



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106920950 B

(45)授权公告日 2019.05.24

(21)申请号 201710277849.7

H01M 4/52(2010.01)

(22)申请日 2017.04.25

H01M 4/583(2010.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

H01M 4/62(2006.01)

申请公布号 CN 106920950 A

H01M 10/0525(2010.01)

(43)申请公布日 2017.07.04

H01M 10/054(2010.01)

(73)专利权人 上海电力学院

C01G 53/00(2006.01)

地址 200090 上海市杨浦区平凉路2103号

B82Y 30/00(2011.01)

(72)发明人 闵宇霖 卫欢欢 范金辰 徐群杰

B82Y 40/00(2011.01)

时鹏辉 杜金城

审查员 贾小丽

(74)专利代理机构 上海申汇专利代理有限公司

31001

代理人 吴宝根

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/38(2006.01)

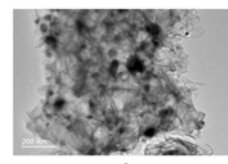
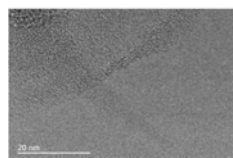
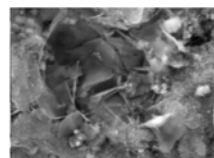
权利要求书1页 说明书8页 附图5页

(54)发明名称

一种高循环、高倍率的碳基负极储能复合材料的制备方法

(57)摘要

本发明一种高循环、高倍率的碳基负极储能复合材料的制备方法,包括一个制备镍盐水凝胶的步骤;一个制备干燥的凝胶前驱体的步骤;将干燥凝胶前驱体颗粒转移至管式炉中,高温煅烧,然后冷却;将初步煅烧的产物取出,在干燥环境下研磨,酸洗,干燥;将干燥的煅烧物在KOH研磨混合下活化;将跟氢氧化钾研磨混合后的产品转入管式炉中煅烧;然后自然冷却降温至室温;将上述的产品进行酸洗,最后利用蒸馏水、或者乙醇洗至中性,干燥、最后得到高循环性能碳基负极储能复合材料。本发明与其他负极储能材料的比容量相比,具有极高的起始容量,以及优异的循环稳定性和良好的倍率性能。此制备方法简单,成本低廉,性能优异,适用于大规模商业电池的生产。



1. 一种高循环、高倍率的碳基负极储能复合材料的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

- 1) 一个制备镍盐水凝胶的步骤;称量高吸水树脂,置入一个反应容器中,然后将配制的镍盐溶液缓慢加入至高吸水树脂中,使得高吸水树脂变成水凝胶;
- 2) 一个制备干凝胶前驱体的步骤;将制备的水凝胶冷冻得到冰状的水凝胶,然后将其迅速放入冷冻干燥的仪器中,水分消失得到干燥的干凝胶前驱体;
- 3) 将干凝胶前驱体转移至管式炉中,高温煅烧,然后自然冷却;
- 4) 将初步煅烧的产物取出,在干燥环境下研磨,酸洗,干燥;
- 5) 将干燥的样品在KOH研磨混合下活化,或将样品放置KOH水溶液中浸泡搅拌,充分混合后干燥;
- 6) 将跟氢氧化钾研磨混合后或浸泡混合后的产品转入管式炉中煅烧;然后自然冷却降温至室温;
- 7) 将步骤6)的产品进行酸洗,最后利用蒸馏水、去离子水、超纯水或者乙醇洗至中性,干燥收集,得到高循环、高倍率的碳基负极储能复合材料。

2. 根据权利要求1所述的高循环、高倍率的碳基负极储能复合材料的制备方法,其特征在于:步骤1)中所述的镍盐溶液中的镍盐的质量和高吸水树脂的质量比为1:0.001-1000。

3. 根据权利要求1所述的高循环、高倍率的碳基负极储能复合材料的制备方法,其特征在于:所述的镍盐为硝酸镍;所述的高吸水树脂为聚丙烯酸钠淀粉。

4. 根据权利要求1所述的高循环、高倍率的碳基负极储能复合材料的制备方法,其特征在于:在制备镍盐水凝胶的步骤中,采用恒温水浴,所述的恒温水浴温度为10℃-50℃。

5. 根据权利要求1所述的高循环、高倍率的碳基负极储能复合材料的制备方法,其特征在于:在步骤3)和步骤6)的煅烧的过程中,处理温度为400℃-1000℃,煅烧氛围分别采用氢气、氩气或者氮气气氛,升温速率为1℃/min至10℃/min,保温时间在15min到5h之间。

6. 根据权利要求1所述的高循环、高倍率的碳基负极储能复合材料的制备方法,其特征在于:在步骤5)的活化过程中,KOH的量与煅烧产物质量比是20~500:1,所述的KOH水溶液配成质量百分比浓度为1wt%至30wt%。

7. 根据权利要求1所述的高循环、高倍率的碳基负极储能复合材料的制备方法,其特征在于:在步骤4)和步骤7)的酸洗过程中,采用浓度为0.0001mol/L-10mol/L的盐酸、硫酸或者硝酸进行酸洗。

8. 采用权利要求1所述的方法制备的高循环、高倍率的碳基负极储能复合材料在锂离子电池或者钠离子电池中应用。

一种高循环、高倍率的碳基负极储能复合材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于材料学领域,涉及一种电池材料,具体来说是一种高循环、高倍率的碳基负极储能复合材料的制备方法。

