



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106935855 B

(45)授权公告日 2019.08.23

(21)申请号 201710183115.2

H01M 4/62(2006.01)

(22)申请日 2017.03.24

H01M 10/054(2010.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106935855 A

(43)申请公布日 2017.07.07

(73)专利权人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

(72)发明人 张治安 赖延清 尹盟 陈玉祥

尚国志 张凯 李劼

(74)专利代理机构 长沙市融智专利事务所(普

通合伙) 43114

代理人 张伟 魏娟

(51)Int.Cl.

H01M 4/583(2010.01)

(56)对比文件

CN 103958402 A,2014.07.30,

CN 102576857 A,2012.07.11,

CN 105261487 A,2016.01.20,

CN 103972478 A,2014.08.06,

CN 104892937 A,2015.09.09,

JP 2009099524 A,2009.05.07,

US 2007231908 A1,2007.10.04,

审查员 李改

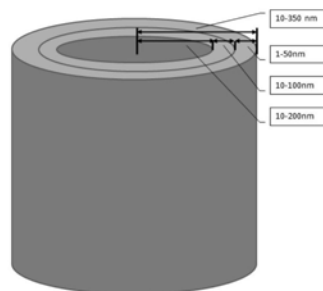
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

一种多孔碳纳米管状材料及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明公开了一种双层多孔中空碳纳米管状材料及其制备方法和应用;该材料具有同轴双层中空管状结构,其内层为以高石墨化碳为主的碳材料,外层为以无定形碳为主的碳材料;其制备方法是采用水热法制备过渡金属纳米线,在所述过渡金属纳米线表面通过液相沉积法包覆有机碳源得到前驱体,所述前驱体经过碳化,酸洗,即得。该方法原料易得,制备工艺简单,重复性好,制备的材料具有较大的层间距、丰富的孔道结构、大的比表面积和良好的导电性能,将其用于钠离子电池,展示出高循环效率、高比容量和倍率性能,具有广阔的工业化应用前景。



1. 一种双层多孔中空碳纳米管状材料的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

1) 在含过渡金属盐和聚乙二醇的水溶液中滴加氢氧化钠溶液后,转入水热反应釜内,在140~200℃温度下进行水热反应16~48h,即得过渡金属纳米线;所述过渡金属盐为可溶性镍盐;

2) 在所述过渡金属纳米线表面通过液相沉积法包覆有机碳源得到前驱体;

3) 所述前驱体经过碳化,酸洗,即得双层多孔中空碳纳米管状材料;所述双层多孔中空碳纳米管状材料具有同轴双层中空管状结构;内层为高石墨化碳,外层为无定形碳。

2. 根据权利要求1所述的双层多孔中空碳纳米管状材料的制备方法,其特征在于:外层无定形碳的厚度为1~50nm,内层高石墨化碳的厚度为10~100nm,中空半径大小为10~200nm。

3. 根据权利要求1所述的双层多孔中空碳纳米管状材料的制备方法,其特征在于:所述过渡金属盐与氢氧化钠的摩尔比例为1~1000:1;所述含过渡金属盐和聚乙二醇的水溶液中聚乙二醇的浓度为0.01~100g/L。

4. 根据权利要求1或3所述的双层多孔中空碳纳米管状材料的制备方法,其特征在于:所述过渡金属纳米线和有机碳源通过表面活性剂分散在水溶液中后,转入水热反应釜内,在180℃~220℃温度下进行水热反应5~48h,即得到前驱体。

5. 根据权利要求4所述的双层多孔中空碳纳米管状材料的制备方法,其特征在于:

所述有机碳源与过渡金属纳米线的摩尔比为0.001~1:1;

所述有机碳源为多巴胺和/或吡咯;

所述表面活性剂在水溶液中的浓度为0.01~100g/L;

所述表面活性剂为硬脂酸、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基磺酸钠、溴化十六烷三甲基铵中至少一种。

6. 根据权利要求4所述的双层多孔中空碳纳米管状材料的制备方法,其特征在于:所述前驱体置于保护气氛下,以1~10℃/min升温至900~1200℃,保温0.5~20h。

