



(21) 申请号 202010327420.6

(22) 申请日 2020.04.23

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 111410177 A

(43) 申请公布日 2020.07.14

(73) 专利权人 西北工业大学

地址 710072 陕西省西安市碑林区友谊西路127号

(72) 发明人 徐飞 丁百川 邱玉倩 杨佳迎
王洪强

(74) 专利代理机构 西安铭泽知识产权代理事务
所(普通合伙) 61223

专利代理师 徐云侠

(51) Int. Cl.

C01B 21/06 (2006.01)

C01B 32/05 (2017.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 10/054 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 108751165 A, 2018.11.06

CN 105252015 A, 2016.01.20

CN 108039486 A, 2018.05.15

US 2010215960 A1, 2010.08.26

Fei Xu et al..Hollow carbon
nanospheres with developed porous
structure and retained N doping for
facilitated electrochemical energy
storage.《Langmuir》.2019,

审查员 常伟伟

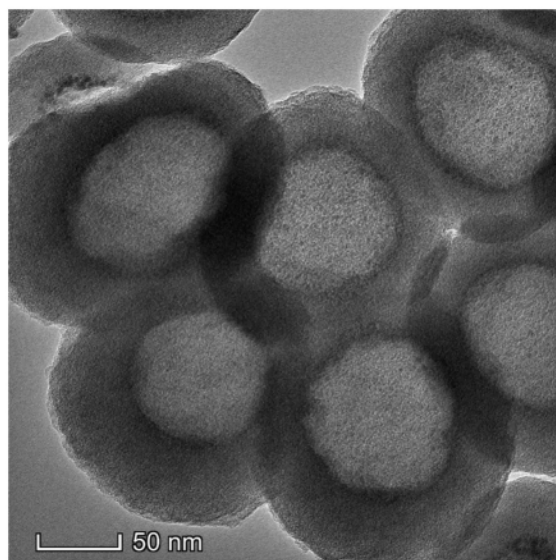
权利要求书1页 说明书7页 附图4页

(54) 发明名称

空心炭球封装超细无机颗粒复合材料及其
制备方法与应用

(57) 摘要

本发明公开了一种空心炭球封装超细无机颗粒复合材料及其制备方法与应用,属于纳米材料技术和能源科学领域,包括以下步骤:S1、将无机含氧酸盐、苯胺、吡咯和表面活性剂在水溶剂中混合,制备均一分散液;在0℃条件下,向所述均一分散液中加入引发剂诱导发生串联反应,制得超细无机颗粒@空心炭球前驱体;S2、在氨气或氮气气氛下,将S1制得的超细无机颗粒@空心炭球前驱体在600~900℃温度下进行热处理,制得空心炭球封装超细无机颗粒复合材料;本发明制备方法避免了传统合成路线中无机纳米颗粒制备与空腔形成的分立流程以及伴随的繁琐步骤,合成工艺简单便捷、经济高效。



1. 一种空心炭球封装超细无机颗粒复合材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1、将无机含氧酸盐、苯胺、吡咯和表面活性剂在水溶剂中混合,制备均一分散液;在0℃条件下,向所述均一分散液中加入引发剂诱导发生串联反应,制得超细无机颗粒@空心炭球前驱体;

所述无机含氧酸盐为偏钒酸铵、钼酸铵或其混合盐;所述表面活性剂为Triton X-100;

S2、在氨气或氮气气氛下,将S1制得的超细无机颗粒@空心炭球前驱体在600~900℃进行热处理,制得空心炭球封装超细无机颗粒复合材料。

2. 根据权利要求1所述的空心炭球封装超细无机颗粒复合材料的制备方法,其特征在于,S1中,所述苯胺和吡咯的体积比为1.28~1.31:1,所述苯胺与所述无机含氧酸盐的用量比为1L:143~1146g。

3. 根据权利要求1所述的空心炭球封装超细无机颗粒复合材料的制备方法,S1中,所述Triton X-100与所述无机含氧酸盐的质量比为1:1.17~9.36,均一分散液中Triton X-100的浓度为1g/L。

4. 根据权利要求1所述的空心炭球封装超细无机颗粒复合材料的制备方法,其特征在于,S1中,所述引发剂为过硫酸铵,所述过硫酸铵与所述无机含氧酸盐的质量比为4.3~35.1:1,其加入前预先按过硫酸铵和水用量比为0.032~0.041g:1mL配制成溶液,且进行低温预冷,所述低温预冷条件是0℃静置0.5h。

5. 根据权利要求1所述的空心炭球封装超细无机颗粒复合材料的制备方法,其特征在于,所述均一分散液的制备过程具体为:将无机含氧酸盐和表面活性剂加水混合,形成混合液I;再向混合液I中加入吡咯和苯胺,分散均匀即可。

