



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119528115 A

(43) 申请公布日 2025. 02. 28

(21) 申请号 202411771240.1

H01M 10/054 (2010.01)

(22) 申请日 2024.12.04

(71) 申请人 齐鲁工业大学(山东省科学院)

地址 250353 山东省济南市长清区西部新城大学科技园

(72) 发明人 李庆伟 耿庆轩 张永辉 梁志英
朱林 常卓琰 李保衡 郑阳
于欣鹤

(74) 专利代理机构 济南格源知识产权代理有限公司 37306

专利代理师 郭兵兵

(51) Int. Cl.

C01B 32/05 (2017.01)

C01B 32/205 (2017.01)

H01M 4/587 (2010.01)

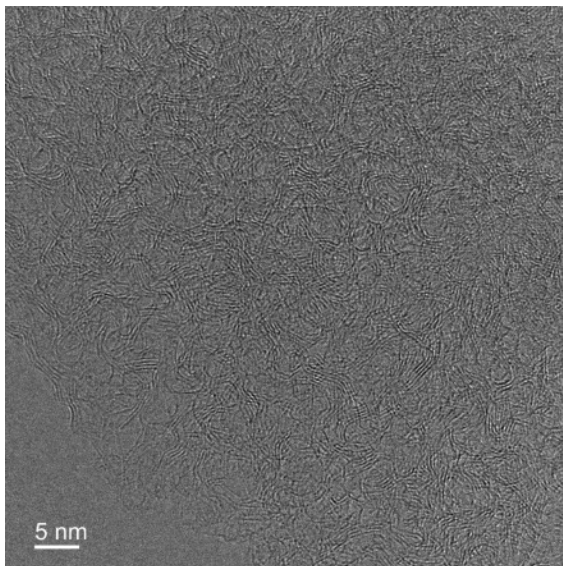
权利要求书1页 说明书8页 附图5页

(54) 发明名称

一种短程类石墨与闭孔协同的硬碳负极材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种短程类石墨与闭孔协同的硬碳负极材料及其制备方法,目的在于调控硬碳中类石墨微晶结构的生长,实现高性能的钠离子存储。本发明通过简单的预碳化温度调控和高温碳化下气氛的控制实现短程类石墨与闭孔协同的硬碳负极材料的制备,所述制备方法主要包括以下步骤:以生物质豆渣为原料,在不同温度下进行预碳化处理,获得预碳化料;然后在氢气还原气氛下进行高温处理以调控类石墨结构的生长,从而制备出短程类石墨结构和闭孔协同的硬碳负极材料。通过优化短程类石墨结构与闭孔的合理组合,实现优异的储钠性能。



1. 一种短程类石墨与闭孔协同的硬碳负极材料的制备方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

(1) 将豆渣用蒸馏水洗净后置于鼓风干燥箱中干燥处理;

(2) 取干燥后的豆渣置于管式炉中, 在氩气或氮气气氛下进行预碳化, 得到预碳化料一;

(3) 将步骤(2)中得到的预碳化料一用稀盐酸和去离子水洗涤, 直至洗涤液呈中性, 得到预碳化料二;

(4) 将步骤(3)得到的预碳化料二置于高温炉中, 在含有氢气还原的气氛下, 进行高温碳化, 从而获得富含短程类石墨和闭孔协同的硬碳负极材料。

2. 根据权利要求1所述的一种短程类石墨与闭孔协同的硬碳负极材料的制备方法, 其特征在于, 步骤(1)中豆渣干燥温度为80 °C, 干燥时间为12 h。

3. 根据权利要求1所述的一种短程类石墨与闭孔协同的硬碳负极材料的制备方法, 其特征在于, 步骤(2)中所述预碳化温度为450-850 °C, 预碳化时间为2~5 h; 优选的, 步骤(2)中所述预碳化温度: 700-750 °C; 预碳化时间为2 h。

4. 根据权利要求1所述的一种短程类石墨与闭孔协同的硬碳负极材料的制备方法, 其特征在于, 步骤(2)所述预碳化升温速率为2-10 °C/min。

5. 根据权利要求1所述的一种短程类石墨与闭孔协同的硬碳负极材料的制备方法, 其特征在于, 步骤(3)所述稀盐酸浓度为1-2 mol/L, 酸洗时间为6 h。

6. 根据权利要求1所述的一种短程类石墨与闭孔协同的硬碳负极材料的制备方法, 其特征在于, 步骤(3)所述去离子水洗涤过程为采用去离子水反复抽滤洗涤, 洗涤次数为3~10次。

7. 根据权利要求1所述的一种短程类石墨与闭孔协同的硬碳负极材料的制备方法, 其特征在于, 步骤(4)中所述高温碳化温度为1000-1600 °C, 升温速率为2-10 °C/min, 保温时间为2~5 h; 优选的, 步骤(4)中所述高温碳化温度为1350-1400 °C; 时间为2 h。

8. 根据权利要求1所述的一种短程类石墨与闭孔协同的硬碳负极材料的制备方法, 其特征在于, 步骤(4)中所述高温碳化保护气为氢气、氩气、氮气中的任意一种。

9. 一种由权利要求1-8任一项所述制备方法制得的短程类石墨与闭孔协同的硬碳负极材料。

10. 权利要求9所述的短程类石墨与闭孔协同的硬碳负极材料在钠离子电池负极材料中的应用。

一种短程类石墨与闭孔协同的硬碳负极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及能源材料技术领域,具体涉及一种短程类石墨与闭孔协同的硬碳负极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 钠是地球上第七丰富的元素,广泛存在于海水和陆地矿物中,与锂资源相比,钠资源更为丰富,成本更低,这使得钠离子电池在大规模储能应用中具有潜在优势。在钠离子电池的研究中,负极材料的选择至关重要,因为它直接影响到电池的能量密度、循环稳定性和安全性。在众多候选材料中,硬碳材料因其优异的性能而广受关注。

[0003] 在众多硬碳材料的制备原料中,生物质原料以其丰富的来源、可持续性、环境友好性和成本效益等优势脱颖而出。使用生物质原料不仅能够降低生产成本,还能减少因大量焚烧废弃物而造成的环境污染。进一步来说,生物质在自然生长过程中形成缺陷和孔隙,在经过碳化处理后依然能够保留其微观形态。在随后的热处理阶段,这些结构能够转变形成闭孔构造,从而显著提高其储钠性能,展现出卓越的钠储存能力,这预示着其成为新一代低成本、高性能钠离子电池负极材料的巨大潜力。

