



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114975964 A

(43) 申请公布日 2022. 08. 30

(21) 申请号 202210746083.3

H01M 10/054 (2010.01)

(22) 申请日 2022.06.28

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(71) 申请人 四川轻化工大学

地址 643000 四川省自贡市汇兴路学苑街
180号第二实验楼

(72) 发明人 陈建 胡茂源 李瑞 张文静

岳晨曦 唐丽平 伍言康 雷志强
唐湖林 李大舜 代祖洋

(74) 专利代理机构 北京高沃律师事务所 11569

专利代理人 冯小娇

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 4/587 (2010.01)

H01M 4/60 (2006.01)

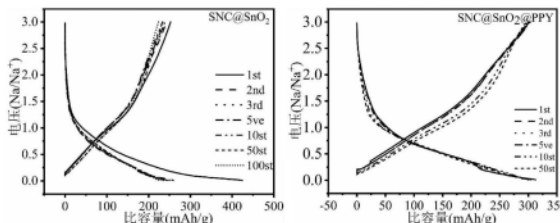
权利要求书1页 说明书7页 附图4页

(54) 发明名称

一种聚吡咯包覆二氧化锡/纳米碳球负极材料及其制备方法和钠离子电池

(57) 摘要

本发明提供了一种聚吡咯包覆二氧化锡/纳米碳球负极材料及其制备方法和钠离子电池,本发明中的二氧化锡具有较高的理论比容量,纳米碳球具有优异的化学稳定性、较大的表面积和较高的电子导电率,将二氧化锡负载到纳米碳球上,不仅提高了电极材料的电导率,而且防止了二氧化锡颗粒的聚集,然后包覆聚吡咯,能够有效的缓解二氧化锡在充放电过程中的体积膨胀,且聚吡咯具有良好的导电性,能够进一步提高负极材料的电化学性能。实施例的结果显示,本发明提供的负极材料组装的电池初始放电和充电容量分别为313mAh/g和311mAh/g,初始库伦效率为99%,在100次循环后容量保持在300mAh/g,且具有优异的倍率性能。



1. 一种聚吡咯包覆二氧化锡/纳米碳球负极材料,包括纳米碳球、负载于所述纳米碳球表面的二氧化锡和包覆在所述纳米碳球和二氧化锡表面的聚吡咯。

2. 根据权利要求1所述的聚吡咯包覆二氧化锡/纳米碳球负极材料,其特征在于,所述纳米碳球的制备方法包括:将碳源气体进行裂解后纯化,得到纳米碳球。

3. 根据权利要求2所述的聚吡咯包覆二氧化锡/纳米碳球负极材料,其特征在于,所述裂解的温度为550~600℃,所述裂解的时间为1~60min。

4. 权利要求1~3任意一项所述聚吡咯包覆二氧化锡/纳米碳球负极材料的制备方法,包括以下步骤:

(1) 将纳米碳球与锡盐、乙醇和水混合进行水热反应后煅烧,得到纳米碳球负载二氧化锡;

(2) 将所述步骤(1)得到的纳米碳球负载二氧化锡与表面活性剂、吡咯溶液和引发剂溶液混合进行聚合反应,得到聚吡咯包覆二氧化锡/纳米碳球负极材料。

5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中纳米碳球和锡盐的质量比为1:(0.5~1.5)。

6. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中水热反应的温度为160~200℃,水热反应的时间为8~12h。

7. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中煅烧的温度为450~500℃,煅烧的时间为0.5~1.5h。

8. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中纳米碳球负载二氧化锡和吡咯溶液中吡咯的质量比为(7~8):1。

9. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中聚合反应的温度为-1~1℃,聚合反应的时间为8~12h。

10. 一种钠离子电池,其特征在于,所述钠离子电池的负极为权利要求1~3任意一项所述的聚吡咯包覆二氧化锡/纳米碳球负极材料或按照权利要求4~9任意一项所述制备方法制备的聚吡咯包覆二氧化锡/纳米碳球负极材料。

一种聚吡咯包覆二氧化锡/纳米碳球负极材料及其制备方法和钠离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及电极材料技术领域,尤其涉及一种聚吡咯包覆二氧化锡/纳米碳球负极材料及其制备方法和钠离子电池。

背景技术

[0002] 进入21世纪以来,随着全球经济和社会的快速发展,社会对能源的需求也越来越大,随着石油、天然气等不可再生能源日益短缺,燃烧化石能源产生的废气对地球环境的影响日益严重,可再生能源的开发和利用受到越来越多的重视。

[0003] 锂离子电池具有工作电压高、循环寿命长、能量密度高等优良的电化学性能,在新能源汽车和储能设备等领域得到广泛的发展和应用。但从长远来看,全球锂资源的短缺和分布不均严重限制了锂离子电池的发展。而钠离子电池由于其全球丰富的钠资源和低成本,被认为是锂离子电池的潜在替代品。但是,钠离子在电极材料中的扩散速率低于锂离子,使得钠离子在室温下的可逆存储更加困难。