7. 权利要求1~6任一项所述制备方法制备的双层多孔中空碳纳米管状材料的应用,其特征在于:作为钠离子电池负极材料应用于制备钠离子电池。

一种多孔碳纳米管状材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种多孔碳纳米管状材料及其制备方法,特别涉及一种由高石墨化和低石墨化的双层碳材料构成的具有同轴双层中空管状结构的材料及其制备方法和作为钠离子电池碳负极材料的应用,属于钠离子电池领域。

背景技术

[0002] 伴随煤炭、石油、天然气等传统能源的逐渐减少以及日益严峻的环境问题,小型分离移动电源需求呈现出爆炸式增长趋势,各种可充电的化学电源越来越受到重视。尤其自从上世纪90年代锂离子电池问世以来,作为新一代可充电电池,具有比能量大、循环性能好、工作电压高、寿命长和污染小等优异性能而备受关注,并且广泛应用于混合动力汽车、电能存储设备、移动电子设备。随着混合动力汽车以及电能储存设备的需求量的增加,锂的消耗也急剧增长。然而,由于锂在地壳中的元素含量相对较少,锂的提取和回收困难,因此有必要开发新型的电池体系。

[0003] 钠离子电池是近年来快速发展的高性能储能体系。钠在自然界中的储量非常丰富,约占地壳的2.74%,并且广泛分布,有效地降低了成本。同时钠与锂同为第I主族元素,两者具有相似的化学特性。因此,钠离子电池具有和锂离子电池类似的脱嵌机制被认为是大规模储能领域的理想选择。

[0004] 目前,基于材料开发成本以及应用前景的考虑,研究较多的钠离子负极材料主要是各种碳基材料,如石墨、石墨烯、无定型碳等,碳基材料的电化学性能与各自结构有关。例如,石墨虽然具有较高的储锂容量,但是其储钠的能力很弱,普遍认为是钠离子半径与石墨层间距不匹配所致。而无定形碳的石墨化程度低,其结构主要是由大量无序的碳微晶交错堆积而成,层间距大,又含有大量纳米微孔,为钠离子的储存提供了理想的活性位点,因此无定型碳材料具有较高的可逆储钠容量,但是此类材料导电性差、性能循环稳定性差,容量衰减快,极大限制了其在钠离子电池中应用。因此,如何提高碳材料作为钠离子电池负极的比容量和长期循环稳定性能,成为限制碳材料作为钠离子电池负极材料大规模应用的关键问题。

发明内容

[0005] 针对现有钠离子电池电极材料存在的缺陷,本发明的目的是在于提供一种由一层无序的无定形多孔碳材料包覆在高石墨化碳材料上而构成的具有同轴双层空心管状结构的材料,该材料同时具备优良导电性和疏松多孔结构,可以应用于钠离子电池。

[0006] 本发明的另一个目的是在于提供一种工艺简单、重复性好、成本低廉、环境友好的制备上述一种双层多孔中空碳纳米管状材料的方法。

[0007] 本发明的第三个目的是在于提供一种双层多孔中空碳纳米管状材料的应用,其优良导电性,同时具有疏松多孔结构,作为钠离子电池负极,表现出高的比容量、良好倍率性能和长循环稳定性能。

[0008] 为了实现上述技术目的,本发明提供了一种双层多孔中空碳纳米管状材料,该材料具有同轴双层中空管状结构;内层为高石墨化碳,外层为无定形碳。

[0009] 本发明双层多孔中空碳纳米管状材料主要是针对现有技术中的碳材料进行改进,作为钠离子电池负极材料,现有的无定形碳材料虽然储钠及脱嵌能力强,但其导电性能差,而现有的石墨化碳虽然导电性能好,但其储钠及脱嵌钠的能力差。本发明技术方案设计了一种具有新型结构的碳材料,具有同轴双层中空管状结构,内层为以高石墨化碳为主的碳材料,外层为以无定形碳为主的碳材料,结合了现有无定形碳和石墨化碳的双重优点;外层无定形碳层能有效增大多孔碳材料的碳层间距,从而可以有效促进钠离子在碳层间的嵌入和脱出过程,进而极大地提高了多孔碳材料的比容量,有效提高了电池的库伦效率。内层高石墨化多孔碳层中,其导电性好且可储钠,有利于改善钠离子电池性能。其中有序石墨环状结构丰富,电导率高,有利于电子传导,降低阻抗,提高电池倍率性能和循环效率。本发明实现了高储钠比容量与高循环库伦效率的完美结合。

