



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116885196 A

(43) 申请公布日 2023. 10. 13

(21) 申请号 202311142265.0

(22) 申请日 2023.09.06

(71) 申请人 潍坊科技学院

地址 262700 山东省潍坊市寿光市学院路
166号

(72) 发明人 孔冬青 李创 李强 刘炳昌
周美慧 张泉林 谢凯

(74) 专利代理机构 济南誉丰专利代理事务所
(普通合伙企业) 37240

专利代理师 李茜

(51) Int. Cl.

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/60 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 10/054 (2010.01)

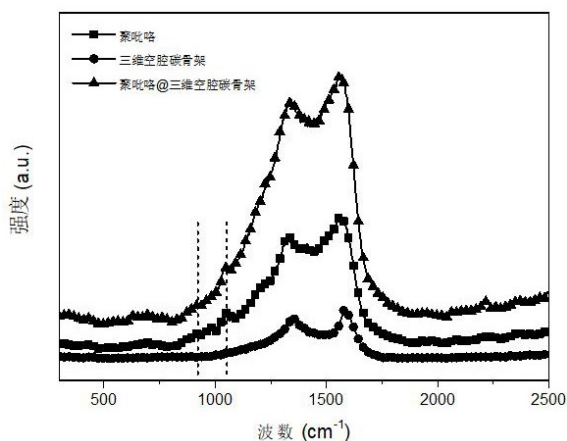
权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(54) 发明名称

聚吡咯@三维空腔碳骨架复合电极材料及其
制备和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种聚吡咯@三维空腔碳骨架复合材料及其制备方法和应用,涉及新能源储能材料技术领域。采用盐晶模板法制得三维空腔碳骨架,在采用化学氧化聚合法在三维空腔碳骨架表面原位合成了聚吡咯,最终制得聚吡咯@三维空腔碳骨架复合材料,通过三维空腔碳骨架的支撑作用,即可避免了聚吡咯的团聚,又可提高聚吡咯的导电性,将聚吡咯@三维空腔碳骨架复合材料作为铝离子电池正极材料表现出较高的比容量、高的倍率性能和优异的循环稳定性。



1. 一种聚吡咯@三维空腔碳骨架复合材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 将碳源和盐晶模板剂混匀后得前驱体,对前驱体进行碳化处理后,经洗涤、干燥后,得三维空腔碳骨架;

(2) 将三维空腔碳骨架分散至水中得三维空腔碳骨架分散液,再将三维空腔碳骨架分散液加入至吡咯单体溶液中,得第一混合液,再将 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液加入至第一混合液中,经反应、洗涤、干燥,即得聚吡咯@三维空腔碳骨架复合材料;

所述碳源为甲基纤维素,所述盐晶模板剂为碳酸钠或碳酸氢钠,碳源和盐晶模板剂的质量比为1:(3-7)。

2. 如权利要求1所述的聚吡咯@三维空腔碳骨架复合材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,碳化处理为将前驱体在100-300sccm的氮气氛围下,于100-300℃下恒温烧结1-3h,再于600-1000℃下恒温烧结3-6h。

3. 如权利要求1所述的聚吡咯@三维空腔碳骨架复合材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,干燥温度为60℃,干燥时间为12-24h。

4. 如权利要求1所述的聚吡咯@三维空腔碳骨架复合材料的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,三维空腔碳骨架分散液的浓度为2.5-5.0mg/mL, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液的浓度为24-40mg/mL,吡咯单体水溶液的浓度为3.0-5.0mg/mL。

5. 如权利要求1所述的聚吡咯@三维空腔碳骨架复合材料的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,三维空腔碳骨架、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和吡咯单体的质量比为(0.01-1):(0.5-10):(0.1-1)。

6. 如权利要求1所述的聚吡咯@三维空腔碳骨架复合材料的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,反应温度为-10℃-5℃,反应时间为6-12h。

7. 如权利要求1所述的聚吡咯@三维空腔碳骨架复合材料的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,所述干燥为冷冻干燥,所述冷冻干燥时间为20-30h。

8. 权利要求1-7任一项所述的制备方法制得的聚吡咯@三维空腔碳骨架复合材料。

9. 权利要求8所述的聚吡咯@三维空腔碳骨架复合材料在制备铝离子电池正极材料中的应用。

聚吡咯@三维空腔碳骨架复合电极材料及其制备和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及新能源储能材料技术领域,具体涉及聚吡咯@三维空腔碳骨架复合电极材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 锂离子电池作为一种电化学储能装置得到了快速发展。然而,由于锂资源十分匮乏且分布极其不均,加之锂的回收率较低,导致锂离子电池的成本越来越高。开发锂离子电池替代体系成为电化学储能领域重要研究课题。

