



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105655590 A

(43) 申请公布日 2016. 06. 08

(21) 申请号 201610028223. 8

(22) 申请日 2016. 01. 15

(71) 申请人 陕西科技大学

地址 710021 陕西省西安市未央区大学园 1 号

(72) 发明人 曹丽云 惠文乐 许占位 黄剑锋
李嘉胤 费杰 介燕妮 欧阳海波

(74) 专利代理机构 西安通大专利代理有限责任
公司 61200

代理人 安彦彦

(51) Int. Cl.

H01M 4/587(2010. 01)

H01M 10/0525(2010. 01)

H01M 10/054(2010. 01)

C01B 31/02(2006. 01)

权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

一种球状锂 / 钠电池负极碳材料的制备方法

(57) 摘要

一种球状锂 / 钠电池负极碳材料的制备方法, 将原料洗涤、破碎后烘干; 将烘干的原料浸渍在硝酸溶液中, 搅拌后在 120 ~ 180°C 下水热反应 12h ~ 24h 后随炉冷却至室温, 得到产物; 将产物放入瓷舟中, 在气氛炉中进行碳化, 然后在保护气氛下升温至 500 ~ 1000°C, 并保温 2 ~ 5h, 然后经 KOH 溶液纯化和盐酸溶液纯化后, 得到球状锂 / 钠电池负极碳材料。本发明制备的碳材料组装的锂 / 钠离子电池能在高电流密度下表现出高的循环性能, 大大延长了电池在大电流下工作离子的不可逆脱嵌, 从而提高电池的使用寿命, 并且本发明原料来源广泛, 制备工艺简单, 易于产业化。

1. 一种球状锂/钠电池负极碳材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤一:将原料洗涤、破碎后烘干;其中原料为油菜壳、油菜秆、稻壳、稻秆、麦壳、麦秆、玉米秆、玉米壳、玉米芯或玉米穗;

步骤二:将烘干的原料浸渍在硝酸溶液中,搅拌后得到溶液;

步骤三:将溶液在120~180℃下水热反应12h~24h,转速为10r/min,反应完全后随炉冷却至室温,得到产物;

步骤四:将产物放入瓷舟中,在气氛炉中进行碳化,在保护气氛下升温至500~1000℃,并保温2~5h,得到碳化产物;

步骤五:将碳化产物经KOH溶液纯化和盐酸溶液纯化后,经去离子水和乙醇溶液洗涤后,然后干燥,得到球状锂/钠电池负极碳材料。

2. 根据权利要求1所述的一种球状锂/钠电池负极碳材料的制备方法,其特征在于,所述步骤一中破碎是采用机械破碎,并且破碎至1~3mm;烘干是在105℃下干燥24h。

3. 根据权利要求1所述的一种球状锂/钠电池负极碳材料的制备方法,其特征在于,所述步骤二中硝酸溶液的质量浓度为5~30%,搅拌的时间为1~48h。

4. 根据权利要求3所述的一种球状锂/钠电池负极碳材料的制备方法,其特征在于,所述步骤二中烘干的原料与硝酸溶液的比为(1.0~3.0)g:50mL。

5. 根据权利要求1所述的一种球状锂/钠电池负极碳材料的制备方法,其特征在于,所述步骤二中以1~10℃/min的升温速率升温至500~1000℃。

6. 根据权利要求1所述的一种球状锂/钠电池负极碳材料的制备方法,其特征在于,所述步骤四中气氛炉中的气氛为氮气、氩气、氦气、氟气中的任意一种或者两种以上的混合气体。

7. 根据权利要求6所述的一种球状锂/钠电池负极碳材料的制备方法,其特征在于,所述步骤四中气氛炉中气体的流速为30sccm~100sccm。

8. 根据权利要求1所述的一种球状锂/钠电池负极碳材料的制备方法,其特征在于,所述步骤五中KOH溶液纯化具体是:将碳化产物放入质量分数为10~30%的KOH溶液中,在60~80℃下搅拌2~5h。

9. 根据权利要求1所述的一种球状锂/钠电池负极碳材料的制备方法,其特征在于,所述步骤四中盐酸纯化具体是:将经KOH溶液纯化的碳化产物在1~3mol/L的盐酸溶液中在室温下搅拌12~24h。

10. 根据权利要求1所述的一种球状锂/钠电池负极碳材料的制备方法,其特征在于,所述步骤五中用去离子水和乙醇溶液洗涤3~6次;所述步骤五中干燥是在105℃下真空烘干12~24h。

一种球状锂/钠电池负极碳材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于电池材料技术领域,涉及一种球状锂/钠电池负极碳材料的制备方法。

