



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 120483109 A

(43) 申请公布日 2025.08.15

(21) 申请号 202510924935.7

(22) 申请日 2025.07.04

(71) 申请人 北京化工大学

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路15号

(72) 发明人 陈晓红 刘畅畅

(51) Int. Cl.

C01B 32/05 (2017.01)

H01M 4/587 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/054 (2010.01)

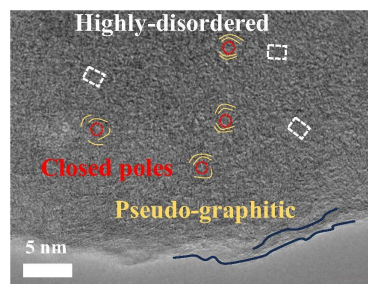
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种可用作钠离子电池负极材料的PEG包覆硬炭 (PCHC) 的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种可用作钠离子电池负极材料的PEG包覆硬炭 (PCHC) 的制备方法,属于钠离子电池电极材料技术领域。该方法以过硫酸铵作为引发剂,苯胺、吡咯作为聚合物前驱体,F127作为软模板,通过一步聚合法制得中空多腔炭球;然后将该中空多腔炭球与不同质量的PEG进行研磨包覆,之后在氩气气氛下先后进行1300°C炭化,制得1300-x-PCHC。本发明操作方法所用原料成本低,操作方法简便,所制备的材料具有较低的比表面积,可减少电极与电解液的接触,用作钠离子电池负极材料时首次库伦效率较高,循环性能较好,具有较优异的电化学性能。



1. 本发明所提供的可用作钠离子电池负极材料的PEG包覆硬炭(PCHC)的制备方法,先使过硫酸铵溶于去离子水得到引发剂溶液(A),再将F127溶于去离子水中,向其滴加定量地苯胺及吡咯,F127在去离子水中自组装形成胶束,苯胺吡咯在浓度梯度的作用下聚合成中空多腔炭球,将该中空多腔炭球与不同质量的PEG进行研磨包覆,之后在氩气气氛下进行1300°C高温炭化,制得PEG包覆硬炭(PCHC),主要制备步骤如下:

(1) 称取一定量的F127倒入烧杯中,量取适量去离子水倒入并搅拌,再加入一定量的苯胺和吡咯溶液,配置得苯胺-吡咯-F127水溶液(A);然后称取一定量的过硫酸铵倒入烧杯中,量取适量去离子水倒入并搅拌,配置得过硫酸铵水溶液(B),然后在0°C下将A、B溶液进行混合,引发聚合反应,形成均一的溶液;

(2) 将步骤(1)所得的溶液用乙醇和水进行抽滤,烘干,得到中空多腔炭球粉末;

(3) 将步骤(2)所得的中空多腔炭球粉末与一定量的PEG进行研磨操作,使得PEG包覆中空多腔炭球;

(4) 将步骤(3)所得的PEG包覆后的中空多腔炭球粉末转移入干净石墨坩埚中并放入管式炭化炉,在氩气气氛下进行1300°C炭化,得到PEG包覆硬炭(PCHC)。

2. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中苯胺、吡咯的体积比应在3:1-3:2之间;搅拌时间为1-2小时之间,聚合时间为12-24小时之间。

3. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)中抽滤时间应为1-2小时之间,乙醇置换次数应为4-6次,烘干时间应为12-24小时之间。

4. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(3)中的PEG的添加量应选择为中空多腔炭球质量的5%-30%;研磨时间应为20-40min。

5. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(4)中高温炭化的具体过程是:从室温开始,以2°C/min的升温速率进行升温,升温至500°C;再以5°C/min的升温速率进行升温,升温至1000°C;再以2°C/min的升温速率进行升温,升温至1300°C,保温2h。样品炭化收率在40%~60%之间。

6. 按照权利要求1-5任一项所述的方法所制备的PEG包覆硬炭(PCHC),其特征在于,所制备的材料具有较高的首次库伦效率和优异的长循环性能,以金属钠片作为对电极,在半电池(CR2032硬币型)中评估不同PEG包覆量下的中空多腔硬炭的电化学性能。在0.03A g⁻¹电流密度下,充电比容量可以达到324.3mAh g⁻¹,首次库伦效率可以达到87.26%,电化学性能优异。