[0010] 本发明的高石墨化碳是石墨化程度相对于无定形碳要高,但相对于完全石墨化碳要低,优选拉曼光谱 $I_d:I_g$ 峰在1.2以下的碳材料。

[0011] 优选的方案,外层无定形碳的厚度为1~50nm,内层高石墨化碳的厚度为10~100nm,中空半径大小为10~200nm。

[0012] 本发明还提供了一种双层多孔中空碳纳米管状材料的制备方法,该方法包括以下步骤:

[0013] 1) 采用水热法制备过渡金属纳米线;

[0014] 2) 在所述过渡金属纳米线表面通过液相法沉积法包覆有机碳源得到前驱体;

[0015] 3) 所述前驱体经过碳化,酸洗,即得。

[0016] 本发明的技术方案在制备双层多孔中空碳纳米管状材料过程中,巧妙地采用过渡金属纳米线作为模板和催化剂,在过渡金属纳米线表面包覆有机层,有机层通过高温碳化形成不定形多孔碳材料,而靠近金属纳米线的无定形多孔碳材料在过渡金属的催化作用下发生相转化,部分碳转化成有序的高石墨化碳材料;从而得到内层为以高石墨化碳为主的碳材料,外层为以无定形碳为主的碳材料。

[0017] 优选的方案,在含过渡金属盐和聚乙二醇的水溶液中滴加氢氧化钠溶液后,转入水热反应釜内,在140~200℃温度下进行水热反应16~48h,即得过渡金属纳米线。

[0018] 较优选的方案,所述过渡金属盐与氢氧化钠的摩尔比为1~1000:1。含过渡金属盐和聚乙二醇的水溶液中过渡金属盐的浓度为1~3mol/L。采用的氢氧化钠溶液的浓度为1~3mol/L。

[0019] 较优选的方案,所述含过渡金属盐和聚乙二醇的水溶液中聚乙二醇的浓度为0.01~100g/L。

[0020] 较优选的方案,所述过渡金属盐为可溶性镍盐,如盐酸盐、硫酸盐、硝酸盐等。

[0021] 优选的方案,所述过渡金属纳米线和有机碳源通过表面活性剂分散在水溶液后,转入水热反应釜内,在180℃~220℃温度下进行水热反应5~48h,即得到前驱体。

[0022] 较优选的方案,所述有机碳源与过渡金属纳米线的摩尔比为0.001~1:1;

[0023] 较优选的方案,所述有机碳源为多巴胺和/或吡咯;更优选为多巴胺。有机碳源在水溶液中的浓度为1~100g/L。

[0024] 较优选的方案,所述表面活性剂在水溶液中的浓度为0.01~100g/L。

[0025] 较优选的方案,所述表面活性剂为硬脂酸、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基磺酸钠、溴化十六烷三甲基铵中至少一种。

[0026] 优选的方案,所述前驱体置于保护气氛下,以1~10℃/min升温至900~1200℃,保温0.5~20h。保温时间优选为2~10h。碳化温度优选为1000~1100℃。升温速率优选为1~3℃/min,较慢的升温速率有利于保证双层复合碳材料形貌结构规整性。

[0027] 优选的方案,碳化产物通过酸洗去除金属镍,可以回收金属镍盐,重复使用。而在碳材料中形成以过渡金属纳米线为模板形成的中空管状结构。采用酸洗后的产物再采用水洗至中性,洗涤可以反复进行,直至将金属全部去除。洗涤后的产物,置于50~80℃温度条件下,真空干燥8~12h。采用的酸溶液为本领域公知的稀酸溶液,采用稀酸和水反复交替洗涤,能将残留的金属纳米线及碳化过程中产生的杂质去除。采用的酸溶液如稀盐酸、稀硫酸、稀硝酸中的至少一种;所述酸溶液浓度一般在0.5mol/L左右。

