



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114709408 A

(43) 申请公布日 2022. 07. 05

(21) 申请号 202210402889.0

(22) 申请日 2022.04.18

(71) 申请人 鸡西市唯大新材料科技有限公司

地址 158100 黑龙江省鸡西市鸡冠区南启
路东、恒昌街西

申请人 辽宁科技大学

(72) 发明人 王坤 王克明 刘渤 王璐瑶

周卫民 徐桂英 李泽维 李莉香
安百钢

(74) 专利代理机构 鞍山嘉讯科技专利事务所

(普通合伙) 21224

专利代理师 徐喆

(51) Int. Cl.

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

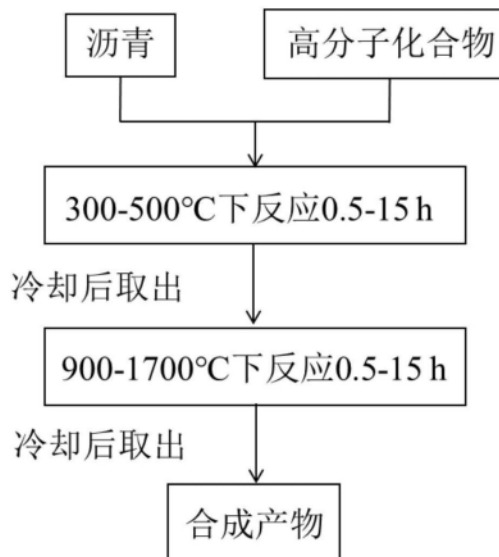
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

一种钠离子硬碳负极材料的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种钠离子硬碳负极材料的制备方法,1)将沥青和高分子材料混合;2)将混合物放入反应釜中,在惰性气氛或空气气氛中于300-500℃温度下反应0.5-15h,冷却后即得预处理样品;3)将步骤2)所制备样品在惰性气氛下升温至900-1700℃,并保温0.5h-15h,冷却后即得到合成产物。本发明的优点是:制备的合成材料收率在65%-80%,方法简单,成本低廉,易于商业化应用。



1. 一种钠离子硬碳负极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

- 1) 将沥青和高分子材料混合;
- 2) 将混合物放入反应釜中,在惰性气氛或空气气氛中于300-500℃温度下反应0.5-15h,冷却后即得预处理样品;
- 3) 将步骤2)所制备样品在惰性气氛下升温至900-1700℃,并保温0.5h-15h,冷却后即得到合成产物。

2. 根据权利要求1所述的一种钠离子硬碳负极材料的制备方法,其特征在于,所述的沥青为煤焦油沥青或石油沥青。

3. 根据权利要求1所述的一种钠离子硬碳负极材料的制备方法,其特征在于,所述的高分子材料为含有氧元素的高分子化合物。

4. 根据权利要求1所述的一种钠离子硬碳负极材料的制备方法,其特征在于,所述的高分子材料为聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、淀粉、纤维素中的一种。

5. 根据权利要求1所述的一种钠离子硬碳负极材料的制备方法,其特征在于,所述的沥青和高分子材料的质量比为1:10-10:1。

一种钠离子硬碳负极材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种钠离子硬碳负极材料的制备方法,尤其涉及一种采用沥青和高分子化合物共炭化制备钠离子硬碳负极材料的方法。

背景技术

[0002] 具有低电压、高比容量特性的负极材料是提升钠离子电池能量密度的关键,目前具有此类特征的负极材料开发主要集中在硬碳、锡基、磷基材料等,在这些材料中,具有低电压平台的硬碳材料被认为是最贴近实际应用的电极材料。

[0003] 目前的硬碳材料研发主要集中于生物质碳材料,但生物质炭材料极大受限于地域影响,在不同区域的同一类生物质,甚至不同季节收获的生物质必然具有一定的成分差异,这就难以保证其后续产品性能的稳定性,不利于工业化的生产。高分子材料与沥青都为工业化产品,以此进行研发钠离子电池材料将具有广阔的商业前景。

