



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103088465 B

(45) 授权公告日 2015. 03. 25

(21) 申请号 201110335080. 2

(22) 申请日 2011. 10. 28

(73) 专利权人 香港理工大学

地址 中国香港九龙红磡

(72) 发明人 周利民 陈育明 卢周广 黄海涛

(74) 专利代理机构 深圳市顺天达专利商标代理有限公司 44217

代理人 郭伟刚

(51) Int. Cl.

D01F 9/21(2006. 01)

D01F 9/145(2006. 01)

D01F 9/24(2006. 01)

D01F 9/26(2006. 01)

D01F 9/22(2006. 01)

D01F 11/12(2006. 01)

D01D 1/02(2006. 01)

D01D 5/00(2006. 01)

D01D 10/02(2006. 01)

D01D 10/06(2006. 01)

C01B 31/02(2006. 01)

B82Y 30/00(2011. 01)

B82Y 40/00(2011. 01)

H01M 4/133(2010. 01)

H01M 10/0525(2010. 01)

H01G 9/042(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102021677 A, 2011. 04. 20, 说明书第 [0010]—[0025] 段, 实施例 1-2.

CN 102154739 A, 2011. 08. 17, 权利要求 1-7.

CN 101874131 A, 2010. 10. 27, 权利要求 1-5.

审查员 魏强

权利要求书2页 说明书9页

(54) 发明名称

一种空心石墨碳纳米小球原位修饰无定形碳纳米纤维或碳纳米管及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种空心石墨碳纳米小球原位修饰无定形碳纳米纤维 / 碳纳米管及其制备方法, 包括以下步骤: 配制纺丝溶液; 复合纳米纤维前躯体的制备及其干燥; 碳化复合纳米纤维前躯体得复合纳米纤维或纳米管; 酸处理复合纳米纤维或纳米管并干燥得空心石墨碳纳米小球原位修饰无定形碳纳米纤维 / 碳纳米管。本发明还可进一步利用上述碳纳米纤维 / 碳纳米管制备电极及组装锂离子电池或超级电容器。本发明提出的制备方法克服了环化高分子需要高温石墨化的缺点, 同时提高了复合纳米纤维 / 纳米管的比表面积, 电导率, 和抵抗外界原因导致体积膨胀所带来的对结构破坏的能力, 组装成的锂离子电池和超级电容器器件, 呈现出容量高、倍率好、稳定性高等特点。

1. 一种空心石墨碳纳米小球原位修饰无定形碳纳米纤维或碳纳米管的制备方法,其特征在于,依序包括如下步骤:

(1) 配制静电纺丝液:用极性溶剂将过渡金属盐与可环化高分子树脂混合搅拌后配制均匀的静电纺丝液,其中静电纺丝液中所述可环化高分子树脂占所述可环化高分子树脂和极性溶剂质量之和的 5 ~ 50%;所述过渡金属盐占所述可环化高分子树脂和极性溶剂质量之和的 0.5 ~ 50%;

(2) 复合纳米纤维前躯体的制备:将步骤(1)配制的静电纺丝液通过静电纺丝设备在高压静电作用下,制备成复合纳米纤维前躯体;

(3) 干燥:将所述复合纳米纤维前躯体在真空中干燥;该步骤中干燥环境为:真空度为 0.04 ~ 0.01MPa、温度 40 ~ 90℃下干燥 1 ~ 24h;

(4) 煅烧:将干燥后的复合纳米纤维前躯体在惰性气氛中碳化成复合纳米纤维或纳米管;该步骤中将干燥后的复合纳米纤维前躯体在惰性气氛保护下煅烧温度在 400 ~ 1000℃下煅烧 1 ~ 20h;所述惰性气体可以为氮气、氩气、氢气/氩气复合气体、氢气/氮气复合气体;

(5) 酸处理并干燥:将碳化后的复合纳米纤维或纳米管用酸进行处理,并在真空中干燥制得所述空心石墨碳纳米小球原位修饰无定形碳纳米纤维或碳纳米管;该步骤中将煅烧后碳化的纳米纤维或纳米管在 20 ~ 80℃温度下进行酸处理以将其中过渡金属溶解出来,其中酸采用硝酸、硫酸、氢氟酸和盐酸中的一种或两种以上组合;所述复合纳米纤维或纳米管在酸处理后的干燥环境为:真空度为 0.04 ~ 0.005MPa、温度 40 ~ 200℃下干燥 1 ~ 48h。

2. 根据权利要求1所述的空心石墨碳纳米小球原位修饰无定形碳纳米纤维或碳纳米管的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中采用的所述可环化高分子树脂包括:聚偏氟乙烯、聚乙烯醇、沥青、聚吡咯、聚乙烯基吡啶烷酮、聚环氧乙烷、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乳酸、聚丙烯腈和聚苯乙烯中的一种或两种以上组合。

3. 根据权利要求1所述的空心石墨碳纳米小球原位修饰无定形碳纳米纤维或碳纳米管的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中采用的过渡金属盐包括:醋酸铜、氯化铜、硫酸铜、碳酸铜、醋酸镍、氯化镍、碳酸镍、硫酸镍、醋酸铁和氯化铁中的一种或两种以上组合。

4. 根据权利要求1所述的空心石墨碳纳米小球原位修饰无定形碳纳米纤维或碳纳米管的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中采用的极性溶剂是水、乙醇、二甲基甲酰胺、四氢呋喃、丙酮和二甲基亚砷中的一种或两种以上组合。