[0028] 本发明技术方案中,前驱体为有机碳源吸附或包覆在过渡金属纳米线表面形成的过渡金属纳米线-有机碳源复合体。

[0029] 本发明的双层多孔中空碳纳米管状材料比表面积为100~1000m²/g,优选为100~800m²/g,更优选为100~500m²/g。内部石墨化碳层与外层低石墨化无序碳材料层间距大,比表面积适中,导电性好。

[0030] 本发明还提供了一种双层多孔中空碳纳米管状材料的应用,作为钠离子电池负极材料应用于制备钠离子电池。

[0031] 优选的方案,将双层多孔中空碳纳米管状材料与导电剂和粘结剂混合,通过涂布法涂覆在铜箔集流体上,作为钠离子电池负极。

[0032] 本发明的制备双层多孔中空碳纳米管状材料的方法包括以下具体步骤:

[0033] (1)将过渡金属盐在搅拌条件下充分溶解于去离子水和聚乙二醇的溶液中;缓慢滴加氢氧化钠溶液,搅拌均匀后,置于密封釜内保温16~48h,保温温度140~200℃,得到过渡金属纳米线;溶液中过渡金属盐浓度为1~3mol/L,聚乙二醇浓度为0.01~100g/L;采用的氢氧化钠溶液浓度为1~3mol/L,过渡金属盐与氢氧化钠摩尔比为1~1000;

[0034] (2)将上述过渡金属纳米线和有机碳源及水和表面活性剂置于水热反应釜内,制备有机热解碳源材料前驱体;混合物中有机碳源浓度为1~100g/L,有机碳源与过渡金属纳米线的摩尔比为0.001~1;表面活性剂浓度为0.01~100g/L;水热反应温度为180~220℃,水热时间为5~48h;

[0035] (3)将前驱体进行碳化,碳化温度为500~1200℃,碳化时间为0.5~10h,升温速率为1~10℃/min;高温碳化产物采用稀酸溶液与水反复洗涤后,置于50~80℃温度条件下,真空干燥8~12h;得到内层为石墨化程度较高的多孔碳,外层为无序低石墨化碳的双层中空碳材料。

[0036] 本发明制备的双层中空碳纳米管状材料作为负极材料制备钠离子电池的方法及性能检测方法:称取上述双层中空碳纳米管状材料,加入10wt.% Super P作为导电剂,10wt.%羧甲基纤维素钠(CMC)作为粘结剂,经研磨充分之后加入少量去离子水混合形成均匀的黑色糊状浆料,将这些浆料涂覆在铜箔集流体上作为测试电极,以金属钠片作为对比电极组装成为扣式电池,其采用电解液体系为1M NaClO₄/EC:DEC(1:1)。测试循环性能所用

充放电电流密度为100mA/g。

[0037] 相对现有技术,本发明的技术方案带来的有益效果:

[0038] 1) 本发明的双层中空多孔碳纳米管状材料具有特殊的双层碳结构,外层的疏松多孔结构为钠离子的储存提供了丰富的活性位点,且外层无序无定形碳材料中,增大了多孔碳材料碳层间距,从而可以有效促进钠离子在碳层间的嵌入和脱出过程,提高了碳材料的比容量,同时内层高石墨化程度的碳层提供了优异的导电能力和储钠能力。

