



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108878154 A

(43)申请公布日 2018.11.23

(21)申请号 201810558370.5

(22)申请日 2018.06.01

(71)申请人 南京航空航天大学

地址 210016 江苏省南京市御道街29号

(72)发明人 张校刚 董升阳 吴朗源 窦辉

(74)专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限公司 32200

代理人 曹翠珍

(51)Int.Cl.

H01G 11/04(2013.01)

H01G 11/30(2013.01)

H01G 11/86(2013.01)

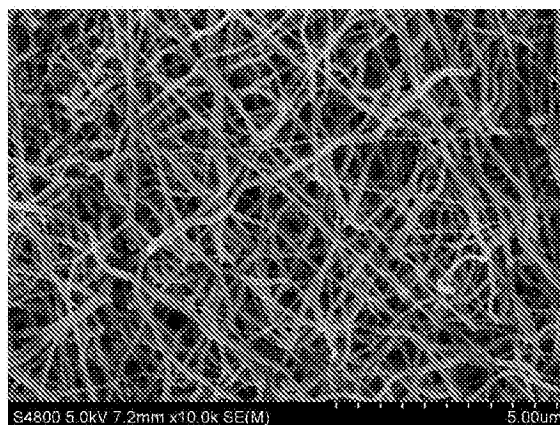
权利要求书1页 说明书5页 附图6页

(54)发明名称

钛酸钠纳米纤维材料的制备方法及以该材料为负极的钠离子混合电容器

(57)摘要

本发明提供了一种钛酸钠纳米纤维材料的制备方法及以该材料为负极的钠离子电容器,该复合材料通过加入钠源、钛源和电纺液进行混合,进行静电纺丝处理、干燥处理和两步烘焙处理后得到,生产工艺简单,容易扩大规模生产。通过调节煅烧气氛可以得到多孔的钛酸钠纳米纤维以及钛酸钠-碳纳米纤维复合物。得到的钛酸钠纳米纤维材料增大了产物比表面积的同时又缩短了材料的离子/电子扩散路径。利用该纳米纤维材料为负极制成的钠离子混合电容器,工作电压高、循环寿命长,而比能量远高于一般的电化学电容器,可达 55 Wh kg^{-1} 以上,具有很高的实用价值。



1. 钛酸钠纳米纤维材料的制备方法,其特征在于,步骤如下:

(1) 将钛源和钠源分别加入N,N-二甲基甲酰胺、乙醇、乙酸的混合溶剂中,持续搅拌至得到淡黄色透明溶液,Ti与Na摩尔比为3:2;

(2) 将聚乙烯吡咯烷酮加入到步骤1)的反应液中继续搅拌,得到淡黄色透明的静电纺丝前驱体溶液,聚乙烯吡咯烷酮的加入量为前驱体溶液质量的8~12%;

(3) 将步骤2)中所得前驱体溶液转移至医用注射器中,开始在静电纺丝仪上纺丝,并用铝箔接收纳米纤维;静电纺丝参数为,纺丝针头与金属收集板之间的距离为12~16 cm,纺丝电压为12~15 kV,给液速率为0.3~0.6 mL h⁻¹;

(4) 将步骤3)中所得的载有纳米纤维的铝箔进行真空干燥处理后,收集纳米纤维并置于管式炉中煅烧处理,即可得到钛酸钠纳米纤维。

2. 权利要求1所述的钛酸钠纳米纤维材料的制备方法,步骤(1)中N,N-二甲基甲酰胺、乙醇、乙酸的混合溶剂中各成分的体积比为N,N-二甲基甲酰胺:乙醇:乙酸=5:5:2。

3. 权利要求1所述的钛酸钠纳米纤维材料的制备方法,步骤(1)中所述的钛源为钛酸异丙酯、钛酸四丁酯或乙醇氧钛中的一种或多种;钠源为乙酸钠、乙醇钠中的一种或两种。

4. 权利要求1所述的钛酸钠纳米纤维材料的制备方法,步骤(2)中所述的聚乙烯吡咯烷酮的平均分子量为1300000。

5. 权利要求1所述的钛酸钠纳米纤维材料的制备方法,步骤(4)真空干燥的温度为60~80 °C,干燥时间为5~12 h;煅烧气氛为空气、氮气、氩气中一种,煅烧温度为500~700 °C,升温速率为1~3 °C·min⁻¹。

6. 一种钠离子混合电容器,以权利要求1所述的钛酸钠纳米纤维材料为负极材料,以涂覆有活性炭的铝箔为正极,其中,正极活性物质与负极活性物质的质量比为3。

钛酸钠纳米纤维材料的制备方法以及该材料为负极的钠离子混合电容器

技术领域

[0001] 本发明涉及纳米材料和能源领域,具体是一种钛酸钠纳米纤维材料、其制备方法以及该材料为负极的钠离子混合电容器。

背景技术

[0002] 在现有的储能技术中,锂离子电池以高能量密度、长循环寿命、高工作电压等诸多优点主导了便携式电子产品的电源。但锂资源的稀缺和全球的不均匀分布,很大程度上会限制其在大规模储能中的应用。相比之下,与锂同一主族的钠,资源丰富,价格低廉,且具有相似的物理化学性质,钠离子储能是非常具有发展潜力的储能体系,逐渐成为电化学储能领域的研究热点。

