



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105098186 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201410642631. 3

(22) 申请日 2014. 11. 11

(71) 申请人 中国科学院物理研究所
地址 100190 北京市海淀区中关村南三街 8 号

(72) 发明人 胡勇胜 李云明 陈立泉

(74) 专利代理机构 北京亿腾知识产权代理事务
所 11309
代理人 陈霖

(51) Int. Cl.
H01M 4/587(2010. 01)
H01M 4/62(2006. 01)
H01M 4/133(2010. 01)

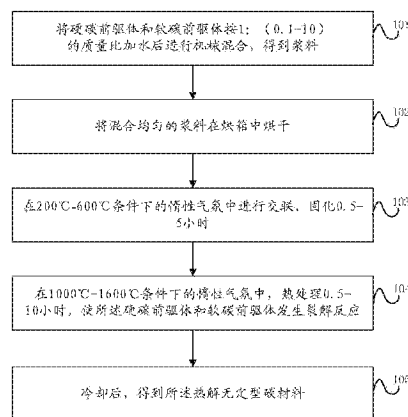
权利要求书1页 说明书11页 附图28页

(54) 发明名称

一种热解无定型碳材料及其制备方法和用途

(57) 摘要

本发明公开了一种热解无定型碳材料及其制备方法和用途。该热解无定型碳材料为颗粒状,颗粒的平均粒径为1-100 μm ; d_{002} 值在0.35-0.44nm 之间, L_c 值在0.5-4nm 之间, L_a 值在3-5nm 之间。其制备方法为:将硬碳前驱体与软碳前驱体加入溶剂后充分混合得到浆料;将浆料烘干后在200℃-600℃条件下的惰性气氛中进行交联、固化0.5-5小时;再在1000℃-1600℃条件下的惰性气氛中高温处理0.5-10小时;冷却后,得到所述热解无定型碳材料。该材料用途广泛,特别适合作为钠离子二次电池或锂离子二次电池的负极材料。



1. 一种热解无定型碳材料的制备方法,其特征在于,所述方法包括:

将硬碳前驱体和软碳前驱体按 1:(0.1-10) 的质量比加入溶剂后进行机械混合,得到浆料;其中,溶剂包括水、乙醇、异丙醇、丙酮、二甲基甲酰胺中的一种或任意几种的混合物;所述硬碳前驱体包括葡萄糖、蔗糖、木质素、纤维素、淀粉、酚醛树脂、聚丙烯腈、环氧树脂中的一种或任意几种的混合物;所述软碳前驱体包括煤焦油沥青、石油沥青、中间相沥青中的一种或任意几种的混合物;

将混合均匀的浆料在烘箱中烘干;

在 200℃ -600℃ 条件下的惰性气氛中进行交联、固化 0.5-5 小时;

再在 1000℃ -1600℃ 条件下的惰性气氛中,热处理 0.5-10 小时,使所述硬碳前驱体和软碳前驱体发生裂解反应;

冷却后,得到所述热解无定型碳材料。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述热处理之前还包括升温过程;

所述升温过程的升温速率为 0.5-10℃ /min。

3. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述机械混合包括球磨、搅拌或超声分散,以及所述球磨、搅拌或超声分散中任意几种的配合使用。

4. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述方法还包括:在所述热处理过程中通入流量为 0.5-200mL/min 含碳氢化合物的气体,用于进行表面包覆;

所述含碳氢化合物的气体包括:甲烷、乙烷、甲苯、乙烯、乙炔、丙炔中的任一种或多种。

5. 一种如上述权利要求 1 所述的方法制备的热解无定型碳材料,其特征在于,所述的热解无定型碳材料为颗粒状,颗粒的平均粒径为 1-100 μ m; d_{002} 值在 0.35-0.44nm 之间, L_c 值在 0.5-4nm 之间, L_a 值在 3-5nm 之间;所述热解无定型碳材料的制备原材料包括硬碳前驱体和软碳前驱体;

所述硬碳前驱体和软碳前驱体的质量比为 1:(0.1-10);

所述硬碳前驱体包括葡萄糖、蔗糖、木质素、纤维素、淀粉、酚醛树脂、聚丙烯腈、环氧树脂中的一种或任意几种的混合物;所述软碳前驱体包括煤焦油沥青、石油沥青、中间相沥青中的一种或任意几种的混合物。

6. 根据权利要求 5 所述的热解无定型碳材料,其特征在于,所述热解无定型碳材料用于钠离子二次电池或锂离子二次电池的负极活性材料。

7. 一种二次电池的负极极片,其特征在于,所述负极极片包括:

集流体、涂覆于所述集流体之上的粘结剂和如上述权利要求 5-6 所述的热解无定型碳材料。

8. 一种包括上述权利要求 7 所述的负极极片的二次电池。

9. 一种如上述权利要求 8 所述的二次电池的用途,其特征在于,所述二次电池用于移动设备、电动车,以及太阳能发电、风力发电、智能电网调峰、分布电站、后备电源或通信基站的大规模储能设备。

一种热解无定型碳材料及其制备方法和用途

技术领域

[0001] 本发明涉及材料技术领域,尤其涉及一种热解无定型碳材料及其制备方法和用途。

背景技术

[0002] 锂离子电池由于其高电压、高比能量密度、高安全性等优点广泛应用于移动设备,并已在电动车领域实现初步应用;而钠离子电池由于钠的含量丰富、成本低廉在大规模储能设备有广泛的应用前景。

[0003] 石墨材料是目前锂离子电池主要应用的负极材料,但它存在首周放电效率低、循环性能差、对电解液选择性高等缺点。而对于钠离子电池来说,由于热力学原因,钠离子不能在石墨材料中实现可逆的脱嵌,因此石墨材料不适用于钠离子电池。

[0004] 碳材料按照石墨化的难易程度可以分为软碳(易石墨化碳)和硬碳(难石墨化碳)。其中石油、煤、沥青、聚氯乙烯和葱等碳化后属于软碳,而且这些前驱物如沥青等成本低廉、产碳率较高;纤维素、糖类、呋喃树脂、酚醛树脂和聚偏二氯乙烯等碳化后属于硬碳。硬碳材料由于其比容量高、储钠电压低等优点成为钠离子电池最有应用前景的负极材料。2000年,Stevens和Dahn最早实现了钠离子在硬碳材料的可逆脱嵌,比容量可达300mAh/g,但其循环性能较差【J. Electrochem. Soc., 2000, 147, 1271-1273】。Komaba等通过优化电解液显著的提高了硬碳材料的循环稳定性,但其比容量仅有250mAh/g【Adv. Funct. Mater., 2011, 21, 3859-3867】。最近,胡勇胜等通过水热蔗糖及高温裂解的方法制备了形状规则的球形硬碳材料,其可逆比容量高达310mAh/g,并且发现随着碳化温度的提高,0.1V以下平台容量增加,经过1600度裂解的硬碳其平台容量达220mAh/g,首周效率达到83%以上,用其做负极材料可以显著的提高全电池的电压和能量密度【Journal of Materials Chemistry A, 2014, DOI:10.1039/C4TA05451B】,但是该方法的制备过程复杂、成本较高,不适用于大规模生产应用。

[0005] 虽然硬碳材料作为锂离子和钠离子电池具有显著的优点,但是生产硬碳所用前驱体中碳含量低,其在高温碳化过程中质量损失大,产碳率低,导致硬碳成本较高,制约了其大范围应用。本发明将结合硬碳前驱体和软碳前驱体两者的优势,发明了一种无序度可调、制备方法简单、成本低廉的无定型碳材料。

发明内容

[0006] 本发明实施例提供了一种热解无定型碳材料及其制备方法和用途。所述热解无定型碳材料制备简单、原材料成本低廉、适用于大规模生产。

[0007] 第一方面,本发明实施例提供了一种热解无定型碳材料的制备方法,所述方法包括:

[0008] 将硬碳前驱体和软碳前驱体按1:(0.1-10)的质量比加入溶剂后进行机械混合,得到浆料;其中,溶剂包括水、乙醇、异丙醇、丙酮、二甲基甲酰胺中的一种或任意几种的混

合物；所述硬碳前驱体包括葡萄糖、蔗糖、木质素、纤维素、淀粉、酚醛树脂、聚丙烯腈、环氧树脂中的一种或任意几种的混合物；所述软碳前驱体包括煤焦油沥青、石油沥青、中间相沥青中的一种或任意几种的混合物；

[0009] 将混合均匀的浆料在烘箱中烘干；

[0010] 在 200℃ -600℃ 条件下的惰性气氛中进行交联、固化 0.5-5 小时；

[0011] 再在 1000℃ -1600℃ 条件下的惰性气氛中，热处理 0.5-10 小时，使所述硬碳前驱体和软碳前驱体发生裂解反应；

[0012] 冷却后，得到所述热解无定型碳材料。

[0013] 优选的，所述热处理之前还包括升温过程；

[0014] 所述升温过程的升温速率为 0.5-10℃ /min。

[0015] 优选的，所述机械混合包括球磨、搅拌或超声分散，以及所述球磨、搅拌或超声分散中任意几种的配合使用。

[0016] 优选的，所述方法还可以包括：在所述热处理过程中通入流量为 0.5-200mL/min 含碳氢化合物的气体，用于进行表面包覆；

[0017] 所述含碳氢化合物的气体包括：甲烷、乙烷、甲苯、乙烯、乙炔、丙炔中的任一种或多种。

[0018] 第二方面，本发明实施例提供了一种如上述第一方面所述的方法制备的热解无定型碳材料，其特征在于，所述的热解无定型碳材料为颗粒状，颗粒的平均粒径为 1-100 μ m； d_{002} 值在 0.35-0.44nm 之间， L_c 值在 0.5-4nm 之间， L_a 值在 3-5nm 之间；所述热解无定型碳材料的制备原材料包括硬碳前驱体和软碳前驱体；

[0019] 所述硬碳前驱体和软碳前驱体的质量比为 1:(0.1-10)；

[0020] 所述硬碳前驱体包括葡萄糖、蔗糖、木质素、纤维素、淀粉、酚醛树脂、聚丙烯腈、环氧树脂中的一种或任意几种的混合物；所述软碳前驱体包括煤焦油沥青、石油沥青、中间相沥青中的一种或任意几种的混合物。

[0021] 优选的，所述热解无定型碳材料用于钠离子二次电池或锂离子二次电池的负极活性材料。

[0022] 第三方面，本发明实施例提供了一种二次电池的负极极片，包括：

[0023] 集流体、涂覆于所述集流体之上的粘结剂和如上述第二方面所述的热解无定型碳材料。

[0024] 第四方面，本发明实施例提供了一种如上述第三方面所述的负极极片的二次电池。

[0025] 第五方面，本发明实施例提供了一种如上述第四方面所述的二次电池的用途，所述二次电池用于移动设备、电动车，以及太阳能发电、风力发电、智能电网调峰、分布电站、后备电源或通信基站的大规模储能设备。

[0026] 本发明实施例提供的无定型碳材料制备简单、原材料成本低廉、适用于大规模生产。应用本发明的无定型碳材料作为负极的钠离子二次电池或锂离子二次电池，具有较高的工作电压和能量密度、循环稳定、安全性能好，不仅可以用于移动设备和电动汽车的电源，还可以用于太阳能发电、风力发电、智能电网调峰、分布电站、后备电源或通信基站的大规模储能设备。

附图说明

[0027] 下面通过附图和实施例,对本发明实施例的技术方案做进一步详细描述。

- [0028] 图 1 为本发明实施例 2 提供的热解无定型碳材料的制备方法;
- [0029] 图 2 为本发明实施例 3 提供的无定型碳材料的 XRD 图谱;
- [0030] 图 3 为本发明实施例 3 提供的无定型碳材料的 Raman 光谱;
- [0031] 图 4 为本发明实施例 3 提供的无定型碳材料的 SEM 图;
- [0032] 图 5 为本发明实施例 3 提供的一种锂离子电池的充放电曲线图;
- [0033] 图 6 为本发明实施例 4 提供的一种钠离子电池的充放电曲线图;
- [0034] 图 7 为本发明实施例 5 提供的无定型碳材料的 XRD 图谱;
- [0035] 图 8 为本发明实施例 5 提供的无定型碳材料的 Raman 光谱;
- [0036] 图 9 为本发明实施例 5 提供的一种钠离子电池的充放电曲线图;
- [0037] 图 10 为本发明实施例 6 提供的无定型碳材料的 XRD 图谱;
- [0038] 图 11 为本发明实施例 6 提供的无定型碳材料的 Raman 光谱;
- [0039] 图 12 为本发明实施例 6 提供的一种钠离子电池的充放电曲线图;
- [0040] 图 13 为本发明实施例 7 提供的无定型碳材料的 XRD 图谱;
- [0041] 图 14 为本发明实施例 7 提供的无定型碳材料的 Raman 光谱;
- [0042] 图 15 为本发明实施例 7 提供的一种钠离子电池的充放电曲线图;
- [0043] 图 16 为本发明实施例 8 提供的无定型碳材料的 XRD 图谱;
- [0044] 图 17 为本发明实施例 8 提供的无定型碳材料的 Raman 光谱;
- [0045] 图 18 为本发明实施例 8 提供的一种锂离子电池的充放电曲线图;
- [0046] 图 19 为本发明实施例 9 提供的一种钠离子电池的充放电曲线图;
- [0047] 图 20 为本发明实施例 10 提供的无定型碳材料的 XRD 图谱;
- [0048] 图 21 为本发明实施例 10 提供的无定型碳材料的 Raman 光谱;
- [0049] 图 22 为本发明实施例 10 提供的一种钠离子电池的充放电曲线图;
- [0050] 图 23 为本发明实施例 11 提供的无定型碳材料的 XRD 图谱;
- [0051] 图 24 为本发明实施例 11 提供的无定型碳材料的 Raman 光谱;
- [0052] 图 25 为本发明实施例 11 提供的一种钠离子电池的充放电曲线图;
- [0053] 图 26 为本发明对比例 1 提供的无定型碳材料的 XRD 图谱;
- [0054] 图 27 为本发明对比例 1 提供的无定型碳材料的 Raman 光谱;
- [0055] 图 28 为本发明对比例 2 提供的无定型碳材料的 XRD 图谱;
- [0056] 图 29 为本发明对比例 2 提供的无定型碳材料的 Raman 光谱;
- [0057] 图 30 为本发明对比例 2 提供的一种钠离子电池的充放电曲线图。

具体实施方式

[0058] 下面结合实施例,对本发明进行进一步的详细说明,但并不意于限制本发明的保护范围。

[0059] 实施例 1

[0060] 本发明实施例 1 提供了一种热解无定型碳材料,为颗粒状,颗粒的平均粒径为

1-100 μm ; d_{002} 值在 0.35-0.44nm 之间, L_c 值在 0.5-4nm 之间, L_a 值在 3-5nm 之间;

[0061] 其制备原材料包括硬碳前驱体和软碳前驱体;硬碳前驱体和软碳前驱体的质量比为 1:(0.1-10)。

[0062] 硬碳前驱体可以选用葡萄糖、蔗糖、木质素、纤维素、淀粉、酚醛树脂、聚丙烯腈、环氧树脂中的一种或任意几种的混合物;软碳前驱体可以选用煤油沥青、石油沥青、中间相沥青中的一种或任意几种的混合物。

[0063] 本实施例提供的热解无定型碳材料可以用于钠离子二次电池或锂离子二次电池的负极材料。采用硬碳前驱体与软碳前驱体混合作为原料,利用所选硬碳前驱体与软碳前驱体会发生相互作用的特征,抑制沥青石墨化,从而提高其无序化程度,不仅能够提高无定型碳的产率,而且会提高无定型碳的综合电化学性能。通过调节硬碳前驱体和软碳前驱体的比例可以调节无定型碳材料的无序化程度,从而可以根据不同的需求得到最佳性能 of 无定型碳材料。

[0064] 实施例 2

[0065] 本实施例提供了一种热解无定型碳材料的制备方法,其步骤如图 1 所示,包括:

