



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110299522 B

(45) 授权公告日 2021.05.25

(21) 申请号 201910559469.1

H01M 10/054 (2010.01)

(22) 申请日 2019.06.26

B82Y 40/00 (2011.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110299522 A

(56) 对比文件

CN 107697900 A, 2018.02.16

CN 108689407 A, 2018.10.23

(43) 申请公布日 2019.10.01

CN 105932234 A, 2016.09.07

(73) 专利权人 陕西科技大学

CN 103074205 A, 2013.05.01

地址 710021 陕西省西安市未央区大学园

CN 105914372 A, 2016.08.31

(72) 发明人 黄剑锋 李瑞梓 钟辛子 李晓艺

CN 107331867 A, 2017.11.07

曹丽云 李文斌 罗艺佳

US 2015/0239743 A1, 2015.08.27

(74) 专利代理机构 西安通大专利代理有限责任公司 61200

Li Wenbin et al. "Controlled

代理人 范巍

synthesis of macroscopic three-dimensional hollow reticulate hard carbon as long-life anode materials for Na-ion batteries".《Journal of Alloys and Compounds》.2017,第716卷第210-219 页.

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/583 (2010.01)

H01M 4/587 (2010.01)

审查员 王翠莲

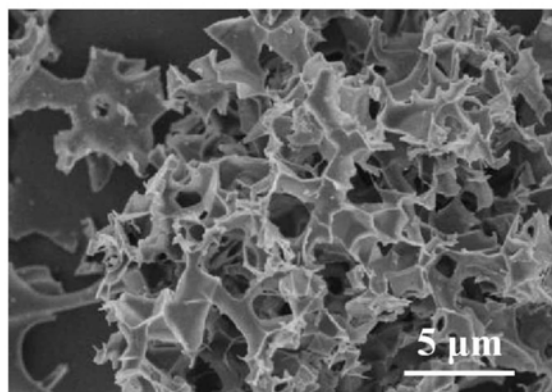
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种高容量钠离子电池用氟掺杂生物质多孔碳纳米电极材料的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高容量钠离子电池用氟掺杂生物质多孔碳纳米电极材料的制备方法,首先将水藻类废弃物清洗干净,冷冻干燥,再研磨得到粉状A;向粉状A中加入氢氟酸溶液,并采用超声处理得混合物B;向混合物B转移至水热感应釜内,并加入碳布作为感应源,将水热感应釜移入水热感应加热设备中反应,结束后冷却到室温,取出碳布,将所得产物刮下经清洗抽滤后,烘干得粉状C;将粉状C与造孔剂混合后升温反应,然后冷却至室温,将所得产物清洗抽滤后,烘干得粉状D;将粉状D与氟源混合后升温反应,结束后冷却至室温,将所得产物经清洗抽滤后烘干,得到氟掺杂生物质多孔碳纳米材料。



1. 一种大容量钠离子电池用氟掺杂生物质多孔碳纳米电极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 将水藻类废弃物用氢氟酸溶液和酒精依次清洗干净,冷冻干燥,再研磨得到粉状A;

2) 向粉状A中加入浓度为0.5~2mol/L的氢氟酸溶液,每30~60mL氢氟酸溶液中加入1~4g粉状A,并采用超声处理得混合物B;

3) 向混合物B转移至水热感应釜内,并加入碳布作为感应源,将水热感应釜移入水热感应加热设备中,以300~600KHz的感应频率由室温升温到120~150℃,并保温20~50min,然后冷却到室温,取出碳布,将所得产物刮下经去离子水和乙醇清洗抽滤后,烘干得粉状C;

4) 将粉状C与造孔剂混合后升至500℃,并保温1~2h,冷却至室温,将所得产物依次经氢氟酸溶液和乙醇清洗抽滤后,烘干得粉状D;其中,造孔剂为氢氧化钾或氢氧化钠,且粉状C与造孔剂的质量比为(3~1):(1~3);

5) 将粉状D与氟源混合后升至500~700℃,并保温1~3h,冷却至室温,将所得产物经去离子水和乙醇清洗抽滤后烘干,得到氟掺杂生物质多孔碳纳米材料。

2. 根据权利要求1所述的一种大容量钠离子电池用氟掺杂生物质多孔碳纳米电极材料的制备方法,其特征在于,步骤1)中水藻类废弃物为褐藻、绿尘藻、蓝绿藻、发藻、丝藻、转板藻或绒毛藻。