[0003] 随着包括混合电动汽车在内的大规模储能的发展及其对高功率密度、高能量密度储能器件的需求,结合了双电层电容器以及二次电池二者优点的离子混合电容器备受人们关注。与锂离子混合电容器类似,钠离子混合电容器通常采用电池型负极材料以及双电层型正极材料,使得钠离子混合电容器拥有钠离子电池和双电层电容器的双重属性,具有比钠离子电池更高的功率密度,同时又有比双电层电容器更高的能量密度。因此钠离子混合电容器有望用在新能源汽车、电气设备和航空航天设施等高能大功率型的大规模储能领域。

[0004] 总的来说,设计制备性能优异的电池型负极材料是获得钠离子混合电容器高性能的关键。通常,由于电池型电极材料较差的倍率性能和循环稳定性,导致了混合电容器循环寿命的显著衰减。因此,具有结构稳定,高能量密度和快速充放电能力的负极材料亟需得到研发。目前常用的储钠负极材料按其反应机理可分为嵌入型(如硬碳、钛基氧化物等)、合金类(如锡、锑等)以及转化类材料(如部分氧化物、硫化物等)。其中,合金类以及转化类材料虽具有较高的比容量,但是反应过程中伴随着较大的体积膨胀,循环稳定性差。硬碳具有较高的比容量,但是倍率性能差。此外,硬碳嵌钠电位接近0V(vs. Na^+/Na),在快速充电过程可能会形成钠枝晶,从而带来安全隐患。相对于其它材料而言,层状嵌钠材料具有独特的优势。 V_2O_5 以及 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 等层状材料已经应用于钠离子混合电容器负极材料。中国科学院长春应用化学研究所王宏宇等报道的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7//\text{AC}$ 钠离子电容器,能量密度可达 34Wh kg^{-1} 。虽然 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 较低的嵌钠电位可保证其具有很高的能量密度,但是低的电子导电率,导致大电流条件下容量迅速衰减,严重影响了钠离子混合电容器的电化学性能。针对这一问题,常用的解决方案是将材料纳米化以及和高导电的材料复合。水热法、溶剂热法等是制备钛酸钠纳米复合材料最常用的方法,但上述方法制备工艺较复杂、成本高、不利于大规模生产。静电纺丝技术是一种设备简单、制备过程简单可控、产率高、易大规模生产,是一种制备纳米材料最行之有效的方

发明内容

[0005] 本发明为了解决现有技术的问题,提供了一种钛酸钠纳米纤维材料的制备方法以及以该材料为负极的钠离子电容器,生产工艺简单,易于实现工业化,具有很高的实用价值。

[0006] 钛酸钠纳米纤维材料,直径均匀,直径为100~250nm;钛酸钠-碳纳米纤维复合材料,结构均一,纳米纤维的直径为150~250nm,粒径为50~100nm的钛酸钠颗粒均匀的镶嵌在碳纤维的表面和内部。

[0007] 钛酸钠纳米纤维材料的制备方法,步骤如下:

[0008] 1) 将钛源和钠源分别加入N,N-二甲基甲酰胺与乙醇、乙酸的混合溶剂(N,N-二甲基甲酰胺、乙醇、乙酸的体积比为5:5:2)中,持续搅拌至得到淡黄色透明溶液;

[0009] Ti与Na摩尔比为3:2,所述的钛源为钛酸异丙酯、钛酸四丁酯或乙醇氧钛中的一种或多种;钠源为乙酸钠、乙醇钠中的一种或两种。

[0010] 1) 将聚乙烯吡咯烷酮加入到步骤1)中继续搅拌,得到淡黄色透明的静电纺丝前驱体溶液,聚乙烯吡咯烷酮的加入量为前驱体溶液质量的8~12%;聚乙烯吡咯烷酮的平均分子量为1300000。

[0011] 2) 将步骤2)中所得前驱体溶液转移至医用注射器中,开始在静电纺丝仪上纺丝,并用铝箔接收纳米纤维;

[0012] 静电纺丝参数为,纺丝针头与金属收集板之间的距离为12~16cm,纺丝电压为12~15kV,给液速率为0.3~0.6mL h⁻¹。

[0013] 4) 将步骤3)中所得的载有纳米纤维的铝箔进行真空干燥处理后,收集纳米纤维并置于管式炉中煅烧处理,即可得到最终的钛酸钠纳米纤维;

[0014] 真空干燥的温度为60~80℃,干燥时间为5~12h;

[0015] 进一步地,步骤4)所述的煅烧气氛为空气、氮气、氩气中一种,煅烧温度为500~700℃,升温速率为1~3℃·min⁻¹。

[0016] 一种钠离子混合电容器,以钛酸钠纳米纤维材料为负极材料,以涂覆有活性炭的铝箔为正极。其中,正极活性物质与负极活性物质的质量比为3。

[0017] 本发明有益效果在于:

[0018] (1) 本发明制备钛酸钠纳米纤维材料的生产工艺简单,容易扩大规模生产,纳米纤维材料直径均匀,直径为100~250nm。

[0019] (2) 可通过调节煅烧气氛得到多孔的钛酸钠纳米纤维或者钛酸钠-碳纳米纤维复合物。在空气气氛下煅烧可以得到多孔的钛酸钠纳米纤维,在惰性气氛下煅烧可以得到钛酸钠-碳纳米纤维复合物。钛酸钠纳米纤维丰富的孔道结构可使得电解液完全浸润;钛酸钠-碳纳米纤维复合物中纳米级的钛酸钠粒子则可以有效地缩短离子和电子的传输距离,增大了产物比表面积的同时又提高了材料整体的导电性。

[0020] (3) 本发明在组装钠离子混合电容器过程中首次采用钛酸钠纳米纤维材料为电池型负极材料,以活性炭为双电层电容器型正极材料,组装成的钠离子混合电容器性能优异,工作电压高、循环寿命长(3500次循环,容量保持率大于86.7%),而比能量远高于一般的电化学电容器,可达55Wh kg⁻¹以上,具有很高的实用价值。

