

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2022 年 8 月 4 日 (04.08.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/160671 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/60* (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2021/113147
- (22) 国际申请日: 2021 年 8 月 18 日 (18.08.2021)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202110124229.6 2021 年 1 月 29 日 (29.01.2021) CN
- (71) 申请人: 南方科技大学(SOUTHERN UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区桃源街道学苑大道 1088 号, Guangdong 518000 (CN)。
- (72) 发明人: 谷 猛(GU, Meng); 中国广东省深圳市南山区桃源街道学苑大道 1088 号, Guangdong 518000 (CN)。 杨旭明(YANG, Xuming); 中国广东省深圳市南山区桃源街道学苑大道 1088 号, Guangdong 518000 (CN)。 祝远民(ZHU, Yuanmin); 中国广东省深圳市南山区桃源街道学苑大道 1088 号, Guangdong 518000 (CN)。 赵海燕

(ZHAO, Haiyan); 中国广东省深圳市南山区桃源街道学苑大道 1088 号, Guangdong 518000 (CN)。

- (74) 代理人: 深圳中一联合知识产权代理有限公司(SHENZHEN ZHONGYI UNION INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国广东省深圳市福田区莲花街道紫荆社区深南大道 6008 号深圳特区报业大厦 33 层, Guangdong 518034 (CN)。
- (81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,

(54) **Title:** HOLLOW CORE-SHELL TYPE ANTIMONY-CARBON COMPOSITE NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL, PREPARATION METHOD THEREFOR AND SECONDARY BATTERY

(54) 发明名称: 中空核壳型锑碳复合负极材料及其制备方法、二次电池

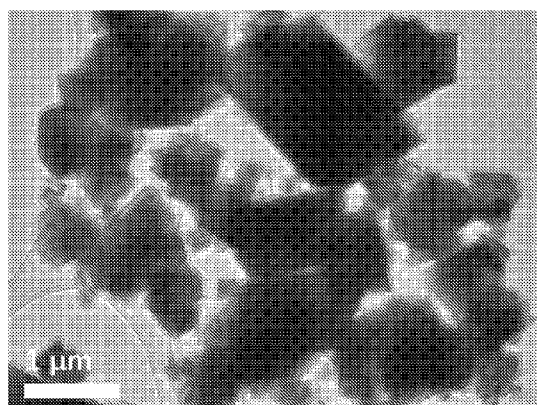


图 1

(57) **Abstract:** The present application belongs to the technical field of secondary batteries, and particularly relates to a hollow core-shell type antimony-carbon composite negative electrode material, a preparation method therefor and a secondary battery. The preparation method comprises the steps of: acquiring a chalcogen antimonide, dispersing the chalcogen antimonide and a polymerizable monomer in water, and performing a polymerization reaction by adding an oxidizing agent, so as to obtain a polymer-coated chalcogen antimonide; and performing thermal reduction treatment on the polymer-coated chalcogen antimonide, so as to obtain the hollow core-shell type antimony-carbon composite negative electrode material. The preparation method for the hollow core-shell type antimony-carbon composite negative electrode material in the present application adopts low-cost and easily available raw materials, has simple operation, does not rely on valuable devices, and is suitable for industrial large-scale production and application. Furthermore, the prepared hollow core-shell type antimony-carbon composite material has a high conductive efficiency, a high specific capacity, and good stability.



IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 本申请属于二次电池技术领域, 尤其涉及一种中空核壳型铟碳复合负极材料及其制备方法, 以及一种二次电池。其中, 制备方法包括步骤: 获取氧族铟化物, 将所述氧族铟化物与可聚合单体分散在水中, 添加氧化剂进行聚合反应, 得到聚合物包覆的氧族铟化物; 对所述聚合物包覆的氧族铟化物进行热还原处理, 得到中空核壳型铟碳复合负极材料。本申请中空核壳型铟碳复合负极材料的制备方法, 采用的原料成本低, 易获取, 且操作简单, 不依赖贵重设备, 适用于工业化大规模生产和应用。且制备的中空核壳型铟碳复合材料, 导电效率高, 比容量高, 且稳定性好。

中空核壳型铈碳复合负极材料及其制备方法、二次电池

[0001] 本申请要求于2021年1月29日在中国专利局提交的、申请号为202110124229.6的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

[0002] 本申请属于二次电池技术领域，尤其涉及一种中空核壳型铈碳复合负极材料及其制备方法，以及一种二次电池。

背景技术

[0003] 电力是现代社会不可或缺的能源之一，但目前发电仍然主要依靠煤，石油和天然气等化石燃料，而化石燃料的大量消耗和二氧化碳排放引起的温室效应是人们日益关注的话题。锂离子电池等可充电电池，具备能量密度高、环境友好、易于安装等特点，是非常适合智能电网储能的能源器件。目前，储能应用领域的电池还是以锂离子电池为主，但其供应量与储能领域对电池的需求量之间存在非常大的差距。锂离子电池存在锂钴资源供应有限、成本偏高等问题。发展低成本的替代电池技术，可以促进电池技术在储能领域的应用，加大可再生能源转化的电力存储，创造巨大的经济效益。

[0004] 钠离子电池的工作机理与性能非常接近锂离子电池，在储能领域有巨大的应用前景。目前，相对于成熟的锂离子电池，由于正负极等关键材料的成本较高，钠离子电池的商业化应用还未能实现。负极材料方面，最接近实际应用的硬碳材料容量在300 mAh/g左右，成本约20~30万元每吨，广泛应用于多种示范性钠离子电池产品中。相比较而言，铈负极材料具有更高的理论比容量（660mAh/g），适宜的还原电势（0.6 V vs Na⁺/Na），低廉的价格（粗铈粉20万元每吨起，纯度越高价格越高，颗粒越小价格越高）以及稳定的物理化学性质，具有良好的应用前景。

[0005] 目前，铈在负极材料方面的应用仍依赖于探究低成本的铈基负极材料制备方法。另外，铈在充放电过程中，其体积膨胀达到390%，容易造成电极材料的粉化脱落，从而导致电池容量迅速衰减。

