



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112436112 B

(45) 授权公告日 2021.10.29

(21) 申请号 202011177356.4

(22) 申请日 2020.10.28

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112436112 A

(43) 申请公布日 2021.03.02

(73) 专利权人 桂林理工大学
地址 530001 广西壮族自治区南宁市安吉大道15号

(72) 发明人 刘峥 艾慧婷 孙丹 冯炜怡
梁秋群

(51) Int.Cl.
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 10/06 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 110931722 A, 2020.03.27
CN 110707302 A, 2020.01.17
CN 109360742 A, 2019.02.19
AliEhsani 等. Electrochemical energy storage electrodes from fruit biochar. 《Advances in Colloid and Interface Science》. 2020, 第284卷1-20.

审查员 王兴娟

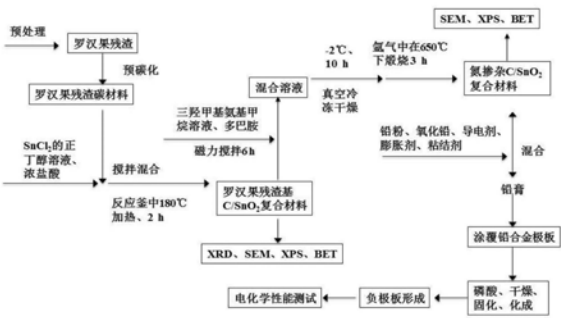
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54) 发明名称

一种氮掺杂罗汉果残渣基C/SnO₂复合材料及制备和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种氮掺杂罗汉果残渣基C/SnO₂复合材料,其特征在于以氮掺杂罗汉果残渣基碳材料为载体。同时发明还公开了该氮掺杂罗汉果残渣基C/SnO₂复合材料的制备方法。该氮掺杂罗汉果残渣基C/SnO₂复合材料具有良好的电化学性能和析氢抑制性能双重功能,即能解决铅碳电池在高倍率荷电工作状态下运行产生不可逆硫酸盐化的现象,又能解决铅碳电池因添加碳材料而产生的析氢现象。



1. 一种氮掺杂罗汉果残渣基C/SnO₂复合材料,其特征在于具体步骤为:

步骤1:将罗汉果残渣放入装有5 wt.% K₂CO₃ 溶液的烧杯中,控制罗汉果残渣质量:5 wt.%K₂CO₃溶液质量=1:150,在60 °C的恒温油浴锅中浸泡24 h后,捞出,用蒸馏水洗涤至中性,然后将罗汉果残渣置于65 °C鼓风干燥箱中干燥12 h,再将烘干的罗汉果残渣放入密封式研磨机中进行研磨,研磨成200 ~ 300 目的粉末,密封保存;

步骤2:称取10 g步骤1所获得的罗汉果残渣粉末于氧化铝坩埚中,置于真空管式炉,在氩气气氛下煅烧进行碳化,温度条件为650 °C,保温3 h,控制氩气流速控制100 mL/min,升温速度为5 °C/min,待真空管式炉冷却到室温,取出氧化铝坩埚,获得罗汉果残渣基碳材料备用;

步骤3:量取55.25 mL分散剂正丁醇置于在100 mL烧杯中,量取6 mL浓盐酸,称取1.6364 g SnCl₂·2H₂O,边搅拌边将浓盐酸和SnCl₂·2H₂O加入55.25 mL正丁醇中,在室温下超声30 min,获得混合溶液;

步骤4:称取2 g步骤2所获得的罗汉果残渣基碳材料,加入上述步骤3获得的混合溶液中,将含罗汉果残渣碳材料的混合溶液转移到聚氟乙烯反应釜中,然后将该反应釜在180 °C烘箱中加热2 h,待反应釜温度降至室温,开釜,抽滤,用无水乙醇和蒸馏水洗涤沉淀物各3次,取此沉淀物,在65°C鼓风干燥箱中干燥,得到罗汉果残渣基C/SnO₂复合材料;

步骤5:称取2 g步骤4所获得的罗汉果残渣基C/SnO₂复合材料加入50 mL三羟甲基氨基甲烷溶液中并磁力搅拌10 min,然后在搅拌下缓慢加入0.066 g多巴胺,继续磁力搅拌6 h,抽滤,用水洗涤3次沉淀物,将此沉淀物,转移到塑料烧杯中,在冰箱中冷冻10 h,再真空冷冻干燥48 h,然后在氩气气氛中650 °C下煅烧3 h,得到氮掺杂罗汉果残渣基C/SnO₂复合材料。