[0003] 铝,作为地壳中储量最为丰富的金属元素,具有价廉易得、安全性高和环境友好等诸多特点,而金属铝作为电池负极材料可发生三电子可逆转移反应,具有非常高的理论比容量(2980 mAh/g ; 8050 mAh/cm^{-3}),故发展铝离子电池储能技术具有重要的现实意义。新型铝离子电池具有一些独特优势:(1)金属铝负极反应具有高度可逆性,极化电阻小,且在充放电循环过程中无显著的枝晶现象;(2)铝负极三电子转移反应有利于提高电池的能量密度($\Delta G_m = nFE$);(3) AlCl_3 型离子液体电解液种类多、安全性高,有利于电池器件的研究和推广。

[0004] 目前对于铝离子电池的研究主要集中于对其正极材料的研究,与无机电极材料相比,有机类电极材料具有较多优势,例如:环境友好、结构可设计、多个氧化还原活性中心以及结构灵活可满足较大体积活性离子(如 AlCl_4^-)存储等;同时,有机类电极材料存在明显的缺陷,主要集中于低导电性和在有机电解液中高溶解流失性。

[0005] 《基于中空碳球的三维电极材料制备及电容法脱盐性能研究》(赵亚真,天津大学)中公开了一种中空碳球/聚吡咯复合电极材料,其制备方法为:采用软模板法制得中空碳球(HCS),将HCS溶于HCl和乙醇组成的混合溶液中,再加入吡咯单体后,反应纯化,得到HCS@PPy-Cl复合材料。其中,采用软模板法合成HCS时,将表面活性剂或嵌段聚合物作为模板,但上述物质价格贵且不可再生,同时,中空碳球作为独立的空腔球状结构,彼此之间无法连通,其不利于吸附过程中离子的传输和吸附,且其为离子移动和存储所提供的空间也较小,从而导致当其应用于电池时,电池的倍率性能较低、电池容量低且稳定性差。因此,设计制备合理的电极结构对提升有机类电极材料电化学性能具有重要的现实意义。

发明内容

[0006] 针对上述现有技术,本发明的目的是提供一种聚吡咯@三维空腔碳骨架复合电极材料及其制备方法和应用。所述聚吡咯@三维空腔碳骨架复合电极材料用于铝离子电池正极材料时,表现出较高的比容量、高的倍率性能和优异的循环稳定性。

[0007] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

本发明的第一方面,提供了一种聚吡咯@三维空腔碳骨架复合材料的制备方法,包括以下步骤:

(1)将碳源和盐晶模板剂混匀后得前驱体,对前驱体进行碳化处理后,经洗涤、干

燥后,得三维空腔碳骨架;

(2)将三维空腔碳骨架分散至水中得三维空腔碳骨架分散液,再将三维空腔碳骨架分散液加入至吡咯单体溶液中,得第一混合液,再将 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液加入至第一混合液中,反应、洗涤、干燥,即得聚吡咯@三维空腔碳骨架复合材料。

[0008] 优选的,步骤(1)中,所述碳源和盐晶模板剂的质量比为1:(3-7)。

[0009] 进一步优选的,所述碳源和盐晶模板剂的质量比为1:5。

[0010] 优选的,所述碳源为甲基纤维素,所述盐晶模板剂为碳酸钠或碳酸氢钠。

[0011] 优选的,步骤(1)中,碳化处理为:将前驱体在100-300sccm的氮气氛围下,于100-300℃下恒温烧结1-3h,再于600-1000℃下恒温烧结3-6h。

[0012] 进一步优选的,氮气氛围的气体流速为100sccm。

[0013] 优选的,步骤(1)中,洗涤操作为:将碳化处理后的产物使用去离子水清洗3-5次。

[0014] 优选的,步骤(1)中,干燥温度为60℃,干燥时间为12-24h。

[0015] 优选的,步骤(2)中,三维空腔碳骨架分散液的浓度为2.5-5mg/mL, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液的浓度为24-40mg/mL,吡咯单体水溶液的浓度为3.0-5.0mg/mL。

[0016] 优选的,步骤(2)中,三维空腔碳骨架、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和吡咯单体的质量比为(0.01-1):(0.5-10):(0.1-1)。

[0017] 进一步优选的,三维空腔碳骨架、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和吡咯单体的质量比为0.3:8:1。

[0018] 优选的,步骤(2)中,反应温度为-10℃-5℃,反应时间为6-12h。

[0019] 优选的,步骤(2)中,洗涤操作为:将抽滤所得固体分别用去离子水和乙醇进行离心洗涤。

[0020] 优选的,步骤(2)中,所述干燥为冷冻干燥,所述冷冻干燥时间为20-30h。

[0021] 本发明的第二方面,提供了一种聚吡咯@三维空腔碳骨架复合材料。

[0022] 本发明的第三方面,提供了一种聚吡咯@三维空腔碳骨架复合材料在制备铝离子电池正极材料中的应用。

[0023] 本发明的有益效果:

本发明采用盐晶模板法制得三维空腔碳骨架,并以此作为骨架基底材料,以吡咯单体和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料,通过化学氧化聚合法在三维空腔碳骨架表面原位合成聚吡咯,从而得到吡咯@三维空腔碳骨架复合材料。聚吡咯吸附于三维空腔碳骨架的凹陷处,聚合反应所得到聚吡咯可以有效一直吡咯在有机电解质溶液中的溶解流失,并且通过三维空腔碳骨架的支撑作用,可避免聚吡咯聚合过程中的团聚现象,从而使得储能活性位点得到充分暴露。

[0024] 本发明将聚吡咯与三维空腔碳骨架复合用于制备电极材料,由于三维空腔碳骨架的连续且互相连通的空腔结构,该结构可以为电子和离子的传输提供更为便捷的传输通道,有利于降低电阻以提高电池的倍率性能,同时,连续的空腔结构还可以电池中活性离子的移动和存储提供更多的连续的活性空间,有利于提高电池的容量,宽敞的连续的空腔结构,可以更好的适应离子传输和存储过程中造成的材料体积膨胀等变化,有利于提高电池寿命。

[0025] 本发明将聚吡咯与三维空腔碳骨架复合用于制备电极材料,三维空腔碳骨架作为支撑材料有效防止聚吡咯聚合过程中的团聚现象,使得聚吡咯活性位点得到充分暴露,利

用率提高,有利于电池高容量的获得,同时,聚吡咯与三维空腔碳骨架之间通过 π - π 相互作用及与含氧官能团之间的氢键作用相结合,使得电子在复合材料中可以快速传输,可提高复合材料导电性,吡咯单体通过聚合作用形成聚合物,抑制了吡咯作为储能活性成分在电解液中的溶解流失;同时,与三维空腔碳骨架的稳定结合,进一步提高了复合材料的结构稳定性,有利于电池长循环寿命的获得。

附图说明

[0026] 图1:实施例1制得三维空腔碳骨架的SEM图;

图2:实施例1制得三维空腔碳骨架的拉曼光谱图;

图3:试验例1中聚吡咯@三维空腔碳骨架复合电极材料用于铝离子电池正极材料的循环伏安测试曲线;

图4:试验例1中聚吡咯@三维空腔碳骨架复合电极材料、聚吡咯和三维空腔碳骨架用于铝离子电池正极材料的恒流充放电曲线;

图5:实施例1和实施例2制得聚吡咯@三维空腔碳骨架复合电极材料用于铝离子电池正极材料的恒流充放电曲线。

具体实施方式

[0027] 应该指出,以下详细说明都是例示性的,旨在对本申请提供进一步的说明。除非另有指明,本文使用的所有技术和科学术语具有与本申请所属技术领域的普通技术人员通常理解的相同含义。

[0028] 正如背景技术所述,虽然有机电极材料相较于无机电极材料,具有环境友好、结构灵活和多个氧化还原活性中心等优点,但其也存在低导电性和在有机电解液中高溶解流失性等问题。

[0029] 基于此,为解决现有技术中有机电极材料存在的缺陷,本发明设计并制备了一种聚吡咯@三维空腔碳骨架复合材料,并将其应用于铝离子电池中。

[0030] 具体的,所述聚吡咯@三维空腔碳骨架复合材料包括聚吡咯和三维空腔碳骨架,相较于现有技术中的中空碳球,通过图1的三维空腔碳骨架的SEM图可以看出,三维空腔碳骨架是连续的空腔结构,而中空碳球则是独立的中空结构,彼此之间不连通,将其作为聚吡咯的支撑骨架用于电池时,电池中的活性离子在移动过程中需要跨越中空碳球的“界面”,增大了活性离子运动过程中的阻力,从而导致电池倍率性能较差,同时,相较于本发明三维空腔碳骨架的连通结构,彼此独立的中空碳球所提供的离子储能空间相对较小,从而导致电池的容量较低、稳定性较差。基于二者结构和性能上的差别可以看出,本申请采用的三维中空碳骨架结合聚吡咯形成的复合材料,可提高电池的倍率性能、电池容量及稳定性。

[0031] 本发明采用盐晶模板法合成三维空腔碳骨架,一方面,相较于软模板法,盐晶模板法所采用的模板剂成本低,且在后续处理过程中仅通过去离子水就可将模板剂洗掉,并且通过重结晶洗涤后的溶液,还可获得模板剂,实现了模板剂的循环利用。另一方面,以碳酸氢钠作为盐晶模板所制得的三维空腔碳骨架上含有一定比例的 CO_3^{2-} ,由于吡咯与 CO_3^{2-} 之间存在一定的氢键作用, CO_3^{2-} 的存在有利于后续吡咯在三维空腔碳骨架表面聚合提供更多的锚定信点,有利于提高聚吡咯@三维空腔碳骨架复合材料的结构稳定性,从而有利于提高电