[0039] 2) 本发明的双层中空碳纳米管状材料可用于制备具有高库伦效率、优异的倍率性能和长循环稳定性性能的钠离子电池。

[0040] 3) 本发明的制备双层中空碳纳米管状材料方法操作简单可靠,重复性好、可操作性强、环境友好、成本低廉,具有广阔的工业化应用前景。

附图说明

[0041] 【图1】为本发明的双层多孔中空碳纳米管状材料的结构示意图。

[0042] 【图2】为实施例1制得的双层多孔中空碳纳米管状材料的透射电镜图TEM。

[0043] 【图3】为实施例1制得的双层多孔中空碳纳米管状材料用于钠离子电池的循环圈数-循环放电容量、库伦效率图。

具体实施方式

[0044] 以下实施例旨在对本发明内容做进一步详细说明;而本发明权利要求的保护范围不受实施例限制。

[0045] 实施例1

[0046] 将20mL 1.0mol/L硝酸镍溶液、1%聚乙二醇和0.5mL 1mol/L的氢氧化钠搅拌均匀,进行水热反应,保温温度160℃,保温时间24h。然后采用去离子水洗涤3遍,然后采用无水乙醇洗涤2遍,然后放在真空干燥箱60℃干燥10h,得到过渡金属纳米线。将0.08g过渡金属纳米线,8.8g多巴胺,1g CTAB加入到1L水中,搅拌均匀,置于反应釜进行水热反应,反应温度180℃,反应时间16h,经过抽滤洗涤干燥,得到碳-过渡金属纳米线前驱体。氮气气氛下将前驱体进行碳化,碳化温度900℃,碳化时间为2h,升温速率为2℃/min。随后高温碳化产物采用稀酸溶液与水反复洗涤后,置于50℃温度条件下,真空干燥8h。得到内层为石墨化程度较高的多孔碳,外层为无序低石墨化的双层中空碳材料。所述材料比表面积为683m²/g,外层无定形碳厚度为27nm,内层高石墨化碳层厚度33nm,中空半径39nm,制得双层中空碳材料的扫描电镜图(TEM)见图1。

[0047] 采用本实施例制备的双层中空碳材料,加入10wt.%Super P作为导电剂,10wt.%羧甲基纤维素钠(CMC)作为粘结剂,经研磨充分之后加入少量去离子水混合形成均匀的黑色糊状浆料,将这些浆料涂覆在铜箔集流体上作为测试电极,以金属钠片作为对比电极组装成为扣式电池,其采用电解液体系为1M NaClO₄/EC:DEC(1:1),在50mA/g的电流密度下,测试循环性能;在1000mA/g、2000mA/g等不同的电流密度下测试电池的倍率性能。测试结果表明,本例制备的钠离子电池负极具有良好的电化学性能:在50mA/g的电流密度下,其首圈库伦效率为60%,首圈放电容量为366mA/g,循环100圈后,仍能保持291mA/g的比容量;在1000mA/g和2000mA/g的放电密度下,仍能分别保持202mAh/g和184mAh/g的比容量。

[0048] 实施例2

[0049] 将20mL 1.5mol/L硫酸镍溶液、1%聚乙二醇和0.5mL 1mol/L的氢氧化钠搅拌均匀,进行水热反应,保温温度180℃,保温时间24h。然后采用去离子水洗涤3遍,然后采用无水乙醇洗涤2遍,然后放在真空干燥箱60℃干燥10h,得到过渡金属纳米线。将0.08g过渡金属纳米线,9.6g多巴胺,1g十二烷基苯磺酸钠加入到1L水中,置于反应釜进行水热反应,反应温度190℃,反应时间24h,经过抽滤洗涤干燥,得到碳-过渡金属纳米线前驱体。将前驱体在氮气气氛下进行碳化,碳化温度1000℃,碳化时间为4h,升温速率为2℃/min。随后高温碳化产物采用稀酸溶液与水反复洗涤后,置于60℃温度条件下,真空干燥10h。得到内层为石墨化程度较高的多孔碳,外层为无序低石墨化的双层中空碳材料。所述材料比表面积为685m²/g,外层无定形碳厚度为29nm,内层高石墨化碳层厚度39nm,中空半径45nm。