背景技术

[0002] 随着可持续发展的进行,为了以电代替石油,缓解矿物能源压力,降低城市污染,发展电动汽车已成为当务之急,而电动车的关键则是电池。目前,体积小、重量轻、自放电小、比能量高的锂离子电池得到了广泛的应用并正在逐步取代比较传统的电池。但是该体系仍然存在一些亟待解决的问题,比如说较差的安全性能以及高成本。随着电动汽车、智能电网时代的真正到来,全球的锂资源将无法有效满足动力锂离子电池的巨大需求,从而将进一步推高与锂相关材料的价格,增大电池成本,最终阻碍新能源产业的发展。

[0003] 钠是地球上储量较丰富的元素之一,与锂的化学性能类似,因此也可能适用于锂离子电池体系。钠离子电池相比锂离子电池有诸多优势,如成本低,安全性好,随着研究的深入,钠离子电池将越来越具有成本效益,并有望在未来取代锂离子电池而被广泛应用。

[0004] 电池的负极材料多采用碳材料,对于石墨化的碳而言,一方面由于钠离子的半径大于锂离子半径,因此钠离子不能像锂离子那样嵌入到石墨层间;另一方面由于金属钠的化学电位高于碳材料活性位点的电位,因此没有足够的能量推动钠离子嵌入到碳层间隙,而是沉积在电极表面,当碳层层间距大于0.37nm时,钠离子才能进入到石墨层间,可以通过制备氧化石墨的方法扩大层间距,使得钠离子更容易嵌入到石墨烯片层间。所以相对价格低廉的生物碳材料,钠金属以一种类似于吸附的过程嵌入到生物碳材料,形成低电压平台,表明其嵌入电位接近于金属本身电位。生物碳的层间距远大于石墨,相互交错的层状结构使得钠离子可以从各个方向嵌入和脱出,并且与电解液相容性好于石墨材料。生物碳材料作为钠电池负极结构稳定,没有因为体积膨胀而引起的卷曲,具有非常稳定的循环寿命,钠离子通过表面空隙的迁移很快,具有良好的倍率性能。

[0005] 目前,实验室研究较多的钠离子电池负极材料主要为各种碳类材料,如石墨、中间相碳微球(MCMB)、乙炔黑、碳纤维、聚合物热解碳等。R.C.Asher和S.A.Wilson采用气相法将过量钠蒸气与石墨充分反应,最终只能得到组成为 NaC_{64} 的高阶嵌入化合物。Fouletier等采用电化学法发现钠离子在结晶石墨中的嵌入量很少,容量仅有35mAh/g,远远低于锂离子嵌入碳材料的理论容量372mAh/g。Thomas等研究了在 NaClO_4/EC 体系中石墨 UF_4 和焦油碳纤维的嵌钠行为。研究发现:在该体系下,这些碳材料的嵌钠行为很差,但是通过研磨碳材料可以提高比容量。但是目前电池负极材料大多为锡基材料、含锂过渡金属氮化物、合金,具有污染大,成本高的缺点。

发明内容

[0006] 为克服现有技术中的问题,本发明的目的是为了提供一种易于实现、低成本的高导电性能的一种球状锂/钠电池负极碳材料的制备方法,该方法制备的球状碳材料可以有效改善离子和电子的扩散传输,提高电池的性能,并且具有无污染、成本低的优点。