[0066] 步骤 101,将硬碳前驱体和软碳前驱体按 1:(0.1-10) 的质量比加溶剂后进行机械混合,得到浆料;

[0067] 具体的,溶剂可以选用水、乙醇、异丙醇、丙酮、二甲基甲酰胺中的一种或任意几种的混合物;硬碳前驱体可以选用葡萄糖、蔗糖、木质素、纤维素、淀粉、酚醛树脂、聚丙烯腈、环氧树脂中的一种或任意几种的混合物;软碳前驱体可以选用煤焦油沥青、石油沥青、中间相沥青中的一种或任意几种的混合物。

[0068] 机械混合包括球磨、搅拌或超声分散等方式,以及上述几种方式中任意几种的配合使用。

[0069] 机械混合的时间可以根据所选用前驱体以及采用的混合方式来设定,混合后的浆料中硬碳前驱体和软碳前驱体必须是充分混合均匀的。

[0070] 步骤 102,将混合均匀的浆料在烘箱中烘干;

[0071] 具体的,烘干的目的在于去除溶剂。

[0072] 步骤 103,在 200 $^{\circ}\text{C}$ -600 $^{\circ}\text{C}$ 条件下的惰性气氛中进行交联、固化 0.5-5 小时;

[0073] 具体的,将烘干后的物质装入磁舟中放进管式炉,通入惰性气体,优选为氩气,在 200 $^{\circ}\text{C}$ -600 $^{\circ}\text{C}$ 条件下进行交联、固化。

[0074] 步骤 104,在 1000 $^{\circ}\text{C}$ -1600 $^{\circ}\text{C}$ 条件下的惰性气氛中,热处理 0.5-10 小时,使所述硬碳前驱体和软碳前驱体发生裂解反应;

[0075] 具体的,在固化完成后,在管式炉中,以 0.5-10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率进行升温至 1000 $^{\circ}\text{C}$ -1600 $^{\circ}\text{C}$,持续保温 0.5-10 小时。

[0076] 可选的,还可以在惰性气体中加入含有碳氢化合物的气体进行表面包覆,优选为甲烷、乙烷、甲苯、乙烯、乙炔、丙炔等。

[0077] 在此过程中硬碳前驱体和软碳前驱体发生裂解反应,生成无定型碳材料。

[0078] 步骤 105,冷却后,得到所述热解无定型碳材料。

[0079] 具体的,冷却可以采用自然冷却,降至室温后由管式炉中取出,粉碎后即得到所需的热解无定型碳材料。

[0080] 本实施例提供的热解无定型碳材料的制备方法,能够用于制备上述实施例 1 中所述的热解无定型碳材料。本实施例提供的方法简单易行、成本低廉、适用于大规模制造的应用。制备采用硬碳前驱体与软碳前驱体混合作为原料,利用所选硬碳前驱体与软碳前驱体会发生相互作用的特征,抑制沥青石墨化,从而提高其无序化程度,不仅能够提高无定型碳的产率,而且会提高无定型碳的综合电化学性能。通过调节硬碳前驱体和软碳前驱体的比例可以调节无定型碳材料的无序化程度,从而可以根据不同的需求得到最佳性能的无定型碳材料,可以用于钠离子二次电池或锂离子二次电池的负极活性材料。

[0081] 为更好的理解本发明提供的技术方案,下述以多个具体实例分别说明应用本发明上述实施例提供的热解无定型碳材料的制备方法进行热解无定型碳材料制备的具体过程,以及将其应用于二次电池的方法和电池特性。

[0082] 实施例 3

[0083] 称取 2g 木质素, 2g 石油沥青和适量的水加入到球磨机中, 室温下混合球磨 5 小时, 将球磨后得到的浆料烘干后装入磁舟中放进管式炉; 通入氩气作为保护气, 以 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 500°C , 保温 2 小时; 再以 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 1300°C , 保温 2 小时; 之后自然冷却至室温, 取出物料, 粉碎后即得到最终的无定型碳材料。经测量, 产碳率为 60%。其 X 射线衍射 (XRD) 图谱参见图 2, 从 XRD 图谱可以得到该无定型碳材料的 $d_{002} = 0.398\text{nm}$, $L_c = 0.834\text{nm}$ 。其 Raman 光谱参见图 3, 从 Raman 光谱可以得到该无定型碳材料 $L_a = 4.382\text{nm}$ 。图 4 为本实施例制备得到的无定型碳材料的扫描电子显微镜 (SEM) 图, 从图中可以看出, 本实施例制备得到的无定型碳材料的颗粒尺寸分布主要从几微米到二十几微米。

[0084] 将上述制备得到的无定型碳材料作为电池负极材料的活性物质用于锂离子电池的制备。

[0085] 将制备好的无定型碳材料的粉末与粘结剂聚偏氟乙烯 (PVDF) 按照 95:5 的质量比混合, 加入适量的 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 溶液, 在常温干燥的环境中研磨形成浆料, 然后把浆料均匀涂覆于集流体铜箔上, 并在红外灯下干燥后, 裁成 $(8 \times 8)\text{mm}^2$ 的极片。极片在真空条件下, 100°C 干燥 10 小时, 随即转移到手套箱备用。

[0086] 模拟电池的装配在 Ar 气氛的手套箱内进行, 以金属锂作为对电极, 以 1mol 的 LiPF_6 溶于 1L 体积比为 1:1 的碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯溶液作为电解液, 装配成 CR2032 扣式电池。使用恒流充放电模式, 在 C/10 电流密度下进行充放电测试。在放电截至电压为 0V, 充电截至电压为 3V 的条件下, 测试结果见图 5, 可逆比容量为 245mAh/g , 循环稳定。

[0087] 实施例 4

[0088] 本实施例中, 无定型碳材料的制备方法与上述实施例 3 相同。

[0089] 将制备得到的无定型碳材料作为电池负极材料的活性物质用于钠离子电池的制备。

[0090] 将制备好的无定型碳材料的粉末与粘结剂 PVDF 按照 95:5 的质量比混合, 加入适量的 NMP 溶液, 在常温干燥的环境中研磨形成浆料, 然后把浆料均匀涂覆于集流体铜箔上, 并在红外灯下干燥后, 裁成 $(8 \times 8)\text{mm}^2$ 的极片。极片在真空条件下, 100°C 干燥 10 小时, 随即转移到手套箱备用。

[0091] 模拟电池的装配在 Ar 气氛的手套箱内进行, 以金属钠作为对电极, 以 1mol 的 NaPF_6 溶于 1L 体积比为 1:1 的碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯溶液作为电解液, 装配成 CR2032 扣

式电池。使用恒流充放电模式,在 C/10 电流密度下进行充放电测试。在放电截至电压为 0V,充电截至电压为 3V 的条件下,测试结果见图 6,可逆比容量为 230mAh/g,循环较好。

[0092] 实施例 5

[0093] 称取 2g 木质素,2g 石油沥青和适量的水加入到球磨机中,室温下混合球磨 5 小时,将球磨后得到的浆料烘干后装入磁舟中放进管式炉;通入氩气作为保护气,以 1°C/min 的速率升至 500°C,保温 2 小时,再以 3°C/min 的速率升至 1000°C,保温 2 小时;之后自然冷却至室温取出物料,粉碎后即得到最终的无定型碳材料。经测量,产碳率为 63%。其 XRD 图谱参见图 7,从 XRD 图谱可以得到该无定型碳材料的 $d_{002} = 0.391\text{nm}$, $L_c = 0.851\text{nm}$ 。其 Raman 光谱参见图 8,从 Raman 光谱可以得到该无定型碳材料的 $L_a = 4.522\text{nm}$ 。

[0094] 将上述制备得到的无定型碳材料作为电池负极材料的活性物质用于钠离子电池的制备,并进行电化学充放电测试。其制备过程和测试方法同实施例 4。测试电压范围为 0V ~ 3V,测试结果见图 9,可逆比容量为 150mAh/g,循环稳定。

[0095] 实施例 6

[0096] 称取 2g 木质素,2g 石油沥青和适量的水加入到球磨机中,室温下混合球磨 5 小时,将球磨后得到的浆料烘干后装入磁舟中放进管式炉;通入氩气作为保护气,以 1°C/min 的速率升至 500°C,保温 2 小时,再以 3°C/min 的速率升至 1450°C,保温 2 小时;之后自然冷却至室温取出物料,粉碎后即得到最终的无定型碳材料。经测量,产碳率为 59%。其 XRD 图谱参见图 10,从 XRD 图谱可以得到该无定型碳材料的 $d_{002} = 0.383\text{nm}$, $L_c = 0.854\text{nm}$ 。其 Raman 光谱参见图 11,从 Raman 光谱可以得到该无定型碳材料的 $L_a = 3.789\text{nm}$ 。

[0097] 将上述制备得到的无定型碳材料作为电池负极材料的活性物质用于钠离子电池的制备,并进行电化学充放电测试。其制备过程和测试方法同实施例 4。测试电压范围为 0V ~ 3V,测试结果见图 12,可逆比容量为 240mAh/g,循环稳定。

[0098] 实施例 7

[0099] 称取 2g 木质素,2g 石油沥青和适量的水加入到球磨机中,室温下混合球磨 5h,将球磨后得到的浆料烘干后装入磁舟中放进管式炉;通入氩气作为保护气,以 1°C/min 的速率升至 500°C,保温 2 小时,再以 3°C/min 的速率升至 1600°C,保温 2 小时;之后自然冷却至室温取出物料,粉碎后即得到最终的无定型碳材料。经测量,产碳率为 63%。其 XRD 图谱参见图 13,从 XRD 图谱可以得到该无定型碳材料的 $d_{002} = 0.365\text{nm}$, $L_c = 1.067\text{nm}$ 。其 Raman 光谱参见图 14,从 Raman 光谱可以得到该无定型碳材料的 $L_a = 3.667\text{nm}$ 。

[0100] 将上述制备得到的无定型碳材料作为电池负极材料的活性物质用于钠离子电池的制备,并进行电化学充放电测试。其制备过程和测试方法同实施例 4。测试电压范围为 0V ~ 3V,测试结果见图 15,其可逆比容量 210mAh/g,循环较稳定。

[0101] 实施例 8

[0102] 称取 1.2g 木质素,2.8g 石油沥青和适量的水加入到球磨机中,室温下混合球磨 5 小时,将球磨后得到的浆料烘干后装入磁舟中放进管式炉;通入氩气作为保护气,以 1°C/min 的速率升至 500°C,保温 2 小时,再以 3°C/min 的速率升至 1300°C,保温 2 小时;之后自然冷却至室温取出物料,粉碎后即得到最终的无定型碳材料。经测量,产碳率为 64%。其 XRD 图谱参见图 16,从 XRD 图谱可以得到该无定型碳材料的 $d_{002} = 0.37\text{nm}$, $L_c = 1.179\text{nm}$ 。其 Raman 光谱参见图 17,从 Raman 光谱可以得到该无定型碳材料的 $L_a = 4.395\text{nm}$ 。

[0103] 将上述制备得到的无定型碳材料作为电池负极材料的活性物质用于锂离子电池的制备,并进行电化学充放电测试。其制备过程和测试方法同实施例 3。测试电压范围为 0V ~ 3V,测试结果见图 18,可逆比容量为 230mAh/g,循环稳定。

[0104] 实施例 9

[0105] 本实施例中,无定型碳材料的制备方法与上述实施例 8 相同。

[0106] 将制备得到的无定型碳材料作为电池负极材料的活性物质用于钠离子电池的制备,并进行电化学充放电测试。其制备过程和测试方法同实施例 4。测试电压范围为 0V ~ 3V,测试结果见图 19,其可逆比容量为 170mAh/g,循环较稳定。

[0107] 实施例 10

[0108] 称取 2.8g 木质素,1.2g 石油沥青和适量的水加入到球磨机中,室温下混合球磨 5 小时,将球磨后得到的浆料烘干后装入磁舟中放进管式炉;通入氩气作为保护气,以 1°C/min 的速率升至 500°C,保温 2 小时,再以 3°C/min 的速率升至 1300°C,保温 2 小时;之后自然冷却至室温取出物料,粉碎后即得到最终的无定型碳材料。经测量,产碳率为 54%。其 XRD 图谱参见图 20,从 XRD 图谱可以得到该无定型碳材料的 $d_{002} = 0.405\text{nm}$, $L_c = 0.794\text{nm}$ 。其 Raman 光谱参见图 21,从 Raman 光谱可以得到该无定型碳材料的 $L_a = 4.318\text{nm}$ 。

[0109] 将上述制备得到的无定型碳材料作为电池负极材料的活性物质用于钠离子电池的制备,并进行电化学充放电测试。其制备过程和测试方法同实施例 4。测试电压范围为 0V ~ 3V,测试结果见图 22,其可逆比容量 250mAh/g,循环稳定。

[0110] 实施例 11

[0111] 称取 2.8g 木质素,1.2g 石油沥青和适量的水加入到球磨机中,室温下混合球磨 5 小时,将球磨后得到的浆料烘干后装入磁舟中放进管式炉;通入氩气作为保护气,以 1°C/min 的速率升至 500°C,保温 2 小时,再以 3°C/min 的速率升至 1600°C,保温 2 小时;之后自然冷却至室温取出物料,粉碎后即得到最终的无定型碳材料。经测量,产碳率为 53%。其 XRD 图谱参见图 23,从 XRD 图谱可以得到该无定型碳材料的 $d_{002} = 0.383\text{nm}$, $L_c = 0.865\text{nm}$ 。其 Raman 光谱参见图 24,从 Raman 光谱可以得到该无定型碳材料的 $L_a = 3.833\text{nm}$ 。

[0112] 将上述制备得到的无定型碳材料作为电池负极材料的活性物质用于钠离子电池的制备,并进行电化学充放电测试。其制备过程和测试方法同实施例 4。测试电压范围为 0V ~ 3V,测试结果见图 25,可逆比容量为 240mAh/g,循环较稳定。

[0113] 实施例 12

[0114] 称取 0.8g 木质素,3.2g 石油沥青和适量的水加入到球磨机中,室温下混合球磨 5 小时,将球磨后得到的浆料烘干后装入磁舟中放进管式炉;通入带有甲苯的氩气作为保护气,以 1°C/min 的速率升至 500°C,保温 2 小时,再以 3°C/min 的速率升至 1300°C,保温 2 小时;之后自然冷却至室温取出物料,粉碎后即得到最终的无定型碳材料。

[0115] 将上述制备得到的无定型碳材料作为电池负极材料的活性物质用于钠离子电池的制备,并进行电化学充放电测试。其制备过程和测试方法同实施例 4。测试电压范围为 0V ~ 3V,结果见下表 1。

[0116] 实施例 13

[0117] 称取 0.8g 木质素,3.2g 石油沥青和适量的水加入到球磨机中,室温下混合球磨 5 小时,将球磨后得到的浆料烘干后装入磁舟中放进管式炉;通入氩气作为保护气,以 1°C/

min 的速率升至 500℃,保温 2 小时,再以 3℃/min 的速率升至 1450℃,保温 2 小时;之后自然冷却至室温取出物料,粉碎后即得到最终的无定型碳材料。

[0118] 将上述制备得到的无定型碳材料作为电池负极材料的活性物质用于钠离子电池的制备,并进行电化学充放电测试。其制备过程和测试方法同实施例 4。测试电压范围为 0V ~ 3V,结果见下表 1。

[0119] 实施例 14

[0120] 称取 0.8g 木质素,3.2g 石油沥青和适量的水加入到球磨机中,室温下混合球磨 5 小时,将球磨后得到的浆料烘干后装入磁舟中放进管式炉;通入氩气作为保护气,以 1℃/min 的速率升至 500℃,保温 2 小时,再以 3℃/min 的速率升至 1600℃,保温 2 小时;之后自然冷却至室温取出物料,粉碎后即得到最终的无定型碳材料。

[0121] 将上述制备得到的无定型碳材料作为电池负极材料的活性物质用于钠离子电池的制备,并进行电化学充放电测试。其制备过程和测试方法同实施例 4。测试电压范围为 0V ~ 3V,结果见下表 1。

