



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106935856 B

(45)授权公告日 2020.03.27

(21)申请号 201710195007.7

H01M 4/62(2006.01)

(22)申请日 2017.03.28

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106935856 A

CN 102386383 A, 2012.03.21,

CN 106450320 A, 2017.02.22,

CN 105098185 A, 2015.11.25,

(43)申请公布日 2017.07.07

CN 101887966 A, 2010.11.17,

(73)专利权人 中南大学

CN 202564478 U, 2012.11.28,

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

US 2003157014 A1, 2003.08.21,

CN 102386384 A, 2012.03.21,

(72)发明人 张治安 李劫 陈玉祥 尚国志

审查员 李改

尹盟 赖延清 张凯

(74)专利代理机构 长沙市融智专利事务所(普

通合伙) 43114

代理人 魏娟

(51)Int.Cl.

H01M 4/583(2010.01)

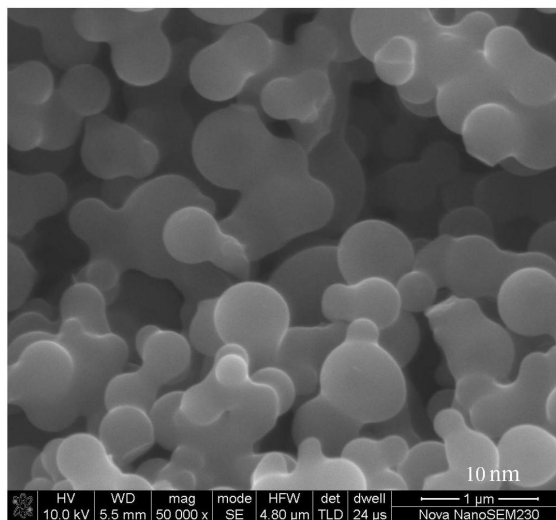
权利要求书2页 说明书8页 附图2页

(54)发明名称

一种钠离子电池碳基复合负极材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种钠离子电池碳基复合负极材料的制备方法,通过水热法得到硬碳碳球,通过液相法将含铁源、碳源附着或包覆在硬碳碳球表面,得到负极材料前驱体,将所述负极材料前驱体经过一步碳化得到所述的碳基复合负极材料。此外,本发明还公开了采用所述的制备方法制得的钠离子电池碳基复合负极材料,包括硬碳碳球,以及吸附和/或包覆在硬碳碳球表面的石墨化碳材料。本发明制备方法工艺简单,原料易得,易于实现产业化。本发明制得的部分石墨化碳层包覆碳球复合材料兼具导电性高、层间距大,比表面积适中等优点,该复合材料用于钠离子电池,展示出高的循环性能和优异的倍率性能。



1. 一种钠离子电池碳基复合负极材料的制备方法,其特征在于,为核-壳结构,其中,所述的核为硬碳碳球,壳为石墨化碳材料;所述的硬碳碳球为酚醛树脂碳球;

石墨化碳材料占碳基复合负极材料重量的5-50%,所述碳基复合负极材料的比表面积为 $100-600\text{m}^2/\text{g}$;

制备步骤为:

步骤(1):将间苯二酚、甲醛、碳酸钠的混合水溶液进行水热反应,聚合制得硬碳碳球;

步骤(2):将铁源、碳源、硬碳碳球、表面活性剂混合、分散得混合液;随后经固液分离、洗涤、干燥,得到负极材料前驱体;所述的铁源为氯化铁、氯化亚铁、硝酸铁、硫酸铁中至少一种;所述的碳源为多巴胺;所述表面活性剂为硬脂酸、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基磺酸钠、溴化十六烷三甲基铵中的至少一种;硬碳碳球与铁源质量比为 $1000-1:1$;硬碳碳球与碳源的重量比为 $1\sim 100$;硬碳碳球与表面活性剂的重量比为 $10\sim 100$;

步骤(3):所述的负极材料前驱体经碳化、洗涤、干燥,即得所述的碳基复合负极材料;

碳化温度为 $1000-1400^\circ\text{C}$ 。

2. 如权利要求1所述的钠离子电池碳基复合负极材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,间苯二酚与碳酸钠质量比值为 $0.1-1000$;间苯二酚与甲醛质量比值为 $0.1-10$;水热温度为 $100-220^\circ\text{C}$ 。

3. 如权利要求1所述的钠离子电池碳基复合负极材料的制备方法,其特征在于,铁源重量以铁离子计,硬碳碳球与铁源质量比为 $500-1$;硬碳碳球与碳源的重量比为 $1-10$;硬碳碳球与表面活性剂的重量比为 $10\sim 50$ 。

4. 如权利要求1所述的钠离子电池碳基复合负极材料的制备方法,其特征在于,碳化温度为 $1200-1400^\circ\text{C}$ 。

5. 如权利要求1所述的钠离子电池碳基复合负极材料的制备方法,其特征在于,石墨化碳材料占碳基复合负极材料重量的 $25-35\%$,所述碳基复合负极材料的比表面积为 $100-600\text{m}^2/\text{g}$ 。

6. 如权利要求1所述的钠离子电池碳基复合负极材料的制备方法,其特征在于,将 10g 间苯二酚、 10g 甲醛和 0.2g 碳酸钠依次加入到 1L 水中,搅拌均匀,进行水热反应,保温 180°C ,保温时间 10h ,然后采用去离子水洗涤3遍,然后采用无水乙醇洗涤2遍,然后放在真空干燥箱 60°C 10h ,得到碳球,将碳球 1g , 1g 氯化铁, 1g 多巴胺, 0.1g CTAB加入到 1L 水中,搅拌均匀,静置 24h ,经过抽滤洗涤干燥,得到碳前驱体,将碳前驱体进行碳化, 1000°C ,碳化时间为 2h ,升温速率为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$,得到部分石墨化碳层包覆碳球复合材料,石墨化碳材料占钠离子电池碳基复合负极材料重量的 50% ,所述负极材料的比表面积为 $200\text{m}^2/\text{g}$ 。