- [0007] 为了达到上述目的,本发明采用的技术方案是:
- [0008] 一种球状锂/钠电池负极碳材料的制备方法,包括以下步骤:
- [0009] 步骤一:将原料洗涤、破碎后烘干;其中原料为油菜壳、油菜秆、稻壳、稻秆、麦壳、麦秆、玉米秆、玉米壳、玉米芯或玉米穗;
- [0010] 步骤二:将烘干的原料浸渍在硝酸溶液中,搅拌后得到溶液;
- [0011] 步骤三:将溶液在120~180℃下水热反应12h~24h,转速为10r/min,反应完全后随炉冷却至室温,得到产物;
- [0012] 步骤四:将产物放入瓷舟中,在气氛炉中进行碳化,在保护气氛下升温至500~1000℃,并保温2~5h,得到碳化产物;
- [0013] 步骤五:将炭化产物经KOH溶液纯化和盐酸溶液纯化后,经去离子水和乙醇溶液洗涤后,然后干燥,得到球状锂/钠电池负极碳材料。
- [0014] 所述步骤一中破碎是采用机械破碎,并且破碎至1~3mm;烘干是在105℃下干燥24h。
- [0015] 所述步骤二中硝酸溶液的质量浓度为5~30%,搅拌的时间为1~48h。
- [0016] 所述步骤二中烘干的原料与硝酸溶液的比为(1.0~3.0)g:50mL。
- [0017] 所述步骤二中以1~10℃/min的升温速率升温至500~1000℃。
- [0018] 所述步骤四中气氛炉中的气氛为氮气、氩气、氦气、氟气中的任意一种或者两种以上的混合气体。
- [0019] 所述步骤四中气氛炉中气体的流速为30sccm~100sccm。
- [0020] 所述步骤五中KOH溶液纯化具体是:将炭化产物放入质量分数为10~30%的KOH溶液中,在60~80℃下搅拌2~5h。
- [0021] 所述步骤四中盐酸纯化具体是:将经KOH溶液纯化的炭化产物在1~3mol/L的盐酸溶液中在室温下搅拌12~24h。
- [0022] 所述步骤五中用去离子水和乙醇溶液洗涤3~6次;所述步骤五中干燥是在105℃下真空烘干12~24h。
- [0023] 与现有技术相比,本发明具有的有益效果为:
- [0024] 本发明是以废弃物再利用为总理念,以农业秸秆油菜壳、油菜秆、稻壳、稻秆、麦壳、麦秆、玉米秆、玉米壳、玉米芯或玉米穗为碳源制备钠/锂离子电池负极碳材料;硝酸溶液作为水热反应的溶剂有3个作用,一是除去表面的杂质和农药,二是裂解纤维素和木素,三是并对其进行预氧化;选择以农业废弃物为原料,通过浸渍,在水热-碳化条件下制备具有球状形貌的生物碳材料,应用于电池的负极材料。由于农业秸秆的三维生物碳具有球状结构,所以可以有效分散,改善粒子和电子的扩散传输,提高电池的性能,本发明制备的碳材料组装的钠离子电池能在高电流密度下表现出高的循环性能,大大延长了电池在大电流下工作离子的不可逆脱嵌,从而提高电池的使用寿命。三维球状生物碳材料作为电池负极由于循环寿命长、绿色环保等优点,在便携式电子设备、混合动力车、纯电动汽车等大型设备上有着广阔的应用前景,并且本发明原料来源广泛,制备工艺简单,易于产业化。本发明制备的材料装成钠离子电池在100mA/g的电流密度下测试,10圈循环后,碳材料的结构趋于稳定,库伦效率达到100%,容量衰减较少。500圈循环之后容量维持在143mAh/g不衰减,并且稳定性好。

[0025] 进一步的,在碳化阶段控制升温速率为 $1\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,得到空隙结构发达的碳材料。采用本发明的球状锂/钠电池负极碳材料组装成钠离子电池在高电流密度下具有长的循环寿命和良好的倍率性能,且所述制备方法过程简单易操作,成本低,适宜大规模生产。

附图说明

[0026] 图1为本发明实施例1中制备的钠离子电池电极碳材料组装成钠离子电池后测得的循环性能图。

[0027] 图2为本发明实施例3中制备的钠离子电池电极碳材料组装成钠离子电池后测得的倍率性能图。

[0028] 图3为本发明实施例4中制备碳材料的SEM图。

具体实施方式

[0029] 下面结合附图和实施例对本发明进行进一步说明:

[0030] 一种球状锂/钠电池负极碳材料的制备方法,包括以下步骤:

[0031] 步骤一:将原料洗涤、机械破碎,并且破碎至 $1\sim 3\text{mm}$ 后在 105°C 下干燥24h;其中原料为油菜壳、油菜秆、稻壳、稻秆、麦壳、麦秆、玉米秆、玉米壳、玉米芯或玉米穗;

[0032] 步骤二:将烘干的原料浸渍在质量浓度为 $5\sim 30\%$ 的硝酸溶液中,磁力搅拌 $1\sim 48\text{h}$ 后得到溶液;其中,烘干的原料与硝酸溶液的比为 $(1.0\sim 3.0)\text{g}:50\text{mL}$ 。

[0033] 步骤三:将溶液转移到聚四氟乙烯的高压水热釜中,在 $120\sim 180^{\circ}\text{C}$ 下水热反应 $12\sim 24\text{h}$,转速为 $10\text{r}/\text{min}$,反应完全后随炉冷却至室温,将高压水热釜中沉淀物用去离子水和乙醇洗涤数次,在 60°C 下烘干,得到产物;