3. 根据权利要求1所述的一种大容量钠离子电池用氟掺杂生物质多孔碳纳米电极材料的制备方法,其特征在于,步骤1)和步骤4)中氢氟酸溶液浓度均为1mol/L,步骤1)中冷冻干燥温度为-6~0℃,时间为9~12h,步骤1)中研磨时间为1~2h。

4. 根据权利要求1所述的一种大容量钠离子电池用氟掺杂生物质多孔碳纳米电极材料的制备方法,其特征在于,步骤2)中超声处理频率为20~50KHz,时间为10~40min。

5. 根据权利要求1所述的一种大容量钠离子电池用氟掺杂生物质多孔碳纳米电极材料的制备方法,其特征在于,步骤3)中碳布的长宽高分别为4cm,2cm,0.1cm,步骤3)中烘干温度为60℃,时间为6h。

6. 根据权利要求1所述的一种大容量钠离子电池用氟掺杂生物质多孔碳纳米电极材料的制备方法,其特征在于,步骤5)中氟源为聚四氟乙烯、聚三氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚氟乙烯和氟化乙丙烯中的一种,且粉状D与氟源的质量比为(2~1):(1~3)。

7. 根据权利要求1所述的一种大容量钠离子电池用氟掺杂生物质多孔碳纳米电极材料的制备方法,其特征在于,步骤4)中将粉状C与造孔剂混合后以5℃/min的升温速率升至500℃;步骤5)中将粉状D与氟源混合后以3℃/min的升温速率升至500~700℃。

8. 根据权利要求1所述的一种大容量钠离子电池用氟掺杂生物质多孔碳纳米电极材料的制备方法,其特征在于,步骤4)中烘干温度为70℃,时间为6h;步骤4)中烘干具体为:采用红外灯烘照6h。

一种高容量钠离子电池用氟掺杂生物质多孔碳纳米电极材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于钠离子电池负极材料的制备领域,具体涉及一种高容量钠离子电池用氟掺杂生物质多孔碳纳米电极材料的制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池已经广泛进入人们的日常生活当中。面对日益增长的锂离子电池需求,地球上可开采的锂矿面临着资源枯竭的情况,从可持续发展的角度出发,寻求新型电池是发展的必然。钠元素与锂元素处于同一主族,性质相似,钠元素的地球丰度是锂元素的400多倍,因此开发新型钠离子电池是一种大势所趋。其中钠离子电池负极材料的研究已经成为热点。

[0003] 由生物质材料制备成的生物质碳具有质量轻、孔隙结构丰富、比表面积大、结构稳定性好和导电性优异等性能,可将其应用于钠离子电池负极材料。现有的研究表明生物质碳作为钠离子电池负极材料其电容量和倍率性能有待提升。向生物质碳材料中引入杂质原子已成为一种提升电化学性能的有效方法。

[0004] 在多孔生物质碳材料中引入杂原子,如氮、硫、磷或氟等可以显著地改善其电化学、机械或导电性能。特别是氟元素可部分取代碳元素,改变生物质碳的形貌结构,为钠离子的插层过程提供更大的空间,并能减少体积膨胀并降低钠离子的吸附能,提高钠离子电池容量。掺氟后可提高钠离子扩散速率,电子传输性能,有利于提升导电性,从而提升钠离子电池的倍率性能。例如,Wang等人([J].The Journal of Physical Chemistry C,2015,119(37):21336-21344.)采用莲花棒(含有微量氟)为原材料,将1.25g干燥的莲花棒,放入充满氩气气氛的管式炉,中以5°C/min的升温速率升至加热至1100°C,并保温5h,冷却至室温后,5M的KOH和2M的HCl中在60°C下搅拌清洗,清洗后样品在120°C的真空箱中保温12h;最后将清洗后的碳在300°C,空气气氛的管式炉中活化5小时,将所得样品用2M的HCl洗涤三次得到产物。将产物应用于钠离子电池负极,在50mA g⁻¹的电流密度下,容量为230mA h g⁻¹。该工艺过程复杂,能耗大,原材料不是生物质废弃物成本高,含氟量不可控,且容量低。故开发一种原材料来源广泛,成本低廉,电化学性能优异且简单可控、重复性好的工艺来制备氟掺杂多孔碳纳米材料具有重要意义。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种高容量钠离子电池用氟掺杂生物质多孔碳纳米电极材料的制备方法,以克服上述现有技术存在的缺陷,本发明制备的电极材料应用于钠离子电池中,不仅具有优异的电化学性能,而且具有变废为宝,绿色环保的经济效益。

