



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107337205 A

(43)申请公布日 2017. 11. 10

(21)申请号 201710544802.2

(22)申请日 2017.07.06

(71)申请人 江苏师范大学

地址 221000 江苏省徐州市铜山区上海路
101号

(72)发明人 王迎 赖超 王庆红 王彤

(51) Int. Cl.

C01B 32/324(2017.01)

C01B 32/348(2017.01)

H01M 4/587(2010.01)

H01M 10/054(2010.01)

B82Y 30/00(2011.01)

B82Y 40/00(2011.01)

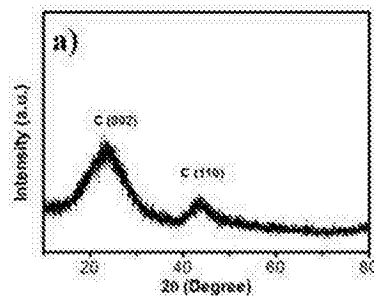
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一利用废弃玉米秸秆转变为钠离子电池电极材料的方法

(57)摘要

本发明公开了一种利用废弃玉米秸秆转变为钠离子电池电极材料的方法,具体包含如下步骤:(a)废弃玉米秸秆的收集及超声清洗,分别用水及乙醇将玉米秸秆在超声下清洗10-30min,反复三次,随后在60-100℃下进行干燥;(b)高温碳化过程,将清洗干燥后的秸秆转移到高温炉中,在惰性气氛保护下升温至800-1200℃反应2-8h,待其自然冷却后收集产物;(c)化学活化过程。将收集的产物在20%KOH中,进行活化,随后对产物进行充分洗涤、干燥;(d)空气活化过程,将化学活化并干燥后的固体粉末在混合气体气氛下煅烧3h,进行二次活化,上述过程可将废弃的玉米秸秆转变为多孔的碳材料,以该材料为负极组装的钠离子电池表现出很好的循环稳定性,倍率性能和较高的储钠容量。



1. 一种利用废弃玉米秸秆转变为钠离子电池电极材料的方法,其特征在于,包括如下步骤:

步骤一:收集废弃玉米秸秆并在超声下分别用蒸馏水和乙醇对其进行超声清洗,随后干燥;

步骤二:将步骤一的产物转移到高温炉中进行碳化反应,反应在惰性气氛下进行,控制反应的气流量、升温速率、反应时间、煅烧温度及降温速率,待其自然冷却后收集产物;

步骤三:KOH活化步骤,配置KOH溶液,并将步骤二产物和KOH按照质量比1:10进行混合,冷凝回流进行活化,控制回流温度和反应时间,随后分别用蒸馏水和乙醇对产物进行充分洗涤,最后干燥;

步骤四:二次活化过程,将步骤三中干燥的固体粉末在二氧化碳与Ar的混合气氛下退火处理,进行二次活化;

步骤五:将步骤四产物转移到高能球磨机中,高能球磨细化,产物过100-200目筛子,得到的固体粉末为待用的钠离子电池电极材料。

2. 根据权利要求1所述的一种利用废弃玉米秸秆转变为钠离子电池电极材料的方法,其特征在于,步骤一和步骤三的干燥过程在鼓风干燥箱中进行,干燥温度控制在60-100℃,干燥时间为8-12h。

3. 根据权利要求1所述的一种利用废弃玉米秸秆转变为钠离子电池电极材料的方法,其特征在于,步骤一清洗之前应将产物进行细化处理,清洗时蒸馏水/乙醇溶液和玉米秸秆的质量比为50:1,时间为10-30min,清洗过程反复3-5次。

4. 根据权利要求1所述的一种利用废弃玉米秸秆转变为钠离子电池电极材料的方法,其特征在于,步骤二的碳化过程采用的保护气体为氮气,反应中控制气流量为50-200 cm³/min,升温速率为1-12℃/min,碳化时间为2-8h,碳化温度为800-1200℃。

5. 根据权利要求1所述的一种利用废弃玉米秸秆转变为钠离子电池电极材料的方法,其特征在于,步骤三的活化过程采用KOH的浓度为10-30,冷凝回流的反应温度为40-80℃,反应时间为2-12h。