6. 根据权利要求1所述的空心炭球封装超细无机颗粒复合材料的制备方法,其特征在于,S2中,所述热处理过程为:在管式炉内,通入氨气,先升温至550℃保温3h,再升温至600~900℃保温3~6h,之后炉冷至室温,制得空心炭球封装超细无机氮化物颗粒复合材料。

7. 根据权利要求1所述的空心炭球封装超细无机颗粒复合材料的制备方法,其特征在于,S2中,所述热处理过程为:在管式炉内,通入氮气,升温至800℃保温3h,之后炉冷至室温,制得空心炭球封装超细无机氧化物颗粒复合材料。

8. 根据权利要求1~7任一项制备方法制得的空心炭球封装超细无机颗粒复合材料,其特征在于,包括空心炭球和超细无机颗粒,所述空心炭球为多孔的球形壳体结构,且所述超细无机颗粒分布于空心炭球内壁;

复合材料的BET比表面积为36~582m²/g,总孔容为0.07~0.56cm³/g,超细无机颗粒的质量分数为6.21~75.06wt%。

9. 根据权利要求8所述的空心炭球封装超细无机颗粒复合材料在钾离子电池正极材料方面的应用。

空心炭球封装超细无机颗粒复合材料及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明属于纳米材料技术和能源科学领域,具体涉及一种空心炭球封装超细无机颗粒复合材料及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 作为一类重要的低维纳米复合材料,封装结构的超细金属基无机颗粒@空心炭材料具有高活性的功能组分和多孔的炭保护层,在电化学储能、异相催化、吸附分离、纳米反应器、生物医药等领域具有巨大的应用潜力。

[0003] 目前,利用空心炭球封装无机颗粒通常是借助模板法或后负载法的策略实现的:在无机颗粒表面分别包覆中间模板层和聚合物层,或在模板颗粒表面分别包覆无机物层和炭前驱体层,再经高温炭化、选择性刻蚀辅助模板后获得复合材料;对于后负载方法,用预先合成的空心炭球或空心结构的前驱物吸附金属无机盐离子,再通过热还原实现无机颗粒的负载。然而,由于反应条件的限制,上述制备策略中材料空心结构的构筑与无机颗粒的封装往往是分立的,反应过程冗余、步骤繁琐,也存在无机颗粒尺寸较大、结构难以精细调控等问题,不利于复合材料的精确控制和性能调控。因此,如何通过免模板的一步组装策略简便、高效地实现无机颗粒前驱体的包覆与空心结构构筑的集成化构筑,仍然是该领域内亟待解决的关键问题。

发明内容

[0004] 为了解决现有技术中存在的不足,本发明首要目的是提供一种空心炭球封装超细无机颗粒复合材料及其制备方法与应用。

[0005] 本发明的第一个目的是提供一种空心炭球封装超细无机颗粒复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0006] S1、将无机含氧酸盐、苯胺、吡咯和表面活性剂在水溶剂中混合,制备均一分散液;在0℃条件下,向所述均一分散液中加入引发剂诱导发生串联反应,制得超细无机颗粒@空心炭球前驱体;

[0007] S2、在氨气或氮气气氛下,将S1制得的超细无机颗粒@空心炭球前驱体在600~900℃进行热处理,制得空心炭球封装超细无机颗粒复合材料。

[0008] 优选地,S1中,所述无机含氧酸盐为偏钒酸铵、钼酸铵或其混合盐。

[0009] 优选地,S1中,所述苯胺和吡咯的体积比为1.28~1.31:1,所述苯胺与所述无机含氧酸盐的用量比为1L:143~1146g。

[0010] 优选地,S1中,所述表面活性剂为Triton X-100,所述Triton X-100与所述无机含氧酸盐的质量比为1:1.17~9.36,均一分散液中Triton X-100的浓度为1g/L。

[0011] 优选地,S1中,所述引发剂为过硫酸铵,所述过硫酸铵与所述无机含氧酸盐的质量比为4.3~35.1:1,其加入前预先按过硫酸铵和水用量比为0.032~0.041g:1mL配制成溶液,且进行低温预冷,所述低温预冷条件是0℃静置0.5h。

[0012] 优选地,所述均一分散液的制备过程具体为:将无机含氧酸盐和表面活性剂加水混合,形成混合液I;再向混合液I中加入吡咯和苯胺,分散均匀即可。

[0013] 优选地,S2中,所述热处理过程为:在管式炉内,通入氨气,先升温至550℃保温3h,再升温至600~900℃保温3~6h,之后炉冷至室温,制得空心炭球封装超细无机氮化物颗粒复合材料。

[0014] 优选地,S2中,所述热处理过程为:在管式炉内,通入氮气,升温至800℃保温3h,之后炉冷至室温,制得空心炭球封装超细无机氧化物颗粒复合材料。

[0015] 本发明的第二个目的是提供由上述制备方法制得的空心炭球封装超细无机颗粒复合材料,包括空心炭球和超细无机颗粒,所述空心炭球为多孔的球形壳体结构,且所述超细无机颗粒分布于空心炭球内壁;