背景技术

[0002] 高吸水树脂(Super Absorbent Polymer,SAP)是一种新型功能高分子吸水性材料。它具有吸收比自身重几百到几千倍水的高吸水功能,并且保水性能优良,一旦吸水膨胀成为水凝胶时,即使加压也很难把水分离出来。因此,它在个人卫生用品、工农业生产、土木建筑等各个领域都有广泛用途。高吸水树脂是一类含有亲水基团和交联结构的大分子,最早由Fanta等采用淀粉接枝聚丙烯腈再经皂化制得。按原料划分,有淀粉系(接枝物、羧甲基化等)、纤维素系(羧甲基化、接枝物等)、合成聚合物系(聚丙烯酸系、聚乙烯醇系等)几大类。其中聚丙烯酸系高吸水树脂较淀粉系及纤维素系相比,具有生产成本低、工艺简单、生产效率高、吸水能力强、产品保质期长等一系列优点,成为当前该领域的研究热点。在一系列的技术制备后可以形成多层的碳结构。这种经过一系列修饰的目标材料可以成为一种优质的电池负极材料。高能的吸水性树脂也有它自己的特点:①高吸水性树脂是一种具有高分子固态网束结构的功能高分子;②亲水基团(羟基和羧基等)含量较多,亲水性强、保水性好;③丙三醇酯化反应交联,形成网状结构;④水分子通过氢键与树脂分子链上的大量亲水基团发生水合作用,亲水基团离解;⑤电离产生的阴离子固定在高分子链上,阴离子之间的排斥作用使高分子网束展开,形成空穴;⑥游离的阳离子在树脂网络内浓度增大网络内外产生渗透压,三维交联结构扩张产生的相应的弹性收缩,最终达到吸水平衡。同时,其煅烧产物(类石墨烯衍生碳材料)作为二次电池的负极材料,拥有更高的比容量,更好的循环性能。同时在材料本身引进金属氧化物颗粒将会更加有助于比容量的提升,将会增大材料本身的应用前景。但是作为金属氧化物一类高比容量类材料,本征材料拥有着天然的缺陷,在充放电循环下,容量衰减不可阻挡,所以,设计一种能够提供电子传输通道和离子传输网络是目前解决这类材料的主要手段。在此,以功能高分子吸水树脂材料的煅烧产物为骨架,解决金属-碳基负极材料充放电时的体积膨胀和容量衰减等问题,从而达到具有一种高循环、高倍率电化学储能性能。

发明内容

[0003] 针对现有技术中的上述技术问题,本发明提供了一种高循环、高倍率的碳基负极储能复合材料的制备方法,所述的这种高循环、高倍率的碳基负极储能复合材料的制备方法要解决现有技术中的电池负极材料在充放电循环下,容量衰减比较快的技术问题。

[0004] 本发明提供了一种高循环、高倍率的碳基负极储能复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0005] 1) 一个制备镍盐水凝胶的步骤;称量高吸水树脂,置入一个反应容器中,然后将配制的镍盐溶液缓慢加入至高吸水树脂中,使得高吸水树脂变成水凝胶;

[0006] 2) 一个制备干凝胶前驱体的步骤;将制备的水凝胶冷冻得到冰状的水凝胶,然后将其迅速放入冷冻干燥的仪器中,水分消失得到干燥的干凝胶前驱体;

[0007] 3) 将前驱体颗粒转移至管式炉中,高温煅烧,然后自然冷却;

[0008] 4) 将初步煅烧的产物取出,在干燥环境下研磨,酸洗,干燥;

[0009] 5) 将干燥的样品在KOH研磨混合下活化,或将样品放置KOH水溶液中浸泡搅拌,充分混合后干燥;

[0010] 6) 将跟氢氧化钾研磨混合后或浸泡混合后的产品转入管式炉中煅烧;然后自然冷却降温至室温;

[0011] 7) 将步骤6)的产品进行酸洗,最后利用蒸馏水、去离子水、超纯水、或者乙醇洗至中性,干燥收集样品,得到高循环、高倍率的碳基负极储能复合材料。

[0012] 进一步的,步骤1)中所述的金属盐和高分子树脂质量比重量比为1:1-1000。

[0013] 进一步的,所述的镍盐为硝酸镍。

[0014] 进一步的,所述的高分子吸水树脂为聚丙烯酸钠和其他吸水高分子材料(淀粉、商业用品的尿不湿等)。

[0015] 进一步的,在制备镍盐水凝胶的步骤中,采用恒温水浴,所述的恒温水浴温度为10℃-50℃。

[0016] 进一步的,在步骤3)和步骤6)的高温煅烧的过程中,高温处理温度为400℃-1000℃,煅烧氛围分别采用氢气或者氩气,升温速率为1℃/min至10℃/min,保温时间在15min到5h之间。

[0017] 进一步的,在步骤5)的活化过程中,KOH的量与煅烧产物质量比是20~500:1,所述的KOH配成质量百分比浓度为1wt%-30wt%。

[0018] 进一步的,在步骤4)和步骤7)的酸洗过程中,采用浓度为0.0001mol/L-1mol/L的盐酸、硫酸、或者硝酸进行酸洗。

[0019] 本发明还提供了采用上述的方法制备的高循环性能碳基负极储能复合材料在锂离子电池、或者钠离子电池中应用。

[0020] 本发明通过这种功能高分子材料吸收金属盐溶液,然后形成水凝胶,将水凝胶转化为冰凝胶,最后通过冷冻干燥得到干凝胶前驱体,随后的高温煅烧活化酸洗制备得到目标活性材料。

[0021] 实验的反应过程大体如下所述(前驱体颗粒的合成步骤及原理):

[0022] ①高吸水性树脂是一种具有高分子固态网束结构的功能高分子;吸水树脂来自婴儿尿不湿的超吸水颗粒;

[0023] ②亲水基团含量较多,亲水性强,保水性好;利用对树脂的超吸水作用,将取得的超吸水颗粒进行吸收去离子水或者金属盐溶液(诸如硝酸镍水溶液);

[0024] ③丙三醇酯化反应交联,形成网状结构;硝酸镍晶体在去离子水中以离子形式存在(游离状态);

[0025] ④水分子通过氢键与树脂分子链上的大量亲水基团发生水合作用,亲水基团离解;

[0026] ⑤电离产生的阴离子固定在高分子链上,阴离子之间的排斥作用使高分子网束展开,形成空穴;

[0027] ⑥游离的阳离子在树脂网络内浓度增大网络内外产生渗透压,三维交联结构扩张产生的相应的弹性收缩,最终达到吸水平衡(形成水凝胶);