一种可用作钠离子电池负极材料的PEG包覆硬炭 (PCHC) 的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种可用作钠离子电池负极材料的PEG包覆硬炭 (PCHC) 的制备方法,属于多孔炭包覆及电化学储能领域。

背景技术

[0002] 化石燃料的使用引发了严峻的资源枯竭问题以及环境污染问题,因此人们迫切需要可再生清洁能源的发展,如太阳能、风能、潮汐能…。但是可再生能源在时间,地点上的不稳定性限制了他们的进一步发展。因此,需要一个大型储能系统来稳定可靠地储存电力并按需释放。锂离子电池由于其能量密度高、循环寿命长和倍率性能好而主导着全球电化学电源市场。但是锂离子市场的指数增长正在导致供应链与其资源需求之间的巨大差距,因此,亟待找寻一种锂电的替代品。低成本的钠离子电池由于其钠资源的丰富性以及与锂相似的物理化学性质成为了最具优势的替代品。

[0003] 硬炭凭借前驱体来源丰富,孔隙率高,缺陷程度高,从众多负极材料中脱颖而出,被广泛认为是钠离子电池的潜在负极候选者。近年来,硬炭负极材料的研究已取得重大进展,但许多挑战仍然存在,例如体积膨胀大,首次库伦效率低,动力学缓慢,电导率低等问题。目前研究人员提出的一些改善策略包括引入缺陷、纳米结构调控、引入杂原子、表面涂层等方法。因此,以此为研究思路,设计一种PEG包覆的硬炭材料 (PCHC) 作为钠离子电池的负极材料,可实现较高的首次库伦效率,从而整体提高钠离子电池可逆容量。

发明内容

[0004] 针对现有钠离子电池首次库伦效率低,循环性能差等问题,本发明的目的在于提供一种可用作钠离子电池负极材料的PEG包覆硬炭 (PCHC) 的制备方法,该制备方法简便、成本较低、成碳率高,该材料用于钠离子电池时表现出较高的首次库伦效率和优异的长循环性能。

[0005] 本发明所提供的可用作钠离子电池负极材料的PEG包覆硬炭 (PCHC) 的制备方法,先使苯胺吡咯在过硫酸铵引发剂的作用下发生共聚合反应,同时由于F127作为软模板存在,在浓度梯度的作用下可以形成中空多腔结构,再通过抽滤和烘干处理得到中空多腔炭球,将该炭球与PEG进行研磨包覆,之后在氩气气氛下进行1300°C炭化,制得PEG包覆硬炭 (PCHC)。主要制备步骤如下:

[0006] 步骤(1)称取一定量的F127倒入烧杯中,量取适量去离子水倒入并搅拌,再加入一定量的苯胺和吡咯溶液,配得苯胺-吡咯-F127水溶液;然后称取一定量的过硫酸铵倒入烧杯中,量取适量去离子水倒入并搅拌,配得过硫酸铵水溶液,然后在0°C下将两者进行混合,引发聚合反应,形成均一的溶液;

[0007] 步骤(2)将步骤(1)所得的溶液用乙醇和水进行抽滤,烘干,得到中空多腔炭球粉末;

[0008] 步骤(3)将步骤(2)所得的中空多腔炭球粉末与一定量的PEG进行研磨操作,使得PEG包覆中空多腔炭球;

[0009] 步骤(4)将步骤(3)所得的PEG包覆后的中空多腔炭球粉末转移入干净石墨坩埚中并放入管式炭化炉,在氩气气氛下进行1300°C炭化,得到PEG包覆硬炭(PCHC);

[0010] 优选地,步骤(1)中苯胺、吡咯的体积比应在3:1-3:2之间;搅拌时间为1-2小时之间,聚合时间为12-24小时之间;

[0011] 优选地,步骤(2)中抽滤时间应为1-2小时之间,乙醇置换次数应为4-6次,烘干时间应为12-24小时之间;

[0012] 优选的,步骤(3)中的PEG的添加量应选择为中空多腔炭球质量的5%-30%;研磨时间应为20-40min;

[0013] 优选地,步骤(4)中高温炭化的具体过程是:从室温开始,以2°C/min的升温速率进行升温,升温至500°C;再以5°C/min的升温速率进行升温,升温至1000°C;再以2°C/min的升温速率进行升温,升温至1300°C,保温2h。样品炭化收率在40%~60%之间。

