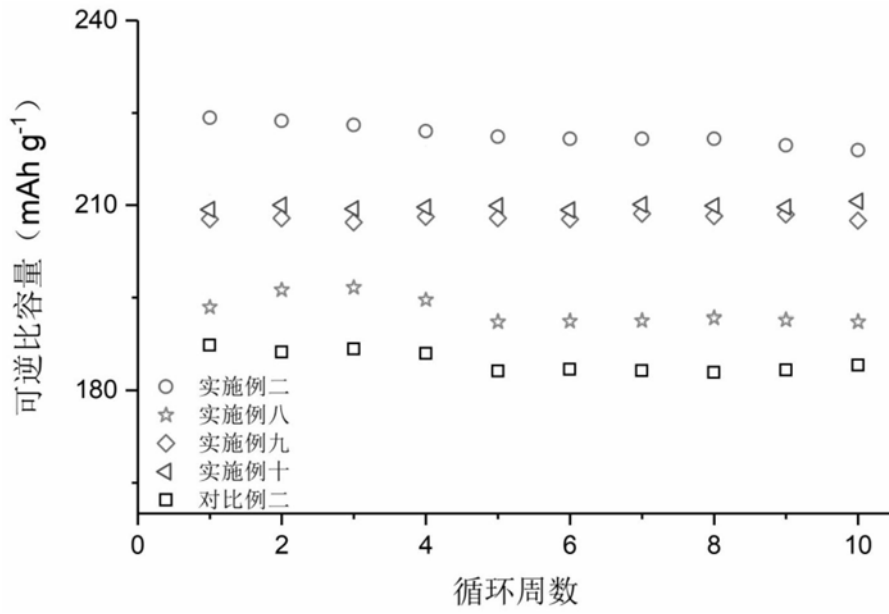


图7

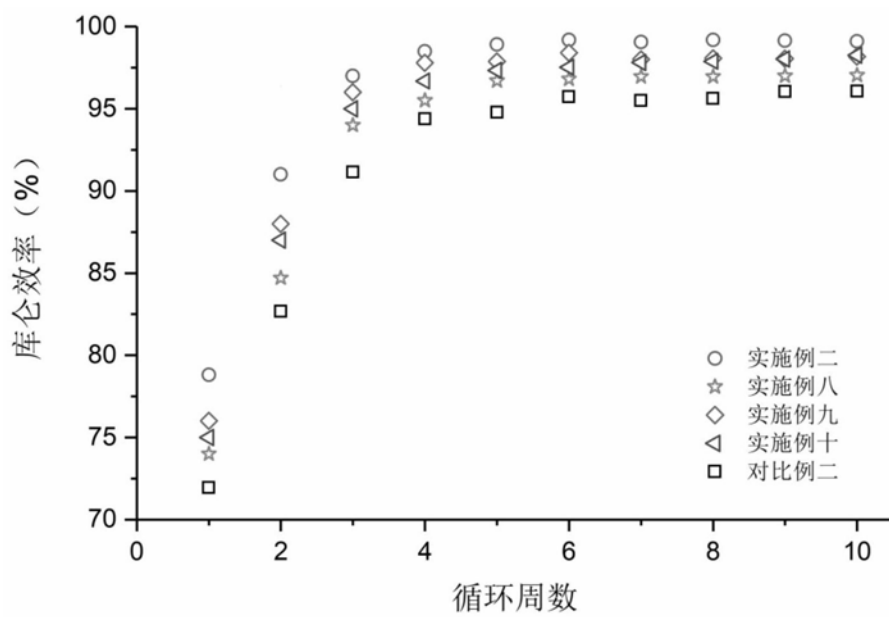


图8

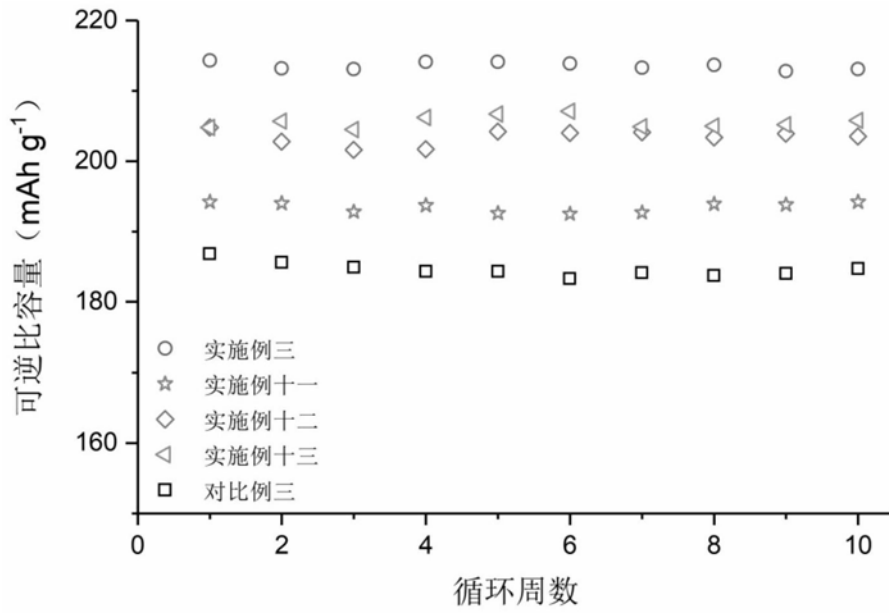


图9

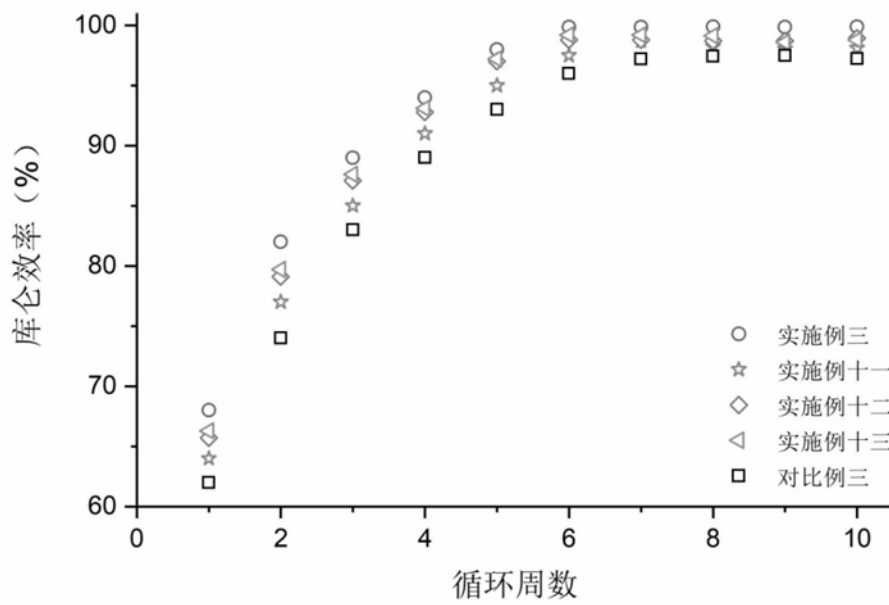


图10