



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114635201 A

(43) 申请公布日 2022. 06. 17

(21) 申请号 202210111304.X

H01M 10/054 (2010.01)

(22) 申请日 2022.01.29

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(71) 申请人 商丘师范学院

地址 476000 河南省商丘市梁园区平原中路55号

(72) 发明人 魏伟 李海涛 罗干 陈稳霞

赵烁华 胡新成 张金平 张建伟
李洁琼

(74) 专利代理机构 郑州中原专利事务有限公司 41109

专利代理师 张春 范小方

(51) Int. Cl.

D01F 9/12 (2006.01)

H01M 4/587 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

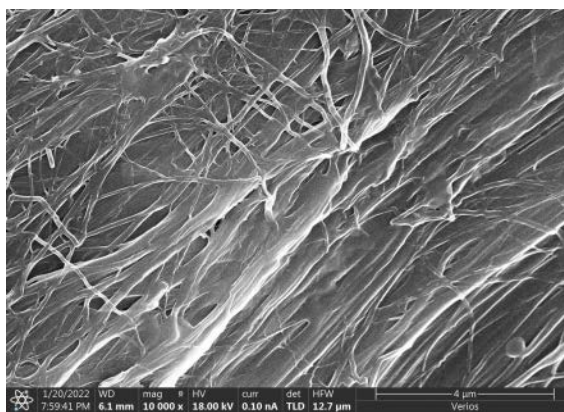
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种蝉衣热解碳纤维及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明以天然蝉衣为原料,在经过盐酸煮除盐,强碱煮除蛋白之后,在惰性气体保护下煅烧热解,制备出具有二维纳米交织状结构的碳纤维材料,所述碳纤维直径30~100 nm,长度20~1000 μm ,制备的碳纤维用于钠离子电池负电极材料时,室温下可逆容量达200~300 mAh/g,经1000次循环,容量保持率为90%~95%,具有较高的容量和良好的循环性能。



1. 一种蝉衣热解碳纤维的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
 - (1) 将天然蝉衣洗去泥沙污渍,使用盐酸煮除去各类矿物盐;
 - (2) 将上述除盐后的蝉衣使用强碱煮除去杂质蛋白;
 - (3) 将上述碱煮处理后的物质置于管式炉中,在惰性气氛下进行煅烧;
 - (4) 将上述煅烧后的物质用去离子水洗净、烘干,即得到形貌为交织状一维纳米结构的碳纤维。
2. 根据权利要求1所述蝉衣热解碳纤维的制备方法,其特征在于:步骤(1)中盐酸的浓度为1~5mol/L,酸煮温度为70~90℃,时间为1~3 h。
3. 根据权利要求1所述蝉衣热解碳纤维的制备方法,其特征在于:步骤(2)中强碱浓度为1~5mol/L,碱煮温度为70~90℃,时间为2~5 h。
4. 根据权利要求1所述蝉衣热解碳纤维的制备方法,其特征在于:步骤(2)中的强碱为氢氧化钠或氢氧化钾。
5. 根据权利要求1所述蝉衣热解碳纤维的制备方法,其特征在于:步骤(3)中的惰性气氛为氮气气氛或氩气气氛。
6. 根据权利要求1所述蝉衣热解碳纤维的制备方法,其特征在于:步骤(4)中煅烧温度为400~700 ℃,煅烧时间为0.5~2.5 h。
7. 一种蝉衣热解碳纤维,其特征在于:由权利要求1-6任一所述制备方法制得,所述碳纤维形貌为交织状一维纳米结构。
8. 根据权利要求7所述一种蝉衣热解碳纤维,其特征在于:所述碳纤维直径为30 ~ 200 nm,长度20 ~ 2000 μm。
9. 一种蝉衣热解碳纤维在电池电极材料中的应用,其特征在于:形貌为交织状一维纳米结构的蝉衣热解碳纤维用于电池负极材料。
10. 根据权利要求9所述蝉衣热解碳纤维的应用,其特征在于:所述电池为钠离子电池、锂离子电池中的任一种。