[0006] 为达到上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0007] 一种高容量钠离子电池用氟掺杂生物质多孔碳纳米电极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0008] 1) 将水藻类废弃物用氢氟酸溶液和酒精依次清洗干净,冷冻干燥,再研磨得到粉状A;

[0009] 2) 向粉状A中加入氢氟酸溶液,并采用超声处理得混合物B;

[0010] 3) 向混合物B转移至水热感应釜内,并加入碳布作为感应源,将水热感应釜移入水热感应加热设备中,以300~600KHz的感应频率由室温升温到120~150℃,并保温20~50min,然后冷却到室温,取出碳布,将所得产物刮下经去离子水和乙醇清洗抽滤后,烘干得粉状C;

[0011] 4) 将粉状C与造孔剂混合后升至500℃,并保温1~2h,冷却至室温,将所得产物依次经氢氟酸溶液和乙醇清洗抽滤后,烘干得粉状D;

[0012] 5) 将粉状D与氟源混合后升至500~700℃,并保温1~3h,冷却至室温,将所得产物经去离子水和乙醇清洗抽滤后烘干,得到氟掺杂生物质多孔碳纳米材料。

[0013] 进一步地,步骤1)中水藻类废弃物为褐藻、绿尘藻、蓝绿藻、发藻、丝藻、转板藻或绒毛藻。

[0014] 进一步地,步骤1)和步骤4)中氢氟酸溶液浓度均为1mol/L,步骤1)中冷冻干燥温度为-6~0℃,时间为9~12h,步骤1)中研磨时间为1~2h。

[0015] 进一步地,步骤2)中每30~60mL氢氟酸溶液中加入1~4g粉状A,其中氢氟酸溶液浓度为0.5~2mol/L。

[0016] 进一步地,步骤2)中超声处理频率为20~50KHz,时间为10~40min。

[0017] 进一步地,步骤3)中碳布的长宽高分别为4cm,2cm,0.1cm,步骤3)中烘干温度为60℃,时间为6h。

[0018] 进一步地,步骤4)中造孔剂为氢氧化钾和氢氧化钠中的一种或两种,且粉状C与造孔剂的质量比为(3~1):(1~3)。

[0019] 进一步地,步骤5)中氟源为聚四氟乙烯、聚三氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚氟乙烯何氟化乙丙烯的一种或多种的混合,且粉状D与氟源的质量比为(2~1):(1~3)。

[0020] 进一步地,步骤4)中将粉状C与造孔剂混合后以5℃/min的升温速率升至500℃;步骤5)中将粉状D与氟源混合后以3℃/min的升温速率升至500~700℃。

[0021] 进一步地,步骤4)中烘干温度为70℃,时间为6h;步骤4)中烘干具体为:采用红外灯烘照6h。

[0022] 与现有技术相比,本发明具有以下有益的技术效果:

[0023] 1. 本发明选用生物质废弃物水藻作为生物质碳源,将这种容易危害水质的环境杀手利用起来,变害为宝,绿色环保,具有极高的资源优势和成本优势。

[0024] 2. 本发明提出的钠离子电池负极材料的制备工艺简单,条件温和可控,生产成本低,可重复性高,易于工业化生产。

[0025] 3. 本发明所合成的钠离子电池负极材料具有三维纳米多孔含氟结构,具有较大的层间距。利于钠离子插层,且能够提供大量的反应活性位点,有效增加了钠离子吸附速率,扩散速率与电子传输速。

[0026] 4. 本发明制备的氟掺杂生物质多孔碳纳米材料应用于钠离子电池中可显著提升电池的循环寿命,具有高的容量,以及优异的循环稳定性、热稳定性、化学稳定性和机械灵活性。

附图说明

- [0027] 图1为实施例2氟掺杂生物质多孔碳纳米材料SEM图；
[0028] 图2为实施例2氟掺杂生物质多孔碳纳米材料XRD图；
[0029] 图3为实施例2氟掺杂生物质多孔碳纳米材料倍率性能图。

具体实施方式

[0030] 下面对本发明的实施方式做进一步详细描述：

[0031] 一种钠离子电池用氟掺杂生物质多孔碳纳米电极材料的制备方法，该氟掺杂多孔碳纳米材料经水热感应，碳化处理后，可形成具有蜂窝状多孔三维碳纳米结构的样品，该电极材料制备工艺简单，原材料环保，来源广泛，可实现变废为宝，应用于钠离子电池中具有优异长循环性能。