[0004] 然而常见的高分子化合物在热解过程中会裂解产生大量的脂肪烃气体,这会造成硬碳材料收率的下降和比表面积的增加,将其做钠离子电池时,会产生较多的不可逆容量和副反应,造成电池循环性能的下降。沥青为常见的软碳材料,成本低廉,而且炭化后具有良好导电性,将沥青和高分子化合物混合后不但能极大的提升复合材料的导电性,还可以有效的改善复合材料的孔道结构,从而提升材料的储钠性能。

[0005] 中国专利CN107732240A中,提出将沥青、酚醛树脂和碱金属盐三种材料混合研磨后,分两步炭化法制备硬碳材料,在0.1C电流密度下具有75%的首次库伦效率和280mAh/g的首次可逆容量。但由于其采用金属盐为硬模板,不但降低了合成材料的收率,也大大提高了成本。因此,探究更为简易的合成方法制备储钠负极材料将会在未来推动钠离子电池的进一步发展。

发明内容

[0006] 为克服现有技术的不足,本发明的目的是提供一种钠离子硬碳负极材料的制备方法,降低成本,提高合成材料的收率。

[0007] 为实现上述目的,本发明通过以下技术方案实现:

[0008] 一种钠离子硬碳负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0009] 1) 将沥青和高分子材料混合;

[0010] 2) 将混合物放入反应釜中,在惰性气氛或空气气氛中于300-500℃温度下反应0.5-15h,冷却后即得预处理样品;

[0011] 3) 将步骤2) 所制备样品在惰性气氛下升温至900-1700℃,并保温0.5h-15h,冷却后即得到合成产物。

[0012] 所述的沥青为煤焦油沥青或石油沥青。

[0013] 所述的高分子材料为含有氧元素的高分子化合物。

[0014] 所述的高分子材料为聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、淀

粉、纤维素中的一种。

[0015] 所述的沥青和高分子材料的质量比为1:10-10:1。

[0016] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0017] 本发明方法制备的合成材料收率在65%-80%,方法简单,成本低廉,易于商业化应用。将合成的钠离子硬碳负极材料作为钠离子电池时,首圈库伦效率在70-95%,储钠容量在200mAh/g以上。

附图说明

[0018] 图1是本发明的流程图。

[0019] 图2是实施例1制备的硬碳负极材料作为钠离子电池负极材料的充放电曲线图。

[0020] 图3是实施例1制备的硬碳负极材料作为钠离子电池负极材料的循环性能图。

具体实施方式

[0021] 下面结合说明书附图对本发明进行详细地描述,但是应该指出本发明的实施不限于以下的实施方式。

[0022] 实施例1

[0023] 钠离子硬碳负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0024] (1) 将沥青和聚对苯二甲酸乙二醇酯按照1:1的质量比混合。

[0025] (2) 将上述混合后的材料投入反应釜中,在惰性气氛或空气气氛中于400℃温度反应1h,冷却后取出。

[0026] (3) 将步骤(2)得到的产物在惰性气氛下升温至1200℃,并保温2h,冷却后即得到合成产物。

[0027] (4) 将步骤(3)所得材料与海藻酸钠按照95:5的重量比混合均匀,并涂覆成电极片。该电极片为工作电极、金属钠为对电极,玻璃纤维(GF/D)为隔膜,1摩尔的 NaPF_6 溶于体积比为1:1的碳酸乙烯酯和碳酸二甲酯溶液作为电解液,在手套箱中组装为钠离子电池,采用蓝电充放电系统测试其充放电性能。

[0028] 步骤(3)所制备样品命名为PP11,单纯的聚对苯二甲酸乙二醇酯在1300℃炭化2h所得到样品为PP01,并将其按照步骤(4)方法制备为钠离子电池以测试储钠性能。由图2可见,PP01样品仅为170mAh/g,而PP11样品的首圈可逆容量提升至262mAh/g,首圈库伦效率为75%。见图3,PP11样品在循环100圈后容量为261mAh/g,容量保持率为99.6%。

