



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110061237 A

(43)申请公布日 2019.07.26

(21)申请号 201910340717.3

(22)申请日 2019.04.25

(71)申请人 广东工业大学

地址 510060 广东省广州市越秀区东风东
路729号大院

(72)发明人 刘国平 施志聪 林琛瀚 张开宇

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 张春水 唐京桥

(51)Int.Cl.

H01M 4/583(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/054(2010.01)

C01B 32/05(2017.01)

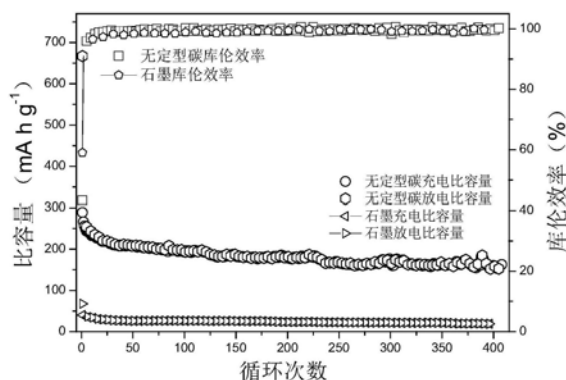
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种无定形碳电池负极材料及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明涉及电池材料技术领域,尤其涉及一种无定形碳电池负极材料及其制备方法和应用。本发明公开了一种无定形碳电池负极材料的制备方法,包括以下步骤:将碳源与球磨珠进行球磨,得到无定形碳电池负极材料;球磨的转速为400~1000r/min。该无定形碳电池负极材料的制备方法简单,成本较低,且制备得到的无定形碳电池负极材料对钠离子/锂离子脱嵌效果好,为钠离子/锂离子的存储提供大量的空间并提供了较高的比容量,且循环性能好。



1. 一种无定形碳电池负极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
将碳源与球磨珠进行球磨,得到无定形碳电池负极材料;
所述球磨的转速为400~1000r/min。
2. 根据权利要求1所述的无定形碳电池负极材料的制备方法,其特征在于,所述碳源与
所述球磨珠的质量比为1:15~1:40。
3. 根据权利要求1所述的无定形碳电池负极材料的制备方法,其特征在于,所述球磨的
时间为5~40h。
4. 根据权利要求3所述的无定形碳电池负极材料的制备方法,其特征在于,所述球磨的
转速为400~500r/min,所述球磨的时间为15~30h。
5. 根据权利要求2所述的无定形碳电池负极材料的制备方法,其特征在于,所述碳源与
所述球磨珠的质量比为1:25~1:40。
6. 根据权利要求1所述的无定形碳电池负极材料的制备方法,其特征在于,所述碳源包
括天然石墨、人造石墨、石墨烯、高温裂解碳、乙炔黑、中间相碳微球、石油焦、碳纤维和热解
树脂碳中的一种或多种。
7. 根据权利要求3所述的无定形碳电池负极材料的制备方法,所述球磨具体为:每球磨
60min,停止球磨30min。
8. 权利要求1至7任意一项所述的制备方法制得的无定形碳电池负极材料。
9. 一种钠离子/锂离子电池负极,其特征在于,包括集流体、粘结剂和负极活性材料层;
所述负极活性材料层通过所述粘结剂粘结在所述集流体的至少一个表面上;
所述负极活性材料层为权利要求8所述的无定形碳电池负极材料。
10. 一种钠离子/锂离子电池,其特征在于,包括正极和负极;
所述负极为权利要求9所述的钠离子/锂离子电池负极。

一种无定形碳电池负极材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及电池材料技术领域,尤其涉及一种无定形碳电池负极材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 化石能源目前是被最为广泛应用的能源资源。而能源的使用自然需要考虑到蓄能技术。当下,二次电池因其灵活性,高能源转换效率和简单的后期维护被视为最有前景的储能技术,而目前工业生产及生活中最主要使用的是锂离子电池。但是,随着对锂的需求不断增加,锂的价格也持续飞涨。此外,锂并不是一种丰富的资源。根据相关人士的计算,目前地球上存有的锂资源只能持续使用最多65年,这将极大地限制各类行业的持续性发展。此时,亟待更契合当下环境和资源,能实际广泛应用于工业生产及生活中的储能电池体系。而钠离子电池便是的最好突破口。

