



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106972162 A

(43)申请公布日 2017. 07. 21

(21)申请号 201710263974.2

(22)申请日 2017.04.21

(71)申请人 复旦大学

地址 200433 上海市杨浦区邯郸路220号

(72)发明人 周永宁 洪帆

(74)专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司

31200

代理人 陆飞 陆尤

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/38(2006.01)

H01M 4/583(2010.01)

H01M 10/054(2010.01)

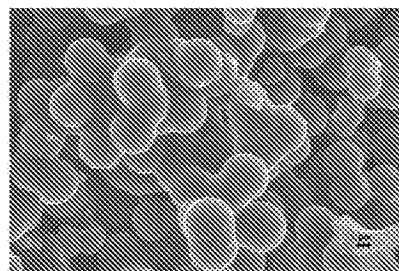
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54)发明名称

一种钠离子电池用负极材料磷硫双掺硬碳微球及其制备方法

(57)摘要

本发明属钠离子电池技术领域,具体为一种钠离子电池用负极材料磷硫双掺硬碳微球及其制备方法。本发明的钠离子电池用负极材料为掺杂了硫和磷元素的蔗糖基硬碳材料,为不规则微球体,微球的直径为3-10 μm ;此材料采用水热反应和高温固相反应制得,以金属钠作为对电极和该种材料组装的钠离子电池,在30mA/g的电流密度下,其可逆比容量约为340mAh/g,在600 mA/g的大电流下,3500圈后比容量仍能保持170 mAh/g。该电极材料比容量高,倍率性能好,制备方法简单且原料价格低廉,适用于功率型钠离子电池。



1. 一种钠离子电池用负极材料,其特征在于,为掺杂了硫和磷元素的蔗糖基硬碳材料,呈不规则微球体形状,微球的直径为3-10 μm ,磷元素和硫元素在掺杂后的材料中的质量比为1-5 %。

2. 一种如权利要求1所述的钠离子电池用的负极材料的制备方法,其特征在于,具体步骤为:

(1) 用蔗糖和蒸馏水配置一定浓度的蔗糖水溶液,通过水热反应使蔗糖脱水形成微球结构;

(2) 在氩气保护下将水热产物置于管式炉中高温碳化,获得硬碳微球材料;

(3) 将获得的硬碳微球材料和单质硫、单质磷按照一定质量比例混合均匀,在氩气保护下置于管式炉中加热,获得掺杂硫元素和磷元素的蔗糖基硬碳材料;

其中,蔗糖水溶液的浓度为0.1-1.5mol/L,水热反应的温度为170-190 $^{\circ}\text{C}$,时间为3-5 h;水热产物高温碳化的温度为800-1400 $^{\circ}\text{C}$,碳化时间为2-5 h;磷硫掺杂的温度为300-500 $^{\circ}\text{C}$,时间为3-7 h。

一种钠离子电池用负极材料磷硫双掺硬碳微球及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于电化学技术领域,具体涉及可用作钠离子电池的负极活性材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 能源与环境是当今社会面临的两大主要问题,要实现可持续发展,追求绿色环保的生活和生产方式,就必须寻求和开发新能源,而发展二次电池被认为是解决问题的方法之一。锂离子电池体系由于能量密度大、放电电压高、自放电低、循环寿命长、环境友好等优点,已经得到广泛的应用。然而锂的资源全球分布不均匀且储量较少,其价格昂贵且使用受限。钠离子电池与锂离子电池相比虽然能量密度略低,但钠的资源丰富,分布广泛,成本低廉,用钠离子电池代替锂离子电池在规模储能等方面进行应用是缓解锂矿资源短缺的有效手段。目前用于钠离子电池的负极材料主要是硬碳材料,其可逆比容量约为300 mAh/g。虽然其循环性能良好,但倍率性能较差。主要原因是其放电平台电位太低,电流较大的情况下由于极化的发生,低电位的平台容量无法释放,导致容量衰减严重。

[0003] 本发明提出使用水热反应和高温固相反应制备的磷硫双掺蔗糖基硬碳微球,具有较高的平均放电电压,是一种具有良好倍率性能的新型电极材料。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提出一种性能良好的用于钠离子电池的掺杂改性的碳基负极材料及其制备方法。