[0122] 实施例 15

[0123] 称取 1.6g 木质素,2.4g 石油沥青和适量的水加入到球磨机中,室温下混合球磨 5 小时,将球磨后得到的浆料烘干后装入磁舟中放进管式炉;通入氩气作为保护气,以 1℃/min 的速率升至 500℃,保温 2 小时,再以 3℃/min 的速率升至 1300℃,保温 2 小时;之后自然冷却至室温取出物料,粉碎后即得到最终的无定型碳材料。

[0124] 将上述制备得到的无定型碳材料作为电池负极材料的活性物质用于钠离子电池的制备,并进行电化学充放电测试。其制备过程和测试方法同实施例 4,唯一的区别是在电解液中加入 1% 的氟化碳酸乙烯酯 (FEC)。测试电压范围为 0V ~ 3V,结果见下表 1。

[0125] 实施例 16

[0126] 称取 1.6g 木质素,2.4g 石油沥青和适量的水加入到球磨机中,室温下混合球磨 5 小时,将球磨后得到的浆料烘干后装入磁舟中放进管式炉;通入氩气作为保护气,以 1℃/min 的速率升至 500℃,保温 2 小时,再以 3℃/min 的速率升至 1450℃,保温 2 小时;之后自然冷却至室温取出物料,粉碎后即得到最终的无定型碳材料。

[0127] 将上述制备得到的无定型碳材料作为电池负极材料的活性物质用于钠离子电池的制备,并进行电化学充放电测试。其制备过程和测试方法同实施例 4。测试电压范围为 0V ~ 3V,结果见下表 1。

[0128] 实施例 17

[0129] 称取 1.6g 木质素,2.4g 石油沥青和适量的水加入到球磨机中,室温下混合球磨 5 小时,将球磨后得到的浆料烘干后装入磁舟中放进管式炉;通入氩气作为保护气,以 1℃/min 的速率升至 500℃,保温 2 小时,再以 3℃/min 的速率升至 1600℃,保温 2 小时;之后自然冷却至室温取出物料,粉碎后即得到最终的无定型碳材料。

[0130] 将上述制备得到的无定型碳材料作为电池负极材料的活性物质用于钠离子电池的制备,并进行电化学充放电测试。其制备过程和测试方法同实施例 4。测试电压范围为 0V ~ 3V,结果见下表 1。

[0131] 实施例 18

[0132] 称取 2.4g 木质素,1.6g 石油沥青和适量的水加入到球磨机中,室温下混合球磨 5

小时,将球磨后得到的浆料烘干后装入磁舟中放进管式炉;通入氩气作为保护气,以 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 500°C ,保温 2 小时,再以 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 1300°C ,保温 2 小时;之后自然冷却至室温取出物料,粉碎后即得到最终的无定型碳材料。

[0133] 将上述制备得到的无定型碳材料作为电池负极材料的活性物质用于钠离子电池的制备,并进行电化学充放电测试。其制备过程和测试方法同实施例 4,唯一的区别是在电解液中加入 1% 的碳酸亚乙烯酯 (VC)。测试电压范围为 $0\text{V} \sim 3\text{V}$,结果见下表 1。

[0134] 实施例 19

[0135] 称取 2.4g 木质素,1.6g 石油沥青和适量的水加入到球磨机中,室温下混合球磨 5 小时,将球磨后得到的浆料烘干后装入磁舟中放进管式炉;通入氩气作为保护气,以 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 500°C ,保温 2 小时,再以 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 1450°C ,保温 2 小时;之后自然冷却至室温取出物料,粉碎后即得到最终的无定型碳材料。

[0136] 将上述制备得到的无定型碳材料作为电池负极材料的活性物质用于钠离子电池的制备,并进行电化学充放电测试。其制备过程和测试方法同实施例 4。测试电压范围为 $0\text{V} \sim 3\text{V}$,结果见下表 1。

[0137] 实施例 20

[0138] 称取 2.4g 木质素,1.6g 石油沥青和适量的水加入到球磨机中,室温下混合球磨 5 小时,将球磨后得到的浆料烘干后装入磁舟中放进管式炉;通入氩气作为保护气,以 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 500°C ,保温 2 小时,再以 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 1600°C ,保温 2 小时;之后自然冷却至室温取出物料,粉碎后即得到最终的无定型碳材料。

[0139] 将上述制备得到的无定型碳材料作为电池负极材料的活性物质用于钠离子电池的制备,并进行电化学充放电测试。其制备过程和测试方法同实施例 4。测试电压范围为 $0\text{V} \sim 3\text{V}$,结果见下表 1。

[0140] 实施例 21

[0141] 称取 3.2g 木质素,0.8g 石油沥青和适量的水加入到球磨机中,室温下混合球磨 5 小时,将球磨后得到的浆料烘干后装入磁舟中放进管式炉;通入氩气作为保护气,以 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 500°C ,保温 2 小时,再以 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 1300°C ,保温 2 小时;之后自然冷却至室温取出物料,粉碎后即得到最终的无定型碳材料。

[0142] 将上述制备得到的无定型碳材料作为电池负极材料的活性物质用于钠离子电池的制备,并进行电化学充放电测试。其制备过程和测试方法同实施例 4,唯一的区别在于水系粘结剂用的是水溶性羧甲基纤维素-丁苯橡胶 (CMC-SBR)。测试电压范围为 $0\text{V} \sim 3\text{V}$,结果见下表 1。

[0143] 实施例 22

[0144] 称取 3.2g 木质素,0.8g 石油沥青和适量的水加入到球磨机中,室温下混合球磨 5 小时,将球磨后得到的浆料烘干后装入磁舟中放进管式炉;通入氩气作为保护气,以 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 500°C ,保温 2 小时,再以 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 1450°C ,保温 2 小时;之后自然冷却至室温取出物料,粉碎后即得到最终的无定型碳材料。

[0145] 将上述制备得到的无定型碳材料作为电池负极材料的活性物质用于钠离子电池的制备,并进行电化学充放电测试。其制备过程和测试方法同实施例 4。测试电压范围为 $0\text{V} \sim 3\text{V}$,结果见下表 1。

[0146] 实施例 23

[0147] 称取 3.2g 木质素,0.8g 石油沥青和适量的水加入到球磨机中,室温下混合球磨 5 小时,将球磨后得到的浆料烘干后装入磁舟中放进管式炉;通入氩气作为保护气,以 1°C/min 的速率升至 500°C,保温 2 小时,再以 3°C/min 的速率升至 1600°C,保温 2 小时;之后自然冷却至室温取出物料,粉碎后即得到最终的无定型碳材料。

[0148] 将上述制备得到的无定型碳材料作为电池负极材料的活性物质用于钠离子电池的制备,并进行电化学充放电测试。其制备过程和测试方法同实施例 4。测试电压范围为 0V ~ 3V,结果见下表 1。

[0149] 对比例 1

[0150] 称取 4g 木质素放进管式炉,并通入氩气作为保护气,以 1°C/min 的速率升至 500°C,保温 2 小时,再以 3°C/min 的速率升至 1300°C,保温 2 小时;之后自然冷却至室温取出物料,粉碎后即得到最终的无定型碳材料。经测量,产碳率为 40%。其 XRD 图谱和 Raman 光谱参见图 26 和图 27。

[0151] 由此可见,相对于仅采用硬碳前驱体制备得到的无定型碳材料来说,本发明通过将硬碳前驱体与软碳前驱体复合制备无定型碳材料,能够显著的提高产碳率。

[0152] 对比例 2

[0153] 称取 4g 石油沥青放进管式炉,并通入氩气作为保护气,以 1°C/min 的速率升至 500°C,保温 2 小时,再以 3°C/min 的速率升至 1300°C,保温 2 小时;之后自然冷却至室温取出物料,粉碎后即得到最终的无定型碳材料。经测量,产碳率为 65%。其 XRD 图谱和 Raman 光谱参见图 28 和图 29。

[0154] 将上述制备得到的无定型碳材料作为电池负极材料的活性物质用于钠离子电池的制备,并进行电化学充放电测试。其制备过程和测试方法同实施例 4。测试电压范围为 0V ~ 3V,测试结果见图 30,可逆比容量为 100mAh/g。

[0155] 由此可见,相对于仅采用软碳前驱体制备得到的无定型碳材料来说,利用本发明将硬碳前驱体与软碳前驱体复合制备的无定型碳材料,能够显著的提高电池的性能。

[0156]

实施 例	木质素与沥 青质量比	裂解温度 ($^{\circ}\text{C}$)	比容量 (mAh/g)	d_{002} (nm)	L_c (nm)	L_a (nm)
12	1:4	1300	150	0.363	2.036	4.402
13	1:4	1450	160	0.361	2.079	4.312
14	1:4	1600	140	0.360	2.142	4.218
15	1:1.5	1300	210	0.385	1.023	4.389
16	1:1.5	1450	220	0.382	1.094	4.218
17	1:1.5	1600	200	0.380	1.156	4.054
18	1:0.67	1300	240	0.401	0.812	4.348
19	1:0.67	1450	250	0.394	0.924	4.185
20	1:0.67	1600	230	0.386	1.023	4.028
21	1:0.25	1300	270	0.412	0.758	4.256
22	1:0.25	1450	280	0.406	0.846	4.174
23	1:0.25	1600	260	0.398	0.968	3.987

[0157] 表 1

[0158] 本发明上述实施例中提供的无定型碳材料制备简单、原材料资源丰富、成本低廉，是无污染的绿色材料，可以作为钠离子二次电池或锂离子二次电池的负极活性材料应用于二次电池中。采用本发明实施例提供的无定型碳材料制备获得的钠离子二次电池或锂离子二次电池，具有较高的工作电压和能量密度、循环稳定、安全性能好，可以应用于移动设备电源、电动汽车，以及太阳能发电、风力发电、智能电网调峰、分布电站、后备电源或通信基站的大规模储能设备。

[0159] 以上所述的具体实施方式，对本发明的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明，所应理解的是，以上所述仅为本发明的具体实施方式而已，并不用于限定本发明的保护范围，凡在本发明的精神和原则之内，所做的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