[0034] 步骤四:将产物放入瓷舟中,在气氛炉中进行碳化,在保护气氛下以 $1\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $500\sim 1000^{\circ}\text{C}$,并保温 $2\sim 5\text{h}$,得到碳化产物;保护气氛为氮气、氩气、氦气、氙气中的任意一种或者两种以上的混合气体,并且气体的流速为 $30\text{sccm}\sim 100\text{sccm}$

[0035] 步骤五:将炭化产物在 50mL 的质量分数为 $10\sim 30\%$ 的KOH溶液中,在 $60\sim 80^{\circ}\text{C}$ 下磁力搅拌 $2\sim 5\text{h}$,然后在 $60\sim 80^{\circ}\text{C}$ 下在 50mL 的浓度为 $1\sim 3\text{mol}/\text{L}$ 的盐酸溶液中室温下磁力搅拌 $12\sim 24\text{h}$,再经去离子水和乙醇溶液洗涤 $3\sim 6$ 次后,在 105°C 下真空烘干 $12\sim 24\text{h}$,得到球状锂/钠电池负极碳材料;

[0036] 将球状锂/钠电池负极碳材料制备为电池的具体过程如下:

[0037] 以制备得到的球状锂/钠电池负极碳材料为活性物质,与导电剂、粘结剂、溶剂调成浆料;将浆料均匀地涂敷在铜箔上,涂敷厚度为 $10\sim 15\mu\text{m}$, 80°C 下烘2h后转移到真空烘箱中 120°C 烘干 $12\sim 24\text{h}$;用冲片机制备直径为 13mm 的电极片,在充满氩气的气氛的手套箱内组装电池。

[0038] 其中,所述的浆料配比中活性物质的质量含量为 $70\%\sim 80\%$,导电剂与粘结剂的质量比为 $1:1\sim 1:2$ 。导电剂可以是乙炔黑或炭黑;粘结剂可以是羧甲基纤维素钠(CMC)或聚偏氟氯乙烯(PVDF);溶剂可以是去离子水或N-二甲基吡咯烷酮。

[0039] 实施例1

[0040] (a)将收集到的油菜壳加去离子水洗涤后,剪碎成 $1\sim 3\text{mm}$,在 105°C 下烘干备用;

[0041] (b)将步骤(a)中 2.0g 油菜壳浸渍在 50mL 质量浓度为 10% 的硝酸溶液中,磁力搅拌

1h形成溶液；

[0042] (c)然后将溶液转移到聚四氟乙烯的高压水热釜中,在180℃条件下水热反应24h,转速为10r/min,反应完全后随炉冷却至室温,将沉淀物用去离子水和乙醇洗涤数次,在60℃下烘干,得到产物；

[0043] (d)将产物放入瓷舟中,在气氛炉中进行碳化,在氩气气氛下(氩气流速为50sccm)以5℃/min升温速率至700℃保温2h,得到碳化产物；

[0044] (e)将碳化产物进一步在50mL质量分数为20%的KOH溶液中于70℃下磁力搅拌2h,再在室温下经60mL浓度为2mol/L盐酸溶液中磁力搅拌12h,得到纯化产物；

[0045] (f)将纯化产物经去离子水和乙醇洗涤3次,真空105℃干燥12h,得到球状锂/钠电池负极碳材料；

[0046] (g)以球状锂/钠电池负极碳材料为活性物质,乙炔黑为导电剂,PVDF为粘结剂,以8:1:1的质量比将球状碳材料、乙炔黑、PVDF混合,以N-二甲基吡咯烷酮为溶剂调成浆料；

[0047] (h)将浆料均匀地涂敷在铜箔上,涂敷厚度为10μm,80℃下烘2h后转移到真空烘箱中于120℃下烘干12h；

[0048] (i)再用冲片机制备直径为13mm的电极片,在充满氩气的气氛的手套箱内组装电池。

[0049] 从图1可以看出,该条件下制备的碳材料装成电池在100mA/g的电流密度下测试,在前10圈循环容量衰减较快,这主要是因为无定形碳材料结构中有不稳定的缺陷结构,离子在嵌入和脱嵌的过程中导致这些结构的破坏,这种破坏导致可逆容量发生衰减,10圈循环后,碳材料的结构趋于稳定,容量衰减较少。500圈循环之后容量维持在143mAh/g不衰减。

[0050] 实施例2

[0051] (a)将收集到的麦壳加去离子水洗涤,剪碎成1~3mm,在105℃下烘干备用；

[0052] (b)将3.0g麦壳浸渍在50mL质量浓度为20%硝酸溶液中,磁力搅拌12h形成溶液；

[0053] (c)然后将溶液转移到聚四氟乙烯的高压水热釜中,在180℃条件下水热反应24h,转速为10r/min,反应完全后随炉冷却至室温,将沉淀物用去离子水和乙醇洗涤数次,在60℃下烘干,得到产物；