附图说明

[0021] 图1为本发明实施例1制备的钛酸钠纳米纤维材料煅烧前的SEM图;

- [0022] 图2为本发明实施例1制备的多孔的钛酸钠纳米纤维材料的SEM图；
- [0023] 图3为本发明实施例1制备的多孔的钛酸钠纳米纤维材料的TEM图；
- [0024] 图4为本发明实施例1制备的多孔的钛酸钠纳米纤维材料的XRD图；
- [0025] 图5为本发明实施例1制备的多孔的钛酸钠纳米纤维材料的在 100mA g^{-1} 电流密度下的充放电曲线图；
- [0026] 图6为本发明实施例1制备的以多孔的钛酸钠纳米纤维材料为负极以活性炭材料为正极的钠离子混合电容器在不同电流密度下的电化学曲线图；
- [0027] 图7为本发明制备实施例1的以多孔的钛酸钠纳米纤维材料为负极以活性炭材料为正极的钠离子混合电容器的能量密度-功率密度曲线图 (Ragone曲线)；
- [0028] 图8为本发明实施例1制备的以多孔的钛酸钠纳米纤维材料为负极以活性炭材料为正极的钠离子混合电容器在 1A g^{-1} 电流密度下的循环3500次的寿命曲线图；
- [0029] 图9为本发明实施例2制备的钛酸钠-碳纳米纤维复合物的SEM图。

具体实施方式

[0030] 下面结合附图对本发明作进一步说明。

[0031] 以下通过具体的实施例对本发明的上述内容作进一步详细说明。但不应将此理解为本发明的内容仅限于下述实例。

[0032] 实施例1

[0033] 室温下,将 3mmol 的钛酸异丙酯加入到装有 5mL N,N-二甲基甲酰胺、 5mL 无水乙醇和 2mL 乙酸的混合溶剂中,搅拌 10min 后加入 2mmol 乙酸钠,继续搅拌 10min 得到淡黄色透明液体;再将 1.1g 的聚乙烯吡咯烷酮加入到上述溶液中,继续搅拌 10h ;将得到的淡黄色透明溶液转移至医用注射器中,开始在静电纺丝仪上纺丝。静电纺丝的参数为:针头与铝收集板之间的距离为 15cm ,纺丝电压为 13kV ,给液速率为 0.6mL h^{-1} 。纺丝完成后讲载有纳米纤维的收集板置于 60°C 真空干燥 10h 。将收集板上的纳米纤维收集后放入刚玉瓷舟中放入管式炉中煅烧。具体煅烧过程为从室温升至 250°C ,保温 2h 后再升温至 550°C 保温 5h ,升温速率均为 $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,煅烧气氛为空气。

[0034] 图1为该实施例1获得的钛酸钠纳米纤维材料煅烧前的SEM图。图2为该实施例1获得的钛酸钠纳米纤维材料的SEM图。图3为该实施例1获得的钛酸钠纳米纤维材料的TEM图。图4为该实施例1获得的钛酸钠纳米纤维材料的XRD图。由上述附图不难看出,本实施例获得的钛酸钠纳米纤维材料为多孔的纤维结构,纤维结构均匀,直径为 $100\sim 200\text{nm}$,XRD图表明所得样品为层状结构的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 。

[0035] 以 $8:1:1$ 的质量比分别称取本实施例所得的钛酸钠纳米纤维材料、乙炔黑以及粘结剂聚偏氟乙烯,研磨均匀后,以N-甲基吡咯烷酮为溶剂,充分搅拌成糊状,然后用涂膜机均匀涂在铜箔上,在 110°C 下充分干燥 12h ,裁成合适大小的电极片。半电池的组装以金属钠为负极,采用玻璃纤维膜为隔膜,以 1M NaPF_6 的EC/PC(体积比为 $1:1$)为电解液,在充满氩气的手套箱中组装成扣式电池,然后在Land电池测试系统上进行充放电测试。

[0036] 测得的实施例1所获得的多孔钛酸钠纳米纤维材料在 100mA g^{-1} 下的充放电曲线如图5所示。

[0037] 钠离子混合电容器的组装与半电池的组装类似,只是正极采用的是活性炭、乙炔

黑以及粘结剂的混合物(质量比为8:1:1)。电解液选用的是与半电池一样的电解液。正负极电极材料的匹配对离子电容器最终的性能影响很大,根据电荷守恒的公式,本专利优选的正极活性物质与负极活性物质的质量比为3。需要注意的是钠离子混合电容器组装之前,负极需要在半电池中预先在 100mA g^{-1} 电流密度下循环3圈。

[0038] 测得的实施例1所获得的以多孔钛酸钠纳米纤维材料为负极的钠离子混合电容器在不同电流密度下的电化学曲线如图7所示。由图7所得的能量密度-功率密度关系曲线如图8所示。从图中可以看出组装得到的钠离子混合电容器能量密度和功率密度分别高达 55.46Wh kg^{-1} 和 4500W kg^{-1} 。在 1A g^{-1} 下的循环寿命曲线分别如图8所示,循环3500次后,容量保持率为86.7%。

[0039] 实施例2

[0040] 与实施例1不同之处在于,具体煅烧过程为从室温升至 250°C ,保温2h后再升温至 600°C 保温5h,升温速率均为 $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,煅烧气氛为氮气,得到钛酸钠-碳纳米纤维复合材料。图9为该实施例2获得的钛酸钠-碳纳米纤维复合材料的SEM图。由上图不难看出,本实施例获得的钛酸钠-碳纳米纤维复合材料结构均一,纳米纤维的直径为 $150\sim 250\text{nm}$,粒径为 $50\sim 100\text{nm}$ 的钛酸钠颗粒均匀的镶嵌在碳纤维的表面和内部。