5. 根据权利要求1-4中任意一项所述的空心石墨碳纳米小球原位修饰无定形碳纳米纤维/碳纳米管的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中电纺参数为:电压 9 ~ 25kV、收集距离为 5 ~ 20cm、供料速度为 0.01 ~ 1mL/h;其中静电纺丝设备的喷嘴为单轴、同轴或三同轴。

6. 一种根据权利要求1-5中任意一项的制备方法制得的空心石墨碳纳米小球原位修饰无定形碳纳米纤维或碳纳米管,其特征在于,其形貌是一种空心石墨碳纳米小球原位修饰无定形碳纳米纤维或者是一种空心石墨碳纳米小球原位修饰无定形碳纳米管,其中所述空心石墨碳纳米小球的直径在 2 ~ 100nm 且其中石墨碳的厚度在 1 ~ 100nm;所述碳纳米纤维的直径在 50 ~ 2000nm,或者所述碳纳米管的直径在 50 ~ 2500nm,且碳纳米管的管直径在 30 ~ 600nm。

7. 一种电极,其特征在于,所述电极由以下材料组装而成:根据权利要求1-5中任意一项的制备方法制得的空心石墨碳纳米小球原位修饰无定形碳纳米纤维或碳纳米管。

8. 一种锂离子电池或超级电容器,其特征在于,具有根据权利要求7所述的电极,其中所述锂离子电池的可逆容量为 $400 \sim 1100\text{mAhg}^{-1}$;所述超级电容器的可逆容量为 $70 \sim 200\text{F/g}$ 。

一种空心石墨碳纳米小球原位修饰无定形碳纳米纤维或碳纳米管及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种碳纳米材料,更具体地说,涉及一种空心石墨碳纳米小球原位修饰无定形碳纳米纤维或碳纳米管及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着社会的进步,经济不断发展,对不可再生能源的需求量日益增加,必然会引起石油、煤、天然气等不可再生资源的枯竭和环境污染、温室效应的加剧。为此,新能源、省能源技术、环境技术的开发和综合高效的利用已成为重中重的课题。发展电动汽车、手机、笔记本等电子电器产品势在必行。超级电容器及锂离子电池在这些领域具有明显的优势,他们可以满足高功率、高寿命、高稳定性等要求。目前碳材料由于价格便宜、无毒、稳定高等特点受到了社会的青睐。比如目前商品化的锂离子电池和超级电容器等主要材料就是碳材料组成的。但是由于碳材料结构制约着高容量的发展,因此提高碳材料容量迫在眉睫。

[0003] 材料的纳米化赋予了材料更高的性能,甚至新功能。碳纳米材料由于具有高比表面积,吸附电解液中离子的能力提高,从而提高了碳材料的容量。目前,一系列合成技术已经成功制备出各种碳纳米材料,例如:化学方法、煅烧技术、溶胶凝胶等等。参数的设定决定最终产物的结构及其性能。因此,控制具有高性能的产物的能力是对于任何一个制备方法的最终目的。相对这些方法,静电纺丝技术是在高电压作用下,电场力克服溶液的表面张力,半球状液滴变成锥形(Taylor cone),进而带电的射流会克服溶液的表面张力从“锥形(Taylor cone)”射出,然后无序的到达接受装置上形成纤维网。与其他的方法相比,静电纺丝工艺简单、可连续制备、费用不高、而且高效等特点,更重要的是其原位修饰能力高,可产业化,被认为是制备纳米材料的最佳方法,制备的纳米纤维/管其直径 $10\text{nm} \sim 10\mu\text{m}$ 。这就是以下本发明所述的静电纺丝技术。

[0004] 碳纳米纤维/碳纳米管具有纳米材料的结构特点,与传统的碳材料(颗粒状)比较,具有比表面积大、化学活性高等特点。尽管碳纳米纤维/碳纳米管能够提高超级电容器和锂离子电池的容量,但如何进一步提高容量及其稳定性依然制约着碳纳米纤维/碳纳米管的应用。比如:碳纳米纤维/碳纳米管应用于锂离子电池中时,由于没有多余的空间稳定充放电过程中带来的体积膨胀导致其稳定性低、容量下降快;另外,碳纳米纤维/纳米管作为超级电容器时需要很大的比表面积去储存电解液离子以提高其容量。因此制备一种新颖的、高容量、高稳定性、高寿命的碳纳米纤维/碳纳米管是众多科研工作者倾力攻关的难题。

发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题在于,针对现有碳纳米纤维/碳纳米管的空间不够导致稳定性低、容量下降快的缺陷,提供一种空心石墨碳纳米小球原位修饰无定形碳纳米纤维/碳纳米管及其制备方法,用此方法制备的空心石墨碳纳米小球原位修饰无定形碳纳米纤维

/ 碳纳米管组装成的锂离子电池或超级电容器电极具有能量密度高、稳定性好、寿命长等优点,可应用于锂离子电池及超级电容器等领域。

[0006] 为实现本发明的目的采用技术方案如下:本发明提供了一种空心石墨碳纳米小球原位修饰无定形碳纳米纤维或碳纳米管的制备方法,依序包括如下步骤:

[0007] (1) 配制静电纺丝液:用极性溶剂将过渡金属盐与可环化高分子树脂混合搅拌后配制成均匀的静电纺丝液,其中静电纺丝液中所述可环化高分子树脂占所述可环化高分子树脂和极性溶剂质量之和的 5 ~ 50%;所述过渡金属盐占所述可环化高分子树脂和极性溶剂质量之和的 0.5 ~ 50%;