2. 一种权利要求1所述的氮掺杂罗汉果残渣基C/SnO₂复合材料,其特征在于:该材料可应用于铅碳电池负极中。

一种氮掺杂罗汉果残渣基C/SnO₂复合材料及制备和应用

技术领域

[0001] 本发明属于铅碳电池负极材料制备技术领域,主要涉及一种氮掺杂罗汉果残渣基C/SnO₂复合材料及制备和应用。

背景技术

[0002] 铅碳电池既保留了铅酸蓄电池安全可靠、回收率高、价格低的优点,又具有铅酸蓄电池和超级电容器的双重功能,在HRPSoC状态下具有极好的循环使用寿命和较高的功率密度,在负极板中加入多孔碳材料,碳添加剂对铅碳电池起到缓冲电流、提供导电网络的作用,从而改善电池的电化学行为,延长负极板在高倍率部分荷电状态下的循环寿命。

[0003] 市面上的碳材料层出不穷,添加在铅碳电池负极中的碳材料主要有:活性炭、炭黑、碳纳米管、乙炔黑、石墨烯、生物质碳等,添加的这些碳材料在不同程度上均对减缓铅碳电池在高倍率荷电工作状态下运行产生不可逆硫酸盐化的现象有一定的帮助,但其中有些碳材料价格比较昂贵,如:石墨烯、碳纳米管等,而像乙炔黑这样的碳材料,其颗粒细小,在电池中容易团聚,不利于活性物质铅的分散,从而降低铅的利用率,从而影响铅碳电池的电化学性能。在诸多的碳材料中,生物质碳则是最廉价易得的,自然界中的生物质,包括许多不被处理的农业废弃物,都是非常宝贵的碳资源,以生物质为碳源,人们可以根据需要,通过人工耦合技术,将生物质碳与其他化学组分复合,对生物质碳进行改性和调控其结构已成为研究热点之一。

[0004] 然而铅碳电池的发展也存在着一些问题,例如,在大多数情况下,人们仅仅是简单地将碳材料和负极材料中的活性物质、析氢抑制剂、粘结剂等物质混合,在一定量的水和硫酸溶液中进行机械搅拌,而后获得铅膏,将其涂覆于铅钙合金板栅上,再经淋酸、固化、干燥、化成等工序得到负极板。但由于碳添加剂的密度小,与负极材料添加剂的密度有一定的差异,尤其是和铅粉的密度相差很大,因此简单的机械混合,使得铅膏中碳材料与负极活性物质之间存在界面不相容性,这会增加界面欧姆电阻,导致电池在HRPSoC状态下长时间运行时发生中断的可能,最终影响负极活性物质的导电性。除此之外,碳添加剂也出现了严重的问题,碳材料有较低的析氢过电势,在电池进行充电的后期,负极容易析出氢气,加速电解液枯涸,此外,产生的氢气泡使碳颗粒与铅分离,从而破坏了负极板结构的稳定性,最终也会缩短电池的循环寿命。因此,针对如何减缓铅碳电池不可逆硫酸盐化和负极析氢的研究仍然具有十分重要的意义。

[0005] 近几年来,SnO₂因其在丰度、环境友好性、高理论容量和安全性等方面具有独特优势,由此被视为有前景的电极材料,尤其是被用作锂离子电池的阳极材料,除此之外,SnO₂在铅碳电池中的应用也有少数报道,Sn与Pb为同一主族元素,两种元素的化学性质相近,SnO₂除了有能够抑制氢气析出的作用外,还与铅碳电池中负极活性物质之一的PbO类似,应用到铅碳电池负极时,可以发挥活性物质的作用。

[0006] 基于自然界生物质原料丰富、廉价易得,包括农业废弃物的利用价值尚低的现状,本着充分利用可再生生物质资源的理念,本申请以罗汉果残渣作为碳源,利用水热-掺杂法

制备氮掺杂罗汉果残渣基C/SnO₂复合材料,并应用于铅碳电池负极材料中。

发明内容

[0007] 本发明的目的:制备一种即能解决铅碳电池在高倍率荷电工作状态下运行产生不可逆硫酸盐化的现象,又能解决铅碳电池因添加碳材料而产生的析氢现象的复合材料-----氮掺杂罗汉果残渣基C/SnO₂复合材料。

[0008] 发明思路:利用SnO₂良好的电化学性能和析氢抑制性能,以罗汉果为碳源,以多巴胺为氮源,利用水热-掺杂法制制备能用于铅碳电池负极的具有双重功能的复合材料-----氮掺杂罗汉果残渣基C/SnO₂复合材料。