6. 根据权利要求1所述的一种利用废弃玉米秸秆转变为钠离子电池电极材料的方法,其特征在于,步骤四的二次活化过程反应温度为200-250℃,反应时间为3h,升温速率为2-10℃/min。

7. 根据权利要求1所述的一种利用废弃玉米秸秆转变为钠离子电池电极材料的方法,其特征在于,步骤五中利用高能球磨将材料进行细化,球磨时控制磨球和产物的质量比为50:1,转速为350转每分钟,球磨时间为1h,经高能球磨后产物颗粒更均匀,随后的过筛处理使最后产物更利于组装电池。

8. 根据权利要求1所述的一种利用废弃玉米秸秆转变为钠离子电池电极材料的方法,其特征在于,所述的步骤四中,二氧化碳与Ar体积比为3-8:1。

一利用废弃玉米秸秆转变为钠离子电池电极材料的方法

技术领域

[0001]

本发明涉及一种利用废弃玉米秸秆转变为钠离子电池电极材料的方法。

背景技术

[0002] 传统化石能源一方面随着其开采量的不断增加而造成总储量的不断下降,另一方面在使用过程中造成的环境污染问题也日益严重,因此必须开发新型清洁能源来满足人类发展的需求。自1990年锂离子电池得以推广起,该储能装置便因其具有高容量密度、功率密度、可循环使用及对环境友好等诸多优点得到了大范围应用。目前锂资源分布的不均匀及高价位成为限制锂离子电池进一步发展的瓶颈,而和锂处于同一主族的钠被认为是最好的替代资源。钠和锂的化学性质相似,并且钠的储量丰富,由此可知开发和设计高性能钠离子电池成为未来研究的重中之重。

[0003] 在众多电极材料中碳材料由于自身具有较高的导电性,形貌及结构可调节,且稳定性极强等优势成为热门的电极材料之一。以生物废弃物为原料制备碳材料且将其应用在二次电池体系上的研究,近年来刚刚兴起且大多数工作集中在锂离子电池上。由生物废弃物制备的碳材料多为硬碳,传统方法制备的碳材料组装成钠离子电池后通常倍率性能和循环性能不尽理想。提高碳材料储钠性能的最有效方法为增加材料的缺陷和制备多孔材料两种:材料表面的缺陷可帮助储存钠离子并且增加表面的赝电容行为来提高整体的容量,而多孔结构则可促进活性材料和电解液的充分接触保证材料具有较好的倍率性能。

[0004] 玉米是一种重要的粮食作物,在全世界范围内都大量种植。但是种植玉米所产生的玉米秸秆的处理问题一直困扰着人们。目前人们处理玉米秸秆的一般方法为焚烧和掩埋两种方式,这些方式不仅造成资源的浪费同时还在一定程度上对环境造成破坏。由于玉米秸秆的主要成分为C、H、O以及部分杂原子,这使得将其转变为高性能钠离子电池碳负极材料成为可能。寻找合适的方法将玉米秸秆转变为可提供能量的钠离子电池电极材料为我们同时解决能源危机和环境污染提供了很好的方向。

发明内容

[0005] 针对上述现有技术存在的问题,本发明提供利用废弃的玉米秸秆转变为钠离子电池电极材料的方法,实现将废弃玉米秸秆转变为高性能钠离子电池电极材料,需要的主要步骤如下:

步骤一:收集废弃玉米秸秆并在超声下分别用蒸馏水和乙醇对其进行超声清洗,随后干燥。

[0006] 步骤二:将步骤一的产物转移到高温炉中进行碳化反应,反应在惰性气氛下进行,控制反应的气流量、升温速率、反应时间、煅烧温度及降温速率,待其自然冷却后收集产物,。