[0004] 目前钠离子电池的负极材料主要有碳材料、钛酸钠等层状结构的钛酸盐、合金型材料及转化反应型负极材料,转化反应型负极材料主要包括过渡金属氧化物如 SnO_2 、 Co_3O_4 等,其中 SnO_2 具有较高的理论比容量和可逆的储钠优势而备受关注。但 SnO_2 在充放电过程中体积变化较大,电导率较差,从而限制了其应用,现有技术通常将其与碳纳米纤维、碳纳米管等材料进行复合,在一定程度上改善了其体积变化,但其电化学性能仍然较差。

[0005] 因此,如何进一步提高钠离子电池负极材料的电化学性能成为现有技术的难题。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种聚吡咯包覆二氧化锡/纳米碳球负极材料及其制备方法和钠离子电池。本发明提供的聚吡咯包覆二氧化锡/纳米碳球负极材料具有优异的电化学性能。

[0007] 为了实现上述发明目的,本发明提供以下技术方案:

[0008] 本发明提供了一种聚吡咯包覆二氧化锡/纳米碳球负极材料,包括纳米碳球、负载于所述纳米碳球表面的二氧化锡和包覆在所述纳米碳球和二氧化锡表面的聚吡咯。

[0009] 优选地,所述纳米碳球的制备方法包括:将碳源气体进行裂解后纯化,得到纳米碳球。

[0010] 优选地,所述裂解的温度为 $550\sim 600^\circ\text{C}$,所述裂解的时间为 $1\sim 60\text{min}$ 。

[0011] 本发明提供了上述技术方案所述聚吡咯包覆二氧化锡/纳米碳球负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0012] (1) 将纳米碳球与锡盐、乙醇和水混合进行水热反应后煅烧,得到纳米碳球负载二氧化锡;

[0013] (2) 将所述步骤(1)得到的纳米碳球负载二氧化锡与表面活性剂、吡咯溶液和引发

剂溶液混合进行聚合反应,得到聚吡咯包覆二氧化锡/纳米碳球负极材料。

[0014] 优选地,所述步骤(1)中纳米碳球和锡盐的质量比为1:(0.5~1.5)。

[0015] 优选地,所述步骤(1)中水热反应的温度为160~200℃,水热反应的时间为8~12h。

[0016] 优选地,所述步骤(1)中煅烧的温度为450~500℃,煅烧的时间为0.5~1.5h。

[0017] 优选地,所述步骤(2)中纳米碳球负载二氧化锡和吡咯溶液中吡咯的质量比为(7~8):1。

[0018] 优选地,所述步骤(2)中聚合反应的温度为-1~1℃,聚合反应的时间为8~12h。

[0019] 本发明还提供了一种钠离子电池,所述钠离子电池的负极为上述技术方案所述的聚吡咯包覆二氧化锡/纳米碳球负极材料或按照上述技术方案所述制备方法制备的聚吡咯包覆二氧化锡/纳米碳球负极材料。

[0020] 本发明提供了一种聚吡咯包覆二氧化锡/纳米碳球负极材料,包括纳米碳球、负载于所述纳米碳球表面的二氧化锡和包覆在所述纳米碳球和二氧化锡表面的聚吡咯。本发明中的二氧化锡具有较高的理论比容量,纳米碳球具有优异的化学稳定性、较大的表面积和较高的电子导电率,将二氧化锡负载到纳米碳球上,不仅提高了电极材料的电导率,而且防止了二氧化锡颗粒的聚集,采用聚吡咯进行包覆,能够有效的缓解二氧化锡在充放电过程中的体积膨胀,且聚吡咯具有良好的导电性,能够进一步提高负极材料的电化学性能。实施例的结果显示,本发明提供的负极材料组装的电池初始放电和充电容量分别为313mAh/g和311mAh/g,初始库伦效率为99%,在100次循环后容量保持在300mAh/g,且具有优异的倍率性能。

附图说明

[0021] 图1为本发明实施例1步骤(1)制备的纳米碳球的SEM图;

[0022] 图2为本发明实施例1步骤(1)制备的纳米碳球的TEM图;

[0023] 图3为本发明实施例1步骤(2)制备的纳米碳球负载二氧化锡的SEM图;

[0024] 图4为本发明实施例1步骤(2)制备的纳米碳球负载二氧化锡的TEM图;

[0025] 图5为本发明实施例1制备的聚吡咯包覆二氧化锡/纳米碳球负极材料和步骤(2)制备的纳米碳球负载二氧化锡制备的钠离子电池的充放电曲线图;

[0026] 图6为本发明实施例1制备的聚吡咯包覆二氧化锡/纳米碳球负极材料和步骤(2)制备的纳米碳球负载二氧化锡制备的钠离子电池的循环性能图;