[0009] 本发明提出氮掺杂罗汉果残渣基C/SnO₂复合材料制备方案主要包括以下步骤:

[0010] 一种氮掺杂罗汉果残渣基C/SnO₂复合材料,所述的罗汉果残渣按下列方法进行预处理:

[0011] 将罗汉果残渣放入装有5 wt.% K₂CO₃溶液的烧杯中(罗汉果残渣质量:5 wt.% K₂CO₃溶液质量=1:150),在60 °C的恒温油浴锅中浸泡24 h,捞出,用蒸馏水洗涤多次直至中性,将罗汉果残渣置于65 °C鼓风干燥箱中鼓风干燥12 h,待罗汉果残渣完全干燥后,将烘干的罗汉果残渣放入密封式研磨机中进行研磨,研磨成200 ~ 300 目的粉末,密封保存。

[0012] 一种氮掺杂罗汉果残渣基C/SnO₂复合材料,所述的罗汉果残渣基碳材料制备方法如下:

[0013] 称取10 g罗汉果残渣粉末于氧化铝坩埚中,置于真空管式炉中,在氩气气氛下煅烧进行预碳化,温度条件为650 °C,保温3 h(其中氩气流速控制100 mL/min,升温速度为5 °C/min),待真空管式炉冷却到室温,取出氧化铝坩埚,把碳化后得到的罗汉果残渣基碳材料装在样品管中备用。

[0014] 一种氮掺杂罗汉果残渣基C/SnO₂复合材料,所述的罗汉果残渣基C/SnO₂复合材料制备方法如下:

[0015] 量取55.25 mL正丁醇(分散剂)置于在100 mL烧杯中,量取6 mL浓盐酸,称取1.6364 g SnCl₂·2H₂O,边搅拌边将浓盐酸和SnCl₂·2H₂O加入55.25 mL正丁醇中,将混合物在室温下超声30 min。称取2 g罗汉果残渣碳材料,加入上述混合溶液中,将含罗汉果残渣碳的混合溶液转移到聚氟乙烯反应釜中,然后将反应釜在180 °C烘箱中加热2 h。待反应釜温度降至室温,开釜,抽滤,用无水乙醇和蒸馏水洗涤产物各3次,取滤渣,在65 °C鼓风干燥箱中干燥,得到罗汉果残渣基C/SnO₂复合材料。

[0016] 一种氮掺杂罗汉果残渣基C/SnO₂复合材料,其氮掺杂方法如下:

[0017] 称取2 g制备好的罗汉果残渣基C/SnO₂复合材料加入50 mL三羟甲基氨基甲烷溶液中并磁力搅拌10 min,然后在搅拌下将0.066 g多巴胺缓慢加入上述混合溶液中,继续磁力搅拌6 h,抽滤,用水洗涤3次产物,取滤渣,转移到塑料烧杯中,在冰箱中冷冻10 h,再真空冷冻干燥48 h。然后在氩气气氛中650 °C下煅烧3 h,最后得到氮掺杂罗汉果残渣基C/SnO₂复合材料。

[0018] 所述制备方法获得的氮掺杂罗汉果残渣基C/SnO₂复合材料可应用于铅碳电池负极,表现出良好的循环稳定性。这与水热-掺杂法制备法可以使罗汉果残渣碳材料与SnO₂良好的界面相容性,SnO₂占据了活性物质的孔隙,抑制了硫酸铅的形成,并减少氢气的析出,

并且掺杂氮原子主要改变了罗汉果残渣碳材料的电子特性,可以有效增加罗汉果残渣碳材料表层与溶液中离子的键合作用,不仅可以提供赝电容,提高罗汉果残渣在铅碳电池的比容量,还可以提高铅碳电池的循环寿命。

附图说明

[0019] 图1是制备氮掺杂罗汉果残渣基C/SnO₂复合材料及铅碳电池负极的制备工艺流程图。

[0020] 图2铅碳电池首次放电曲线图。

[0021] 图3铅碳电池循环寿命图。

[0022] 图4(a)、(b)和(c)为罗汉果残渣碳材料、C/SnO₂复合材料和氮掺杂C/SnO₂复合材料三种材料的SEM图。

[0023] 图5(a)、(b)和(c)为罗汉果残渣碳材料、C/SnO₂复合材料和氮掺杂C/SnO₂复合材料三种材料的XPS图。

具体实施方式

[0024] 下面进一步说明本发明。

[0025] 1. 罗汉果残渣预处理方法:将罗汉果残渣放入装有5 wt.% K₂CO₃溶液的烧杯中,控制罗汉果残渣质量:5 wt.%K₂CO₃溶液质量=1:150,在60 °C的恒温油浴锅中浸泡24 h,捞出,用蒸馏水洗涤多次直至中性;将洗至中性的罗汉果残渣置于65 °C鼓风干燥箱中鼓风干燥12 h;将烘干的罗汉果残渣放入密封式研磨机中进行研磨,研磨成200 ~ 300 目的粉末,得到预处理过的罗汉果残渣粉,密封保存。