[0004] 由于上述特性,生物质原料碳化后形成石墨畴(碳层)及其组成的闭孔成为了研究对象。闭孔结构在钠离子电池硬碳负极材料设计中至关重要,有助于提高电池的低电压平台区储钠性能,进而促进其在商业应用中的潜力。但其形成机制仍存在争议,研究表明,硬碳中的闭孔形成可能与前驱体的分解、成分和碳层的卷曲有关。文献“Understanding the Sodium Storage Behavior of Closed Pores/Carbonyl Groups in Hard Carbon. ACS Nano2024, 18(32), 21491-21503.”中作者用硫酸处理前驱体,使前驱体羰基含量增加,进而影响碳化后形成的石墨畴,产生丰富闭孔,但是,这种处理方式往往会使产生的闭孔孔壁较厚同时增加长程有序的一类石墨结构,进而影响其倍率性能以及更快的动力学。专利(CN109921020A、CN113666356A)中提到的将碳源前驱体与化学试剂(如过氧化氢、硝酸、硫酸)混合进行处理以增加闭孔含量,但其往往会改变材料的其他特性,导致产生的长程有序的石墨结构或闭孔分布不均匀,孔壁较厚。

[0005] 因此,迫切需要开发一种合适的新方法使制备的硬碳负极材料同时满足闭孔含量多且具有短程的类石墨结构。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种短程类石墨与闭孔协同的硬碳负极材料及其制备方法。本发明以生物质豆渣为原料,在不另加任何化学试剂的情况下,通过氩气条件的温度调控,得到预碳化料。然后在含有氢气的还原气氛条件下高温处理,制备出短程类石墨结构与闭孔协同的硬碳负极材料。

[0007] 本发明所制备的硬碳负极材料的短程类石墨微晶结构使其具有更多的嵌钠位点,丰富的闭孔提供了良好的平台容量,从而实现优异的储钠性能。

[0008] 为了实现上述发明目的,本发明的技术方案如下:

一种短程类石墨与闭孔协同的硬碳负极材料的制备方法,包括以下步骤:

(1) 将豆渣用蒸馏水洗净后置于鼓风干燥箱中干燥处理;

(2) 取干燥后的豆渣置于管式炉中,在氩气或氮气气氛下进行预碳化,得到预碳化料一;

(3) 将步骤(2)中得到的预碳化料一用稀盐酸和去离子水洗涤,直至洗涤液呈中性,得到预碳化料二;

(4) 将步骤(3)得到的预碳化料二置于高温炉中,在含有氢气还原的气氛下,进行高温碳化,其中,预碳化料二的短程石墨畴微晶继续生长并弯曲形成闭孔,同时有部分短程石墨畴微晶停止生长,从而获得富含短程类石墨和闭孔协同的硬碳负极材料。

[0009] 优选的,步骤(1)中豆渣干燥温度为80 °C,干燥时间为12 h。

[0010] 需要注意的是:预碳化的温度会影响碳层的发育以及闭孔的形成,最终影响材料的性能;以及预碳化处理时间不宜过长,若处理时间过长则会使碳层过厚,进而影响硬碳材料的比容量或首次库伦效率。

[0011] 优选的,步骤(2)中所述预碳化温度在450-850 °C之间,预碳化时间为2~5 h,保证豆渣组分充分碳化以及分解。过高的预碳化温度会带来额外的能量消耗以及碳层的过度发育,而过低的预碳化温度则可能导致硬碳材料在后续的高温处理中碳化不彻底。这种不完全碳化的情况可能会损害硬碳材料的可逆比容量,进而影响到材料整体的电化学性能。

[0012] 进一步优选的,步骤(2)中所述预碳化温度:700-750 °C;预碳化时间为2 h。

[0013] 优选的,步骤(2)所述预碳化升温速率为2-10 °C/min。

[0014] 优选的,步骤(3)所述稀盐酸浓度为1-2 mol/L,酸洗时间为6 h,确保预碳化材料中杂质的充分去除。

[0015] 步骤(3)所述去离子水洗涤过程为采用去离子水反复抽滤洗涤,洗涤次数以3~10次为宜,确保盐酸的去除。

[0016] 优选的,所述步骤(4)中高温碳化温度为1000-1600 °C,升温速率为2-10 °C/min,保温时间为2~5 h。根据高温碳化温度区间调控类石墨结构的生长,确保类石墨结构的长度合适。

[0017] 进一步优选的,步骤(4)中所述高温碳化温度为1350-1400 °C;时间为2 h。

[0018] 优选的,步骤(4)中所述高温碳化保护气为氢气、氩气、氮气中的任意一种。

[0019] 本发明亦提供了一种短程类石墨与闭孔协同的硬碳负极材料,所述短程类石墨与闭孔协同的硬碳负极材料是通过上述制备方法制备得到。

[0020] 本发明亦提供了一种短程类石墨与闭孔协同的硬碳负极材料作为钠离子电池负极材料的应用。

[0021] 有益效果:

(1) 本发明所提供的硬碳负极材料,因其拥有发达的闭孔结构以及短程类石墨结构,展现出比传统硬碳负极材料更优秀的储钠能力。此外,该材料中开孔的数量减少,有助于提升其首次库伦效率。其首次库伦效率高达88.1%,首次充电比容量为335.2 mAh/g。

[0022] (2) 本发明提供的硬碳负极材料的制备方法以生物质豆渣为原料,通过预碳化温度处理,使材料在碳化过程中触发了碳层的卷曲,从而促进了更多薄壁闭孔结构的形成。