[0005] 本发明提出的用于钠离子电池的负极材料,是一种掺杂了磷和硫元素的蔗糖基硬碳材料,其微观结构是直径为3-10 μ m的不规则球体,磷元素和硫元素在掺杂后的材料中的质量比为1-5%。经研究表明,此类材料具有良好的电化学性能,可作为功率型钠离子电池的负极材料。目前为止没有关于这种同时掺杂硫元素和磷元素的硬碳负极材料的报道。

[0006] 本发明提出的作为钠离子电池负极材料的硬碳材料为粉末形态。

[0007] 本发明提出的用于钠离子电池的硬碳负极材料的制备方法,具体步骤如下:

(1) 用蔗糖和蒸馏水配置一定浓度的蔗糖水溶液,通过水热反应使蔗糖脱水形成微球结构;

(2) 在氩气保护下将水热产物置于管式炉中高温碳化,获得硬碳微球材料;

(3) 将获得的硬碳微球材料和单质硫、单质磷按照一定质量比例混合均匀,在氩气保护下置于管式炉中加热,获得掺杂硫元素和磷元素的蔗糖基硬碳材料;

其中,蔗糖水溶液的浓度为0.1-1.5mol/L,水热反应的温度为170-190 $^{\circ}$ C,时间为3-5 h;水热产物高温碳化的温度为800-1400 $^{\circ}$ C,碳化时间为2-5 h;磷硫掺杂的温度为300-500 $^{\circ}$ C,时间为3-7 h。

[0008] 本发明中,硬碳微球的形貌由扫描电子显微镜获得,为3-10 μ m的球体。

[0009] 本发明中,磷硫掺杂蔗糖基硬碳材料可以通过涂覆在铜箔上制成钠离子电池的电

极。将样品、导电剂、粘结剂按照7:2:1的质量比分散在NMP溶剂里,随后均匀涂覆在铜箔上,干燥后制成直径为14mm的圆形电极片。

[0010] 本发明中,磷硫掺杂蔗糖基硬碳微球的电化学性能测试采用由双电极组成的钠离子电池系统。其中,硬碳材料用作工作电极,高纯钠片同时用作对电极和参比电极。电解液为 $1\text{MNaClO}_4 + \text{EC/DEC}$ (EC与DEC的体积比为1/1),电池组装在充满氩气的手套箱内进行。钠离子电池的充放电实验在蓝电 (Land) 电池测试系统上进行。

[0011] 本发明中,合成的磷硫双掺硬碳微球具有良好的充放电性能,在电压范围0.01–2.0 V和电流密度30–600mA/g时,具有较大的可逆容量和较小的容量衰减。在600 mA/g的大电流密度下,3500圈后容量仍保持170 mAh/g。

[0012] 上述性能表明,采用水热法和高温固相法制备的磷硫掺杂蔗糖基碳微球是一种性能良好的新型的负极材料,可应用于钠离子电池。

附图说明

[0013] 图1为磷硫掺杂硬碳微球的SEM图。

[0014] 图2为磷硫双掺硬碳微球在600mA/g大电流密度下的循环放电容量曲线。

具体实施方式

[0015] 实施例1

将37mL的1 mol/L的蔗糖溶液倒入50mL规格的水热釜中,在190℃下保持5 h,获得水热反应后的产物。将水热后的产物洗涤、烘干,随后在管式炉中以1000℃保持5h。降温后,将产物与单质硫和单质磷按照8:4:1的比例混合均匀,随后在管式炉中以400℃保持5h,降温后得到最终产物。

[0016] 扫描电子显微镜表征结果表明,产物为直径在3–10 μm 之间的球体。将该产物作为工作电极,以高纯钠块作为对电极组装成模拟电池。其中电解液为 $1\text{MNaClO}_4 + \text{EC/DEC}$ (EC与DEC的体积比为1/1),电池装配在充氩气的干燥箱内进行。电池的充放电在Land电池测试系统上进行。该样品表现出了良好的循环性能,在600mA/g的大电流密度下循环3500圈后容量仍能保持在170mAh/g。

[0017] 实施例2

将40mL的0.5mol/L的蔗糖溶液倒入50mL规格的水热釜中,在190℃下保持3 h,获得水热反应后的产物。将水热后的产物洗涤、烘干,随后在管式炉中以1000℃保持5 h。降温后,将产物与单质硫和单质磷按照4:2:1的比例混合均匀,随后在管式炉中以400℃保持3 h,降温后得到最终产物。