发明概述

技术问题

[0006] 本申请的目的在于提供一种中空核壳型铈碳复合负极材料及其制备方法，以及一种二次电池，旨在一定程度上解决铈基负极材料制备成本高，方法复杂，且铈基负极材料体积膨胀率高限制其在二次电池中的应用问题。

问题的解决方案

技术解决方案

[0007] 为实现上述申请目的，本申请采用的技术方案如下：

[0008] 第一方面，本申请提供一种中空核壳型铈碳复合负极材料的制备方法，包括以下步骤：

[0009] 获取氧族铈化物，将所述氧族铈化物与可聚合单体分散在水中，添加氧化剂进行聚合反应，得到聚合物包覆的氧族铈化物；

[0010] 对所述聚合物包覆的氧族铈化物进行热还原处理，得到中空核壳型铈碳复合负极材料。

[0011] 第二方面，本申请提供一种中空核壳型铈碳复合负极材料，所述中空核壳型铈碳复合负极材料包括：碳壳层和生长在所述碳壳层内的铈单质，且所述铈单质未填满所述碳壳层。

[0012] 第三方面，本申请提供一种二次电池，所述二次电池的负极包含有上述方法制备的中空核壳型铈碳复合负极材料，或者包含有上述的中空核壳型铈碳复合负极材料。

[0013] 本申请第一方面提供的中空核壳型铈碳复合负极材料的制备方法，通过氧化聚合反应，使可聚合单体在氧族铈化物表面聚合形成聚合物包覆层，得到聚合物包覆的氧族铈化物；然后，对聚合物包覆的氧族铈化物进行热还原处理，使聚合物包覆层转化成形态稳定的碳包覆层，氧族铈化物还原成单质铈，内核体积明显收缩，在碳包覆层与内核铈单质之间形成间隙，得到中空核壳型铈碳复合材料。本申请制备方法，采用的原料成本低，易获取，且操作简单，不依赖贵重设备，适用于工业化大规模生产和应用。制备的中空核壳型铈碳复合材料，其中，碳包覆壳层可提高复合材料的导电性能；内部预留的空间形成中空核壳

结构特性，预留了空间来容纳锑活性成分在充放电过程中的体积膨胀，使材料在整体上不出现显著的体积变化，避免了电极材料在反复充放电过程中的因体积反复膨胀收缩导致的粉化，从而大幅度提升材料的循环寿命。在实际测试中，本申请制备的中空核壳锑碳复合负极材料，不但达到了非常高的锑组分利用率，使复合材料比容量高，而且显著延长了负极的循环寿命。

[0014] 本申请第二方面提供的中空核壳型锑碳复合负极材料，一方面，碳包覆壳层可提高复合材料的导电性能；另一方面，内部预留的空间中空核壳的结构特性，预留了空间来容纳锑活性成分在充放电过程中的体积膨胀，使材料在整体上不出现显著的体积变化，避免了电极材料在反复充放电过程中的因体积反复膨胀收缩导致的粉化，从而大幅度提升材料的循环寿命。在实际测试中，本申请实施例制备的中空核壳锑碳复合负极材料，不但达到了非常高的锑组分利用率，而且显著延长了负极的循环寿命。

[0015] 本申请第三方面提供的二次电池，由于负极材料包含有上述导电效率高，比容量高，且稳定性好的中空核壳型锑碳复合负极材料，因而二次电池效率高，稳定性好，循环寿命长。

发明的有益效果

对附图的简要说明

附图说明

[0016] 为了更清楚地说明本申请实施例中的技术方案，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申请的一些实施例，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。

[0017] 图1是本申请实施例1制备的棒状氧化锑的扫描电镜图；

[0018] 图2是本申请实施例1制备的棒状中空核壳型锑碳复合负极材料的扫描电镜图；

[0019] 图3是本申请实施例2制备的聚吡咯包覆的氧化锑的透射电镜图；

[0020] 图4是本申请实施例2制备的中空核壳型锑碳复合负极材料的透射电镜图；

[0021] 图5是本申请实施例1制备的中空核壳型锑碳复合负极材料X射线衍射图；

[0022] 图6是本申请实施例1钠离子电池比容量-电压曲线图；

[0023] 图7是本申请实施例1钠离子电池循环伏安曲线图。

发明实施例

本发明的实施方式

[0024] 为了使本申请要解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白，以下结合实施例，对本申请进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本申请，并不用于限定本申请。

[0025] 本发明中，术语“和/或”，描述关联对象的关联关系，表示可以存在三种关系，例如，A和/或B，可以表示：单独存在A，同时存在A和B，单独存在B的情况。其中A，B可以是单数或者复数。字符“/”一般表示前后关联对象是一种“或”的关系。

[0026] 本发明中，“至少一个”是指一个或者多个，“多个”是指两个或两个以上。“以下至少一项(个)”或其类似表达，是指的这些项中的任意组合，包括单项(个)或复数项(个)的任意组合。例如，“a，b或c中的至少一项(个)”，或，“a，b和c中的至少一项(个)”，均可以表示：a，b，c，a-b(即a和b)，a-c，b-c，或a-b-c，其中a，b，c分别可以是单个，也可以是多个。

[0027] 应理解，在本发明的各种实施例中，上述各过程的序号的大小并不意味着执行顺序的先后，部分或全部步骤可以并行执行或先后执行，各过程的执行顺序应以其功能和内在逻辑确定，而不应对本发明实施例的实施过程构成任何限定。

[0028] 在本发明实施例中使用的术语是仅仅出于描述特定实施例的目的，而非旨在限制本发明。在本发明实施例和所附权利要求书中所使用的单数形式的“一种”和“该”也旨在包括多数形式，除非上下文清楚地表示其他含义。