[0023] (3) 本发明提供的硬碳负极材料的制备方法具有原料来源广泛和工艺简单等优点,这些特点使其非常适合于大规模的工业制造环境。

附图说明

[0024] 图1为本发明实施例1的HRTEM图。

[0025] 图2为本发明实施例1制备的硬碳负极材料用于钠离子电池在20 mA/g的电流密度下首次充放电曲线。

[0026] 图3为本发明实施例1制备的硬碳负极材料用于钠离子电池倍率性能。

[0027] 图4为本发明实施例1与对比例1的XRD图。

[0028] 图5为本发明实施例1与对比例1的Raman图。

[0029] 图6为本发明实施例3的HRTEM图。

[0030] 图7为本发明实施例6的HRTEM图。

具体实施方式

[0031] 本发明的目的在于提供一种短程类石墨与闭孔协同的硬碳负极材料及其制备方法。本发明以生物质豆渣为原料,在不另加任何化学试剂的情况下,通过氩气条件的温度调控,得到预碳化料。然后在氢气、氩气或氢氮混合气条件下高温处理,制备出短程类石墨结构与闭孔协同的硬碳负极材料。

[0032] 本发明所制备的硬碳负极材料的短程类石墨微晶结构使其具有更多的嵌钠位点,丰富的闭孔提供了良好的平台容量,从而实现优异的储钠性能。

[0033] 本发明提供了一种短程类石墨与闭孔协同的硬碳负极材料及其制备方法,包括以下步骤:

(1) 称取若干质量豆渣用蒸馏水洗净后置于鼓风干燥箱中干燥处理;

(2) 取干燥后的豆渣置于管式炉中,在氩气或氮气气氛下进行预碳化,得到预碳化料一;

(3) 将步骤(2)中得到的预碳化料一用稀盐酸溶液和去离子水洗涤,直至溶液呈中性,得到预碳化料二;

(4) 将步骤(3)得到的预碳化料二置于高温炉中,在氢气、氩气或氢氮气氛下,进行高温碳化,其中,预处理材料的短程石墨微晶继续生长并弯曲形成闭孔,同时有部分短程石墨微晶停止生长,从而获得富含短程类石墨和闭孔协同的硬碳负极材料。

[0034] 实施例1

一种短程类石墨与闭孔协同的硬碳负极材料及其制备方法,制备方法包括以下步骤:

步骤1,称取豆渣500 g用适量蒸馏水洗涤后置于鼓风干燥箱中,干燥温度为80 °C,干燥时间为12 h,用于去除杂质和水分;

步骤2,取干燥处理后的豆渣10 g置于管式炉中,在氩气或氮气气氛下以5 °C/min的升温速率升温至750 °C,保温时间为2 h,冷却至室温后取出得到预碳化料一,待洗涤;750 °C碳化2 h主要是保证纤维素充分热解。

[0035] 步骤3,将步骤2得到的预碳化料一置于1 mol/L盐酸溶液中进行洗涤处理,至洗涤

液呈中性,洗涤时间为6 h,再用去离子水洗涤至洗涤液呈中性;而后置于鼓风干燥箱中60 °C干燥12 h,得到较纯的预碳化料二;

步骤4,将步骤3得到的纯的预碳化料二置于高温管式炉中,在氢气还原气氛下先以5 °C/min的升温速率升温至900 °C,之后再以2 °C/min的升温速率升温至1400 °C,保温时间为2 h,冷却至室温后取出制得短程类石墨和闭孔协同的硬碳材料;经实验验证1400 °C保温2 h为调控短程类石墨结构的最优条件,时间过长或温度过高都会导致石墨畴过度发育,时间过短或温度过低都会导致石墨畴发育不充分。

[0036] 将上述制备得到的短程类石墨和闭孔协同的硬碳材料作为电池负极材料的活性物质用于钠离子电池的制备。

[0037] 按照质量比80% : 10% : 10%,称取硬碳材料80 mg,乙炔黑10 mg,海藻酸钠SA 10 mg,滴加适量的去离子水,搅拌20 min至均匀浆状,利用100 μm的刮刀将其均匀涂覆在铜(Cu)箔上,置于鼓风干燥箱中干燥12 h,将具有活性材料的Cu箔切割成圆片状电极极片,备用。

[0038] 扣式电池的组装是在充满Ar气氛的手套箱内进行,使用制备的电极极片作为负极,商业电解液1.0 M NaPF₆ in DME=100 Vol% 作为电解液,Na金属片作为对电极,组装成2032扣式电池。

[0039] 图1为本发明实施例1制备的短程类石墨和闭孔协同的硬碳负极材料的HRTEM图;由图可知,可以明显看出存在短程类石墨微晶结构,具有高的导电性;同时短程类石墨畴相互关联构筑丰富的闭孔结构,有利于平台区储钠。

[0040] 图2为本发明实施例1的首圈充放电曲线;如图所示,在20 mA/g的电流密度下,首次库伦效率为 88.1%,首圈充电比容量为335.2 mAh/g。其中平台容量贡献230.9 mAh g⁻¹,占比68.9%。高的平台容量占比归因于短程类石墨微晶结构与闭孔的协同效应。

[0041] 图3为本发明实施例1的倍率性能;由图可知,在1 A g⁻¹电流密度下,可逆比容量为222.8 mAh g⁻¹,出色的倍率性可归因于较小的层间距和短程类石墨微晶结构,使其具有高的电导率。

[0042] 对比例1

步骤1,称取豆渣500 g用适量蒸馏水洗涤后置于鼓风干燥箱中,干燥温度为80 °C,干燥时间为12 h,用于去除杂质和水分;

步骤2,取干燥处理后的豆渣10 g置于管式炉中,在氩气或氮气气氛下以5 °C/min的升温速率升温至750 °C,保温时间为2 h,冷却至室温后取出得到预碳化料一,待洗涤;750 °C碳化2 h主要是保证纤维素充分热解。

[0043] 步骤3,将步骤2得到的预碳化料一置于1 mol/L盐酸溶液中进行洗涤处理,洗涤时间为6 h,再用去离子水洗涤至洗涤液呈中性;而后置于鼓风干燥箱中60 °C干燥12 h,得到较纯的预碳化料二;

步骤4,将步骤3得到的纯的预碳化料二置于高温管式炉中,在氩气或氮气气氛下先以5 °C/min的升温速率升温至900 °C,之后再以2 °C/min的升温速率升温至1400 °C,保温时间为2 h,冷却至室温后取出制得硬碳材料。

[0044] 步骤5,将上述制备得到的硬碳材料作为负极材料的活性物质用于钠离子电池的制备,具体方法同实施例1。组装的半电池在20 mA/g的电流密度下,首次库伦效率为