[0014] 本发明具有以下优点:

[0015] (1)所使用的原料成本较低,操作过程简便,炭化收率较高;

[0016] (2)采用PEG对中空多腔炭球进行包覆操作,高温炭化过程中产生的气泡可以提高基体材料的闭孔含量,从而大幅度提升其平台容量;

[0017] (3)包覆材料在热解过程中也可以作为碳源,提供更多的活性位点,从而提高钠离子电池整体可逆容量。

附图说明

[0018] 图1为实施例2所得样品的HRTEM图。

[0019] 图2为实施例1、2、3所得样品的XPS图。

具体实施方式

[0020] 下面以具体实施例的方式进一步说明本发明,但不构成对本发明的限制。

[0021] 实施例1:

[0022] 将80mg F-127溶于100ml去离子水中,常温下搅拌20min充分溶解,随后将0.63ml苯胺与0.25ml吡咯加入F-127水溶液中搅拌30min(A),待充分混合后放置于0°C的培养箱中静置1h;将2.352g过硫酸铵溶于10ml去离子水中,常温下搅拌20min充分溶解,形成过硫酸铵水溶液(B),将其放在0°C的培养箱中静置1h;将A溶液与B溶液快速搅拌混合,引发聚合反应,在0°C的培养箱中聚合24h后取出,进行抽滤,用乙醇和水反复洗涤,最后在120°C烘箱中放置24h,烘干,研磨,得到聚合物基中空多腔炭球(PHCS)。

[0023] 将中空多腔炭球粉末与一定量的PEG(PEG:PHCS=1:5)进行研磨,30分钟后将该混合样品放入管式炉中进行升温操作,通入氩气,以2°C/min升温至500°C,5°C/min升温至1000°C,2°C/min升温至1300°C得到PEG包覆硬炭(1300-5-PCHC)

[0024] 实施例2:

[0025] 改变包覆比为1:15,其他条件同实施例1。

[0026] 实施例3:

[0027] 改变包覆比为1:30,其他条件同实施例1。

[0028] 以上已对本发明的部分实施例进行了具体说明,但是本发明并不限于所述实施例,熟悉本领域的技术人员在不违背本发明精神的前提下还可作出等同的变型或替换,这些等同的变型或替换均包含在本申请权利要求所限定的范围内。

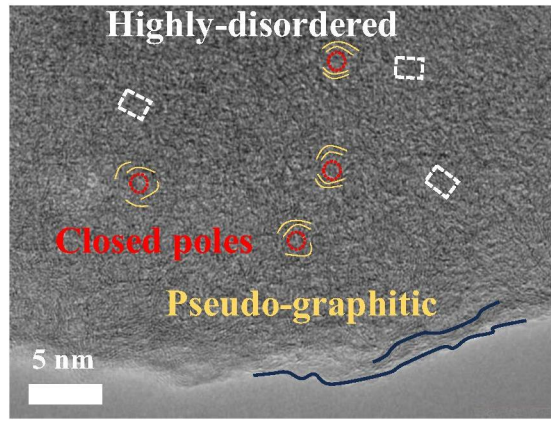


图1

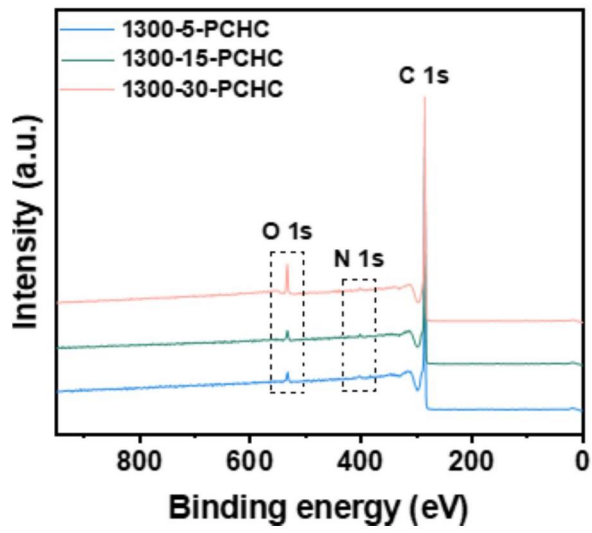


图2