[0027] 图7为本发明实施例1制备的聚吡咯包覆二氧化锡/纳米碳球负极材料和步骤(2)制备的纳米碳球负载二氧化锡制备的钠离子电池的倍率性能图。

具体实施方式

[0028] 本发明提供了一种聚吡咯包覆二氧化锡/纳米碳球负极材料,包括纳米碳球、负载于所述纳米碳球表面的二氧化锡和包覆在所述纳米碳球和二氧化锡表面的聚吡咯。

[0029] 在本发明中,所述纳米碳球的制备方法优选包括:将碳源气体进行裂解后纯化,得到纳米碳球。

[0030] 在本发明中,所述碳源气体优选包括乙炔或天然气,更优选为乙炔。

[0031] 在本发明中,所述裂解的温度优选为550~600℃,更优选为580℃;所述裂解的时间优选为1~60min。在本发明中,升温至所述裂解温度的升温速率优选为4~6℃/min,更优选为5℃/min。

[0032] 本发明优选将碳源气体通入管式炉进行裂解。在本发明中,所述裂解时碳源气体的速率优选为100~200mL/min。本发明将裂解的温度、气体速率等参数限定在上述范围内,能够得到形状较为均匀且尺寸较小的纳米碳球。

[0033] 在本发明中,所述管式炉在通入碳源气体前优选通入惰性气体;所述惰性气体优选为氮气或氩气。本发明对所述惰性气体的通入量没有特殊的限定,将管式炉内的空气完全排出即可。

[0034] 裂解完成后,本发明优选将所述裂解的产物依次进行冷却和研磨,得到纳米碳球粗品。

[0035] 在本发明中,所述冷却优选为自然冷却;所述冷却过程优选在惰性气氛中进行。

[0036] 本发明对所述研磨的操作没有特殊的限定,采用本领域技术人员熟知的研磨的技术方案即可。在本发明中,所述研磨能够降低纳米碳球粗品的蓬松度,有利于纯化的进行。

[0037] 本发明优选将所述纳米碳球粗品与硝酸混合进行纯化。在本发明中,所述硝酸的浓度优选为95%~98%。在本发明中,所述硝酸具有氧化性,不仅能够将纳米碳球粗品中的杂质去除,而且能够在纳米碳球粗品表面增加更多的活性位点和缺陷,提高其电化学性能。本发明对所述硝酸的用量没有特殊的限定,能够没过纳米碳球粗品即可。

[0038] 在本发明中,所述纯化的温度优选为70~90℃,更优选为80℃;所述纯化的时间优选为1~3h,更优选为2h。本发明将纯化的温度和时间限定在上述范围内,能够将杂质较为完全的去除,且使得纳米碳球具有较多的活性位点,进一步提高其电化学性能。

[0039] 纯化完成后,本发明优选将所述纯化的产物进行水洗后抽滤,得到纳米碳球。本发明对所述水洗和抽滤的操作没有特殊的限定,采用本领域技术人员熟知的水洗和抽滤的技术方案即可。

[0040] 采用本发明的制备方法能够使得纳米碳球具有较为规整的形貌且粒径较小、较为均匀,进一步提高电极材料的电化学性能。

[0041] 本发明中的二氧化锡具有较高的理论比容量,纳米碳球具有优异的化学稳定性、较大的表面积和较高的电子导电率,将二氧化锡负载到纳米碳球上,不仅提高了电极材料的电导率,而且防止了二氧化锡颗粒的聚集,采用聚吡咯进行包覆,能够有效的缓解二氧化锡在充放电过程中的体积膨胀,且聚吡咯具有良好的导电性,能够进一步提高负极材料的电化学性能。

[0042] 本发明提供了上述技术方案所述聚吡咯包覆二氧化锡/纳米碳球负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0043] (1) 将纳米碳球与锡盐、乙醇和水混合进行水热反应后煅烧,得到纳米碳球负载二氧化锡;

[0044] (2) 将所述步骤(1)得到的纳米碳球负载二氧化锡与表面活性剂、吡咯溶液和引发剂溶液混合进行聚合反应,得到纳米碳球负载二氧化锡包覆聚吡咯负极材料。

[0045] 如无特殊说明,本发明对所述各组分的来源没有特殊的限定,采用本领域技术人员熟知的市售产品即可。

[0046] 本发明将纳米碳球与锡盐、乙醇和水混合进行水热反应后煅烧,得到纳米碳球负载二氧化锡。

[0047] 在本发明中,所述锡盐优选包括四氯化锡或二氯化锡。

[0048] 在本发明中,所述纳米碳球和锡盐的质量比优选为1:(0.5~1.5),更优选为1:1。本发明将纳米碳球和锡盐的质量比限定在上述范围内,能够使得二氧化锡的含量较多,同时又能够较为均匀的负载到纳米碳球上,进一步提高其电化学性能。