[0050] 采用本实施例制备的双层中空碳材料,加入10wt.%Super P作为导电剂,10wt.%羧甲基纤维素钠(CMC)作为粘结剂,经研磨充分之后加入少量去离子水混合形成均匀的黑色糊状浆料,将这些浆料涂覆在铜箔集流体上作为测试电极,以金属钠片作为对比电极组装成为扣式电池,其采用电解液体系为1M NaClO₄/EC:DEC(1:1),在50mA/g的电流密度下,测试循环性能;在1000mA/g、2000mA/g等不同的电流密度下测试电池的倍率性能。测试结果表明,本例制备的钠离子电池负极具有良好的电化学性能:在50mA/g的电流密度下,其首圈库伦效率为63%,首圈放电容量为370mA/g,循环100圈后,仍能保持291mA/g的比容量;在1000mA/g和2000mA/g的放电密度下,仍能分别保持211mAh/g和198mAh/g的比容量。

[0051] 实施例3

[0052] 将20mL 2mol/L氯化镍溶液、1%聚乙二醇和0.5mL 1mol/L的氢氧化钠搅拌均匀,进行水热反应,保温温度200℃,保温时间24h。然后采用去离子水洗涤3遍,然后采用无水乙醇洗涤2遍,然后放在真空干燥箱60℃干燥10h,得到过渡金属纳米线。将0.08g过渡金属纳米线,10.4g多巴胺,1g硬脂酸钠加入到1L水中,置于反应釜进行水热反应,反应温度200℃,反应时间24h,经过抽滤洗涤干燥,得到碳-过渡金属纳米线前驱体。将前驱体在氮气气氛下进行碳化,1100℃,碳化时间为4h,升温速率为2℃/min。随后高温碳化产物采用稀酸溶液与水反复洗涤后,置于70℃温度条件下,真空干燥10h。得到内层为石墨化程度较高的多孔碳,外层为无序低石墨化的双层中空碳材料。所述材料比表面积为689m²/g,外层无定形碳厚度为41nm,内层高石墨化碳层厚度57nm,中空半径50nm。

[0053] 采用本实施例制备的双层中空碳材料,加入10wt.%Super P作为导电剂,10wt.%羧甲基纤维素钠(CMC)作为粘结剂,经研磨充分之后加入少量去离子水混合形成均匀的黑色糊状浆料,将这些浆料涂覆在铜箔集流体上作为测试电极,以金属钠片作为对比电极组装成为扣式电池,其采用电解液体系为1M NaClO₄/EC:DEC(1:1),在50mA/g的电流密度下,测试循环性能;在1000mA/g、2000mA/g等不同的电流密度下测试电池的倍率性能。测试结果表明,本例制备的钠离子电池负极具有良好的电化学性能:在50mA/g的电流密度下,其首圈库伦效率为66%,首圈放电容量为370mA/g,循环100圈后,仍能保持299mA/g的比容量;在1000mA/g和2000mA/g的放电密度下,仍能分别保持236mAh/g和199mAh/g的比容量。

[0054] 实施例4

[0055] 将20mL 2mol/L氯化镍溶液、1%聚乙二醇和0.5mL 1mol/L的氢氧化钠搅拌均匀,进行水热反应,保温温度200℃,保温时间36h。然后采用去离子水洗涤3遍,然后采用无水乙

醇洗涤2遍,然后放在真空干燥箱60℃干燥10h,得到过渡金属纳米线。将0.08g过渡金属纳米线,11.2g多巴胺,1g硬脂酸钠加入到1L水中,置于反应釜进行水热反应,反应温度220℃,反应时间24h,经过抽滤洗涤干燥,得到碳-过渡金属纳米线前驱体。将前驱体在氮气气氛下进行碳化,碳化温度1200℃,碳化时间为4h,升温速率为2℃/min。随后高温碳化产物采用稀酸溶液与水反复洗涤后,置于80℃温度条件下,真空干燥12h。得到内层为石墨化程度较高的多孔碳,外层为无序低石墨化的双层中空碳材料。所述材料比表面积为693m²/g,外层无定形碳厚度为44nm,内层高石墨化碳层厚度66nm,中空半径55nm。