[0041] 实施例3

[0042] 室温下,将 3mmol 的钛酸正丁酯加入到装有 5mL N,N-二甲基甲酰胺、 5mL 无水乙醇和 2mL 乙酸的混合溶剂中,搅拌 10min 后加入 2mmol 乙酸钠,继续搅拌 10min 得到淡黄色透明液体;再将 1.1g 的聚乙烯吡咯烷酮加入到上述溶液中,继续搅拌 10h ;将得到的淡黄色透明溶液转移至医用注射器中,开始在静电纺丝仪上纺丝。静电纺丝的参数为:针头与铝收集板之间的距离为 15cm ,纺丝电压为 13kV ,给液速率为 0.6mL h^{-1} 。纺丝完成后讲载有纳米纤维的收集板置于 60°C 真空干燥 10h 。将收集板上的纳米纤维收集后放入刚玉瓷舟中放入管式炉中煅烧。具体煅烧过程为从室温升至 250°C ,保温2h后再升温至 600°C 保温5h,升温速率均为 $1^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$,煅烧气氛为空气,所得产品为多孔钛酸钠纳米纤维材料。

[0043] 实施例4

[0044] 与实施例3的不同之处在于,煅烧气氛为氮气,所得产品为钛酸钠-碳纳米纤维复合材料。

[0045] 实施例5

[0046] 室温下,将 3mmol 的钛酸正丁酯加入到装有 5mL N,N-二甲基甲酰胺、 5mL 无水乙醇和 2mL 乙酸的混合溶剂中,搅拌 10min 后加入 2mmol 乙酸钠,继续搅拌 10min 得到淡黄色透明液体;再将 1.1g 的聚乙烯吡咯烷酮加入到上述溶液中,继续搅拌 10h ;将得到的淡黄色透明溶液转移至医用注射器中,开始在静电纺丝仪上纺丝。静电纺丝的参数为:针头与铝收集板之间的距离为 15cm ,纺丝电压为 13kV ,给液速率为 0.6mL h^{-1} 。纺丝完成后讲载有纳米纤维的收集板置于 60°C 真空干燥 10h 。将收集板上的纳米纤维收集后放入刚玉瓷舟中放入管式炉中煅烧。具体煅烧过程为从室温升至 250°C ,升温速率为 $1^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$,保温2h后再升温至 500°C 保温5h,升温速率为 $3^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$,煅烧气氛为空气,所得产品为多孔钛酸钠纳米纤维材料。

[0047] 实施例6

[0048] 与实施例5的不同之处在于,煅烧气氛为氮气,所得产品为钛酸钠-碳纳米纤维复合材料。

[0049] 实施例7

[0050] 室温下,将3mmol的钛酸异丙酯加入到装有5mL N,N-二甲基甲酰胺、5mL无水乙醇和2mL乙酸的混合溶剂中,搅拌10min后加入2mmol乙酸钠,继续搅拌10min得到淡黄色透明液体;再将1.1g的聚乙烯吡咯烷酮加入到上述溶液中,继续搅拌10h;将得到的淡黄色透明溶液转移至医用注射器中,开始在静电纺丝仪上纺丝。静电纺丝的参数为:针头与铝收集板之间的距离为15cm,纺丝电压为13kV,给液速率为 0.6mL h^{-1} 。纺丝完成后讲载有纳米纤维的收集板置于 60°C 真空干燥10h。将收集板上的纳米纤维收集后放入刚玉瓷舟中放入管式炉炉中煅烧。具体煅烧过程为从室温升至 250°C ,升温速率为 $1^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$,保温2h后再升温至 500°C 保温5h,升温速率为 $3^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$,煅烧气氛为氩气,所得产品为钛酸钠-碳纳米纤维复合材料。

[0051] 实施例8

[0052] 与实施例7的不同之处在于,静电纺丝的纺丝电压为15kV,给液速率为 0.5mL h^{-1} ,,所得产品为钛酸钠-碳纳米纤维复合材料。

[0053] 实施例9

[0054] 室温下,将3mmol的乙醇氧钛加入到装有5mL N,N-二甲基甲酰胺、5mL无水乙醇和2mL乙酸的混合溶剂中,搅拌10min后加入2mmol乙酸钠,继续搅拌10min得到淡黄色透明液体;再将1.1g的聚乙烯吡咯烷酮加入到上述溶液中,继续搅拌10h;将得到的淡黄色透明溶液转移至医用注射器中,开始在静电纺丝仪上纺丝。静电纺丝的参数为:针头与铝收集板之间的距离为15cm,纺丝电压为13kV,给液速率为 0.5mL h^{-1} 。纺丝完成后讲载有纳米纤维的收集板置于 80°C 真空干燥10h。将收集板上的纳米纤维收集后放入刚玉瓷舟中放入管式炉炉中煅烧。具体煅烧过程为从室温升至 250°C ,保温2h后再升温至 700°C 保温5h,升温速率均为 $1^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$,煅烧气氛为氩气,所得产品为钛酸钠-碳纳米纤维复合材料。

[0055] 本发明具体应用途径很多,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,还可以作出若干改进,这些改进也应视为本发明的保护范围。