池的循环寿命。

[0032] 为了使得本领域技术人员能够更加清楚地了解本申请的技术方案,以下将结合具体的实施例详细说明本申请的技术方案。

[0033] 本发明实施例中所用的试验材料均为本领域常规的试验材料,均可通过商业渠道购买得到。

[0034] 实施例1:聚吡咯@三维空腔碳骨架复合材料的制备方法

(1)将2g甲基纤维素和10g碳酸氢钠研磨至二者混合均匀,得前驱体,在研磨过程中需控制研磨力度,以免破坏碳酸氢钠的结构,将前驱体转移至刚玉舟中,对刚玉舟进行盖盖处理,经刚玉舟置于管式炉中进行前驱体的碳化处理,在100sccm的氮气氛围下,先于200℃下恒温烧结2h,再于800℃下恒温烧结4h;

再将碳化处理后的产物用去离子水洗涤3次,以除去 NaHCO_3 模板剂,再置于60℃下干燥12h,即得三维空腔碳骨架;

(2)将50mg三维空腔碳骨架分散于去离子水中,经冰水浴超声处理至分散均匀,得到2.5mg/mL的三维空腔碳骨架分散液,将1200mg $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分散于去离子水中,室温下搅拌30min至其分散均匀,得到浓度为30mg/mL的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液,将150mg吡咯单体分散至去离子水中至其分散均匀,得到浓度为5mg/mL的吡咯单体溶液;

将三维空腔碳骨架分散液加入至吡咯单体溶液中,得到第一混合液,再将 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液加入至第一混合液中,在0℃下搅拌反应12h,其中,三维空腔碳骨架、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和吡咯单体的质量比为0.3:8:1,待反应结束后,抽滤反应产物,将抽滤所得固体依次用去离子水、乙醇洗涤三次后,再用去离子水洗涤,将洗涤后的固体在冰箱中预冷2h,冷冻干燥24h,即得聚吡咯@三维空腔碳骨架复合材料。

[0035] 实施例2:聚吡咯@三维空腔碳骨架复合材料的制备方法

本实施例与实施例1的区别在于:将250mg吡咯单体分散至去离子水中至其分散均匀,得到浓度为5mg/mL的吡咯单体溶液;三维空腔碳骨架、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和吡咯单体的质量比为0.2:8:1。

[0036] 实施例3:聚吡咯@三维空腔碳骨架复合材料的制备方法

(1)将2g甲基纤维素和14g碳酸氢钠研磨至二者混合均匀,得前驱体,在研磨过程中需控制研磨力度,以免破坏碳酸氢钠的结构,将前驱体转移至刚玉舟中,对刚玉舟进行盖盖处理,经刚玉舟置于管式炉中进行前驱体的碳化处理,在300sccm的氮气氛围下,先于300℃下恒温烧结1h,再于1000℃下恒温烧结3h;

再将碳化处理后的产物用去离子水洗涤3次,以除去 NaHCO_3 模板剂,再置于60℃下干燥18h,即得三维空腔碳骨架;

(2)将50mg三维空腔碳骨架分散于去离子水中,经冰水浴超声处理至分散均匀,得到5mg/mL的三维空腔碳骨架分散液,将2000mg $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分散于去离子水中,室温下搅拌30min至其分散均匀,得到浓度为40mg/mL的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液,将250mg吡咯单体分散至去离子水中至其分散均匀,得到浓度为3mg/mL的吡咯单体溶液;

将三维空腔碳骨架分散液加入至吡咯单体溶液中,得到第一混合液,再将 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液加入至第一混合液中,在-10℃下搅拌反应10h,其中,三维空腔碳骨架、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和吡咯单体的质量比为0.2:4:1,待反应结束后,抽滤反应产物,将抽滤所得固体依次

用去离子水、乙醇洗涤三次后,再用去离子水洗涤,将洗涤后的固体在冰箱中预冷2h,冷冻干燥20h,即得聚吡咯@三维空腔碳骨架复合材料。

[0037] 实施例4:聚吡咯@三维空腔碳骨架复合材料的制备方法

(1)将2g甲基纤维素和6g碳酸氢钠研磨至二者混合均匀,得前驱体,在研磨过程中需控制研磨力度,以免破坏碳酸氢钠的结构,将前驱体转移至刚玉舟中,对刚玉舟进行盖盖处理,经刚玉舟置于管式炉中进行前驱体的碳化处理,在200sccm的氮气氛围下,先于100℃下恒温烧结3h,再于600℃下恒温烧结6h;