一种蝉衣热解碳纤维及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于战略性新兴产业目录之1新一代信息技术产业中的1.3电子核心产业重点方向下1.3.4高端储能中的储能装置材料及器件,具体为负极材料包括钛酸锂材料、石墨类材料(如人造石墨及天然石墨等)、硬碳材料、软材料及硅基复合材料等。

背景技术

[0002] 电极材料很大程度上决定了钠离子电池的性能,其正极材料已有较多的选择,但实际应用时负极材料的选择则相对比较受限。当前迫切需要研发一种性能优异、价格低廉的负极材料。

发明内容

[0003] 本发明提供一种蝉衣热解碳纤维及其制备方法和应用,所述蝉衣热解碳纤维充放电容量高,循环性能好,价格低廉。

[0004] 本发明通过以下技术方案实现上述目的:

一种蝉衣热解碳纤维的制备方法,包括以下步骤:

(1)将天然蝉衣洗去泥沙污渍,使用盐酸煮除去各类矿物盐;

(2)将上述除盐后的蝉衣使用强碱煮除去杂质蛋白;

(3)将上述碱煮处理后的物质置于管式炉中,在惰性气氛下进行煅烧;

(4)将上述煅烧后的物质用去离子水洗净、烘干,即得到形貌为交织状一维纳米结构的碳纤维。

[0005] 步骤(1)中盐酸的浓度为1~5mol/L,酸煮温度为70~90℃,时间为1~3 h。

[0006] 步骤(2)中强碱浓度为1~5mol/L,碱煮温度为70~90℃,时间为2~5 h。

[0007] 步骤(2)中的强碱为氢氧化钠或氢氧化钾。

[0008] 步骤(3)中的惰性气氛为氮气气氛或氩气气氛。

[0009] 步骤(4)中煅烧温度为400~700℃,煅烧时间为0.5~2.5 h。

[0010] 一种蝉衣热解碳纤维,由以上任一所述制备方法制得,所述碳纤维形貌为交织状一维纳米结构。

[0011] 所述碳纤维直径为30~200 nm,长度20~2000 μm。

[0012] 一种蝉衣热解碳纤维在电池电极材料中的应用,形貌为交织状一维纳米结构的蝉衣热解碳纤维用于电池负极材料。

[0013] 所述电池为钠离子电池、锂离子电池中的任一种。

[0014] 相对于现有技术,本发明以天然蝉衣为原料,首先采用盐酸煮去蝉衣中的各类矿物盐,如Ca、Mg无机盐,然后再用强碱煮去其中的杂质蛋白,最后余下不可分解的甲壳素,最后经煅烧处理制得一种廉价的碳纤维,直径30 ~ 200 nm,长度20 ~ 2000 μm,本发明制得的蝉衣热解碳纤维,作为高性能钠离子电池负极材料,在室温下,充电容量达200 ~ 300 mAh/g,经1000次循环,容量保持率为90% ~ 95%,表现出较高的容量和良好的循环性能,且

制备方法简单、成本低。

附图说明

[0015] 图1是本发明实施例1的蝉衣热解碳纤维的扫描电子显微镜图。

[0016] 图2是本发明实施例1的蝉衣热解碳纤维室温下电流密度为500 mA/g的充放电曲线。

具体实施方式

[0017] 实施例1

一种蝉衣热解碳纤维的制备方法,由以下步骤组成:

(1) 首先将天然蝉衣洗去污渍,使用的2 mol/L盐酸80℃煮2小时除去各类矿物盐;

(2) 将上述除盐后的产品使用1mol/L的NaOH 90℃煮4小时除去杂质蛋白;

(3) 将上述处理后的产品置于管式炉中,在氮气气氛下500℃进行煅烧2小时;