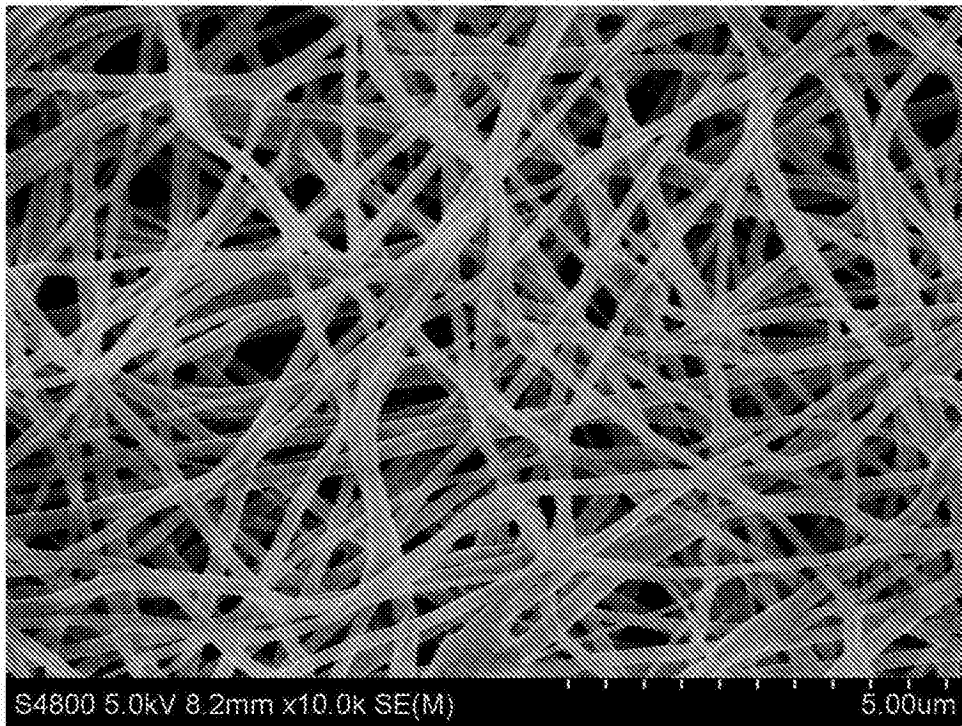


图1

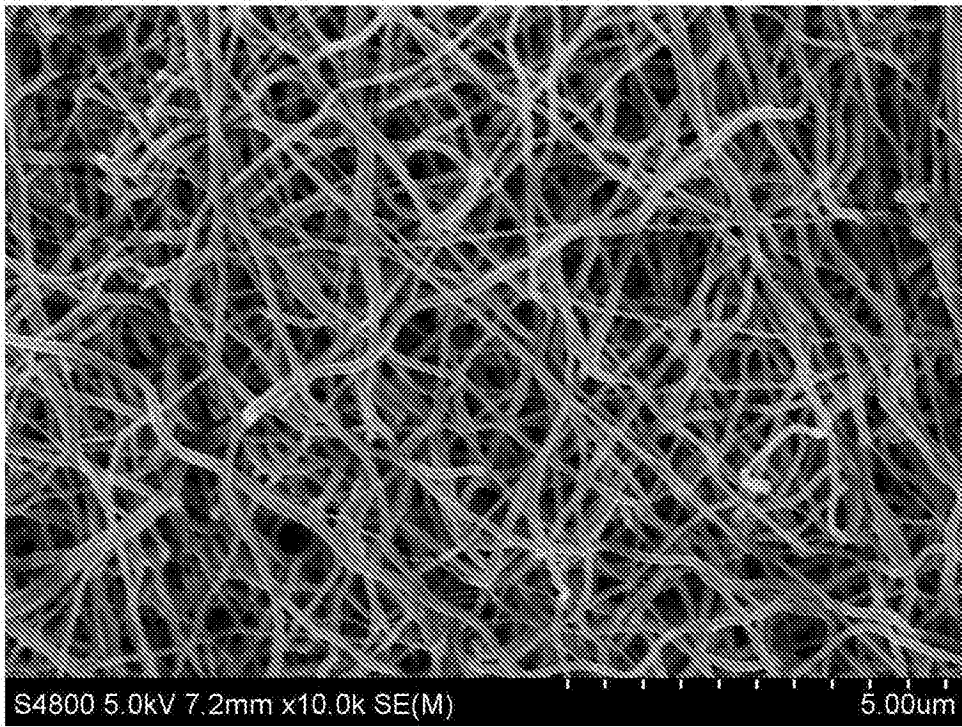


图2