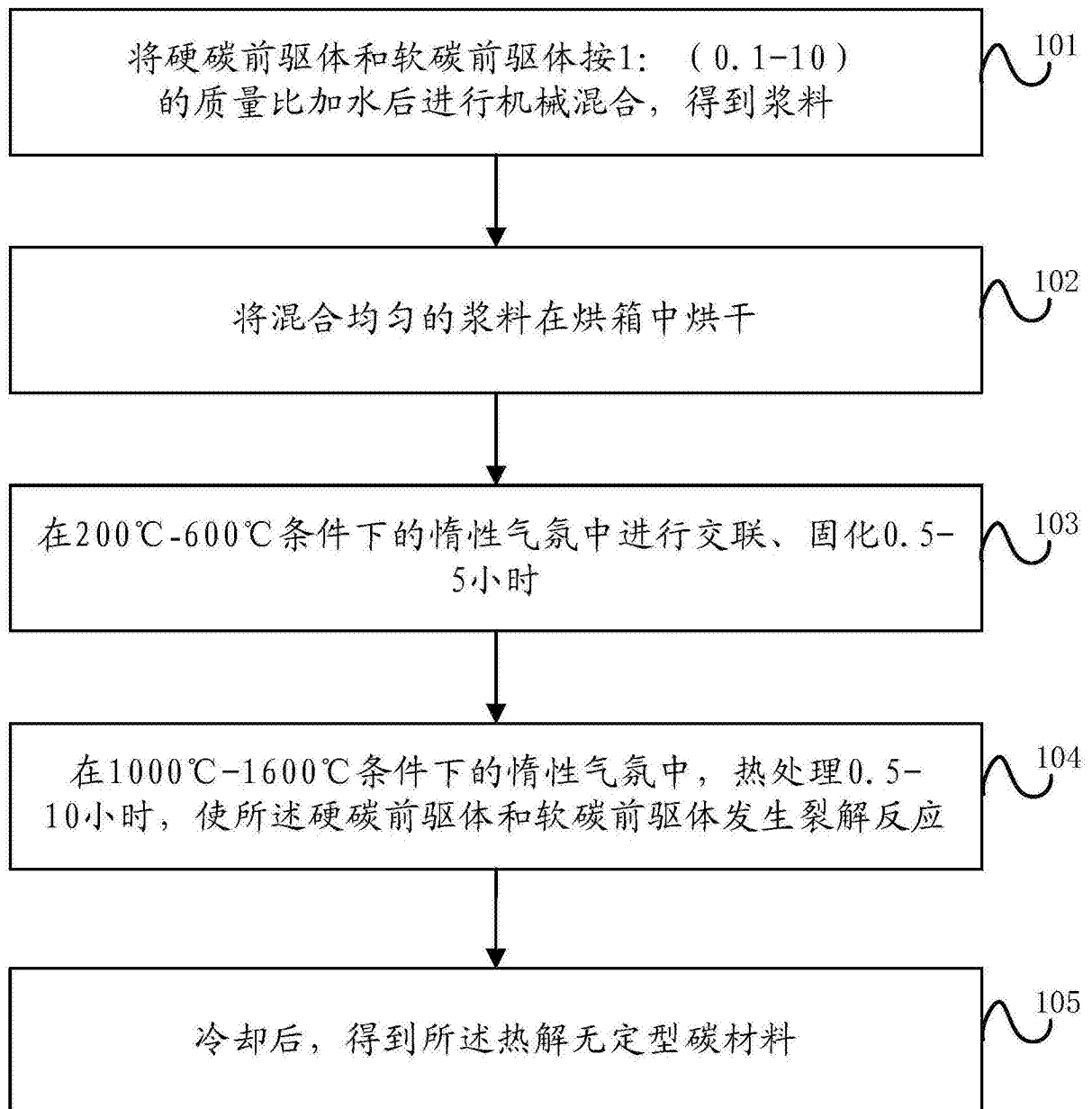


图 1

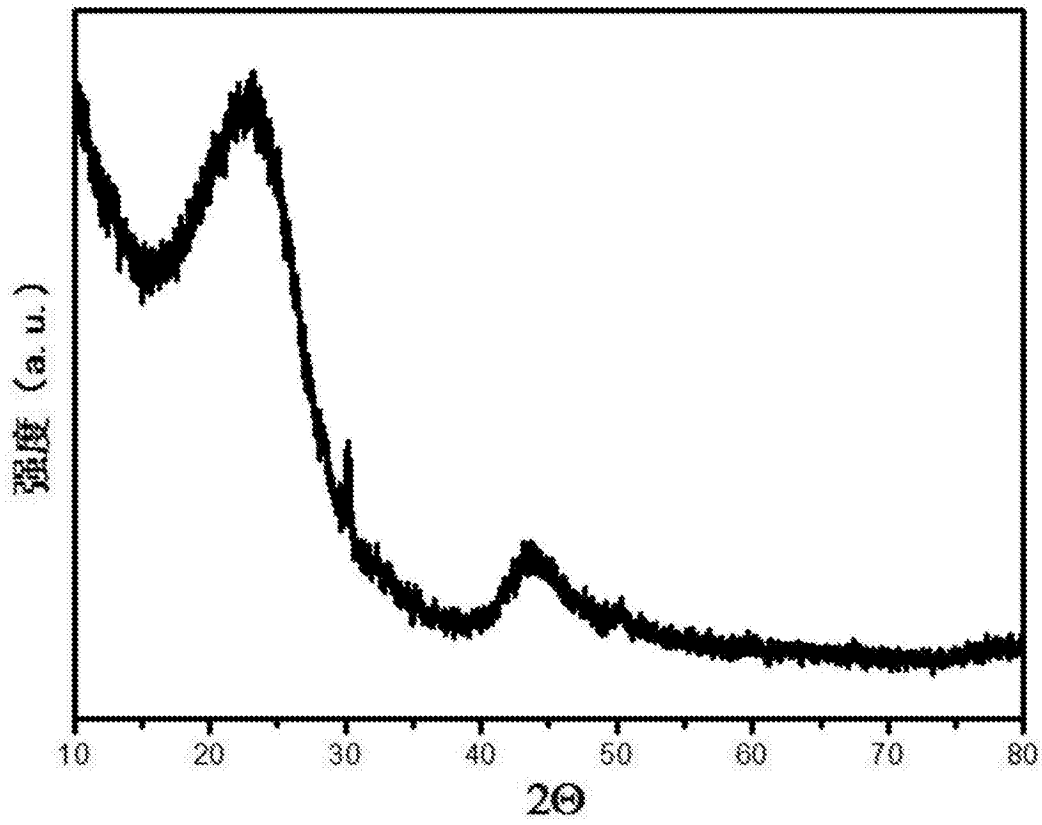


图 2

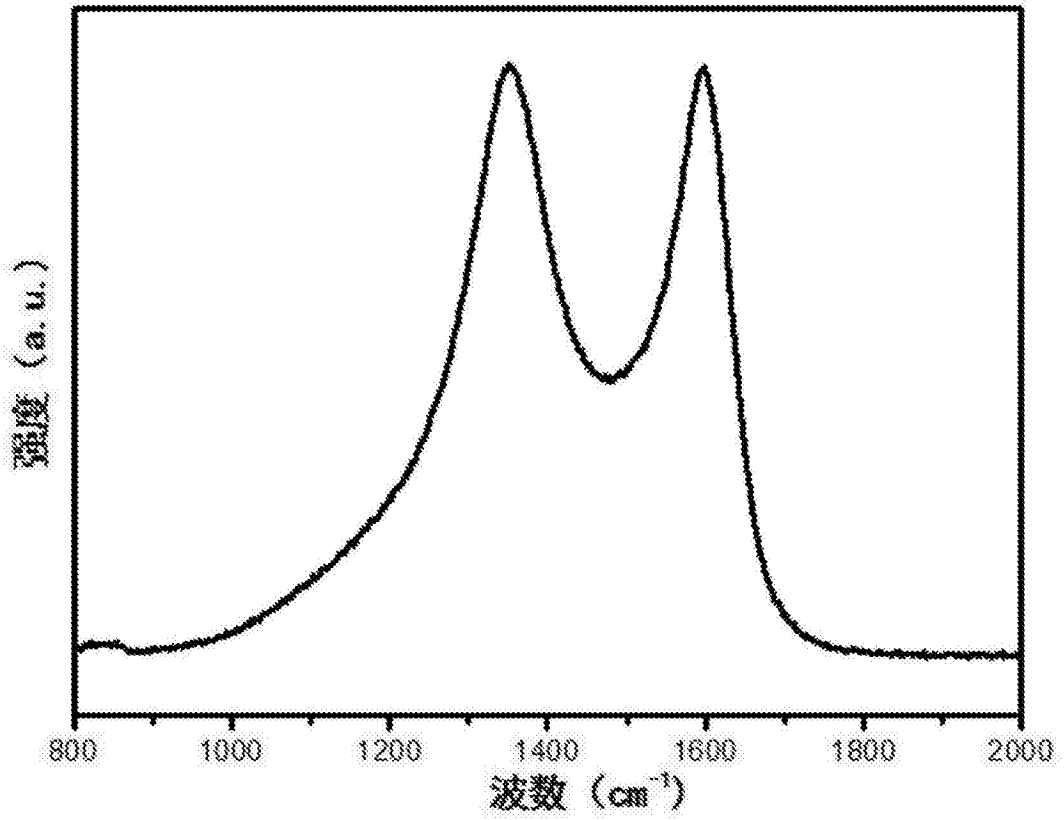


图 3

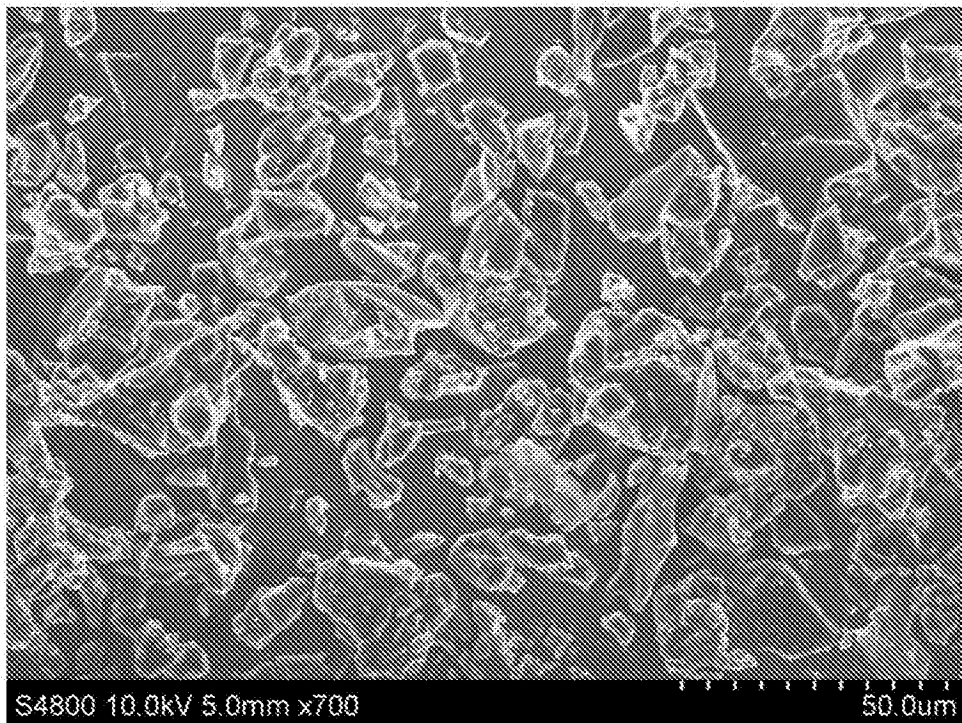


图 4

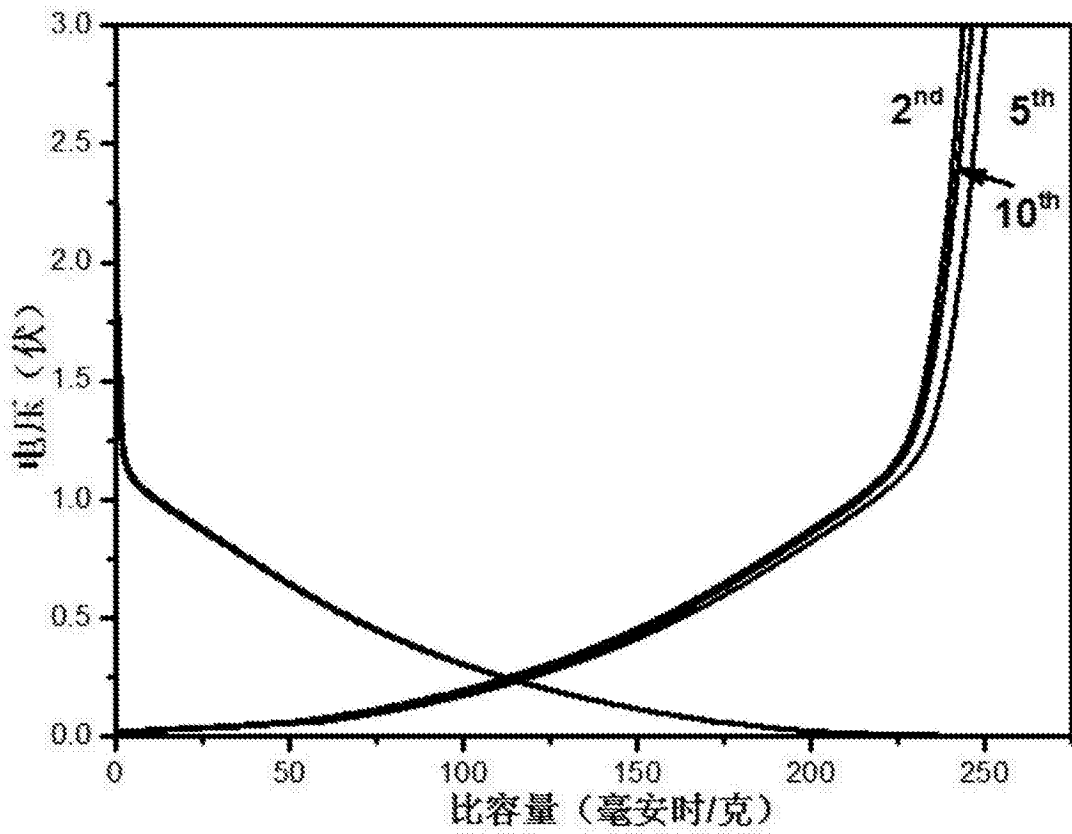


图 5

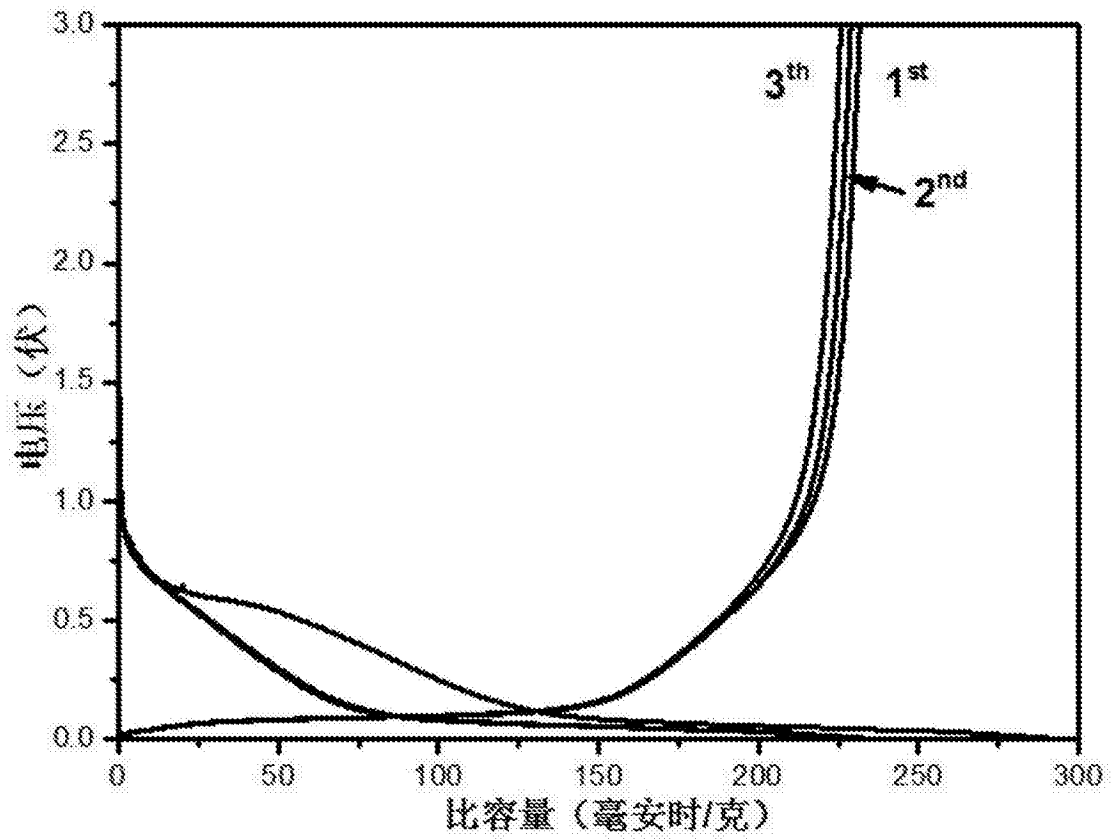


图 6