[0018] 扫描电子显微镜表征结果表明,产物为直径在3–10 μm 之间的球体。以该产物为工作电极,以高纯钠块作为对电极组装成模拟电池。其中电解液为 $1\text{MNaClO}_4 + \text{EC/DEC}$ (EC与DEC的体积比为1/1),电池装配在充氩气的干燥箱内进行。电池的充放电在Land电池测试系统上进行。该样品表现出了良好的电化学性能,可逆容量达到340mAh/g,在30mA/g的电流密度下充放电50圈后容量仍能保持在200mAh/g。

[0019] 实施例3

将37mL的1 mol/L的蔗糖溶液倒入50mL规格的水热釜中,在180℃下保持5 h,获得水热

反应后的产物。将水热后的产物洗涤、烘干,随后在管式炉中以1000℃保持5 h。降温后,将产物与单质硫和单质磷按照4:1:1的比例混合均匀,随后在管式炉中以400℃保持7 h,降温后得到最终产物。

[0020] 扫描电子显微镜表征结果表明,产物为直径在3-10 μm 之间的球体。以该产物为工作电极,以高纯钠块作为对电极组装成模拟电池。其中电解液为1M NaClO_4 +EC/DEC (EC与DEC的体积比为1/1),电池装配在充氩气的干燥箱内进行。电池的充放电在Land电池测试系统上进行。该样品表现出了良好的电化学性能,在30mA/g的电流密度下可逆容量达到310mAh/g。

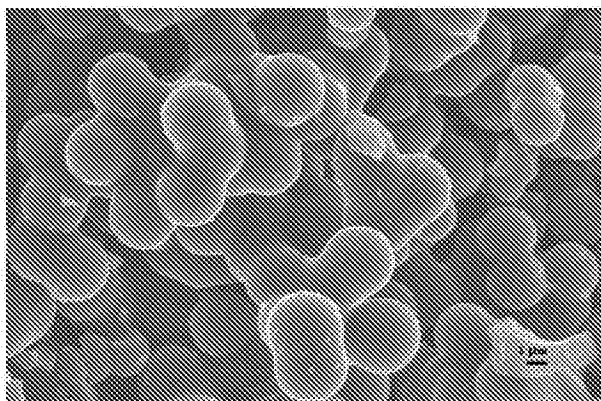


图1

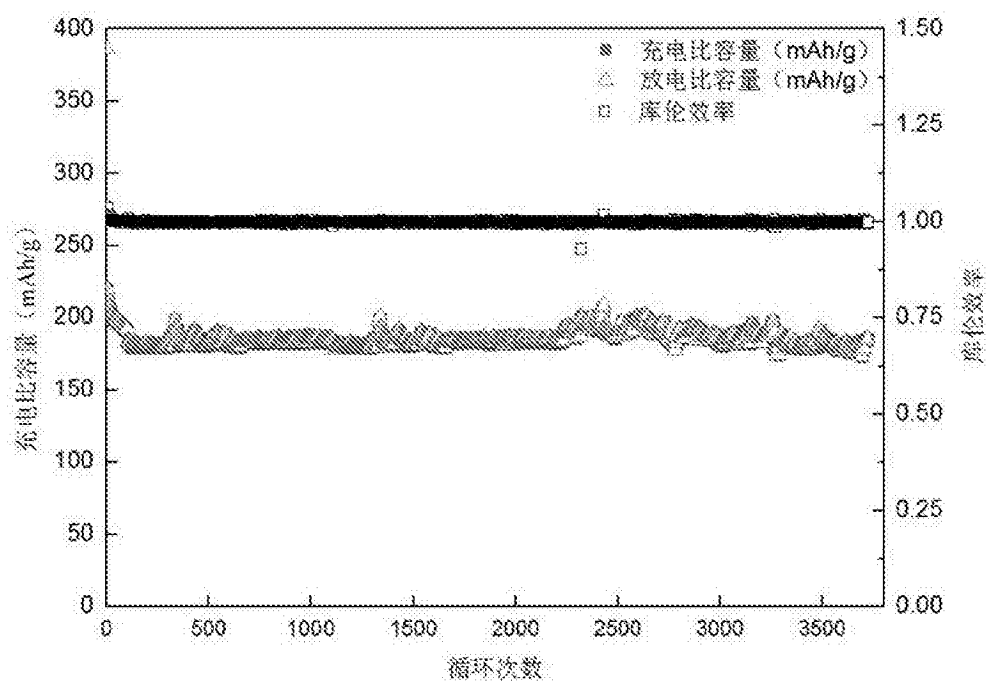


图2