[0054] (d)将产物放入瓷舟中,在气氛炉中进行碳化,在氩气气氛下(氩气气流为100sccm)以10℃/min升温速率至600℃保温2h,得到碳化产物；

[0055] (e)将碳化产物进一步在质量分数为10%KOH溶液中80℃处理2h,再在室温下经浓度为2mol/L盐酸溶液中磁力搅拌12h,得到纯化产物；

[0056] (f)将纯化产物经去离子水和乙醇洗涤3次,真空105℃干燥12h,得到球状锂/钠电池负极碳材料；

[0057] (g)以制备球状锂/钠电池负极碳材料为活性物质,乙炔黑为导电剂,PVDF为粘结剂,三者以8:1:1的比例将球状锂/钠电池负极碳材料、乙炔黑、PVDF混合,以N-二甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂调成浆料；

[0058] (h)将浆料均匀地涂敷在铜箔上,涂敷厚度为15μm,80℃下烘2h后转移到真空烘箱中120℃烘干12h；

[0059] (i)用冲片机制备直径为13mm的电极片,在充满氩气的气氛的手套箱内组装电池。

[0060] 实施例3

- [0061] (a)将收集到的油菜秆加去离子水洗涤,剪碎成1~3mm,在105℃下烘干备用;
- [0062] (b)将3.0g油菜秆浸渍在50mL质量浓度为10%硝酸溶液中,磁力搅拌24h形成溶液;
- [0063] (c)然后将溶液转移到聚四氟乙烯的高压水热釜中,在180℃条件下水热反应12h,升温速率10℃/min,转速为10r/min,反应完全后随炉冷却至室温,将沉淀物用去离子水和乙醇洗涤数次,在60℃下烘干,得到产物;
- [0064] (d)将产物放入瓷舟中,在气氛炉中进行碳化,在氩气气氛下(氮气气流为50sccm)以5℃/min升温速率至800℃保温3h,得到碳化产物;
- [0065] (e)将碳化产物进一步在50mL质量分数为20%KOH溶液中70℃处理2h,再在室温下经50mL浓度为2mol/L盐酸溶液磁力搅拌15h,得到纯化产物;
- [0066] (f)将纯化产物经去离子水和乙醇洗涤3次,真空105℃干燥12h,得到球状锂/钠电池负极碳材料;
- [0067] (g)以球状锂/钠电池负极碳材料为活性物质,炭黑为导电剂,CMC为粘结剂,将三者以8:1:1的质量比混合,水为溶剂,调成浆料;
- [0068] (h)将浆料均匀地涂敷在铜箔上,涂敷厚度为15μm,80℃下烘2h后转移到真空烘箱中120℃烘干12h;
- [0069] (i)用冲片机制备直径为13mm的电极片,在充满氩气的气氛的手套箱内组装电池。
- [0070] 从图2中可以看出,从25mA/g到2000mA/g电流密度的充放电过程中,可逆比容量从252.9mAh/g降低到45mAh/g,当电流密度再次回到25mA/g时,比容量则恢复为210mAh/g,说明经过半径较大的钠离子快速嵌入与脱嵌过程后,材料的结构没有被破坏,稳定性较好。
- [0071] 实施例4
- [0072] (a)将收集到的玉米秸秆加去离子水洗涤,剪碎成1~3mm,在105℃下烘干备用;
- [0073] (b)将2.0g玉米秸秆浸渍在50mL质量浓度为30%硝酸溶液中,磁力搅拌12h,形成溶液;
- [0074] (c)然后将溶液转移到聚四氟乙烯的高压水热釜中,在160℃条件下水热反应12h,转速为10r/min,反应完全后随炉冷却至室温,将沉淀物用去离子水和乙醇洗涤数次,在60℃下烘干,得到产物;
- [0075] (d)将产物放入瓷舟中,在气氛炉中进行碳化,在氩气气氛下(氮气气流为50sccm)以5℃/min升温速率至1000℃保温5h,得到碳化产物;
- [0076] (e)将碳化产物进一步在50mL质量分数为20%KOH溶液中70℃处理2h,再在室温下经50mL浓度为3mol/L盐酸溶液中磁力搅拌20h,得到纯化产物;
- [0077] (f)将纯化产物经去离子水和乙醇洗涤三次,真空105℃干燥12h,得到球状锂/钠电池负极碳材料;
- [0078] (g)以制备的球状锂/钠电池负极碳材料为活性物质,乙炔黑为导电剂,CMC为粘结剂,水为溶剂,将活性物质、导电剂、粘结剂按照7.5:1.5:1的质量比混合,水为溶剂,调成浆料;
- [0079] (h)将浆料均匀地涂敷在铜箔上,涂敷厚度为10μm,80℃下烘2h后转移到真空烘箱中120℃烘干12h;
- [0080] (i)用冲片机制备直径为13mm的电极片,在充满氩气的气氛的手套箱内组装电池。