(4) 将上述煅烧后的产品用去离子水洗净后烘干,即得到形貌为交织状一维纳米结构的碳纤维材料。

[0018] 对所得的碳纤维进行扫描电镜以及钠离子电池负极性能测试,分别如图1、图2所示。

[0019] 从图1可看出,所得碳纤维直径50 ~ 150 nm,长度100 ~ 2000 μm,碳纤维呈现交织状结构。

[0020] 本发明的材料可用于钠离子电池负电极的材料,也可以用于锂离子电池负电极的材料。

[0021] 用于钠离子电池负电极的材料时,钠离子电池负电极的制备方法如下:将所得的碳纤维与乙炔黑、聚偏氟乙烯(PVDF)按质量比8:1:1混合均匀,以N-甲基吡咯烷酮为溶剂,均匀将其涂覆在铜箔上,在真空干燥箱80℃烘干后,裁成直径16 mm圆片,以金属钠片为对电极,即参比电极,whatman的玻璃纤维作为隔膜,1 mol/L NaClO₄溶液(DMC:EC:FEC= 10:10:1)为电解液,在真空手套箱中组装成2016型纽扣电池。使用武汉蓝电生产的LandBT2013A型充放电仪对电池进行充放电性能测试,测试结果如图2所示。图2表明,在500 mA/g的电流密度下,本实施例所制备的碳纤维首次充电(即可逆)容量为249 mAh/g。经1000次循环后,该材料的可逆充电容量仍可高达233 mAh/g,容量保持率为93.6 %。

[0022] 实施例2

一种蝉衣热解碳纤维的制备方法,由以下步骤组成:

(1) 首先将天然蝉衣洗去污渍,使用的1 mol/L盐酸90℃煮3小时除去各类矿物盐;

(2) 将上述除盐后的产品使用2mol/L的NaOH 90℃煮3小时除去杂质蛋白。

[0023] (3) 将上述处理后的产品置于管式炉中,在氮气气氛下600℃进行煅烧1小时;

(4) 将上述煅烧后的产品用去离子水洗净后烘干,即得到碳纤维材料。

[0024] 对所得的碳纤维进行扫描电镜以及钠离子电池负极性能测试。

[0025] 扫描电镜图可以看出,所得碳纤维直径为80 ~ 200nm,长度50 ~ 2000 μm,呈现交织状一维纳米结构。

[0026] 钠离子电池负极性能测试:用于钠离子电池负电极的材料时,钠离子电池负电极

的制备方法如下:将所得的碳纤维与乙炔黑、聚偏氟乙烯(PVDF)按质量比8:1:1混合均匀,以N-甲基吡咯烷酮为溶剂,均匀将其涂覆在铜箔上,在真空干燥箱80℃烘干后,裁成直径16 mm圆片,以金属钠片为对电极,即参比电极,whatman的玻璃纤维作为隔膜,1 mol/L NaClO_4 溶液(DMC:EC:FEC= 10:10:1)为电解液,在真空手套箱中组装成2016型纽扣电池。使用武汉蓝电生产的LandBT2013A型充放电仪对电池进行充放电性能测试,在1000 mA/g的电流密度下,本实施例所制备的碳纤维首次充电(即可逆)容量为209 mAh/g。经1000次循环后,该材料的可逆充电容量仍可高达189 mAh/g,容量保持率为90.9 %。

[0027] 实施例3

一种蝉衣热解碳纤维的制备方法,由以下步骤组成:

(1) 首先将天然蝉衣洗去污渍,使用的5 mol/L盐酸90℃煮1小时除去各类矿物盐;

(2) 将上述除盐后的产品使用3mol/L的NaOH 70℃煮5小时除去杂质蛋白。

[0028] (3) 将上述处理后的产品置于管式炉中,在氮气气氛下700℃进行煅烧0.5小时;