[0008] (2) 复合纳米纤维前躯体的制备:将步骤(1)配制的静电纺丝液通过静电纺丝设备在高压静电作用下,制备成复合纳米纤维前躯体;

[0009] (3) 干燥:将所述复合纳米纤维前躯体在真空中干燥;

[0010] (4) 煅烧:将干燥后的复合纳米纤维前躯体在惰性气氛中碳化成复合纳米纤维或纳米管;

[0011] (5) 酸处理并干燥:将碳化后的复合纳米纤维或纳米管用酸进行处理,并在真空中干燥制得所述空心石墨碳纳米小球原位修饰无定形碳纳米纤维或碳纳米管。

[0012] 在根据本发明所述的空心石墨碳纳米小球原位修饰无定形碳纳米纤维或碳纳米管的制备方法中,所述步骤(1)中采用的所述可环化高分子树脂包括:聚偏氟乙烯、聚乙烯醇、沥青、聚吡咯、聚乙烯基吡啶烷酮、聚环氧乙烷、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乳酸、聚丙烯腈和聚苯乙烯中的一种或两种以上组合。

[0013] 在根据本发明所述的空心石墨碳纳米小球原位修饰无定形碳纳米纤维或碳纳米管的制备方法中,所述步骤(1)中采用的过渡金属盐包括:醋酸铜、氯化铜、硫酸铜、碳酸铜、醋酸镍、氯化镍、碳酸镍、硫酸镍、醋酸铁和氯化铁中的一种或两种以上组合。

[0014] 在根据本发明所述的空心石墨碳纳米小球原位修饰无定形碳纳米纤维或碳纳米管的制备方法中,所述步骤(1)中采用的极性溶剂是水、乙醇、二甲基甲酰胺、四氢呋喃、丙酮和二甲基亚砷中的一种或两种以上组合。

[0015] 在根据本发明所述的空心石墨碳纳米小球原位修饰无定形碳纳米纤维或碳纳米管的制备方法中,所述步骤(2)中电纺参数为:电压 9 ~ 25kV、收集距离为 5 ~ 20cm、供料速度为 0.01 ~ 1mL/h;其中静电纺丝设备的喷嘴为单轴、同轴或三同轴。

[0016] 在根据本发明所述的空心石墨碳纳米小球原位修饰无定形碳纳米纤维或碳纳米管的制备方法中,所述步骤(3)中所述复合纳米纤维前躯体的干燥环境为:真空度为 0.04 ~ 0.01MPa、温度 40 ~ 90℃下干燥 1 ~ 24h;所述步骤(5)中所述复合纳米纤维或纳米管在酸处理后的干燥环境为:真空度为 0.04 ~ 0.005MPa、温度 40 ~ 200℃下干燥 1 ~ 48h。

[0017] 在根据本发明所述的空心石墨碳纳米小球原位修饰无定形碳纳米纤维或碳纳米管的制备方法中,所述步骤(4)中将干燥后的复合纳米纤维前躯体在惰性气氛保护下煅烧温度在 400 ~ 1000℃下煅烧 1 ~ 20h 而形成碳化的复合纳米纤维或纳米管;其中所述惰性气体可以为氮气、氩气、氢气/氩气复合气体、氢气/氮气复合气体。

[0018] 在根据本发明所述的空心石墨碳纳米小球原位修饰无定形碳纳米纤维或碳纳米管的制备方法中,所述步骤(5)中将煅烧后碳化的纳米纤维或纳米管在 20 ~ 80℃温度下酸

性处理,其中所述酸采用硝酸、硫酸、氢氟酸和盐酸中的一种或两种以上组合。

[0019] 本发明还提供了一种如上所述的制备方法制得的空心石墨碳纳米小球原位修饰无定形碳纳米纤维或碳纳米管,其形貌是一种空心石墨碳纳米小球原位修饰无定形碳纳米纤维或者是一种空心石墨碳纳米小球原位修饰无定形碳纳米管,其中所述空心石墨碳纳米小球的直径在 2 ~ 100nm 且其中石墨碳的厚度在 1 ~ 100nm;所述碳纳米纤维的直径在 50 ~ 2000nm,或者所述碳纳米管的直径在 50 ~ 2500nm,且碳纳米管的管直径在 30 ~ 600nm。

[0020] 本发明还提供了一种电极,所述电极由以下材料组装而成:根据如上所述的制备方法制得的空心石墨碳纳米小球原位修饰无定形碳纳米纤维或碳纳米管。

[0021] 本发明还提供了一种锂离子电池或超级电容器,具有根据如上所述的电极,其中所述锂离子电池的可逆容量为 400 ~ 1100mAhg⁻¹;所述超级电容器的可逆容量为 70 ~ 200F/g。

[0022] 实施本发明的空心石墨碳纳米小球原位修饰无定形碳纳米纤维或碳纳米管及其制备方法,具有以下有益效果:

[0023] (1) 本发明制备的空心石墨碳纳米小球原位修饰无定形碳纳米纤维 / 碳纳米管结构新颖、比表面积大,空隙多,导电率高,抵抗外界原因导致体积膨胀所带来的对结构破坏的能力好,易回收,可循环使用,用此方法制备的空心石墨碳纳米小球原位修饰无定形碳纳米纤维 / 碳纳米管组装成的锂离子电池或超级电容器电极具有能量密度高、稳定性好、寿命长等优点,可应用于锂离子电池及超级电容器等领域;