[0026] 2. 罗汉果残渣基碳材料制备方法:称取10 g 罗汉果残渣粉末于氧化铝坩埚中,置于真空管式炉中,在氩气气氛下煅烧进行预碳化,温度条件为650 °C,保温3 h,控制氩气流速控制100 mL/min,升温速度为5 °C/min,待真空管式炉冷却到室温,取出氧化铝坩埚,得到罗汉果残渣基碳材料,装在样品管中备用。

[0027] 3. 罗汉果残渣基C/SnO₂复合材料制备方法:量取作为分散剂55.25 mL正丁醇置于在100 mL烧杯中,量取6 mL浓盐酸,称取1.6364 g SnCl₂·2H₂O,边搅拌边将浓盐酸和SnCl₂·2H₂O加入55.25 mL正丁醇中,将混合物在室温下超声30 min;称取2 g罗汉果残渣碳材料,加入上述混合溶液中,将含罗汉果残渣碳的混合溶液转移到聚氟乙烯反应釜中,然后将反应釜在180 °C烘箱中加热2 h;待反应釜温度降至室温,开釜,抽滤,用无水乙醇和蒸馏水洗涤产物各3次,取滤渣,在65 °C鼓风干燥箱中干燥,得到罗汉果残渣基C/SnO₂复合材料。

[0028] 4. 称取2 g 罗汉果残渣基C/SnO₂复合材料加入50 mL 三羟甲基氨基甲烷溶液中并磁力搅拌10 min,然后在搅拌下将0.066 g多巴胺缓慢加入上述混合溶液中,继续磁力搅拌6 h,抽滤,用水洗涤3次产物,取滤渣,转移到塑料烧杯中,在冰箱中冷冻10 h,再真空冷冻干燥48 h;将干燥物在氩气气氛中650 °C下煅烧3 h,得到氮掺杂罗汉果残渣基C/SnO₂复合材料。

[0029] 5. 铅碳电池正负极材料的制备

[0030] 分别称1 g罗汉果残渣基C/SnO₂复合材料和1 g氮掺杂罗汉果残渣基C/SnO₂复合材

料与负极活性物质(铅粉15 g,氧化铅3 g),导电剂(乙炔黑0.15 g),膨胀剂(BaSO_4 1.8 g)等混合,用球磨机研磨(转速500 r/min)30 min后,转移到50 mL烧杯中,加入1~1.5 mL聚四氟乙烯(PTFE)乳液、5 mL硫酸水溶液(硫酸与蒸馏水体积比为1:4),适体系粘稠程度,可适当添加一定体积的蒸馏水。用玻璃棒搅拌均匀,形成膏状物质,即获得铅膏。将铅膏均匀涂覆在铅钙合金负极板上,用硫酸水溶液浸泡负极板10 s,将负极板放入60 °C的烘箱中干燥,分别获得含罗汉果残渣基C/ SnO_2 复合材料和含氮掺杂罗汉果残渣基C/ SnO_2 复合材料铅碳电池负极板。

[0031] 将正极活性物质(PbO_2 15 g, PbO 3 g),导电剂(乙炔黑1 g)混合,置于球磨机中研磨30 min,待几种粉末充分混合,将材料转入250 mL烧杯中,再加入1~1.5 mL质量分数为60%的聚四氟乙烯(PTFE)乳液、5 mL硫酸水溶液(硫酸与蒸馏水体积比为1:4),适体系粘稠程度,可适当添加一定体积的蒸馏水。用玻璃棒搅拌均匀,形成膏状物质,即获得铅碳电池正极材料。