7. 如权利要求1所述的钠离子电池碳基复合负极材料的制备方法,其特征在于,将 50g 间苯二酚、 20g 甲醛和 1g 碳酸钠依次加入到 1L 水中,搅拌均匀,进行水热反应,保温 200°C ,保温时间 16h ,然后采用去离子水洗涤3遍,然后采用无水乙醇洗涤2遍,然后放在真空干燥箱 60°C 10h ,得到碳球,将碳球 10g , 5g 氯化铁, 10g 多巴胺, 0.2g 十二烷基苯磺酸钠加入到 1L 水中,搅拌均匀,静置 24h ,经过抽滤洗涤干燥,得到碳前驱体,将碳前驱体进行碳化, 1200°C ,碳化时间为 3h ,升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,得到部分石墨化碳层包覆碳球复合材料,石墨化碳材料占钠离子电池碳基复合负极材料重量的 30% ,所述负极材料的比表面积为 $600\text{m}^2/\text{g}$ 。

8. 如权利要求1所述的钠离子电池碳基复合负极材料的制备方法,其特征在于,将 20g

间苯二酚、10g甲醛和2g碳酸钠依次加入到1L水中,搅拌均匀,进行水热反应,保温160℃,保温时间16h,然后采用去离子水洗涤3遍,然后采用无水乙醇洗涤2遍,然后放在真空干燥箱60℃10h,得到碳球,将碳球10g,1g硫酸铁,10g多巴胺,1g硬脂酸加入到1L水中,搅拌均匀,静置24h,经过抽滤洗涤干燥,得到碳前驱体,将碳前驱体进行碳化,1400℃,碳化时间为1h,升温速率为10℃/min,得到部分石墨化碳层包覆碳球复合材料,石墨化碳材料占钠离子电池碳基复合负极材料重量的25%,所述负极材料的比表面积为100m²/g。

9.如权利要求1所述的钠离子电池碳基复合负极材料的制备方法,其特征在于,将20g间苯二酚、10g甲醛和2g碳酸钠依次加入到1L水中,搅拌均匀,进行水热反应,保温100℃,保温时间16h,然后采用去离子水洗涤3遍,然后采用无水乙醇洗涤2遍,然后放在真空干燥箱60℃10h,得到碳球,将碳球10g,10g硫酸铁,10g多巴胺,0.5g硬脂酸加入到1L水中,搅拌均匀,静置24h,经过抽滤洗涤干燥,得到碳前驱体,将碳前驱体进行碳化,1400℃,碳化时间为10h,升温速率为10℃/min,得到部分石墨化碳层包覆碳球复合材料,石墨化碳材料占钠离子电池碳基复合负极材料重量的50%,所述负极材料的比表面积为20m²/g,较高的热处理温度和过长的热处理时间使石墨化碳材料含量过高,碳基复合材料中的储钠活性位点将会减少,储钠容量性能难以发挥。

10.如权利要求1所述的钠离子电池碳基复合负极材料的制备方法,其特征在于,将10g间苯二酚、10g甲醛和2g碳酸钠依次加入到1L水中,搅拌均匀,进行水热反应,保温100℃,保温时间16h,然后采用去离子水洗涤3遍,然后采用无水乙醇洗涤2遍,然后放在真空干燥箱60℃10h,得到碳球,将碳球10g,10g氯化亚铁,10g多巴胺,0.5g十二烷基磺酸钠加入到1L水中,搅拌均匀,静置24h,经过抽滤洗涤干燥,得到碳前驱体,将碳前驱体进行碳化,1400℃,碳化时间为2h,升温速率为10℃/min,得到部分石墨化碳层包覆碳球复合材料,石墨化碳材料占钠离子电池碳基复合负极材料重量的35%,所述负极材料的比表面积为400m²/g。

11.一种权利要求1~10任一项所述制备方法制得的钠离子电池碳基复合负极材料的应用,其特征在于,用作钠离子电池的负极活性材料。

一种钠离子电池碳基复合负极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及钠离子电池领域,具体涉及一种钠离子电池碳负极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 在二次电池中,因其具备能量密度高、功率密度大、倍率性能好和便携性等优点,锂离子电池得到迅速发展,在众多领域被广泛应用。与此同时,锂资源的局限性势必会限制锂离子电池的发展。研究开发新的二次电池体系势在必行,钠离子电池有望成为下一代大型广泛应用的二次电池。与其他二次电池相比,钠离子电池具有以下优点:1、钠储量丰富,为钠离子电池的发展奠定基础;2、与锂离子电池原理类似,可以借鉴锂离子电池现有成果。

[0003] 但钠离子电池电压低和钠离子半径大等问题,给钠离子电池开发提出了很多难题。电极材料是决定电池的容量、工作电压和循环寿命等重要的参数。虽然钠离子电池中的反应机制与锂离子电池中相似,然而,钠离子半径比锂离子要大55%左右,钠离子在相同结构材料中的嵌入和扩散往往都相对困难,同时嵌入后材料的结构变化会更大,因而电极材料的比容量、动力学性能和循环性能等都相应地变差。如,石墨在锂离子电池中是优良的负极材料,而钠离子却难以嵌入到石墨层中,有研究表明,只有当其层间距增大到0.37nm以上时,钠离子才能有效地实现可逆的嵌入钠离子。