[0003] 钠,作为地球上第四大丰富的元素,有着广阔无尽的分布。钠虽然在放电电压、储存条件、重量以及体积上相较于锂偏于劣势,但其来源丰富、价格便宜、环境友好等特性还是十分突出。此外,在电池组件和电存储机制方面,钠离子电池和锂离子电池的理念基本相同,所以两者之间的转换并不会存在较大问题。

[0004] 目前,钠离子电池负极材料的制备步骤较多,且能耗高。

发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明提供了一种无定形碳电池负极材料及其制备方法和应用,该无定形碳电池负极材料的制备方法简单,成本较低,且制备得到的无定形碳电池负极材料对钠离子/锂离子脱嵌效果好,为钠离子的存储提供大量的空间和比容量,且循环性能好。

[0006] 其具体技术方案如下:

[0007] 本发明提供了一种无定形碳电池负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0008] 将碳源与球磨珠进行球磨,得到无定形碳电池负极材料;

[0009] 所述球磨的转速为400~1000r/min,更优选为400~500r/min,进一步优选为450r/min。

[0010] 硬碳可以促使钠和锂离子的可逆脱嵌,延长电池的寿命,且由于具有较大的层间距和不规则性,硬碳可以为钠离子提供良好的嵌脱机制,另外,碳基体对锂/钠离子电池有良好的电化学活性。

[0011] 本发明中,所述球磨为高能球磨。相较于普通球磨,高能球磨技术能够提供更高的能量,从而有利于制备的进行,并且能缩短制备时间。所述球磨具体为:每球磨60min,停止球磨30min,保证球磨机的散热。

[0012] 现有技术中,无定形碳电池负极材料的制备大多需要化学合成的方法并进行高温处理,上述方法合成步骤多,能耗高,且需要表面活性剂进行辅助。本发明中,无需高温处理,仅需将碳源进行高温球磨物理条件处理即可得到无定形碳。

[0013] 优选地,所述球磨的时间为5~40h,更优选为15-30h,进一步优选为20h。

[0014] 优选地,所述碳源与所述球磨珠的质量比为1:15~1:40,更优选为1:25-1:40进一步优选为1:30。本发明中,碳源的加入量为5-50g。

[0015] 优选地,所述碳源和球磨珠的体积为所述球磨使用的球磨罐体积的1/5~1/3,更优选为1/4。

[0016] 本发明中,所述碳源与所述球磨珠一起加入球磨罐中,并将球磨罐中的空气置换成惰性气体,然后再进行高能球磨;惰性气体优选为氩气(Ar);球磨珠优选为铁球;球磨罐的材料优选为不锈钢、碳化钨或氧化锆;球磨罐的体积为200-1000mL。

[0017] 优选地,所述碳源包括天然石墨、人造石墨、石墨烯、高温裂解碳、乙炔黑、中间相碳微球、石油焦、碳纤维和热解树脂碳中的一种或多种,更优选为天然石墨。

[0018] 本发明还提供了上述制备方法制得的无定形碳电池负极材料。

[0019] 本发明中,无定形碳电池负极材料为具有一定非晶化程度的碳材料,通过高能球磨,将碳源原来规则的结构进行了变形和重排,其原有的层状结构被打乱,形成较为严重的褶皱层结构,由于材料原有结构中原子位置发生了较大的位移,因此材料的层间距变大,由于钠离子的半径比锂离子大,材料球磨前的层间距相对于钠离子较小,能用于锂离子的嵌入脱出,但不利于钠离子的嵌入和脱出。球磨处理后层间距变大,该结构有利于钠离子或锂离子在充放电过程中的嵌入和脱出,优选为钠离子。相比于锂离子电池,无定型碳负极更适合钠离子电池是因为钠离子电池半径较大,更容易在无定型碳中进行嵌入脱出。