[0032] 将上述铅碳电池正、负极材料分别涂到正、负极板栅上,涂抹均匀并压实,然后将电极板放入60 °C的烘箱中固化12 h,即获得铅碳电池正、负极板。

[0033] 附图1是上述氮掺杂罗汉果残渣基C/ SnO_2 复合材料及铅碳电池负极的制备工艺流程图。在附图1中,固化条件控制如下:将淋酸后的铅碳电池负极生极板置于真空干燥箱中,控制温度为55 °C固化12 h,再将温度调整至65 °C固化24 h。化成参数设置如下:将固化后的铅碳电池负极生极板连接至电池充放电测试系统,以3/5 C恒流充电2 h,再以17/20 C恒流充电5 h,之后以1/4 C恒流放电20 min,继续用17/20 C恒流充电5 h,再以7/10 C恒流放电10 min,最后以3/5 C恒流充电2 h,化成程序完毕,其中化成过程中硫酸电解液浓度为1.14 g/mL。

[0034] 附图2是利用含有上述氮掺杂罗汉果残渣基C/ SnO_2 复合材料的负极材料组装的铅碳电池首次放电曲线图。从附图2可以观察到,含氮掺杂C/ SnO_2 复合材料(含氮6%)作为铅碳电池负极添加剂制备负极板,模拟铅碳电池具有最高的放电电压、最高最长的放电平台,表明该复合材料的在较高电压下输出时稳定性最高,当达到截止电压1.7 V后,首次放电比容量为123.9 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,而含罗汉果残渣碳材料、C/ SnO_2 复合材料、物理研磨对照样品的模拟铅碳电池首次放电比容量分别为46.8 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、102.0 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、77.7 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,对比另外三种材料,含氮掺杂C/ SnO_2 复合材料的铅碳电池比容量明显提高,表现出更大的容量特性。

[0035] 附图3是利用含有上述氮掺杂罗汉果残渣基C/ SnO_2 复合材料的负极材料组装的铅碳电池循环寿命图。从附图3中可以看出,含氮掺杂C/ SnO_2 复合材料(图中氮掺杂6%曲线)、罗汉果残渣碳材料、C/ SnO_2 复合材料(图中配比4曲线)、物理研磨对照样品的铅碳电池比容量保持率分别为74.22%、50.45%、70.33%、58.25%,氮掺杂C/ SnO_2 复合材料表现出更良好的循环稳定性。这可能是因为罗汉果残渣碳与 SnO_2 良好的界面相容性, SnO_2 占据了活性物质的孔隙,抑制了硫酸铅的形成,并减少氢气的析出,并且掺杂氮原子主要改变了罗汉果残渣碳材料的电子特性,可以有效增加罗汉果残渣碳材料表层与溶液中离子的键合作用,不仅可以提供赝电容,提高罗汉果残渣在铅碳电池的比容量,还可以提高铅碳电池的循环寿命。

[0036] 附图4 (a)、附图4 (b)和附图4 (c)为罗汉果残渣碳材料、C/ SnO_2 复合材料和氮掺杂C/ SnO_2 复合材料三种材料的SEM图。由SEM图可以清楚看出,在1.0 K低倍数下的罗汉果残渣碳材料(附图4 (a)),具有丰富的孔道结构,在大孔道的表壁上有许多小孔,这可能是经

过5 wt.% K_2CO_3 溶液预处理后,气体逃窜后在罗汉果残渣表面留下的,在10.0 k的倍数下仍可以清晰看到碳材料的孔状结构,这为 SnO_2 能够负载在碳材料上奠定了基础。此外,丰富密集的孔状结构,可以提高碳材料的比表面,将该碳材料添加到铅碳电池负极,有利于分散活性物质铅,提高铅的利用率;有利于构建导电网络,增加电池的比电容;同时也为硫酸电解液离子的运输提供了通道。对于C/ SnO_2 复合材料(附图4 (b)),在1.0 k的倍数下对比罗汉果残渣碳材料,发现该复合材料仍具有丰富密集的孔道,尽管有些孔道发生了坍塌,但对 SnO_2 在碳材料的负载影响不大,在10.0 k倍数下看更清晰, SnO_2 紧紧贴在碳材料的表面和孔道中,再次说明水热法制备C/ SnO_2 复合材料是成功的。从氮掺杂C/ SnO_2 复合材料的SEM图看(附图4 (c)),1.0 k的低倍数图像中,虽然孔道有些坍塌,但复合材料依然完好地保留了罗汉果残渣碳材料的多孔结构的特点,该复合材料是在C/ SnO_2 复合材料的基础上掺杂了氮,在10.0 k倍数下看,同C/ SnO_2 复合材料相似, SnO_2 仍紧紧贴在碳材料的表面和孔道中,氮也成功掺杂在其中,这在后续的材料表征中证实。