(4) 将上述煅烧后的产品用去离子水洗净后烘干,即得到碳纤维材料。

[0029] 对所得的碳纤维进行扫描电镜以及钠离子电池负极性能测试。

[0030] 扫描电镜图可以看出,所得碳纤维直径40 ~ 200nm,长度100 ~ 2000 μm ,碳纤维呈现交织状结构。

[0031] 本发明的材料可用于钠离子电池负电极的材料,也可以用于其他领域。用于钠离子电池负电极的材料时,钠离子电池负电极的制备方法如下:将所得的碳纤维与乙炔黑、聚偏氟乙烯(PVDF)按质量比8:1:1混合均匀,以N-甲基吡咯烷酮为溶剂,均匀将其涂覆在铜箔上,在真空干燥箱80℃烘干后,裁成直径16 mm圆片,以金属钠片为对电极,即参比电极,whatman的玻璃纤维作为隔膜,1 mol/L NaClO_4 溶液(DMC:EC:FEC= 10:10:1)为电解液,在真空手套箱中组装成2016型纽扣电池。使用武汉蓝电生产的LandBT2013A型充放电仪对电池进行充放电性能测试,在200 mA/g的电流密度下,本实施例所制备的碳纤维首次充电(即可逆)容量为299 mAh/g。经1000次循环后,该材料的可逆充电容量仍可高达279 mAh/g,容量保持率为93.3 %。

[0032] 实施例4

一种蝉衣热解碳纤维的制备方法,由以下步骤组成:

(1) 首先将天然蝉衣洗去污渍,使用的4 mol/L盐酸90℃煮1小时除去各类矿物盐;

(2) 将上述除盐后的产品使用2mol/L的NaOH 80℃煮4小时除去杂质蛋白。

[0033] (3) 将上述处理后的产品置于管式炉中,在氮气气氛下400℃进行煅烧2.5小时;

(4) 将上述煅烧后的产品用去离子水洗净后烘干即得到碳纤维材料。

[0034] 对所得的碳纤维进行扫描电镜以及钠离子电池负极性能测试。

[0035] 所得碳纤维直径100 ~ 200nm,长度100 ~ 2000 μm ,碳纤维呈现交织状结构。

[0036] 本发明的材料可用于钠离子电池负电极的材料,也可以用于其他领域。用于钠离子电池负电极的材料时,钠离子电池负电极的制备方法如下:将所得的碳纤维与乙炔黑、聚偏氟乙烯(PVDF)按质量比8:1:1混合均匀,以N-甲基吡咯烷酮为溶剂,均匀将其涂覆在铜箔上,在真空干燥箱80℃烘干后,裁成直径16 mm圆片,以金属钠片为对电极,即参比电极,whatman的玻璃纤维作为隔膜,1 mol/L NaClO_4 溶液(DMC:EC:FEC= 10:10:1)为电解液,在真空手套箱中组装成2016型纽扣电池。使用武汉蓝电生产的LandBT2013A型充放电仪对电

池进行充放电性能测试,在600 mA/g的电流密度下,本实施例所制备的碳纤维首次充电(即可逆)容量为243 mAh/g。经1000次循环后,该材料的可逆充电容量仍可高达221 mAh/g,容量保持率为90.9 %。

[0037] 实施例5

一种蝉衣热解碳纤维的制备方法,由以下步骤组成:

(1) 首先将天然蝉衣洗去污渍,使用的3 mol/L盐酸70℃煮3小时除去各类矿物盐;

(2) 将上述除盐后的产品使用3mol/L的NaOH 80℃煮3小时除去杂质蛋白。

[0038] (3) 将上述处理后的产品置于管式炉中,在氮气气氛下550℃进行煅烧1.5小时;

(4) 将上述煅烧后的产品用去离子水洗净后烘干即得到碳纤维材料。

[0039] 对所得的碳纤维进行扫描电镜以及钠离子电池负极性能测试。

[0040] 所得碳纤维30 ~ 200nm,长度80 ~ 2000 μm,碳纤维呈现交织状结构。

[0041] 本发明的材料可用于钠离子电池负电极的材料,也可以用于其他领域。用于钠离子电池负电极的材料时,钠离子电池负电极的制备方法如下:将所得的碳纤维与乙炔黑、聚偏氟乙烯(PVDF)按质量比8:1:1混合均匀,以N-甲基吡咯烷酮为溶剂,均匀将其涂覆在铜箔上,在真空干燥箱80℃烘干后,裁成直径16 mm圆片,以金属钠片为对电极,即参比电极,whatman的玻璃纤维作为隔膜,1 mol/L NaClO₄ 溶液(DMC:EC:FEC= 10:10:1)为电解液,在真空手套箱中组装成2016型纽扣电池。使用武汉蓝电生产的LandBT2013A型充放电仪对电池进行充放电性能测试,在400 mA/g的电流密度下,本实施例所制备的碳纤维首次充电(即可逆)容量为258 mAh/g。经1000次循环后,该材料的可逆充电容量仍可高达239 mAh/g,容量保持率为92.6 %。