[0016] 复合材料的BET比表面积为36~582m²/g,总孔容为0.07~0.56cm³/g,超细无机颗粒的质量分数为6.21~75.06wt%。

[0017] 本发明的第三个目的是提供空心炭球封装超细无机颗粒复合材料在钾离子电池正极材料方面的应用。

[0018] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0019] (1) 本发明制备方法机理为:将无机盐与表面活性剂在水中组装形成胶束,并加入苯胺、吡咯预先制备均一混合液,加入过硫酸铵引发串联反应,具有不同亲水性的苯胺、吡咯单体在胶束界面发生共聚合形成空心壳层结构,以及共聚合释放出质子原位诱导无机盐在胶束内缩合与沉淀反应,从而均匀地将无机盐离子锚定在空腔内壁,制备出超细无机颗粒@空心炭球前驱体,然后经过热处理,得到空心炭球封装超细无机颗粒复合材料;

[0020] (2) 本发明所采取的上述水溶液组装策略,一步集成材料制备的空腔构筑与无机颗粒封装过程,避免了传统合成路线中无机纳米颗粒制备与空腔形成的分立流程以及伴随的繁琐步骤,合成工艺简单便捷、经济高效;复合材料的无机组成、含量、孔隙结构可以通过前驱体盐种类、用量、炭化工艺调控,具有普适性且结构可调;此外,复合材料拥有高度分散的无机功能颗粒和稳定的炭封装壳层,可用作储钾电极材料。

附图说明

[0021] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0022] 图1为本发明实施例1制备的超细无机氮化钒颗粒@空心炭球的扫描电镜图;

[0023] 图2为实施例1制备的超细无机氮化钒颗粒@空心炭球的透射电镜图;

[0024] 图3为实施例1制备的超细无机氮化钒颗粒@空心炭球的高角环形暗场像图;

[0025] 图4为实施例1制备的超细无机氮化钒颗粒@空心炭球的氮气吸附-脱附等温线图。

具体实施方式

[0026] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于

本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,例如空心炭球封装的无机颗粒通过前驱体修饰或者热处理工艺调控,也可以转化为相应的磷化物、硫化物,以及通过前驱体盐种类的组合制备得到的多金属组分的相关化合物,均属于本发明的范围。除非另有定义,下文中所用是的所有专业术语与本领域技术人员通常理解的含义相同。本文中所使用的专业术语只是为了描述具体实施例的目的,并不是旨在限制本发明的保护范围。除非另有特别说明,本发明以下各实施例中用到的各种原料、试剂、仪器和设备均可通过市场购买得到或者通过现有方法制备得到。下列实施例中未注明具体条件的试验方法,通常按照常规条件,或者按照各制造商所建议的条件。

[0027] 实施例1

[0028] 一种超细氮化钒颗粒@空心炭球的制备方法,包括以下步骤:

[0029] (1) 室温下将5mL偏钒酸铵溶液(70.2mg偏钒酸铵试剂溶于5mL去离子水)与6mLTritonX-100溶液(0.01g/mL)混合,加入去离子水使溶液总体积为60mL,之后依次加入0.38mL吡咯和0.49mL苯胺;将混合液电磁搅拌0.5h,超声分散0.5h,并在低温浴中0℃静置0.5h,然后加入同样0℃预冷的过硫酸铵溶液(2.465g过硫酸铵溶于5mL去离子水);反应10h后,通过减压抽滤收集产物,用去离子水洗涤至滤液呈中性,随后将产物转移至鼓风干燥箱,60℃烘干12h,得到无机颗粒前驱体@空心聚合物球复合材料。

[0030] (2) 将步骤(1)所得无机颗粒前驱体@空心聚合物球复合材料置于管式炉内,以160mL/min的速率通入氨气气体,在550℃保温3h,再在800℃保温3h,之后炉冷至室温,得到所述超细氮化钒颗粒@空心炭球。

[0031] 将制备的超细氮化钒颗粒@空心炭球固定在样品观察台上,用美国FEINova Nano场发射扫描电镜观察其纳米形貌,得到所述超细氮化钒颗粒@空心炭球的扫描电镜照片如图1所示。由图1可见,所制备的超细氮化钒颗粒@空心炭球平均粒径约为114nm,球形貌规整均匀。

[0032] 将制备的粉末状样品分散在乙醇溶剂中,吸取少量分散液滴在铜网上,加热烘干后,用美国FEI Talos F200X观察样品的微观结构,得到超细氮化钒颗粒@空心炭球的透射电镜照片和高角环形暗场像图片如图2、图3所示。由图2和图3可以看到,炭球有清晰的中空结构,大量高度分散的超细氮化钒颗粒均匀地分布在空腔内部。