[0029] 本发明实施例说明书中所提到的相关成分的重量不仅仅可以指代各组分的具体含量，也可以表示各组分间重量的比例关系，因此，只要是按照本发明实施例说明书相关组分的含量按比例放大或缩小均在本发明实施例说明书公开的范围之内。具体地，本发明实施例说明书中的质量可以是 μg 、mg、g、kg等化工领域公知的质量单位。

[0030] 术语“第一”、“第二”仅用于描述目的，用来将目的如物质彼此区分开，而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量。例

如，在不脱离本发明实施例范围的情况下，第一XX也可以被称为第二XX，类似地，第二XX也可以被称为第一XX。由此，限定有“第一”、“第二”的特征可以明示或者隐含地包括一个或者更多个该特征。

[0031] 本申请实施例第一方面提供一种中空核壳型铈碳复合负极材料的制备方法，包括以下步骤：

[0032] S10. 获取氧族铈化物，将氧族铈化物与可聚合单体分散在水中，添加氧化剂进行聚合反应，得到聚合物包覆的氧族铈化物；

[0033] S20. 对聚合物包覆的氧族铈化物进行热还原处理，得到中空核壳型铈碳复合负极材料。

[0034] 本申请第一方面提供的中空核壳型铈碳复合负极材料的制备方法，通过氧化聚合反应，使可聚合单体在氧族铈化物表面聚合形成聚合物包覆层，得到聚合物包覆的氧族铈化物；然后，对聚合物包覆的氧族铈化物进行热还原处理，使聚合物包覆层转化形成形态稳定的碳包覆层，氧族铈化物还原成单质铈，内核体积明显收缩，在碳包覆层与内核铈单质之间形成间隙，得到中空核壳型铈碳复合材料。本申请实施例提供的制备方法，采用的原料成本低，易获取，且操作简单，不依赖贵重设备，适用于工业化大规模生产和应用。本申请实施例制备的中空核壳型铈碳复合材料，其中，碳包覆壳层可提高复合材料的导电性能；内部预留的空间中空核壳的结构特性，预留了空间来容纳铈活性成分在充放电过程中的体积膨胀，使材料在整体上不出现显著的体积变化，避免了电极材料在反复充放电过程中的因体积反复膨胀收缩导致的粉化，从而大幅度提升材料的循环寿命。在实际测试中，本申请实施例制备的中空核壳铈碳复合负极材料，不但达到了非常高的铈组分利用率，使复合材料比容量高，而且显著延长了负极的循环寿命。

[0035] 具体地，上述步骤S10中，氧族铈化物选自：氧化铈和/或硫化铈，这两种氧族铈化物通过热还原反应均可还原成铈单质，且氧原子和硫原子以气体的形式排出，无元素残留，有利于提高产品纯度。

[0036] 在一些实施例中，可聚合单体选自：吡咯、苯胺中的至少一种，这两种可聚合单体均可溶于水，并且可氧化聚合，可聚合单体形成水溶液后对氧族铈化物接

触更充分均匀，通过氧化催化聚合在氧族锑化物表面形成均一的聚合物包覆层。

[0037] 在一些实施例中，氧化剂选自：硫酸铵、三氯化铁中的至少一种，这些催化剂可促使吡咯、苯胺等可聚合单体在氧族锑化物表面聚合形成均一的聚合物包覆层，从而得到聚合物包覆的氧族锑化物。

[0038] 在一些实施例中，为提高氧族锑化物与可聚合单体在水中的溶解/分散效率，可通过反复交替的超声或搅拌的方法加速分散溶解，形成溶解/分散均一的溶液体系。然后，为使可聚合单体在氧族锑化物表面均匀等速的聚合，形成厚度均一、包覆充分的聚合物包覆层，缓慢添加氧化剂进行聚合反应，且加入过程中需保持搅拌状态，使体系中可聚合单体同时、等速发生聚合反应，避免产生局部过浓的现象，得到聚合物包覆的氧族锑化物。

[0039] 在一些实施例中，氧化剂与可聚合单体的质量比为 $(1\sim3):1$ ，在该配比下，氧化剂可充分的促使溶液体系中可聚合单体发生聚合反应，在氧族锑化物表面形成厚度均一的聚合物包覆层。若氧化剂含量过少，则聚合不充分，若氧化剂含量过多，则体系中引入杂质成分，影响产品纯度。在一些实施例中，氧化剂与可聚合单体的质量比为1:1、2:1、3:1等。

[0040] 在一些实施例中，氧族锑化物与可聚合单体的质量比为 $(90\sim96):(4\sim10)$ 。一方面，可聚合单体的用量不宜过高，需尽量使目标锑碳复合材料中的锑含量不低于90%；另一方面，可聚合单体的用量不宜过低，需使聚合物包覆层具有足够的厚度，以维持后续碳包覆层结构的稳定性。因此，氧族锑化物与可聚合单体的质量比优选 $(90\sim96):(4\sim10)$ 。在一些实施例中，氧族锑化物与可聚合单体的质量比为90:10、91:9、93:7、96:4等。

[0041] 在一些实施例中，将氧族锑化物与可聚合单体分散在水中后，可聚合单体的浓度为50~60g/L（常温下），该浓度的可聚合单体溶液使氧族锑化物表面与可聚合单体接触较均衡且均匀，有利于后续可聚合单体聚合形成厚度均一且稳定的聚合物包覆层。若可聚合单体浓度太稀或太高，都会导致氧族锑化物表面生成的聚合物包覆层不均匀。

[0042] 在一些实施例中，获取氧族锑化物的步骤包括：将单质锑粉与催化剂的水溶液

充分混合，通过催化剂催化粗单质锑粉氧化生成氧化锑，分离得到氧化锑。该氧化反应在室温下进行即可。

[0043] 在一些实施例中，通过催化氧化生成的氧化锑为纤维状或者棒状，也可以是其他形态的。由于本申请实施例对氧化锑的包覆是通过溶液法进行的，在溶液体系中聚合物与氧化锑的表面均等接触，因此，氧化锑的形状上的不规则性，不会影响聚合物的均匀包覆。