再将碳化处理后的产物用去离子水洗涤3次,以除去 NaHCO_3 模板剂,再置于60℃下干燥24h,即得三维空腔碳骨架;

(2)将120mg三维空腔碳骨架分散于去离子水中,经冰水浴超声处理至分散均匀,得到3.5mg/mL的三维空腔碳骨架分散液,将4050mg $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分散于去离子水中,室温下搅拌30min至其分散均匀,得到浓度为24mg/mL的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液,将480mg吡咯单体分散至去离子水中至其分散均匀,得到浓度为4mg/mL的吡咯单体溶液;

将三维空腔碳骨架分散液加入至吡咯单体溶液中,得到第一混合液,再将 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液加入至第一混合液中,在5℃下搅拌反应6h,其中,三维空腔碳骨架、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和吡咯单体的质量比为0.25:8.4:1,待反应结束后,抽滤反应产物,将抽滤所得固体依次用去离子水、乙醇洗涤三次后,再用去离子水洗涤,将洗涤后的固体在冰箱中预冷2h,冷冻干燥30h,即得聚吡咯@三维空腔碳骨架复合材料。

[0038] 对比例1:

将1200mg $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分散于去离子水中,室温下搅拌30min至其分散均匀,得到浓度为30mg/mL的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液,将150mg吡咯单体分散至去离子水中至其分散均匀,得到浓度为5mg/mL的吡咯单体溶液;

将吡咯单体溶液加入至 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液中,在-10℃下搅拌反应12h,其中, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和吡咯单体的质量比为8:1,待反应结束后,抽滤反应产物,将抽滤所得固体依次用去离子水、乙醇洗涤三次后,再用去离子水洗涤,将洗涤后的固体在冰箱中预冷2h,冷冻干燥24h,即得聚吡咯。

[0039] 试验例1:电化学测试

将实施例1-4制得的聚吡咯@三维空腔碳骨架复合材料、实施例1步骤(1)所制得的三维空腔碳骨架、对比例1制得的聚吡咯用于制备铝离子电池,并将所制得的铝离子电池在上海辰华CHI660D电化学工作站和LANHE CT2001A型电池充放电仪上进行电化学测试,结果如图3-5所示。

[0040] CV测试的参数设置为:0.1-2.35 V的电压区间和 1、2、5、10、20 mV/s的扫描速率;恒流充放电测试的参数设置为:0.1-2.35 V的电压区间和 100~10000 mA/g的电流密度。

[0041] 铝离子电池的具体步骤为:

(1)分别称取16mg实施例1-2制得的聚吡咯@三维空腔碳骨架复合材料、实施例1步骤(1)所制得的三维空腔碳骨架、对比例1制得的聚吡咯,再分别加入2mg乙炔黑和2mg聚偏二氟乙烯研磨30min,分散于800μL N-甲基吡咯烷酮中超声分散2h,使其分散均匀,得分散液,量取50μL分散液滴涂在直径约为13mm的高纯铝片上,于60℃下真空干燥12h,得电极片;

(2)以高纯铝箔直接作为负极,玻璃纤维薄膜作为隔膜,步骤(1)制得的电极片作

为正极,选用[EMIm]Cl/ AlCl_3 型室温离子液体电解液组装得到铝离子电池。

[0042] 图3为实施例1制得的聚吡咯@三维空腔碳骨架复合材料作为铝离子电池的正极材料时,在10 mV/s的扫描速度下,在0.1-2.35 V电压区间内的循环伏安曲线,通过测试可知,聚吡咯@三维空腔碳骨架在0.1-1.5 V的电压区间内存在几个氧化还原峰,说明储能过程伴随着氧化还原反应的发生。

[0043] 由图4可以看出,在500 mA/g的电流密度下聚吡咯@三维空腔碳骨架复合材料可以提供141.1 mAh/g的放电比容量,相较于纯聚吡咯放电比容量具有较大提升。

[0044] 实施例2相较于实施例1,增加了吡咯单体的比例,由图5可以看出,增大聚吡咯的比例得到的聚吡咯@三维空腔碳骨架复合材料的电化学性能降低。

[0045] 以上所述仅为本申请的优选实施例而已,并不用于限制本申请,对于本领域的技术人员来说,本申请可以有各种更改和变化。凡在本申请的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本申请的保护范围之内。