[0020] 本发明还提供了一种钠离子/锂离子电池负极,包括集流体、粘结剂和负极活性材料层;

[0021] 所述负极活性材料层通过所述粘结剂粘结在所述集流体的至少一个表面上;

[0022] 所述负极活性材料层为上述无定形碳电池负极材料。

[0023] 本发明中,集流体优选为铜箔、铝箔、镍箔、铜网、铝网和镍网中的一种或多种,更优选为铜箔;粘结剂优选为聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚丙烯酸锂、聚乙烯醇、羧甲基纤维素钠、聚氨酯和丁苯橡胶中的一种或多种,更优选为聚丙烯锂。

[0024] 本发明中,钠离子电池负极中负极活性材料首次储钠的比容量为660mAh/g经400圈循环后,比容量为200mAh/g,且保持着接近99.99%的库伦效率。

[0025] 本发明还提供了一种钠离子/锂离子电池,包括正极和负极;

[0026] 所述负极为上述钠离子/锂离子电池负极。

[0027] 本发明中,钠离子电池的正极为磷酸钒钠或普鲁士蓝化合物,此处不做具体限定。

[0028] 从以上技术方案可以看出,本发明具有以下优点:

[0029] 本发明提供了一种无定形碳电池负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0030] 将碳源与球磨珠进行球磨,得到无定形碳电池负极材料;球磨的转速为400~1000r/min。

[0031] 上述制备方法成本较低,原料来源广泛,操作简单,制备效率高,将碳源进行高能球磨就能够得到无定形碳电池负极材料,该负极材料非晶化的碳材料,通过高能球磨,将碳源原来规则的结构进行了变形和重排,其原有的层状结构被打乱,形成较为严重的褶皱层结构,该结构有利于钠离子或锂离子在充放电过程中的嵌入和脱出,从而能为钠离子的存储提供大量的空间进而提升比容量。由实验数据可知,该负极材料由层状结构变形成严重

的褶皱层结构,且作为钠离子电池负极时具有较高的比容量,且循环性能好。

附图说明

[0032] 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性的前提下,还可以根据这些附图获得其它的附图。

[0033] 图1为本发明实施例1提供的无定型碳电池负极材料X射线衍射测试结果;

[0034] 图2为本发明实施例1提供的无定型碳电池负极材料透射电镜测试结果;

[0035] 图3为本发明实施例3和对比例1提供的钠离子电池负极的循环性能测试结果。

具体实施方式

[0036] 为使得本发明的发明目的、特征、优点能够更加的明显和易懂,下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,下面所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而非全部的实施例。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它实施例,都属于本发明保护的范围。

[0037] 实施例1

[0038] 本实施例为无定型碳电池负极材料的制备

[0039] 称取5克石墨和5克乙炔黑,将其和40粒直径为10厘米的铁球一起放入到球磨罐中,将球磨罐转移至氩气手套箱中密封。密封完后取出,将其进行球磨,球磨机转速设置为500转每分钟,每球磨1小时停止30分钟,如此反复运行20次后将无定型碳电池负极材料和球分离,得到无定型碳电池负极材料。

[0040] 实施例2

[0041] 将实施例1无定型碳电池负极材料进行X射线衍射测试和透射电镜测试以分析材料的状态。

[0042] 图1为本发明实施例1无定型碳电池负极材料的X射线衍射测试结果图,相比于标准的石墨材料X射线衍射标准图谱(PDF#65-6212),无定型碳材料X射线衍射结果显示该材料为非晶化的碳材料,且表明该材料已经将石墨和本身具有的层状结构打乱,使其具有有利于比锂离子更大的钠离子的嵌入和脱出的特性,从而能够提高材料的比容量。