[0044] 在一些实施例中，催化剂选自乙二胺，乙二胺可催化粗单质锑粉氧化成棒状的氧化锑。

[0045] 在一些实施例中，单质锑粉与催化剂的质量比为 $(3\sim5):(60\sim70)$ ，该配比可充分催化氧化单质锑粉。在一些具体实施例中，4g的单质锑粉与70ml乙二胺进行催化氧化反应。

[0046] 在一些实施例中，为进一步调控生成的氧化锑的形状，可在将单质锑粉与聚乙烯吡咯烷酮、催化剂的水溶液混合并进行氧化反应，其中，聚乙烯吡咯烷酮起结构导向作用，促进形成棒状结构，从而得到棒状氧化锑。

[0047] 在一些实施例中，单质锑粉的粒径大于30目，优选高于30目的粗单质锑粉可缩短单质锑的完全氧化时间，有利于提高反应效率，且小粒径的锑粉也有利于生成尺寸/大小更均匀且小的氧化锑。

[0048] 具体地，上述步骤S20中，热还原处理的条件包括：在温度为 $400\sim500^{\circ}\text{C}$ 的混合氢气氛围下，对聚合物包覆的氧族锑化物热还原6~10小时，在该加热条件下，聚合物包覆层碳化转化成稳定的碳包覆层，氧族锑化物受热分解还原成锑单质，内核体积收缩，在锑单质与碳包覆层之间形成空隙，从而得到中空核壳型锑碳复合负极材料。其中，混合氢气氛围可提高氧族锑化物的还原率。

[0049] 在一些实施例中，混合氢气氛围中，氢气与惰性气氛的体积比为 $(5\sim10):(90\sim95)$ ，惰性气氛选自：氮气、氩气、氦气中的至少一种。该配比的还原性气氛可显著提高氧族锑化物的还原效率。若氢气含量过低，则对氧族锑化物的还原效率提高不明显；若氢气含量过高，则会导致氧族锑化物还原过快，产气过快有可能破坏碳包覆的核壳结构，同时存在安全隐患。

[0050] 在一些实施例中，本申请实施例制备的中空核壳型锑碳复合负极材料的大小为

0.5~20微米，该大小的复合材料有合适的比表面积，更有利于复合材料在电池体系中的应用。若制备的中空核壳型铈碳复合负极材料为颗粒状，则该大小代表粒径大小；若制备的中空核壳型铈碳复合负极材料为棒状等不规则形状，则该大小表示中空核壳型铈碳复合负极材料的空间上最大尺寸。

[0051] 本申请实施例第二方面提供一种中空核壳型铈碳复合负极材料，中空核壳型铈碳复合负极材料包括：碳壳层和生长在碳壳层内的铈单质，且铈单质未填满碳壳层。

[0052] 本申请第二方面提供的中空核壳型铈碳复合负极材料，一方面，碳包覆壳层可提高复合材料的导电性能；另一方面，内部预留的空间中空核壳的结构特性，预留了空间来容纳铈活性成分在充放电过程中的体积膨胀，使材料在整体上不会出现显著的体积变化，避免了电极材料在反复充放电过程中的因体积反复膨胀收缩导致的粉化。从而大幅度提升材料的循环寿命。在实际测试中，本申请实施例制备的中空核壳铈碳复合负极材料，不但达到了非常高的铈组分利用率，而且显著延长了负极的循环寿命。

[0053] 在一些实施例中，中空核壳型铈碳复合负极材料中，铈单质的质量百分含量为90%~96%，复合材料中铈单质的该百分含量充分确保了复合材料的比容量，若含量过低，则会使复合材料中铈活性成分过少，降低复合材料的比容量。

[0054] 在一些实施例中，中空核壳型铈碳复合负极材料的大小为0.5~20微米，该大小的复合材料有合适的比表面积，更有利于复合材料在电池体系中的应用。

[0055] 本申请实施例中空核壳型铈碳复合负极材料可通过上述方法制得。

[0056] 本申请实施例第三方面提供一种二次电池，二次电池的负极包含有上述方法制备的中空核壳型铈碳复合负极材料，或者包含有上述的中空核壳型铈碳复合负极材料。

[0057] 本申请第三方面提供的二次电池，由于负极材料包含有上述导电效率高，比容量高，且稳定性好的中空核壳型铈碳复合负极材料，因而二次电池效率高，稳定性好，循环寿命长。

[0058] 本申请实施例二次电池可以是锂离子电池体系，也可以是钠离子电池体系，也可以是钾离子电池体系。在一些实施例中，二次电池为钠离子电池体系，二次

电池的正极为钠金属，负极为上述中空核壳型铈碳复合负极材料。

[0059] 为使本申请上述实施细节和操作能清楚地被本领域技术人员理解，以及本申请实施例中中空核壳型铈碳复合负极材料及其制备方法、二次电池的进步性能显著的体现，以下通过多个实施例来举例说明上述技术方案。

[0060] 实施例1

[0061] 一种中空核壳型铈碳复合负极材料，其制备包括步骤：

[0062] (1) 棒状氧化铈制备

[0063] 将70ml 乙二醇（纯度 $\geq 99\%$ ）和4g 聚乙烯吡咯烷酮（纯度 $\geq 99\%$ ，平均分子量24000）溶于去离子水中，加入4g粗单质铈粉（30目，纯度 $\geq 99\%$ ），并在室温下搅拌，直至悬浊液由灰色变为乳白色，且短暂静置后底部无黑色铈颗粒沉降。反应结束后，将悬浮液过滤得到沉淀，经两次水洗后干燥，得到棒状氧化铈。

[0064] (2) 对棒状氧化铈进行聚吡咯包覆

[0065] 将上一步骤中制备好的棒状氧化铈（2g）分散于去离子水中（200 mL），得到乳白色悬浮液，随后加入适当比例的吡咯（0.2 g，氧化铈质量的10%）。在剧烈搅拌下缓慢加入足量的过硫酸铵溶液（约10 mL浓度 0.5 mol/L的溶液）。由于吡咯在氧化铈表面聚合成黑色聚合物，乳白色悬浮液逐渐变成灰色乃至黑色。停止搅拌后，聚吡咯的疏水性使得黑色悬浮物迅速沉降。倒去上清液，将底部黑色沉淀过滤洗涤干燥后，即得到棒状的聚吡咯包覆的氧化铈。