[0024] (2) 本发明采用静电纺丝技术制备空心石墨碳纳米小球原位修饰无定形碳纳米纤维 / 碳纳米管,设备简单,操作容易,可以大量制备。

具体实施方式

[0025] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,对本发明进行进一步详细说明。

[0026] 本发明方法制备的碳纳米材料中根据制备条件的不同,其表面形貌可成为空心石墨碳纳米小球原位修饰无定形碳纳米纤维或空心石墨碳纳米小球原位修饰无定形碳纳米管,由直径在 2 ~ 100nm 的空心石墨碳纳米小球(其中石墨碳的厚度在 1 ~ 100nm)和直径在 50 ~ 2000nm 的碳纳米纤维或直径在 50 ~ 2500nm 的碳纳米管组成,其中碳纳米管的管径在 30 ~ 600nm。

[0027] 本发明提供的空心石墨碳纳米小球原位修饰无定形碳纳米纤维 / 碳纳米管的制备方法,依序包括如下步骤:

[0028] (1) 配制静电纺丝液:用能在搅拌条件下将过渡金属盐与可环化高分子树脂搅拌成均匀状态的极性溶剂将过渡金属盐与可环化高分子树脂混合搅拌后配制成均匀的静电纺丝液,其中静电纺丝液中的可环化高分子树脂和过渡金属盐的重量百分比如下:可环化高分子树脂占可环化高分子树脂和极性溶剂质量之和的 5 ~ 50%;过渡金属盐占可环化高分子树脂溶液质量的 1 ~ 50%。其中可环化高分子树脂溶液是指由可环化高分子树脂和极性溶剂组成。因此,上述可环化高分子树脂重量百分比指的是可环化高分子树脂占可纺高分子树脂和极性溶剂之和的百分比。过渡金属盐的百分比是指过渡金属盐占可环化高分子

树脂溶液的百分比。本发明所述的可环化高分子树脂是指高分子树脂在惰性气体保护下,高温煅烧的过程中高分子链能够环化成石墨化碳材料的可换化高分子树脂。

[0029] (2) 复合纳米纤维前躯体的制备:步骤(1)中的静电纺丝液通过静电纺丝设备在高压静电作用下,制备出复合纳米纤维前躯体;

[0030] (3) 干燥:将复合纳米纤维前躯体在真空中干燥;

[0031] (4) 煅烧:将干燥后的复合纳米纤维前躯体在惰性气氛保护、高温条件下碳化形成复合纳米纤维或纳米管,即过渡金属/碳纳米纤维或纳米管;

[0032] (5) 酸处理并干燥:将获得的复合纳米纤维或纳米管在一定温度下用酸处理;将酸处理过的复合纳米纤维或纳米管干燥制得所述空心石墨碳纳米小球原位修饰无定形碳纳米纤维或碳纳米管。

[0033] 当需要将该碳纳米材料制备成电极时,则再通过步骤(6):制备电极将干燥后的酸处理后的碳纳米纤维或碳纳米管组装成电极。并可以进一步以此电极为基础,组装成本发明提供的锂离子电池或超级电容器。

[0034] 在上述制备过程中,其中步骤(1)中可环化高分子树脂是指在惰性气体保护下,能够在高温碳化过程中可环化而生产碳材料的高分子树脂,比如:聚偏氟乙烯、聚乙烯醇、沥青、聚吡咯、聚乙烯基吡啶烷酮、聚环氧乙烷、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乳酸、聚丙烯腈、聚苯乙烯等的一种或两种以上组合。过渡金属盐是指在惰性气体保护下,在高温煅烧后过渡金属盐形成过渡金属,并在这个过程中催化可环化高分子树脂碳化成石墨化的碳,比如醋酸铜、氯化铜、硫酸铜、碳酸铜、醋酸镍、氯化镍、碳酸镍、硫酸镍、醋酸铁、氯化铁等的一种或两种以上组合。所述的极性溶剂指的是用能通过搅拌将过渡金属盐与可环化高分子树脂搅拌成均匀的极性溶剂,本发明选取水、乙醇和二甲基甲酰胺、四氢呋喃、丙酮和二甲基亚砷的一种或两种以上组合。当然其它能够环化的高分子、可起催化的过渡金属盐、能同时溶解过渡金属盐与可环化高分子树脂的物质的溶剂也可用,这是一般技术人员通过有限次试验可以找到的。因而可以说所有能够环化的高分子树脂、可起催化作用的过渡金属盐、可以溶解过渡金属盐与可环化高分子树脂的物质的溶剂,应用到本发明的制备方法都属于本发明的保护范围。

[0035] 其中步骤(2)中复合纳米纤维前躯体是通过电纺丝设备,在电纺参数为:电压9~25kV、收集距离为5~20cm、供料速度为0.01~1mL/h。其中静电纺丝设备的喷嘴可以是单轴的、同轴的、和三同轴的。其中用单轴喷嘴制备空心石墨碳原位修饰无定形碳纳米纤维时,纺丝液为可环化高分子树脂和过渡金属盐的混合溶液;用同轴喷嘴制备空心石墨碳原位修饰无定形碳纳米管时,内轴的纺丝液为矿物油或植物油,外轴的纺丝液为可环化高分子树脂和过渡金属盐的混合溶液。用三轴制备空心石墨碳修饰无定形碳纳米管时内轴为矿物油或植物油,中间轴为可环化高分子树脂和过渡金属盐的混合溶液,外轴为可环化高分子树脂溶液;或者中间轴为可环化高分子树脂溶液,外轴为可环化高分子树脂和过渡金属盐的混合溶液。当然其他组合最终能够制备出空心石墨碳纳米小球原位修饰无定形碳纳米纤维/碳纳米管也可以。