76.5%，首圈充电比容量为290.4 mAh/g。

[0045] 图4为本发明实施例1与对比例1的XRD图；由图可知，可明显看出实施例1的(002)峰向高角度移动，材料层间距减小，这证实了TEM图中观察到的短程类石墨结构。

[0046] 图5为本发明实施例1与对比例1的Raman图；由图可知，可明显看出实施例1的较对比例1无序程度降低，这可归因于实施例1中的短程类石墨结构。

[0047] 对比例2

本发明对比例提供基于一种钠离子电池用生物质基硬碳负极材料的制备方法，其步骤包括：

步骤1，称取豆渣500 g用适量蒸馏水洗涤后置于鼓风干燥箱中，干燥温度为80℃，干燥时间为12 h，用于去除杂质和水分；

步骤2，将步骤1处理后的豆渣置于1 mol/L盐酸溶液中进行洗涤处理，洗涤时间为6 h，再用去离子水洗涤至洗涤液呈中性；而后置于鼓风干燥箱中60℃干燥12 h，得到较纯的豆渣原料；

步骤3，取干燥处理后的豆渣10 g置于高温管式炉中，在氢气还原气氛下先以5℃/min的升温速率升温至900℃，之后再以2℃/min的升温速率升温至1400℃，保温时间为2 h，冷却至室温后取出制得硬碳材料；

步骤4，将上述制备得到的硬碳材料作为负极材料的活性物质用于钠离子电池的制备，具体方法同实施例1。组装的半电池在20 mA/g的电流密度下，首次库伦效率为82.2%，首圈充电比容量为281.6 mAh/g。

[0048] 实施例2

一种短程类石墨与闭孔协同的硬碳负极材料及其制备方法，制备方法包括以下步骤：

步骤1，称取豆渣500 g用适量蒸馏水洗涤后置于鼓风干燥箱中，干燥温度为80℃，干燥时间为12 h，用于去除杂质和水分；

步骤2，取干燥处理后的豆渣10 g置于管式炉中，在氩气或氮气气氛下以5℃/min的升温速率升温至750℃，保温时间为2 h，冷却至室温后取出得到预碳化料一，待洗涤；

步骤3，将步骤2得到的预碳化料一置于1 mol/L盐酸溶液和去离子水中进行洗涤处理，洗涤时间为6 h，再用去离子水洗涤至洗涤液呈中性；而后置于鼓风干燥箱中60℃干燥12 h，得到较纯的预碳化料二；

步骤4，将步骤3得到的纯的预碳化料二置于高温管式炉中，在氢气气氛下先以5℃/min的升温速率升温至900℃，之后再以2℃/min的升温速率升温至1400℃，保温时间为2 h，冷却至室温后取出制得短程类石墨和闭孔协同的硬碳负极材料；

将上述制备得到的短程类石墨和闭孔协同的硬碳材料作为电池负极材料的活性物质用于钠离子电池的制备。

[0049] 按照质量比80%：10%：10%，称取硬碳材料80 mg，乙炔黑10 mg，PVDF 10 mg，滴加适量的去离子水，搅拌20 min至均匀浆状，利用100 μm的刮刀将其均匀涂覆在铜(Cu)箔上，置于鼓风干燥箱中干燥12 h，将具有活性材料的Cu箔切割成圆片状电极极片，备用。

[0050] 扣式电池的组装是在充满Ar气氛的手套箱内进行，使用制备的电极极片作为负

极,商业电解液1.0 M NaPF_6 in DME=100 Vol% 作为电解液,Na金属片作为对电极,组装成2032扣式电池。

[0051] 组装的扣式电池在20 mA/g的电流密度下,首次库伦效率为76.0%,首圈充电比容量为330.1 mAh/g。

[0052] 实施例3

一种短程类石墨与闭孔协同的硬碳负极材料及其制备方法,制备方法包括以下步骤:

步骤1,称取豆渣500 g用适量蒸馏水洗涤后置于鼓风干燥箱中,干燥温度为80 °C,干燥时间为12 h,用于去除杂质和水分;

步骤2,取干燥处理后的豆渣10 g置于管式炉中,在氩气或氮气气氛下以5 °C/min的升温速率升温至450 °C,保温时间为2 h,冷却至室温后取出得到预碳化料一,待洗涤;

步骤3,将步骤2得到的预碳化料一置于1 mol/L盐酸溶液中进行洗涤处理,洗涤时间为6 h,再用去离子水洗涤至洗涤液呈中性;而后置于鼓风干燥箱中60 °C干燥12 h,得到较纯的预碳化料二;

步骤4,将步骤3得到的纯的预碳化料二置于高温管式炉中,在氢气气氛下先以5 °C/min的升温速率升温至900 °C,之后再以2 °C/min的升温速率升温至1600 °C,保温时间为2 h,冷却至室温后取出制得短程类石墨和闭孔协同的硬碳负极材料;

将上述制备得到的短程类石墨和闭孔协同的硬碳材料作为电池负极材料的活性物质用于钠离子电池的制备,具体方法同实施例2。

[0053] 图6为本发明实施3制备的硬碳负极材料的HRTEM图;由图可知,可以明显看出类石墨微晶结构的长度明显增加,石墨化程度增加;同时闭孔结构明显减少,不利于储钠。

[0054] 实施例4

一种短程类石墨与闭孔协同的硬碳负极材料及其制备方法,制备方法包括以下步骤:

步骤1,称取豆渣500 g用适量蒸馏水洗涤后置于鼓风干燥箱中,干燥温度为80 °C,干燥时间为12 h,用于去除杂质和水分;

步骤2,取干燥处理后的豆渣10 g置于管式炉中,在氩气或氮气气氛下以5 °C/min的升温速率升温至650 °C,保温时间为2 h,冷却至室温后取出得到预碳化料一,待洗涤;

步骤3,将步骤2得到的预碳化料一置于1 mol/L盐酸溶液中进行洗涤处理,洗涤时间为6 h,再用去离子水洗涤至洗涤液呈中性;而后置于鼓风干燥箱中60 °C干燥12 h,得到较纯的预碳化料二;