[0004] 石墨因其较高的体积比容量和良好的循环性能,成为目前广泛的锂离子电池负极材料,然而石墨储钠的容量十分有限。而硬碳碳球层间距较大,被认为是较理想的负极材料。然而硬碳材料作为钠电负极材料依然存在问题,如首圈库伦效率低,仅为30%左右,比容量低,倍率性能差。其原因主要是过大的比表面积致使产生大量的不可逆容量衰减,过于丰富的孔结构降低了材料整体的电导性。以上问题严重影响了硬碳材料在钠离子电池中应用,阻碍了高性能钠离子电池的开发。高温碳化法虽然可提高碳材料的库伦效率,但严重破坏了碳材料内部的多孔结构,致使碳材料储钠比容量极低,难以满足商业化钠离子电池的需求。因此开发制备条件温和、结构合适的高效钠离子电池碳负极材料是开发高效钠离子电池急需解决的问题。

发明内容

[0005] 针对现有钠离子电池负极材料存在的缺陷,本发明的一个目的在于,提出一种层间距大、比表面积适中,导电性好的部分石墨化碳层附着或包覆碳球复合材料,该材料可用于制备库伦效率高、倍率性能优异、循环性能好的钠离子电池的负极材料。

[0006] 本发明的另一个目的在于提供一种原料易得、成本低廉、可控度高、重复性好、易于实现工业化的部分石墨化碳层附着或包覆碳球复合材料的制备方法。

[0007] 一种钠离子电池碳基复合负极材料,包括硬碳碳球,以及吸附和/或包覆在硬碳碳球表面的石墨化碳材料。

[0008] 本发明通过部分石墨化碳材料附着和/或包覆,可解决硬碳材料(硬碳碳球)存在

的首圈库伦效率低、倍率性能差等问题；本发明所述的部分石墨化碳层附着或包覆硬碳碳球的层间距大、比表面积适中，导电性好，可实现高储钠比容量与高循环效率的完美结合。将该材料用作钠离子电池的负极材料，可表现出库伦效率高、倍率性能优异、循环性能好的等优势。

[0009] 吸附和/或包覆在硬碳碳球表面的石墨化碳材料优选为部分石墨化碳材料。

[0010] 作为优选，所述的钠离子电池碳基复合负极材料为核-壳结构，其中，所述的核为硬碳碳球，壳为石墨化碳材料。

[0011] 该优选的具有核壳形貌的钠离子电池碳负极材料具有双层结构，内层为硬碳的碳球，具有较大的层间距、丰富的无序结构，大的比表面积，具有良好的钠离子嵌入和扩散性能，具有丰富的储钠活性位点，储钠比容量高；外层为部分石墨化碳材料，其中有序石墨化结构丰富，电导率较高，有利于电子传导，降低阻抗，提高钠电倍率性能和循环效率。所优选的负极材料层间距大、比表面积适中，导电性好，将其用作钠离子负极材料，可明显改善储钠性能与循环效率。

[0012] 作为优选，所述的硬碳碳球为酚醛树脂碳球。

[0013] 所述的碳基负极材料中，合适的比表面积、较大的层间距和良好的导电性有利于提升所述的材料的电学性能。

[0014] 进一步优选，所述的钠离子电池碳基复合负极材料，所述碳基复合负极材料的比表面积为 $10-1000\text{m}^2/\text{g}$ ；优选为 $10-800\text{m}^2/\text{g}$ ；进一步优选为 $100-600\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0015] 进一步优选，所述的钠离子电池碳基复合负极材料，石墨化碳材料占碳基复合负极材料重量的1-50%；优选为5-50%；进一步优选为25-35%。合适的重量比值有利于改善钠离子电池碳基复合负极材料的比容量和库伦效率等电学性能。

[0016] 本发明还提供了一种所述的钠离子电池碳基复合负极材料的制备方法，通过水热法得到硬碳碳球，通过液相法将含铁源、碳源附着或包覆在硬碳碳球表面，得到负极材料前驱体，将所述负极材料前驱体经过一步碳化得到所述的碳基复合负极材料。

[0017] 本发明方法，通过液相法将含铁源、碳源附着或包覆在碳球表面，得到双层碳球前驱体，将所述碳材料前驱体经过一步碳化得到部分石墨化碳层附着或包覆碳球复合材料。该部分石墨化碳层包覆碳球复合材料层间距大，比表面积适中，导电性好，电荷传输阻抗小，通过本发明方法可使碳材料首圈库伦效率和循环效率等电学性能得到显著提升。此外，该制备方法绿色环保，原料廉价易得，可操作性强，工艺重复性好，适合工业化生产。

[0018] 本发明通过水热反应方法制备得到硬碳碳球，所述的硬碳碳球优选为难于石墨化的树脂碳。

[0019] 作为优选，所述的硬碳碳球为酚醛树脂碳球。

[0020] 通过水热反应方法制得的硬碳碳球具有大的比表面积、丰富的无序结构、丰富的表面基团有利于后续铁盐、碳源的复合；进而更有利于提供丰富的储钠活性位点。

[0021] 作为优选，本发明所述的硬碳碳球由间苯二酚、甲醛在碱性条件下水热反应一步制得。

[0022] 作为优选，所述的制备方法，包括以下步骤：

[0023] 步骤(1)：将间苯二酚、甲醛、碳酸钠的混合水溶液进行水热反应，聚合制得硬碳碳球；

[0024] 步骤(2):将铁源、碳源、硬碳碳球、表面活性剂混合、分散得混合液;随后经固液分离、洗涤、干燥,得到负极材料前驱体;