[0007] 步骤三:KOH活化步骤,配置KOH溶液,并将步骤二产物和KOH按照质量比1:10进行

混合,冷凝回流进行活化,控制回流温度和反应时间,随后分别用蒸馏水和乙醇对产物进行充分洗涤,最后干燥。

[0008] 步骤四:二次活化过程,将步骤三中干燥的固体粉末在二氧化碳与Ar的混合气氛下退火处理,进行二次活化。

[0009] 步骤五:将步骤四产物转移到高能球磨机中,高能球磨细化,产物过100-200目筛子,得到的固体粉末为待用的钠离子电池电极材料。

[0010] 步骤六:钠离子电池的组装。将上述制备的材料:超导炭黑:羧甲基纤维素钠按80:10:10的比例混合,用蒸馏水为溶剂将混合物研磨成浆。以铜箔为集流体将浆料均匀涂布在铜箔上,80℃烘干制备电极片。以1M NaPF₆为电解质、钠片为对电极,优选电解液配方,在手套箱中组装CR2032型电池,进行电化学测试。

[0011] 优选的是,步骤一和步骤三的干燥过程在鼓风干燥箱中进行,干燥温度控制在60-100℃,干燥时间为8-12h。

[0012] 优选的是,步骤一清洗之前应将产物进行细化处理,清洗时蒸馏水/乙醇溶液和玉米秸秆的质量比为50:1,时间为10-30min,清洗过程反复3-5次。

[0013] 优选的是,步骤二的碳化过程采用的保护气体为氮气,反应中控制气流量为50-200 cm³/min,升温速率为1-12℃/min,碳化时间为2-8h,碳化温度为800-1200℃。

[0014] 优选的是,步骤三的活化过程采用KOH的浓度为10-30,冷凝回流的反应温度为40-80℃,反应时间为2-12h。。

[0015] 优选的是,步骤四的二次活化过程反应温度为200-250℃,反应时间为3h,升温速率为2-10℃/min。

[0016] 优选的是,步骤五中利用高能球磨将材料进行细化,球磨时控制磨球和产物的质量比为50:1,转速为350转每分钟,球磨时间为1h,经高能球磨后产物颗粒更均匀,随后的过筛处理使最后产物更利于组装电池。

[0017] 优选的是,本方法采用了两步活化过程,区别于一般的单一活化方法,该方法制备产物为具有更多的结构缺陷,且表现出均匀的介孔。该材料特殊的结构特点能最大限度的发挥制备电极材料的储钠性能,且帮助其在较大的电流密度下依然发挥优于的电化学特性。

[0018] 优选的是,步骤六中钠离子电池组装过程,根据制备材料的特性不同,所用电解液配方分别为:碳酸丙烯酯+5%氟代碳酸乙烯酯/碳酸乙烯:碳酸二乙酯(体积比为1:1)+5%氟代碳酸乙烯酯。

[0019] 本发明还提供一种任一项上述利用废弃玉米秸秆制备钠离子电池电极材料的方法,得到具有较多缺陷的多孔碳纳米材料钠离子电池电极材料。

[0020] 本发明至少包括以下有益效果:本发明将废弃玉米秸秆转变为钠离子电池电极材料的制备方法简单,原料成本低廉,可重复性好,在保护环境的同时还可得到储存能量的高性能钠离子电池。本方法制备得到的碳材料具有较多缺陷的同时保持了其多孔的特性,这一特性有利于提高所组装的钠离子电池的储钠容量,增强电池的循环稳定性和倍率性能。该方法将废弃玉米秸秆转变而成的钠离子电池电极材料组装成的电池在1000mA/g电流密度下经1000周循环后仍能保持200mAh/g的电容量。申请人发现,二次活化过程中,在混合气氛的组成对于整个材料性能有着非常大的影响。

[0021] 本发明的其它优点、目标和特征将部分通过下面的说明体现,部分还将通过对本发明的研究和实践而为本领域的技术人员所理解。

附图说明

[0022] 图1 是实施例1中玉米秸秆衍生的多孔碳材料的XRD及SEM图。

[0023] 图2 是实施例1玉米秸秆衍生的多孔碳材料组装的钠离子电池充放电曲线。

[0024] 图3 是实施例4中玉米秸秆衍生的多孔碳材的SEM及TEM图。

[0025] 图4 是实施例4中玉米秸秆衍生的多孔碳材组装钠离子电池在1A/g下的循环性能图。

具体实施方式

[0026] 实施例1:

一种将废弃玉米秸秆转变为高性能钠离子电池电极材料的方法,包含如下步骤:

步骤一:将收集的废弃玉米秸秆进行初步细化,分别用水和乙醇进行清洗,清洗时蒸馏水/乙醇溶液和玉米秸秆的质量比为50:1,反复进行4次,每次清洗时间为30min,随后在80℃下鼓风干燥12h,获得干净干燥的玉米秸秆。

[0027] 步骤二:将步骤一中的玉米秸秆转移到高温炉中,控制氮气流量为100 cm³/min,以3℃/min的升温速率升温至1100℃并保温6h,自然冷却后收集产物。

[0028] 步骤三:所得材料经高能球磨细化后,过100目筛子,待用。。

[0029] 步骤四:按发明内容中的步骤六组装钠离子电池电极材料,其中电解液采用碳酸乙烯:碳酸二乙酯(体积比为1:1)+5%氟代碳酸乙烯酯。

[0030] 图1为实施例1中制备得到的玉米秸秆衍生碳材料的XRD图,经碳化后玉米秸秆得以转变为主相为碳的材料。XRD谱图中23.4°及43.7°的峰分别为碳的(002)级(110)峰。根据布拉格公式对C(002)的衍射峰进行计算可知此时得到碳材料的层间距约为0.42 nm,该层面间距可充分容纳Na离子在充放电反应时的嵌入和脱出。申请人SEM测试发现碳化后的玉米秸秆分裂为均匀的纳米颗粒,其颗粒尺寸约为5nm左右,且表面存在部分不均匀的空隙结构,孔径约为20nm。

[0031] 碳酸丙烯酯+5%氟代碳酸乙烯酯

将该材料组装成钠离子电池之后,其充放电性能如图2所示。该材料在100 mA/g的电流密度下经3周循环后容量稳定在224mAh/g。以上表明该方法制备的废弃玉米秸秆制备的碳材料是一种较有潜力的钠离子电池电极材料。

[0032] 实施例2:

本实施例提供一种将废弃玉米秸秆转变为高性能钠离子电池电极材料的方法,它包含了如下步骤:

步骤一:将收集的废弃玉米秸秆进行初步细化,清洗时蒸馏水/乙醇溶液和玉米秸秆的质量比为50:1,反复进行5次,每次清洗时间为20min,随后在100℃下鼓风干燥24h,获得干净干燥的玉米秸秆。

[0033] 步骤二:将步骤一中的玉米秸秆转移到高温炉中,在氮气保护下以5℃/min的升温速率升温至800℃并保温8h,控制气流为200cm³/min,自然冷却后收集产物。

[0034] 步骤三:所得材料经高能球磨细化后,过200目筛子,待用。

[0035] 步骤四:按发明内容中的步骤六组装钠离子电池电极材料,其中电解液采用碳酸丙烯酯+5%氟代碳酸乙烯酯。

[0036] 上述制备的钠离子电池电极材料的物相和实施例1中的结构相似,主相为碳材料。组装为钠离子电池,在100mA/g电流密度下经3周循环后电池容量保持在214mAh/g。

[0037] 实施例3:

本实施例提供一种将废弃玉米秸秆转变为高性能钠离子电池电极材料的方法,它包含了如下步骤:

步骤一:将收集的废弃玉米秸秆进行初步细化,分别用水和乙醇进行清洗,清洗时蒸馏水/乙醇溶液和玉米秸秆的质量比为50:1,反复进行4次,每次清洗时间为30min,随后在80℃下鼓风干燥12h,获得干净干燥的玉米秸秆。

[0038] 步骤二:将步骤一中的玉米秸秆转移到高温炉中,控制氮气流量为100 cm³/min,以3℃/min的升温速率升温至1100℃并保温6h,自然冷却后收集产物。