[0049] 在本发明中,所述乙醇能够使得二氧化锡在生长过程中往能量最低的晶面生长,进一步提高其电化学性能。本发明对所述乙醇的用量没有特殊的限定,能够充分溶解锡盐即可。本发明对所述乙醇和水的总用量没有特殊的限定,根据实际反应容器的大小选择即可。在本发明中,所述乙醇和水的总用量优选为反应容器体积的四分之三。

[0050] 在本发明中,所述纳米碳球与锡盐、乙醇和水的混合优选为:首先将锡盐和乙醇混合,然后加入纳米碳球,最后加入水。

[0051] 在本发明中,所述水热反应的温度优选为160~200℃,更优选为180℃;所述水热反应的时间优选为8~12h,更优选为10h。在本发明中,升温至所述水热反应温度的升温速率优选为4~6℃/min,更优选为5℃/min。在本发明中,所述水热反应过程中,锡盐反应形成二氧化锡和锡的化合物负载到纳米碳球上。本发明将水热反应的温度和时间限定在上述范围内,能够调节二氧化锡的形貌及晶体完整性,进一步提高其电化学性能。

[0052] 水热反应完成后,本发明优选将所述水热反应的产物依次进行冷却、水洗和干燥。本发明对所述冷却、水洗和干燥的操作没有特殊的限定,采用本领域技术人员熟知的冷却、水洗和干燥的技术方案即可。

[0053] 在本发明中,所述煅烧的温度优选为450~500℃,更优选为480~500℃;所述煅烧的时间优选为0.5~1.5h,更优选为1h;升温至所述煅烧温度的升温速率优选为4~6℃/min,更优选为5℃/min。在本发明中,所述煅烧优选在惰性气氛中进行。在本发明中,所述煅烧能够将水热反应过程中生成的其他锡的化合物转化为二氧化锡,同时提高二氧化锡的结晶度和完整性,进一步提高其电化学性能。

[0054] 煅烧完成后,本发明优选将所述煅烧的产物进行冷却,得到纳米碳球负载二氧化锡。

[0055] 得到纳米碳球负载二氧化锡后,本发明将所述纳米碳球负载二氧化锡与表面活性剂、吡咯溶液和引发剂溶液混合进行聚合反应,得到聚吡咯包覆二氧化锡/纳米碳球负极材料。

[0056] 在本发明中,所述表面活性剂优选包括十六烷基三甲基溴化铵或十二烷基苯磺酸钠。在本发明中,所述表面活性剂用于提高纳米碳球负载二氧化锡的分散性。

[0057] 在本发明中,所述表面活性剂和纳米碳球负载二氧化锡的质量比优选为(4~6):1,更优选为(5~6):1。本发明将表面活性剂和纳米碳球负载二氧化锡的质量比限定在上述范围内,能够使得纳米碳球负载二氧化锡分散的更加充分,进一步提高其电化学性能。

[0058] 在本发明中,所述吡咯溶液中的溶剂优选为盐酸,所述盐酸的浓度优选为1~3mol/L,更优选为2mol/L。

[0059] 在本发明中,所述吡咯溶液中吡咯的浓度优选为(1~3)g/L,更优选为(1~2)g/L。

[0060] 在本发明中,所述纳米碳球负载二氧化锡和吡咯溶液中吡咯的质量比优选为(7~

8):1,更优选为7.5:1。在本发明中,所述吡咯在聚合过程中形成聚吡咯,包覆在纳米碳球负载二氧化锡表面,不仅能够缓解充放电过程中纳米碳球负载二氧化锡的体积变化,而且能够提高负极材料的电导率,进一步提高其电化学性能。本发明将纳米碳球负载二氧化锡和吡咯溶液中吡咯的质量比限定在上述范围内,能够使得聚吡咯充分包覆纳米碳球负载二氧化锡,进一步提高其电化学性能。

[0061] 在本发明中,所述引发剂溶液中的引发剂优选包括过硫酸铵或过硫酸钾;所述引发剂溶液中的溶剂优选为水;所述引发剂溶液中引发剂的浓度优选为(3~4) g/mL,更优选为(3~3.5) g/mL。

[0062] 在本发明中,所述纳米碳球负载二氧化锡和引发剂溶液中引发剂的质量比优选为(1~2):1,更优选为(1.5~2):1。在本发明中,所述引发剂用于引发吡咯发生聚合反应。本发明将纳米碳球负载二氧化锡和引发剂溶液中引发剂的质量比限定在上述范围内,能够使得聚合反应具有较为适宜的反应速率,提高聚吡咯的交联密度,进一步提高其电化学性能。

[0063] 在本发明中,所述纳米碳球负载二氧化锡与表面活性剂、吡咯溶液和引发剂溶液的混合优选为:将表面活性剂和纳米碳球负载二氧化锡加入吡咯溶液中,然后加入引发剂溶液。在本发明中,所述引发剂溶液优选为滴加,所述滴加的速率优选为1mL/3min。