[0037] 附图5为罗汉果残渣碳材料、C/ SnO_2 复合材料和氮掺杂C/ SnO_2 复合材料三种材料的XPS图。由附图5可知,罗汉果残渣碳材料的XPS图可以看出,285 eV位置对应于碳材料的C 1s信号,由附图5 (a)可以看出,在285 eV位置对应于碳材料的C 1s信号,而C=O可能属于木质素上的基团,由附图5 (b)可知,495.18 eV和486.81 eV两个不同的峰位置分别对应于 SnO_2 上的Sn 3d $3/2$ 和Sn 3d $5/2$,表明 SnO_2 成功引入罗汉果残渣碳材料表面;附图5 (a)在285 eV位置的峰对应于碳材料的C 1s信号,C=O可能属于木质素上基团,从附图5 (b)可以看出,398.12、400.14、401.91 eV三个峰,分别对应于石墨态N、吡咯/吡啶酮态N、吡啶态N,说明N元素成功掺杂到罗汉果残渣C/ SnO_2 复合材料上。

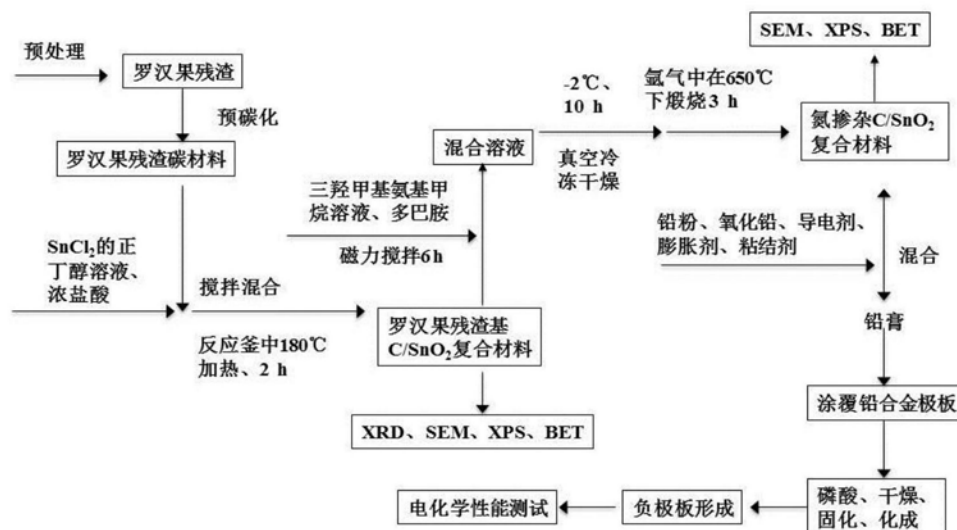


图1