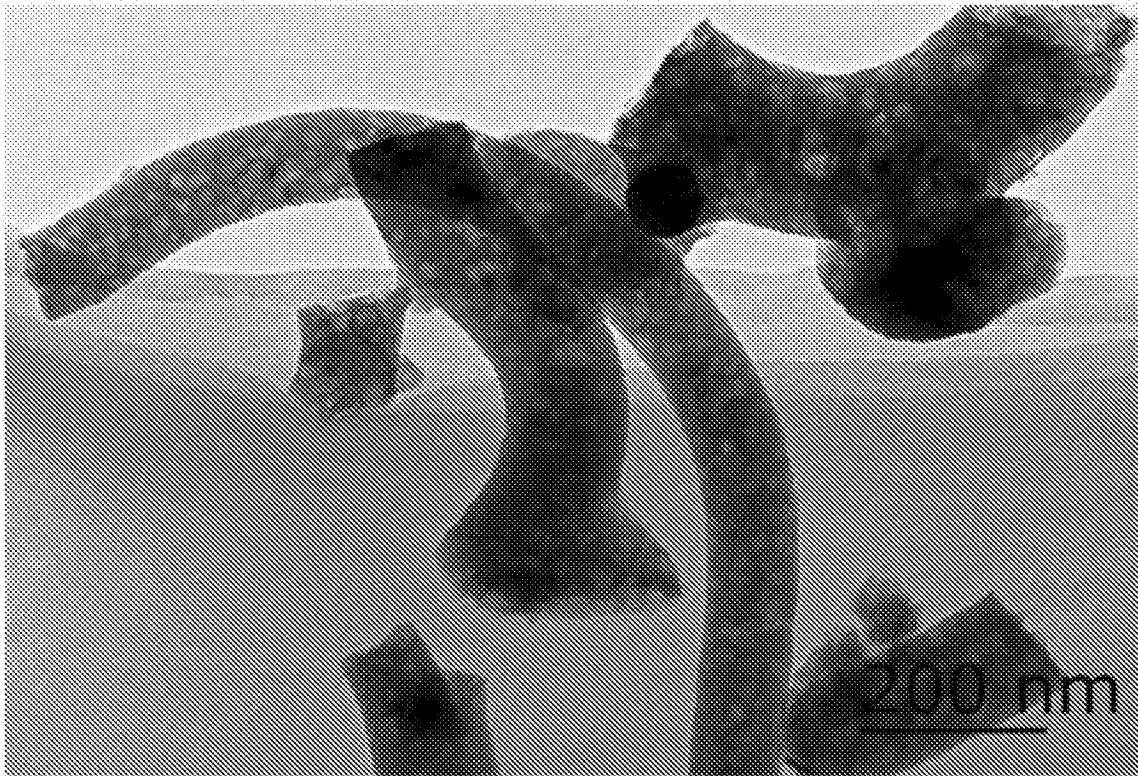


图3

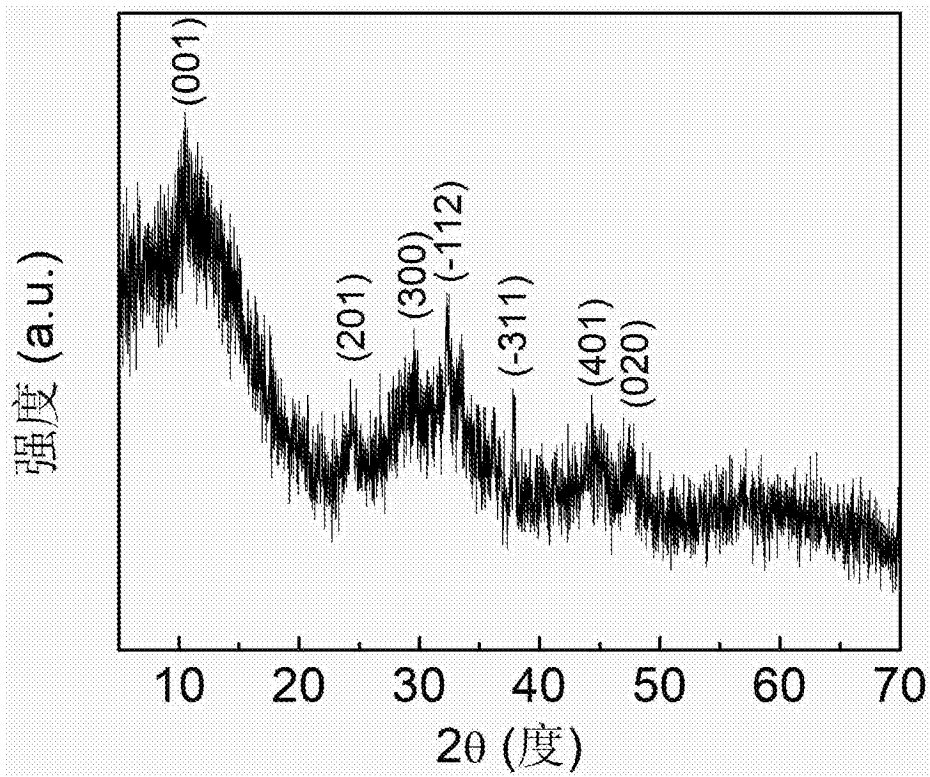


图4

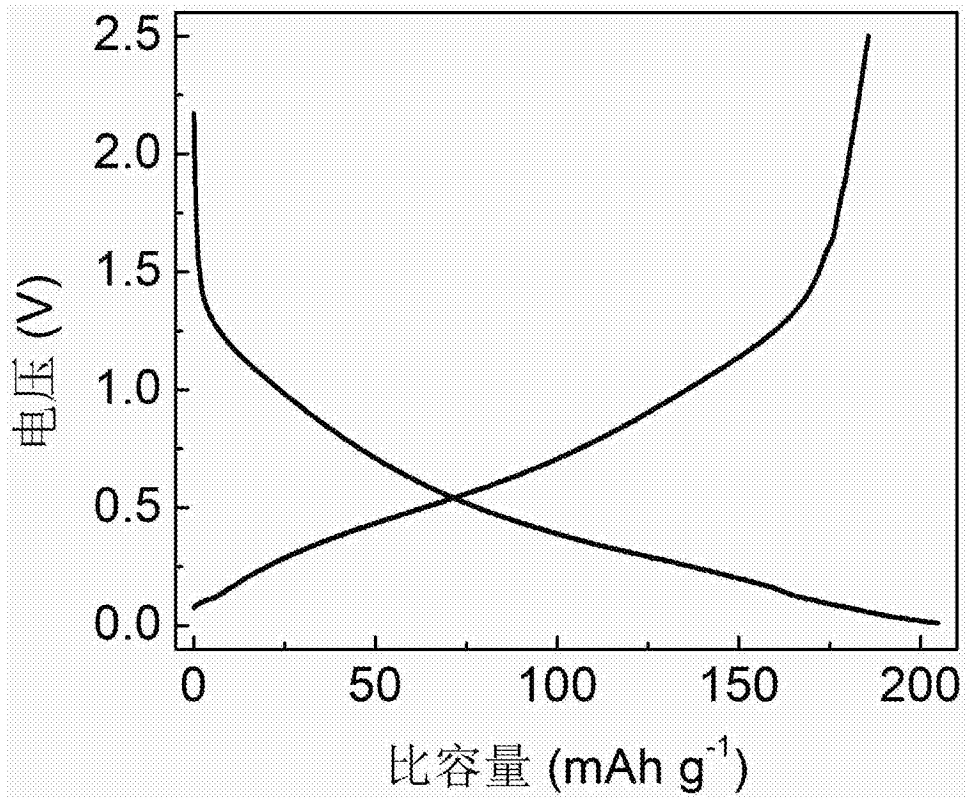