[0064] 在本发明中,所述聚合反应的温度优选为-1~1°C,更优选为0°C;所述聚合反应的时间优选为8~12h,更优选为10h;所述聚合反应优选在惰性气氛中进行。本发明将聚合反应的温度和时间限定在上述范围内,能够使得聚合反应充分进行且具有较为适宜的聚合速率,进一步提高材料的电化学性能。

[0065] 聚合反应完成后,本发明优选将所述聚合反应的产物依次进行水洗、抽滤和干燥,得到聚吡咯包覆二氧化锡/纳米碳球负极材料。

[0066] 本发明对所述水洗、抽滤和干燥的操作没有特殊的限定,采用本领域技术人员熟知的水洗、抽滤和干燥的技术方案即可。

[0067] 本发明控制各组分的用量、反应温度和时间等工艺参数,使得纳米碳球形状较为规整且粒径较小,二氧化锡更加均匀的负载到纳米碳球上,且聚吡咯包覆的更加充分,进一步提高负极材料的电化学性能。

[0068] 本发明还提供了一种钠离子电池,所述钠离子电池的负极为上述技术方案所述的聚吡咯包覆二氧化锡/纳米碳球负极材料或按照上述技术方案所述制备方法制备的聚吡咯包覆二氧化锡/纳米碳球负极材料。

[0069] 本发明提供的钠离子电池具有优异的电化学性能。

[0070] 下面将结合本发明中的实施例,对本发明中的技术方案进行清楚、完整地描述。显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0071] 实施例1

[0072] 本实施例聚吡咯包覆二氧化锡/纳米碳球负极材料由纳米碳球、负载于所述纳米碳球表面的二氧化锡和包覆在所述纳米碳球和二氧化锡表面的聚吡咯组成;

[0073] 制备方法为:(1)在充满N₂的管式炉中,以5°C/min升温速度升温至580°C,关闭N₂开关,打开乙炔气体,气体速率为150mL/min,恒温裂解60min,关闭乙炔气体,再次打开N₂,直

到管式炉冷却到室温后打开管式炉,得到纳米碳球初级样品,倒入研钵中进行研磨,然后加入过量98%的硝酸,80℃搅拌反应2h,冷却后水洗、抽滤至液体呈现中性,得到纳米碳球;

[0074] (2) 称取与纳米碳球同等质量的四氯化锡(纳米碳球与四氯化锡的质量比为1:1),并加入过量的乙醇,使得四氯化锡完全溶于乙醇溶液之中,与纳米碳球一起放入液相沉积法反应釜之中,在反应釜中加入适量的去离子水,直到液体体积达到反应釜容量的四分之三处,将反应釜放入真空干燥箱中,以5℃/min升温速度升温至180℃,并在180℃环境下保温10h,反应结束后,等待反应釜温度冷却至室温,将产物进行抽滤,水洗,在鼓风干燥箱中,以60℃的温度进行烘干处理,得到干燥的样品,再装入瓷坩中放入普通管式炉中,在管式炉内部充满N₂的环境下进行煅烧,以5℃/min升温速度升温至500℃,并在500℃环境下保温1h,自然冷却至室温后,关闭N₂,得到纳米碳球负载二氧化锡SNC@SnO₂;

[0075] (3) 称0.34g的过硫酸铵和10ml去离子水混合配成引发剂溶液(引发剂溶液中过硫酸铵的浓度为3.4g/mL),称取0.08g的吡咯(约五滴)和60ml的2mol/L盐酸混合配成吡咯溶液(吡咯溶液中吡咯的浓度为1.3g/L),称取3.2g的十六烷基三甲基溴化铵(十六烷基三甲基溴化铵和纳米碳球负载二氧化锡的质量比为5.3:1)、0.6gSNC@SnO₂样品(纳米碳球负载二氧化锡和吡咯溶液中吡咯的质量比为7.5:1,纳米碳球负载二氧化锡和引发剂溶液中过硫酸铵的质量比为1.8:1)加入到吡咯溶液中,在0℃的冰浴和N₂保护下搅拌30min,然后缓慢滴加引发剂溶液,以3min滴加1mL共滴加30min,然后在0℃和N₂保护下聚合10h,聚合完成后,加入去离子水进行抽滤,再在鼓风干燥箱中,以60℃的温度进行烘干处理,得到聚吡咯包覆二氧化锡/纳米碳球负极材料SNC@SnO₂@PPY。

[0076] 采用扫描电镜对实施例1步骤(1)制备的纳米碳球进行观察,得到SEM图如图1所示;采用透射电镜对实施例1步骤(1)制备的纳米碳球进行观察,得到TEM图如图2所示。从图1和图2中可以看出,本发明制备的纳米碳球具有规整的球形结构,且纳米碳球的粒径较小、大小较为均匀。