[0039] 步骤三:活化过程采用20%的KOH溶液,控制待活化物质:KOH的质量为1:10,混合物在80℃下冷凝回流4h。反应结束后将产物充分洗涤并干燥。

[0040] 步骤四:所得材料经高能球磨粉化,过150目筛,得到的固体粉末为待用的钠离子电池电极材料。

[0041] 步骤五:按发明内容中的步骤六组装钠离子电池电极材料,其中电解液采用碳酸乙烯:碳酸二乙酯(体积比为1:1)+5%氟代碳酸乙烯酯。

[0042] 加入初步活化过程后的材料所制备的钠离子电池电极材料组装成的电池在100mA/g的电流密度下,容量保持在231mAh/g,相比与未加活化的样品其电化学性能有所提升。

[0043] 实施例4:

本实施例提供一种将废弃玉米秸秆转变为高性能钠离子电池电极材料的方法,它包含了如下步骤:

步骤一:将收集的废弃玉米秸秆分别用水和乙醇进行清洗,反复进行4次,每次清洗时间为30min,随后在80℃下鼓风干燥12h,获得干净干燥的玉米秸秆

步骤二:将步骤一中的玉米秸秆转移到高温炉中,控制氮气流量为100 cm³/min,以3℃/min的升温速率升温至1100℃并保温6h,自然冷却后收集产物。

[0044] 步骤三:活化过程采用20%的KOH溶液,控制待活化物质:KOH的质量为1:10,混合物在80℃下冷凝回流4h,反应结束后将产物充分洗涤并干燥。

[0045] 步骤四:加入二次活化过程,在二氧化碳与Ar体积比为6:1的混合气氛下进行退火处理,反应温度为200-250℃,反应时间为3h,升温速率为2-10℃/min。。

[0046] 步骤五:所得材料经高能球磨细化后,过200目筛子,待用。

[0047] 步骤六:按发明内容中的步骤六组装钠离子电池电极材料,其中电解液采用碳酸丙烯酯+5%氟代碳酸乙烯酯。

[0048] 图3为实施例4中所得产物的SEM图。经二次活化后的玉米秸秆衍生物表现为明显的多孔结构。SEM图证实该材料的颗粒尺寸进一步细化且分布均匀。材料的孔分布更加均一,集中在10-25nm之间的介孔。介孔的均匀分布有利于电解液和电极材料的充分接触,且

细小的颗粒尺寸能增强电池的倍率性能。TEM测试结果和SEM类似进一步证实了该材料的多孔结构,其C(002)晶面的层间距依然保持在0.42nm。该材料组装成的钠离子电池表现出优异的电化学性能。测试结果为:100mA/g的电流密度下容量保持在321mAh/g,且在1000mA/g的电流密度下经过1000周循环后依然保持在200mAh/g。以上表明该方法制备的电池电极材料具有优异的储钠性能。