[0032] 具体包括以下步骤：

[0033] 1、将水藻类废弃物褐藻、绿尘藻、蓝绿藻、发藻、丝藻、转板藻、绒毛藻等用1mol/L的氢氟酸和酒精依次清洗干净，在-6~0℃下冷冻干燥9~12h，再用玛瑙研钵研磨1~2h得到粉状A；

[0034] 2、称取1~4g A，向上述粉状A中加入30~60ml，浓度为0.5~2mol/L的氢氟酸溶液，并采用超声机以20~50KHz的频率超声10~40min得混合物B。

[0035] 3、将混合物B转移至水热感应釜内，并加入长宽高分别为4cm,2cm,0.1cm的碳布作为感应源。将水热感应釜移入水热感应加热设备中，以300~600KHz的感应频率由室温升温到120~150℃，并保温20~50min，然后冷却到室温，取出碳布，将所得产物刮下经去离子水和乙醇清洗抽滤后，在60℃烘箱中烘干6h得粉状C；

[0036] 4、将上述粉状C与造孔剂(氢氧化钾、氢氧化钠其中一种或多种)，按照质量比为C:造孔剂=3:1,2:1,1:2,1:3的配比进行混合后移置管式炉以5℃/min的升温速率升至500℃，并保温1~2h，冷却至室温，将所得产物依次经1mol/L的氢氟酸和乙醇清洗抽滤后，在70℃烘箱中烘干6h得粉状记为粉状D。

[0037] 5、将上述粉状D与氟源(聚四氟乙烯、聚三氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚氟乙烯、氟化乙丙烯的一种或几种混合)，按照质量比为D:氟源=2:1,1:1,1:2,1:3的配比进行混合后移置管式炉以3℃/min的升温速率升至500~700℃，并保温1~3h，冷却至室温，将所得产物经去离子水和乙醇清洗抽滤后，用红外灯烘照6h，得到氟掺杂生物质多孔碳纳米材料。

[0038] 下面结合实施例对本发明做进一步详细描述：

[0039] 实施例1

[0040] 1. 将水藻类废弃物褐藻用1mol/L的氢氟酸和酒精依次清洗干净，在-6℃下冷冻干燥9h，再用玛瑙研钵研磨1h得到粉状A；

[0041] 2. 称取1g A，向上述粉状A中加入30ml，浓度为0.5mol/L的氢氟酸溶液，并采用超声机以20KHz的频率超声10min得混合物B。

[0042] 3. 将混合物B转移至水热感应釜内，并加入长宽高分别为4cm,2cm,0.1cm的碳布作为感应源。将水热感应釜移入水热感应加热设备中，以300KHz的感应频率由室温升温到120℃，并保温20min，然后冷却到室温，取出碳布，将所得产物刮下经去离子水和乙醇清洗抽滤后，在60℃烘箱中烘干6h得粉状C；

[0043] 4.将上述粉状C与造孔剂氢氧化钾,按照质量比为C:氢氧化钾=3:1的配比进行混合后移置管式炉以5℃/min的升温速率升至500℃,并保温1h,冷却至室温,将所得产物依次经1mol/L的氢氟酸和乙醇清洗抽滤后,在70℃烘箱中烘干6h得粉状记为粉状D。

[0044] 5.将上述粉状D与氟源聚四氟乙烯,按照质量比为D:聚四氟乙烯=2:1的配比进行混合后移置管式炉以3℃/min的升温速率升至500℃,并保温1h,冷却至室温,将所得产物经去离子水和乙醇清洗抽滤后,用红外灯烘照6h,得到氟掺杂生物质多孔碳纳米材料。

[0045] 实施例2

[0046] 1.将水藻类废弃物蓝绿藻用1mol/L的氢氟酸和酒精依次清洗干净,在-4℃下冷冻干燥10h,再用玛瑙研钵研磨1.5h得到粉状A;

[0047] 2.称取2g A,向上述粉状A中加入40ml,浓度为1mol/L的氢氟酸溶液,并采用超声机以30KHz的频率超声20min得混合物B。

[0048] 3.将混合物B转移至水热感应釜内,并加入长宽高分别为4cm,2cm,0.1cm的碳布作为感应源。将水热感应釜移入水热感应加热设备中,以400KHz的感应频率由室温升温到130℃,并保温30min,然后冷却到室温,取出碳布,将所得产物刮下经去离子水和乙醇清洗抽滤后,在60℃烘箱中烘干6h得粉状C;