[0028] ⑦当溶液中的镍离子完全进入到吸水树脂骨架内部(在温水浴吸水的过程中以及后续放置在摇床来回震荡的过程中),最后通过冷冻干燥将所形成的水凝胶干燥成干燥的凝胶(将绿色的水凝胶转变为绿色固体颗粒);

[0029] 本发明引用水凝胶构筑三维网络框架结构,其中吸水树脂作为一种新型功能高分子材料,能够锁住更多的水分子以及水溶液。而且形成水凝胶内部交联编织结构,通过金属盐水凝胶冷冻干燥成金属盐-干凝胶设计构筑了三维多孔结构。吸水树脂作为一种新型功能高分子,其煅烧物在锂离子、钠离子电池中的应用拥有以下几个储能材料的优点:①三维多孔结构不仅为锂离子、钠离子和电子的存储、传输提供了有效的空间和路径;②能够增加与电解液的接触面积,充分利用电极上的活性材料,让锂、钠在充放电过程中充分地进入材料的内部;③还可以有效地抑制电极材料充放电过程中的体积变化、防止团聚;④最终减少了电极材料极化和电池内阻,大大提高材料的循环稳定性和倍率性能。通过这种三维交联的网状结构来构筑金属氧化物三维框架,使得金属氧化物-碳基复合材料在自身的多孔框架下具有更加良好的循环性能以及倍率性能。

[0030] 本发明将功能高分子和金属盐溶液相结合,通过冷冻干燥、高温煅烧、高温活化得到Ni-NiO/C碳基复合材料(金属纳米颗粒-热解碳)显著提高了金属氧化物在充放电过程中的循环稳定性,为金属氧化物作为真正的商用的稳定的负极材料向前推进了一步,有着显著的实际应用。

[0031] 本发明以高分子热解产物为基底骨架材料,形貌特征呈均匀规则分布,提供材料充放电的长循环;金属镍纳米粒子和金属氧化物NiO分布均匀并且在稳定的嵌入在多孔碳基底片层当中,保证了复合材料的高比容量。因此,制备工艺十分简单,适于产业化规模生产,具有较高的经济实用价值。

[0032] 本发明的储能电池高容量负极材料可以应用于锂离子和钠离子电池电极中,并且展现出了极高的储锂和储钠容量。

[0033] 本发明与现有技术相比,其技术进步是显著的。本发明与其他负极储能材料的比容量相比,具有极高的起始容量,以及优异的循环稳定性和良好的倍率性能。此制备方法简单,成本低廉,性能优异,适用于大规模商业电池的生产。

附图说明

[0034] 下面结合附图和具体实施例对本发明进行详细说明。

[0035] 图1为实施例1所得的锂、钠离子电池负极材料Ni-NiO/C碳基复合材料的制备方法及表征、测试等流程示意图。示意图包括以下流程:a) 高分子吸水树脂(SAP), b) 高分子吸水树脂形成的水凝胶, c) 冷冻干燥水凝胶形成的干燥凝胶颗粒(前驱体), d) 高温煅烧前驱体, e) 煅烧以后进行酸洗、干燥,进行进一步活化, f) 活化后的样品进行酸洗干燥收集,进行性能测试及表征。

[0036] 图2为实施例1所得的锂、钠离子电池负极材料Ni-NiO/C碳基复合材料的电镜表征(a) 高分子吸水树脂的扫描电子显微镜图像、(b) 高分子吸水树脂吸水煅烧后的扫描电子显微镜图片、(c) 高分子吸水树脂吸收硝酸镍溶液干燥后的前驱体扫描电子显微镜图片、(d)

高分子吸水树脂吸收硝酸镍溶液前驱体干燥煅烧后的扫描电子显微镜图片、(e) 高分子吸水树脂吸水煅烧后的投射电子显微镜图片、(f) 高分子吸水树脂吸收硝酸镍溶液前驱体干燥煅烧后的扫描投射电子显微镜图片。

[0037] 图3为实施例1所得的锂、钠离子电池负极材料Ni-NiO/C碳基复合材料的物相表征(a) 高分子吸水树脂吸收硝酸镍溶液前驱体干燥煅烧后的X射线衍射谱图(b, c, d) 高分子吸水树脂吸收硝酸镍溶液前驱体干燥煅烧后的拉曼光谱, 傅里叶变换红外光谱, X射线光电子能谱(XPS)。

[0038] 图4为实施例1所得的锂、钠离子电池负极材料Ni-NiO/C碳基复合材料的电化学性能表征(a) 锂离子电池负极在电流密度为 $i=100\text{ mA/g}$ 循环性能、(b) 锂离子电池负极在电流密度为 $i=1000\text{ mA/g}$ 循环性能、(c) 钠离子电池负极在电流密度为 $i=100\text{ mA/g}$ 循环性能、(d) 钠离子电池负极在不同电流密度下的倍率性能。

具体实施方式

[0039] 下面通过实施实例并结合附图对本发明进一步阐述,但并不限制本发明。

[0040] 实施例1:

[0041] 一种高循环、高倍率的碳基负极储能复合材料的制备方法,所述的电池负极材料涉及Ni、C、O三种主要元素。实验流程见图1,具体包括以下步骤:

[0042] (1)收集高分子吸水树脂颗粒,称量 1 g ,称量硝酸镍晶体 0.1 g ,溶解在 10 ml 蒸馏水中,然后倒入到高分子颗粒中,混合均匀,利用摇床震荡。

[0043] (2)高分子在加入硝酸镍水溶液的时候,形成水凝胶,然后将水凝胶转移到冰箱中初步冻成冰凝胶,最后通过冷冻干燥机器干燥升华固态冰(即除去原来水溶液中的溶剂),得到干燥的凝胶前驱体颗粒。

[0044] (3)将前驱体颗粒转移至管式炉中,高温煅烧,煅烧参数设置如下,起始温度 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率 $3\text{ }^{\circ}\text{C/min}$,升温到 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$,保温 30 min ,然后自然冷却降温。