[0042] 实施例6

一种蝉衣热解碳纤维的制备方法,由以下步骤组成:

(1) 首先将天然蝉衣洗去污渍,使用的3 mol/L盐酸80℃煮1.5小时除去各类矿物盐;

(2) 将上述除盐后的产品使用4 mol/L的NaOH 70℃煮3.5小时除去杂质蛋白。

[0043] (3) 将上述处理后的产品置于管式炉中,在氮气气氛下450℃进行煅烧2小时;

(4) 将上述煅烧后的产品用去离子水洗净后烘干即得到碳纤维材料。

[0044] 对所得的碳纤维进行扫描电镜以及钠离子电池负极性能测试。

[0045] 所得碳纤维60 ~ 200nm,长度70 ~ 2000 μm,碳纤维呈现交织状结构。

[0046] 本发明的材料可用于钠离子电池负电极的材料,也可以用于其他领域。用于钠离子电池负电极的材料时,钠离子电池负电极的制备方法如下:将所得的碳纤维与乙炔黑、聚偏氟乙烯(PVDF)按质量比8:1:1混合均匀,以N-甲基吡咯烷酮为溶剂,均匀将其涂覆在铜箔上,在真空干燥箱80℃烘干后,裁成直径16 mm圆片,以金属钠片为对电极,即参比电极,whatman的玻璃纤维作为隔膜,1 mol/L NaClO₄ 溶液(DMC:EC:FEC= 10:10:1)为电解液,在真空手套箱中组装成2016型纽扣电池。使用武汉蓝电生产的LandBT2013A型充放电仪对电池进行充放电性能测试,在2000 mA/g的电流密度下,本实施例所制备的碳纤维首次充电(即可逆)容量为201 mAh/g。经1000次循环后,该材料的可逆充电容量仍可高达182mAh/g,容量保持率为90.5 %。

[0047] 实施例7

一种蝉衣热解碳纤维的制备方法,由以下步骤组成:

(1) 首先将天然蝉衣洗去污渍,使用的4 mol/L盐酸80℃煮1.5小时除去各类矿物盐;

(2) 将上述除盐后的产品使用5mol/L的KOH 90℃煮2小时除去杂质蛋白。

[0048] (3) 将上述处理后的产品置于管式炉中,在氩气气氛下650℃进行煅烧1小时;

(4) 将上述煅烧后的产品用去离子水洗净后烘干即得到碳纤维材料。

[0049] 对所得的碳纤维进行扫描电镜以及钠离子电池负极性能测试。

[0050] 所得碳纤维60 ~ 200nm,长度90 ~ 2000 μm,碳纤维呈现交织状结构。

[0051] 本发明的材料可用于钠离子电池负电极的材料,也可以用于其他领域。用于钠离子电池负电极的材料时,钠离子电池负电极的制备方法如下:将所得的碳纤维与乙炔黑、聚偏氟乙烯(PVDF)按质量比8:1:1混合均匀,以N-甲基吡咯烷酮为溶剂,均匀将其涂覆在铜箔上,在真空干燥箱80℃烘干后,裁成直径16 mm圆片,以金属钠片为对电极,即参比电极,whatman的玻璃纤维作为隔膜,1 mol/L NaClO₄ 溶液(DMC:EC:FEC= 10:10:1)为电解液,在真空手套箱中组装成2016型纽扣电池。使用武汉蓝电生产的LandBT2013A型充放电仪对电池进行充放电性能测试,在700 mA/g的电流密度下,本实施例所制备的碳纤维首次充电(即可逆)容量为231 mAh/g。经1000次循环后,该材料的可逆充电容量仍可高达214mAh/g,容量保持率为92.6%。

[0052] 以上所述的仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本领域的技术人员来说,在不脱离本发明整体构思前提下,还可以作出若干改变和改进,这些也应该视为本发明的保护范围,这些都不会影响本发明实施的效果和专利的实用性。