[0025] 步骤(3):所述的负极材料前驱体经碳化、洗涤、干燥,即得所述的碳基复合负极材料。

[0026] 作为优选,间苯二酚与甲醛质量比值为0.1-10;进一步优选为0.5-5;最优选为1~2.5:1。

[0027] 作为优选,步骤(1)中,间苯二酚与碳酸钠质量比值为0.1~1000;优选为1-100;进一步优选为5~50。

[0028] 本发明中,先将间苯二酚、甲醛、碳酸钠溶解在水中,得混合水溶液;控制合适的水溶液中各物料的浓度,有助于提升制得的硬碳碳球的性能,进而有助于提升碳基负极材料的电化学性能。

[0029] 作为优选,步骤(1)中,间苯二酚浓度为0.1-500g/L;优选为0.5-200g/L;进一步优选为1-100g/L;最优选为10~100g/L。

[0030] 甲醛浓度为1-300g/L;优选为2-200g/L,进一步优选为10-100g/L;最优选为10-20g/L。

[0031] 碳酸钠浓度为0.1-100g/L;优选为0.2-50g/L;进一步优选为0.2~2g/L。

[0032] 作为优选,水热反应的温度为100-220℃;进一步优选为100-200℃。

[0033] 在所述优选的水热反应温度下,优选的水热时间为5-48h;进一步优选为10-48h;最优选为10~16h。

[0034] 本发明中,一种更优选的硬碳碳球的制备方法,将间苯二酚、甲醛、碳酸钠溶液在水中,得间苯二酚浓度为1-100g/L;甲醛浓度为10-100g/L;碳酸钠浓度为0.2~50g/L的溶液,其中,间苯二酚与甲醛质量比值为0.5-5;间苯二酚与碳酸钠质量比值为5-50;水热温度为100-200℃,水热时间为10-48h。在该优选的制备方法下,有利于提高碳球温度性。

[0035] 最优选的硬碳碳球的制备方法,将间苯二酚、甲醛、碳酸钠溶液在水中,得间苯二酚浓度为10-50g/L;甲醛浓度为10-20g/L;碳酸钠浓度为0.2~2g/L的溶液,其中,间苯二酚与甲醛质量比值为1-2.5;间苯二酚与碳酸钠质量比值为5-50;水热温度为100-200℃,水热时间为10-16h。

[0036] 本发明中,采用液相法将铁源、碳源复合至所制得的硬质碳球上。

[0037] 步骤(2)中,铁源、碳源、硬碳碳球和表面活性剂分散在溶液中,例如分散在水中,搅拌混合、将铁源、碳源附着或包覆在碳球表面,静置沉淀,随后固液分离,洗涤、干燥得到所述的负极材料前驱体。

[0038] 所述铁源为 Fe^{3+} 的水溶性盐。

[0039] 作为优选,所述的铁源为氯化铁、氯化亚铁、硝酸铁、醋酸铁、硫酸铁中的至少一种。

[0040] 所述的碳源为可选用本领域公知的化合物,例如水溶性有机化合物。

[0041] 作为优选,所述的碳源为多巴胺。

[0042] 作为优选,所述表面活性剂为硬脂酸、十二烷基苯磺酸钠、溴化十六烷三甲基铵中的至少一种。

[0043] 作为优选,硬碳碳球与铁源(以铁离子计)质量比为1000-1:1;进一步优选为500-

1;最优选为2.5-40。铁离子质量比显著影响石墨化碳材料含量。

[0044] 作为优选,硬碳碳球与碳源的重量比为1~100,进一步优选为1-10;最优选为1-1.5。硬碳质量比例过高,则负极材料循环效率较低,硬碳质量比例过低,则负极材料比容量较低。

[0045] 铁源与碳源的重量比为0.1-1。

[0046] 作为优选,硬碳碳球与表面活性剂的重量比为10~100;进一步优选为10~50。

[0047] 为了进一步提高部分石墨化碳层附着或包覆碳球复合材料的界面结合紧密性和均匀性,将反应物浓度降低。

[0048] 作为优选,混合液中,铁离子浓度为0.1-500g/L;优选为0.1-200g/L;进一步优选为1-100g/L;最优选为1-10g/L。

[0049] 作为优选,混合液中,碳源浓度为1-100g/L;进一步优选为1~10g/L。

[0050] 作为优选,混合液中,表面活性剂浓度为0.01-100g/L;进一步优选为0.1-10g/L;最优选为1~5g/L。

[0051] 将所述负极材料前驱体经过一步碳化,制得所述的负极材料。

[0052] 作为优选,碳化温度为900-1400℃;优选为1000-1400℃;进一步优选为1200-1400℃。合适的温度能够同时有利于合适石墨化程度的碳材料与硬碳碳球复合。

[0053] 作为优选,碳化过程的升温速率为1-20℃/min;优选为1-10℃/min;更进一步优选为2-10℃/min。

[0054] 在所述的碳化温度下,优选的碳化时间为0.5-24h;优选为1~4h。

[0055] 作为优选,碳化过程中,碳化温度为900-1400℃,升温速率为1-20℃/min,保温时间0.5-24h。在该条件下碳化,有助于保证双层复合材料形貌结构规整性。

[0056] 进一步优选,所述的碳化温度1000-1400℃,碳化时间为1-4h。升温速率为1-10℃/min。

[0057] 本发明优选的钠离子电池碳负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0058] 步骤(1):将间苯二酚和甲醛依次加入到溶液中,最后加入碳酸钠,保温100-200℃,保温时间10-48h,间苯二酚浓度为10-100g/L;甲醛浓度为10-20g/L;碳酸钠浓度为0.2-2g/L,间苯二酚与甲醛质量比值为1-2.5;间苯二酚与碳酸钠质量比值为5-50,得到碳球。