[0045] (4)将初步煅烧的产物取出干燥环境下研磨,酸洗,干燥,研磨时间为 30 min ,酸洗浓度为 0.001 M 盐酸,酸洗以后利用蒸馏水和无水乙醇各洗三次,最后鼓风干燥温度 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

[0046] (5)将干燥的样品在KOH混合下活化,具体步骤如下,称取 0.02 g 酸洗干燥过后的煅烧样品,再称取 0.06 g 氢氧化钾固体在红外灯下研磨计 1 h ,中间每研磨 20 min 将样品放置鼓风干燥环境下放置 1 h ,鼓风干燥温度设置在 $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

[0047] (6)将跟氢氧化钾混合好的样品充分研磨好以后迅速转入管式炉中,煅烧参数设置如下:起始温度 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$,升到 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$,在 $100\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间,升温速率为 $2\text{ }^{\circ}\text{C/min}$,在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下保温 0.5 h 。然后自然冷却降温至室温。

[0048] (7)将活化的样品进行酸洗,酸洗浓度 0.01 M 盐酸,酸洗至中性,最后利用蒸馏水和乙醇各洗三次。鼓风干燥温度为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,时间为 24 h ,最后得到目标产物(即得到碳基复合材料)。

[0049] (8)在得到样品以后,将其配成含有导电剂、粘接剂以及有机溶剂的浆料。然后将浆料涂布在集流体上,随后在手套箱中组装成电池。最后将组装好的电池在蓝电测试系统及电化学工作站进行电化学测试以及将样品进行其他方面的物理表征等。

[0050] 图2中,是制备该活性材料(Ni-NiO/C碳基复合材料)过程中的一系列扫描电镜、透

射电镜表征。(a) 高分子吸水树脂的扫描电子显微镜图像、(b) 高分子吸水树脂吸水煅烧后的扫描电子显微镜图片、(c) 高分子吸水树脂吸收硝酸镍溶液干燥后的前驱体扫描电子显微镜图片、(d) 高分子吸水树脂吸收硝酸镍溶液前驱体干燥煅烧后的扫描电子显微镜图片、(e) 高分子吸水树脂吸水煅烧后的投射电子显微镜图片、(f) 高分子吸水树脂吸收硝酸镍溶液前驱体干燥煅烧后的扫描投射电子显微镜图片。

[0051] 图3为最终样品Ni-NiO/C碳基复合材料的物相表征:(a) 高分子吸水树脂吸收硝酸镍溶液前驱体干燥煅烧后的X射线衍射谱图(XRD), (b, c, d) 高分子吸水树脂吸收硝酸镍溶液前驱体干燥煅烧后的拉曼光谱(Raman), 傅里叶变换红外光谱(FT-IR), X射线光电子能谱(XPS)。

[0052] 图4为最终样品Ni-NiO/C碳基复合材料的电化学性能的基本表征:(a) 活性材料作为锂离子电池负极在电流密度为 $i=100\text{ mA/g}$ 循环性能, (b) 活性材料作为锂离子电池负极在电流密度为 $i=1000\text{ mA/g}$ 循环性能、(c) 活性材料作为钠离子电池负极在电流密度为 $i=100\text{ mA/g}$ 循环性能、(d) 活性材料作为钠离子电池负极在不同电流密度下的倍率性能。

[0053] 实施例2:

[0054] 一种高循环、高倍率的碳基负极储能复合材料的制备方法,所述的电池负极材料涉及Ni、C、O三种主要元素。具体包括以下步骤:

[0055] (1) 收集高分子吸水树脂颗粒,称量 3 g ,称量硝酸镍晶体 0.5 g ,溶解在 30 ml 蒸馏水中,然后倒入到高分子颗粒中,混合均匀。利用摇床震荡。

[0056] (2) 高分子在加入硝酸镍水溶液的时候,形成水凝胶,然后将水凝胶转移到冰箱中初步冻成冰凝胶,最后通过冷冻干燥机器干燥升华固态冰(即除去原来水溶液中的溶剂),得到干燥的凝胶前驱体颗粒。

[0057] (3) 将前驱体颗粒转移至管式炉中,高温煅烧,煅烧参数设置如下,起始温度 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率 $3\text{ }^{\circ}\text{C/min}$,升温到 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$,保温 0.5 h ,然后自然冷却降温。

[0058] (4) 将初步煅烧的产物取出干燥环境下研磨,酸洗,干燥,研磨时间为 30 min ,酸洗浓度为 0.001 M 盐酸,酸洗以后利用蒸馏水和无水乙醇各洗三次,最后鼓风干燥温度 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

[0059] (5) 将干燥的样品在KOH混合下活化,具体步骤如下,称取 0.02 g 酸洗干燥过后的煅烧样品,再称取 0.06 g 氢氧化钾固体在红外灯下研磨计 1 h ,中间每研磨 20 min 将样品放置鼓风干燥环境下放置 1 h ,鼓风干燥温度设置在 $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

[0060] (6) 将跟氢氧化钾混合好的样品研磨好以后迅速转入管式炉中,煅烧参数设置如下,起始温度 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$,升到 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$,在 $100\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间,升温速率为 $2\text{ }^{\circ}\text{C/min}$,在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下保温 0.5 h 。然后自然冷却降温至室温。

[0061] (7) 将活化的样品进行酸洗,酸洗浓度 0.01 M 盐酸,酸洗至中性,最后利用蒸馏水和乙醇各洗三次。鼓风干燥最后得到目标产物。

[0062] 实施例3:

[0063] 一种高循环、高倍率的碳基负极储能复合材料的制备方法,所述的电池负极材料涉及Ni、C、O三种主要元素。具体包括以下步骤:

[0064] (1) 收集高分子吸水树脂颗粒,称量 3 g ,称量硝酸镍晶体 0.5 g ,溶解在 30 ml 蒸馏水中,然后倒入到高分子颗粒中,混合均匀。利用摇床震荡。

[0065] (2) 高分子在加入硝酸镍水溶液的时候,形成水凝胶,然后将水凝胶转移到冰箱中

初步冻成冰凝胶,最后通过冷冻干燥机器干燥升华固态冰(即除去原来水溶液中的溶剂),得到干燥的凝胶前驱体颗粒。

[0066] (3)将前驱体颗粒转移至管式炉中,高温煅烧,煅烧参数设置如下,起始温度25℃,升温速率3℃/min,升温到600℃,保温0.5 h,然后自然冷却降温。