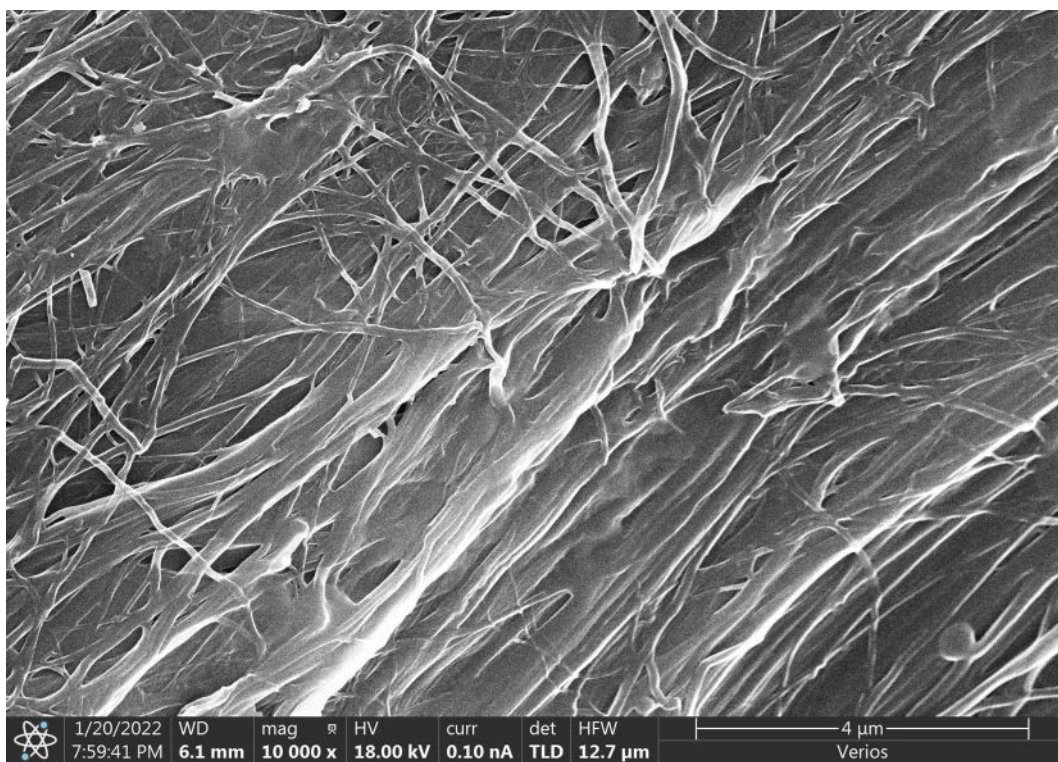


图1

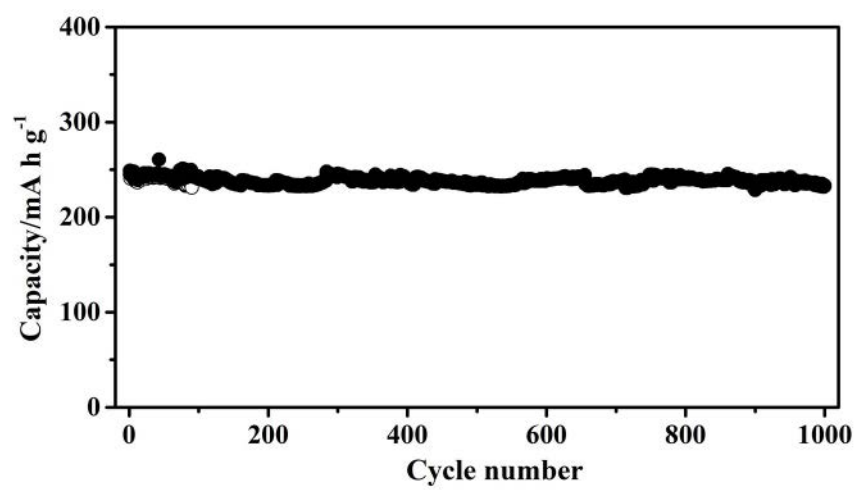


图2