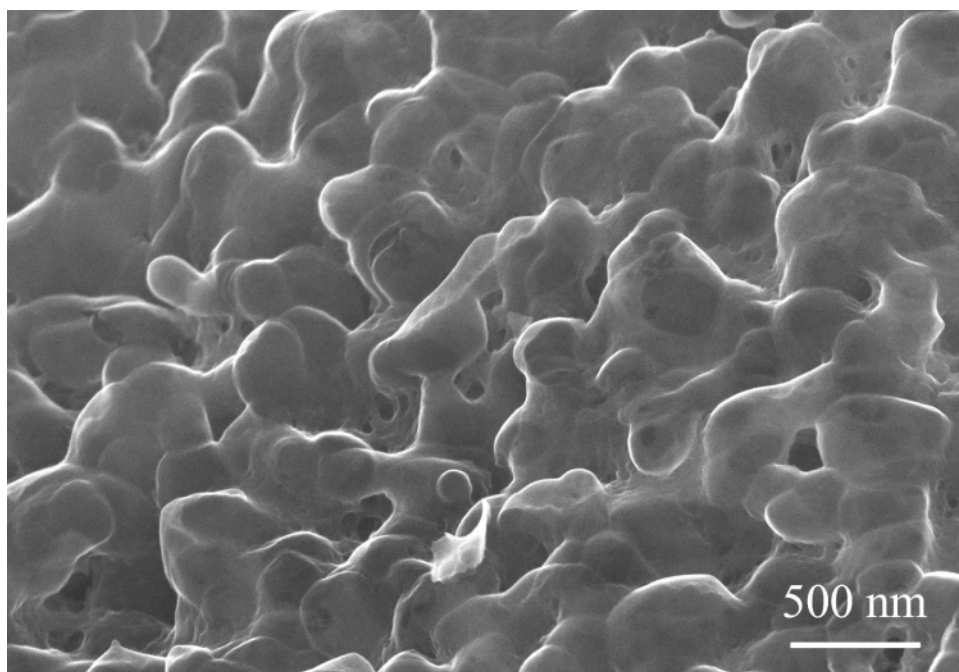


图1

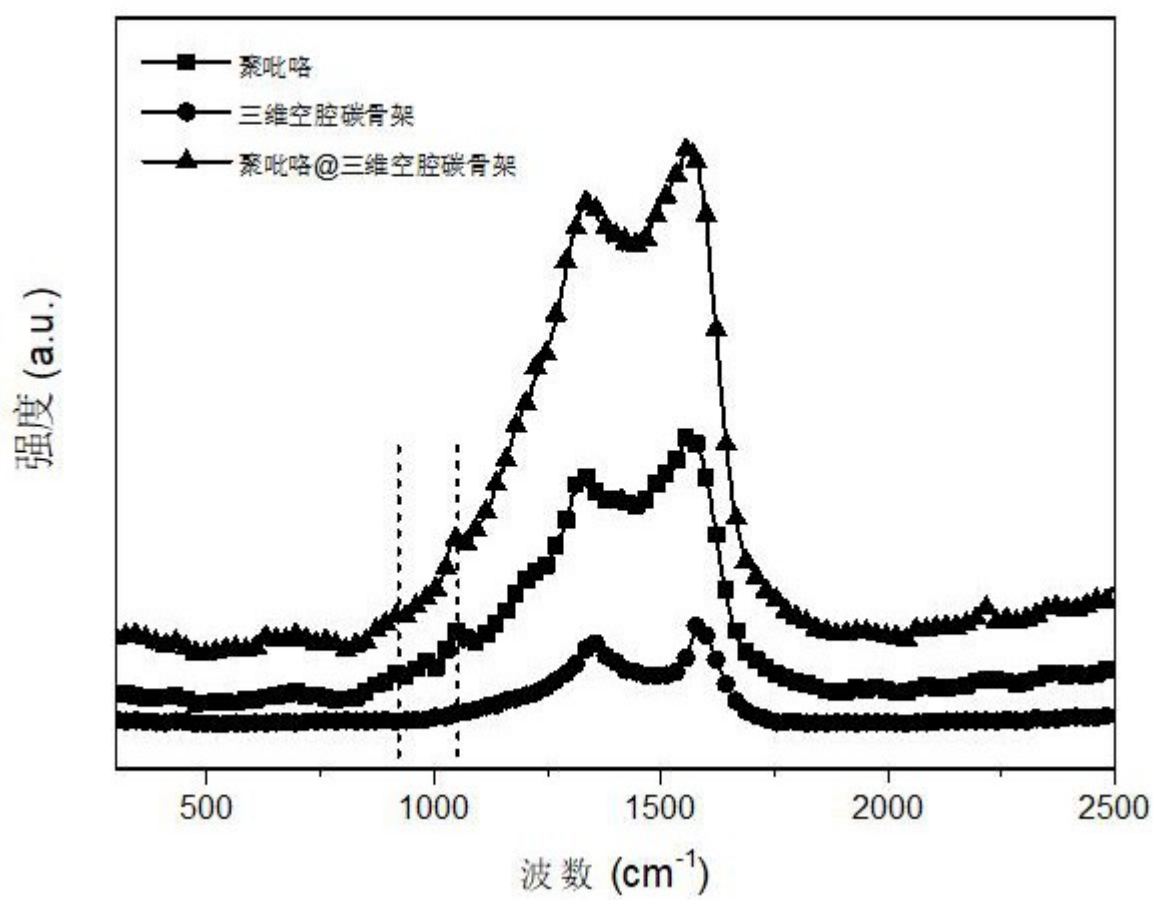