[0036] 其中步骤(3)中复合纳米纤维前躯体是在真空度为0.04~0.01MPa、温度40~90℃下干燥1~24h。步骤(5)中酸处理后的碳化的纳米纤维/纳米管是在真空度为0.04~0.005MPa、温度40~200℃下干燥1~48h。

[0037] 其中步骤(4)中将干燥后的复合纳米纤维前躯体在惰性气氛保护下煅烧温度在 $400 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 $1 \sim 20\text{h}$ 形成碳化复合纳米纤维/纳米管。其中惰性气体可以是氮气、氩气、氢气/氩气复合气体、氢气/氮气复合气体。另外将煅烧后的碳化后的复合纳米纤维/纳米管在 $20 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 温度下酸性处理,其中只要能够将过渡金属溶解出来的酸都可以,比如硝酸、硫酸、氢氟酸、盐酸的一种或两种以上组合。

[0038] 本发明制备的电极可以是锂离子电池的电极,也可以是超级电容器的电极。其中锂离子电池电极其可逆容量为 $400 \sim 1100\text{mAhg}^{-1}$,超级电容器的可逆容量为 $70 \sim 200\text{g/F}$ 。

[0039] 综上所述,本发明采用过渡金属盐为原料,利用静电纺丝技术将其均匀分布在可环化的高分子树脂中,将电纺复合纤维在惰性气氛下碳化。这时过渡金属盐分解成过渡金属纳米颗粒,在其催化作用下,过渡金属表面的碳将碳化成石墨化的碳,再经酸处理后,形成一种空心石墨碳纳米小球原位修饰无定形纳米碳纤维/碳纳米管。该发明提出的原位生成空心石墨碳纳米小球修饰无定形纳米碳纤维/碳纳米管及其制备方法克服了环化高分子需要高温石墨化的缺点,实现了空心石墨碳纳米小球原位修饰无定形纳米碳纤维/碳纳米管,同时提高了复合纳米纤维/纳米管的比表面积,电导率,和抵抗外界原因导致体积膨胀所带来的对结构破坏的能力。由空心石墨碳纳米小球原位修饰无定形纳米碳纤维/碳纳米管材料制成的电极,组装成锂离子电池和超级电容器器件,呈现出容量高、倍率好、稳定性高等特点,在高性能锂离子电池和超级电容器等领域具有重要的应用前景。

[0040] 本发明是根据特定实施例进行描述的,但本领域的技术人员应明白在不脱离本发明范围时,可进行各种变化和等同替换。此外,为适应本发明技术的特定场合或材料,可对本发明进行诸多修改而不脱离其保护范围。因此,本发明并不限于在此公开的特定实施例,而包括所有落入到权利要求保护范围的实施例。

[0041] 实例一

[0042] 1、配制静电纺丝溶液:以 7.5g 聚乙烯醇(PVA)、 4g 氯化镍(NiCl_2)和 67.5mL 蒸馏水混合,在 80°C 下搅拌一段时间后形成均一的纺丝液。

[0043] 2、通过静电纺丝设备,在电压 20kV 、喷丝头与接受装置距离 18cm 、纺丝液的供料流速 0.4mL/h ,纺丝液电纺制备PVA/ NiCl_2 复合纳米纤维前躯体。

[0044] 3、将制备的PVA/ NiCl_2 复合纳米纤维前躯体在真空干燥箱(真空度为 0.03MPa 、温度 70°C)中干燥 8h 。

[0045] 4、干燥后的PVA/ NiCl_2 复合纳米纤维前躯体在 H_2/N_2 惰性气氛下 500°C 煅烧 2h 。制备出直径在 $50 \sim 100\text{nm}$ 范围的C/Ni复合纳米纤维。

[0046] 5、C/Ni复合纳米纤维在温度为 30°C 硝酸下处理 48h ,然后在真空干燥箱(真空度为 0.01MPa 、温度 150°C)干燥 24h ,最终得到空心石墨碳纳米小球原位修饰无定形碳纳米纤维,其中空心石墨碳纳米小球的直径在 $5 \sim 20\text{nm}$,石墨碳的壁厚在 $2 \sim 5\text{nm}$ 。

[0047] 6、按常规方法制备锂离子电池:以制备的碳材料为工作电极,锂片为对电极,Celgard 2400为隔膜,以 1mol/L LiPF_6 in EC:DMC:EMC(1:1:1体积比)为电解液,制备成扣式电池。测试电压范围为 $0 \sim 3\text{V}$ 。当电流密度为 50mA/g 进行充分电性能测试时,比电容为 550mAhg^{-1} 。

[0048] 实例二

[0049] 1、配制静电纺丝溶液:以 2.5g PVA、 1.5g 醋酸镍($\text{Ni}(\text{Ac})_2$)和 22.5mL 蒸馏水混合,

在 80℃ 下搅拌一段时间后形成均一的纺丝液。

[0050] 2、通过静电纺丝设备,在电压 17kV、喷丝头与接受装置距离 18cm、纺丝液的供料流速 0.5mL/h、电放上述纺丝液制备 PVA/Ni(Ac)₂ 复合纳米纤维前躯体。