[0033] 称取100mg左右所得样品,在250℃下真空脱气过夜,利用美国Micromeritics ASAP2020吸附仪分析材料的孔隙结构,根据Brunauer-Emmett-Teller方法计算材料的比表面积。样品的氮气吸附-脱附等温线如图4所示,实施例1制备的超细氮化钒颗粒@空心炭球的BET比表面积 $468\text{m}^2/\text{g}$,总孔容为 $0.49\text{cm}^3/\text{g}$ 。

[0034] 称取5mg左右所得样品,用美国METTLER产的同时热分析仪采集所得样品的热失重曲线,在空气气氛中以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 600°C ,通过残余物质量计算得到超细氮化钒颗粒@空心炭球的无机组分含量,实施例1制备的超细氮化钒颗粒@空心炭球负载量为9.58wt%。

[0035] 将所得超细氮化钒颗粒@空心炭球作为钾离子电池正极材料进行半电池测试,电池在 $0.1\text{A}/\text{g}$ 电流密度下经过60圈的充放电后仍能保持 $248.8\text{mAh}/\text{g}$ 的比容量,具有良好的循环稳定性。

[0036] 实施例2

[0037] 一种超细氮化钒颗粒@空心炭球的制备方法,包括以下步骤:

[0038] (1) 按照实施例1的步骤(1)制得无机颗粒前驱体@空心聚合物球复合材料;

[0039] (2) 将步骤(1)所得无机颗粒前驱体@空心聚合物球复合材料置于管式炉内,以160mL/min的速率通入氨气气体,在550℃保温3h,再在600℃保温6h,之后炉冷至室温,得到所述超细氮化钒颗粒@空心炭球。

[0040] 所制备的超细氮化钒颗粒@空心炭球BET比表面积为342m²/g,总孔容为0.26cm³/g,无机组分含量为7.56wt%。测试方法同实施例1。

[0041] 实施例3

[0042] 一种超细氮化钒颗粒@空心炭球的制备方法,包括以下步骤:

[0043] (1) 按照实施例1的步骤(1)制得无机颗粒前驱体@空心聚合物球复合材料;

[0044] (2) 将步骤(1)所得无机颗粒前驱体@空心聚合物球复合材料置于管式炉内,以160mL/min的速率通入氨气气体,在550℃保温3h,再在900℃保温6h,之后炉冷至室温,得到所述超细氮化钒颗粒@空心炭球。

[0045] 所制备的超细氮化钒颗粒@空心炭球BET比表面积为582m²/g,总孔容为0.56cm³/g,无机组分含量为15.29wt%。测试方法同实施例1。

[0046] 实施例4

[0047] 一种超细氧化钒颗粒@空心炭球的制备方法,包括以下步骤:

[0048] (1) 按照实施例1的步骤(1)制得无机颗粒前驱体@空心聚合物球复合材料;

[0049] (2) 将步骤(1)所得无机颗粒前驱体@空心聚合物球复合材料置于管式炉内,以160mL/min的速率通入氮气气体,在800℃保温3h,之后炉冷至室温,得到所述超细氧化钒颗粒@空心炭球。

[0050] 所制备的超细氧化钒颗粒@空心炭球BET比表面积为334m²/g,无机组分含量为6.21wt%。测试方法同实施例1。

[0051] 实施例5

[0052] 一种超细氮化钒颗粒@空心炭球的制备方法,包括以下步骤:

[0053] (1) 室温下将5mL偏钒酸铵溶液(70.2mg偏钒酸铵试剂溶于5mL去离子水)与6mLTritonX-100溶液(0.01g/mL)混合,加入去离子水使溶液总体积为60mL,之后依次加入0.29mL吡咯和0.38mL苯胺;将混合液电磁搅拌0.5h,超声分散0.5h,并在低温浴中0℃静置0.5h,然后加入同样0℃预冷的过硫酸铵溶液(1.92g过硫酸铵溶于5mL去离子水);反应10h后,通过减压抽滤收集产物,用去离子水洗涤至滤液呈中性,随后将产物转移至鼓风干燥箱,60℃烘干12h,得到无机颗粒前驱体@空心聚合物球复合材料。

[0054] (2) 将步骤(1)所得无机颗粒前驱体@空心聚合物球复合材料置于管式炉内,以160mL/min的速率通入氨气气体,在550℃保温3h,再在800℃保温3h,之后炉冷至室温,得到所述超细氮化钒颗粒@空心炭球。

[0055] 实施例6

[0056] 一种超细氮化钒颗粒@空心炭球的制备方法,包括以下步骤:

[0057] (1) 将10mL偏钒酸铵溶液(140.4mg偏钒酸铵试剂溶于10mL去离子水)与6mLTritonX-100溶液(0.01g/mL)室温下混合,加入去离子水使溶液总体积为60mL,之后依次加入0.38mL吡咯和0.49mL苯胺;将混合液电磁搅拌0.5h,超声分散0.5h,并在低温浴中0