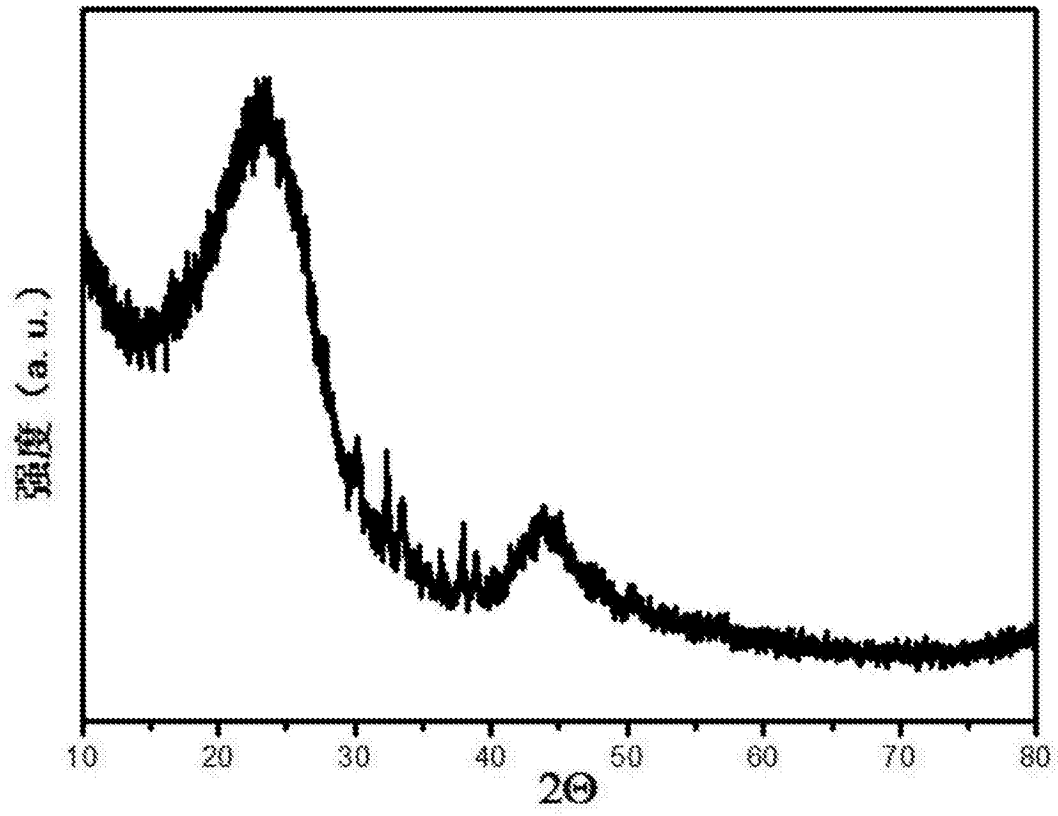


图 7

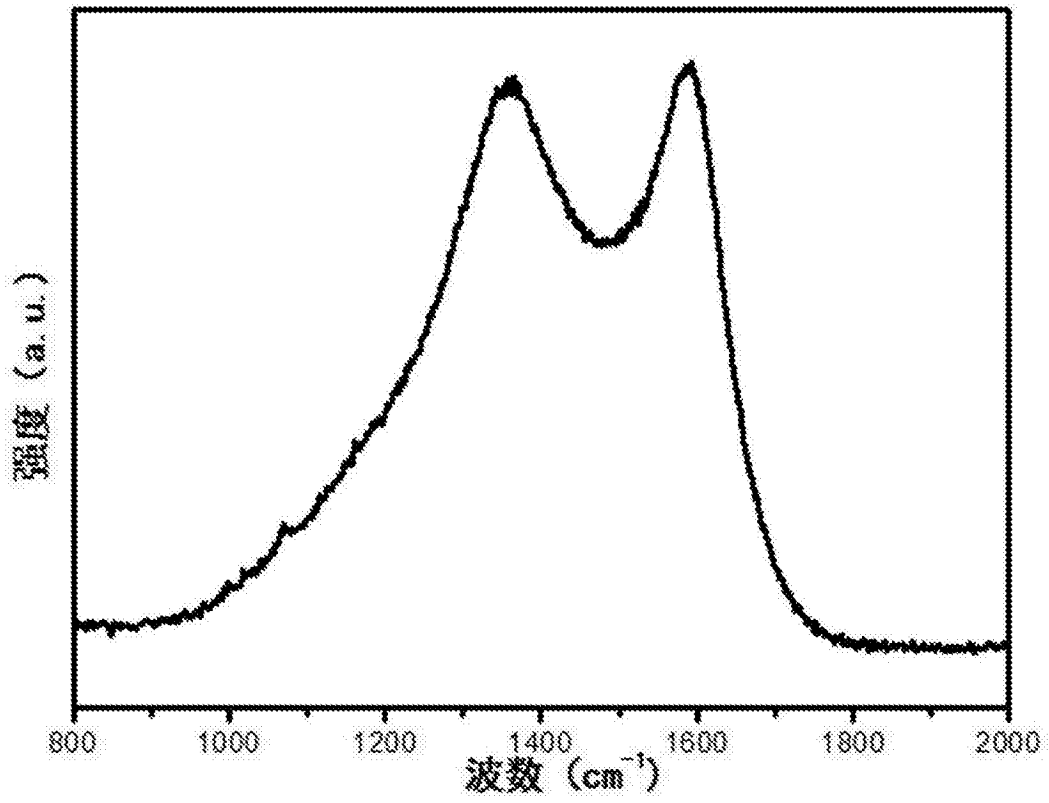


图 8

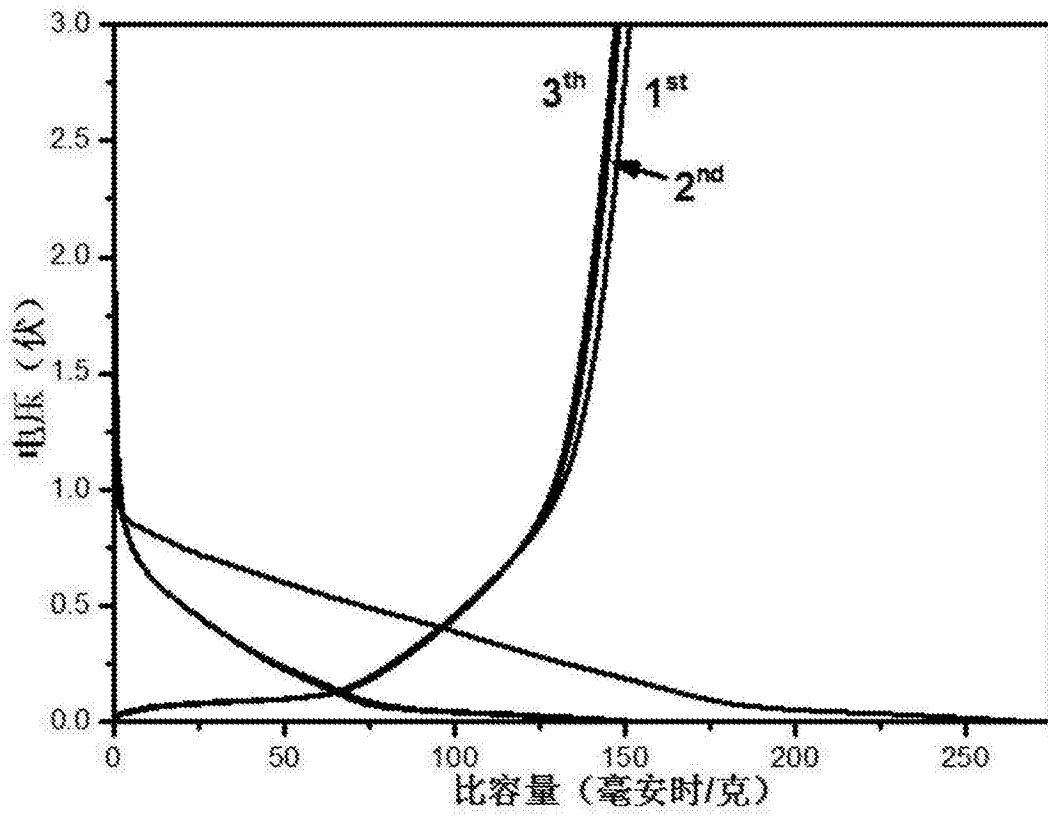


图 9

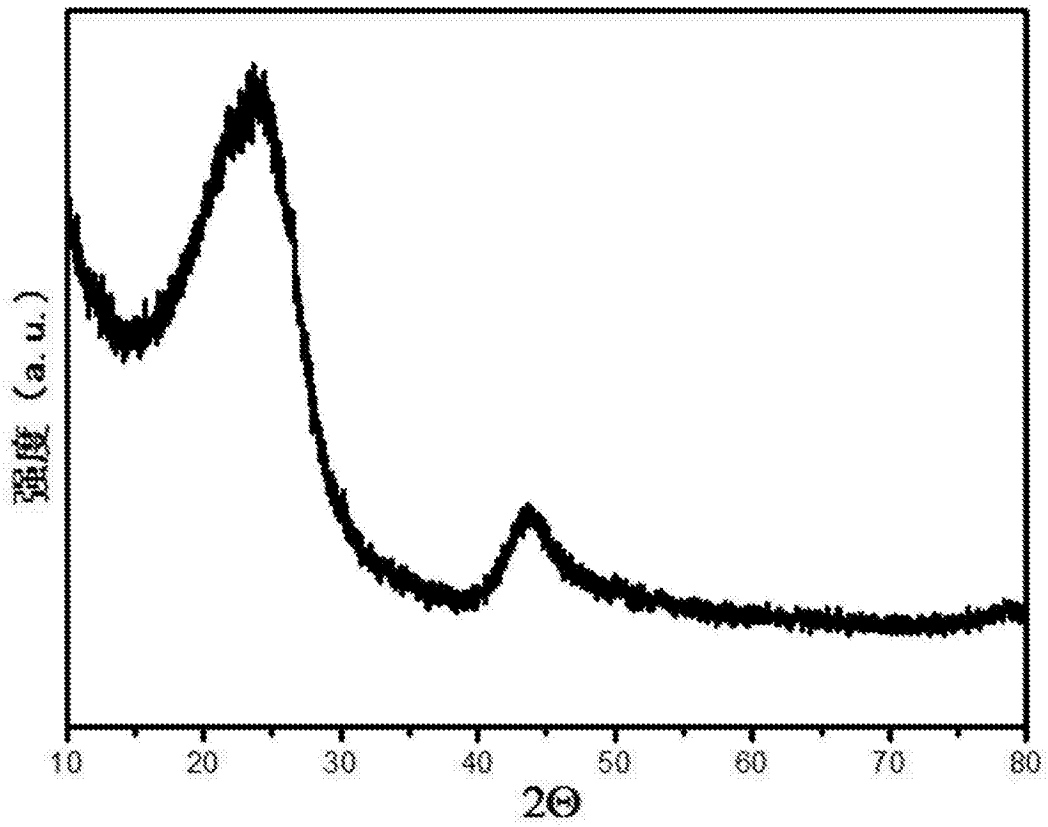


图 10

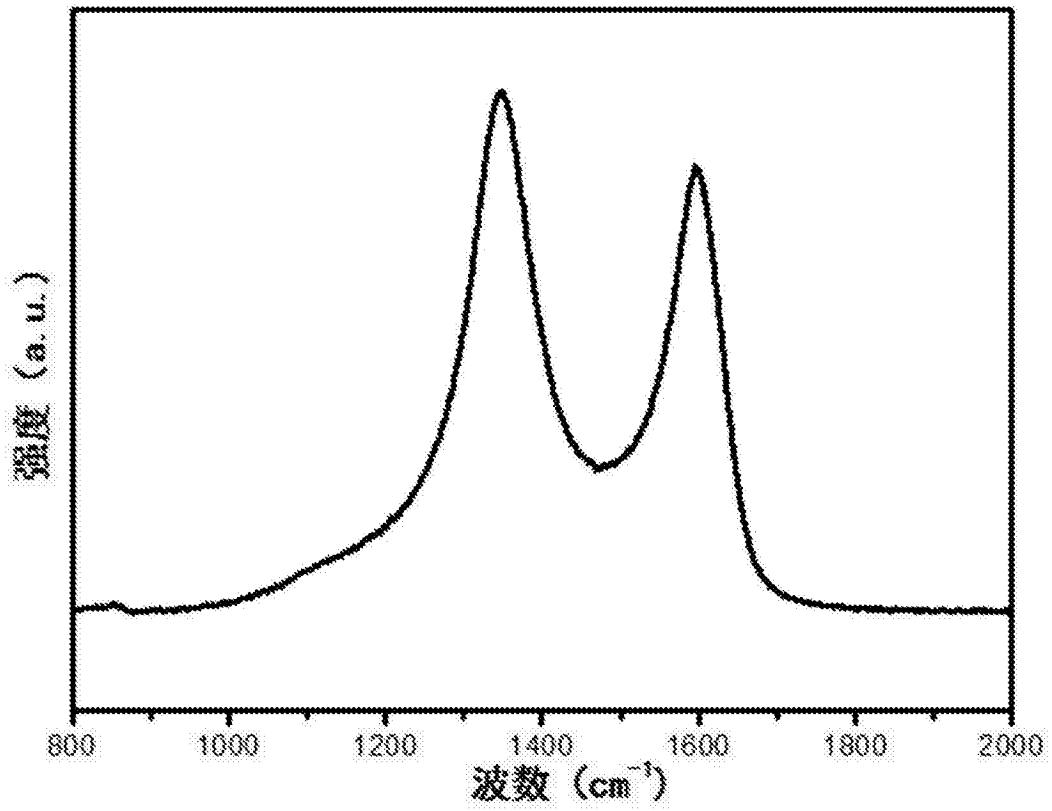


图 11

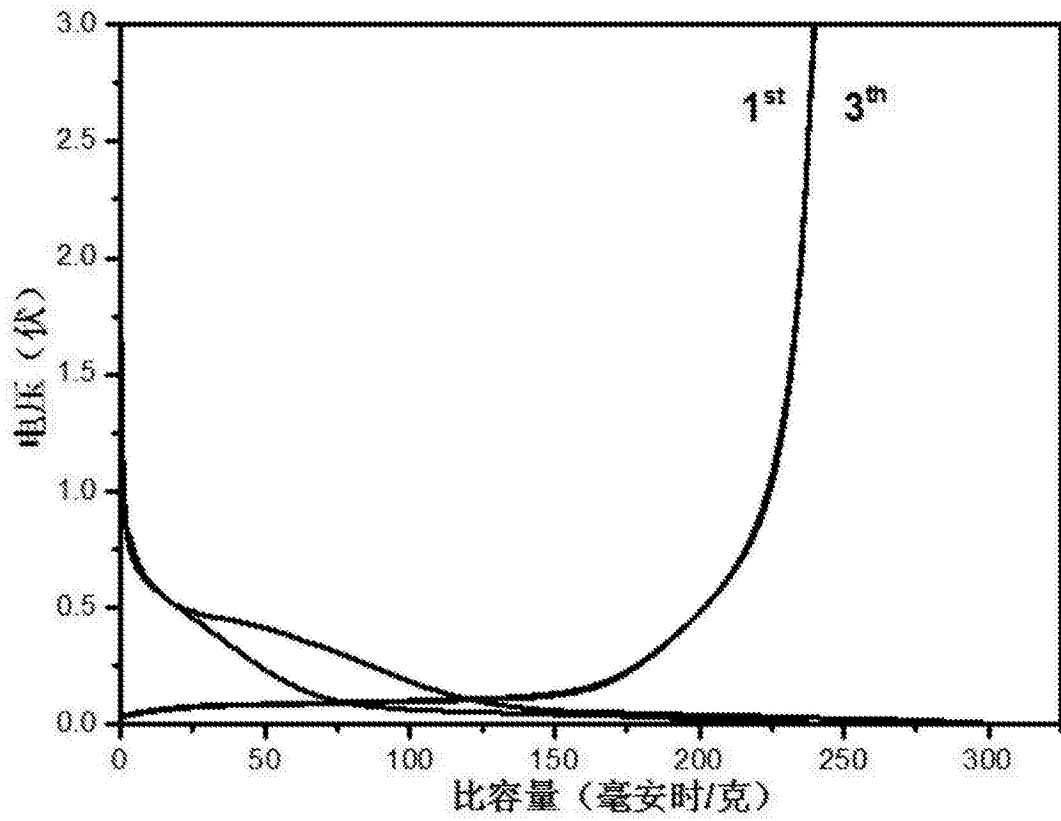


图 12