步骤4,将步骤3得到的纯的预碳化料二置于高温管式炉中,在氢气气氛下先以5 °C/min的升温速率升温至900 °C,之后再以2 °C/min的升温速率升温至1400 °C,保温时间为2 h,冷却至室温后取出制得短程类石墨和闭孔协同的硬碳负极材料

步骤5,将上述制备得到的短程类石墨和闭孔协同的硬碳材料作为电池负极材料的活性物质用于钠离子电池的制备,具体方法同实施例2。

[0055] 实施例5

一种短程类石墨与闭孔协同的硬碳负极材料及其制备方法,制备方法包括以下步骤:

步骤1,称取豆渣500 g用适量蒸馏水洗涤后置于鼓风干燥箱中,干燥温度为80 °C,干燥时间为12 h,用于去除杂质和水分;

步骤2,取干燥处理后的豆渣10 g置于管式炉中,在氩气或氮气气氛下以5 °C/min的升温速率升温至850 °C,保温时间为2 h,冷却至室温后取出得到预碳化料一,待洗涤;

步骤3,将步骤2得到的预碳化料一置于1 mol/L盐酸溶液中进行洗涤处理,洗涤时间为6 h,再用去离子水洗涤至洗涤液呈中性;而后置于鼓风干燥箱中60 °C干燥12 h,得到较纯的预碳化料二;

步骤4,将步骤3得到的纯的预碳化料二置于高温管式炉中,在氢气气氛下先以5 °C/min的升温速率升温至900 °C,之后再以2 °C/min的升温速率升温至1400 °C,保温时间为2 h,冷却至室温后取出制得短程类石墨和闭孔协同的硬碳负极材料;

将上述制备得到的短程类石墨和闭孔协同的硬碳材料作为电池负极材料的活性物质用于钠离子电池的制备,具体方法同实施例2。

[0056] 实施例6

一种短程类石墨与闭孔协同的硬碳负极材料及其制备方法,制备方法包括以下步骤:

步骤1,称取豆渣500 g用适量蒸馏水洗涤后置于鼓风干燥箱中,干燥温度为80 °C,干燥时间为12 h,用于去除杂质和水分;

步骤2,取干燥处理后的豆渣10 g置于管式炉中,在氩气或氮气气氛下以5 °C/min的升温速率升温至900 °C,保温时间为2 h,冷却至室温后取出得到预碳化料一,待洗涤;

步骤3,将步骤2得到的预碳化料一置于1 mol/L盐酸溶液中进行洗涤处理,洗涤时间为6 h,再用去离子水洗涤至洗涤液呈中性;而后置于鼓风干燥箱中60 °C干燥12 h,得到较纯的预碳化料二;

步骤4,将步骤3得到的纯的预碳化料二置于高温管式炉中,在氢气气氛下先以5 °C/min的升温速率升温至900 °C,之后再以2 °C/min的升温速率升温至1000 °C,保温时间为2 h,冷却至室温后取出制得短程类石墨和闭孔协同的硬碳负极材料;

将上述制备得到的短程类石墨和闭孔协同的硬碳材料作为电池负极材料的活性物质用于钠离子电池的制备,具体方法同实施例2。

[0057] 图7为本发明实施例6制备的硬碳负极材料的HRTEM图;由图可知,可以明显看出类石墨微晶结构的明显减少,石墨化程度降低,导致较低的导电性;同时导致开孔无法闭合形成闭孔结构,从而导致储钠容量降低。

[0058] 对上述实施例及对比例所得材料组装的版电池进行性能测试,结果如表1中所示。

[0059] 表1 组装的半电池相关性能参数表

组别	粘结剂	预碳化温度	首次库伦效率ICE(%)	首圈充电比容量(mAh/g)	首圈放电比容量(mAh/g)
实施例1	SA	750	88.1	335.2	380.5
实施例2	PVDF	750	76.0	330.1	434.3
实施例3	PVDF	450	70.9	308.5	348.8
实施例4	PVDF	650	71.1	312.7	457.1
实施例5	PVDF	850	74.5	324.9	454.3
实施例6	PVDF	900	70.0	251.8	309.5
对比例1	SA		76.5	286.4	374.4
对比例2	SA		82.2	281.6	342.8

[0060] 通过上述实施例与对比例可知,实施例1中豆渣经过高温碳化后,材料可逆比容量可达335.2 mAh/g及首次库伦效率达到88.1%,对比例2中的豆渣由于未经过预碳化,导致其高温碳化后材料表面缺陷含量较高,过长的石墨层阻碍封闭孔隙的形成,未能形成有效闭孔,进而影响其首次库伦效率和比容量。在实施例2中,相较于实施例1,仅是更换粘结剂为PVDF,最终得到的硬碳材料的首效降低,比容量变化不明显。进一步增加预碳化处理温度,在本发明实施例6中,由于预碳化处理温度未控制在最佳区间,这导致其碳层生长过长,这会阻碍封闭孔隙的形成,其首次库伦效率在70%左右,可逆比容量仅有251.8 mAh/g。

[0061] 综上所述,本发明所提出的制备方法,依赖于各组分配比和各工艺步骤的相互配合,正是这种协同效应赋予了生物质基硬碳材料卓越的电化学特性。如果任何一个条件偏离了本发明规定的范围,都可能引起硬碳材料性能的降低。

[0062] 以上显示描述了本发明的基本原理、主要特征和本发明的优点。本行业的技术人员应该了解,本发明不受上述实施例的限制,上述实施例和说明书中描述的只是本发明的原理,在不脱离本发明精神和范围的前提下本发明还会有各种变化和改进,这些变化和改进都落入要求保护的本发明的范围内。本发明要求的保护范围由所附的权利要求书及其等同物界定。