图2

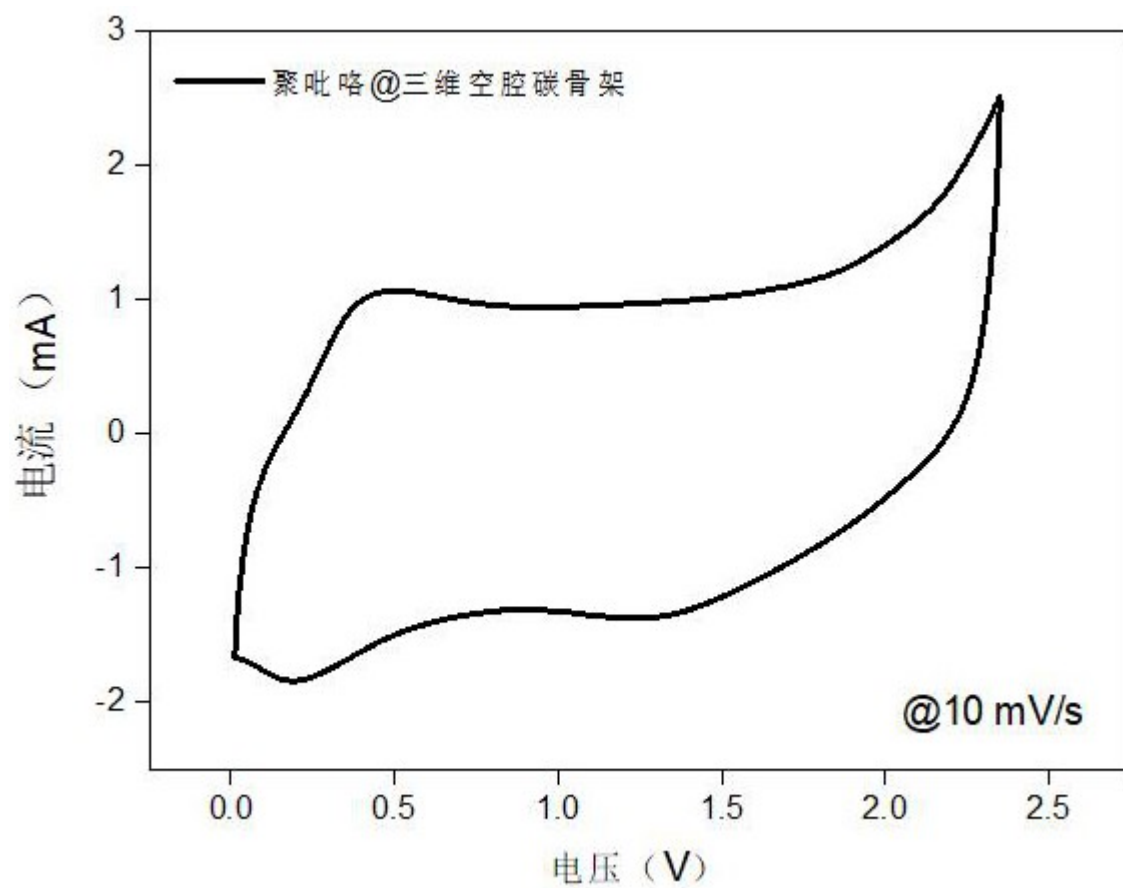


图3