[0043] 图2为本发明实施例1无定型碳电池负极材料的透射电镜图,通过透射电镜的观察能够直观的从形貌上看出材料具有以下变形较为严重的褶皱层结构,相比于图2右上角标准石墨的规整结构,无定型碳由于原子的排列偏移原先位置,其层间距大于石墨原来的层间距,这是由于在高能球磨的过程中,通过机械力的方法已经将材料原本规则的结构进行了变形以及重排。同时这使得该结构更有利于钠离子在充放电过程中的嵌入和脱出。

[0044] 实施例3

[0045] 本实施例为钠离子电池负极的制备。

[0046] 按照质量比9:1的比例称取一定量的实施例1提供的无定型碳电池负极材料和Li-PAA粘结剂,此处称取无定型碳负极135毫克,Li-PAA粘结剂溶液0.3毫升(0.3毫升粘结剂中溶剂挥发后含15毫克Li-PAA,其中粘结剂具体成分及浓度为每0.02毫升水中含有1毫克Li-

PAA)。将无定型碳和粘结剂充分混合均匀后涂覆于9毫米厚的铜箔上,在60度真空条件下干燥12小时后取出,得到钠离子电池负极。

[0047] 对比例1

[0048] 本对比例与实施例3不同之处在于采用石墨材料作为钠离子电池负极材料,得到钠离子电池负极。

[0049] 实施例4

[0050] 将实施例3和对比例1的钠离子电池负极进行循环性能测试。

[0051] 图3为本发明实施例3和对比例1钠离子电池负极的循环性能测试结果图,从图中可以看出,该材料的首次储钠过程展现出660mAh/g的比容量,而石墨只有60mAh/g,并且在此后的400圈循环中把比容量维持在了200mAh/g,且保持着接近99.99%的库伦效率。无定型碳电池的负极首次库伦效率也明显高于石墨,这极大的满足了实际应用中对电池材料的要求。