[0081] 参见图3,该条件下制备的碳材料的SEM图,表明该碳材料具有极佳的球状形貌,球的尺寸为50~200nm。

[0082] 实施例5

[0083] (a)将收集到的玉米穗加去离子水洗涤,剪碎成1~3mm,在105℃下烘干24h备用;

[0084] (b)将1.5g玉米穗浸渍在50mL质量浓度为15%硝酸溶液中,磁力搅拌12h形成溶液;

[0085] (c)然后将溶液转移到聚四氟乙烯的高压水热釜中,在120℃条件下水热反应24h,转速为10r/min,反应完全后随炉冷却至室温,将沉淀物用去离子水和乙醇洗涤三次,在60℃下烘干,得到产物;

[0086] (d)将产物放入瓷舟中,在气氛炉中进行碳化,在保护气氛下(氩气、氢气体积比1:1混合,气体流速为50sccm)以3℃/min升温速率至1000℃保温3h,得到碳化产物;

[0087] (e)将碳化产物进一步在50mL质量分数为20%KOH溶液中70℃处理2h,再在室温下经50mL浓度为2mol/L盐酸溶液中磁力搅拌24h,得到纯化产物;

[0088] (f)将纯化产物经去离子水和乙醇洗涤三次,真空105℃干燥12h,得到球状锂/钠电池负极碳材料;

[0089] (g)将制备的球状锂/钠电池负极碳材料为活性物质,乙炔黑为导电剂,CMC为粘结剂,将活性物质、导电剂、粘结剂按照9:0.5:0.5的质量比混合,水为溶剂,调成浆料;

[0090] h)将浆料均匀地涂敷在铜箔上,涂敷厚度为13μm,80℃下烘2h后转移到真空烘箱中120℃烘干12h;

[0091] (i)用冲片机制备直径为13mm的电极片,在充满氩气的气氛的手套箱内组装电池。

[0092] 实施例6

[0093] (a)将收集到的稻壳加去离子水洗涤,剪碎成1~3mm,在105℃下烘干备用;

[0094] (b)将1.0g稻壳浸渍在50mL质量浓度为5%硝酸溶液中,磁力搅拌20h形成溶液;

[0095] (c)然后将溶液转移到聚四氟乙烯的高压水热釜中,在130℃条件下水热反应20h,转速为10r/min,反应完全后随炉冷却至室温,将沉淀物用去离子水和乙醇洗涤数次,在60℃下烘干,得到产物;

[0096] (d)将产物放入瓷舟中,在气氛炉中进行碳化,在氮气气氛下(氮气气流流速为30sccm)以1℃/min升温速率至500℃保温5h,得到碳化产物;

[0097] (e)将碳化产物进一步在质量分数为10%KOH溶液中80℃处理2h,再在室温下经浓度为1mol/L盐酸溶液中磁力搅拌24h,得到纯化产物;

[0098] (f)将纯化产物经去离子水和乙醇洗涤4次,真空105℃干燥24h,得到球状锂/钠电池负极碳材料。

[0099] (g)将制备的球状锂/钠电池负极碳材料为活性物质,炭黑为导电剂,CMC为粘结剂,将活性物质、导电剂、粘结剂按照7.5:1:1.5的质量比混合,水为溶剂,调成浆料;

[0100] (h)将浆料均匀地涂敷在铜箔上,涂敷厚度为10μm,80℃下烘2h后转移到真空烘箱中120℃烘干12h;

[0101] (i)用冲片机制备直径为13mm的电极片,在充满氩气的气氛的手套箱内组装电池。

[0102] 实施例7

[0103] (a)将收集到的稻秆加去离子水洗涤,剪碎成1~3mm,在105℃下烘干备用;