[0067] (4)将初步煅烧的产物取出干燥环境下研磨,酸洗,干燥,研磨时间为30 min,酸洗浓度为0.001 M盐酸,酸洗以后利用蒸馏水和无水乙醇各洗三次,最后鼓风干燥温度85℃。

[0068] (5)将干燥的样品在KOH混合下活化,具体步骤如下,称取0.02 g酸洗干燥过后的煅烧样品,再称取0.06 g氢氧化钾固体在红外灯下研磨计1 h,中间每研磨20 min将样品放置鼓风干燥环境下放置1 h,鼓风干燥温度设置在85℃。

[0069] (6)将跟氢氧化钾混合好的样品研磨好以后迅速转入管式炉中,煅烧参数设置如下,起始温度50℃,升到100℃,升温速率为10℃/min,在温度上升到100-400℃之间,升温速率为2℃/min,在450℃温度下保温0.5 h。然后自然冷却降温至室温。

[0070] (7)将活化的样品进行酸洗,酸洗浓度0.01 M盐酸,酸洗至中性,最后利用蒸馏水和乙醇各洗三次。鼓风干燥最后得到目标产物。

[0071] 实施例4:

[0072] 一种高循环、高倍率的碳基负极储能复合材料的制备方法,所述的电池负极材料涉及Ni、C、O三种主要元素。具体包括以下步骤:

[0073] (1)收集高分子吸水树脂颗粒,称量3 g,称量硝酸镍晶体0.5 g,溶解在30 ml蒸馏水中,然后倒入到高分子颗粒中,混合均匀。利用摇床震荡。

[0074] (2)高分子在加入硝酸镍水溶液的时候,形成水凝胶,然后将水凝胶转移到冰箱中初步冻成冰凝胶,最后通过冷冻干燥机器干燥升华固态冰(即除去原来水溶液中的溶剂),得到干燥的凝胶前驱体颗粒。

[0075] (3)将前驱体颗粒转移至管式炉中,高温煅烧,煅烧参数设置如下,起始温度25℃,升温速率5℃/min,升温到600℃,保温0.5 h,然后自然冷却降温。

[0076] (4)将初步煅烧的产物取出干燥环境下研磨,酸洗,干燥,研磨时间为30 min,酸洗浓度为0.001 M盐酸,酸洗以后利用蒸馏水和无水乙醇各洗三次,最后鼓风干燥温度85℃。

[0077] (5)将干燥的样品在KOH混合下活化,具体步骤如下,称取0.02 g酸洗干燥过后的煅烧样品,再称取0.06 g氢氧化钾固体在红外灯下研磨计1 h,中间每研磨20 min将样品放置鼓风干燥环境下放置1 h,鼓风干燥温度设置在95℃。

[0078] (6)将跟氢氧化钾混合好的样品研磨好以后迅速转入管式炉中,煅烧参数设置如下,起始温度50℃,升到100℃,升温速率为10℃/min,在100-400℃之间,升温速率为5℃/min,在450℃温度下保温0.5 h。然后自然冷却降温至室温。

[0079] (7)将活化的样品进行酸洗,酸洗浓度0.01 M盐酸,酸洗至中性,最后利用蒸馏水和乙醇各洗三次。鼓风干燥最后得到目标产物。

[0080] 实施例5:

[0081] 一种高循环、高倍率的碳基负极储能复合材料的制备方法,所述的电池负极材料涉及Ni、C、O三种主要元素。具体包括以下步骤:

[0082] (1)收集高分子吸水树脂颗粒,称量3 g,称量硝酸镍晶体0.5 g,溶解在30 ml蒸馏水中,然后倒入到高分子颗粒中,混合均匀。利用摇床震荡。

[0083] (2) 高分子在加入硝酸镍水溶液的时候,形成水凝胶,然后将水凝胶转移到冰箱中初步冻成冰凝胶,最后通过冷冻干燥机器干燥升华固态冰(即除去原来水溶液中的溶剂),得到干燥的凝胶前驱体颗粒。

[0084] (3) 将前驱体颗粒转移至管式炉中,高温煅烧,煅烧参数设置如下,起始温度25℃,升温速率3℃/min,升温到600℃,保温0.5 h,然后自然冷却降温。

[0085] (4) 将初步煅烧的产物取出干燥环境下研磨,酸洗,干燥,研磨时间为30 min,酸洗浓度为0.001 M盐酸,酸洗以后利用蒸馏水和无水乙醇各洗三次,最后鼓风干燥温度85℃。

[0086] (5) 将干燥的样品在KOH混合下活化,具体步骤如下,称取0.02 g酸洗干燥过后的煅烧样品,再称取0.06 g氢氧化钾固体在红外灯下研磨计1 h,中间每研磨20 min将样品放置鼓风干燥环境下放置1 h,鼓风干燥温度设置在95℃。

[0087] (6) 将跟氢氧化钾混合好的样品研磨好以后迅速转入管式炉中,煅烧参数设置如下,起始温度50℃,升到100℃,升温速率为10℃/min,在100-400℃之间,升温速率为2℃/min,在400℃温度下保温0.5 h。然后自然冷却降温至室温。

[0088] (7) 将活化的样品进行酸洗,酸洗浓度0.01 M盐酸,酸洗至中性,最后利用蒸馏水和乙醇各洗三次。鼓风干燥最后得到目标产物。

[0089] 实施例6:

[0090] 一种高循环、高倍率的碳基负极储能复合材料的制备方法,所述的电池负极材料涉及Ni、C、O三种主要元素。具体包括以下步骤:

[0091] (1) 收集高分子吸水树脂颗粒,称量3 g,称量硝酸镍晶体0.5 g,溶解在30 ml蒸馏水中,然后倒入到高分子颗粒中,混合均匀。利用摇床震荡。

[0092] (2) 高分子在加入硝酸镍水溶液的时候,形成水凝胶,然后将水凝胶转移到冰箱中初步冻成冰凝胶,最后通过冷冻干燥机器干燥升华固态冰(即除去原来水溶液中的溶剂),得到干燥的凝胶前驱体颗粒。

[0093] (3) 将前驱体颗粒转移至管式炉中,高温煅烧,煅烧参数设置如下,起始温度25℃,升温速率2℃/min,升温到600℃,保温0.5 h,然后自然冷却降温。

[0094] (4) 将初步煅烧的产物取出干燥环境下研磨,酸洗,干燥,研磨时间为30 min,酸洗浓度为0.001 M盐酸,酸洗以后利用蒸馏水和无水乙醇各洗三次,最后鼓风干燥温度55℃。

[0095] (5) 将干燥的样品在KOH混合下活化,具体步骤如下,称取0.02 g酸洗干燥过后的煅烧样品,再称取0.06 g氢氧化钾固体在红外灯下研磨计1 h,中间每研磨20 min将样品放置鼓风干燥环境下放置1 h,鼓风干燥温度设置在70℃。

[0096] (6) 将跟氢氧化钾混合好的样品研磨好以后迅速转入管式炉中,煅烧参数设置如下,起始温度50℃,升到100℃,升温速率为10℃/min,在100-400℃之间,升温速率为2℃/min,在400℃温度下保温0.5 h。然后自然冷却降温至室温。

[0097] (7) 将活化的样品进行酸洗,酸洗浓度0.01 M盐酸,酸洗至中性,最后利用蒸馏水和乙醇各洗三次。鼓风干燥最后得到目标产物。

[0098] 实施例7:

[0099] 一种高循环、高倍率的碳基负极储能复合材料的制备方法,所述的电池负极材料涉及Ni、C、O三种主要元素。具体包括以下步骤:

[0100] (1) 收集高分子吸水树脂颗粒,称量3 g,称量硝酸镍晶体0.5 g,溶解在30 ml蒸馏

水中,然后倒入到高分子颗粒中,混合均匀。利用摇床震荡。

[0101] (2) 高分子在加入硝酸镍水溶液的时候,形成水凝胶,然后将水凝胶转移到冰箱中初步冻成冰凝胶,最后通过冷冻干燥机器干燥升华固态冰(即除去原来水溶液中的溶剂),得到干燥的凝胶前驱体颗粒。

[0102] (3) 将前驱体颗粒转移至管式炉中,高温煅烧,煅烧参数设置如下,起始温度25 °C,升温速率5 °C/min,升温到600 °C,保温0.5 h,然后自然冷却降温。

[0103] (4) 将初步煅烧的产物取出干燥环境下研磨,酸洗,干燥,研磨时间为30 min,酸洗浓度为0.1 M盐酸,酸洗以后利用蒸馏水和无水乙醇各洗三次,最后鼓风干燥温度70 °C。

[0104] (5) 将干燥的样品在KOH混合下活化,具体步骤如下,称取0.02 g酸洗干燥过后的煅烧样品,再称取0.06 g氢氧化钾固体在红外灯下研磨计1 h,中间每研磨20 min将样品放置鼓风干燥环境下放置1 h,鼓风干燥温度设置在95 °C。

[0105] (6) 将跟氢氧化钾混合好的样品研磨好以后迅速转入管式炉中,煅烧参数设置如下,起始温度50 °C,升到100 °C,升温速率为10 °C/min,在100-400 °C之间,升温速率为5 °C/min,在400 °C温度下保温0.5 h。然后自然冷却降温至室温。

[0106] (7) 将活化的样品进行酸洗,酸洗浓度0.1 M盐酸,酸洗至中性,最后利用蒸馏水和乙醇各洗三次。鼓风干燥最后得到目标产物。

[0107] 本发明是一种具有超稳定循环性能的锂、钠离子电池负极材料,通过电化学工作站和蓝电测试其电化学性能(电化学性能表征见图4),电化学性能测试采用2032型纽扣电池测试,纽扣电池在充满氩气的手套箱中组装,手套箱内水的含量值和氧的含量值都保持在0.1 ppm以下。

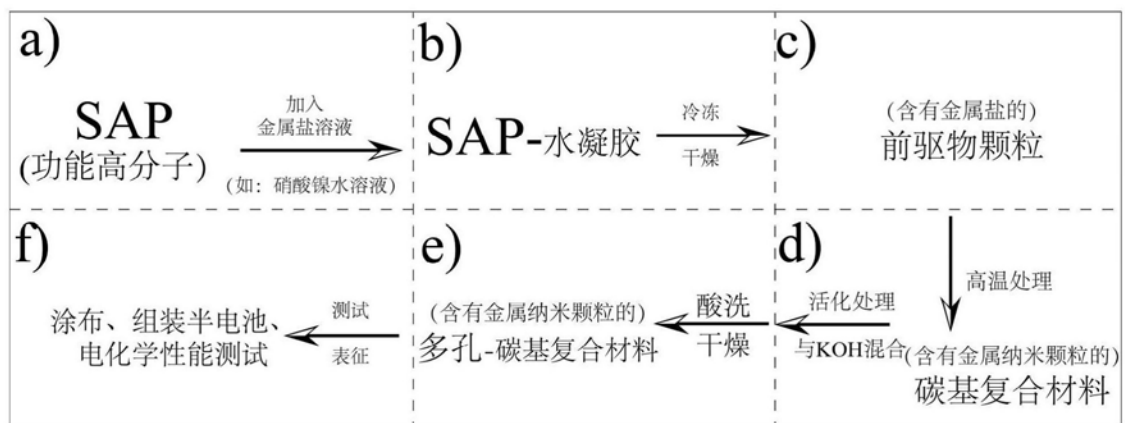
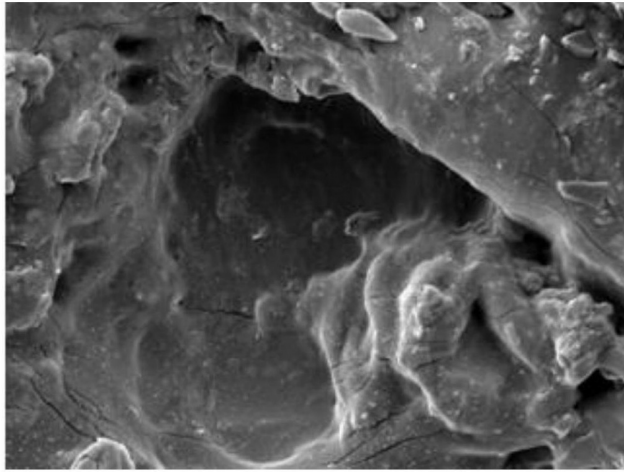
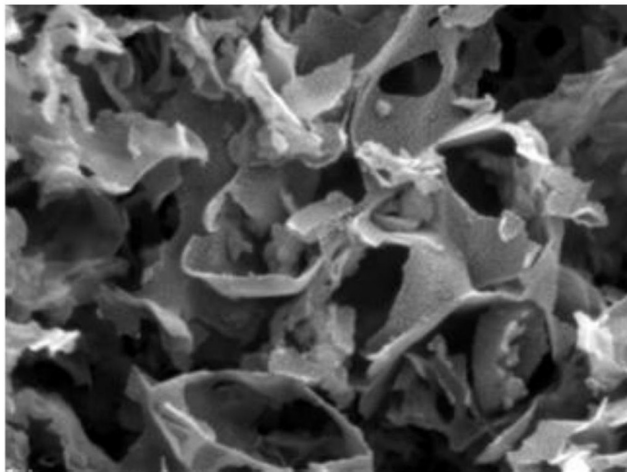