[0056] 采用本实施例制备的双层中空碳材料,加入10wt.%Super P作为导电剂,10wt.%羧甲基纤维素钠(CMC)作为粘结剂,经研磨充分之后加入少量去离子水混合形成均匀的黑色糊状浆料,将这些浆料涂覆在铜箔集流体上作为测试电极,以金属钠片作为对比电极组装成为扣式电池,其采用电解液体系为1M NaClO₄/EC:DEC(1:1),在50mA/g的电流密度下,测试循环性能;在1000mA/g、2000mA/g等不同的电流密度下测试电池的倍率性能。测试结果表明,本例制备的钠离子电池负极具有良好的电化学性能:在50mA/g的电流密度下,其首圈库伦效率为66%,首圈放电容量为381mA/g,循环100圈后,仍能保持303mA/g的比容量;在1000mA/g和2000mA/g的放电密度下,仍能分别保持239mAh/g和204mAh/g的比容量。

[0057] 实施例5

[0058] 将20mL 2mol/L氯化镍溶液、1%聚乙二醇和0.5mL 1mol/L的氢氧化钠搅拌均匀,进行水热反应,保温温度200℃,保温时间48h。然后采用去离子水洗涤3遍,然后采用无水乙醇洗涤2遍,然后放在真空干燥箱60℃干燥10h,得到过渡金属纳米线。将0.08g过渡金属纳米线,11.2g多巴胺,1g硬脂酸钠加入到1L水中,置于反应釜进行水热反应,反应温度220℃,反应时间48h,经过抽滤洗涤干燥,得到碳-过渡金属纳米线前驱体。将前驱体在氮气气氛下进行碳化,碳化温度1200℃,碳化时间为4h,升温速率为2℃/min。随后高温碳化产物采用稀酸溶液与水反复洗涤后,置于80℃温度条件下,真空干燥12h。得到内层为石墨化程度较高的多孔碳,外层为无序低石墨化的双层中空碳材料。所述材料比表面积为699m²/g,外层无定形碳厚度为49nm,内层高石墨化碳层厚度79nm,中空半径56nm。

[0059] 采用本实施例制备的双层中空碳材料,加入10wt.%Super P作为导电剂,10wt.%羧甲基纤维素钠(CMC)作为粘结剂,经研磨充分之后加入少量去离子水混合形成均匀的黑色糊状浆料,将这些浆料涂覆在铜箔集流体上作为测试电极,以金属钠片作为对比电极组装成为扣式电池,其采用电解液体系为1M NaClO₄/EC:DEC(1:1),在50mA/g的电流密度下,测试循环性能;在1000mA/g、2000mA/g等不同的电流密度下测试电池的倍率性能。测试结果表明,本例制备的钠离子电池负极具有良好的电化学性能:在50mA/g的电流密度下,其首圈库伦效率为66%,首圈放电容量为390mA/g,循环100圈后,仍能保持299mA/g的比容量;在1000mA/g和2000mA/g的放电密度下,仍能分别保持244mAh/g和210mAh/g的比容量。制得半电池前50圈循环放电容量与库伦效率图见图2。

[0060] 对比例1

[0061] 将20mL 2mol/L氯化镍溶液、1%聚乙二醇和0.5mL 1mol/L的氢氧化钠搅拌均匀,进行水热反应,保温温度200℃,保温时间48h。然后采用去离子水洗涤3遍,然后采用无水乙醇洗涤2遍,然后放在真空干燥箱60℃干燥10h,得到过渡金属纳米线。将0.08g过渡金属纳米线,11.2g多巴胺,1g硬脂酸钠加入到1L水中,置于反应釜进行水热反应,反应温度160℃,

反应时间16h,经过抽滤洗涤干燥,得到碳-过渡金属纳米线前驱体。将前驱体在氮气气氛下进行碳化,碳化温度500℃,碳化时间为4h,升温速率为2℃/min。随后高温碳化产物采用稀酸溶液与水反复洗涤后,置于80℃温度条件下,真空干燥12h。得到内层为石墨化程度较高的多孔碳,外层为无序低石墨化的双层中空碳材料。所述材料比表面积为125m²/g,外层无定形碳厚度为23nm,内层高石墨化碳层厚度32nm,中空半径69nm。