图5

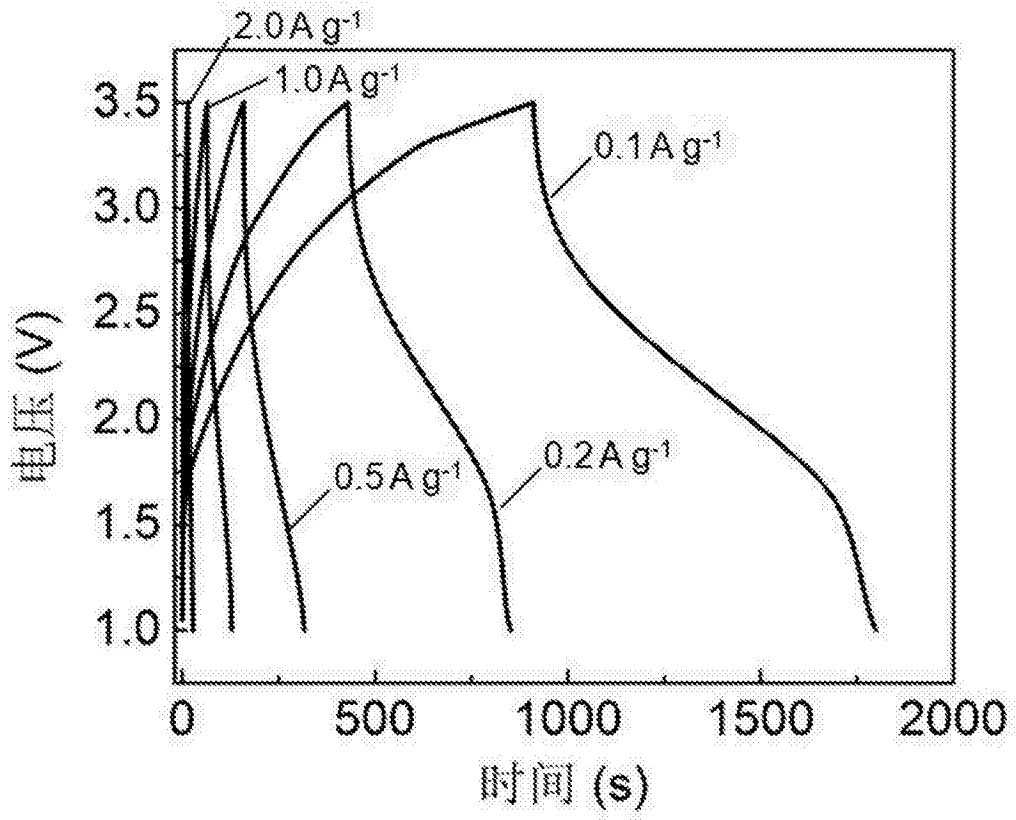


图6

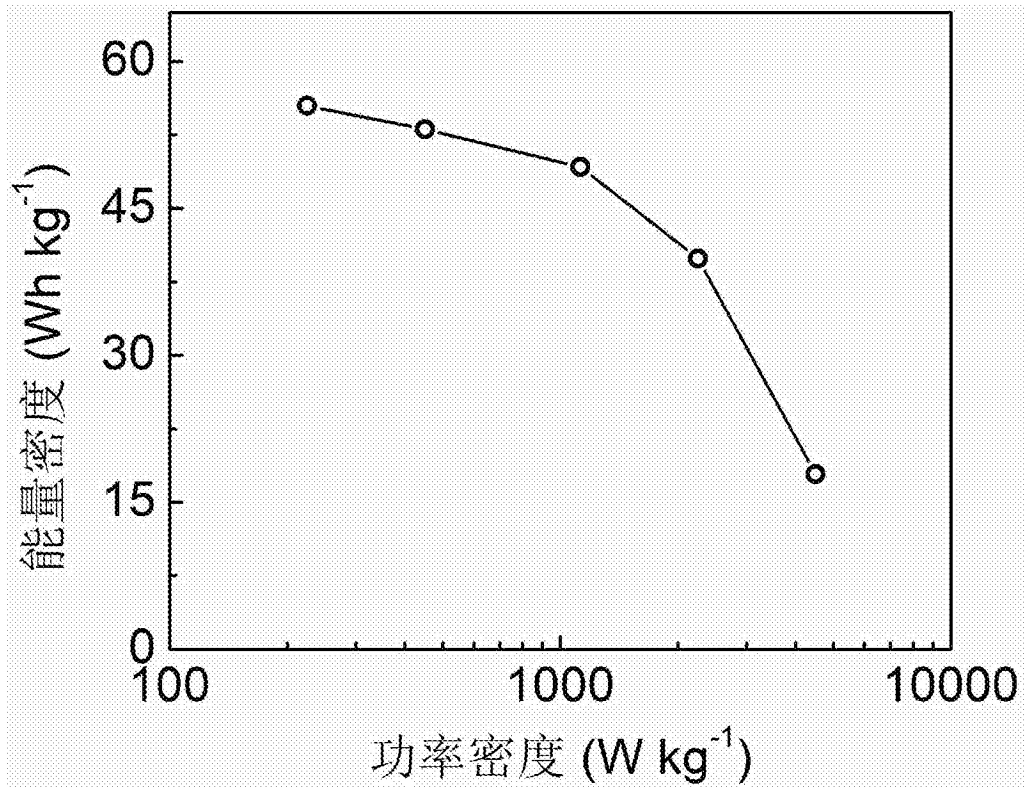