[0059] 步骤(2):将铁源、碳源和碳球、表面活性剂分散在溶液中,铁离子浓度为1-100g/L;碳源浓度为1-10g/L;碳球与铁离子比值为2.5~40:1,表面活性剂浓度为0.1-1g/L,得到碳前驱体。

[0060] 步骤(3):将碳前驱体进行碳化,1000-1400℃,碳化时间为1-4h,升温速率为1-10℃/min。得到部分石墨化碳层附着或包覆碳球复合材料。

[0061] 通过所述的制备方法,制得的碳基负极材料中,石墨化碳材料占钠离子电池碳基复合负极材料重量的1-50%,所述负极材料的比表面积为1-1000m²/g。

[0062] 进一步优选,钠离子电池碳负极材料,石墨化碳材料占钠离子电池碳基复合负极材料重量的25-35%,所述负极材料的比表面积为100-600m²/g。部分石墨化碳层包覆碳球复合材料层间距大,比表面积适中,导电性好。

[0063] 相对于现有技术,其具有以下优势:

[0064] 1、本发明采用间苯二酚和甲醛作为碳球原料,采用液相法和一步碳化法制备部分

石墨化碳层包覆碳球复合材料,原料廉价易得,重现性好,环境友好,适合工业化生产。

[0065] 2、将部分石墨化碳层附着或包覆碳球复合材料上,得到层间距大,比表面积适中,导电性好的复合碳材料。

[0066] 3、本发明克服硬碳材料存在的无序结构过于丰富、导电性低的问题。本发明中,石墨化碳层包覆在硬碳表面,降低硬碳的比表面积、提高材料整体导电性、抑制电解液与硬碳材料表面形成不稳定SEI膜层,降低不可逆消耗,降低阻抗,使碳材料兼具高库伦效率和高比容量,同时铁离子催化石墨化作用,有利于实现碳材料在较低的碳化温度下提高有序度,同时保存硬碳材料内部的多孔结构,进而使硬碳材料储钠性能得到显著提高。

[0067] 4、本发明的钠离子电池碳材料用于钠离子电池,能得到首圈库伦效率高、循环效率高、比容量高、倍率性能好、循环寿命长和长循环性能稳定的钠离子电池。

附图说明

[0068] 图1为实施例1制得的部分石墨化碳附着或包覆碳球复合材料的扫描电镜图(SEM)。

[0069] 图2为实施例1制得的部分石墨化碳附着或包覆碳球复合材料的透射电镜图(TEM)。

[0070] 图3为实施例1制得的部分石墨化碳附着或包覆碳球复合材料的充放电循环曲线。

具体实施方式

[0071] 下面结合实施例,对本发明作进一步详细说明,但不得将这些实施例解释为对本发明保护范围的限制。

[0072] 实施例1

[0073] 将10g间苯二酚、10g甲醛和0.2g碳酸钠依次加入到1L水中,搅拌均匀,进行水热反应,保温180℃,保温时间10h。然后采用去离子水洗涤3遍,然后采用无水乙醇洗涤2遍,然后放在真空干燥箱60℃10h,,得到碳球。将碳球1g,1g氯化铁,1g多巴胺,0.1g CTAB加入到1L水中,搅拌均匀,静置24h,经过抽滤洗涤干燥,得到碳前驱体。将碳前驱体进行碳化,1000℃,碳化时间为2h,升温速率为2℃/min。得到部分石墨化碳层包覆碳球复合材料。石墨化碳材料占钠离子电池碳基复合负极材料重量的50%,所述负极材料的比表面积为200m²/g。

[0074] 图1所示碳球表面较为光滑,粒径分布均匀,平均粒径为500nm。

[0075] 图2所示数十层高石墨化碳材料包覆在硬碳表面。

[0076] 图3中表明采用碳/碳复合负极材料制作的电极,在50mA/g的恒流放电密度下,首圈充放电比容量分别为506和858mAh/g,库伦效率高达59%,循环50圈放电比容量仍可保持在276mAh/g,表现出了较高的比容量和首圈库伦效率。

[0077] 采用本实施例制备的部分石墨化碳层包覆碳球复合材料为工作电极,钠为对电极,组装成扣式电池,在50mA/g的电流密度下,测试循环性能;在1000mA/g、2000mA/g等不同的电流密度下测试电池的倍率性能。测试结果表明,本例制备的钠电负极具有良好的电化学性能:在50mA/g的电流密度下,其首圈库伦效率为59%,首圈放电容量为506mA/g,循环100圈后,仍能保持258mA/g的比容量;在1000mA/g和2000mA/g的放电密度下,仍能分别保持202mAh/g和184mAh/g的比容量。

[0078] 实施例2

[0079] 将50g间苯二酚、20g甲醛和1g碳酸钠依次加入到1L水中,搅拌均匀,进行水热反应,保温200℃,保温时间16h。然后采用去离子水洗涤3遍,然后采用无水乙醇洗涤2遍,然后放在真空干燥箱60℃10h,得到碳球。将碳球10g,5g氯化铁,10g多巴胺,0.2g十二烷基苯磺酸钠加入到1L水中,搅拌均匀,静置24h,经过抽滤洗涤干燥,得到碳前驱体。将碳前驱体进行碳化,1200℃,碳化时间为3h,升温速率为5℃/min。得到部分石墨化碳层包覆碳球复合材料。石墨化碳材料占钠离子电池碳基复合负极材料重量的30%,所述负极材料的比表面积为600m²/g。

[0080] 采用本实施例制备的部分石墨化碳层包覆碳球复合材料为工作电极,钠为对电极,组装成扣式电池,在50mA/g的电流密度下,测试循环性能;在1000mA/g、2000mA/g等不同的电流密度下测试电池的倍率性能。测试结果表明,本例制备的钠电负极具有良好的电化学性能:在50mA/g的电流密度下,其首圈库伦效率为63%,首圈放电容量为650mA/g,循环100圈后,仍能保持309mA/g的比容量;在1000mA/g和2000mA/g的放电密度下,仍能分别保持214mAh/g和204mAh/g的比容量。适当降低石墨化碳材料含量,有利于提高钠离子电池碳基复合负极材料比容量。