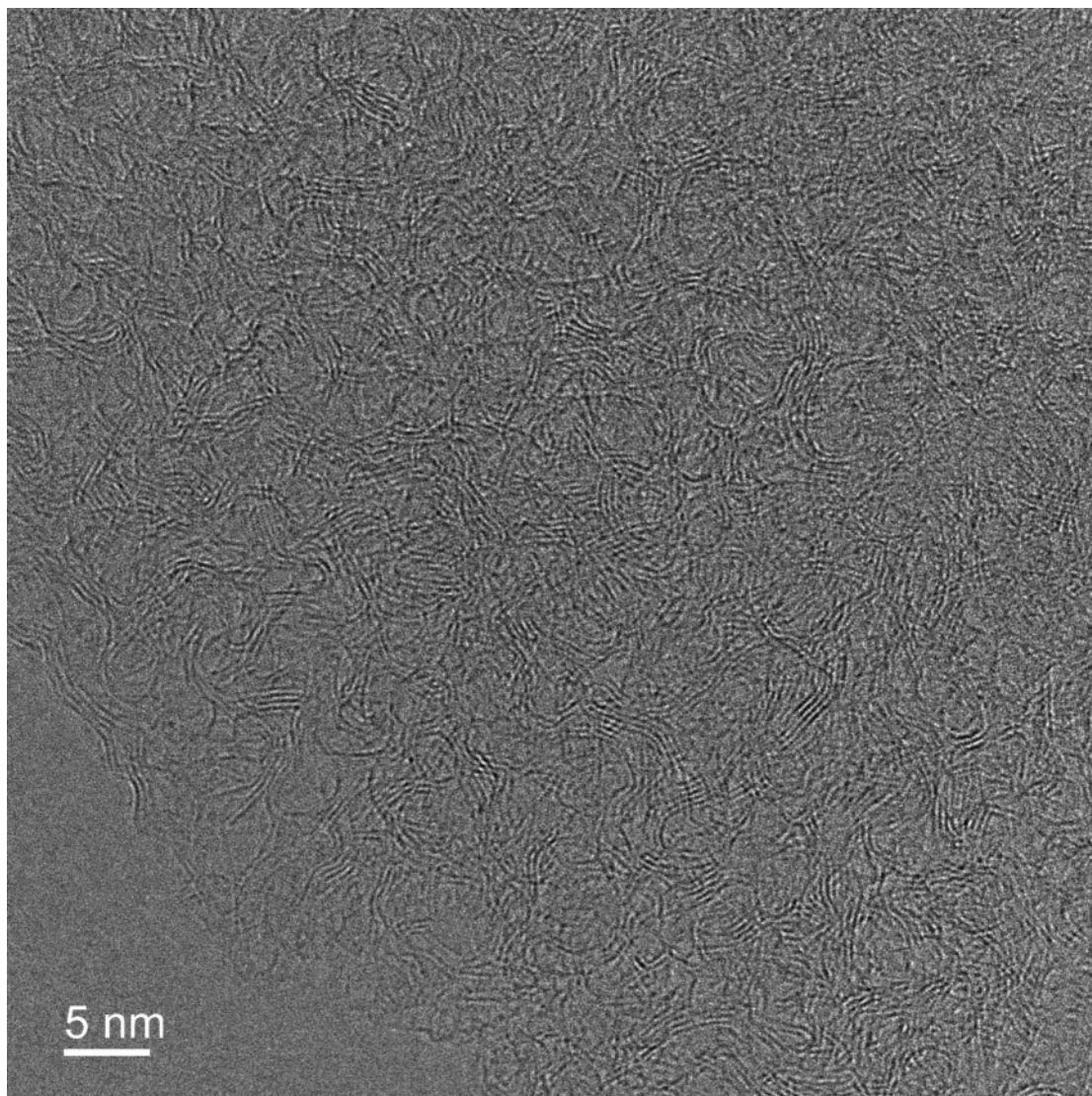


图 1

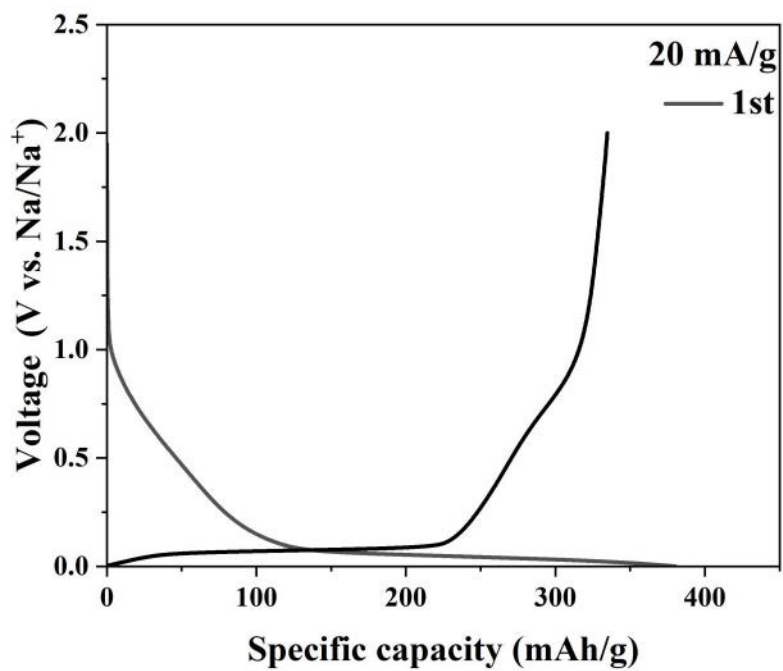


图2