[0051] 3、将制备的 PVA/Ni(Ac)₂ 复合纳米纤维前躯体在真空干燥箱(真空度为 0.02MPa、温度 70℃)中干燥 8h。

[0052] 4、干燥后的 PVA/Ni(Ac)₂ 复合纳米纤维前躯体在 N₂ 惰性气氛下 500℃ 煅烧 2h。制备出直径在 50 ~ 200nm 范围的 C/Ni 复合纳米纤维。

[0053] 5、C/Ni 复合纳米纤维在温度为 25℃ 盐酸下处理 48h,然后在真空干燥箱(真空度为 0.01MPa、温度 120℃)干燥 24h,最终得到空心石墨碳纳米小球原位修饰无定形碳纳米纤维,其中空心石墨碳纳米小球的直径在 4 ~ 20nm,石墨碳的壁厚在 1 ~ 5nm。

[0054] 6、按常规方法制备超级电容器:以制备的碳材料为工作电极, Pt 为对电极,以 1mol/L N₂SO₄ 或 KOH 溶液为电解液,组装成三明治结构的电容器单元。测试电压范围为 0 ~ 0.9V。当电流密度为 500mA/g 进行充分电性能测试时,比电容值为 80Fg⁻¹。

[0055] 实例三

[0056] 1、配制静电纺丝溶液:1g 聚苯乙烯(PS)、0.5g 醋酸铜(Cu(Ac)₂)和 10mL 二甲基甲酰胺混合,在 80℃ 下搅拌一段时间后形成均一的纺丝液。

[0057] 2、通过同轴喷嘴的静电纺丝设备,在内轴为矿物油(Oil)、外轴 PS/Cu(Ac)₂ 混合液、电压 17kV、喷丝头与接受装置距离 20cm、内外轴的供料流速 0.3mL/h 的条件下进行纺丝,制备 PS/Cu(Ac)₂@Oil 同轴复合材料。

[0058] 3、将制备的 PS/Cu(Ac)₂@Oil 同轴复合材料前躯体在真空干燥箱(真空度为 0.03MPa、温度 40℃)中干燥 4h。

[0059] 4、干燥后的 PS/Cu(Ac)₂@Oil 同轴复合材料前躯体在 H₂/N₂ 惰性气氛下 500℃ 煅烧 2h。制备出直径在 200 ~ 300nm 范围的 C/Cu 复合纳米管,管的直径为 30 ~ 80nm。

[0060] 5、C/Cu 复合纳米管在温度为 40℃、用硝酸/硫酸的混合酸下处理 48h,然后用蒸馏水清洗,最终在真空干燥箱(真空度为 0.01MPa、温度 120℃)干燥 24h,最终得到空心石墨碳纳米小球修饰无定形碳纳米管,其中空心石墨碳纳米小球的直径在 4 ~ 20nm,石墨碳的壁厚在 1 ~ 4nm。

[0061] 6、电极组装按实施例 1 所述的常规方法制备并测试,当电流密度为 50mA/g 进行充分电性能测试时,比电容为 560mAhg⁻¹。

[0062] 实例四

[0063] 1、配制静电纺丝溶液:以 1g 聚丙烯腈(PAN)、1g 氯化镍(NiCl₂)和 17mL 二甲基甲酰胺混合,在 50℃ 下搅拌一段时间后形成均一的纺丝液。

[0064] 2、通过同轴喷嘴的静电纺丝设备,在内轴为矿物油(Oil)、外轴 PAN/NiCl₂ 混合液、电压 16kV、喷丝头与接受装置距离 18cm、内外轴的供料流速 0.2mL/h 的条件下进行纺丝,制备 PAN/NiCl₂@Oil 同轴复合材料。

[0065] 3、将制备的 PAN/NiCl₂@Oil 复合纳米纤维前躯体在真空干燥箱(真空度为 0.04MPa、温度 40℃)中干燥 4h。

[0066] 4、干燥后的 PAN/NiCl₂@Oil 复合纳米纤维前躯体在 H₂/Ar₂ 惰性气氛下 600℃ 煅烧 3h。制备出直径在 200 ~ 300nm 范围的 C/Ni 复合纳米管,管的直径为 30 ~ 80nm。

[0067] 5、C/Ni 复合纳米管在温度为 25℃、用盐酸处理 48h,然后用蒸馏水清洗,最终在真空干燥箱(真空度为 0.01MPa、温度 120℃)干燥 48h,最终得到空心石墨碳纳米小球原位修饰无定形碳纳米管,其中空心石墨碳纳米小球的直径在 5 ~ 30nm,石墨碳纳米小球的壁厚在 2 ~ 6nm。

[0068] 6、电极组装按实施例 1 所述的常规方法制备并测试,当电流密度为 50mA/g 进行充分电性能测试时,比电容为 546mAhg⁻¹。

[0069] 实例五

[0070] 1、配制静电纺丝溶液:以 1g 聚丙烯腈(PAN)、1g 氯化镍(NiCl₂)和 17mL 二甲基甲酰胺混合,在 50℃下搅拌一段时间后形成均一的纺丝液。另外,将 1g 的聚乙烯基吡啶烷酮(PVP)溶于 30mL 二甲基甲酰胺中。