[0081] 实施例3

[0082] 将20g间苯二酚、10g甲醛和2g碳酸钠依次加入到1L水中,搅拌均匀,进行水热反应,保温160℃,保温时间16h。然后采用去离子水洗涤3遍,然后采用无水乙醇洗涤2遍,然后放在真空干燥箱60℃10h,得到碳球。将碳球10g,1g硫酸铁,10g多巴胺,1g硬脂酸加入到1L水中,搅拌均匀,静置24h,经过抽滤洗涤干燥,得到碳前驱体。将碳前驱体进行碳化,1400℃,碳化时间为1h,升温速率为10℃/min。得到部分石墨化碳层包覆碳球复合材料。石墨化碳材料占钠离子电池碳基复合负极材料重量的25%,所述负极材料的比表面积为100m²/g。

[0083] 采用本实施例制备的部分石墨化碳层包覆碳球复合材料为工作电极,钠为对电极,组装成扣式电池,在50mA/g的电流密度下,测试循环性能;在1000mA/g、2000mA/g等不同的电流密度下测试电池的倍率性能。测试结果表明,本例制备的钠电负极具有良好的电化学性能:在50mA/g的电流密度下,其首圈库伦效率为60%,首圈放电容量为700mA/g,循环100圈后,仍能保持351mA/g的比容量;在1000mA/g和2000mA/g的放电密度下,仍能分别保持236mAh/g和211mAh/g的比容量。较高的热处理温度有助于提高碳材料石墨化,适当降低石墨化碳材料含量,有利于提高钠离子电池碳基复合负极材料比容量。

[0084] 实施例4

[0085] 将20g间苯二酚、10g甲醛和2g碳酸钠依次加入到1L水中,搅拌均匀,进行水热反应,保温100℃,保温时间16h。然后采用去离子水洗涤3遍,然后采用无水乙醇洗涤2遍,然后放在真空干燥箱60℃10h,得到碳球。将碳球10g,10g硫酸铁,10g多巴胺,0.5g硬脂酸加入到1L水中,搅拌均匀,静置24h,经过抽滤洗涤干燥,得到碳前驱体。将碳前驱体进行碳化,1400℃,碳化时间为10h,升温速率为10℃/min。得到部分石墨化碳层包覆碳球复合材料。石墨化碳材料占钠离子电池碳基复合负极材料重量的50%,所述负极材料的比表面积为20m²/g。较高的热处理温度和过长的热处理时间使石墨化碳材料含量过高,碳基复合材料中的储钠活性位点将会减少,储钠容量性能难以发挥。

[0086] 采用本实施例制备的部分石墨化碳层包覆碳球复合材料为工作电极,钠为对电

极,组装成扣式电池,在50mA/g的电流密度下,测试循环性能;在1000mA/g、2000mA/g等不同的电流密度下测试电池的倍率性能。测试结果表明,本例制备的钠电负极电化学性能不理想:在50mA/g的电流密度下,其首圈库伦效率为40%,首圈放电容量仅为300mA/g,循环100圈后,仅能保持151mA/g的比容量;在1000mA/g和2000mA/g的放电密度下,仅有96mAh/g和81mAh/g的比容量。在该实例的物料组分下,在所述高温下热处理所述的时间,碳材料石墨化程度过高,不利于钠离子电池碳基复合负极材料比容量的发挥。

[0087] 实施例5

[0088] 将100g间苯二酚、100g甲醛和2g碳酸钠依次加入到1L水中,搅拌均匀,进行水热反应,保温180℃,保温时间16h。然后采用去离子水洗涤3遍,然后采用无水乙醇洗涤2遍,然后放在真空干燥箱60℃10h,得到碳球。将碳球10g,0.1g硫酸铁,1g多巴胺,0.2g十二烷基磺酸钠加入到1L水中,搅拌均匀,静置24h,经过抽滤洗涤干燥,得到碳前驱体。将碳前驱体进行碳化,900℃,碳化时间为1h,升温速率为10℃/min。得到部分石墨化碳层包覆碳球复合材料。石墨化碳材料占钠离子电池碳基复合负极材料重量的5%,所述负极材料的比表面积为1000m²/g。

[0089] 采用本实施例制备的部分石墨化碳层包覆碳球复合材料为工作电极,钠为对电极,组装成扣式电池,在50mA/g的电流密度下,测试循环性能;在1000mA/g、2000mA/g等不同的电流密度下测试电池的倍率性能。测试结果表明,本例制备的钠电负极具有良好的电化学性能:在50mA/g的电流密度下,其首圈库伦效率为40%,首圈放电容量为610mA/g,循环100圈后,仍能保持361mA/g的比容量;在1000mA/g和2000mA/g的放电密度下,仍能分别保持241mAh/g和203mAh/g的比容量。石墨化材料含量较低,该碳基复合材料首圈库伦效率较低。

[0090] 实施例6

[0091] 将10g间苯二酚、10g甲醛和2g碳酸钠依次加入到1L水中,搅拌均匀,进行水热反应,保温100℃,保温时间16h。然后采用去离子水洗涤3遍,然后采用无水乙醇洗涤2遍,然后放在真空干燥箱60℃10h,得到碳球。将碳球10g,10g氯化亚铁,10g多巴胺,0.5g十二烷基磺酸钠加入到1L水中,搅拌均匀,静置24h,经过抽滤洗涤干燥,得到碳前驱体。将碳前驱体进行碳化,1400℃,碳化时间为2h,升温速率为10℃/min。得到部分石墨化碳层包覆碳球复合材料。石墨化碳材料占钠离子电池碳基复合负极材料重量的35%,所述负极材料的比表面积为400m²/g。