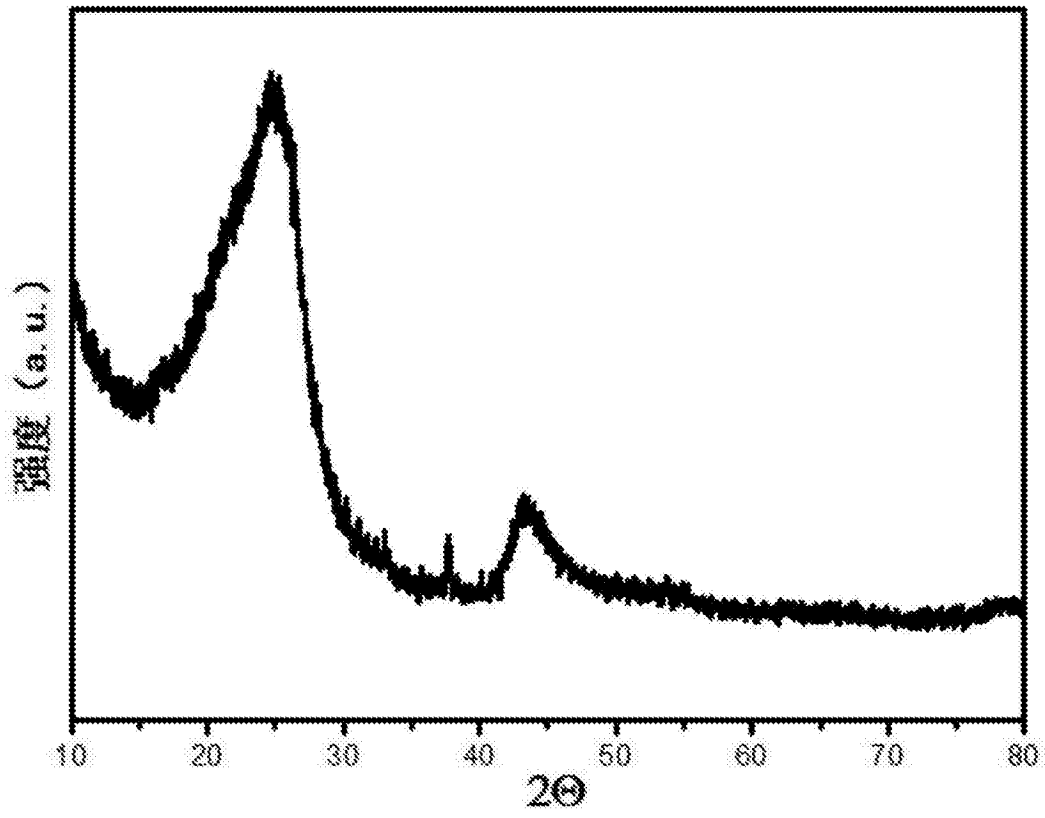


图 13

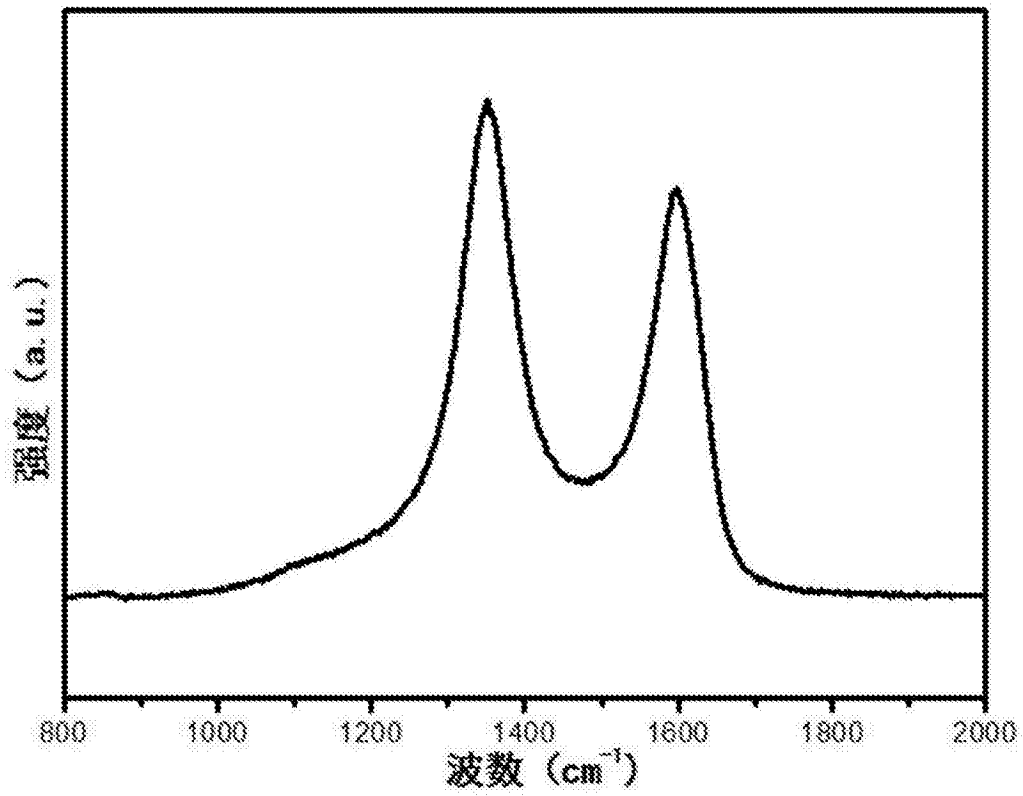


图 14

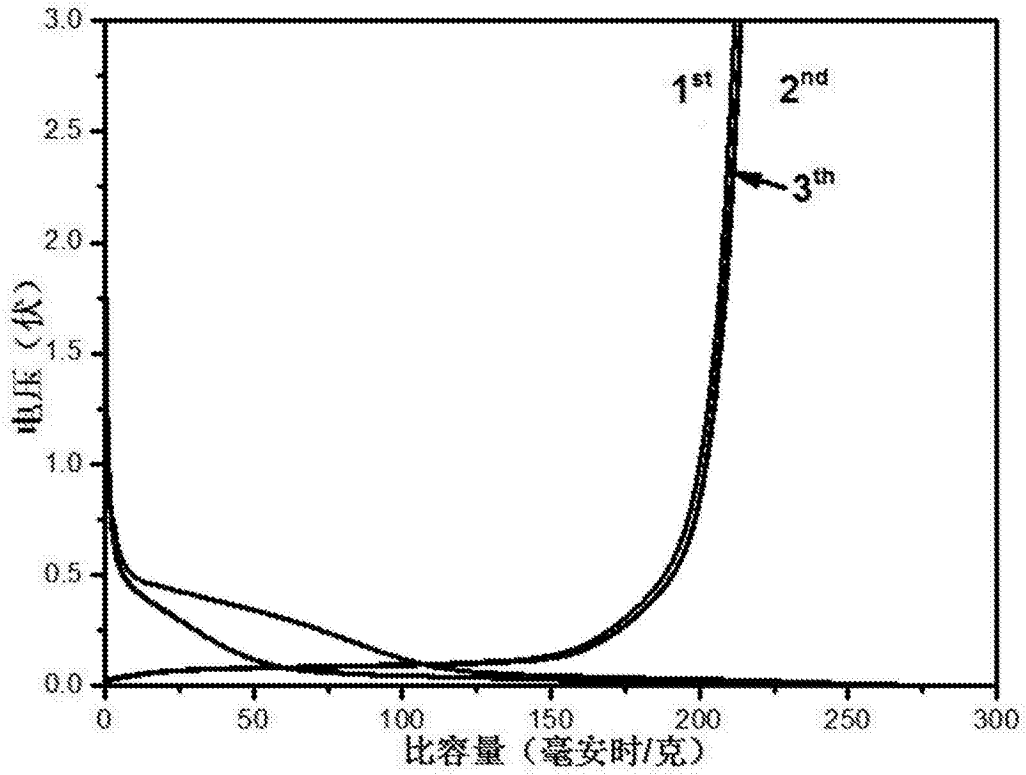


图 15

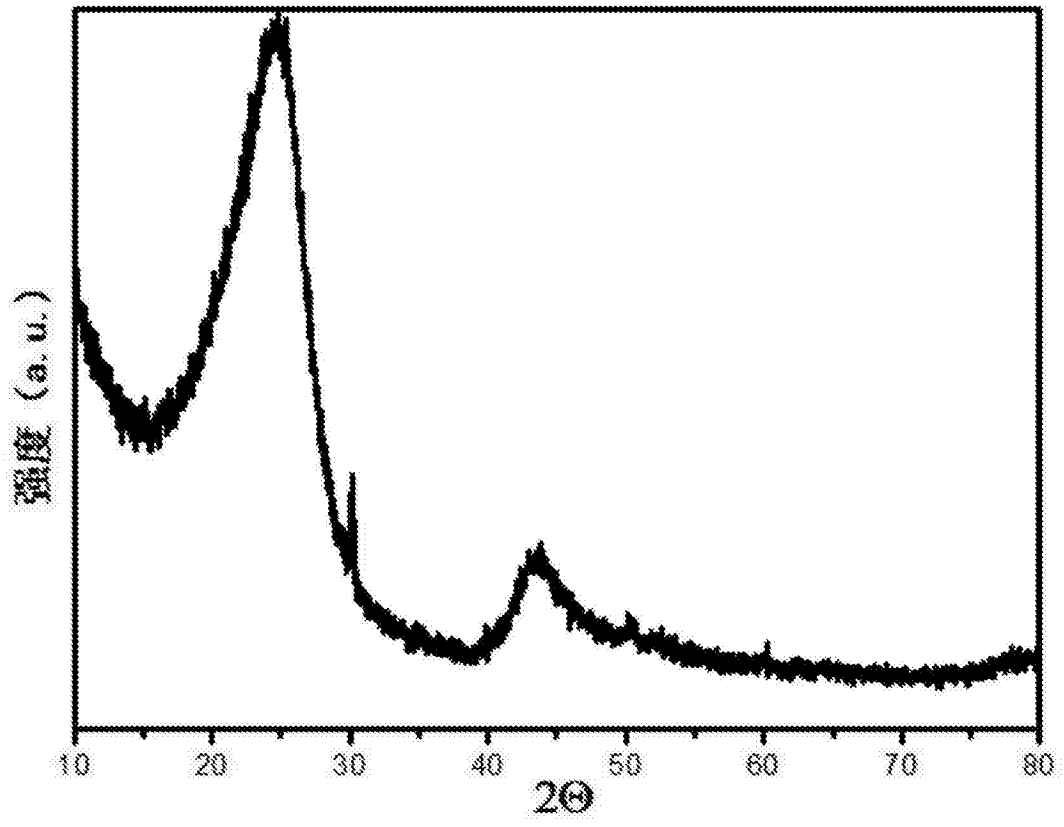


图 16

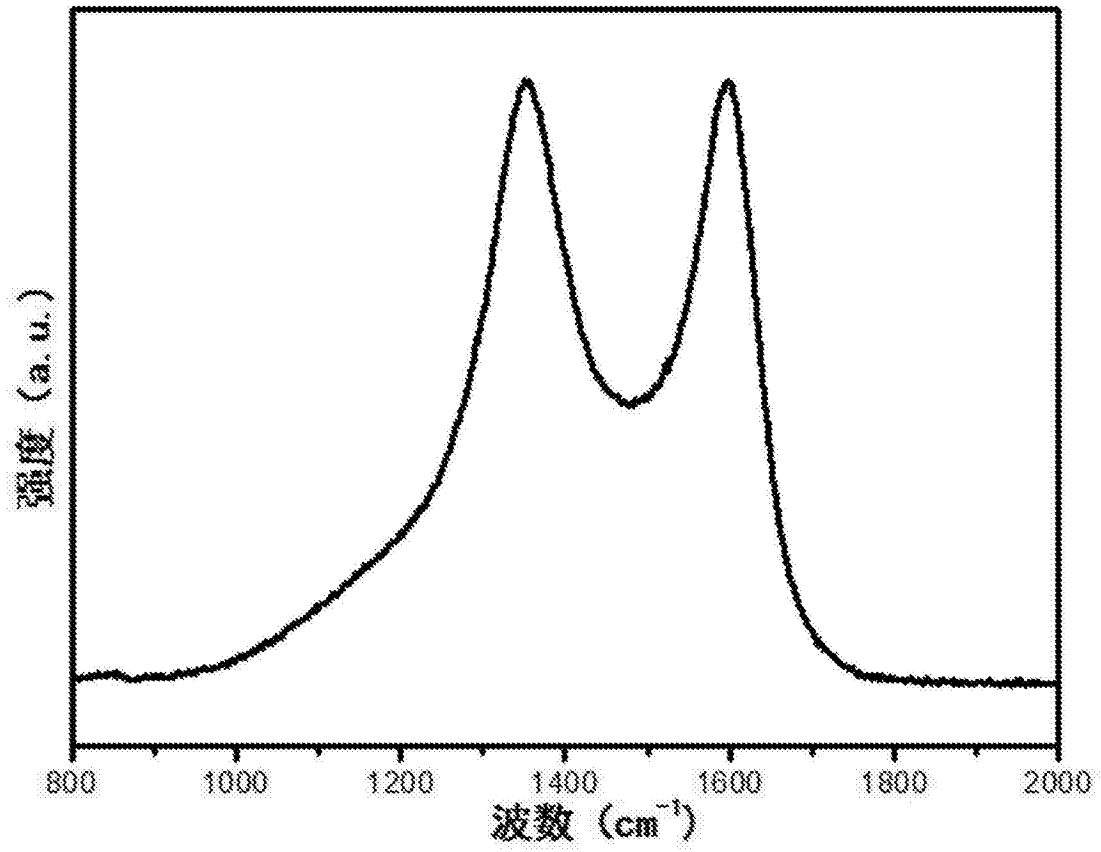


图 17

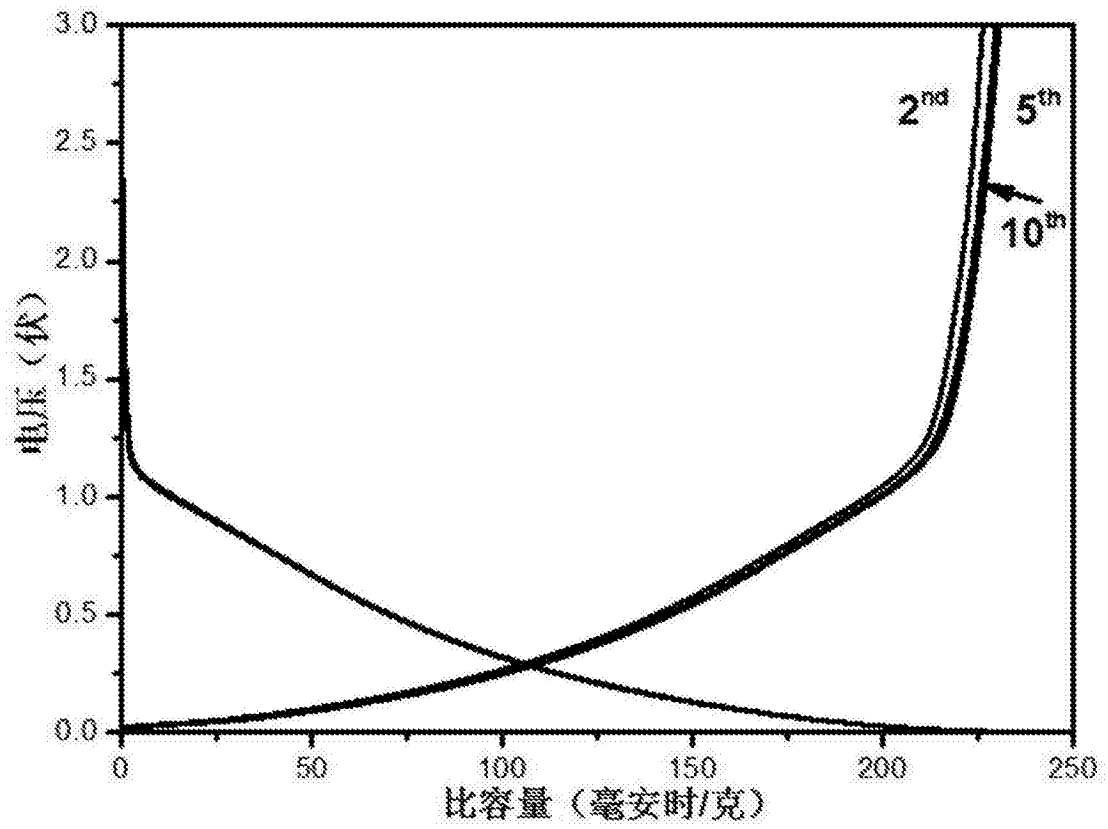


图 18