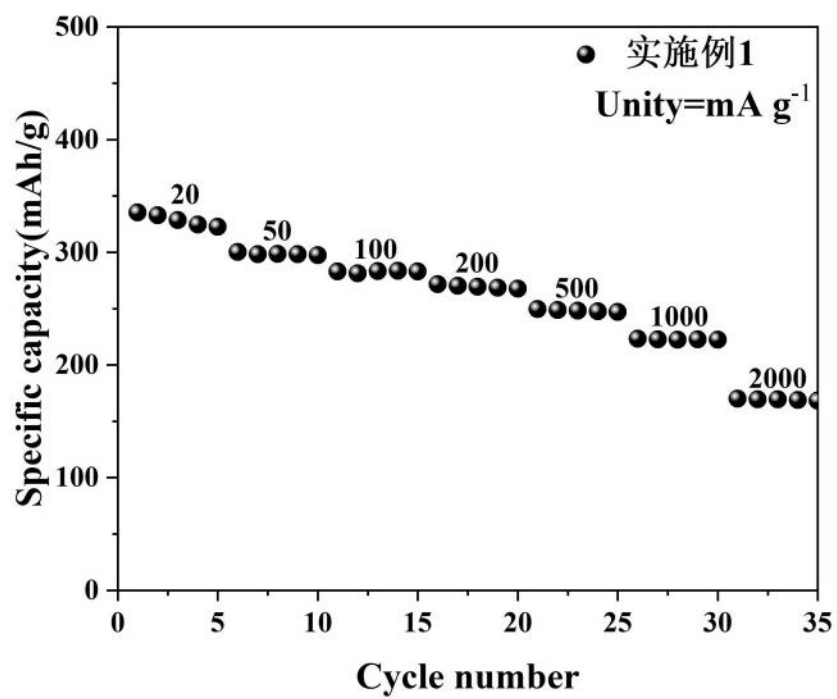


图3

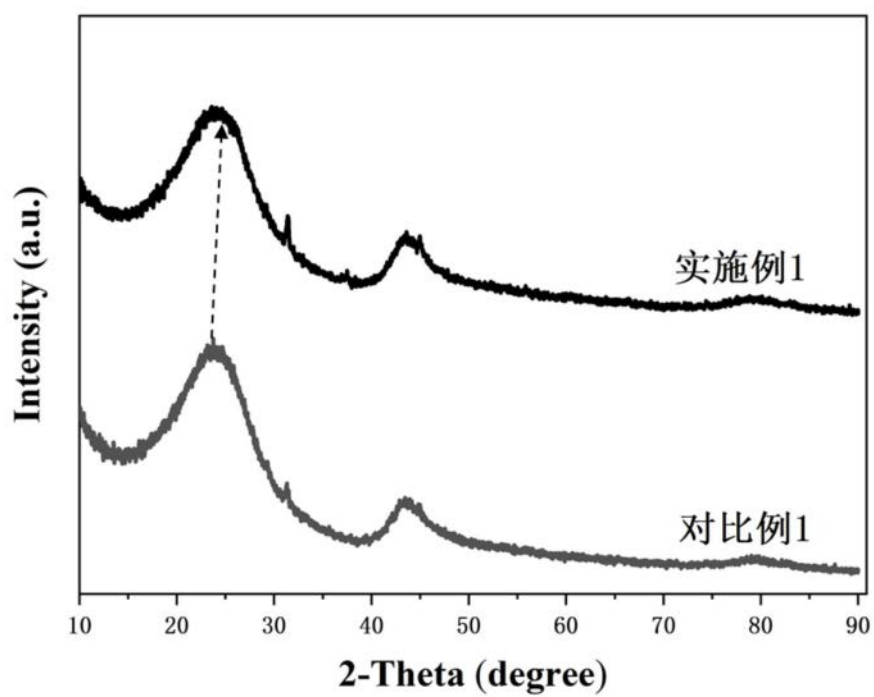


图4

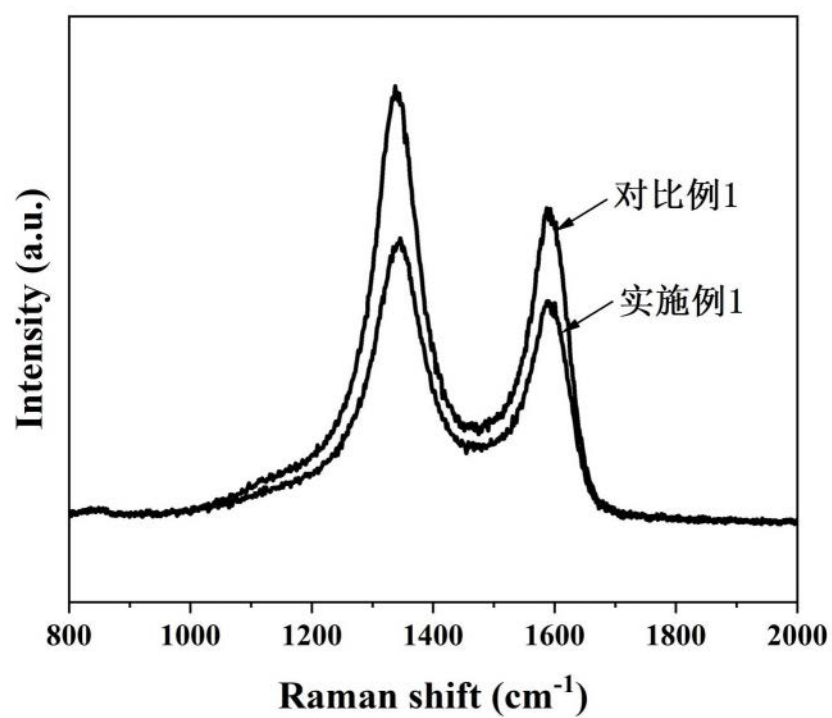