[0092] 采用本实施例制备的部分石墨化碳层包覆碳球复合材料为工作电极,钠为对电极,组装成扣式电池,在50mA/g的电流密度下,测试循环性能;在1000mA/g、2000mA/g等不同的电流密度下测试电池的倍率性能。测试结果表明,本例制备的钠电负极具有良好的电化学性能:在50mA/g的电流密度下,其首圈库伦效率为65%,首圈放电容量为620mA/g,循环100圈后,仍能保持323mA/g的比容量;在1000mA/g和2000mA/g的放电密度下,仍能分别保持245mAh/g和208mAh/g的比容量。

[0093] 对比例1

[0094] 将10g间苯二酚、10g甲醛和0.2g碳酸钠依次加入到1L水中,搅拌均匀,进行水热反应,保温180℃,保温时间10h。然后采用去离子水洗涤3遍,然后采用无水乙醇洗涤2遍,然后放在真空干燥箱60℃10h,得到碳球。将碳球1g,1g多巴胺,0.1g CTAB加入到1L水中,搅拌均匀,静置24h,经过抽滤洗涤干燥,得到碳前驱体。将碳前驱体进行碳化,1000℃,碳化时间

为2h,升温速率为2℃/min。得到硬碳包覆碳球复合材料。石墨化碳材料占钠离子电池碳基复合负极材料重量为2%,所述负极材料的比表面积为1500m²/g。

[0095] 采用本实施例制备的硬碳包覆碳球复合材料为工作电极,钠为对电极,组装成扣式电池,在50mA/g的电流密度下,测试循环性能;在1000mA/g、2000mA/g等不同的电流密度下测试电池的倍率性能。测试结果表明,本例制备的钠电负极具有良好的电化学性能:在50mA/g的电流密度下,其首圈库伦效率为30%,循环100圈后,比容量为191mA/g;在1000mA/g和2000mA/g的放电密度下,比容量为132mAh/g和102mAh/g的比容量。铁离子缺乏,难以提高碳材料石墨化。碳材料储钠效率较低

[0096] 对比例2

[0097] 将10g间苯二酚、10g甲醛和0.2g碳酸钠依次加入到1L水中,搅拌均匀,进行水热反应,保温100℃,保温时间10h。然后采用去离子水洗涤3遍,然后采用无水乙醇洗涤2遍,然后放在真空干燥箱60℃10h,得到碳球。将碳球1g,1g多巴胺,1g氯化亚铁0.1gCTAB加入到1L水中,搅拌均匀,静置24h,经过抽滤洗涤干燥,得到碳前驱体。将碳前驱体进行碳化,1500℃,碳化时间为10h,升温速率为2℃/min。得到硬碳包覆碳球复合材料。石墨化碳材料占钠离子电池碳基复合负极材料重量为80%,所述负极材料的比表面积为100m²/g。

[0098] 采用本实施例制备的碳球材料为工作电极,钠为对电极,组装成扣式电池,在50mA/g的电流密度下,测试循环性能;在1000mA/g、2000mA/g等不同的电流密度下测试电池的倍率性能。测试结果表明,本例制备的钠电负极具有良好的电化学性能:在50mA/g的电流密度下,其首圈库伦效率为33%,首圈放电容量为400mA/g,循环100圈后,比容量为152mA/g;在1000mA/g和2000mA/g的放电密度下,比容量为122mAh/g和89mAh/g的比容量。过高的热处理温度和高浓度铁离子的催化作用下,碳材料石墨化程度过高。致使储钠活性位点减少,储钠比容量低。

[0099] 对比例3

[0100] 将100g间苯二酚、100g甲醛和2g碳酸钠依次加入到1L水中,搅拌均匀,进行水热反应,保温180℃,保温时间16h。然后采用去离子水洗涤3遍,然后采用无水乙醇洗涤2遍,然后放在真空干燥箱60℃10h,得到碳球。将碳球10g,0.1g硫酸铁,1g多巴胺,1g十二烷基苯磺酸钠加入到1L水中,搅拌均匀,静置24h,经过抽滤洗涤干燥,得到碳前驱体。将碳前驱体进行碳化,700℃,碳化时间为1h,升温速率为10℃/min。得到部分石墨化碳层包覆碳球复合材料。石墨化碳材料占钠离子电池碳基复合负极材料重量的1%,所述负极材料的比表面积为1000m²/g。

[0101] 采用本实施例制备的部分石墨化碳层包覆碳球复合材料为工作电极,钠为对电极,组装成扣式电池,在50mA/g的电流密度下,测试循环性能;在1000mA/g、2000mA/g等不同的电流密度下测试电池的倍率性能。测试结果表明,本例制备的钠电负极具有良好的电化学性能:在50mA/g的电流密度下,其首圈库伦效率为38%,首圈放电容量为1082mA/g,循环100圈后,比容量为198mA/g;在1000mA/g和2000mA/g的放电密度下,比容量为101mAh/g和99mAh/g。较低温度难以形成高石墨化碳材料。在较低的热处理温度下,铁离子难以发挥石墨化催化作用。