[0062] 采用本实施例制备的双层中空碳材料,加入10wt.%Super P作为导电剂,10wt.%羧甲基纤维素钠(CMC)作为粘结剂,经研磨充分之后加入少量去离子水混合形成均匀的黑色糊状浆料,将这些浆料涂覆在铜箔集流体上作为测试电极,以金属钠片作为对比电极组装成为扣式电池,其采用电解液体系为1M NaClO₄/EC:DEC(1:1),在50mA/g的电流密度下,测试循环性能;在1000mA/g、2000mA/g等不同的电流密度下测试电池的倍率性能。测试结果表明,本例制备的钠离子电池负极具有良好的电化学性能:在50mA/g的电流密度下,其首圈库伦效率为66%,首圈放电容量为236mA/g,循环100圈后,放电容量为129mA/g;在1000mA/g和2000mA/g的放电密度下,分别保持115mAh/g和124mAh/g的比容量。

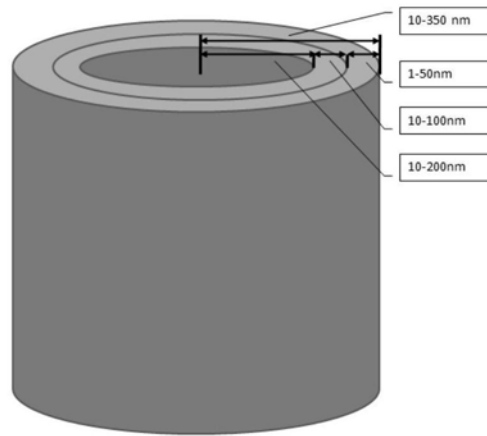


图1

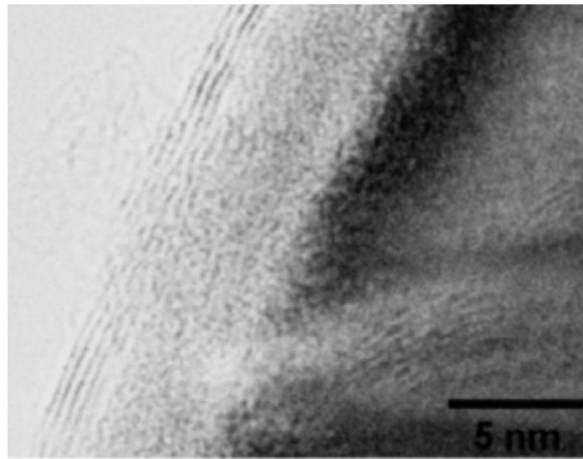


图2

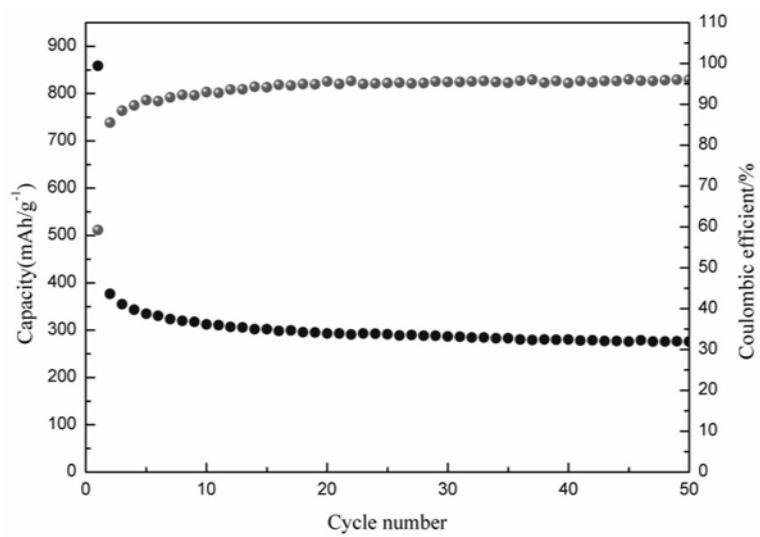


图3