[0077] 采用扫描电镜对实施例1步骤(2)制备的纳米碳球负载二氧化锡进行观察,得到SEM图如图3所示;采用透射电镜对实施例1步骤(2)制备的纳米碳球负载二氧化锡进行观察,得到TEM图如图4所示。从图3和图4中可以看出,二氧化锡较为均匀的负载到纳米碳球表面。

[0078] 应用例

[0079] 电极片的制备:a.分别以实施例1制备的SNC@SnO₂@PPY负极材料和实施例1步骤(2)制备的纳米碳球负载二氧化锡SNC@SnO₂作为活性物质,按照活性物质:导电剂:粘结剂=8:1:1的质量比称取活性物质、SuperP、CMC溶液待用;

[0080] b.将称取好的CMC溶液和SuperP于研钵中研磨混合均匀,再加入活性物质继续研磨并混合均匀至糊状浆料;

[0081] c.将裁剪好的Cu箔铺展在涂覆机上,用无水乙醇清洗除去污物和灰尘,然后调整刮刀厚度至100μm;

[0082] d.将所得到的研磨好的浆料转移至Cu箔上进行涂覆、干燥,然后使用辊压机进行辊压处理;

[0083] e.将得到的Cu箔转移至80℃真空干燥箱中干燥12h。

[0084] 扣式电池的组装:

[0085] 分别以实施例1制备的SNC@SnO₂@PPY负极材料和实施例1步骤(2)制备的纳米碳球负载二氧化锡SNC@SnO₂作为活性物质制备的电极片为负极,采用CR2032扣式电池进行组装,其主要由正极、负极、隔膜、电解液和电池壳等组成,先用金属钠片作为对电极,玻璃纤维商用微孔膜作隔膜,由下往上依次为:正极壳-负极材料电极片-隔膜-金属钠片-垫片-弹簧片-负极壳。

[0086] 测试实施例1制备的SNC@SnO₂@PPY负极材料和实施例1步骤(2)制备的纳米碳球负载二氧化锡SNC@SnO₂作为活性物质制备的电极片制备的钠离子电池在电流密度为100mA/g,电压范围为0.005-3V时的充放电曲线,结果如图5所示。从图5中可以看出,SNC@SnO₂@PPY负极材料的初始放电和充电容量分别为313mAh/g和311mAh/g,初始库仑效率为99%,首次库仑效率较高,由于电池扫描过CV曲线后使得首次放电比容量下降,同时由于引入了聚PPY作为包覆层,使得电极材料的导电性增加,加速电子的转移,使得充放电比容量比SNC@SnO₂高。

[0087] 测试实施例1制备的SNC@SnO₂@PPY负极材料和实施例1步骤(2)制备的纳米碳球负载二氧化锡SNC@SnO₂作为活性物质制备的电极片制备的钠离子电池的循环性能,结果如图6所示。从图6中可以看出,SNC@SnO₂@PPY在100次循环后容量维持在300mAh/g,显示出较为可观的比容量,相比SNC@SnO₂较大的提升。这是由于PPY的包覆层可以抑制纳米SnO₂在充放电过程产生的体积膨胀。由于PPY属于导电高分子,可以增加电极材料的导电性,从而加速电子的转移,使得电池的容量得到大幅度提升。

[0088] 测试实施例1制备的SNC@SnO₂@PPY负极材料和实施例1步骤(2)制备的纳米碳球负载二氧化锡SNC@SnO₂作为活性物质制备的电极片制备的钠离子电池的倍率性能,结果如图7所示。从图7中可以看出,SNC@SnO₂@PPY的倍率性能较为优异,随着电流强度从50逐步增加到2000mA/g,SNC@SnO₂@PPY样品的稳定容量分别为350、305、270、230、190和149mAh/g,优于SNC@SnO₂。当电流密度恢复到50mA/g时,可逆容量恢复到约345mAh/g。显然,SNC@SnO₂和PPY的组合可以显著提高电池的比容量。PPY可以缓冲SnO₂的体积变化,减少SnO₂纳米粒子的聚集,提高电极材料的电导率,并减少负极在充电和放电过程中的极化。表明Na⁺离子在SNC@SnO₂@PPY样品的插入/提取过程中具有平滑的扩散行为。另外,在较高的电流密度(2000mA/g)下,SNC@SnO₂@PPY样品的比容量(149mAh/g)要优于SNC@SnO₂。