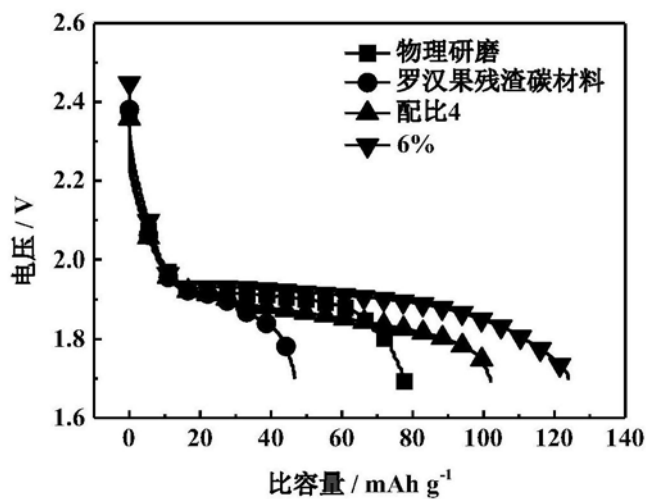


图2

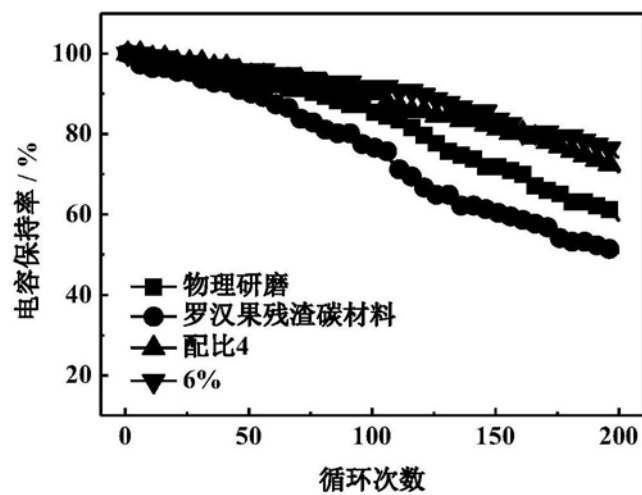


图3

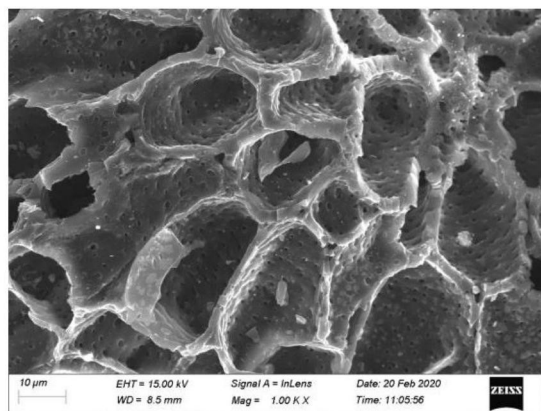
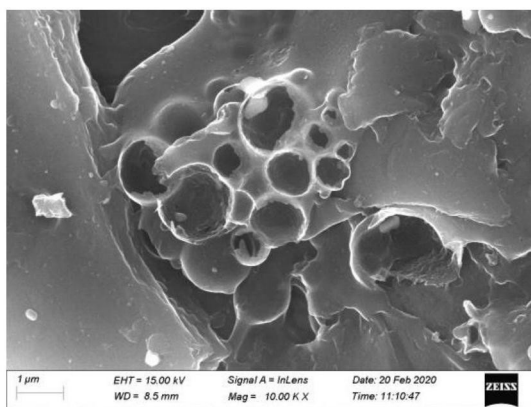
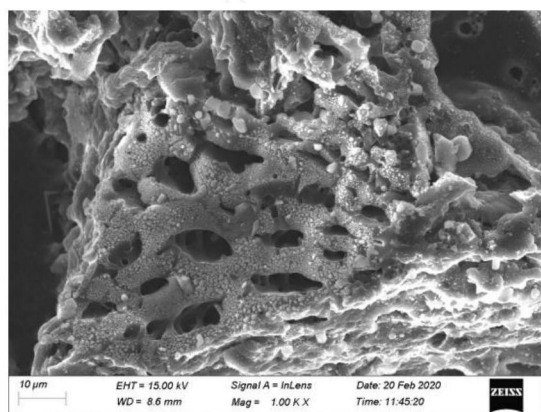
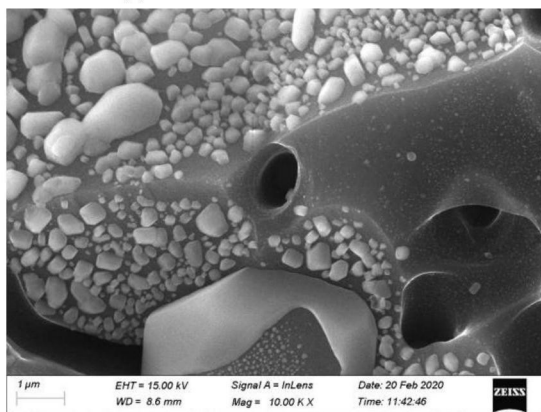
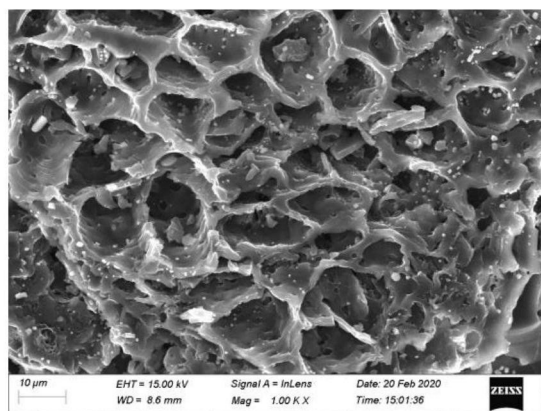
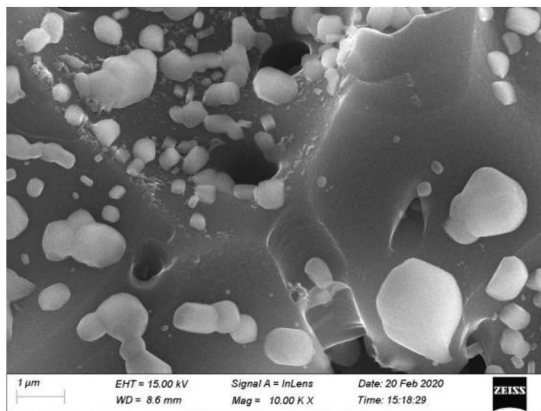
(a) $\times 1.0$ k(a) $\times 10.0$ k(b) $\times 1.0$ k(b) $\times 10.0$ k(c) $\times 1.0$ k(c) $\times 10.0$ k