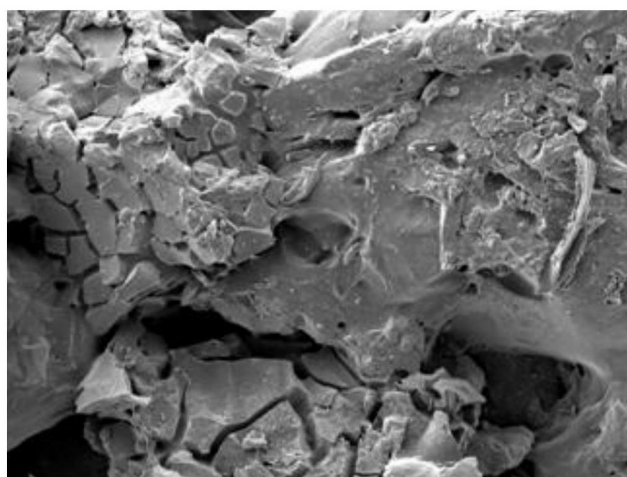
图1



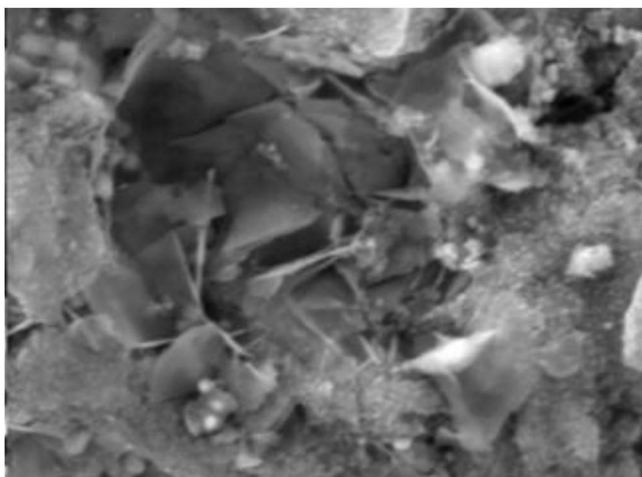
a



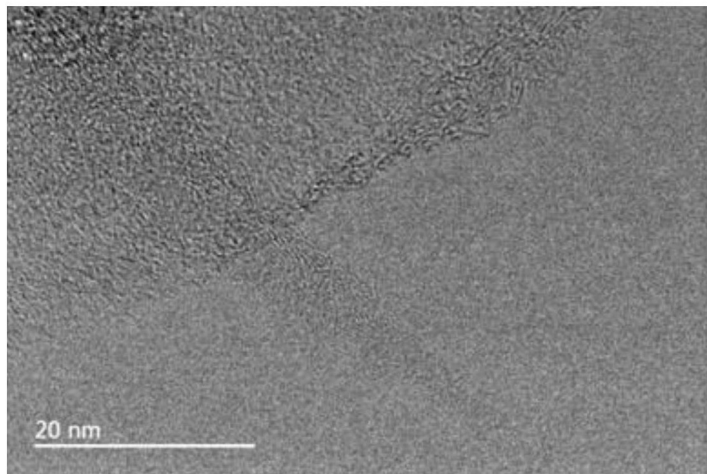
b