℃静置0.5h,然后加入同样0℃预冷的过硫酸铵溶液(2.465g过硫酸铵溶于5mL去离子水);反应10h后,通过减压抽滤收集产物,用去离子水洗涤至滤液呈中性,随后将产物转移至鼓风干燥箱,60℃烘干12h,得到无机颗粒前驱体@空心聚合物球复合材料。

[0058] (2) 将步骤(1)所得无机颗粒前驱体@空心聚合物球复合材料置于管式炉内,以160mL/min的速率通入氨气气体,在550℃保温3h,再在800℃保温3h,之后炉冷至室温,得到所述超细氮化钒颗粒@空心炭球。

[0059] 所制备的超细氮化钒颗粒@空心炭球BET比表面积为437m²/g,总孔容为0.42cm³/g,无机组分含量为20.11wt%。测试方法同实施例1。

[0060] 实施例7

[0061] 一种超细氮化钒颗粒@空心炭球的制备方法,包括以下步骤:

[0062] (1) 将20mL偏钒酸铵溶液(280.8mg偏钒酸铵试剂溶于20mL去离子水)与6mLTritonX-100溶液(0.01g/mL)室温下混合,加入去离子水使溶液总体积为60mL,之后依次加入0.38mL吡咯和0.49mL苯胺;将混合液电磁搅拌0.5h,超声分散0.5h,并在低温浴中0℃静置0.5h,然后加入同样0℃预冷的过硫酸铵溶液(2.465g过硫酸铵溶于5mL去离子水);反应10h后,通过减压抽滤收集产物,用去离子水洗涤至滤液呈中性,随后将产物转移至鼓风干燥箱,60℃烘干12h,得到无机颗粒前驱体@空心聚合物球复合材料。

[0063] (2) 将步骤(1)所得无机颗粒前驱体@空心聚合物球复合材料置于管式炉内,以160mL/min的速率通入氨气气体,在550℃保温3h,再在600℃保温3h,之后炉冷至室温,得到所述超细氮化钒颗粒@空心炭球。

[0064] 所制备的超细氮化钒颗粒@空心炭球BET比表面积为171m²/g,总孔容为0.14cm³/g,无机组分含量为27.05wt%。测试方法同实施例1。

[0065] 实施例8

[0066] 一种超细氮化钒颗粒@空心炭球的制备方法,包括以下步骤:

[0067] (1) 按照实施例1的步骤(1)制得无机颗粒前驱体@空心聚合物球复合材料;

[0068] (2) 将步骤(1)所得无机颗粒前驱体@空心聚合物球复合材料置于管式炉内,以160mL/min的速率通入氨气气体,在550℃保温3h,再在800℃保温3h,之后炉冷至室温,得到所述超细氮化钒颗粒@空心炭球。

[0069] 所制备的超细氮化钒颗粒@空心炭球BET比表面积为318m²/g,总孔容为0.29cm³/g,无机组分含量为44.97wt%。测试方法同实施例1。

[0070] 实施例9

[0071] 一种超细氧化钒颗粒@空心炭球的制备方法,包括以下步骤:

[0072] (1) 按照实施例1的步骤(1)制得无机颗粒前驱体@空心聚合物球复合材料;

[0073] (2) 将步骤(1)所得无机颗粒前驱体@空心聚合物球复合材料置于管式炉内,以160mL/min的速率通入氮气气体,在800℃保温3h,之后炉冷至室温,得到所述超细氧化钒颗粒@空心炭球。

[0074] 所制备的超细氧化钒颗粒@空心炭球BET比表面积为256m²/g,无机组分含量为28.48wt%。测试方法同实施例1。

[0075] 实施例10

[0076] 一种超细氮化钒颗粒@空心炭球的制备方法,包括以下步骤:

[0077] (1) 将40mL偏钒酸铵溶液(561.6mg偏钒酸铵试剂溶于40mL去离子水)与6mLTritonX-100溶液(0.01g/mL)室温下混合,加入去离子水使溶液总体积为60mL,之后依次加入0.38mL吡咯和0.49mL苯胺;将混合液电磁搅拌0.5h,超声分散0.5h,并在低温浴中0℃静置0.5h,然后加入同样0℃预冷的过硫酸铵溶液(2.465g过硫酸铵溶于5mL去离子水);反应10h后,通过减压抽滤收集产物,用去离子水洗涤至滤液呈中性,随后将产物转移至鼓风干燥箱,60℃烘干12h,得到无机颗粒前驱体@空心聚合物球复合材料。

[0078] (2) 将步骤(1)所得无机颗粒前驱体@空心聚合物球复合材料置于管式炉内,以160mL/min的速率通入氨气气体,在550℃保温3h,再在800℃保温3h,之后炉冷至室温,得到所述超细氮化钒颗粒@空心炭球。