[0066] (3) 还原氧化铈得到棒状中空核壳型铈碳复合材料

[0067] 将上一步骤中的核壳型氧化铈-聚吡咯复合物在管式炉中进行热还原处理，炉内采用流动的氩氢混合气（Ar/H₂：95/5），温度为400~500 °C。为确保氧化铈的完全还原，加热时间通常不少于6小时。热处理结束后，收集的样品即为棒状中空核壳型铈碳复合材料。

[0068] 一种钠离子电池，以实施例1制备的棒状中空核壳型铈碳复合负极材料为负极，该负极材料与钠金属匹配，组装成2032型扣式电池进行性能测试。

[0069] 实施例2

[0070] 一种中空核壳型铈碳复合负极材料，其制备步骤与实施例1基本相同，不同点

在于，步骤（1）中直接采用商业的氧化铈纳米颗粒。

[0071] 一种钠离子电池，以实施例2制备的中空核壳型铈碳复合负极材料为负极，该负极材料与钠金属匹配，组装成2032型扣式电池进行性能测试。

[0072] 进一步的，为了验证本申请实施例中空核壳型铈碳复合负极材料及钠离子电池的进步性，进行了如下性测试：

[0073] 1、通过扫描电镜SEM对实施例1制备的棒状氧化铈、棒状中空核壳型铈碳复合负极材料的形貌进行了观测，如附图1~2所示，其中，附图1为棒状氧化铈；附图2为棒状中空核壳型铈碳复合负极材料，白色部分为铈单质，浅半透明的棒状壳为碳化后的聚吡咯，从附图2可见包覆结构。

[0074] 2、通过透射电镜TEM对实施例2制备的聚吡咯包覆的氧化铈、中空核壳型铈碳复合负极材料的形貌进行了观测，如附图3~4所示，其中，附图3为聚吡咯包覆的氧化铈，深色部分是氧化铈，边缘浅色部分为包覆的聚吡咯；附图4为中空核壳型铈碳复合负极材料，黑色部分为铈单质，浅色部分为碳化的聚吡咯。从附图3~4可见包覆结构。

[0075] 3、对实施例1制备的中空核壳型铈碳复合负极材料进行了X射线衍射测试，如附图5所示（纵坐标为强度，横坐标为 2θ ），衍射峰与标准卡片完全对应，说明所得产物中的铈组分为晶型单质铈。

[0076] 4、对实施例1制备的采用棒状中空核壳型铈碳复合负极材料的钠离子电池进行了电化学测试，如附图6比容量-电压曲线图，以及附图7循环伏安曲线图所示，电池循环稳定性较好。

[0077] 以上所述仅为本申请的较佳实施例而已，并不用以限制本申请，凡在本申请的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等，均应包含在本申请的保护范围之内。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种中空核壳型铈碳复合负极材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：
- 获取氧族铈化物，将所述氧族铈化物与可聚合单体分散在水中，添加氧化剂进行聚合反应，得到聚合物包覆的氧族铈化物；
- 对所述聚合物包覆的氧族铈化物进行热还原处理，得到中空核壳型铈碳复合负极材料。
- [权利要求 2] 如权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述氧族铈化物选自：氧化铈和/或硫化铈；
- 和/或，所述可聚合单体选自：吡咯、苯胺中的至少一种；
- 和/或，所述氧化剂选自：硫酸铵、三氯化铁中的至少一种。
- [权利要求 3] 如权利要求1或2所述的制备方法，其特征在于，所述氧族铈化物与所述可聚合单体的质量比为（90~96）：（4~10）；
- 和/或，所述氧化剂与所述可聚合单体的质量比为（1~3）：1；
- 和/或，将所述氧族铈化物与可聚合单体分散在水中后，所述可聚合单体的浓度为50~60g/L；
- 和/或，所述中空核壳型铈碳复合负极材料的大小为0.5~20微米。
- [权利要求 4] 如权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述热还原处理的条件包括：在温度为400~500℃的混合氢气氛围下，对所述聚合物包覆的氧族铈化物热还原6~20小时；
- 和/或，所述获取氧族铈化物的步骤包括：将单质铈粉与催化剂的水溶液混合并进行氧化处理，分离得到氧化铈。
- [权利要求 5] 如权利要求4所述的制备方法，其特征在于，所述混合氢气氛围中，氢气与惰性气氛的体积比为（5~10）：（90~95）；
- 所述惰性气氛选自：氮气、氩气、氦气中的至少一种。
- [权利要求 6] 如权利要求4或5任一所述的制备方法，其特征在于，所述催化剂选自乙二胺；
- 和/或，所述单质铈粉的粒径大于30目；

和/或，所述单质铈粉与所述催化剂的质量比为（3~5）：（60~70）。

[权利要求 7] 一种中空核壳型铈碳复合负极材料，其特征在于，所述中空核壳型铈碳复合负极材料包括：碳壳层和生长在所述碳壳层内的铈单质，且所述铈单质未填满所述碳壳层。

[权利要求 8] 如权利要求7所述的中空核壳型铈碳复合负极材料，其特征在于，所述中空核壳型铈碳复合负极材料中，所述铈单质的质量百分含量为90%~96%；

和/或，所述中空核壳型铈碳复合负极材料的大小为0.5~20微米。

[权利要求 9] 一种二次电池，其特征在于，所述二次电池的负极包含有如权利要求1~6任一所述方法制备的中空核壳型铈碳复合负极材料，或者包含有如权利要求7~8任一所述的中空核壳型铈碳复合负极材料。