[0049] 对比例1,制备方法与配比均与实施例4相同,不同在于,步骤四中,加入二次活化过程,在空气气氛下进行退火处理。

[0050] 该材料组装成的钠离子电池测试结果为:100mA/g的电流密度下容量在251mAh/g。

[0051] 对比例2,制备方法与配比均与实施例4相同,不同在于,步骤四中,加入二次活化过程,在氧气与Ar体积比为6:1的气氛下进行退火处理。

[0052] 该材料组装成的钠离子电池测试结果为:100mA/g的电流密度下容量在238mAh/g。

[0053] 对比例3,制备方法与配比均与实施例4相同,不同在于,步骤四中,加入二次活化过程,在二氧化碳与Ar体积比为1:1的气氛下进行退火处理。

[0054] 该材料组装成的钠离子电池测试结果为:100mA/g的电流密度下容量在246mAh/g。

[0055] 对比例4,制备方法与配比均与实施例4相同,不同在于,步骤四中,加入二次活化过程,在二氧化碳与Ar体积比为1:6的气氛下进行退火处理。

[0056] 该材料组装成的钠离子电池测试结果为:100mA/g的电流密度下容量在231mAh/g。

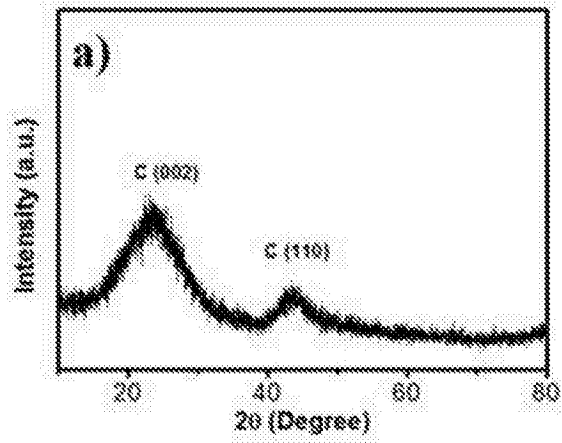


图1

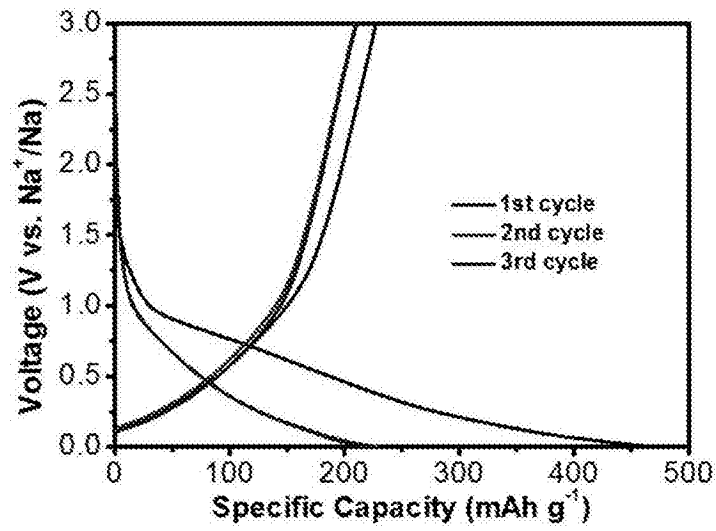


图2

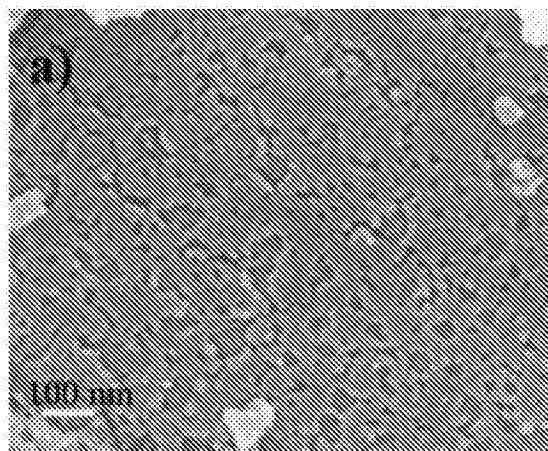


图3

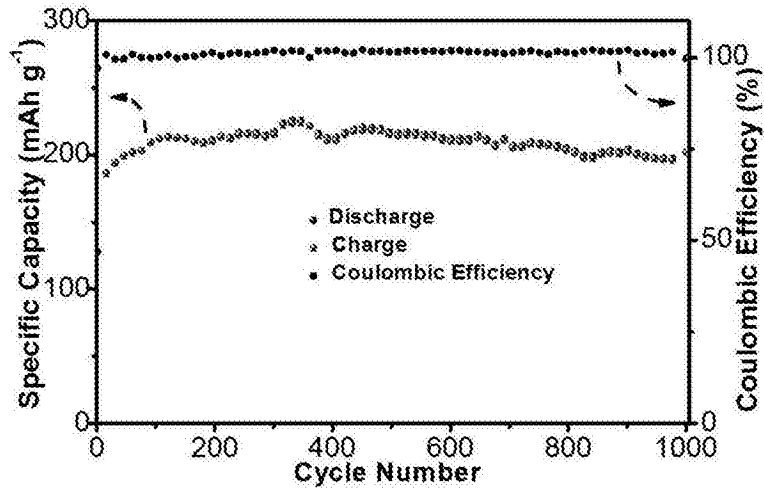


图4