[0079] 所制备的超细氮化钒颗粒@空心炭球BET比表面积为 $36\text{m}^2/\text{g}$,总孔容为 $0.07\text{cm}^3/\text{g}$,无机组分含量为75.06wt%。测试方法同实施例1。

[0080] 实施例11

[0081] 一种超细氮化钼颗粒@空心炭球的制备方法,包括以下步骤:

[0082] (1) 将54mL钼酸铵溶液(105.9mg钼酸铵试剂溶于54mL去离子水)与6mLTritonX-100溶液(0.01g/mL)室温下混合,之后依次加入0.38mL吡咯和0.49mL苯胺;将混合液电磁搅拌0.5h,超声分散0.5h,并在低温浴中0℃静置0.5h,然后加入同样0℃预冷的过硫酸铵溶液(2.465g过硫酸铵溶于5mL去离子水);反应10h后,通过减压抽滤收集产物,用去离子水洗涤至滤液呈中性,随后将产物转移至鼓风干燥箱,60℃烘干12h,得到无机颗粒前驱体@空心聚合物球复合材料。

[0083] (2) 将步骤(1)所得无机颗粒前驱体@空心聚合物球复合材料置于管式炉内,以160mL/min的速率通入氨气气体,在550℃保温3h,再在800℃保温3h,之后炉冷至室温,得到所述超细氮化钼颗粒@空心炭球。

[0084] 所制备的超细氮化钼颗粒@空心炭球无机组分含量为35.68wt%。测试方法同实施例1。

[0085] 实施例12

[0086] 一种氮化钼/氮化钒多金属无机颗粒@空心炭球的制备方法,包括以下步骤:

[0087] (1) 将54mL钼酸铵/偏钒酸铵混合溶液(将105.9mg钼酸铵与70.2mg偏钒酸铵试剂溶于54mL去离子水)与6mLTritonX-100溶液(0.01g/mL)室温下混合,之后依次加入0.38mL吡咯和0.49mL苯胺;将混合液电磁搅拌0.5h,超声分散0.5h,并在低温浴中0℃静置0.5h,然后加入同样0℃预冷的过硫酸铵溶液(2.465g过硫酸铵溶于5mL去离子水);反应10h后,通过减压抽滤收集产物,用去离子水洗涤至滤液呈中性,随后将产物转移至鼓风干燥箱,60℃烘干12h,得到无机颗粒前驱体@空心聚合物球复合材料。

[0088] (2) 将步骤(1)所得无机颗粒前驱体@空心聚合物球复合材料置于管式炉内,以160mL/min的速率通入氨气气体,在550℃保温3h,再在800℃保温3h,之后炉冷至室温,得到所述氮化钼/氮化钒多金属无机颗粒@空心炭球。

[0089] 由上述实施例可知,本发明通过一步串联反应,即有机单体在胶束界面共聚合形成空心壳层结构,以及共聚合释放出质子原位诱导无机盐在胶束内缩合与沉淀反应,从而均匀地将无机盐离子锚定在空腔内壁,制得的复合材料的BET比表面积为 $36\sim 582\text{m}^2/\text{g}$,总孔容为 $0.07\sim 0.56\text{cm}^3/\text{g}$,超细无机颗粒的质量分数为6.21~75.06wt%,复合材料的无机

组成、含量、孔隙结构可以通过前驱体盐种类、用量、炭化工艺调控,具有普适性且结构可调,且以实施例1为例,将复合材料用作钾离子电池正极材料进行半电池测试,电池在0.1A/g电流密度下经过60圈的充放电后仍能保持248.8mAh/g的比容量,具有良好的循环稳定性,可用作储钾电极材料。本发明方法避免了传统合成路线中无机纳米颗粒制备与空腔形成的分立流程以及伴随的繁琐步骤,合成工艺简单便捷、经济高效。

[0090] 需要说明的是,本发明权利要求书中涉及数值范围时,应理解为每个数值范围的两个端点以及两个端点之间任何一个数值均可选用,由于采用的步骤方法与实施例相同,为了防止赘述,本发明描述了优选实施例及其效果,但本领域内的技术人员一旦得知了基本创造性概念,则可对这些实施例作出另外的变更和修改。所以,所附权利要求意欲解释为包括优选实施例以及落入本发明范围的所有变更和修改。

[0091] 显然,本领域的技术人员可以对本发明进行各种改动和变型而不脱离本发明的精神和范围。这样,倘若本发明的这些修改和变型属于本发明权利要求及其等同技术的范围之内,则本发明也意图包含这些改动和变型在内。