[权利要求 10] 如权利要求9所述的二次电池，其特征在于，所述二次电池的正极为钠金属。

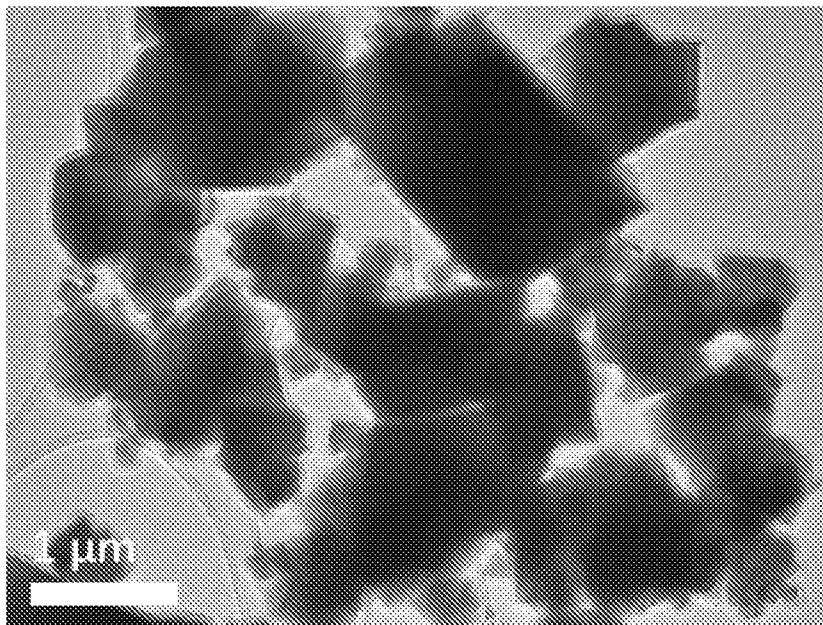


图 1

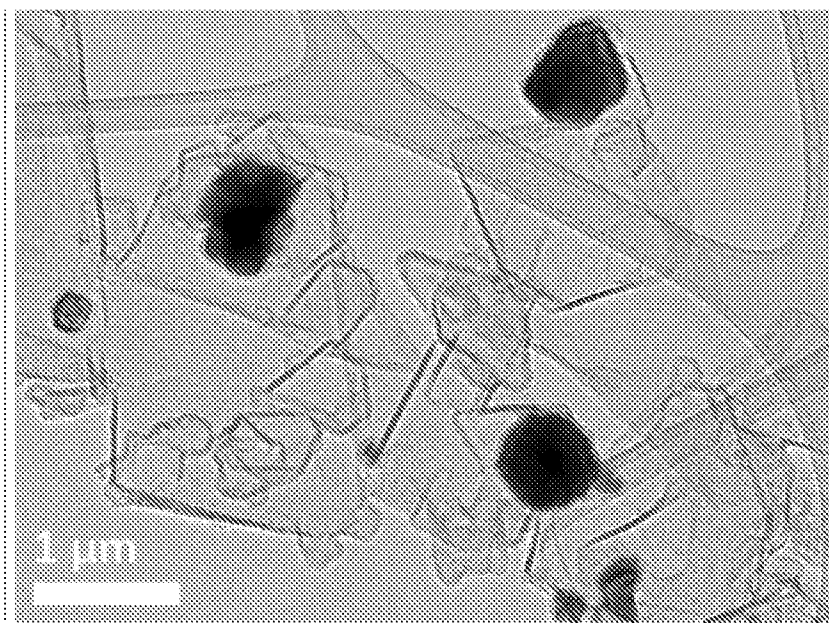


图 2

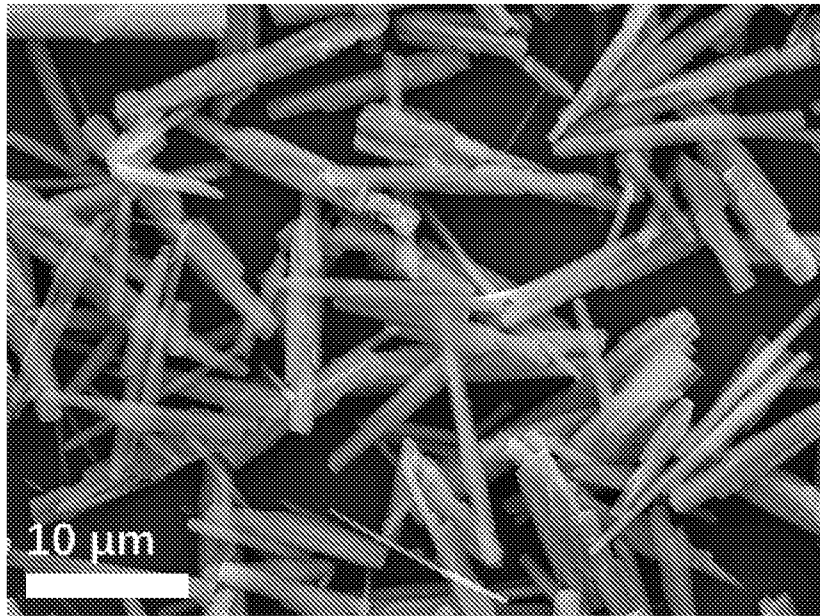


图 3

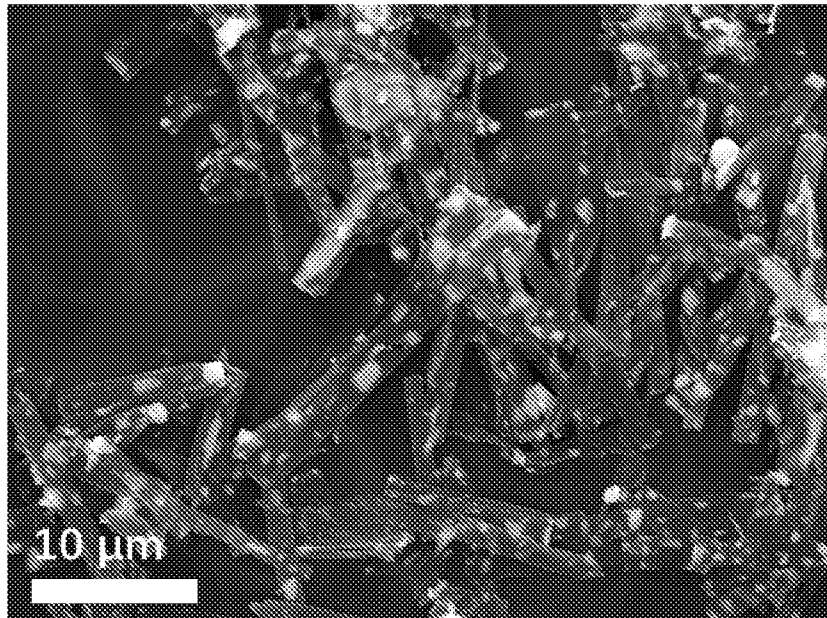


图 4

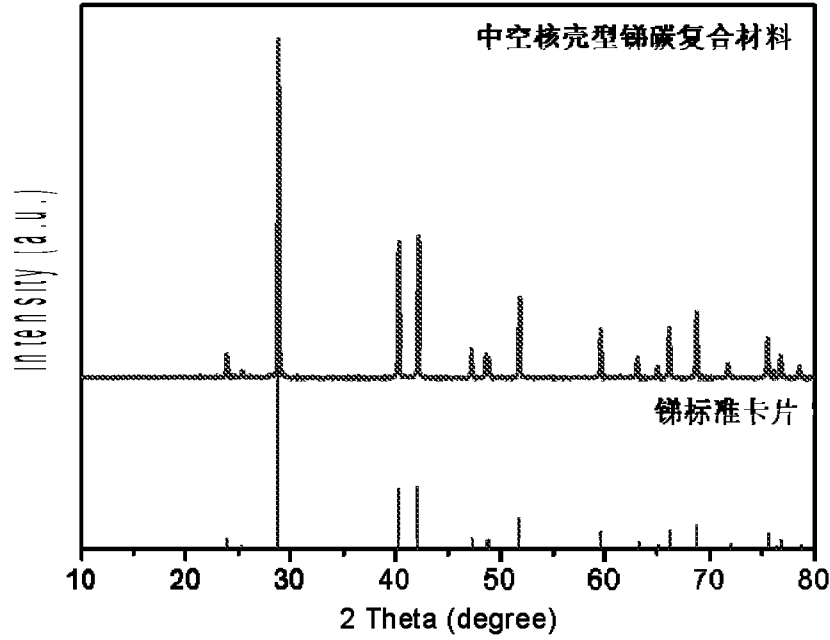


图 5

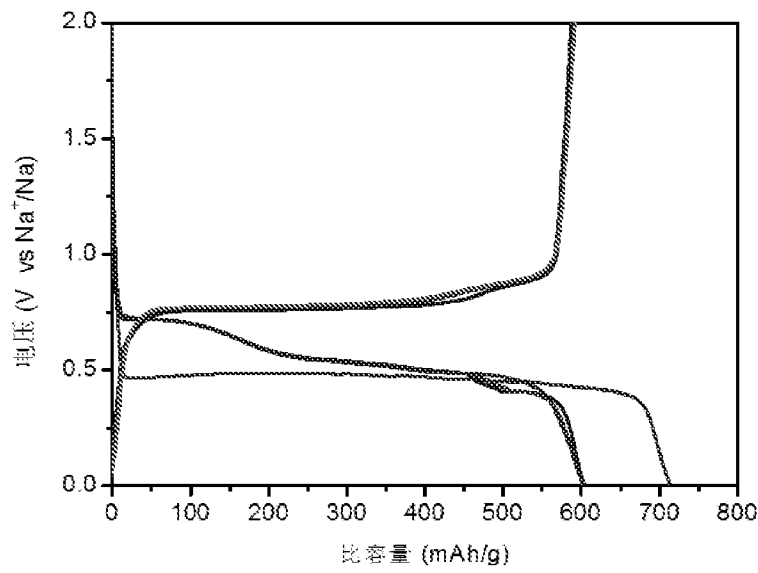


图 6

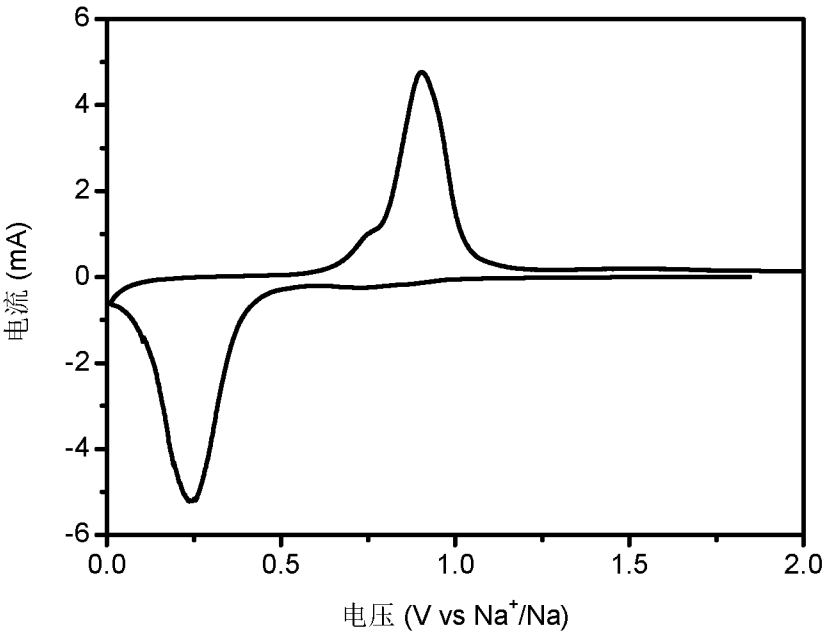


图 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/113147

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)n; H01M 4/60(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI; EPODOC; CNPAT; CNKI; IEEE: 赵海燕, 谷猛, 杨旭明, 祝远民, 南方科技大学, 氧化, 聚合, 原位, 包覆, 被覆, 核, 壳, 芯, 覆盖, 梯, 碳, 炭, 电池, 阳极, 负极, oxide+, polymeriz+, in 1w situ, coat+, shell, core, cover, antimony, carbon, battery, batteries, anode, negative