[0029] 实施例2

[0030] 钠离子硬碳负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0031] (1) 将沥青和聚对苯二甲酸乙二醇酯按照1:1的质量比混合。

[0032] (2) 将上述混合后的材料投入反应釜中,在惰性气氛或空气气氛中于400℃温度反应0.5h,冷却后取出。

[0033] (3) 将步骤(2)得到的产物在惰性气氛下升温至1300℃,并保温2h,冷却后即得到合成产物。

[0034] 按照与实施例1相同的方式组装电池并测试其电化学性能。其首圈可逆容量为214mAh/g,首次库伦效率为90%。

[0035] 实施例3

[0036] 钠离子硬碳负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0037] (1) 将沥青和聚对苯二甲酸乙二醇酯按照1:3的质量比混合。

[0038] (2) 将上述混合后的材料投入反应釜中,在惰性气氛或空气气氛中于400℃温度反应2h,冷却后取出。

[0039] (3) 将步骤(2)得到的产物在惰性气氛下升温至1400℃,并保温2h,冷却后即得到合成产物。

[0040] 按照与实施例1相同的方式组装电池并测试其电化学性能。其首圈可逆容量为243mAh/g,首次库伦效率为85%。

[0041] 实施例4

[0042] 钠离子硬碳负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0043] (1) 将沥青和聚碳酸酯按照5:1的质量比混合。

[0044] (2) 将上述混合后材料投入反应釜中,在惰性气氛或空气气氛中于400℃温度反应3h,冷却后取出。

[0045] (3) 将步骤(2)得到的产物在惰性气氛下升温至1400℃,并保温2h,冷却后即得到合成产物。

[0046] 按照与实施例1相同的方式组装电池并测试其电化学性能。其首圈可逆容量为233mAh/g,首次库伦效率为85%。

[0047] 实施例5

[0048] 钠离子硬碳负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0049] (1) 将沥青和淀粉按照1:10的质量比混合。