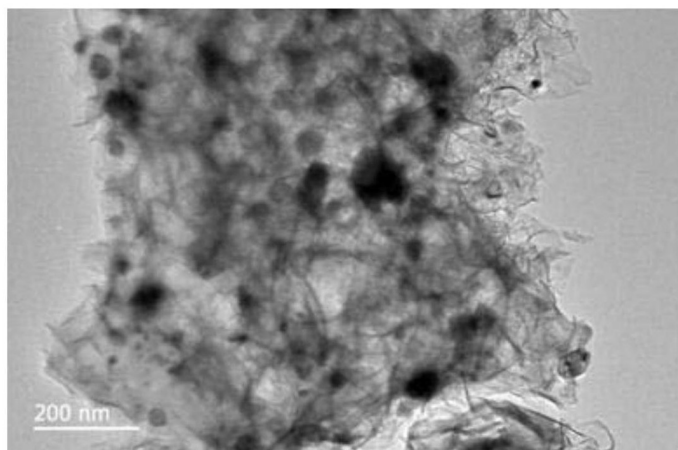
c



d



e



f

图2

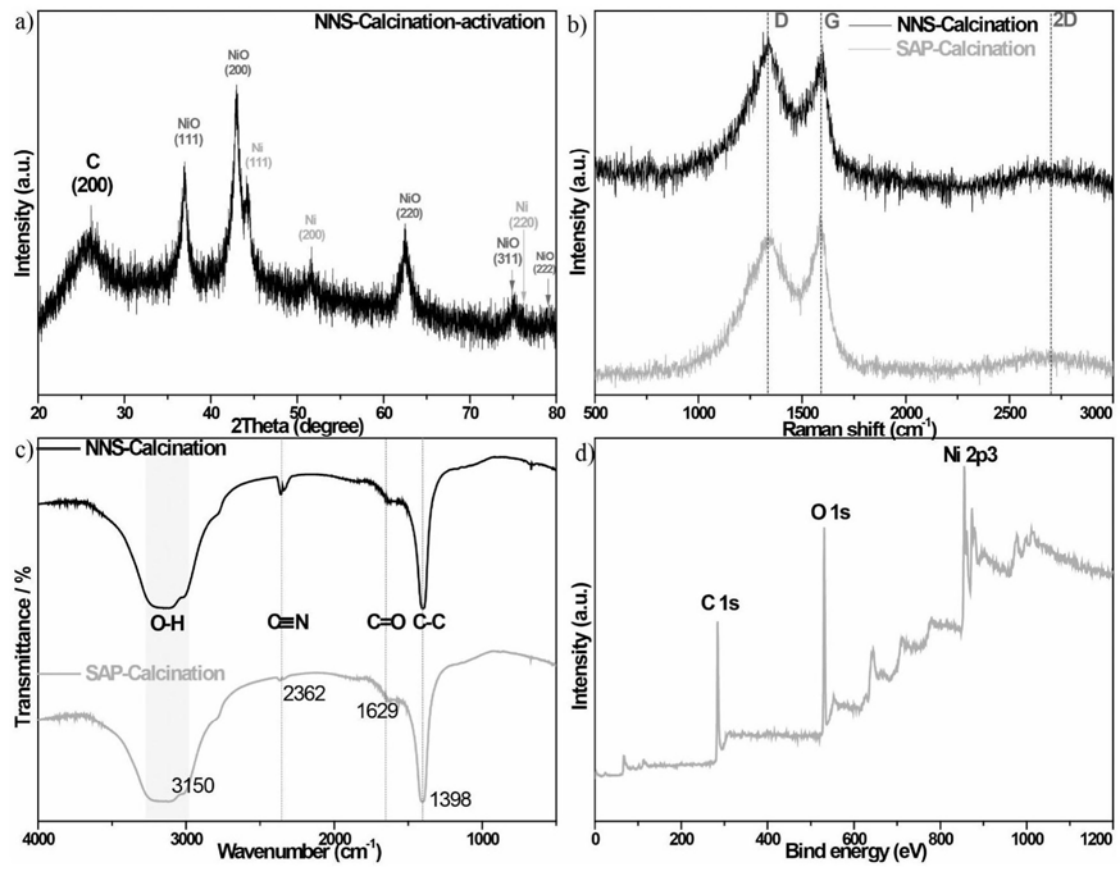


图3

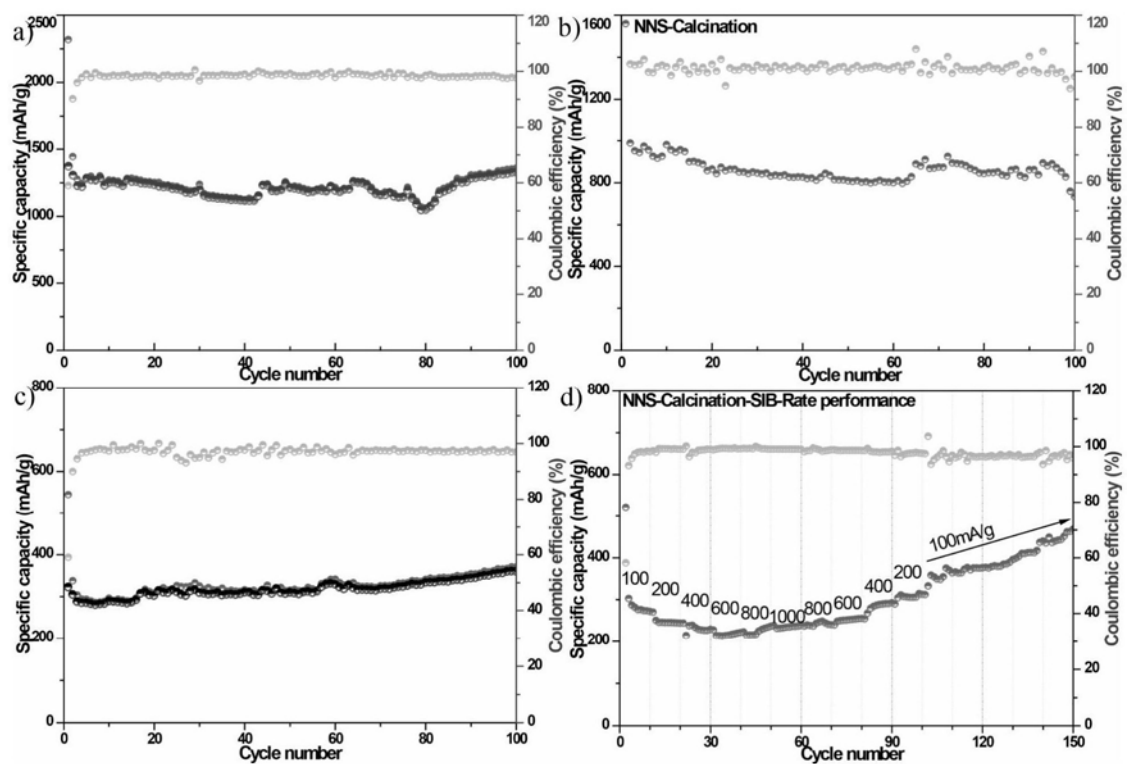


图4