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 112886014 A (SOUTH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 01 June 2021 (2021-06-01) claims 1-10 and description paragraphs 30-75	1-10
X	CN 108390033 A (SHAANXI UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY) 10 August 2018 (2018-08-10) description paragraphs 5-30, 83-103	7-10
Y	CN 108390033 A (SHAANXI UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY) 10 August 2018 (2018-08-10) description paragraphs 5-30, 83-103	1-6
Y	Li Manni et al. "Polyaniline-coated nanoporous antimony with improved performance for sodium-ion battery anodes" 《Journal of Alloys and Compounds》, Vol. 861, 07 January 2021 (2021-01-07), 158647	1-6
A	CN 106887572 A (DONGHUA UNIVERSITY) 23 June 2017 (2017-06-23) entire document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

04 November 2021

Date of mailing of the international search report

23 November 2021

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088, China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/113147**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 108878820 A (SHANGHAI NORMAL UNIVERSITY) 23 November 2018 (2018-11-23) entire document	1-10
A	US 2015311515 A1 (SHARP LAB. OF AMERICA INC.) 29 October 2015 (2015-10-29) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/113147

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	112886014	A	01 June 2021	None			
CN	108390033	A	10 August 2018	CN	108390033	B	14 July 2020
CN	106887572	A	23 June 2017	None			
CN	108878820	A	23 November 2018	None			
US	2015311515	A1	29 October 2015	US	9431655	B2	30 August 2016

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/113147

A. 主题的分类 H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)n; H01M 4/60(2006.01)n 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																							
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) H01M 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) WPI; EPDOC; CNPAT; CNKI; IEEE:赵海燕, 谷猛, 杨旭明, 祝远民, 南方科技大学, 氧化, 聚合, 原位, 包覆, 被覆, 核, 壳, 芯, 覆盖, 碳, 炭, 电池, 阳极, 负极, oxide+, polymeriz+, in lw situ, coat+, shell, core, cover, antimony, carbon, battery, batteries, anode, negative																							
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 112886014 A (南方科技大学) 2021年 6月 1日 (2021 - 06 - 01) 权利要求1-10及说明书第30-75段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 108390033 A (陕西科技大学) 2018年 8月 10日 (2018 - 08 - 10) 说明书第5-30、83-103段</td> <td>7-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 108390033 A (陕西科技大学) 2018年 8月 10日 (2018 - 08 - 10) 说明书第5-30、83-103段</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>Li Manni等. "Polyaniline-coated nanoporous antimony with improved performance for sodium-ion battery anodes" 《Journal of Alloys and Compounds》, 第861卷, 2021年 1月 7日 (2021 - 01 - 07), 158647</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106887572 A (东华大学) 2017年 6月 23日 (2017 - 06 - 23) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 108878820 A (上海师范大学) 2018年 11月 23日 (2018 - 11 - 23) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 112886014 A (南方科技大学) 2021年 6月 1日 (2021 - 06 - 01) 权利要求1-10及说明书第30-75段	1-10	X	CN 108390033 A (陕西科技大学) 2018年 8月 10日 (2018 - 08 - 10) 说明书第5-30、83-103段	7-10	Y	CN 108390033 A (陕西科技大学) 2018年 8月 10日 (2018 - 08 - 10) 说明书第5-30、83-103段	1-6	Y	Li Manni等. "Polyaniline-coated nanoporous antimony with improved performance for sodium-ion battery anodes" 《Journal of Alloys and Compounds》, 第861卷, 2021年 1月 7日 (2021 - 01 - 07), 158647	1-6	A	CN 106887572 A (东华大学) 2017年 6月 23日 (2017 - 06 - 23) 全文	1-10	A	CN 108878820 A (上海师范大学) 2018年 11月 23日 (2018 - 11 - 23) 全文	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
PX	CN 112886014 A (南方科技大学) 2021年 6月 1日 (2021 - 06 - 01) 权利要求1-10及说明书第30-75段	1-10																					
X	CN 108390033 A (陕西科技大学) 2018年 8月 10日 (2018 - 08 - 10) 说明书第5-30、83-103段	7-10																					
Y	CN 108390033 A (陕西科技大学) 2018年 8月 10日 (2018 - 08 - 10) 说明书第5-30、83-103段	1-6																					
Y	Li Manni等. "Polyaniline-coated nanoporous antimony with improved performance for sodium-ion battery anodes" 《Journal of Alloys and Compounds》, 第861卷, 2021年 1月 7日 (2021 - 01 - 07), 158647	1-6																					
A	CN 106887572 A (东华大学) 2017年 6月 23日 (2017 - 06 - 23) 全文	1-10																					
A	CN 108878820 A (上海师范大学) 2018年 11月 23日 (2018 - 11 - 23) 全文	1-10																					
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																							
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 </td> <td> "T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件 </td> </tr> </table>			* 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	"T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件																			
* 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	"T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件																						
国际检索实际完成的日期 2021年 11月 4日		国际检索报告邮寄日期 2021年 11月 23日																					
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 周文娟 电话号码 86-10-53961467																					

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	US 2015311515 A1 (SHARP LAB. OF AMERICA INC.) 2015年 10月 29日 (2015 - 10 - 29) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/113147

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	112886014	A	2021年 6月 1日	无	
CN	108390033	A	2018年 8月 10日	CN 108390033	B 2020年 7月 14日
CN	106887572	A	2017年 6月 23日	无	
CN	108878820	A	2018年 11月 23日	无	
US	2015311515	A1	2015年 10月 29日	US 9431655	B2 2016年 8月 30日