[0049] 4.将上述粉状C与造孔剂氢氧化钠按照质量比为C:造孔剂=2:1的配比进行混合后移置管式炉以5℃/min的升温速率升至500℃,并保温2h,冷却至室温,将所得产物依次经1mol/L的氢氟酸和乙醇清洗抽滤后,在70℃烘箱中烘干6h得粉状记为粉状D。

[0050] 5.将上述粉状D与氟源聚三氟乙烯,按照质量比为D:聚三氟乙烯=1:2的配比进行混合后移置管式炉以3℃/min的升温速率升至600℃,并保温2h,冷却至室温,将所得产物经去离子水和乙醇清洗抽滤后,用红外灯烘照6h,得到氟掺杂生物质多孔碳纳米材料。

[0051] 实施例3

[0052] 1.将水藻类废弃物丝藻等用1mol/L的氢氟酸和酒精依次清洗干净,在-2℃下冷冻干燥11h,再用玛瑙研钵研磨1.5h得到粉状A;

[0053] 2.称取3g A,向上述粉状A中加入50ml,浓度为1.5mol/L的氢氟酸溶液,并采用超声机以40KHz的频率超声30min得混合物B。

[0054] 3.将混合物B转移至水热感应釜内,并加入长宽高分别为4cm,2cm,0.1cm的碳布作为感应源。将水热感应釜移入水热感应加热设备中,以500KHz的感应频率由室温升温到140℃,并保温40min,然后冷却到室温,取出碳布,将所得产物刮下经去离子水和乙醇清洗抽滤后,在60℃烘箱中烘干6h得粉状C;

[0055] 4.将上述粉状C与造孔剂氢氧化钾,按照质量比为C:氢氧化钾=1:2的配比进行混合后移置管式炉以5℃/min的升温速率升至500℃,并保温1h,冷却至室温,将所得产物依次经1mol/L的氢氟酸和乙醇清洗抽滤后,在70℃烘箱中烘干6h得粉状记为粉状D。

[0056] 5.将上述粉状D与氟源聚偏氟乙烯,按照质量比为D:聚偏氟乙烯=1:2的配比进行混合后移置管式炉以3℃/min的升温速率升至600℃,并保温2h,冷却至室温,将所得产物经去离子水和乙醇清洗抽滤后,用红外灯烘照6h,得到氟掺杂生物质多孔碳纳米材料。

[0057] 实施例4

[0058] 1.将水藻类废弃物绒毛藻用1mol/L的氢氟酸和酒精依次清洗干净,在0℃下冷冻干燥12h,再用玛瑙研钵研磨2h得到粉状A;

[0059] 2.称取4g A,向上述粉状A中加入60ml,浓度为2mol/L的氢氟酸溶液,并采用超声机以50KHz的频率超声40min得混合物B。

[0060] 3.将混合物B转移至水热感应釜内,并加入长宽高分别为4cm,2cm,0.1cm的碳布作为感应源。将水热感应釜移入水热感应加热设备中,以600KHz的感应频率由室温升温到150℃,并保温50min,然后冷却到室温,取出碳布,将所得产物刮下经去离子水和乙醇清洗抽滤后,在60℃烘箱中烘干6h得粉状C;

[0061] 4.将上述粉状C与造孔剂氢氧化钠,按照质量比为C:氢氧化钠=1:3的配比进行混合后移置管式炉以5℃/min的升温速率升至500℃,并保温2h,冷却至室温,将所得产物依次经1mol/L的氢氟酸和乙醇清洗抽滤后,在70℃烘箱中烘干6h得粉状记为粉状D。

[0062] 5.将上述粉状D与氟源氟化乙丙烯按照质量比为D:氟化乙丙烯=1:3的配比进行混合后移置管式炉以3℃/min的升温速率升至700℃,并保温3h,冷却至室温,将所得产物经去离子水和乙醇清洗抽滤后,用红外灯烘照6h,得到氟掺杂生物质多孔碳纳米材料。