[0089] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

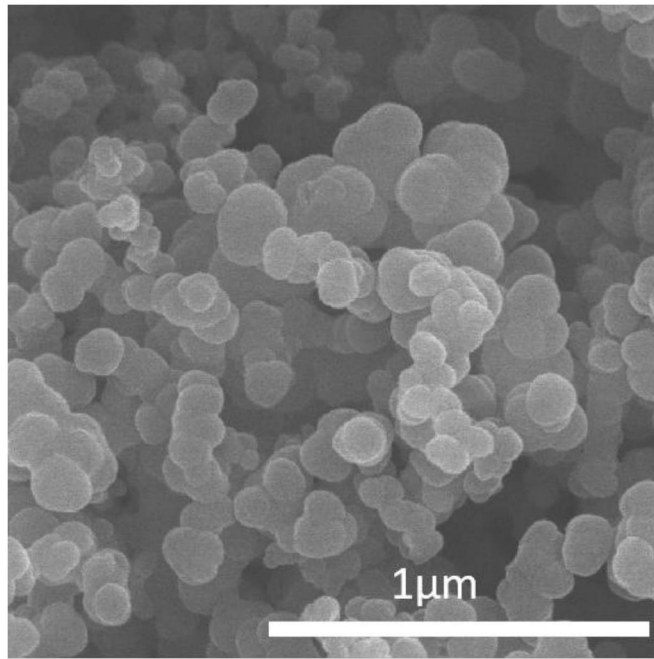


图1

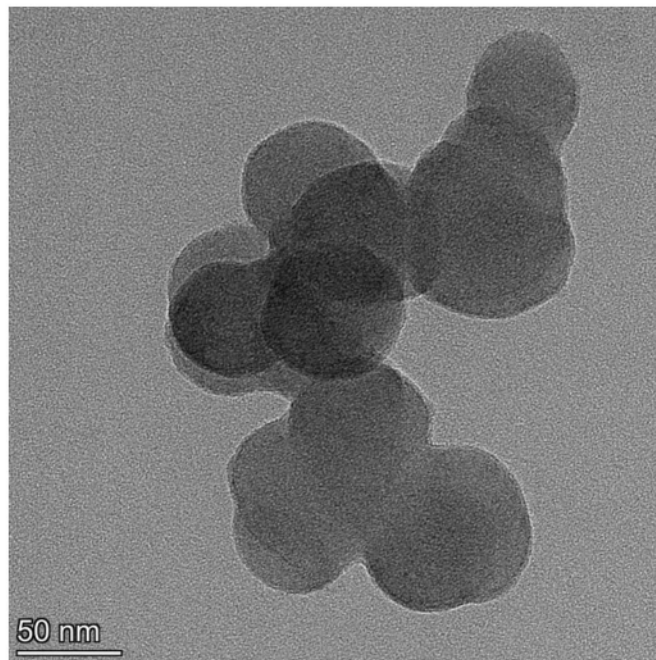


图2

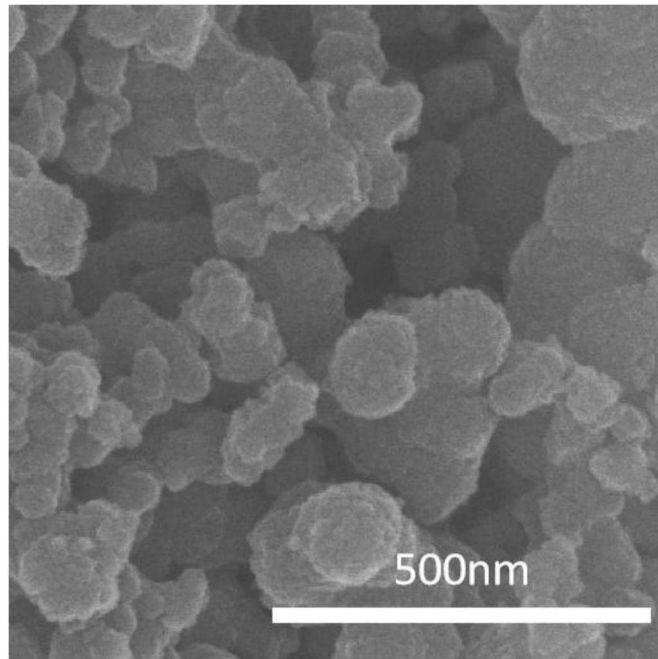