图5

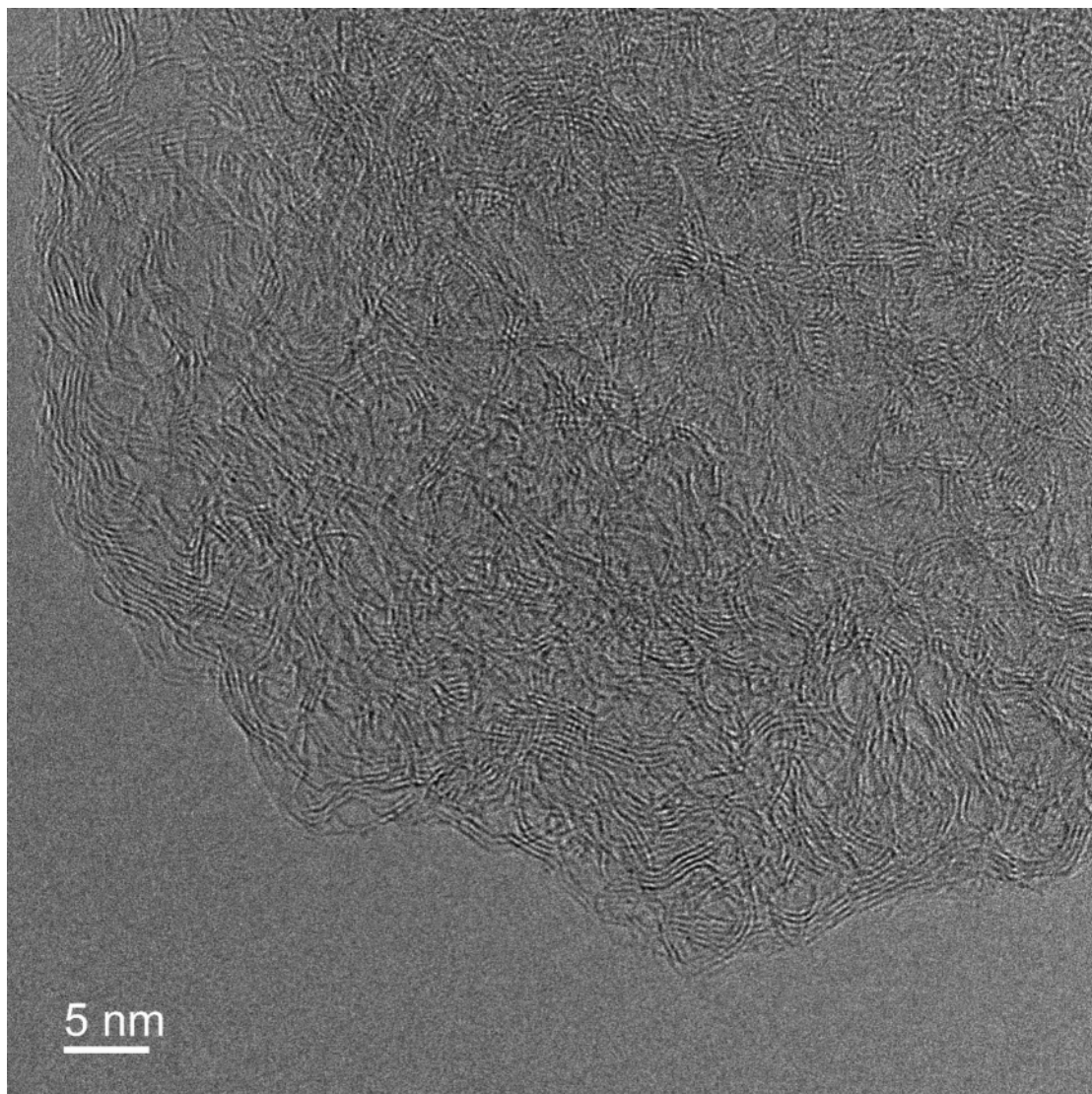


图6

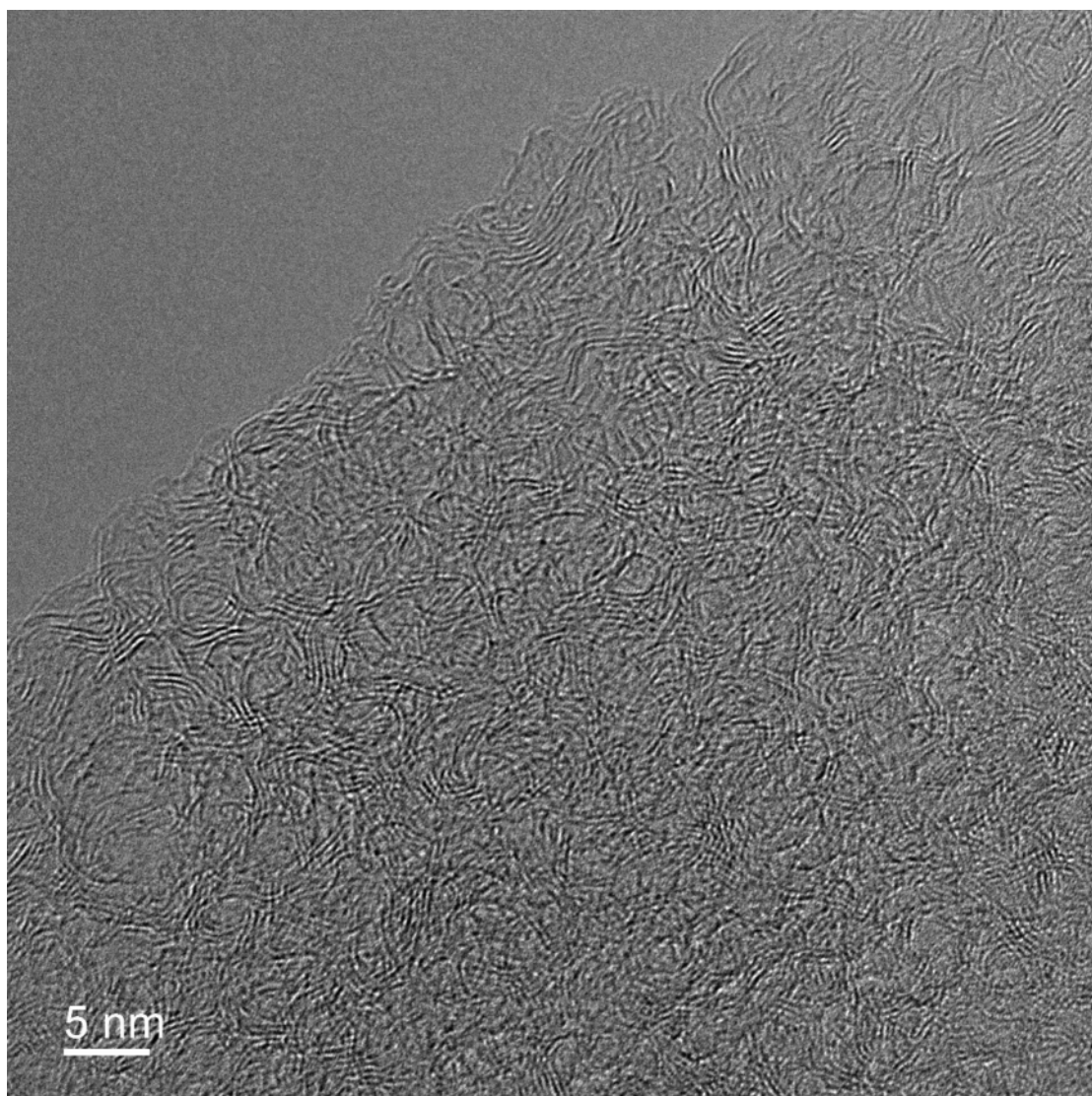


图7