[0050] (2) 将上述混合后材料投入反应釜中,在惰性气氛或空气气氛中于400℃温度下反应1h,冷却后取出。

[0051] (3) 将步骤(2)得到的产物在惰性气氛下升温至1300℃,并保温2h,冷却后即得到合成产物。

[0052] 按照与实施例1相同的方式组装电池并测试其电化学性能。其首圈可逆容量为265mAh/g,首次库伦效率为83%。

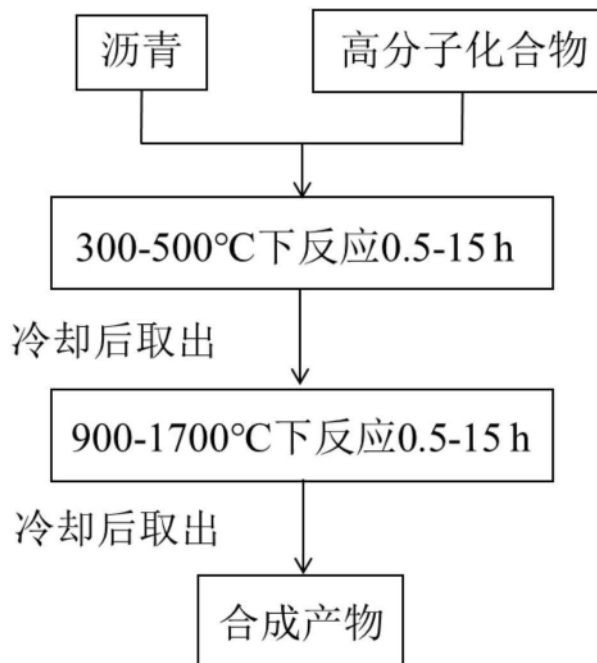


图1

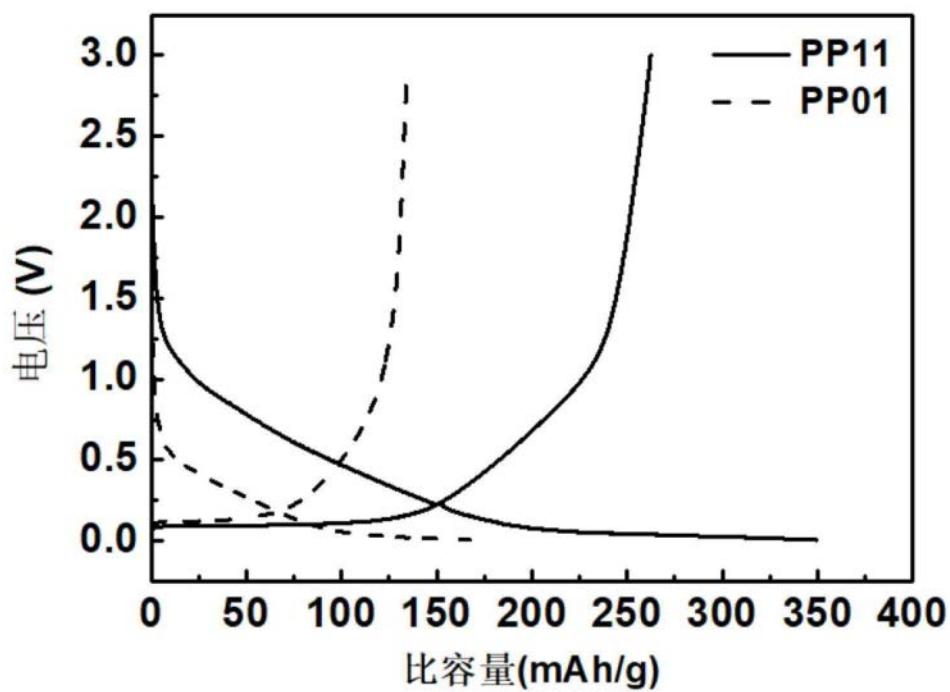


图2

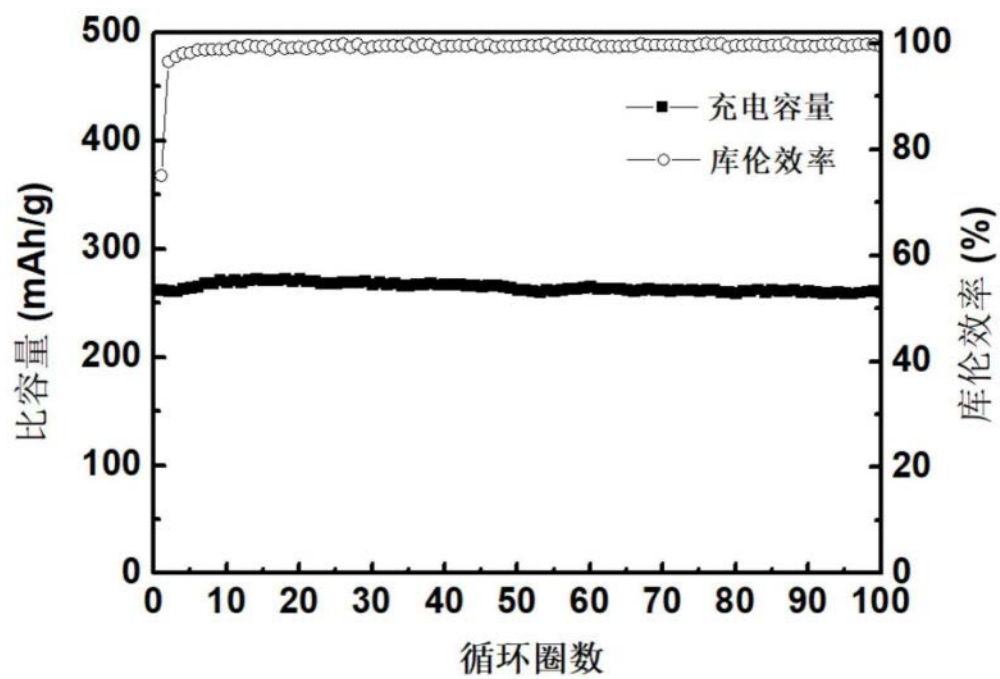


图3