- [0104] (b)将3.0g稻秆浸渍在50mL质量浓度为15%硝酸溶液中,磁力搅拌30h形成溶液;
- [0105] (c)然后将溶液转移到聚四氟乙烯的高压水热釜中,在140℃条件下水热反应16h,转速为10r/min,反应完全后随炉冷却至室温,将沉淀物用去离子水和乙醇洗涤数次,在60℃下烘干,得到产物;
- [0106] (d)将产物放入瓷舟中,在气氛炉中进行碳化,在保护气氛下(保护气氛为氩气与氮气的混合气体,并且混合气体的流速为100sccm)以6℃/min升温速率至750℃保温4h,得到碳化产物;
- [0107] (e)将碳化产物进一步在质量分数为30%KOH溶液中75℃处理3h,再在室温下经浓度为2mol/L盐酸溶液在70℃处理12h,得到纯化产物;
- [0108] (f)将纯化产物经去离子水和乙醇洗涤5次,真空105℃干燥20h,得到球状锂/钠电池负极碳材料。
- [0109] (g)将制备的球状锂/钠电池负极碳材料为活性物质,乙炔黑为导电剂,CMC为粘结剂,将活性物质、导电剂、粘结剂按照7:1:2的质量比混合,水为溶剂,调成浆料;
- [0110] (h)将浆料均匀地涂敷在铜箔上,涂敷厚度为12μm,80℃下烘2h后转移到真空烘箱中120℃烘干12h;
- [0111] (i)用冲片机制备直径为13mm的电极片,在充满氩气的气氛的手套箱内组装电池。
- [0112] 实施例8
- [0113] (a)将收集到的麦秆加去离子水洗涤,剪碎成1~3mm,在105℃下烘干备用;
- [0114] (b)将2.0g麦秆浸渍在50mL质量浓度为25%硝酸溶液中,磁力搅拌48h形成溶液;
- [0115] (c)然后将溶液转移到聚四氟乙烯的高压水热釜中,在150℃条件下水热反应14h,转速为10r/min,反应完全后随炉冷却至室温,将沉淀物用去离子水和乙醇洗涤数次,在60℃下烘干,得到产物;
- [0116] (d)将产物放入瓷舟中,在气氛炉中进行碳化,在保护气氛下(保护气氛为氩气、氮气、氮气的混合气体,并且混合气体的流速为70sccm)以8℃/min升温速率至900℃保温2h,得到碳化产物;
- [0117] (e)将碳化产物进一步在质量分数为15%KOH溶液中60℃处理5h,再在室温下经浓度为3mol/L盐酸溶液中磁力搅拌18h,得到纯化产物;
- [0118] (f)将纯化产物经去离子水和乙醇洗涤6次,真空105℃干燥15h,得到球状锂/钠电池负极碳材料。
- [0119] (g)将制备的球状锂/钠电池负极碳材料为活性物质,乙炔黑为导电剂,PVDF为粘结剂,将活性物质、导电剂、粘结剂按照9:0.5:0.5的质量比混合,NMP为溶剂,调成浆料;
- [0120] (h)将浆料均匀地涂敷在铜箔上,涂敷厚度为15μm,80℃下烘2h后转移到真空烘箱中120℃烘干12h;
- [0121] (i)用冲片机制备直径为13mm的电极片,在充满氩气的气氛的手套箱内组装电池。