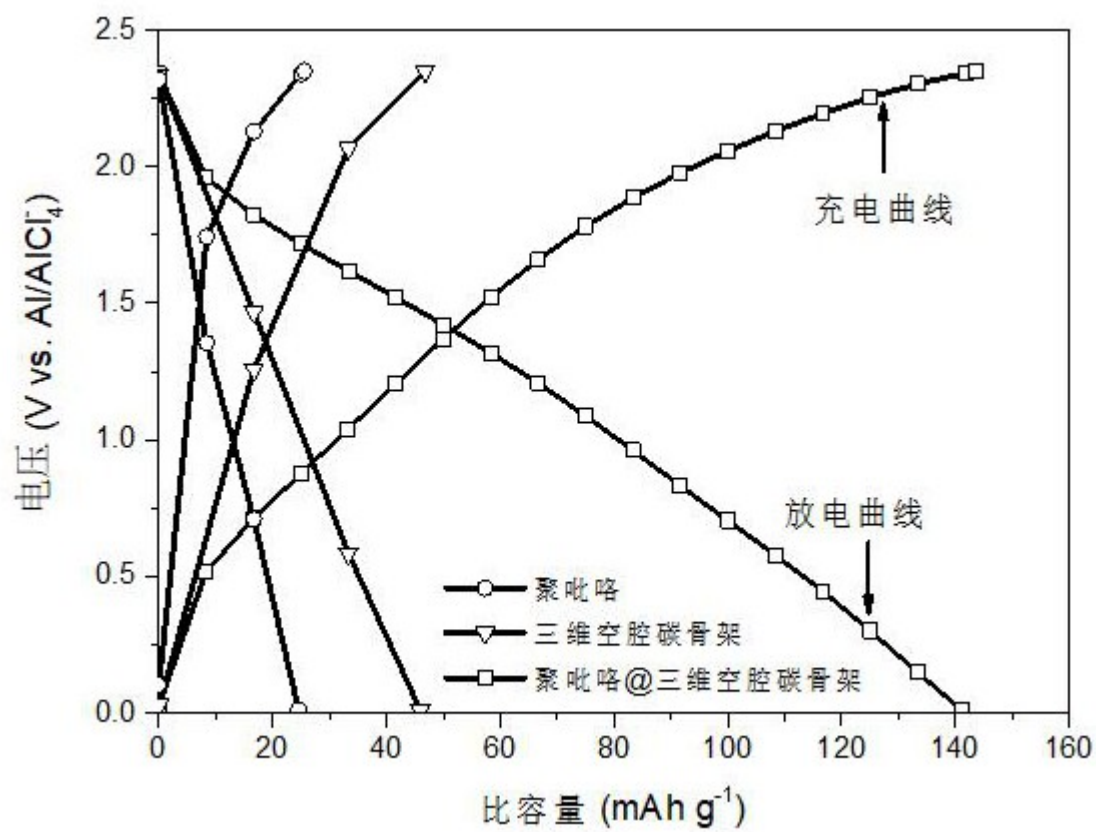


图4

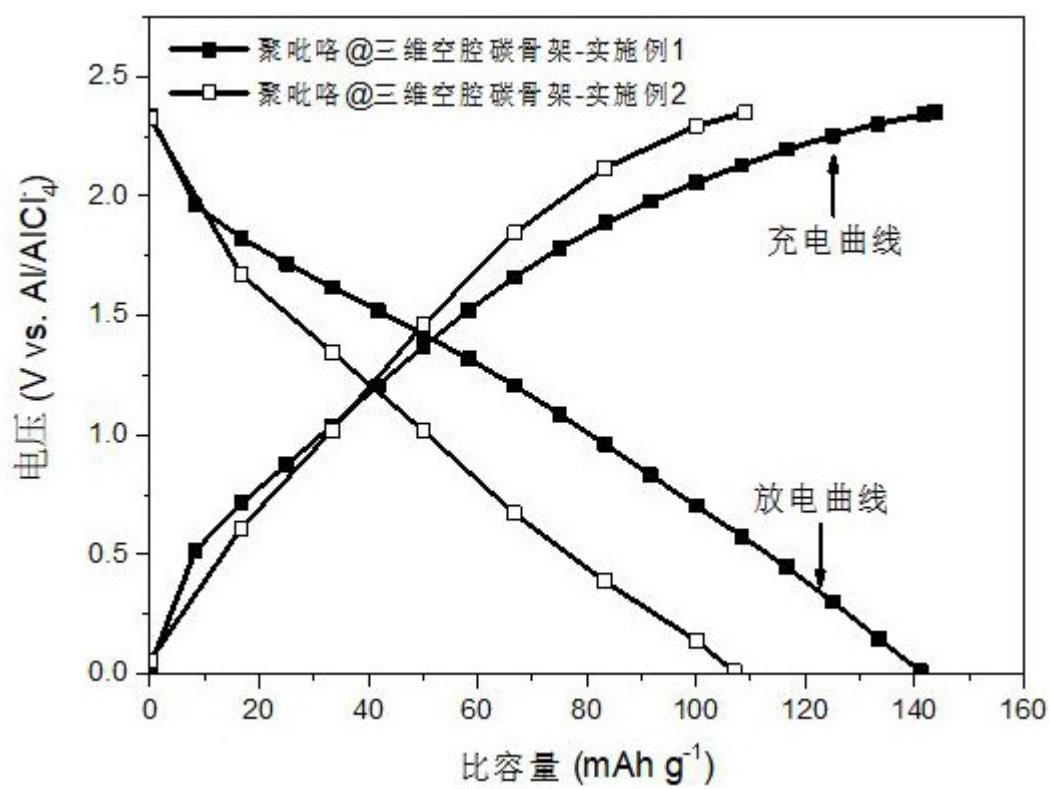


图5