图4

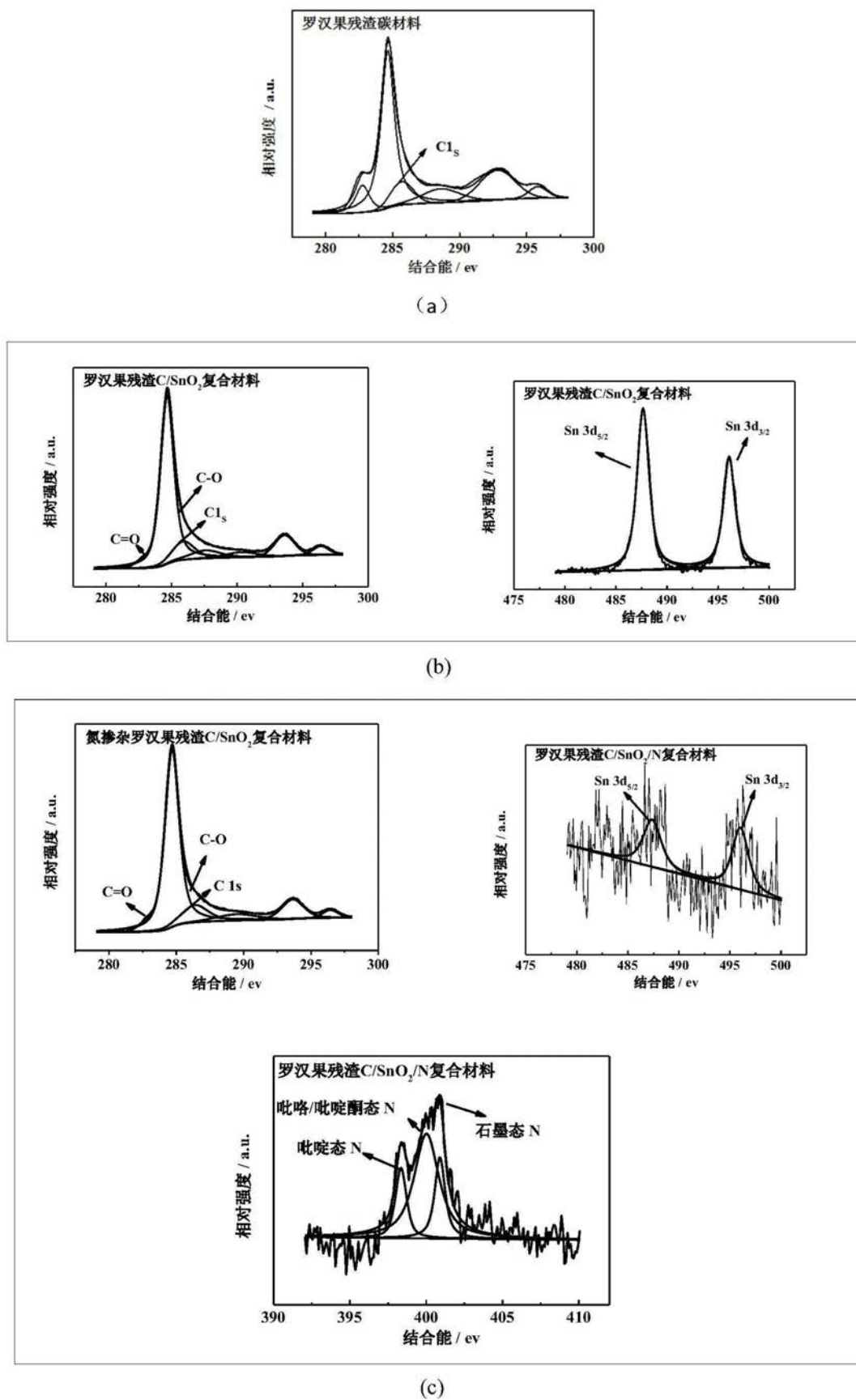


图5