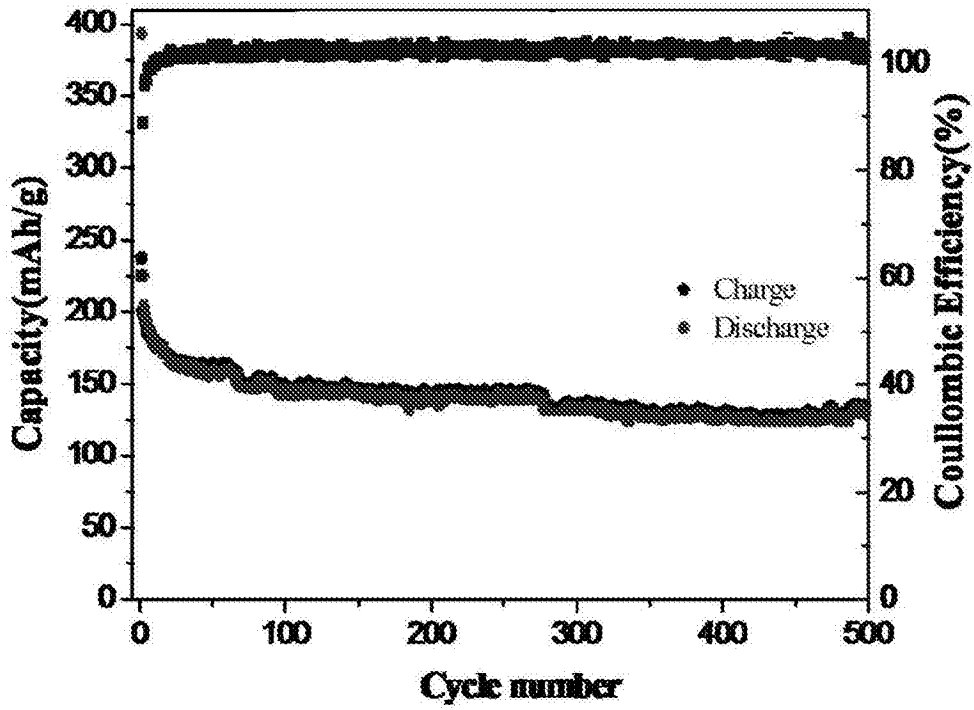


图1

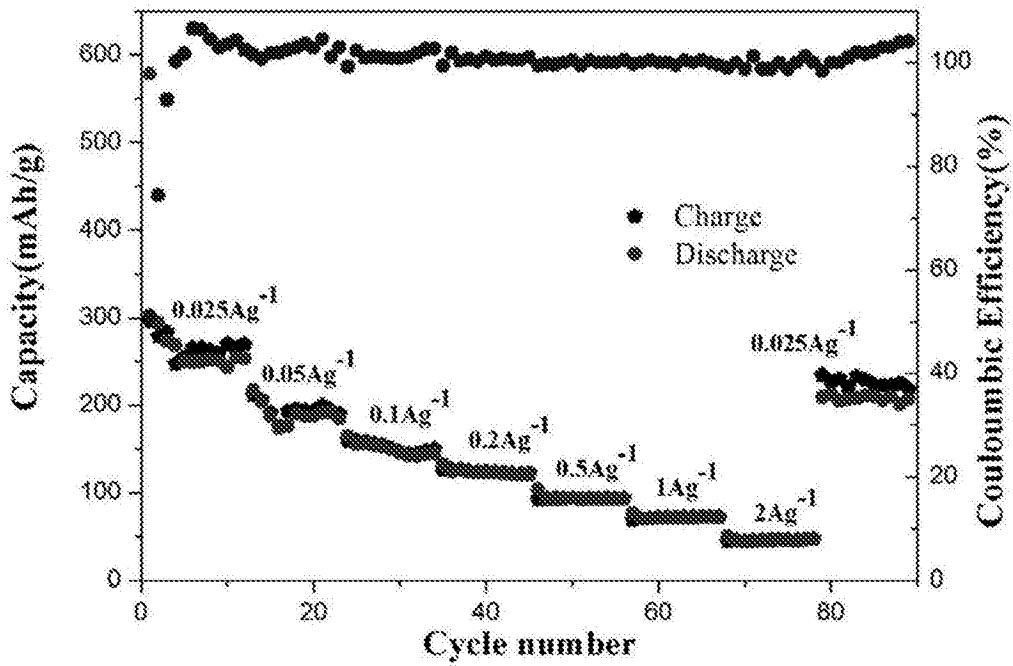


图2

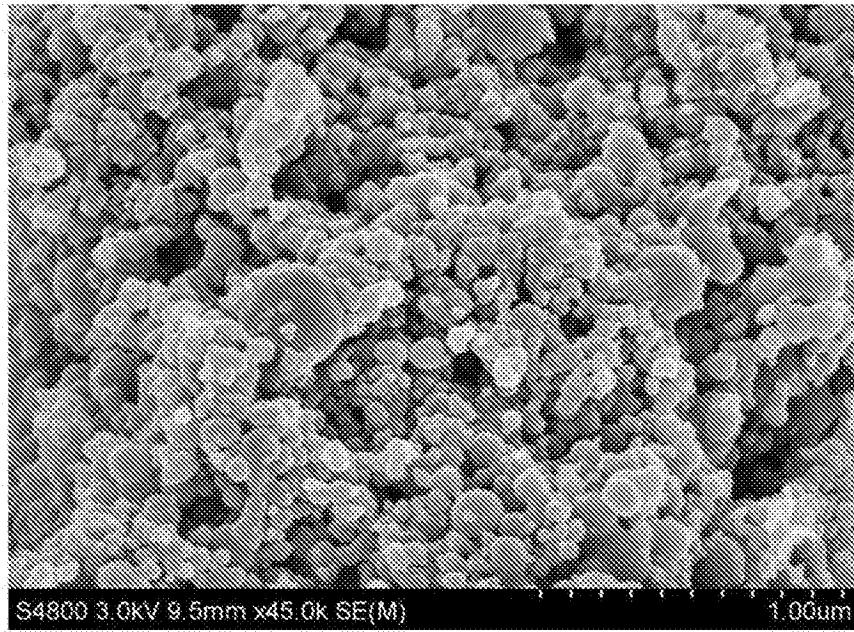


图3