[0052] 以上所述,以上实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的精神和范围。

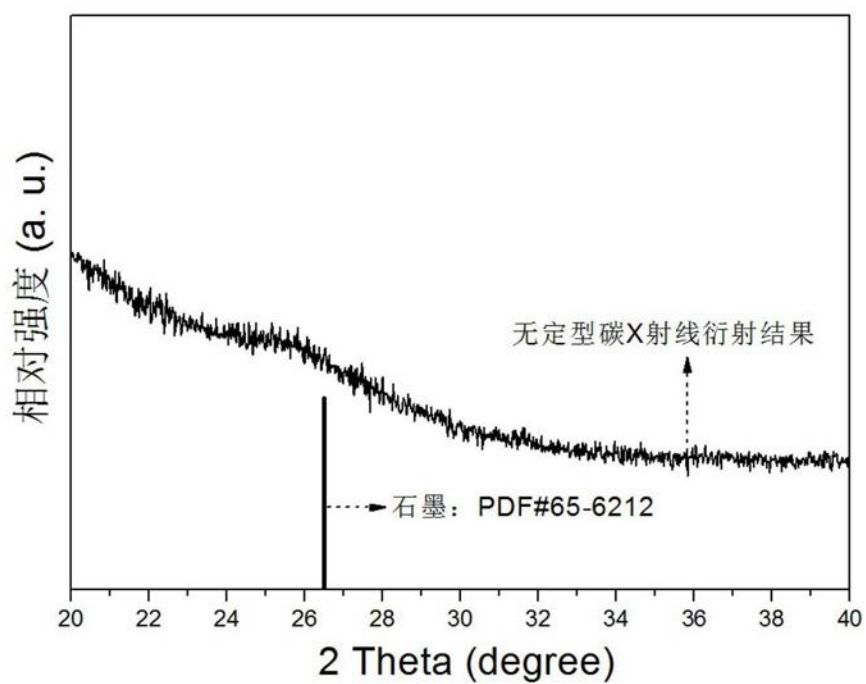


图1

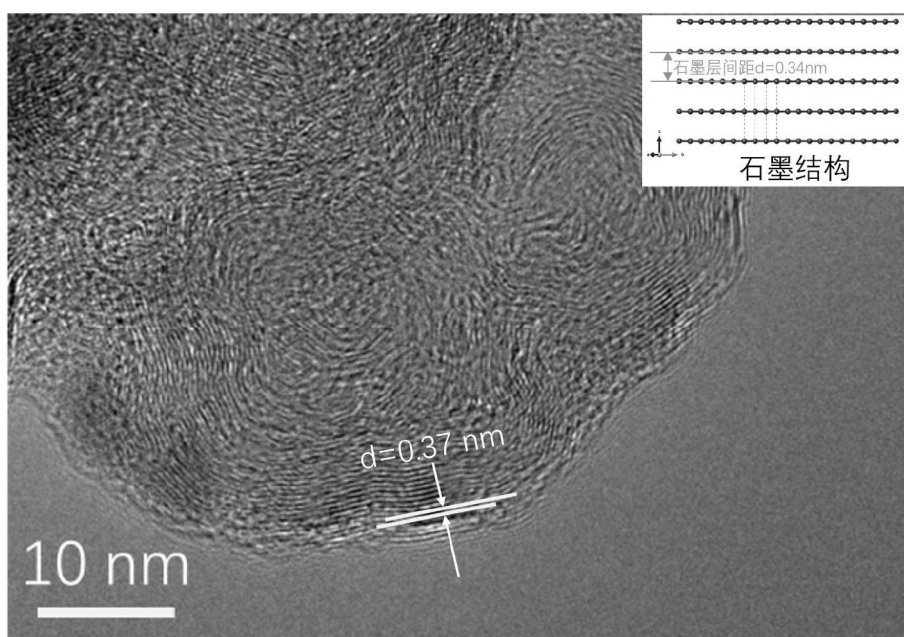


图2

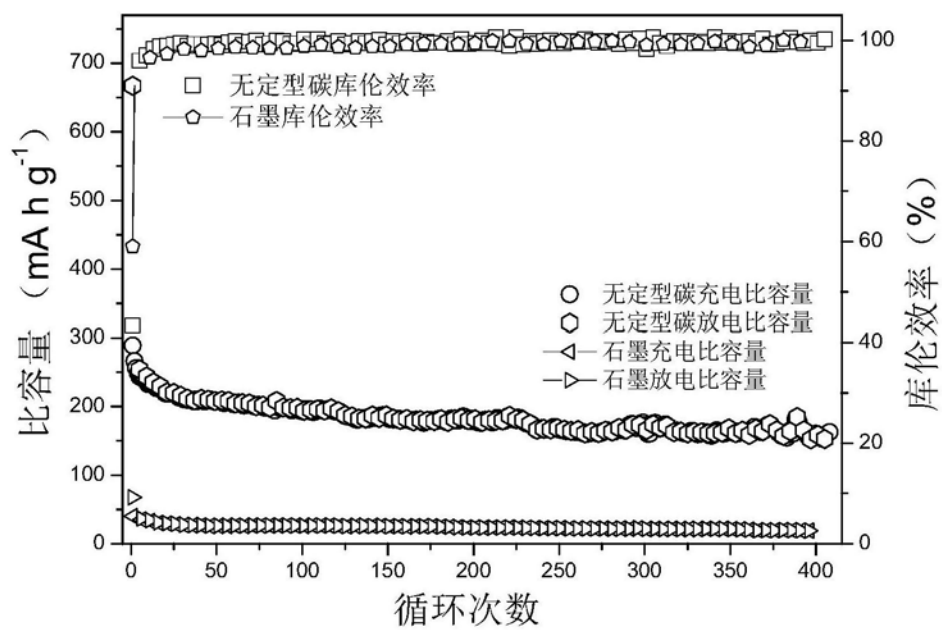


图3