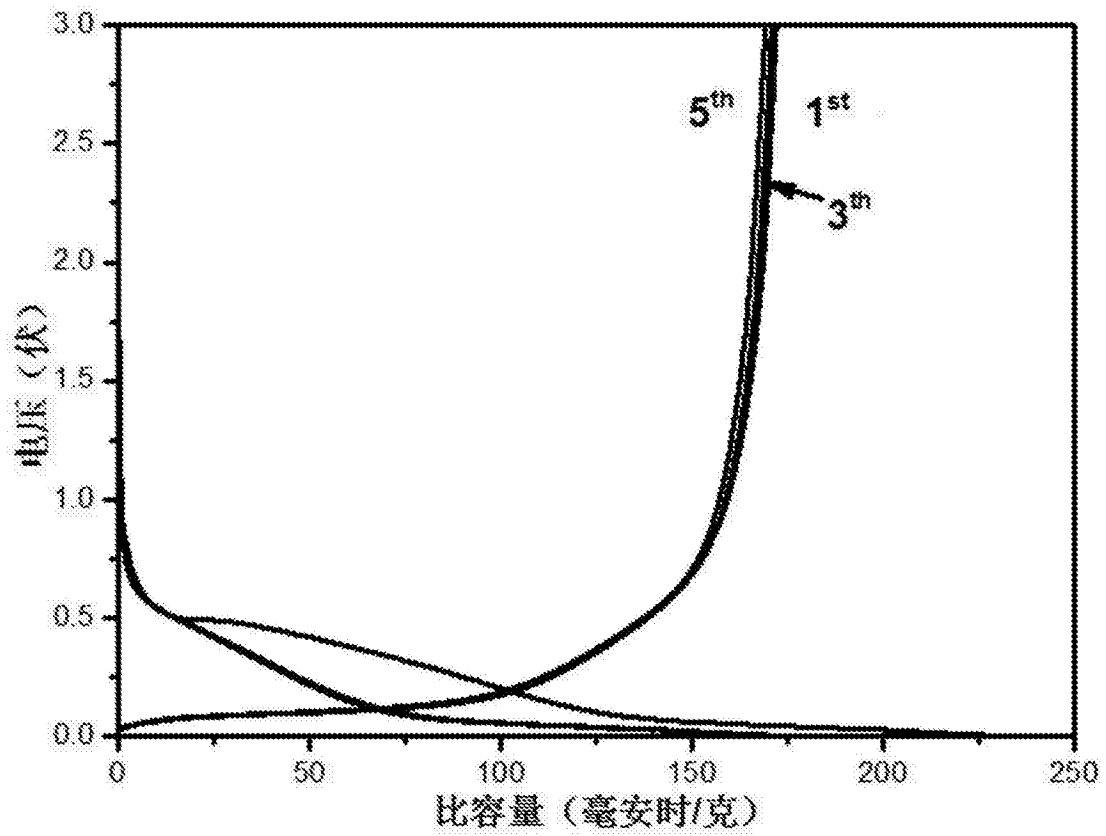


图 19

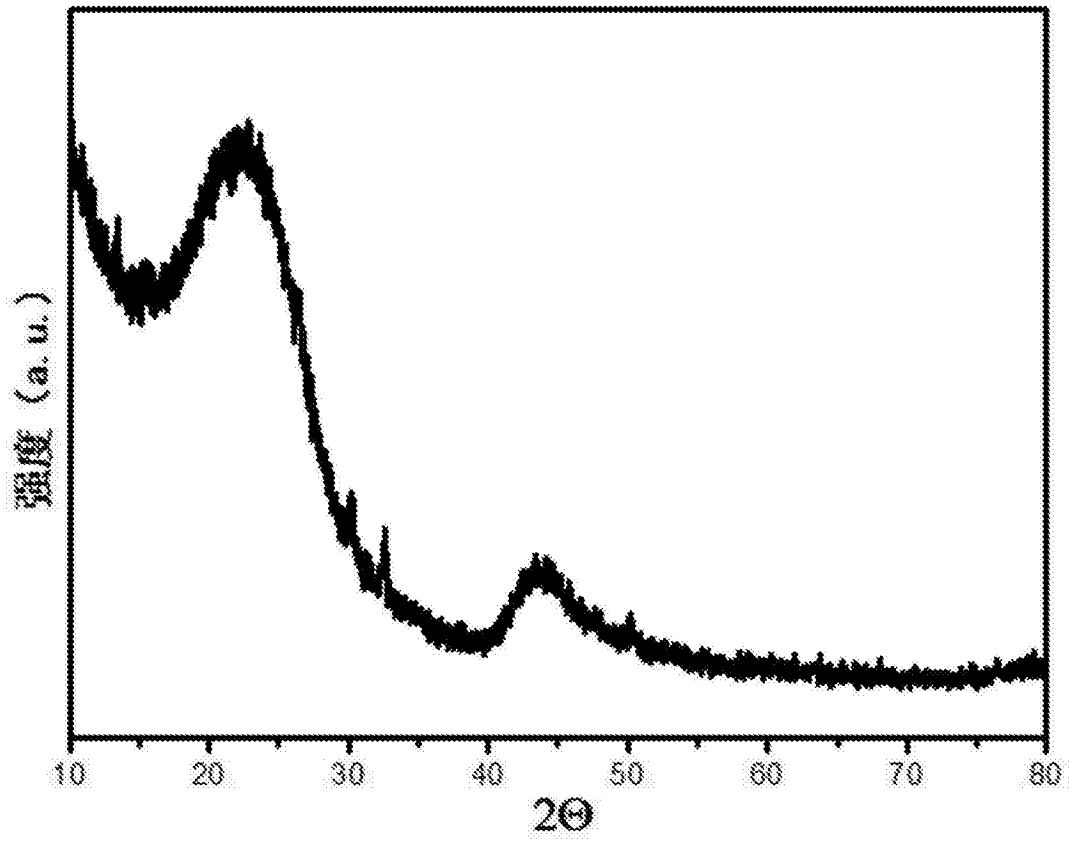


图 20

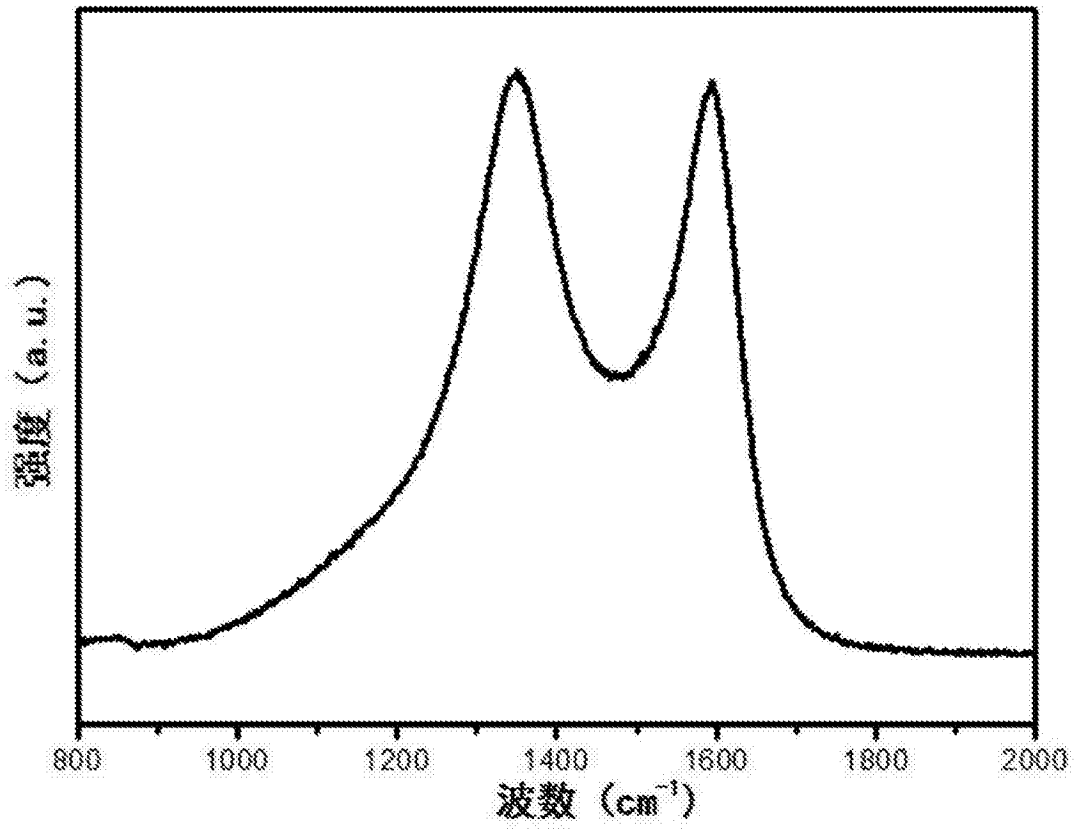


图 21

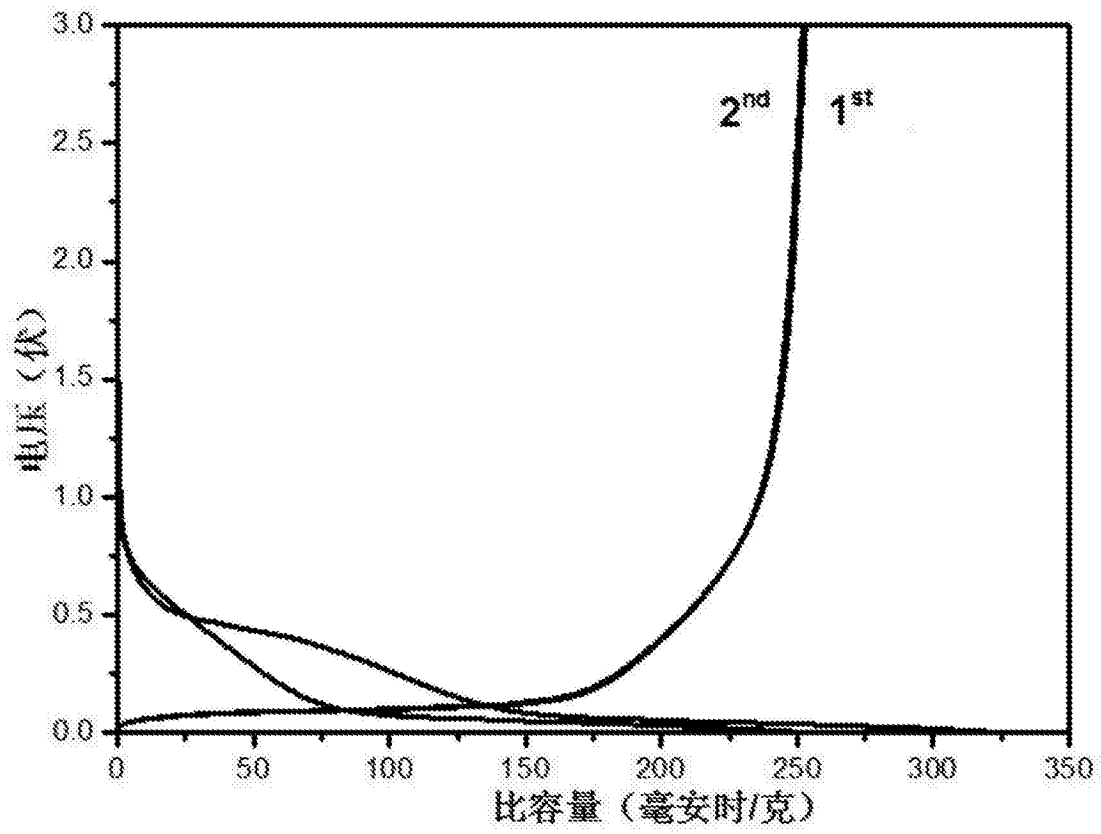


图 22

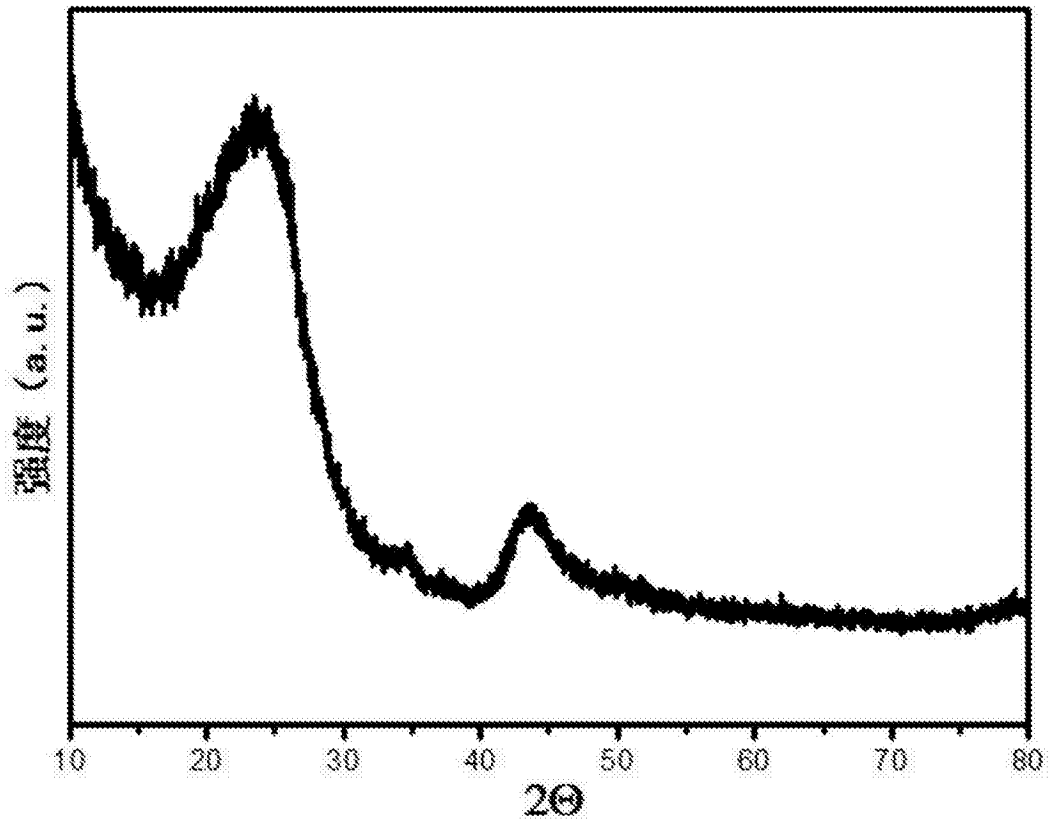


图 23

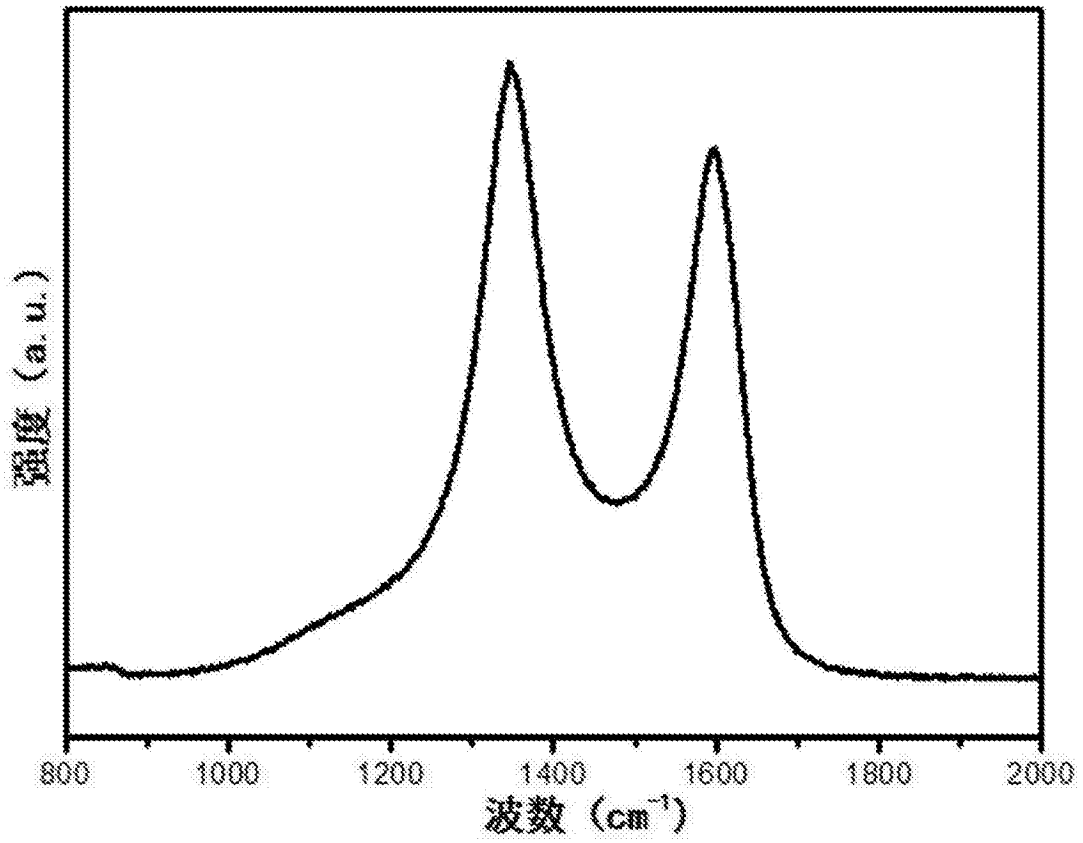


图 24