[0063] 由图1的SEM图可以看出,实施例2制备的氟掺杂生物质碳材料具有相互交联孔径互通的三维多孔形貌结构。由图2的XRD图可以看出,实施例2样品在 2θ 角度为 24° 和 43° 有较为明显的石墨峰,表明该样品石墨化程度较高。由图3倍率性能图可以看出,实施例2制备的样品应用于钠离子电池中,在 $25\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下容量达 $302\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,当电流密度增至 $5000\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时任具有 $55\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的容量,当电流密度恢复至初始值时,容量可维持在 $301\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,因而具有优异的倍率性能。

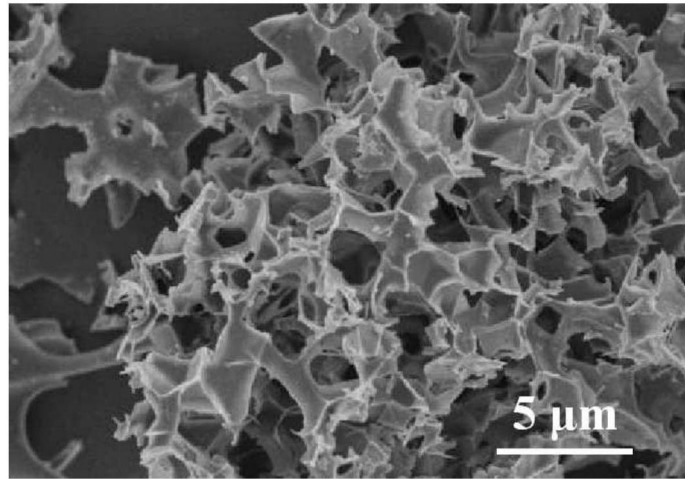


图1

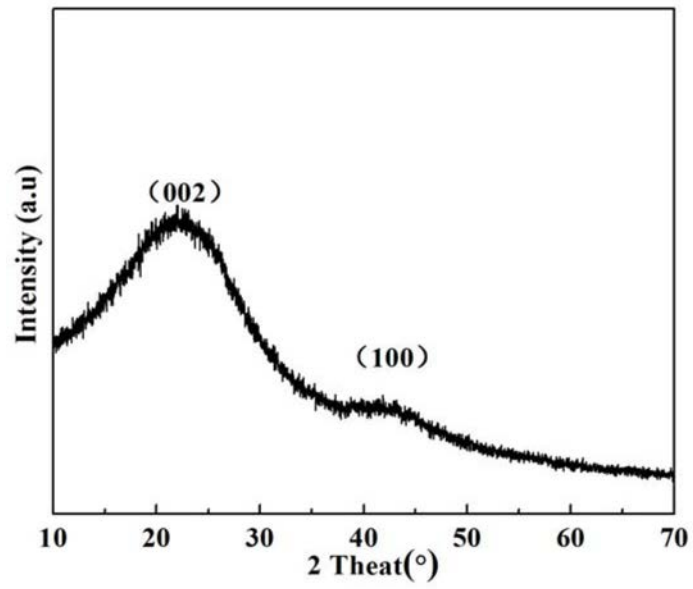


图2

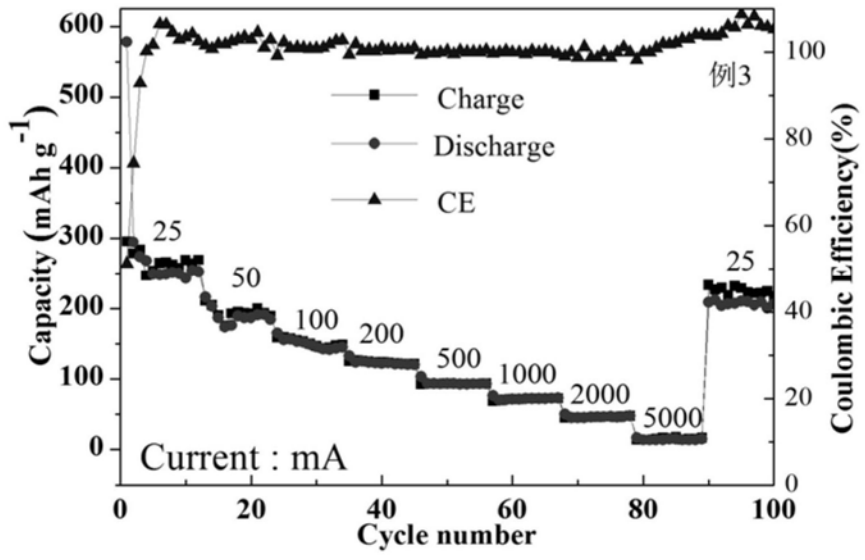


图3