[0071] 2、通过三同轴喷嘴的静电纺丝设备,在内轴为矿物油(Oil)、中轴 PAN/NiCl₂ 混合液、外轴为 PVP 溶液、电压 17kV、喷丝头与接受装置距离 20cm、内外轴的供料流速 0.01mL/h 的条件下进行纺丝,制备 PVP/PAN/NiCl₂@Oil 复合材料。

[0072] 3、将制备的 PVP/PAN/NiCl₂@Oil 复合纳米纤维前躯体在真空干燥箱(真空度为 0.04MPa、温度 40℃)中干燥 4h。

[0073] 4、干燥后的 PVP/PAN/NiCl₂@Oil 复合纳米纤维前躯体在 H₂/Ar₂ 惰性气氛下 600℃煅烧 2h。制备出直径在 100 ~ 300nm 范围的 C/Ni 复合纳米管,管的直径为 70nm。

[0074] 5、C/Ni 复合纳米管在温度为 30℃、用混酸(硝酸和盐酸)处理 48h,然后用蒸馏水清洗,最终在真空干燥箱(真空度为 0.01MPa、温度 130℃)干燥 24h,最终得到空心石墨碳纳米小球原位修饰无定形碳纳米管,其中空心石墨碳纳米小球的直径在 5 ~ 40nm,石墨碳纳米小球的壁厚在 1 ~ 7nm。

[0075] 6、电极组装按实施例 1 所述的常规方法制备并测试,当电流密度为 50mA/g 进行充分电性能测试时,比电容为 700mAhg⁻¹。

[0076] 实例六

[0077] 1、配制静电纺丝溶液:以 4.5g 沥青、0.5g 氯化铜(CuCl₂)和 10g 四氢呋喃混合,在 80℃下搅拌一段时间后形成均一的纺丝液。

[0078] 2、通过静电纺丝设备,在电压 18kV、喷丝头与接受装置距离 5cm、纺丝液的供料流速 3mL/h,纺丝液电纺制备沥青/CuCl₂ 复合纳米纤维前躯体。

[0079] 3、将制备的沥青/CuCl₂ 复合纳米纤维前躯体在真空干燥箱(真空度为 0.04MPa、温度 50℃)中干燥 24h。

[0080] 4、干燥后的沥青/CuCl₂ 复合纳米纤维前躯体在 H₂/N₂ 惰性气氛下 600℃煅烧 5h。制备出直径在 1000 ~ 2000nm 范围的 C/Cu 复合纳米纤维。

[0081] 5、C/Cu 复合纳米纤维在温度为 80℃混酸(硝酸和硫酸)下处理 48h,然后在真空干燥箱(真空度为 0.01MPa、温度 150℃)干燥 24h,最终得到空心石墨碳纳米小球原位修饰无定形碳纳米纤维,其中空心石墨碳纳米小球的直径在 2 ~ 20nm,石墨碳的壁厚在 1 ~ 5nm。

[0082] 6、按常规方法制备锂离子电池:以制备的碳材料为工作电极,锂片为对电极,Celgard 2400 为隔膜,以 1mol/L LiPF₆in EC : DMC : EMC(1 : 1 : 1 体积比)为电解液,制备成扣式电池。测试电压范围为 0 ~ 3V。当电流密度为 50mA/g 进行充分电性能测试时,

比电容为 650mAhg^{-1} 。

[0083] 实例七

[0084] 1、配制静电纺丝溶液：以 1.9g 聚偏氟乙烯、0.6g 醋酸亚铁 ($\text{Fe}(\text{Ac})_2$) 和 10g DMF 混合，在 50°C 下搅拌一段时间后形成均一的纺丝液。

[0085] 2、通过静电纺丝设备，在电压 15kV、喷丝头与接受装置距离 20cm、纺丝液的供料流速 0.1mL/h 、电放上述纺丝液制备聚偏氟乙烯 / $\text{Fe}(\text{Ac})_2$ 复合纳米纤维前驱体。

[0086] 3、将制备的聚偏氟乙烯 / $\text{Fe}(\text{Ac})_2$ 复合纳米纤维前驱体在真空干燥箱（真空度为 0.04MPa 、温度 90°C ）中干燥 8h。

[0087] 4、干燥后的聚偏氟乙烯 / $\text{Fe}(\text{Ac})_2$ 复合纳米纤维前驱体在 H_2/N_2 惰性气氛下 1000°C 煅烧 2h。制备出直径在 $200 \sim 1000\text{nm}$ 范围的 C/Fe 复合纳米纤维。

[0088] 5、C/Fe 复合纳米纤维在温度为 25°C 盐酸下处理 48h，然后在真空干燥箱（真空度为 0.01MPa 、温度 120°C ）干燥 24h，最终得到空心石墨碳纳米小球原位修饰无定形碳纳米纤维，其中空心石墨碳纳米小球的直径在 $50 \sim 100\text{nm}$ ，石墨碳的壁厚在 $20 \sim 60\text{nm}$ 。

[0089] 6、按常规方法制备超级电容器：以制备的碳材料为工作电极，Pt 为对电极，以 1mol/L N_2SO_4 或 KOH 溶液为电解液，组装成三明治结构的电容器单元。测试电压范围为 $0 \sim 0.9\text{V}$ 。当电流密度为 500mA/g 进行充分电性能测试时，比电容值为 200Fg^{-1} 。

[0090] 实例八

[0091] 1、配制静电纺丝溶液：以 1g 聚丙烯腈 (PAN)、0.5g 聚吡咯 (PPy)、1g 硝酸铜 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 和 27mL 二甲基甲酰胺混合，在 80°C 下搅拌一段时间后形成均一的纺丝液。