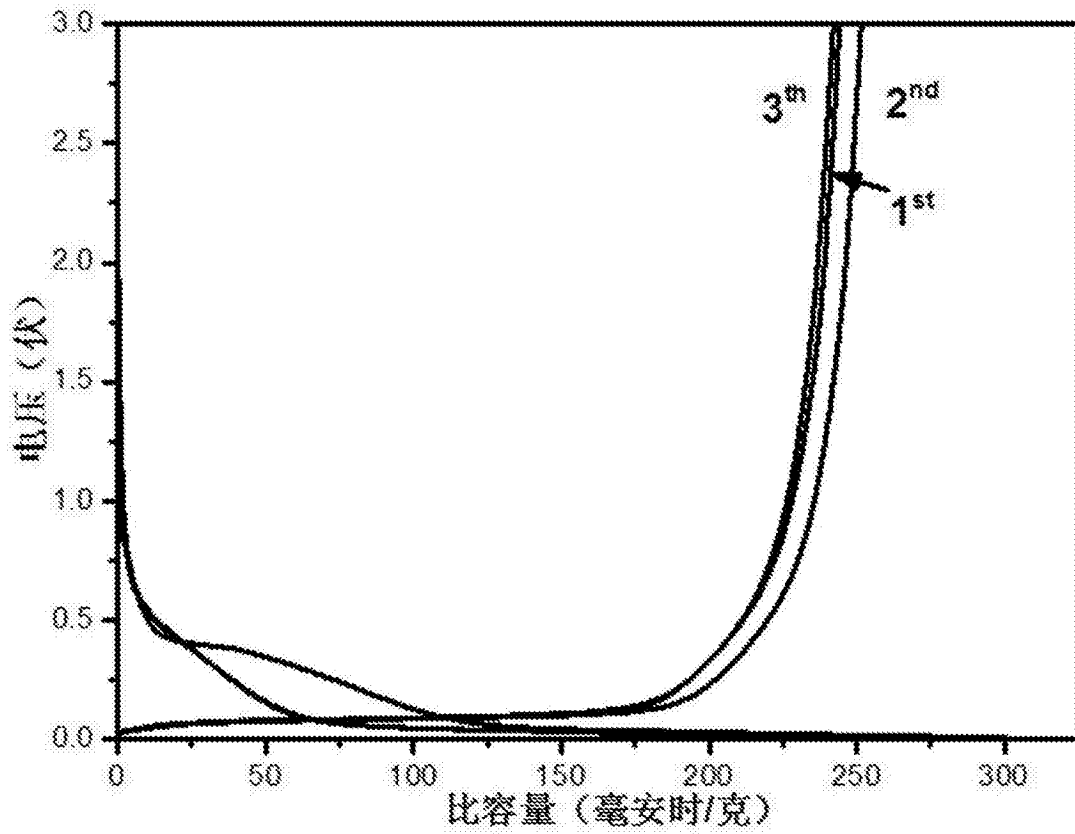


图 25

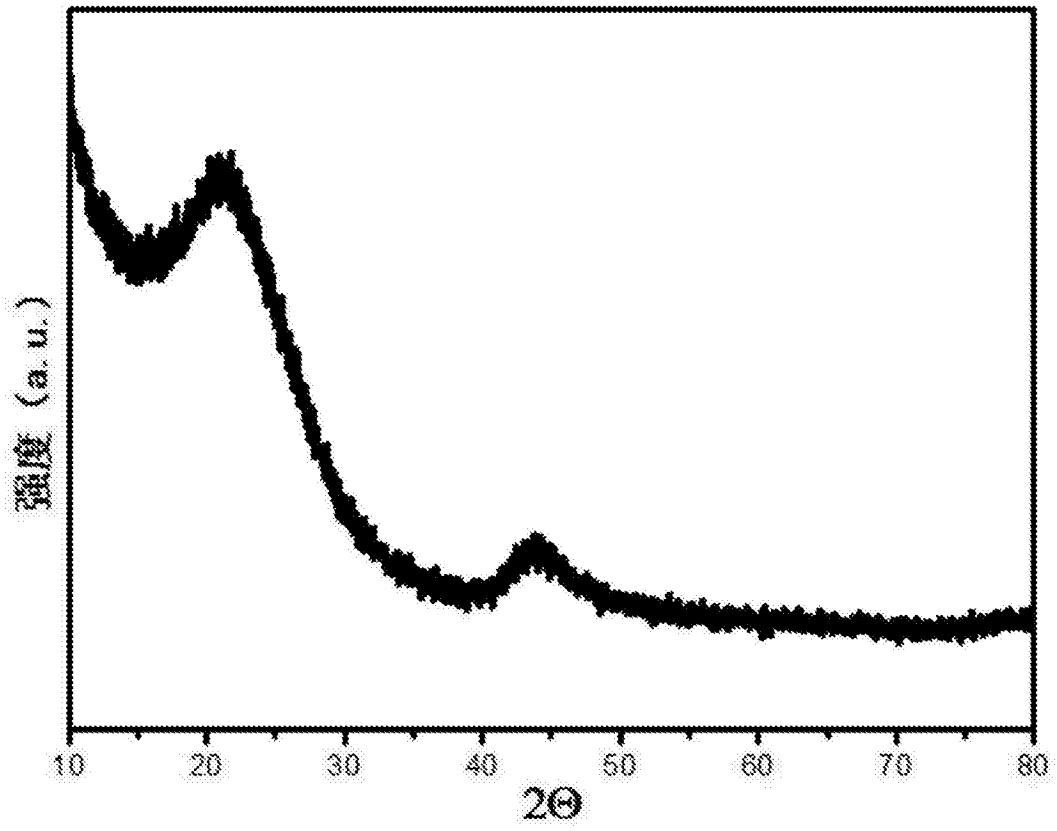


图 26

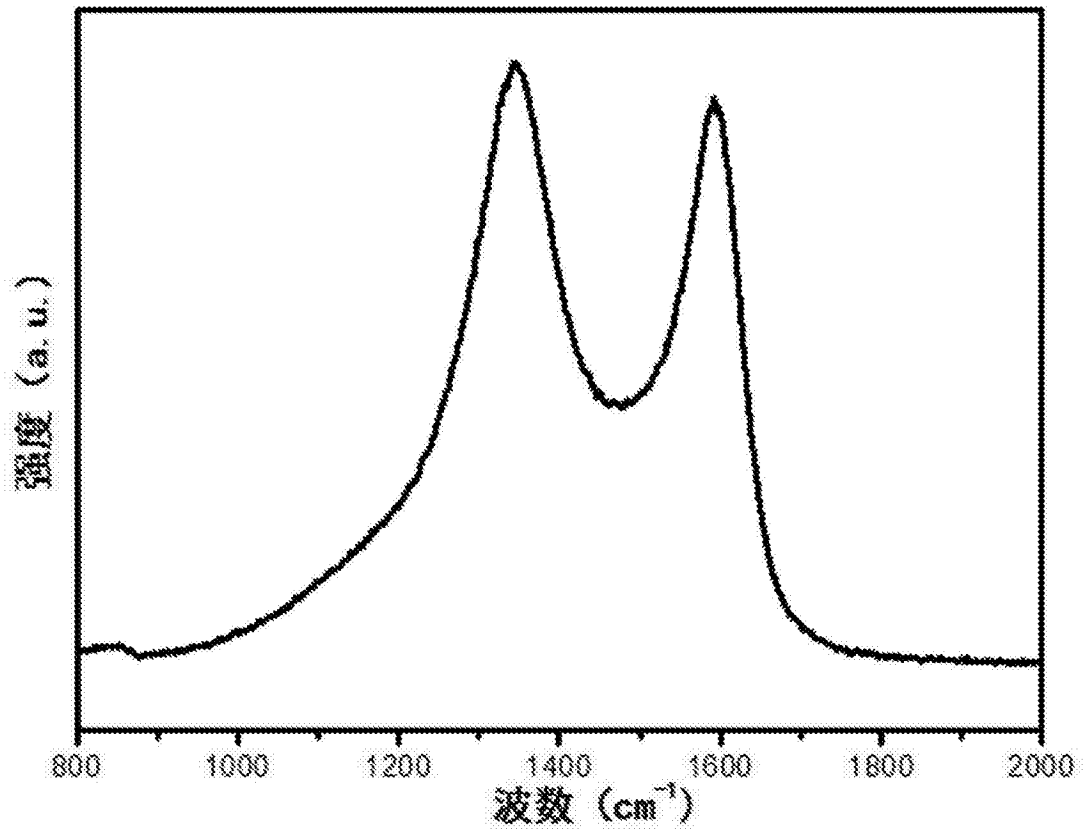


图 27

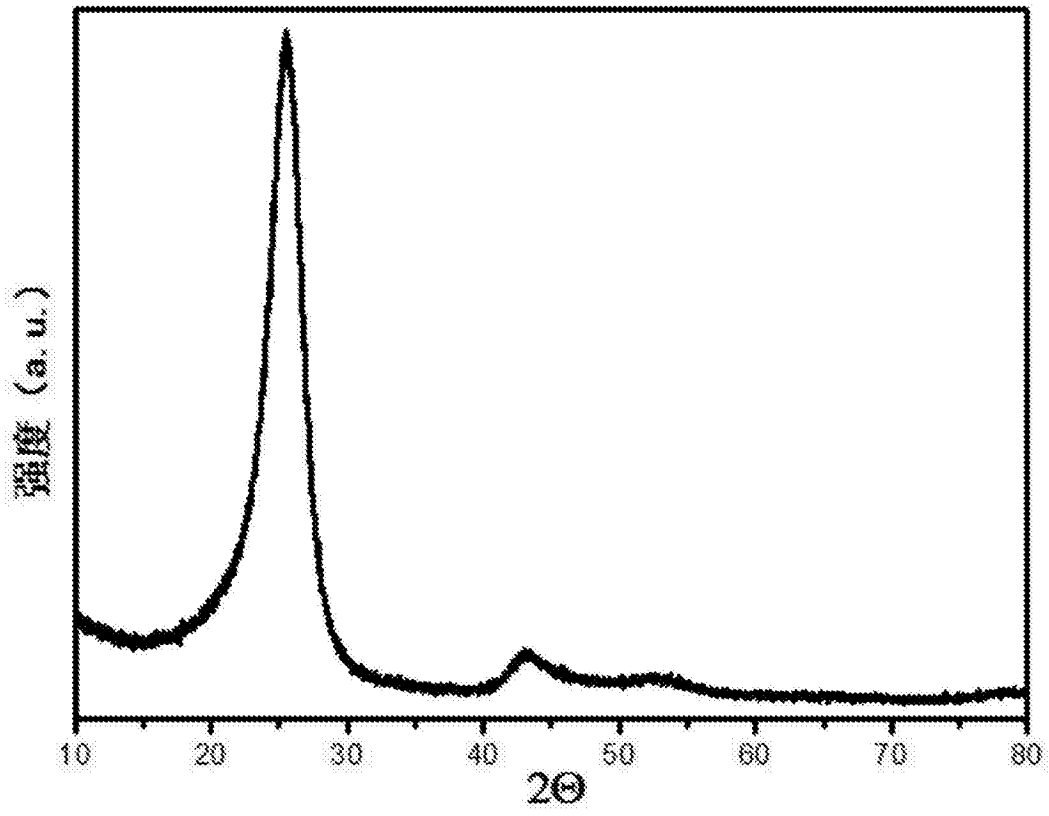


图 28

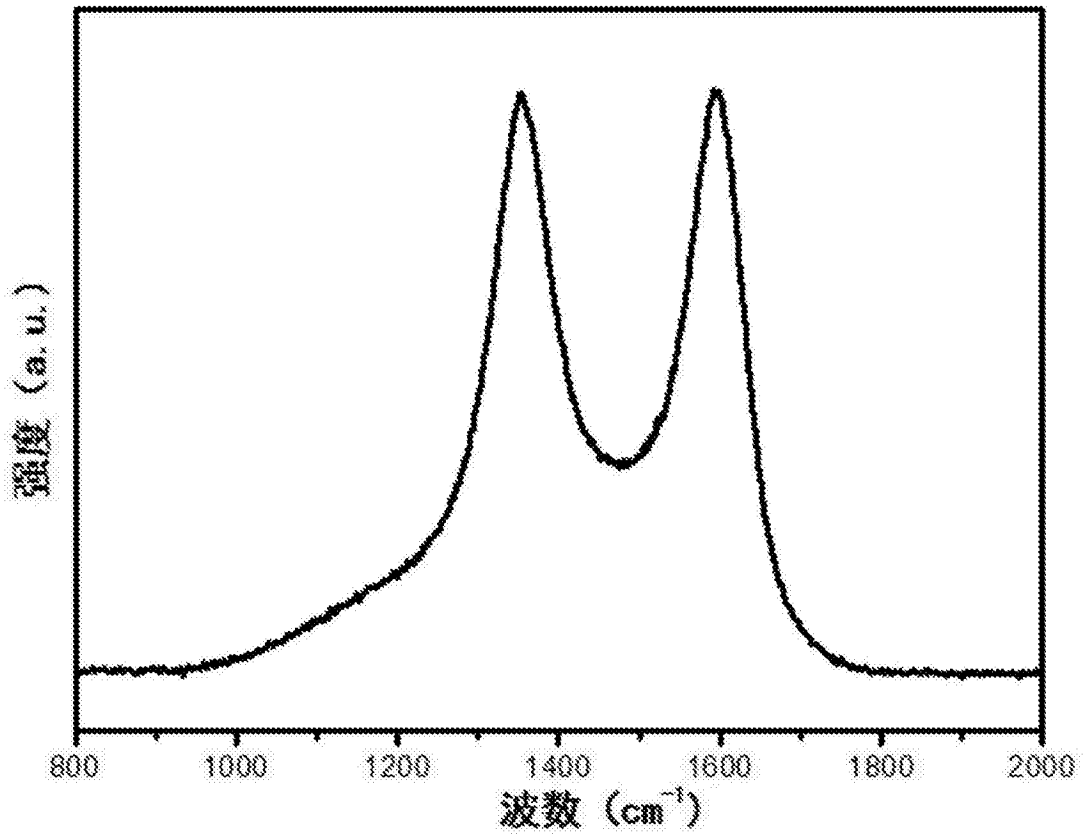


图 29

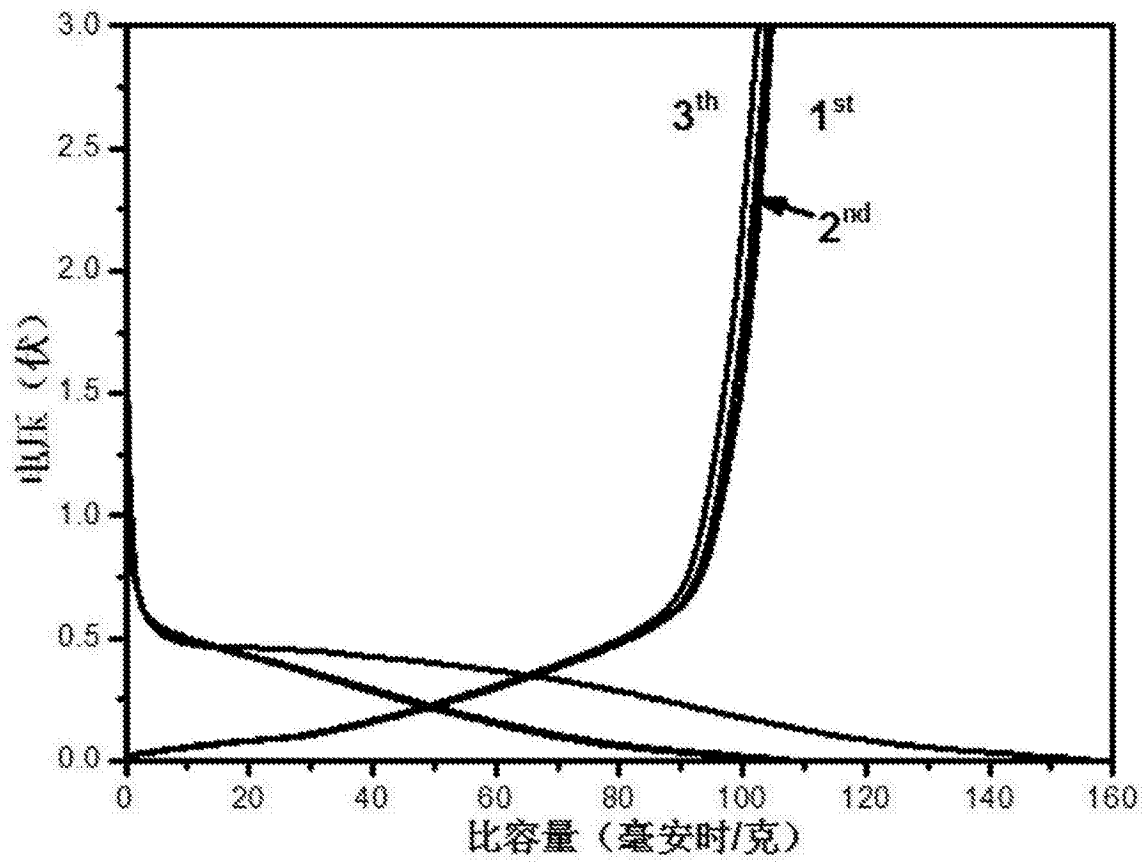


图 30