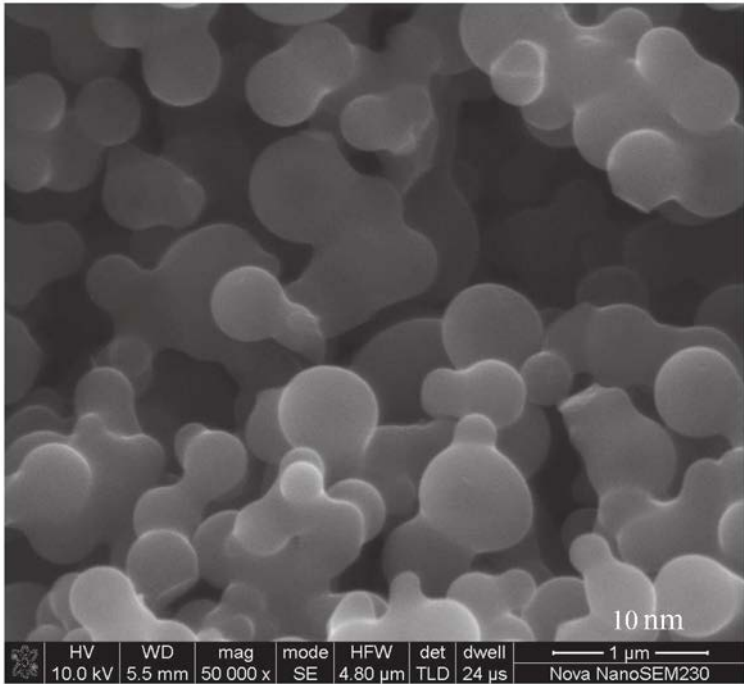


图1

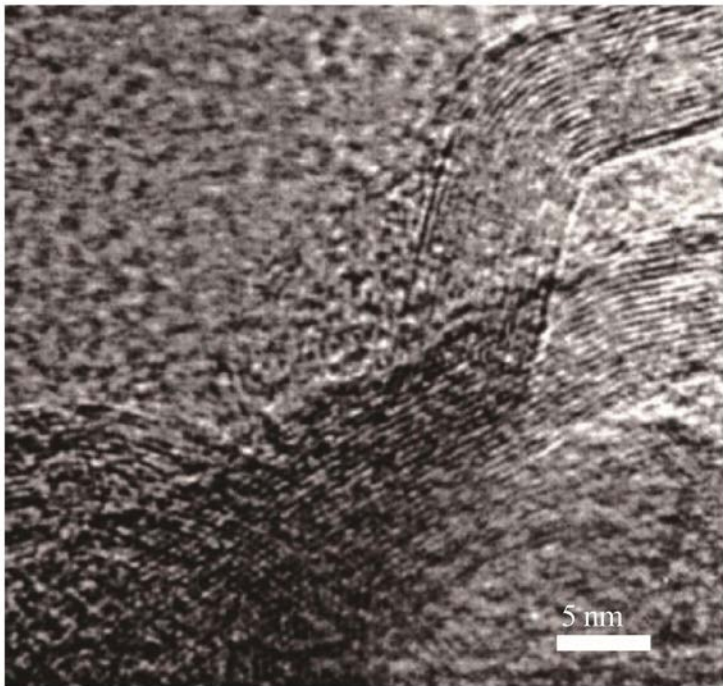


图2

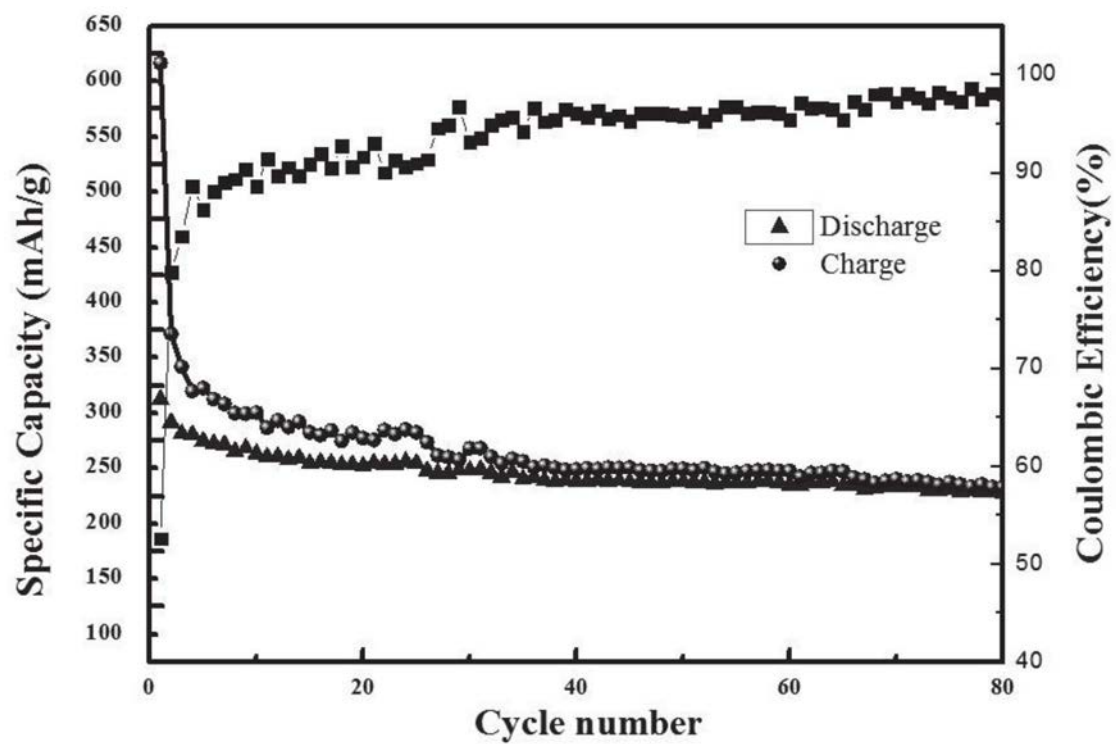


图3