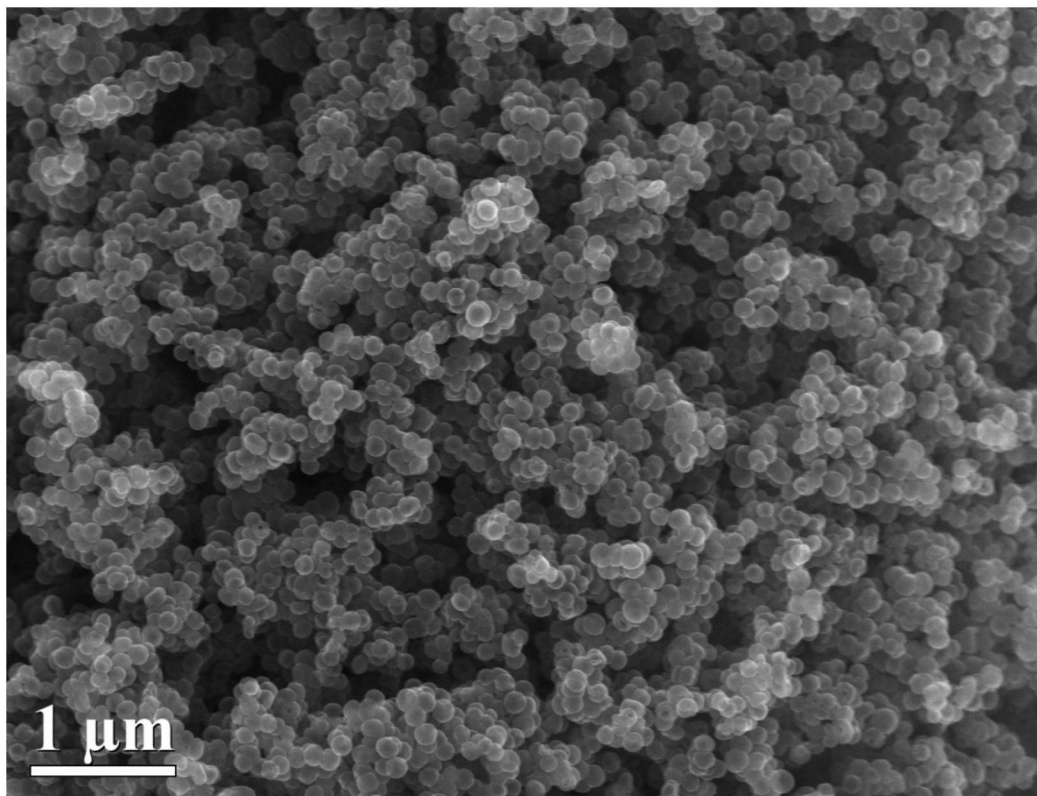


图1

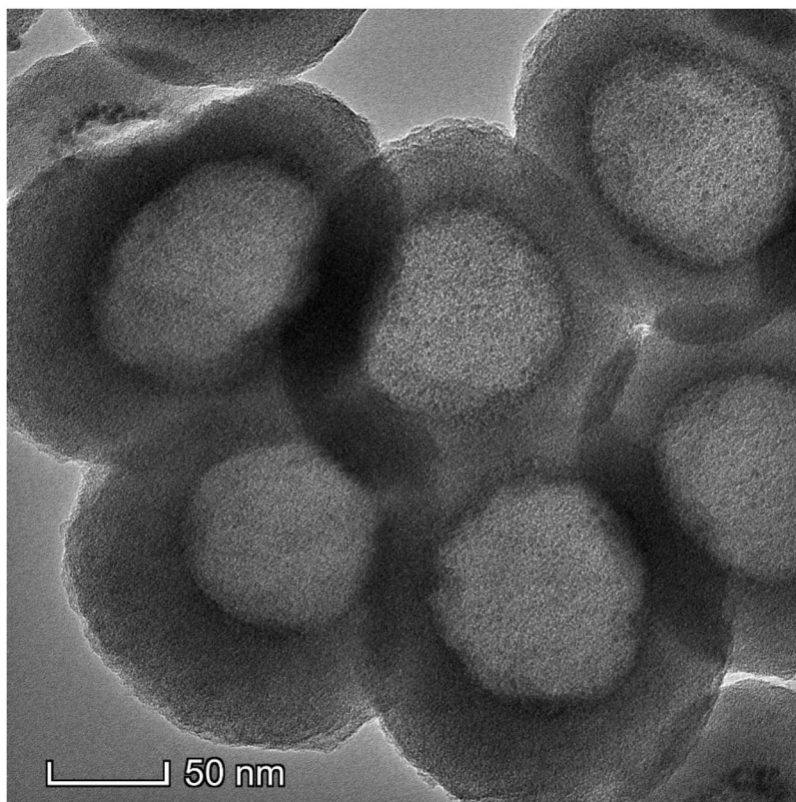


图2