图3

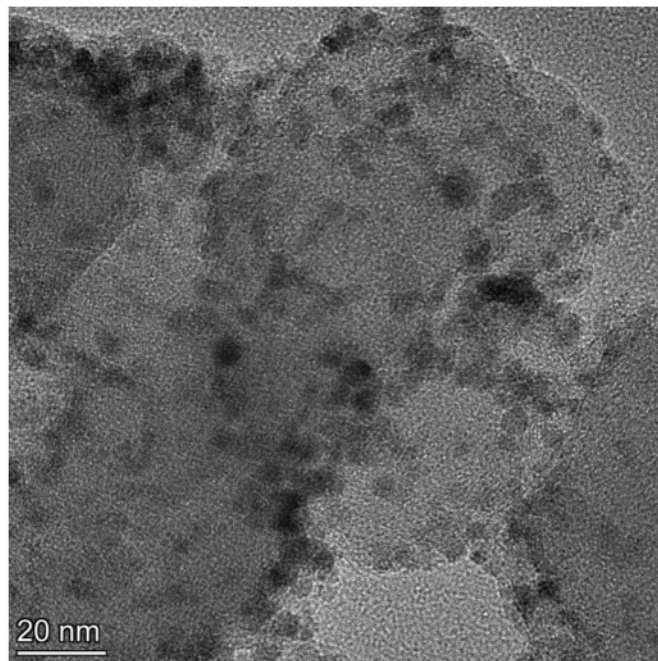


图4

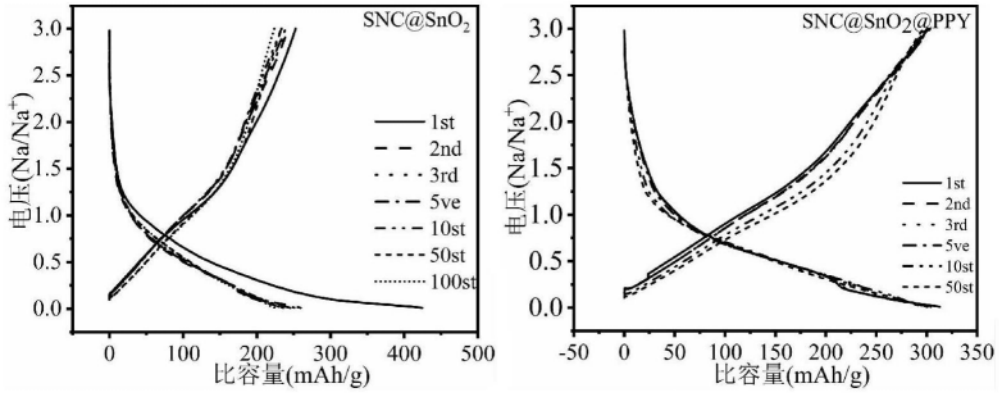


图5

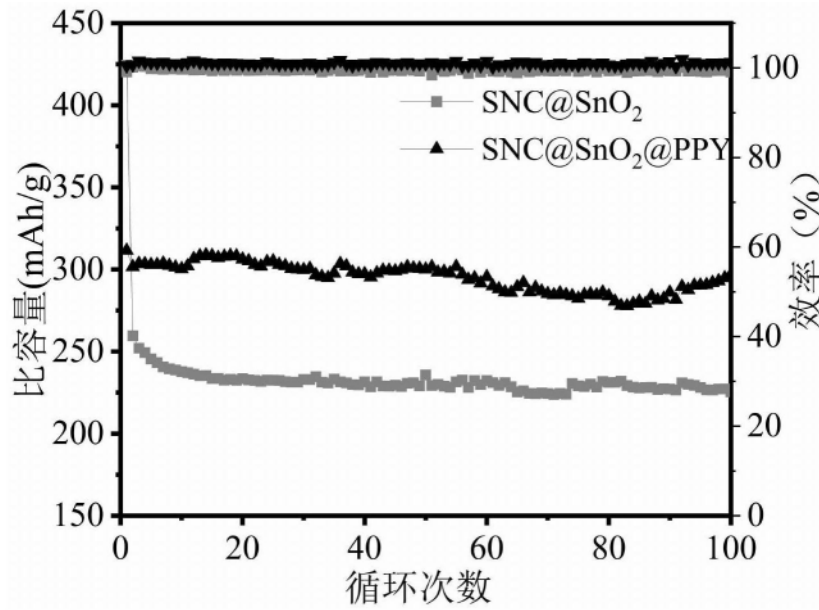


图6

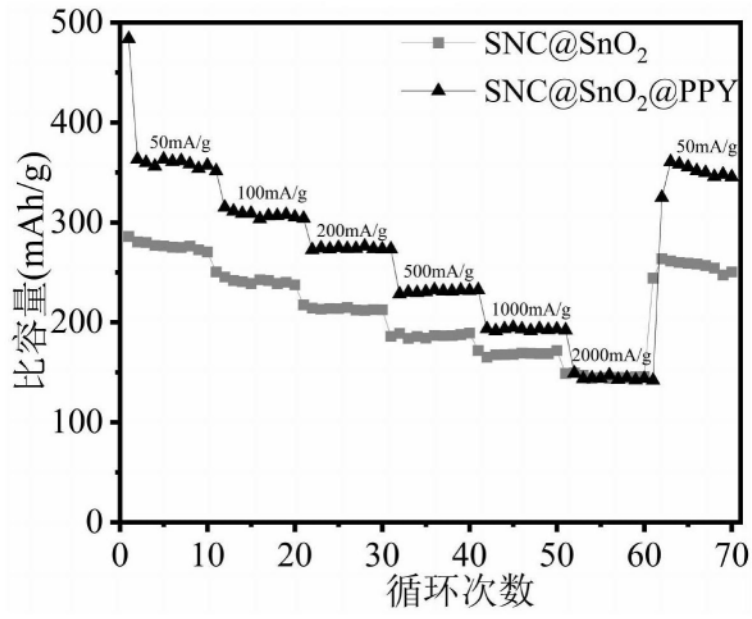


图7