[0092] 2、通过同轴喷嘴的静电纺丝设备，在内轴为矿物油 (Oil)、外轴聚丙烯腈 / 聚吡咯 / 硝酸铜混合液、电压 17kV、喷丝头与接受装置距离 15cm、内外轴的供料流速 0.3mL/h 的条件下进行纺丝，制备 PAN/PPy/ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ @Oil 同轴复合材料。

[0093] 3、将制备的 PAN/PPy/ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ @Oil 同轴复合材料前驱体在真空干燥箱（真空度为 0.03MPa 、温度 40°C ）中干燥 4h。

[0094] 4、干燥后的 PAN/PPy/ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ @Oil 同轴复合材料前驱体在 H_2/N_2 惰性气氛下 800°C 煅烧 2h。制备出直径在 $50 \sim 300\text{nm}$ 范围的 C/Cu 复合纳米管，管的直径为 $30 \sim 80\text{nm}$ 。

[0095] 5、C/Cu 复合纳米管在温度为 40°C 、用硝酸 / 硫酸的混合酸下处理 48h，然后用蒸馏水清洗，最终在真空干燥箱（真空度为 0.01MPa 、温度 120°C ）干燥 24h，最终得到空心石墨碳纳米小球修饰无定形碳纳米管，其中空心石墨碳纳米小球的直径在 $60 \sim 100\text{nm}$ ，石墨碳的壁厚在 $40 \sim 100\text{nm}$ 。

[0096] 6、电极组装按实施例 1 所述的常规方法制备并测试，当电流密度为 50mA/g 进行充分电性能测试时，比电容为 700mAhg^{-1} 。

[0097] 实例九

[0098] 1、配制静电纺丝溶液：以 0.5g 聚环氧乙烷 (PEO)、0.2g 硝酸镍 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) 和 10g 去离子水混合，在 50°C 下搅拌一段时间后形成均一的纺丝液。

[0099] 2、通过同轴喷嘴的静电纺丝设备，在内轴为矿物油 (Oil)、外轴 PEO/ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 混合液、电压 16kV、喷丝头与接受装置距离 18cm、内外轴的供料流速 0.2mL/h 的条件下进行纺丝，制备 PEO/ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ @Oil 同轴复合材料。

[0100] 3、将制备的 PEO/ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ @Oil 复合纳米纤维前驱体在真空干燥箱（真空度为

0.04MPa、温度 40℃) 中干燥 4h。

[0101] 4、干燥后的 PEO/Ni (NO₃)₂@Oil 复合纳米纤维前躯体在在 H₂/Ar₂ 惰性气氛下 500℃ 煅烧 3h。制备出直径在 400 ~ 600nm 范围的 C/Ni 复合纳米管,管的直径为 100 ~ 200nm。

[0102] 5、C/Ni 复合纳米管在温度为 25℃、用盐酸处理 48h,然后用蒸馏水清洗,最终在真空干燥箱(真空度为 0.01MPa、温度 120℃)干燥 48h,最终得到空心石墨碳纳米小球原位修饰无定形碳纳米管,其中空心石墨碳纳米小球的直径在 5 ~ 20nm,石墨碳纳米小球的壁厚在 2 ~ 6nm。

[0103] 6、电极组装按实施例 1 所述的常规方法制备并测试,当电流密度为 50mA/g 进行充分电性能测试时,比电容为 630mAhg⁻¹。

[0104] 实例十

[0105] 1、配制静电纺丝溶液:以 2.2g 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、1g 氯化铁 (FeCl₃) 和 10mL 二甲基甲酰胺混合,在 50℃ 下搅拌一段时间后形成均一的纺丝液。另外,将 1g 的聚乙烯吡啶烷酮 (PVP) 溶于 20mL 二甲基甲酰胺中。

[0106] 2、通过三同轴喷嘴的静电纺丝设备,在内轴为矿物油 (Oil)、中轴 PMMA/FeCl₃ 混合液、外轴为 PVP 溶液、电压 17kV、喷丝头与接受装置距离 20cm、内外轴的供料流速 0.01mL/h 的条件下进行纺丝,制备 PVP/PMMA/FeCl₃@Oil 复合材料。

[0107] 3、将制备的 PVP/PMMA/FeCl₃@Oil 复合纳米纤维前躯体在真空干燥箱(真空度为 0.04MPa、温度 40℃)中干燥 4h。

[0108] 4、干燥后的 PVP/PMMA/FeCl₃@Oil 复合纳米纤维前躯体在在 H₂/Ar₂ 惰性气氛下 1000℃ 煅烧 2h。制备出直径在 700 ~ 1000nm 范围的 C/Fe 复合纳米管,管的直径为 300nm。

[0109] 5、C/Fe 复合纳米管在温度为 30℃、用混酸(硝酸和盐酸)处理 48h,然后用蒸馏水清洗,最终在真空干燥箱(真空度为 0.01MPa、温度 130℃)干燥 24h,最终得到空心石墨碳纳米小球原位修饰无定形碳纳米管,其中空心石墨碳纳米小球的直径在 5 ~ 40nm,石墨碳纳米小球的壁厚在 1 ~ 7nm。

[0110] 6、电极组装按实施例 1 所述的常规方法制备并测试,当电流密度为 50mA/g 进行充分电性能测试时,比电容为 700mAhg⁻¹。