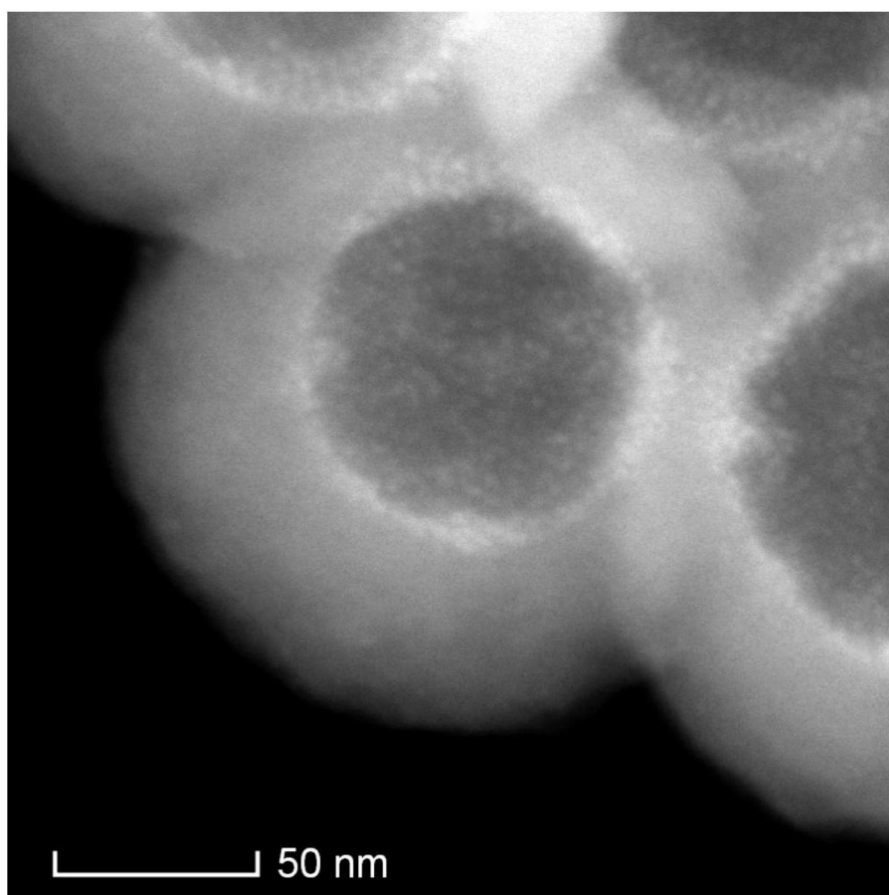


图3

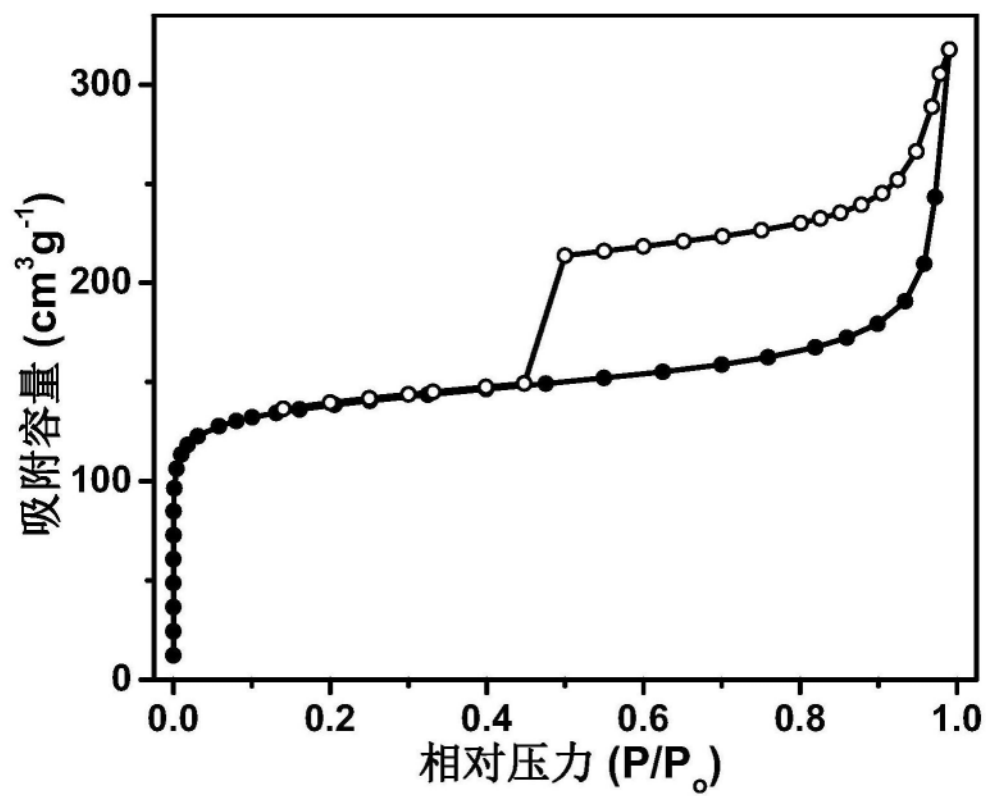


图4