图7

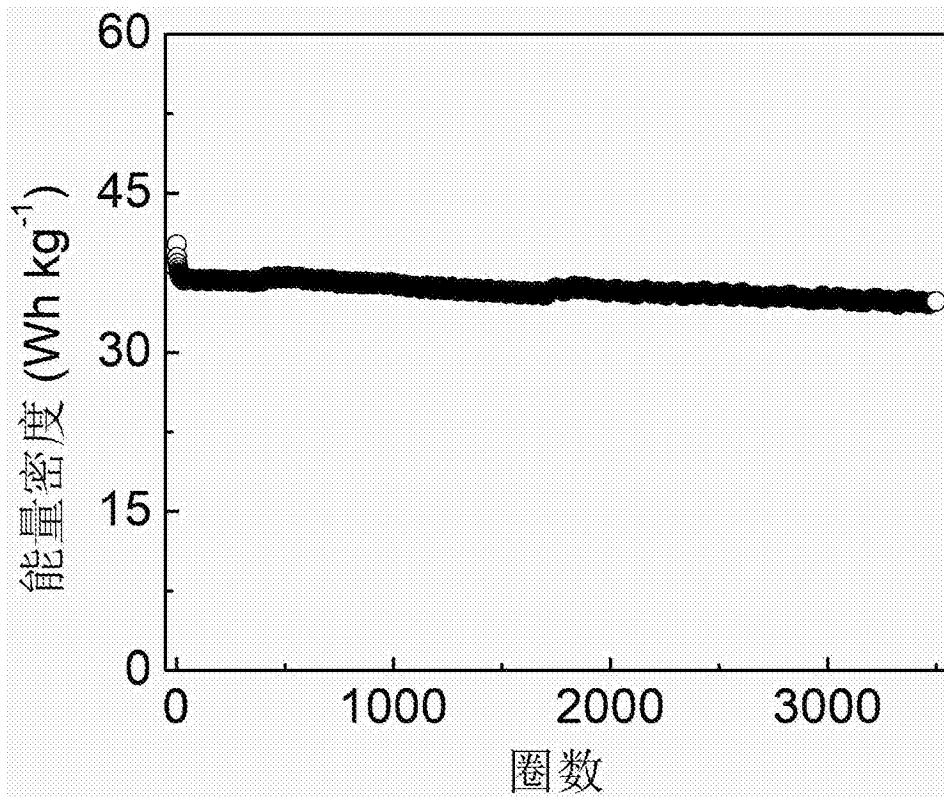


图8

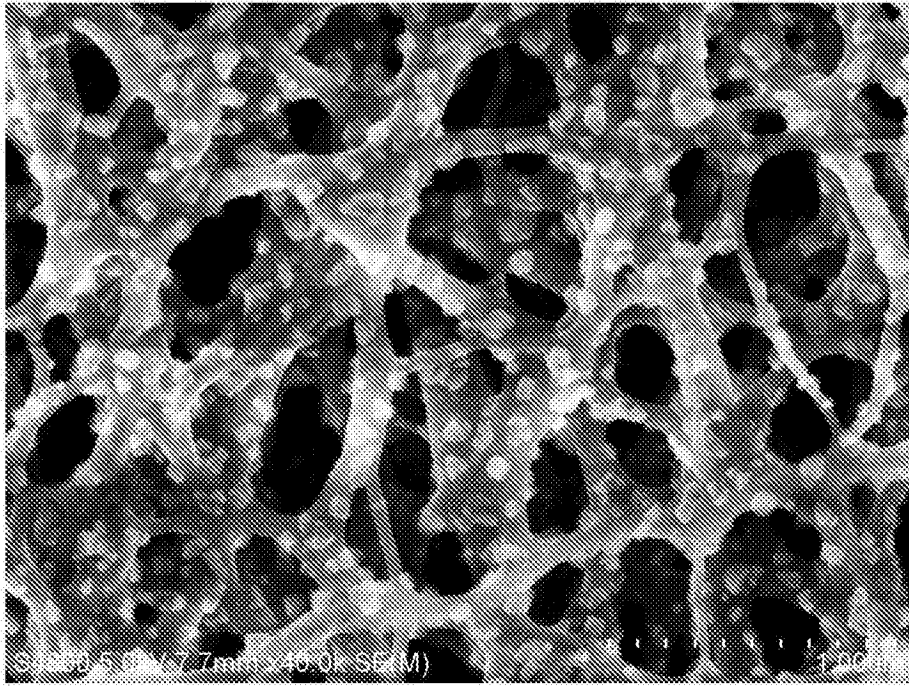


图9